

Synthese und Reaktionen von phosphorfunktionalisierten  
1,3-Dithiol-2-thionen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Alexander Gese**

aus

Frankfurt (Oder)

Bonn, 2020



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Streubel

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Beck

Tag der Promotion: 11. Dezember 2020

Erscheinungsjahr: 2021



## Veröffentlichungen

“Formation of Different Isomers of Phosphine-Imidazolyl and -Pyridyl Ruthenium(II) Complexes Affecting the Catalyst Activity in the Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols”, R. Langer, A. Gese, D. Gesevicius, M. Jost, B. R. Langer, F. Schneck, A. Venker, W. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 4, 696-705.

“P-Functional tetrathiafulvalenes from 1,3-dithiole-2-thiones?”, A. Gese, M. Akter, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.*, eingereicht Mai 2020.

## Konferenzbeiträge

A. Gese, M. Akter, R. Streubel, 3<sup>rd</sup> European Conference on Smart Inorganic Polymers, Porto, Portugal, 12. bis 14. September **2016**: “*Phosphorus-functionalization of 1,3-Dithiole-2-thiones*” (Poster).

A. Gese, M. Akter, R. Streubel, 14<sup>th</sup> European workshop on Phosphorus Chemistry (EWPC), Cluj-Napoca, Rumänien, 20. bis 22. März **2017**: “*Tricyclic Dithiole-2-thione-based 1,4-dihydro-1,4-diphosphinines: A Difunctional Building Block for Polymers?*” (Poster).

I. Begum, A. Koner, A. Gese, R. Streubel, KOPO 2017, Bad Honnef, Deutschland, 27. bis 30. August **2017**: “*From 1,3-heterocyclic-2-thiones to 1,4-diphosphinines: novel tricyclic  $\pi$ -systems*” (Poster).

A. Gese, R. Streubel, MHC-9 PhD Workshop, Graz, Österreich, 6. bis 8. Oktober **2017**: „*Novel tricyclic 1,4-dihydro-1,4-diphosphinines*“ (Vortrag).



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2015 bis August 2020 im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Streubel am Institut für Anorganische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Bonn, den 11.08.2020

---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken die mich während der letzten Jahre begleitet und unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich **Prof. Dr. Rainer Streubel** für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, dieses spannende Thema zu bearbeiten, danken. Ferner danke ich ihm für die vielen fruchtbaren Diskussionen und hilfreichen Anregungen sowie die Ermöglichung der aktiven Teilnahme an zahlreichen internationalen Konferenzen.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn **Prof. Dr. Johannes Beck** für die Übernahme des Koreferats.

Ein besonderer Dank gilt den Herren **Prof. Dr. Arturo Espinosa Ferao** und **Prof. Dr. László Nyulászi**, die durch zahlreiche quantenchemische Untersuchungen mitgeholfen haben, meine experimentellen Ergebnisse, insbesondere die unerwarteten, auch theoretisch zu erklären.

Besonders bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Mitarbeitern der Analytik-abteilung der chemischen Institute der Universität Bonn ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Insbesondere danke ich **Dr. Gregor Schnakenburg** und Frau **Charlotte Rödde** für das Vermessen und Lösen der zahlreichen Einkristallstrukturen sowie Frau **Karin Prochnicki** für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren und die Durchführung der NMR-Sondermessungen. Auch Frau Hannelore Spitz und Frau Ulrike Weynand danke ich für die Aufnahme von NMR Spektren. Frau **Dr. Senada Nozinovic** danke ich für die fruchtbaren Diskussionen insbesondere in Verbindung mit der Auswertung verschiedener komplizierter Spektren. Weiterhin möchte ich mich bei **Dr. Branimir Raguž** und **Markus Weber** für die Aufnahme der Festkörper NMR Spektren bedanken. Für die Aufnahme von MS Spektren danke ich Frau **Christine Sondag**, Frau **Karin Peters-Pflaumbaum**, Frau **Nora Schocher** und Frau **Dr. Marianne Engeser**. Frau **Anna Martens** danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Für Betreuung in meiner Anfangszeit und sehr gute Hinweise zum Arbeiten im Labor danke ich **Dr. Imtiaz Begum** und **Dr. Abhishek Koner**.

Ferner möchte ich auch allen anderen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Streubel danken für die vielen Diskussionen und die produktive Atmosphäre im Arbeitsumfeld. Den



Mitarbeitern des AK Glaum danke ich für die stets gute Nachbarschaft und Stimmung auf der Etage.

Zuletzt gilt mein größter und intensivster Dank meiner Familie sowie meinen Freunden. Ihnen allen habe ich in den letzten Jahren viel zu verdanken und ohne sie würde ich heute nicht da stehen wo ich nun bin.



# Inhalt

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 1     | Einleitung.....   | 1   |
| 1.1   | Chemie der 1,3-Dithiole .....   | 1   |
| 1.2   | Phosphinine .....   | 5   |
| 1.3   | Diphosphinine.....  | 9   |
| 2     | Zielsetzung der Arbeit.....   | 14  |
| 3     | Darstellung und Reaktivität phosphanylierter 1,3-Dithiole-2-thione .....                          | 15  |
| 3.1   | Oxidation der Phosphorzentren rückgratphosphanylierter 1,3-Dithiole-2-thione .....                | 21  |
| 4     | Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen ..... | 27  |
| 5     | Darstellung und Reaktivität tricyclischer 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine.....                      | 41  |
| 5.1   | Oxidationsreaktionen an tricyclischen 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen.....                         | 48  |
| 5.2   | Oxidation der Phosphorzentren durch Schwefel oder Selen .....                                     | 52  |
| 5.3   | Reaktivität von <b>30,30'</b> gegenüber elektrophilen Reagenzien .....                            | 59  |
| 6     | Darstellung und Reaktionen der 1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine <b>37,37'</b> ....      | 65  |
| 6.1   | Reaktivität von <b>37,37'</b> gegenüber nukleophilen Reagenzien .....                             | 75  |
| 6.2   | Oxidation der Verbindungen <b>37,37'</b> .....  | 83  |
| 7     | Versuche zur Darstellung des tricyclischen 1,4-Diphosphinins <b>42</b> und Folgereaktionen        | 87  |
| 7.1   | Theoretische Betrachtungen .....  | 87  |
| 7.2   | Reduktion von <b>37,37'</b> mittels basischen Phosphanen .....                                    | 90  |
| 7.3   | [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von <b>42</b> .....  | 95  |
| 7.4   | Reaktivität gegenüber nukleophilen Reagenzien .....   | 100 |
| 8     | Zusammenfassung.....  | 102 |
| 9     | Experimenteller Teil .....  | 107 |
| 9.1   | Allgemeiner Teil.....   | 107 |
| 9.2   | Analytische Methoden.....   | 109 |
| 9.2.1 | Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) .....   | 109 |
| 9.2.2 | Massenspektrometrie.....  | 110 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 9.2.3  | Elementaranalyse .....  | 110 |
| 9.2.4  | Infrarotspektroskopie (IR).....   | 111 |
| 9.2.5  | Schmelzpunktbestimmung .....  | 111 |
| 9.2.6  | Einkristallröntgendiffraktometrie.....  | 111 |
| 9.2.7  | Quantenchemische Untersuchungen .....   | 112 |
| 9.2.8  | Cyclovoltammetrie .....   | 113 |
| 9.2.9  | Verwendete Chemikalien .....  | 113 |
| 9.2.10 | Nach Literaturvorschrift synthetisierte Chemikalien .....   | 115 |
| 9.2.11 | Entsorgung .....  | 115 |
| 10     | Synthese und analytische Daten.....   | 116 |
| 10.1   | Darstellung von 4-Diphenylphosphanyl-1,3-dithiol-2-thion ( <b>1</b> ) .....   | 116 |
| 10.2   | Darstellung von 4-Bis(diethylamino)phosphanyl-1,3-dithiol-2-thion ( <b>2</b> ).....   | 117 |
| 10.3   | Darstellung von 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion ( <b>3</b> ).....   | 118 |
| 10.4   | Darstellung von 4-Diphenylphosphanoyl-1,3-dithiol-2-thion ( <b>4</b> ) .....  | 120 |
| 10.5   | Darstellung von 4,5-Bis(diphenylphosphanoyl)-1,3-dithiol-2-thion ( <b>5</b> ).....  | 121 |
| 10.6   | Darstellung von 4-Diphenylthiophosphanoyl-1,3-dithiol-2-thion ( <b>6</b> ).....   | 122 |
| 10.7   | Darstellung von 4,5-Bis(diphenylthiophosphanoyl)-1,3-dithiol-2-thion ( <b>7</b> ).....  | 123 |
| 10.8   | Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphanyl)tetrathiofulvalen ( <b>LXVI</b> ) .....   | 124 |
| 10.9   | Umsetzung von 4-Diphenylphosphanyl-1,3-dithiol-2-thion <b>1</b> mit P(OEt) <sub>3</sub> .....   | 125 |
| 10.10  | Umsetzung von 4,5-Bis(diphenylphosphanoyl)-1,3-dithiol-2-thion <b>5</b> mit P(OEt) <sub>3</sub> .....                                       | 125 |
| 10.11  | Umsetzung von 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion <b>3</b> mit P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....                          | 126 |
| 10.12  | Darstellung von 4-Chloro(diethylamino)phosphanyl-1,3-dithiol-2-thion ( <b>29</b> ) .....  | 127 |
| 10.13  | Darstellung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion ( <b>30,30'</b> ) .....              | 128 |
| 10.14  | Darstellung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion-4,8-dioxid ( <b>31,31'</b> ) .....   | 130 |
| 10.15  | Darstellung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion-4,8-disulfid ( <b>33,33'</b> ) ..... | 131 |

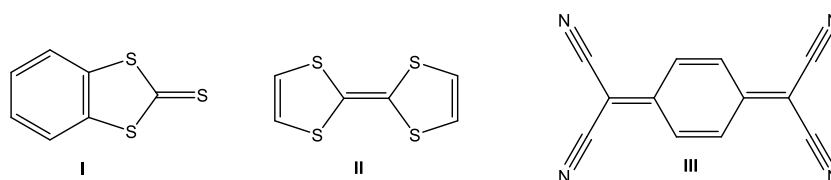
|   |     |
|---|-----|
| 10.16 Darstellung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion-4,8-diselenid ( <b>34</b> ) .....                              | 132 |
| 10.17 Umsetzung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion <b>30,30'</b> mit Methyltriflat .....                            | 134 |
| 10.18 Umsetzung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion <b>30,30'</b> mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ .....         | 134 |
| 10.19 Darstellung von 4,8-Dichloro-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion ( <b>37,37'</b> ).....  | 135 |
| 10.20 Darstellung von 4,8-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion ( <b>38,38'</b> ).....                             | 136 |
| 10.21 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 4,8-Dichloro-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion <b>37,37'</b> mit verschiedenen Alkoholen ..... | 137 |
| 10.21.1 4,8-Bis( <i>n</i> -butoxy)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion ( <b>39a,a'</b> ) .....   | 138 |
| 10.21.2 4,8-Bis( <i>iso</i> -propoxy)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion ( <b>39b,b'</b> ) .....  | 139 |
| 10.21.3 4,8-Bis( <i>tert</i> -butoxy)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion ( <b>39c,c'</b> ).....   | 140 |
| 10.22 Umsetzung von Verbindung <b>37,37'</b> mit DMSO.....  | 141 |
| 10.23 Darstellung von 4,8-dihydro[1,4]bisphosphinsäure[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion <b>41,41'</b> .....  | 141 |
| 10.24 Umsetzung von 4,8-Dichloro-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion <b>37,37'</b> mit <i>n</i> -Bu <sub>3</sub> P .....                       | 142 |
| 10.25 Umsetzung von 4,8-Dichloro-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion <b>37,37'</b> mit 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan .....                  | 143 |
| 10.26 Darstellung von 7,8-Bis(ethyloxocarbonyl)-[2,3-d:5,6-d']bis(1,3-dithiol-2-thion)-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien ( <b>44</b> ).....                       | 144 |
| 10.27 Umsetzung des Verbindung <b>42</b> enthaltenen Produktgemisches mit N-Phenylmaleimid.....   | 145 |
| 10.28 Umsetzung des Verbindung <b>42</b> enthaltenen Produktgemisches mit KHMDS .....   | 145 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 11    | Literatur.....  | 147 |
| 12    | Anhang.....   | 154 |
| 12.1  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>1</b> .....                 | 154 |
| 12.2  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>2</b> .....                 | 157 |
| 12.3  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>3</b> .....                 | 160 |
| 12.4  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>4</b> .....                 | 163 |
| 12.5  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <b>29</b> .....                | 166 |
| 12.6  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <i>trans</i> - <b>30</b> ..... | 169 |
| 12.7  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <i>cis</i> - <b>31</b> .....   | 172 |
| 12.8  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <i>trans</i> - <b>33</b> ..... | 175 |
| 12.9  | Kristallstrukturdaten von Verbindung <i>trans</i> - <b>34</b> ..... | 178 |
| 12.10 | Kristallstrukturdaten von Verbindung <i>cis</i> - <b>37</b> .....   | 181 |
| 12.11 | Kristallstrukturdaten von Verbindung <i>trans</i> - <b>38</b> ..... | 184 |
| 12.12 | Kristallstrukturdaten von Verbindung <i>cis</i> - <b>39a</b> .....  | 187 |
| 13    | Abkürzungsverzeichnis.....  | 190 |

# 1 Einleitung

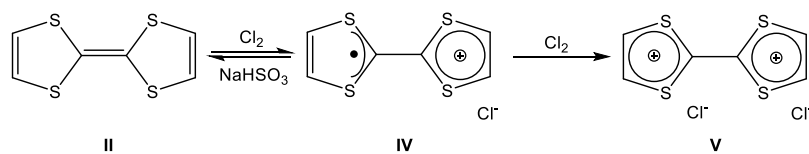
## 1.1 Chemie der 1,3-Dithiole

Das Heterocyclensystem der 1,3-Dithiole wurde zum ersten Mal als benzanniliertes System von Hurlley und Smiles 1926 synthetisiert und beschrieben, darunter auch das entsprechende 1,3-Dithiol-2-thion **I**.<sup>[1]</sup> Das Interesse an dem fünfgliedrigen System begann mit der Entdeckung, dass Tetrathiafulvalene (TTF) **II** zusammen mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) **III** einen organischen Charge-Transfer-Komplex bilden, der bei Raumtemperatur eine ungewöhnlich hohe elektrische Leitfähigkeit zeigt und fortan als „organic metal“ (engl. für organisches Metall) bezeichnet wurde.<sup>[2]</sup> In dem Charge-Transfer-Komplex liegt das TTF in seiner oxidierten Form als radikalisches Monokation vor und das TNCQ als Monoanion. Anionen und Kationen bilden im Kristall separierte Stapel.<sup>[3]</sup> Die Leitfähigkeit dieses Materials erreicht einen Wert von bis zu  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$  bei 55 K, eine weitere Abkühlung führt jedoch zu einem Metall-zu-Isolator Übergang.<sup>[2]</sup> Interessanterweise liegt die Leitfähigkeit nur entlang der Achse der Stapelung vor, senkrecht zu dieser Achse fällt diese um drei Größenordnungen. Aus diesem Grund wird dieser Komplex auch als quasi-eindimensionales Metall bezeichnet.<sup>[4]</sup>



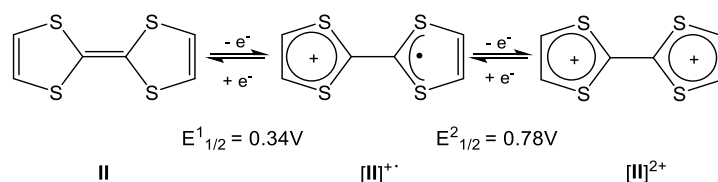
**Abbildung 1:** Verbindungen, die relevant für die Chemie des TTF **II** und sogenannter „organic metals“ (engl. für organische Metalle) sind.

Die Fähigkeit zur reversiblen Oxidation des TTF und Ausbildung des stabilen Monokations bzw. Dikations wurde schon 1970 von *Wudl* et. al beschrieben, wobei TTF mit Chlor zu **IV** und **V** umgesetzt wurde (Schema 1).<sup>[5]</sup>



**Schema 1:** Ein- und zweifache Oxidation von Tetrathiafulvalen zu verschiedenen chloridhaltigen Salzen.<sup>[5]</sup>

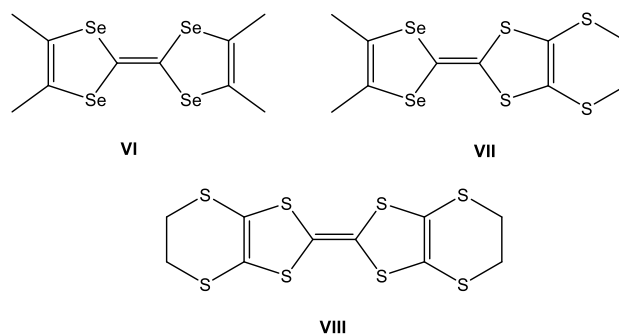
Dieses Redoxverhalten von **II** konnte auch elektrochemisch durch CV-Experimente bestätigt werden. So zeigen sich zwei separate Einelektronen-Oxidationsprozesse für die schrittweise Oxidation des TTF bei recht niedrigen Elektrodenpotentialen, d.h.  $E^1_{1/2} = 0.34 \text{ V}$  und  $E^2_{1/2} = 0.78 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl in Acetonitril) (Schema 2).<sup>[6]</sup>



**Schema 2:** Drei zugängliche und stabile Redoxstufen von TTF (inklusive) (Werte gegen Ag/AgCl in Acetonitril).<sup>[6]</sup>

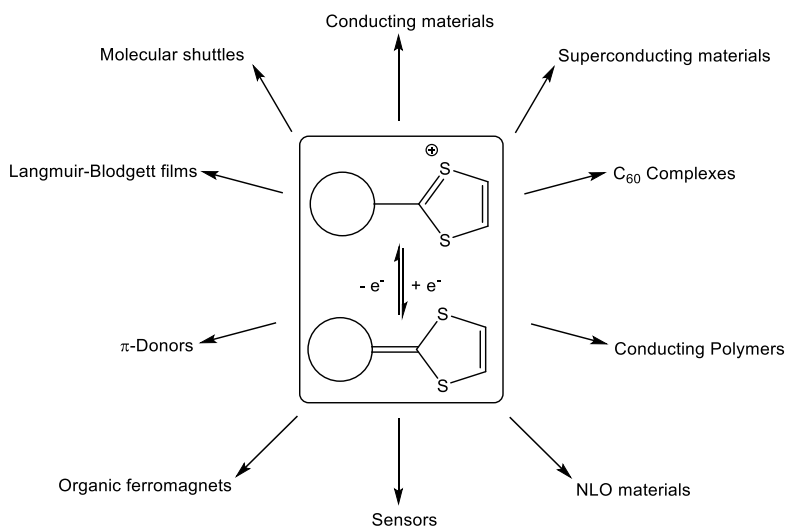
Kurze Zeit später konnten auf TTF basierende Derivate, Homologe und Komplexe isoliert werden, die sogar Supraleitfähigkeit zeigten. Diese Verbindungen enthielten als Donorfunktionen Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF) **VI**, Dimethyldiselenäthylendithiodithiafulvalen (DMET) **VII** oder Bisethylenedithiotetrathiafulvalen (BEDT-TTF) **VIII**.<sup>[7]</sup> Ein Vertreter dieser Verbindungen,  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , zeigte Supraleitfähigkeit ab 1.2 K und Normaldruck.<sup>[8]</sup>





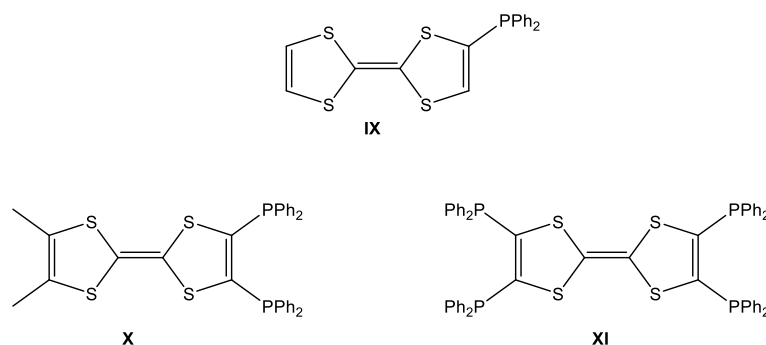
**Abbildung 2:** Homologe (VI, VII) und Derivate (VIII) des Tetrathiafulvalen als mögliche Ausgangspunkte für supraleitfähige Materialien.

Einige Jahre später beschrieben Hansen und Becher die Bedeutung der 1,3-Dithiole in einer selbstgenannten „Post-TTF Era“ (zu deutsch: „Nach-TTF Ära“), also die breite Anwendung der einzelnen 1,3-Dithiol-Einheit in der modernen Materialchemie.<sup>[9]</sup> Die dafür grundlegenden Eigenschaften, die das System mit sich bringt, sind unter anderem die starken donierenden Eigenschaften, die Anwesenheit von Schwefelatomen, die Ausbildung eines stabilen  $4n+2$ -Hückelaromats der korrespondierenden 1,3-Dithioliumeinheit, wodurch Ladungen und Radikale stabilisiert werden können, als auch die Förderung von intermolekularen Interaktionen im Festkörper durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Die breite Anwendung in den Materialwissenschaften, als auch die elektronische Beziehung zwischen der 1,3-Dithiol- und 1,3-Dithioliumeinheit ist in Abbildung 3 dargestellt.



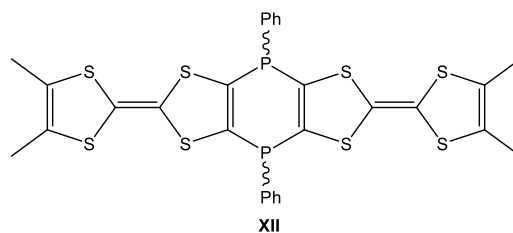
**Abbildung 3:** Einige Anwendungen 1,3-Dithiol-basierter Materialien (Schema aus Ref.<sup>[9]</sup>).

Durch Funktionalisierung von TTF können elektronische, wie auch andere Eigenschaften verändert und eingestellt werden. Durch Einführung von Phosphanylgruppen (Abbildung 4) besteht die Möglichkeit ein- oder mehrkernige Komplexe mit Metallen zu erstellen. Derartige Komplexe können Grundlage für Koordinationspolymere mit interessanten elektrischen oder magnetischen Eigenschaften sein.<sup>[10,11]</sup> So konnte von *Fourmigué et al.* z.B. ein einkerniger Rhodiumkomplex dargestellt werden.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 4:** Verschiedene phosphorfunktionalisierte TTF-Derivate **IX-XI**.

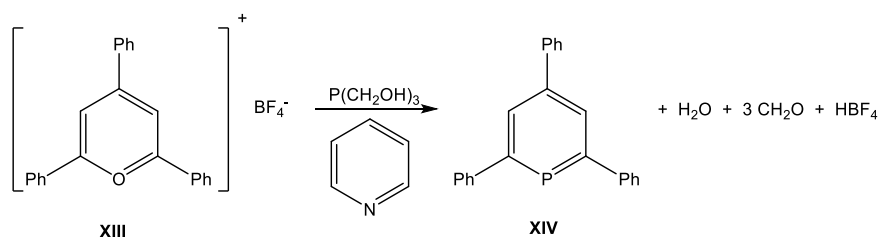
Die Verknüpfung von TTF-Einheiten ist ein Ansatz, Verbindungen mit mehrfachen Oxidationsstufen zu erhalten. Möglichkeiten sind zum Beispiel die direkte C-C-Knüpfung am Rückgrat der TTF-Einheit, als auch die Verbrückung über Hauptgruppenelemente bzw. -gruppen, wie S, Se, Te, SiMe<sub>2</sub> oder Hg.<sup>[12]</sup> Aufgrund der freien Rotation entlang der C<sub>TTF</sub>-X-Bindung (X = Heteroelement) ist eine intramolekulare Wechselwirkung entlang der Bindung eher schwach. Um eine Verringerung der freien Rotation zu gewährleisten, wurden deshalb Moleküle der Form X<sub>2</sub>(TTF)<sub>2</sub> entwickelt die einen starren mittleren Sechsring aufweisen. Weitere Entwicklung in dieser Hinsicht brachte die Synthese von 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen mit zwei TTF-Einheiten. Es konnte gezeigt werden, dass nach einfacher Oxidation des Moleküls *cis*-**XII** eine Delokalisierung des Radikals über beide TTF-Einheiten vorhanden ist, und somit eine elektronische Kommunikation über den mittleren Sechsring stattfindet.<sup>[13]</sup>



**Abbildung 5:** Strukturformel der Verbindung **XII**.<sup>[13]</sup>

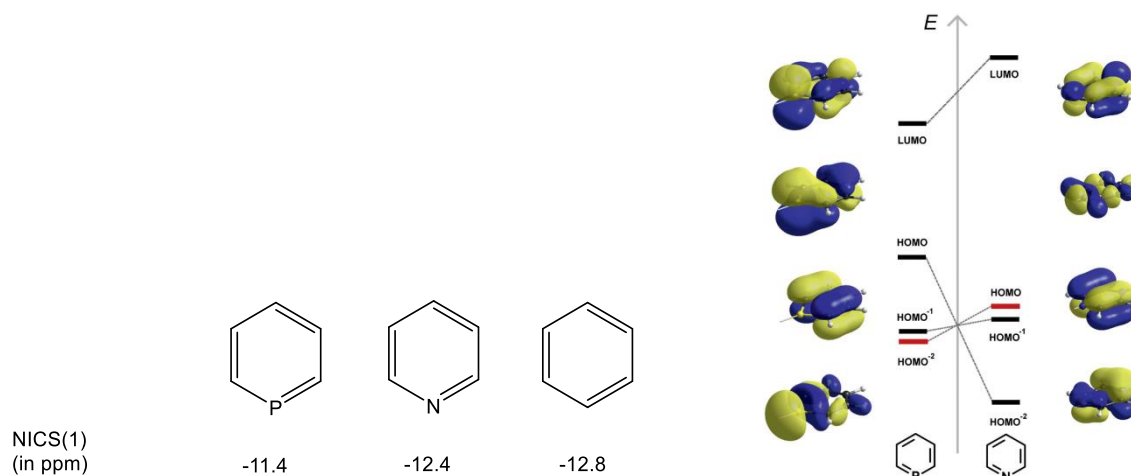
## 1.2 Phosphinine

Phosphinine sind Phosphoranaloga des Benzols, wobei ein Kohlenstoffatom durch Phosphor ersetzt ist. Die erste Synthese und Isolierung eines Phosphinines **XIV** erfolgte 1966 durch Märkl et al., was einen Durchbruch in der Chemie niedrigkoordinierter Phosphorverbindungen darstellte.<sup>[14]</sup>



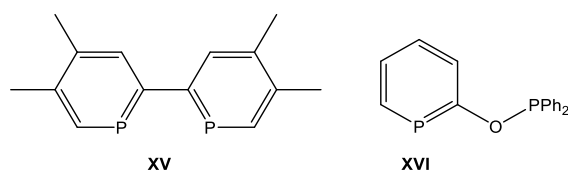
**Schema 3:** Darstellung des ersten Phosphininderivates **XIV**.<sup>[15]</sup>

Durch den Einbau des Phosphoratoms ist die Aromatizität reduziert, so zeigt sich eine Aromatizität von rund 88% der des Pyridins laut theoretischen Berechnungen der Bindungsspaltung und 90% laut superhomodesmotischer Reaktion.<sup>[16]</sup> Interessant ist auch der Vergleich der Chemie zwischen Phosphinin und Pyridin, dem leichteren Homologen des Phosphinins. Der Phosphor zeigt geringe Nukleophilie, da das freie Elektronenpaar das diffusere und energetisch tiefer gelegene HOMO-2-Orbital besetzt. Das LUMO des Phosphinins liegt weitaus tiefer und hat einen großen Koeffizienten am Phosphor. Diese beiden Eigenschaften machen das Phosphinin zu einem weitaus schwächeren  $\sigma$ -Donor und weitaus stärkeren  $\pi$ -Akzeptor-Liganden verglichen zum Pyridin (Abbildung 6).<sup>[17]</sup>



**Abbildung 6:** NICS(1)-Werte verschiedener Aromate und Grenzorbitale von Pyridin und Phosphinin im Vergleich (Abbildung aus Ref.<sup>[17]</sup>).

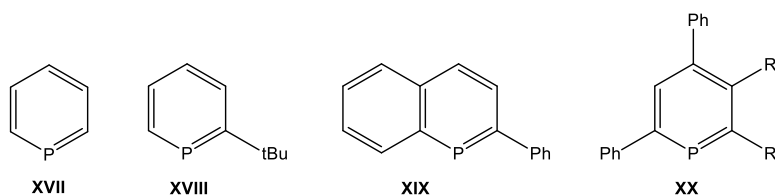
Die veränderten elektronischen Eigenschaften des Phosphinins gegenüber seinem Stickstoffanalogon zeigen sich auch bei der Bildung von Komplexen mit Übergangsmetallen. Die  $\pi$ -akzeptierenden Eigenschaften des 4,4',5,5'-Tetramethylbiphosphinin **XV**, ein analoges des bekannten Liganden 2,2'-Bipyridin (bipy), stabilisiert Übergangsmetalle in ihrer stark reduzierten Form, wie Zr(-II), Ti(-II), Hf(-II), Mn(-I), Fe(-II), Ru(-II), Co(-I), Rh(-I) oder Ni(-I).<sup>[18]</sup> Das 2,2'-Bipyridin stellt eines der wichtigsten stickstoffbasierten Ligandensysteme dar und findet breite Anwendung in der Homogenkatalyse bzw. in Materialien mit interessanten optischen Eigenschaften.<sup>[19]</sup> Das höhere Homologe könnte in der Form evtl. ebenso eine breite Anwendung finden. So beschreiben Grützmaier et al. Cu(I)-Komplexe des chelatisierenden Phosphanitophosphinin Liganden **XVI** (Abbildung 7), die bei Raumtemperatur als Feststoff phosphoreszierende Eigenschaften zeigen.<sup>[20]</sup> Moussa, Amouri und Mitarbeiter stellen einen Pt-Chelat-Komplex mit **XIV** als Liganden vor, der bei 77 K starke Phosphoreszenz zeigt. Der vergleichbare Komplex mit  $\text{PPh}_3$  statt **XIV** in der Ligandensphäre zeigt keine Phosphoreszenz.<sup>[21]</sup>



**Abbildung 7:** 4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2'-biphosphinin und 2-Phosphanitophosphinin.<sup>[18,20]</sup>

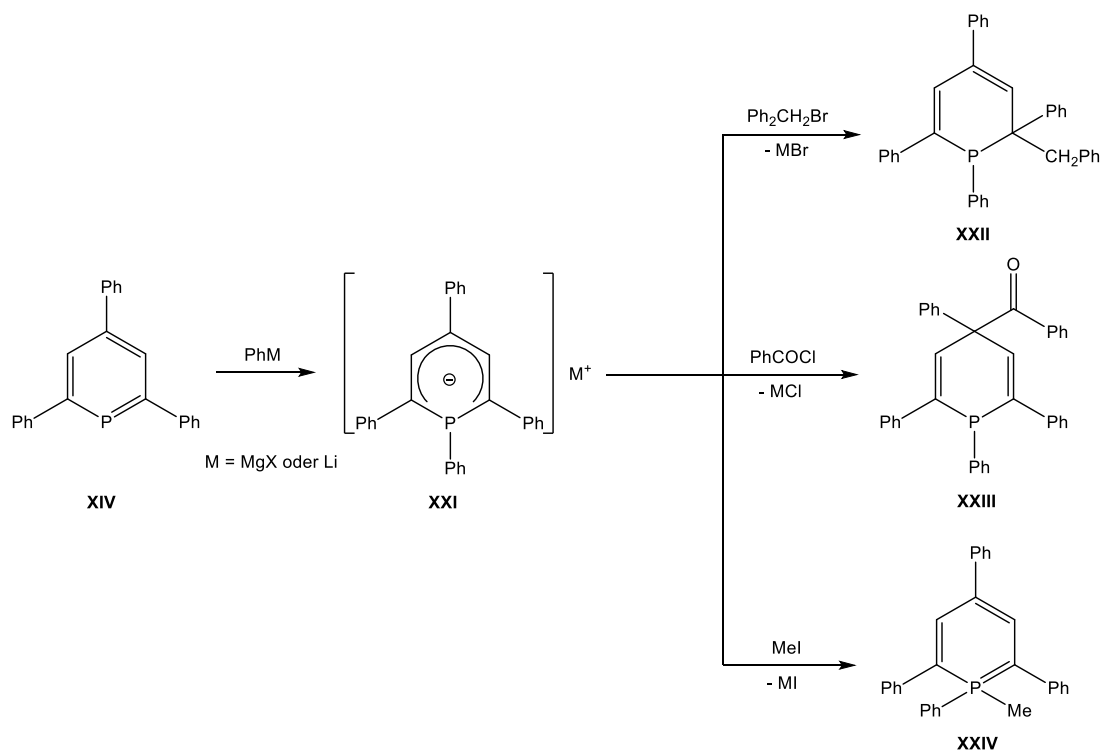
Das unsubstituierte Diphosphinin **XVII** konnte 1971 von Ashe et al. erhalten werden. Ausgangspunkt stellte hierbei das 1,4-Dihydro-1,1-di-*n*-butylstannabenzen dar, welches durch Umsetzung mit Phosphortribromid in das Hydrobromid überführt wurde. Weitere Umsetzung mit 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]non-5-en führte letztendlich in einer Dehydrobromierung zum Diphosphinin **XVII**, welches als flüchtiges, farbloses Öl erhalten wurde.<sup>[22]</sup>

Im Verlaufe der Forschung entwickelte sich ein breites Spektrum zur Darstellung von Phosphininen. Zu nennen wäre zum Beispiel eine [4+2]-Cycloaddition von 1,3-Cyclopentadien mit <sup>t</sup>BuCP, um Verbindung **XVIII** (Abbildung 8) zu erhalten.<sup>[23]</sup> Die Verbindung **XIX** kann thermisch bei 260–300 °C aus 1-Benzyl-1,2-dihydrophosphanaphthalen erhalten werden, wobei Toluol eliminiert wird und dann eine Aromatisierung eintritt.<sup>[24]</sup> Eine [4+2]-Cycloaddition spielt auch eine Rolle bei der Gewinnung von Verbindung **XX**. Hierbei findet zunächst eine [4+2]-Cycloaddition zwischen einem 1,3-Azaphosphinin und einem Alkin statt, woraufhin eine Eliminierung eines Nitrils erfolgt.<sup>[25]</sup>



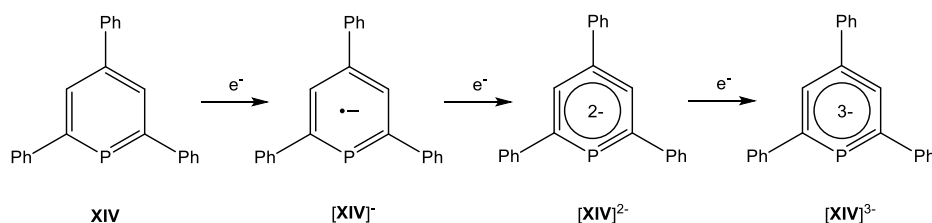
**Abbildung 8:** Ausgewählte Phosphinine, die nach unterschiedlichen Methoden dargestellt wurden.

Über die Chemie der Phosphinine wurde schon viel geschrieben. Zum einen ist zu erwähnen, dass das Phosphorzentrum in Phosphininen elektrophil ist, was im Gegensatz zu Pyridinen steht, welche nukleophile Stickstoffzentren aufweisen. Deutlich wird dieses Verhalten bei Reaktionen mit Grignard- oder Lithiierungsreagenzien. Hierbei werden jeweils Monoanionen gebildet, welche mit elektrophilen Reagenzien abgefangen werden können. Je nach Natur des Elektrophils werden so 1,1-, 1,2- oder 1,4-Regioisomere gebildet, was am Beispiel von **XIV** illustriert ist (Schema 4).<sup>[26,27]</sup>



**Schema 4:** Reaktion des Phosphinins **XIV** mit nukleophilen und elektrophilen Reagenzien.<sup>[26]</sup>

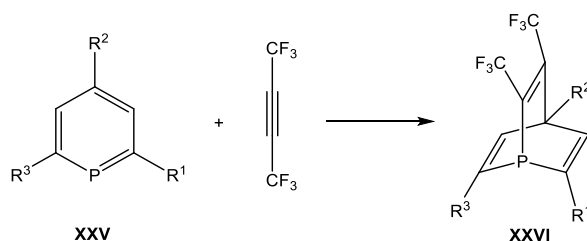
Weiterhin interessant ist zu beobachten, dass das Phosphinin **XIV** mehrfach reduziert werden kann, d.h. bis zu zwei Elektronen reversibel aufzunehmen. Märkl et al. beschreiben die Umsetzung von **XIV** mit Alkimetallen, wobei schrittweise das entsprechende paramagnetische Radikalanion und das diamagnetische Dianion gebildet werden (Schema 5). Das radikalische Trianion konnte ebenso durch kombinierte CV- und EPR-Experimente nachgewiesen werden. Derartige Spezies wurden als intensiv farbig beschrieben.<sup>[28]</sup>



**Schema 5:** Sukzessive Reduktion des Phosphinins **XIV**.<sup>[28]</sup>

Eine weitere interessante Eigenschaft von Phosphininen ist die Fähigkeit als Diene zu reagieren. So können diese mit elektronenarmen, dienophilen Reagenzien, wie Hexafluoro-2-

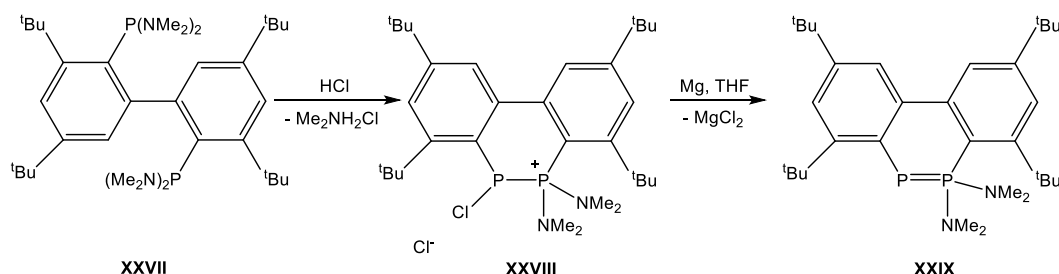
butin, eine [4+2]-Cycloadditionsreaktion eingehen, wobei 1,4-Phosphabarrelene gebildet werden (Schema 6).<sup>[29]</sup> Diese Reaktivität der Phosphinine ist jedoch nur leicht ausgeprägt. So reagiert Phosphinin **XXV** weder mit Diethylacetylendicarboxylat noch mit Maleinsäureanhydrid, die ebenfalls elektronenarme Dienophile darstellen.



**Schema 6:** [4+2] Cycloadditionsreaktion zwischen einem Alkin und einem Phosphinin (R = Alkyl- oder Arylgruppen).<sup>[29]</sup>

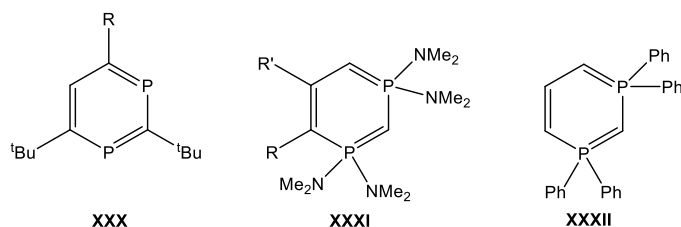
### 1.3 Diphosphinine

Betrachtet man nun im Vergleich die Chemie der Diphosphinine, so fällt auf, dass dieses Feld kaum erforscht ist. Von 1,2-Diphosphininen ist bislang nur Verbindung **XXIX** von Bickelhaupt und Mitarbeiter beschrieben. Die zyklische Verbindung **XXVIII** bildete sich durch Umsetzung von **XXVII** mit HCl (Schema 7). Verbindung **XXIX** konnte dann durch Umsetzung mit Mg erhalten, aber nicht isoliert werden. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigte ein AB-Spin-System bei 94.5 und -129 ppm mit einer <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante von 469 Hz, die stark für eine (formale) P,P-Doppelbindung spricht.<sup>[30]</sup>



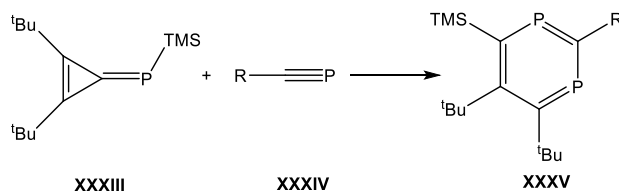
**Schema 7:** Darstellung von Verbindung **XXIX** nach Bickelhaupt.<sup>[30]</sup>

Das erste, stabile  $1\lambda^3,3\lambda^3$ -Diphosphinin **XXX** (**Abbildung 9**) wurde von Zenneck und Mitarbeiter vorgestellt. Die Darstellung erfolgte im ersten Schritt in der Koordinationssphäre von Eisen(0) durch [2+2+2]-Cycloaddition von zwei Phosphaalkinen und einer terminalen Alkineinheit. Durch anschließende Dekomplexierung wurde freies **XXX** erhalten.<sup>[31]</sup> Die Chemie von  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphininen ist im Vergleich detaillierter beschrieben. Besonders interessant ist die Darstellung von Verbindung **XXXI**, wobei von einem 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet ausgegangen wird, welches in einer Diels-Alder-Reaktion mit einem Alkin umgesetzt wird.<sup>[32]</sup> Verbindung **XXXII** ist das stabilste bekannte  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphinin und wurde zum ersten Mal von Märkl 1963 beschrieben.<sup>[33]</sup>



**Abbildung 9:** Verschiedene stabile 1,3-Diphosphinine.<sup>[31–33]</sup>

Die aktuellste Methode zur Darstellung von 1,3-Diphosphininen wurde von der Arbeitsgruppe um Heydt beschrieben. Hierbei wird das Phosphatriafulven **XXXIII** bei erhöhten Temperaturen mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Phosphaalkinen umgesetzt und so 1,3-Diphosphinine **XXXV** mit unterschiedlicher Substitution erhalten.<sup>[34]</sup>

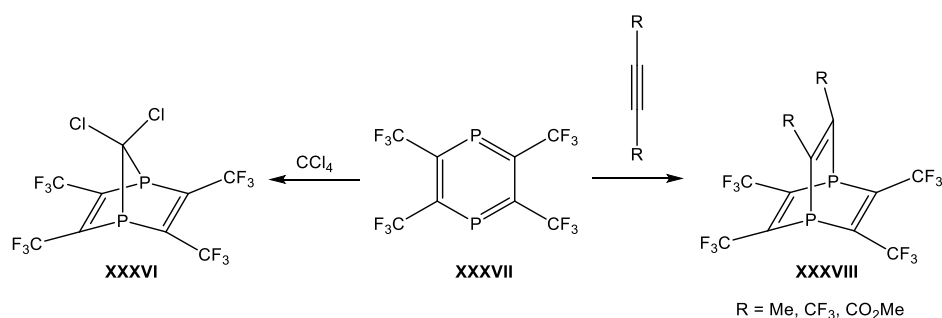


**Schema 8:** Darstellung verschiedener 1,3-Diphosphinine.<sup>[34]</sup>

Bis vor kurzem war die Chemie der 1,4-Diphosphinine recht wenig untersucht. So beschreiben Kobayashi et al. erstmalig 1976 das 2,3,5,6-Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-diphosphinin **XXXVII** mit vier stark elektronenziehenden Substituenten. Dieses konnte in

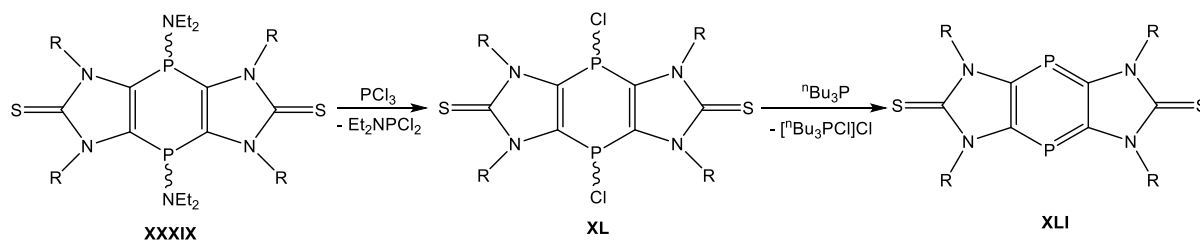


mehreren Schritten aus einem 1,4-Diphosphabarellen erhalten werden, wobei im letzten Schritt eine Eliminierung eines (elektronenreichen) Alkens stattfindet. Die Verbindung konnte jedoch nur als *n*-Hexanlösung erhalten, aber nicht rein isoliert werden. Die chemische Verschiebung der Verbindung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde mit 287.0 ppm bestimmt und zeigt somit eine starke Tieffeldverschiebung.<sup>[35]</sup> Die Reaktivität dieser Verbindung wurde wenig untersucht. So wurden unter anderem einige [4+1]- bzw. [4+2]-Cycloadditionen gezeigt, die zu 1,4-Phos-phabarellen- bzw. -norbornadienderivaten führten (Schema 9).<sup>[36]</sup>



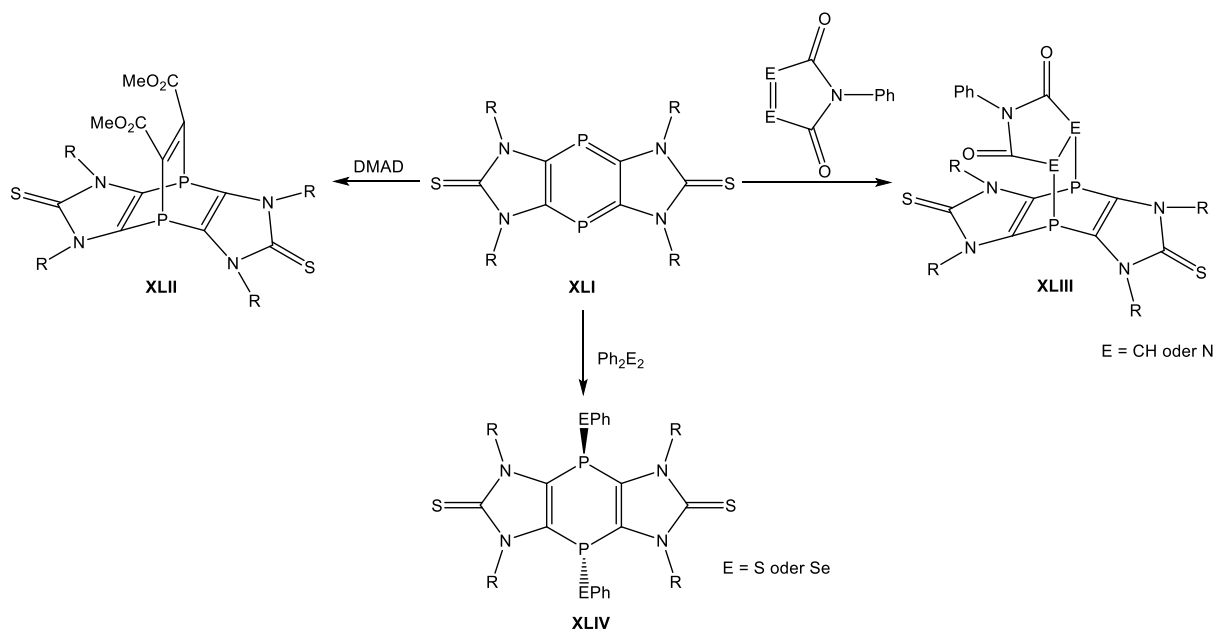
**Schema 9:** [4+1]- und [4+2]-Cycloadditionsreaktionen des 1,4-Diphosphinins **XXXVII**.<sup>[36]</sup>

Erst vor kurzem berichteten Streubel und Mitarbeiter die Synthese von tricyclischen 1,4-Diphosphininen **XLI** und **XLV** basierend auf 1,3-Imidazol-2-thionen bzw. 1,3-Thiazol-2-thionen im großen Maßstab.<sup>[37,38]</sup> Nachfolgend wurden das Reaktionsverhalten und das elektrochemische Verhalten detaillierter untersucht. Diese 1,4-Diphosphinine konnten aus funktionalisierten 1,4-Dihydro-1,4-bisamino-1,4-diphosphinine **XXXIX** erhalten werden, indem sie durch eine Scrambling-Reaktion in die entsprechende 1,4-Dihydro-1,4-dichloro-1,4-diphosphinine **XL** überführt und anschließend mit *n*-Bu<sub>3</sub>P reduziert werden konnten (Schema 10). Theoretische Rechnungen und andere Untersuchungen zeigten, dass diese Verbindungen eine hohe Aromatizität aufweisen. Daneben zeigten Cyclovoltammetrie-Experimente die Fähigkeit der Verbindungsklasse **XLI** reversibel bis zu drei Elektronen aufzunehmen.<sup>[37]</sup>



**Schema 10:** Darstellung tricyclischer 1,4-Diphosphinine **XLI** basierend auf 1,3-Imidazol-2-thionen **XXXIX**.<sup>[37]</sup>

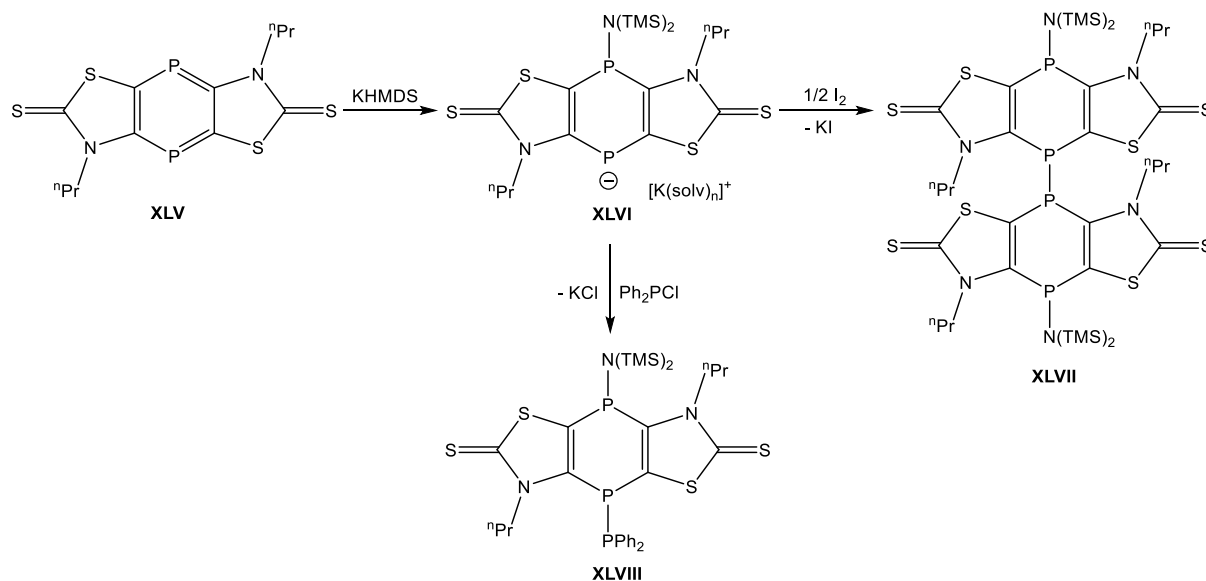
Erste Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungsklasse zeigten z.B. für 1,3-imidazol-2-thionbasierte Derivate die Fähigkeit [4+2]-Cycloadditionen mit Dienophilen einzugehen, wobei 1,4-Diphosphabarellene gebildet werden. Mit Dichalkogeniden der Form PhE-EPh (E = S, Se) findet eine [4 $\pi$ +2 $\sigma$ ]-Cycloaddition unter Bildung der entsprechenden 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **XLIV** statt (Schema 11).<sup>[39]</sup>



**Schema 11:** Cycloadditionsreaktionen tricyclischer 1,4-Diphosphinine **XLI**.<sup>[39]</sup>

Später konnte gezeigt werden, dass viele dieser Reaktionen ohne Probleme auf das schwefelreichere 1,3-Thiazol-2-thionsystem übertragen werden kann. Durch Anwendung eines analogen Protokolls wurde auch hier ein stabiles 1,4-Diphosphinin **XLV** isoliert und

charakterisiert. In der von Streubel et al. publizierten Literatur wird die elektrophile Natur der Phosphorzentren deutlich. So reagiert das Diphosphinin **XLV** mit nukleophilen Reagenzien unter Bildung stabiler Monoanionen, die in einem nächsten Schritt mit elektrophilen Reagenzien abgefangen werden können. Die Oxidation eines derartigen Monoanions mit  $I_2$  führt zu einer Oxidation und P-P-Knüpfung zu einem formalen Radikaldimeren (Schema 12).<sup>[38]</sup>



**Schema 12:** Bildung des Monoanions **XLVI** aus 1,4-Diphosphinin **XLV** und Folgechemie.<sup>[38]</sup>

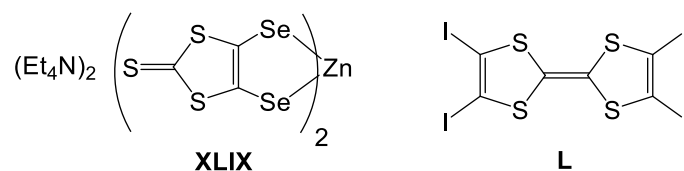
## 2 Zielsetzung der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit waren sowohl die erstmalige Synthese von rückenatphosphanylierter 1,3-Dithiol-2-thione, als auch die Untersuchung ihrer Folgechemie. Dabei lag das Augenmerk besonders auf:

- Untersuchungen zu möglichen C<sup>2</sup>,C<sup>2</sup>-Kupplungsreaktionen zur Darstellung phosphor-funktionalisierter TTF-Derivate
- Untersuchungen zur Darstellung 1,3-dithiol-2-thionhaltiger 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine und deren Reaktivität
- Versuche zur Darstellung eines neuen tricyclischen 1,4-Diphosphinins und Studien seiner Folgechemie.

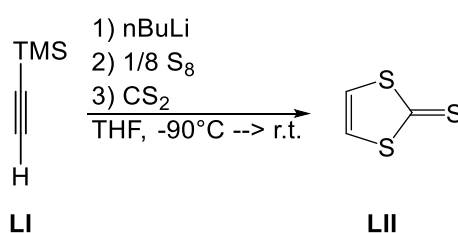
### 3 Darstellung und Reaktivität phosphanylierter 1,3-Dithiole-2-thione

Nachdem in vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe Streubel eine Reihe tricyclischer 1,4-Diphosphinine bzw. 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine basierend auf 1,3-Imidazol-2-thionen bzw. 1,3-Thiazol-2-thionen synthetisiert werden konnte, war es naheliegend, dass verwandte System des 1,3-Dithiol-2-thions heranzuziehen, um ein verwandtes System aufzubauen und zu studieren. Der Aufbau der vorhergehend in Kapitel 1.3 beschriebenen 1,4-Diphosphinine bzw. 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine erfolgte durch sukzessive Lithierung und Phosphanylierung des Rückgrats der fünfgliedrigen Thione. Hieraus sollten später funktionale, acyclische Chlorophosphate gewonnen werden, die als Präkursoren zum Aufbau von 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen dienen. Die Darstellung dieser tricyclischen Systeme erfolgte hierbei in einer Kondensationsreaktion unter Salzeliminierung durch Verwendung einer geeigneten Base.<sup>[37,38]</sup> In der Literatur ist die Rückgratfunktionalisierung des 1,3-Dithiol-2-thions durch Hauptgruppenelemente oft beschrieben. Hierbei wird durch Umsetzung mit LDA ein- bzw. zweifach deprotoniert und anschließend mit einem elektrophilen Reagenz bzw. dem entsprechenden Hauptgruppenelement umgesetzt. Nach Umsetzung mit Arylaldehyden konnten nach Folgereaktion entsprechende arylfunktionalisierte 1,3-Dithiol-2-thione erhalten werden.<sup>[40]</sup> Durch Umsetzung mit elementarem Schwefel oder Selen konnten an dem Fünfring Sulfid- bzw. Selenid-Funktionen eingeführt werden, die an ein zentrales  $Zn^{2+}$ -Ion koordinieren und so stabile Komplexe bilden.<sup>[41]</sup> Durch Mono- bzw. Dilithierung<sup>[41]</sup> und anschließender Umsetzung mit elementaren Halogenen bzw. Halogenchloriden konnten in das Rückgrat Halogenatome eingeführt werden. Aus diesen funktionalisierten Spezies konnte durch Kupplungsreaktion entsprechende Tetrathiafulvalenderivate mit interessanten Materialeigenschaften gewonnen werden.<sup>[42,43]</sup> Rückgratphosphanylierte 1,3-Dithiol-2-thione waren jedoch bisher nicht beschrieben worden.



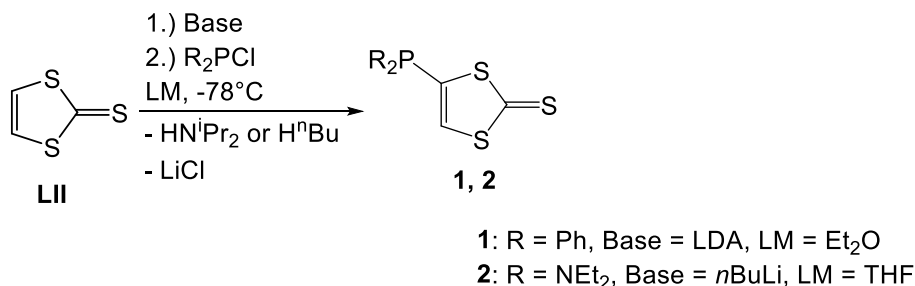
**Abbildung 10:** Bekannte hauptgruppenelementfunktionalisierte 1,3-Dithiolverbindungen.<sup>[41,42]</sup>

Das 1,3-Dithiol-2-thion **LII**<sup>[44]</sup> konnte sehr einfach dargestellt werden, d.h. Trimethylsilylacetylen wurde mit *n*-BuLi bei tiefen Temperaturen deprotoniert und mit elementarem Schwefel in das Thiolat überführt. Der Ringschluss erfolgte nach Zugabe eines Überschusses CS<sub>2</sub> (Schema 13). Die Abstraktion der Trimethylsilylgruppe im Rückgrat des Ringes erfolgt wahrscheinlich während des Versetzens der Reaktionsmischung mit Wasser durch das gebildete Lithiumhydroxid.<sup>[44]</sup> Nach mehrmaligen Extrahieren und anschließender Sublimation konnte das Produkt als gelber Feststoff in recht guter Ausbeute (55-61 %; vgl. 82%<sup>[44]</sup>) erhalten werden.



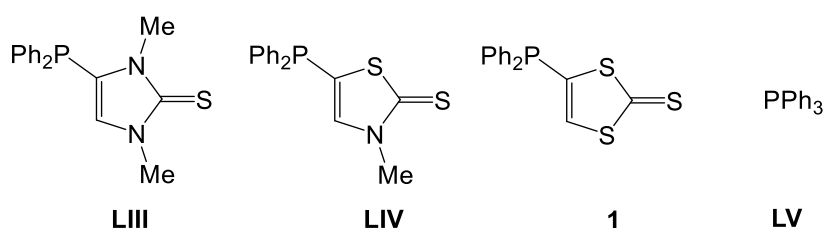
**Schema 13:** Darstellung des 1,3-Dithiol-2-thions **LII**.

Die Phosphanderivate **1** und **2** konnten durch sukzessive Lithiierung von **LII** und anschließender Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorophosphan in recht guten Ausbeuten erhalten werden (53% für **1**, 84% für **2**). Die Lithiierung erfolgte im Fall für Verbindung **1** durch LDA in Et<sub>2</sub>O bei -80 °C. Anschließend wurde das Chlorophosphan zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Im Gegensatz dazu erfolgte die Lithiierung im Fall von Verbindung **2** durch Zugabe von *n*-BuLi in THF bei -80 °C. Auch hier wurde anschließend das Chlorophosphan zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem das gebildete Lithiumchlorid entfernt wurde, konnten die Produkte zum einen durch Umkristallisation aus siedendem Toluol im Fall für Verbindung **1** bzw. durch Säulenchromatographie im Fall von Verbindung **2** rein erhalten werden.



**Schema 14:** Rückgratlithiierung und Phosphanylierung des 1,3-Dithiol-2-thions.

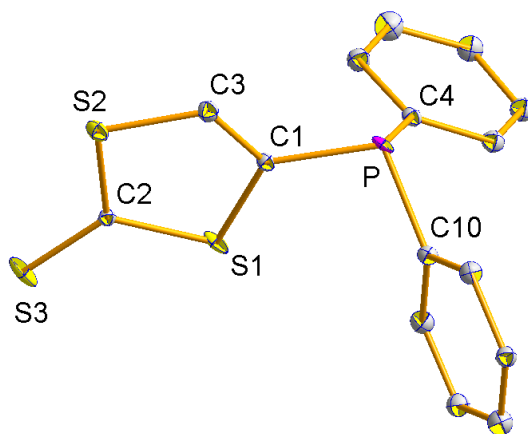
Verbindung **1** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von -12.1 ppm. Die vergleichbaren Verbindungen basierend auf 1,3-Imidazol-2-thion **LIII** bzw. 1,3-Thiazol-2-thion **LIV** zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von -31.5 ppm für **LII** bzw. -23.0 ppm für **LIV**. Es zeigt sich, dass in dieser Reihe der 1,3-Dithiol-2-thionyl-Substituent am stärksten elektronenziehend wirkt und so für die stärkste Entschirmung des Phosphorkerns sorgt. Die Verbindung **1** ist jedoch, verglichen mit PPh<sub>3</sub> **LV** (-5.6 ppm), hochfeldverschoben.<sup>[45]</sup> Die Monophosphanylierung der Verbindung **1** zeigt sich auch durch die Anwesenheit des C<sup>5</sup>-Protons, welches im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ein Dublett bei 7.17 ppm mit einer  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 7.6 Hz zeigt. Dieses Signal ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **LII** leicht tieffeldverschoben (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Ausgewählte funktionalisierte Phosphor(III)-Verbindungen.

Durch Auflösen der Verbindung **1** in Dichlormethan und langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Verbindung **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub> mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Der Abstand S3-C2 der Thionfunktion beträgt 1.644(9) Å und ist damit kürzer als in den analogen Verbindungen **LII** bzw. **LIV** (1.6821(18) Å für **LII**, 1.6674(14) Å

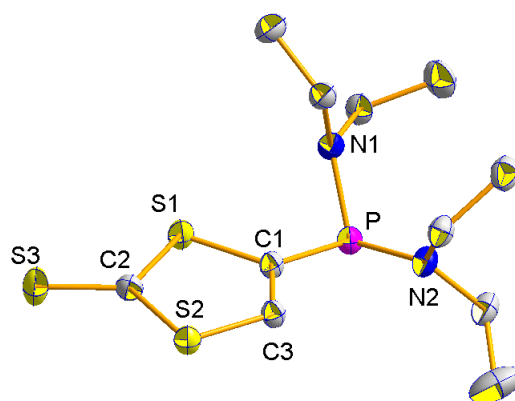
für **LIV**). Die Summe der Bindungswinkel um das Phosphoratom beträgt  $307.4^\circ$ , was vergleichbar mit der Winkelsumme in Triphenylphosphan ist ( $308.3^\circ$ )<sup>[46]</sup> und ein wenig größer als in Verbindung **LIV** ( $304.8^\circ$ ).<sup>[47]</sup>



**Abbildung 12:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung **1** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ( $^\circ$ ): S3-C2 1.644(9), P-C1 1.813(9), C1-C3 1.345(13), S2-C2-S1 111.9(5).

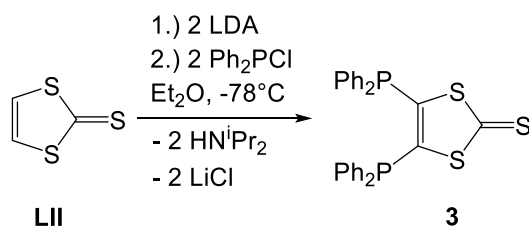
Die Monophosphanylierung der Verbindung **2** zeigt sich ebenfalls durch die spektroskopischen Merkmale des C<sup>5</sup>-Protons, welches im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ein Dublett bei 6.82 ppm mit einer <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungskonstante von 1.4 Hz zeigt. Dieses Signal ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **LII** leicht hochfeldverschoben. Durch Auflösen der Verbindung **2** in *n*-Pentan und langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei 8 °C konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Verbindung **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Bindungslänge der Thionfunktion S3-C2 beträgt 1.651(3) Å. Die P-N1 Bindungslänge beträgt 1.694(2) Å. Die Summe der Bindungswinkel um das Phosphoratom beträgt  $311.29^\circ$ , welche größer als in Triphenylphosphan ( $308.3^\circ$ )<sup>[46]</sup>, als auch in Verbindung **1** ist.





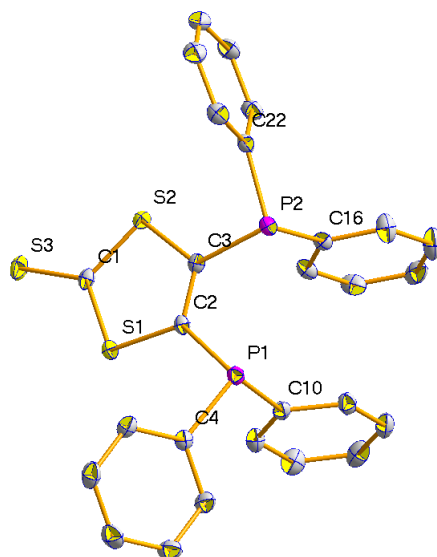
**Abbildung 13:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung **2** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): S3-C2 1.651(3), P-C1 1.833(2), P-N1 1.694(2), P-N2 1.681(2), S1-C2-S2 112.27(14).

In der fünfgliedrigen 1,3-Dithioleinheit ist es möglich, das olefinische Rückgrat doppelt zu deprotonieren und anschließend mittels eines Elektrophils zu funktionalisieren, was im Prinzip bereits vorher schon im Fall von TTF gezeigt werden konnte, d.h. auf diese Weise wurde z.B. tetrakisphosphanyliertes TTF erhalten.<sup>[10]</sup> Auch konnte gezeigt werden, dass so zwei Halogenatome in das Rückgrat von 1,3-Dithiol-2-thion eingeführt wurden.<sup>[42]</sup> Basierend auf diesen Vorkenntnissen, konnte die zweifach phosphorfunktionalisierte Spezies **3** durch die in Schema 15 gezeigte Reaktionssequenz erhalten werden.



**Schema 15:** Zweifache Rückgratlithiierung und Phosphanylierung von 1,3-Dithiol-2-thion VII.

Einkristalle der Verbindung **3** konnten durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol gewonnen werden. Verbindung **3** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Die Bindungslänge der Thionfunktion C(1)-S(3) beträgt 1.648(2) Å. Die Summe der Bindungswinkel um das Phosphoratom P(1) beträgt 306.11° und um das Phosphoratom P(2) 303.04°, welche ein wenig kleiner als in Verbindung **1** sind. Interessant zu beobachten ist auch die nahezu parallele Ausrichtung zweier Phenylgruppen im Rückgrat des Moleküls. Der mittlere Abstand der Atome eines Phenylrings zur Ebene des anderen Phenylrings beträgt 3.4289 Å. Die Phenylringe selbst stehen versetzt zueinander. Betrachtet man diesen Abstand der Phenylringe in Verbindung **3**, so fällt auf dass dieser vergleichbar mit den Abstand zweier Ebenen im Graphit ist.<sup>[48]</sup>



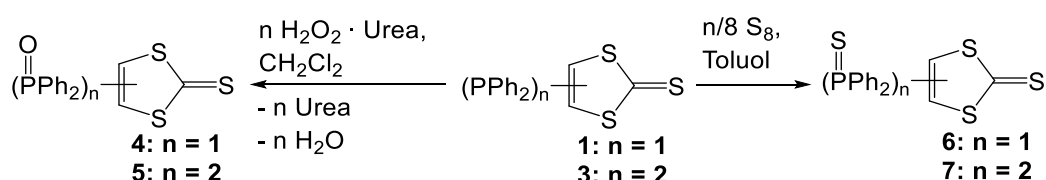
**Abbildung 14:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung **3** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): S3-C1 1.648(2), P2-C3 1.834(2), P1-C2 1.834(2), C3-C2 1.359(3), S2-C1-S1 112.33(12).

**Tabelle 1:** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **LII**<sup>[44]</sup> und **1 – 3** in CDCl<sub>3</sub>.

|                            | $\delta \text{ } ^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\} / \text{ppm}$ | $\delta \text{}^1\text{H} (\text{C}^5\text{H}) / \text{ppm}$ | $\delta \text{}^{13}\text{C} (\text{C}=\text{S}) / \text{ppm}$ |
|----------------------------|---|--|--|
| <b>LII</b> <sup>[44]</sup> | -   | 7.13   | 213.3 (s)  |
| <b>1</b>                   | -12.1   | 7.17   | 215.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.3 \text{ Hz}$ )                 |
| <b>2</b>                   | 83.7  | 6.82   | 217.5 (s)  |
| <b>3</b>                   | -18.6   | -  | 216.7 (t, $^3J_{\text{PC}} = 2.9 \text{ Hz}$ )                 |

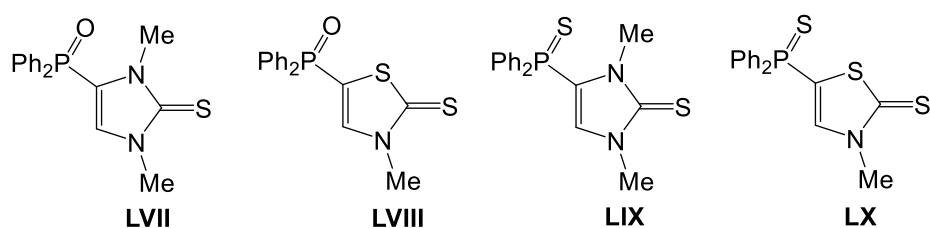
### 3.1 Oxidation der Phosphorzentren rückgratphosphanylierter 1,3-Dithiole-2-thione

Da nicht nur die Rückgratphosphanylierung von 1,3-Dithiol-2-thionen vorher unbekannt war, war natürlich auch die Folgechemie, wie z.B. die Oxidation zu Phosphor(V)-Verbindungen, neuartig. Hiermit verwandt ist lediglich die von Avarvari et al. und Fourmigue et al. beschriebenen gezielten Oxidationen TTF-funktionalisierter 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine durch Schwefel.<sup>[13]</sup> Die Umsetzung der Phosphane **1** und **3** zu den entsprechenden Phosphanoyl-Verbindungen erfolgte durch Reaktion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Harnstoff-Addukt und zu den entsprechenden Thiophosphanoyl-Verbindungen durch Reaktion mit elementarem Schwefel (Schema 16).

**Schema 16:** Oxidation der phosphanylierten 1,3-Dithiole-2-thione durch Chalkogene.

Bei den Reaktionen zeigten sich Unterschiede im Oxidationsverhalten zwischen dem einfach bzw. zweifach phosphanylierten 1,3-Dithiole-2-thion **1** bzw. **3**. Während die Oxidation des einfach phosphanylierten 1,3-Dithiole-2-thion **1** unter den jeweiligen Bedingungen fünf Stunden dauerte (zu den Produkten **4** bzw. **6**), benötigte die vollständige Oxidation des zweifach phosphanylierten 1,3-Dithiole-2-thions **3** unter den jeweiligen Bedingungen 48 Stunden (zu den Produkten **5** bzw. **7**). Die Reaktion verliefen laut  $^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vollständig. Die Oxidationsprodukte konnten nach Waschen mit *n*-Pentan rein in hohen Ausbeuten erhalten werden. Im Vergleich zu den Phosphanen **1** und **3** zeigen die oxidierten Spezies im  $^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tieffeldverschobene Signale (Abbildung 16, Abbildung

17 und Tabelle 2). So sind für die Verbindungen **4** und **5** Signale bei 18.1 ppm bzw. 19.8 ppm erkennbar und für die Verbindungen **6** und **7** Signale bei 32.9 bzw. 33.0 ppm. Die Thiophosphanoylverbindungen **6** und **7** sind im Vergleich zu den Phosphanoylverbindungen stärker tieffeldverschoben. Wird wie im vorhergehenden Unterkapitel ein Vergleich zu den Verbindungen basierend auf 1,3-Imidazol-2-thion (**LVII** und **LIX**) bzw. 1,3-Thiazol-2-thion (**LVIII** und **LX**) gezogen, so zeigt sich ein ähnlicher Trend. Jedoch zeigen Verbindungen **4** und **LVIII** ähnliche chemische Verschiebungen, das Signal der Verbindung **LVIII** ist sogar etwas tieffeldverschobener als das von Verbindung **4**.



**Abbildung 15:** Ausgewählte funktionalisierte Phosphor(V)-Verbindungen.

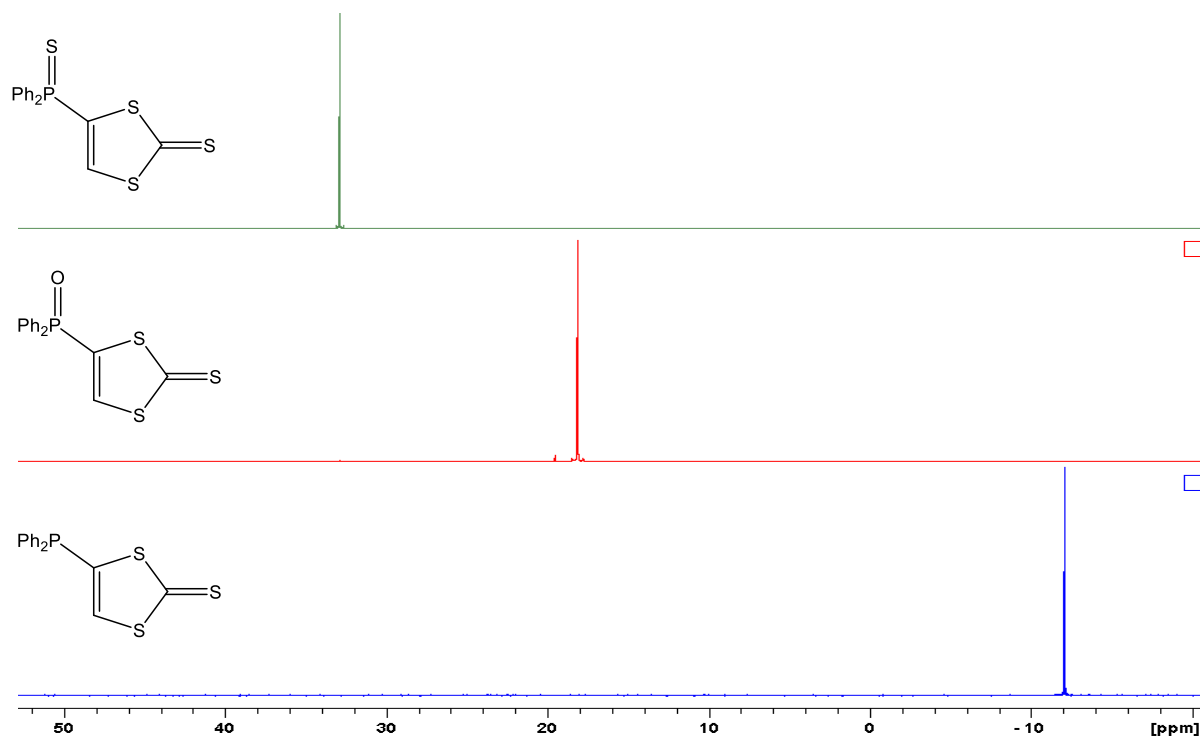
**Tabelle 2:** Chemische Verschiebung  $\delta$  ausgewählter Verbindungen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ).

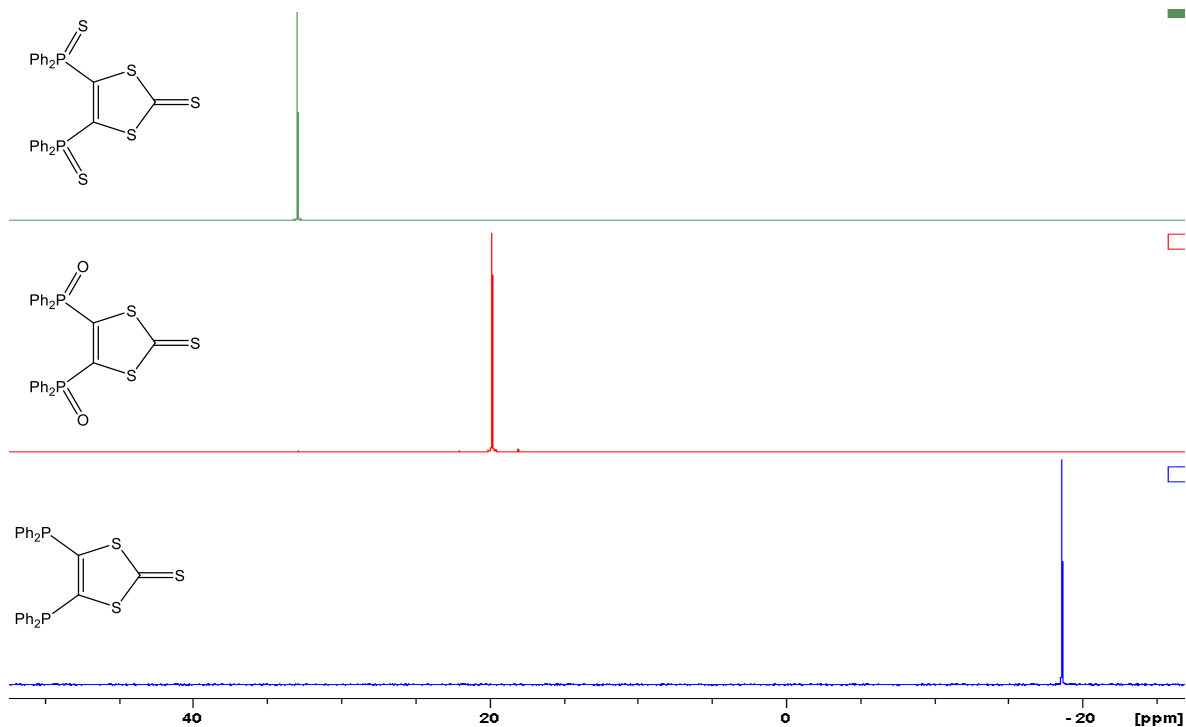
|  |          |             |              |
|--|----------|-------------|--------------|
| <b>Verbindung</b>  | <b>4</b> | <b>LVII</b> | <b>LVIII</b> |
| $\delta \text{ } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} / \text{ppm}$ | 18.1     | 15.8        | 18.7         |
| <b>Verbindung</b>  | <b>6</b> | <b>LIX</b>  | <b>LX</b>    |
| $\delta \text{ } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} / \text{ppm}$ | 32.9     | 27.2        | 30.7         |

Nach jeweiliger Oxidation des phosphanylierten 1,3-Dithiol-2-thions **1** änderten sich die  $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten der C<sup>4</sup>-Kohlenstoffatome kaum. Im Falle des bisphosphanylierten 1,3-Dithiol-2-thions **3** erhöhten sich nach Oxidation die  $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten der C<sup>4</sup>-Kohlenstoffatome stark. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen im Falle der 1,3-Imidazol-2-thione.<sup>[51]</sup> Ausgewählte  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten sind in Tabelle 3 zu finden.

**Tabelle 3:** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1** bis **7** in CDCl<sub>3</sub>.

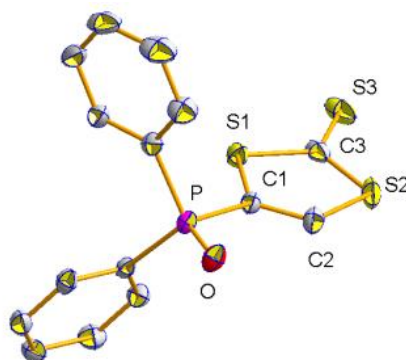
|          | $\delta$ <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} / ppm | $\delta$ <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} / ppm                                    | $\delta$ <sup>1</sup> H (C <sup>5</sup> H) / ppm |
|----------|---|--|--|
| <b>1</b> | -12.1 (s)                                       | 145.3 (C <sup>4</sup> )<br>215.9 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 1.3 Hz, C=S)   | 7.17   |
| <b>4</b> | 18.1 (s)  | 140.0 (C <sup>4</sup> )<br>213.2 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 6.4 Hz, C=S)   | (überlagert von Ph)                              |
| <b>6</b> | 32.9 (s)  | 140.4 (C <sup>4</sup> )<br>213.6 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5.8 Hz, C=S)   | 7.65   |
| <b>3</b> | -18.6 (s)                                       | 152.1 (C <sup>4/5</sup> )<br>216.7 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 2.9 Hz, C=S) | -  |
| <b>5</b> | 19.8 (s)  | 149.6 (C <sup>4/5</sup> )<br>211.1 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7.0 Hz, C=S) | -  |
| <b>7</b> | 33.0 (s)  | 147.5 (C <sup>4/5</sup> )<br>209.0 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7.1 Hz, C=S) | -  |

**Abbildung 16:** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der einfach phosphonylierten Verbindungen **1**, **4** und **6** im Vergleich.



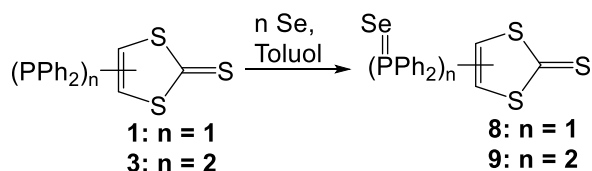
**Abbildung 17:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) der bisphosphonylierten Verbindungen **3**, **5** und **7** im Vergleich.

Gelbe Einkristalle der Verbindung **4** konnten aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch langsames Verdampfen des Lösemittels erhalten werden. Verbindung **4** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur eines Moleküls ist in Abbildung 18 zu sehen. Die Bindungslänge der Thionfunktion  $\text{S3-C3}$  beträgt  $1.6476(16)$  Å. Die  $\text{P-O}$ -Bindungslänge in der Verbindung beträgt  $1.4823(10)$  Å. Diese Bindung ist etwas elongiert im Vergleich zu  $\text{O=PPh}_3$  und deutet somit eine etwas schwächere Bindung an ( $1.46(1)$  Å im Fall von  $\text{O=PPh}_3$ ).<sup>[52]</sup> Die Summe der Bindungswinkel der Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen um das Phosphoratom beträgt  $320.12^\circ$ . Diese Summe ist größer als im Vergleich der nicht oxidierten Phosphor(III)-Spezies **1**.



**Abbildung 18:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung **4** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): S3-C3 1.6476(16), P-C1 1.8050(15), P-O 1.4823(10), S2-C3-S1 112.54(9), S1-C1-P 122.34(8), C2-C1-P 121.85(12).

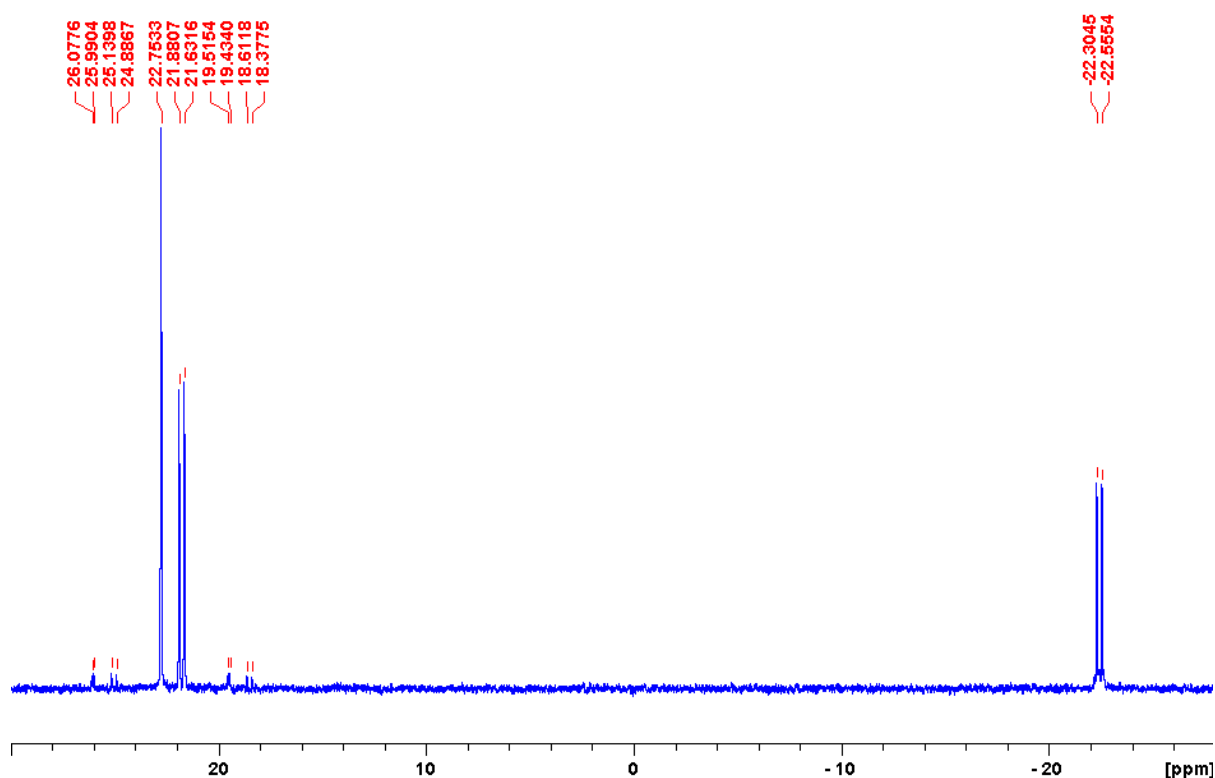
Die Oxidation von Verbindung **1** bzw. **3** konnte auch durch Verwendung von grauem Selen erfolgen. Wurde Verbindung **1** unter denselben Bedingungen, wie im Falle der Oxidation mit Schwefel, mit Selen oxidiert, so erfolgte eine vollständige Umsetzung des Eduktes laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.



**Schema 17:** Oxidation der phosphanylierten 1,3-Dithiol-2-thione durch Selen.

Es war ein Singulett bei 22.7 ppm mit Satelliten-Signalen mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PSe}} = 788$  Hz zu erkennen. Die chemische Verschiebung liegt zwischen dem der Oxophosphanoylverbindung **4** und der Thiophosphanoylverbindung **6**. Ein ähnlicher Trend lässt sich auch in der Chemie des 1,3-Thiazol-2-thions **LIV** erkennen.<sup>[53]</sup> In der vergleichbaren Chemie des 1,3-Imidazol-2-thions **LIII** zeigen die Oxophosphanoyl- und Selenophosphanoylverbindungen sehr ähnliche chemische Verschiebungen, jedoch ist hier die Selenophosphanoylverbindung sogar etwas hochfeldverschoben.<sup>[51]</sup> Wurde die Verbindung **3**

zur Oxidation mit Selen herangezogen, so fiel auf, dass sich nach fünf Stunden Erhitzen ebenfalls ein Signal bei 22.8 ppm zeigte. Daneben waren jedoch noch zwei weitere Dublett-Signale erkennbar, die wahrscheinlich durch Oxidation nur eines Phosphorzentrums herrührten und somit ein AB-Spin-System aufzeigen. Ein Dublett des Spinsystems ist mit 21.8 ppm von der chemischen Verschiebung ähnlich dem der mit Selen oxidierten Verbindung **8** und eines mit -22.4 ppm ähnlich dem der bisphosphanylierten Spezies **3**. Die Kopplungskonstante des Spin-Systems beträgt  $^3J_{PP} = 30.4$  Hz. Das Intensitätenverhältnis dieser Signale änderte sich auch nach 24 Stunden Erhitzen nicht. Somit war absehbar, dass die Reaktion nicht bis zur Vollständigkeit abläuft, und die Reaktion wurde daher abgebrochen (Abbildung 19).

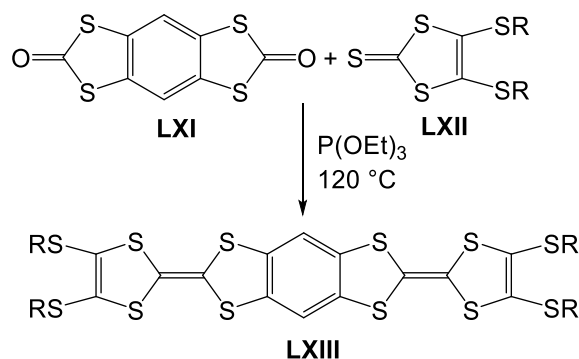


**Abbildung 19:** Unvollständige Oxidation der Bisphosphanylierten Spezies **3** mit elementarem Selen (nach 24h Erwärmen).

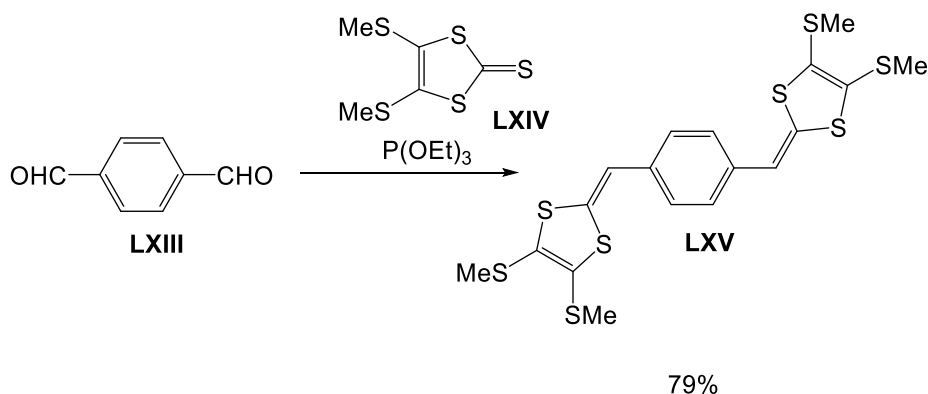


## 4 Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen

Mit dem Aufkommen des Interesses an funktionalisierten TTF-Derivaten wurden auch verschiedene Konzepte ausgearbeitet, diese gezielt darzustellen. Zu nennen wären da Kondensationsreaktion von 1,2-Dichalkogenolaten mit Tetrachlorethylen, Kupplungsreaktionen von 1,3-Dithiolsystemen oder die elektrophile Substitution von metallierten Tetrathiafulvalen.<sup>[54]</sup> Eine weit verbreitete Methode ist die Kupplung von 1,3-Dithiol-2-thionen mittels P(III)-Verbindungen, wie z.B. PPh<sub>3</sub>, besonders aber mit Phosphiten, wie P(OEt)<sub>3</sub> (Schema 18) oder P(OMe)<sub>3</sub> bei hohen Temperaturen.<sup>[54]</sup> Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Phosphiten finden Anwendung um funktionalisierte Tetrathiafulvalene bzw. erweiterte Systeme zu erzeugen. So z.B. in der Kupplung zu linearen, benzannelierten Bis(tetrathiafulvalenen), deren Anwendung für organische Feldeffekttransistoren diskutiert wird.<sup>[55]</sup> Ein anderes interessantes Beispiel ist die Darstellung von sogenannten  $\pi$ -Elektronen erweiterten Tetrathiafulvalenen.<sup>[56]</sup>



**Schema 18:** Kupplungsreaktion zu benzannelierten Bis(Tetrathiafulvalenen) unter Verwendung von P(OEt)<sub>3</sub>.<sup>[55]</sup>



**Schema 19:** Beispiel einer Kupplungsreaktion zu  $\pi$ -Elektronen erweiterten Tetrathiafulvalenen.<sup>[56]</sup>

Aktuellere theoretische Berechnungen zu dem Mechanismus der Kupplungsreaktion wurden durch Espinosa Ferao und Streubel durchgeführt;<sup>[57]</sup> Teile des Mechanismus wurden bereits veröffentlicht.<sup>[58]</sup> Der Mechanismus der reduktiven Dimerisierung von 1,3-Dithiol-2-thionen wurde unter Verwendung der unsubstituierten Ausgangsverbindung **LII** und Trimethylphosphit (anstelle von Triethylphosphit) als Modelle untersucht, um die Berechnungseffizienz zu verbessern. Die Hauptwege der TTF-Bildung werden im Folgenden kurz beschrieben, sind aber im Schema 20 detailliert dargestellt. Die Reaktion mit Trimethylphosphit kann durch direkte nukleophile Wechselwirkung des Phosphoratoms des Reagens mit dem Thiocarbonyl-S-Atom von **LII** und dessen Entschwefelung zu 1,3-Dithiolen-2-yliden **10** erfolgen, ähnlich der kürzlich beschriebenen Entschwefelung von Thiiränen durch P (III) Reagenzien.<sup>[59]</sup> Diese leicht exergonische Reaktion läuft jedoch über einen Übergangszustand (ÜZ) mit hoher Energie ab (Schema 20). Dieser ÜZ ist charakteristisch für Desulfurierungen, die über einen umgepolten ÜZ ablaufen,<sup>[59]</sup> wobei P nukleophil von S angegriffen wird und der negativ geladene Phosphor eine wippenartige Geometrie einnimmt. Die Absenkung des umgepolten ÜZ im Vergleich zum anderen ("normalen") ÜZ ist sehr wahrscheinlich auf die Stabilisierung der sich entwickelnden positiven Ladung am an S gebundenen aromatischen 1,3-Dithioliumring zurückzuführen.<sup>[60]</sup><sup>1</sup>

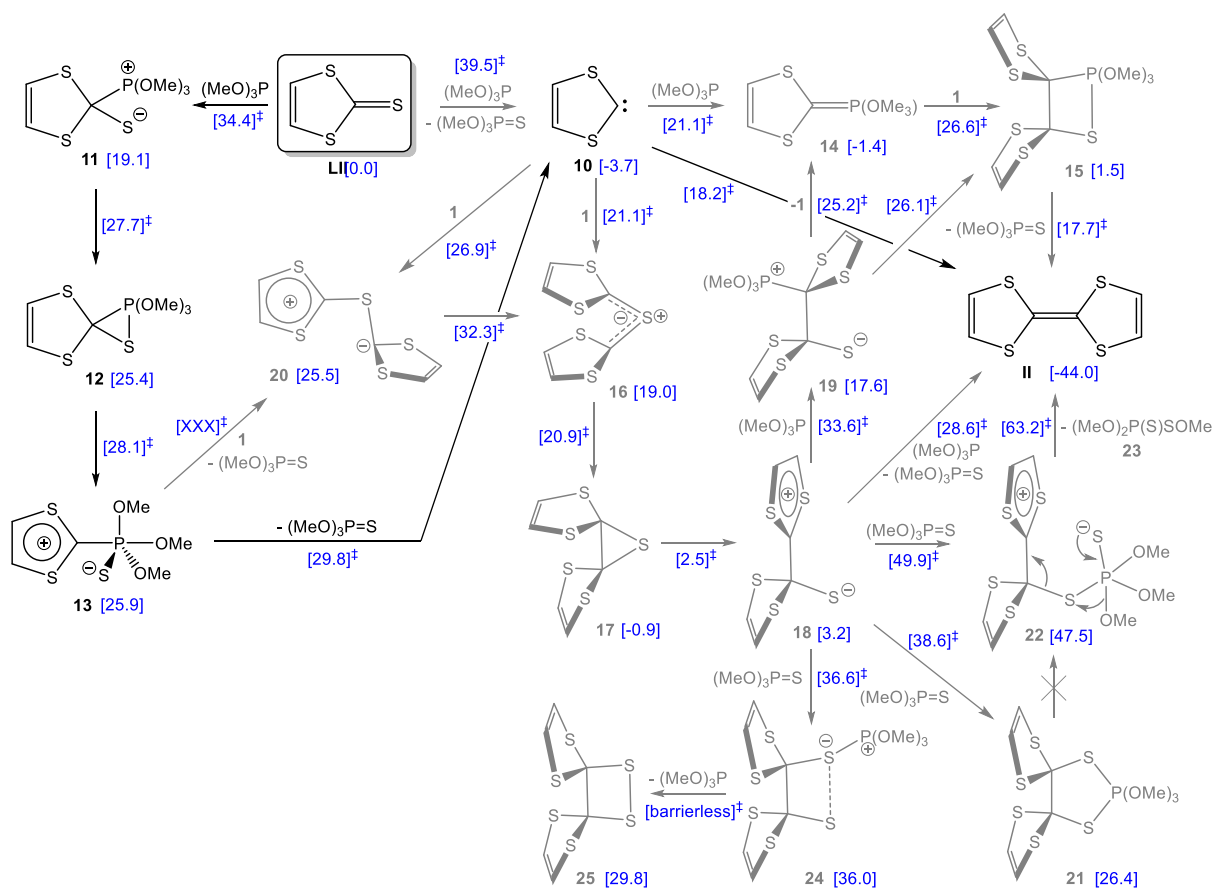
<sup>1</sup> Das 1,3-Dithiol-Thion **1** zeigt im Vergleich zur Thiocarbonylgruppe in Trithiocarbonsäure (1.640 Å; WBI 1.662;  $\rho$ ) auf gleichem Niveau eine signifikant verlängerte exocyclische CS-Bindung (1.653 Å; WBI 1.554;  $\rho = 22.37 \cdot 10^{-2} e/a_0^3 = 23.06 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$ ), aufgrund eines signifikanten Beitrags einer Dithiolium-Thiolat-Resonanzstruktur, die auch für eine relativ hohe negative natürliche Ladung (-0.12 au) am exocyclischen S-Atom verantwortlich ist (vgl. zum Thiocarbonyl-S-Atom in Trithiocarbonsäure: -0.05 au)

Entgegen dem Verhalten von Ketonen gegenüber Phosphanen,<sup>[61]</sup> zeigt die Reaktion von Trimethylphosphit mit dem Thiocarbonyl- $\pi$ -System nicht die erwartete chelotrope Cycloaddition, sondern eine nukleophile Addition an Kohlenstoff, wodurch das Zwitterion **11** durch einen Prozess mit niedrigerer Barriere erhalten wird. Der Ringschluss durch P-S-Bindungsbildung führt zu Spiro-Thiaphosphiran **12**, das das S-Atom in äquatorialer Position um das pentakoordinierte P-Atom trägt. Trotz der geringen Ringspannung, die für die  $\sigma^5\lambda^5$ -Thiaphosphiran-Einheit erwartet wird, wird gemäß den angegebenen Werten für die Stamm- oder Trimethylsubstituierten  $\sigma^3\lambda^3$ -Analoge (13.75 bzw. 10.05 kcal / mol) die Ringöffnung zu Betain **13** aufgrund der Aromatizität des erzeugten Dithioliumrings erleichtert.<sup>[62]</sup> Die Eliminierung von Trimethylthiophosphat liefert das gleiche 1,3-Dithiolen-2-yliden **10** über einen Weg niedrigerer Energie. Das Auftreten dieser Carbenspezies könnte für die berichtete Isolierung von Produkten der  $\alpha$ -Addition von Methanol verantwortlich sein.<sup>[63]</sup>

Der energetisch am meisten bevorzugte Weg, um das endgültige TTF **II** zu erhalten, ist die direkte CC-Kupplung zweier Carbeneinheiten **10**. Bei dem Temperaturbereich, der zur Umgehung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts **LII**  $\rightarrow$  **11** erforderlich ist, können jedoch mehrere andere Wege höherer Energie verfolgt werden ( $\Delta G^\ddagger = 34,4$  kcal/mol). Die Reaktion von **10** mit Trimethylphosphit liefert Phosphoran **14**, das, wie zuvor für Modell-derivate beschrieben,<sup>[59]</sup> eine Wittig-Reaktion mit der Thiocarbonylgruppe von **LII** über 1,2 $\sigma^5\lambda^5$ -Thiaphosphetan **15** eingehen kann. Methylenphosphoran **14** zeigt am Dithiol-C<sup>2</sup>-Atom eine ausgeprägte pyramidale Geometrie ( $C = 343.1^\circ$ ), welche seinen signifikanten carbanionischen Charakter aufgrund der zusätzlichen Stabilisierung durch die beiden benachbarten S-Atome (neben den P-Atomen) widerspiegelt. Diese Pyramidalisierung, zusammen mit der Faltung des Rings entlang der S  $\cdots$  S-Achse (um  $36,2^\circ$ ), erklärt die erforderliche Verzerrung, um eine antiaromatische elektronische Struktur mit  $8\pi$ -Elektronen zu vermeiden. Thiaphosphetan **15** zeigt die erwartete trigonale Bipyramidenanordnung am pentakoordinierten P-Atom, was mit dem hohen Wert des geometrischen Index<sup>[64]</sup>  $\tau_5 = 0.51$  und einer recht langgestreckten axialen PS-Bindung ( $d = 2.433 \text{ \AA}$ ; WBI = 0.517;  $\rho = 7.92 \cdot 10^{-2} \text{ e/a}_0^3$ ) mit äquatorialer PC-Bindung ( $d = 1.904 \text{ \AA}$ ; WBI = 0.724;  $\rho = 16.24 \cdot 10^{-2} \text{ e/a}_0^3$ ) übereinstimmt. In der Potentialenergie-oberfläche (PES) konnte kein Pseudorotamer mit äquatorialer PS- und axialer PC-Bindung lokalisiert werden, obwohl bei einem Isomer **15sp** mit quadratisch-pyramidaler Geometrie um P ( $\tau_5 = 0.29$ ) eine geringfügig höhere Energie festgestellt wurde ( $\Delta G = 5.4$  kcal) / mol). Das letztere zeigt die erforderliche stärkere PS- ( $d = 2.336 \text{ \AA}$ ; WBI = 0.598;  $\rho = 9.45 \cdot 10^{-2} \text{ e/a}_0^3$ ) und eine schwächere PC-Bindung ( $d = 1.914 \text{ \AA}$ ;

#### 4 Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen

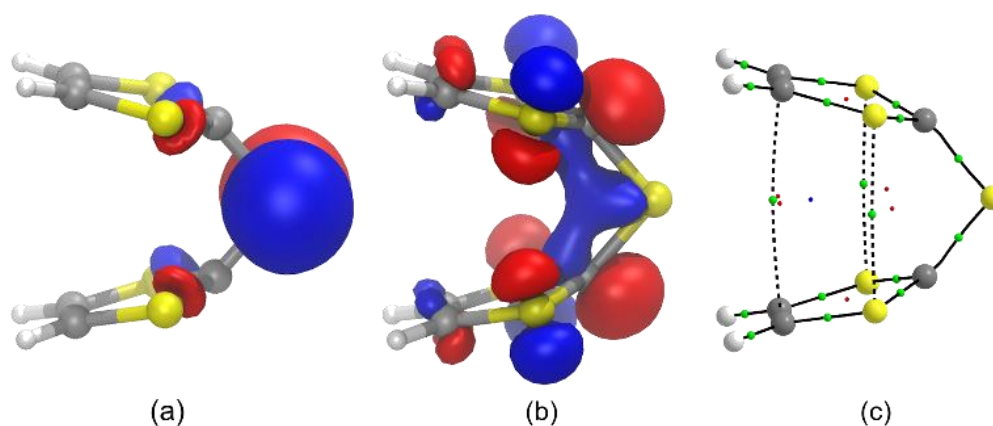
WBI = 0.706;  $p = 15.90 \cdot 10^{-2} \text{ e}/a_0^3$ , um deren Zerfall in TTF **II** und Trimethylthiophosphat zu begünstigen.



**Schema 20:** Berechneter Mechanismus für die trimethylphosphitvermittelte reduktive Dimerisierung von 1,3-Dithiol-2-thion **LII** zu TTF (**II**). Die relativen  $\Delta G$ -Werte (kcal / mol) sind in eckigen Klammern sowohl für Minima als auch für ÜZ angegeben (letztere mit hochgestelltem ‡ gekennzeichnet).<sup>[65]</sup>

Eine ähnliche Energiebarriere wie zu **10** wurde für die Reaktion (in diesem Fall endergonisch) mit dem Ausgangsmaterial **LII** gefunden, welches ein symmetrisches Thiocarbonylylid **16** liefert, das leicht in einer sequentiellen Cyclisierung zum Dispirothiiran **17** weiterreagiert und in einer einstufigen Entschwefelung durch Einwirkung einer zweiten Trimethylphosphit-Einheit endgültig TTF (**II**) ergibt. Wie erwartet besitzt das zentrale S-Atom in Ylid **16** eine formal positive Ladung ( $q_N = +0.325 \text{ au}$ ), wobei das p-artige lone pair (LP) senkrecht zur CSC-Ebene lokalisiert ist (Abbildung 20a), während beide benachbarten C-Atome formal die

Hälfte der negativen Ladung ( $q_N = -0.755$  au) tragen (vergleiche mit den natürlichen Ladungen in **17**:  $+0.086$  und  $-0.456$  au bei S bzw. C) und zugleich verantwortlich für das HOMO (Abbildung 20b) sind. Es zeigt sich eine exocyclische CS-Bindungsordnung ( $d = 1.759$  Å;  $WBI = 1.030$ ;  $\rho = 19.29 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$ ) zwischen den Grenzen der typischen Einfachbindung in Thiiran **17** ( $d = 1.865$  Å;  $WBI = 0.856$ ;  $\rho = 15.40 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$ ) und der Doppelbindung in 1,3-Dithiol-2-thion **LII**.<sup>1</sup> Beide Dithiolenylringe in **16** sind zusätzlich durch attraktive  $S \cdots S$ -Kontakte ( $d = 3.333$  Å;  $WBI = 0.056$ ;  $\rho = 1.39 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$ ) verbunden, die nicht nur S, sondern auch die negativ geladenen C-Atome ( $d = 2.664$  Å) unter die Summe der Van der Waalsradien ( $3.60$  und  $3.40$  Å für SS bzw. CC) drücken. Zusätzlich wird das durch die Position der entsprechenden bond critical points (BCP) belegt (Abbildung 20c). Dies führt zu einem leicht spitzen C-S-C-Winkel ( $98.4^\circ$ ; vergl. mit dem berechneten Gleichgewichtsbindungswinkel von  $99.7^\circ$  für  $Me_2S$  auf gleichem Level) und einer leichten Pyramidalisierung an den  $C^2$ -Atomen des Rings ( $\sum C = 350.6^\circ$ ). Ein zusätzlicher BCP befindet sich zwischen den beiden distalen C=C-Bindungen (Abbildung 20c).



**Abbildung 20:** Berechnete (B3LYP/def2-TZVPP) Kohn-Sham Isoflächen ( $0.05$  au) für HOMO-1 (a) und HOMO (b), sowie BCPs (kleine grüne Sphären) und Bindungspfade (c) für **16**.

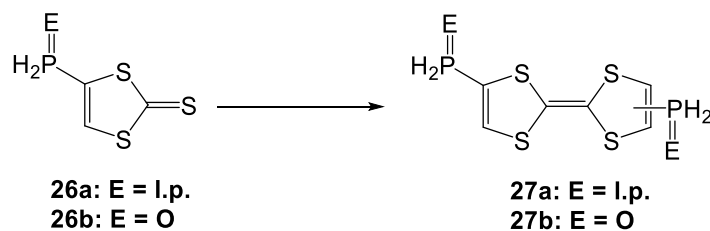
Weitere Reaktion ausgehend von **17** erfolgt durch eine Ringöffnungsreaktion mit sehr geringer Barriere zu dem etwas weniger stabilen zwitterionischen Isomer **18**, dessen Stabilität wie in **13** aus der Bildung eines aromatischen 1,3-Ditholiumrings resultiert (Schema 20). Im Gegensatz zur Entschwefelung von **LII** verläuft der Prozess in **18** über den normalen nukleophilen P-zu-S-Angriff mit planaren S- und tetraedrischen P-Geometrien im ÜZ.<sup>[59]</sup> Entsprechend der relativen Ausrichtung beider Dithiolenringe liegt Dispirothiiran **17** auch als

etwas stabileres ( $\Delta\Delta G^\ddagger = 0.3$  kcal / mol) In-Out-Isomer vor (in Schema 20 ist das Out-Out-Isomer dargestellt). Wie bereits für das nicht funktionalisierte Thiiran berichtet,<sup>[59]</sup> verläuft der alternative Angriff des P-Reagens auf das Thiiran-C-Atom von **18** durch eine höhere Barriere, wodurch Thiabetain **19** entsteht. Das letztere kann sich um die CC-Bindung drehen und zu 1,2-Thiaphosphetan **15** führen oder auf günstigerem Weg in Phosphoran **14** und 1,3-Dithiol-2-thion **LII** gespalten werden. Um die Möglichkeit der Bildung von 1,3,2-Dithiophospholan-Zwischenprodukten zu untersuchen, wie sie in früheren mechanistischen Vorschlägen beschrieben wurde,<sup>[61,63]</sup> wurde die Reaktion von Dithiolium-thiolat **18** mit Trimethylthiophosphat untersucht. Alle Reaktionen scheinen Intermediate und (vermutlich) ÜZ mit höherer Energie zu umfassen. Der Angriff des P-Sulfid-S-Atoms an das Thiiran-C-Atom liefert das S $\cdots$ S-verbrückte Betain **24** ( $dS\cdots S = 2.904$  Å; WBI = 0.105;  $\rho = 2.86 \cdot 10^{-2}$  e/ $a_0^3$ ) welches zu Dispiro-1,3,2-dispiro-dithiophospholan **21** führen kann. Dieses wiederum kann durch konzertierte Insertion der P=S-Einheit in die Thiiran-CS-Bindung gebildet werden. Die Spaltung der CS-Bindung in **21** führt zu dem sehr instabilen Dithioliumbetain **22**, welches auch TTF in einer Eliminierung mit niedriger Aktivierungsenergie liefern kann, indem die oxidierte Spezies (MeO)<sub>2</sub>P(S)-SOMe **23** durch konzertierte P-zu-S-Methoxygruppenwanderung eliminiert und die CS-Bindung gespalten wird. Der andere Pfad niedriger Energie, in welchem **18** mit Trimethylthiophosphat reagiert, erbringt das S $\cdots$ S-verbrückte Betain **24** ( $dS\cdots S = 2.904$  Å; WBI = 0.105;  $\rho = 2.86 \cdot 10^{-2}$  e/ $a_0^3$ ), das in einem barrierefreien Prozess in Trimethylphosphit und Dispiro-1,2-ditietane **25** zerfällt, welches das Dimer des Ausgangsmaterial **LII** ist, erzeugt durch eine Kopf-zu-Kopf Cycloaddition der exocyclischen C=S Doppelbindungen.

Die geschwindigkeitsbestimmenden ersten Reaktionsschritte von 1,3-Dithiol-2-thion **LII** mit Trimethylphosphit wurden auch mit substituierten Derivaten untersucht, welche Phosphanyl-P(O)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>-Substituenten (**26a,b** für n = 0,1, Schema 21) tragen. Sowohl die direkte Entschwefelung zu den entsprechenden Carbenen ( $\Delta G^\ddagger = 38.9$  bzw. 38.8 kcal / mol für **26a,b**) als auch die C-Addition, die zu Betaine führt ( $\Delta G^\ddagger = 33.5$  bzw. 34.1 kcal / mol für **26a,b**), sind kinetisch und thermodynamisch leicht gegenüber den unsubstituierten Systemen bevorzugt ( $\Delta G^\ddagger = 39.5$  bzw. 34.4 kcal / mol). Schließlich wird erwartet, dass die Reaktion des phosphanylierten Dithiolthions **26** mit Trimethylphosphit etwas weniger exergonisch ist und das E gegenüber den Z-Bis(diphenylphosphanyl) TTF-Derivaten **28** begünstigt ( $\Delta G = -40.6$  und  $-39.6$  kcal / mol) ist.

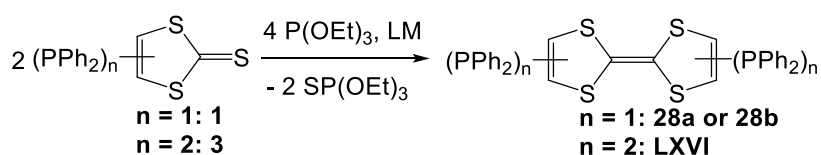
#### 4 Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen

---



**Schema 21:** Kupplung von **26a** bzw. **26b** als Modellsysteme zu den theoretischen Berechnungen.

Die C,C-Kupplungsreaktion ausgehend von 1,3-Dithiol-2-thionen zu entsprechenden TTF-Derivaten unter Verwendung von Triethylphosphit hängt von sehr vielen Reaktionsparametern ab.<sup>[54]</sup> Zu nennen wären Temperatur, Konzentration, chemische Eigenschaften des Phosphans, als auch das Substitutionsmuster und somit elektronischen Eigenschaften des 1,3-Dithiol-2-thions (Schema 22).

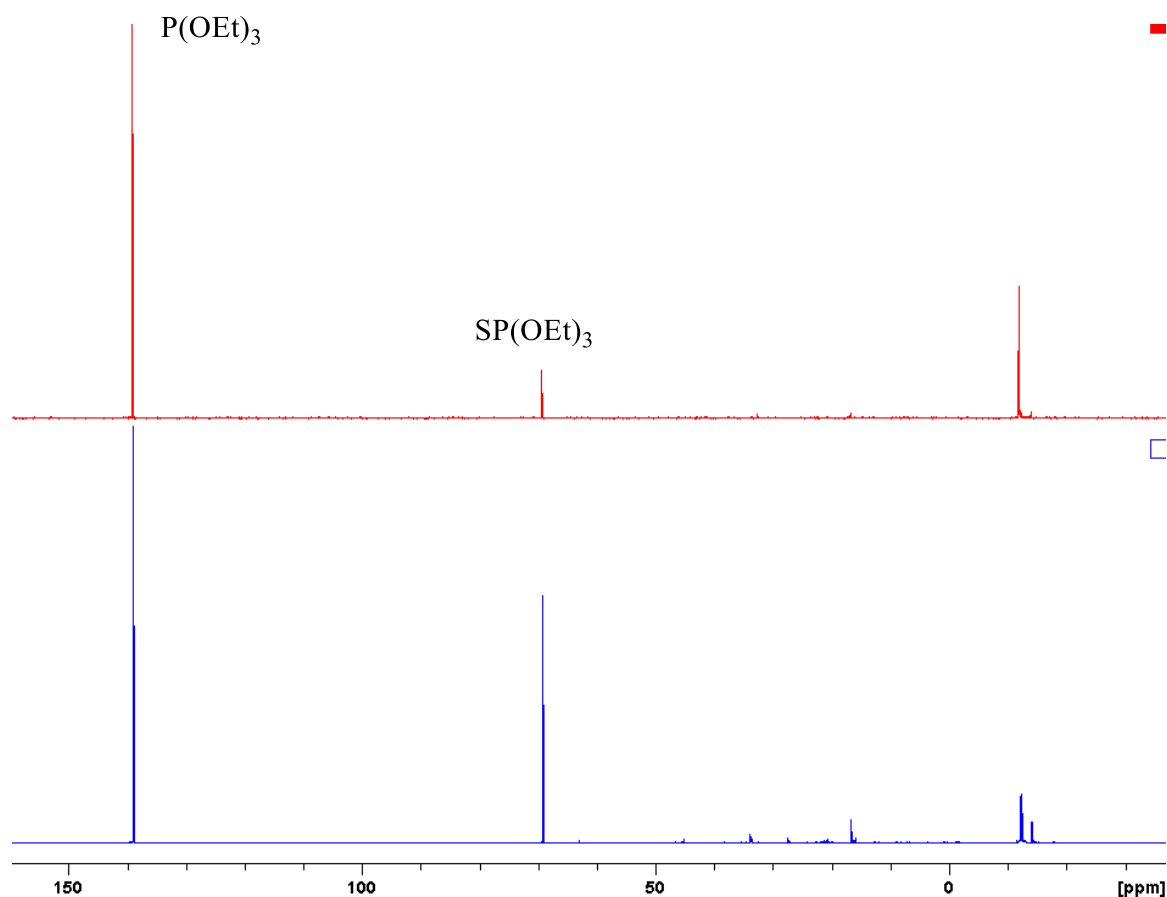


**Schema 22:** C,C-Kupplungsreaktion von rückgratphosphanylierten 1,3-Dithiol-2-thionen unter Verwendung von  $\text{P(OEt)}_3$  (LM = Toluol oder THF).

Im Folgenden wird zunächst die Untersuchungsergebnisse zur Konzentrationsabhängigkeit der C,C-Kupplungsreaktion vorgestellt. Die Erhöhung der Konzentration der Edukte um eine Zehnerpotenz führte zu einer signifikanten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Wurden z.B. 50 mg des Phosphans **1** in 2.0 mL Toluol verwendet, so wurden nach fünf Stunden Erwärmen bei 105 °C 10% des Thiophosphats  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  gebildet. Bei Verwendung von 500 mg des Phosphans **1** wurden unter denselben Bedingungen nach fünf Stunden Erwärmen 37% des Thiophosphats  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  gebildet (Abbildung 21).

#### 4 Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen

---



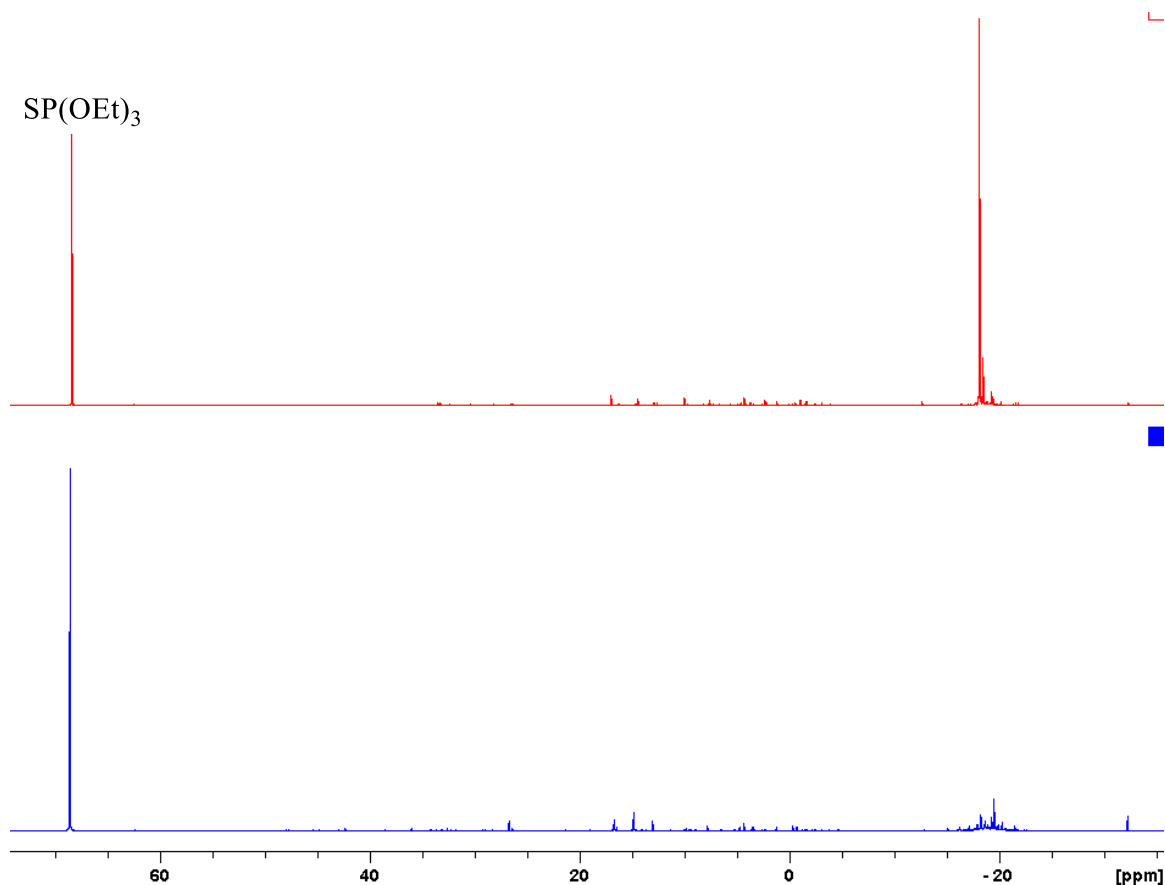
**Abbildung 21:** C,C-Kupplungsreaktion bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen der Edukte; niedrige Konzentration (s. oben) und hohe Konzentration (s. unten).

Es zeigte sich, dass unter den gewählten Bedingungen die C,C-Kupplungsreaktionen unter Verwendung des Phosphans **1** und **3** sehr unselektiv waren, weshalb mildere Bedingungen gewählt wurden. Die Reaktionen nahmen dadurch jedoch mehr Zeit in Anspruch. Nach 13 Tagen Erhitzen in THF bei 60 °C erfolgte eine nahezu vollständige, aber weitaus selektivere Umsetzung des Diphosphans **3** zum tetraphosphanylierten TTF-Derivat **LXVI** (siehe Abbildung 22). Die Verbindung **LXVI** fiel dabei als orangenes Pulver aus. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Reaktionsmischung in THF zeigte das Produkt ein Signal mit 62% Intensität ( $\text{P}(\text{OEt})_3$  und  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  ausgenommen). Diese Verbindung konnte mit einer Ausbeute von 53% in reiner Form isoliert werden.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in Toluol bei 105°C zeigte das Produktsignal eine Intensität von lediglich 9% ( $\text{P}(\text{OEt})_3$  und  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  ausgenommen).

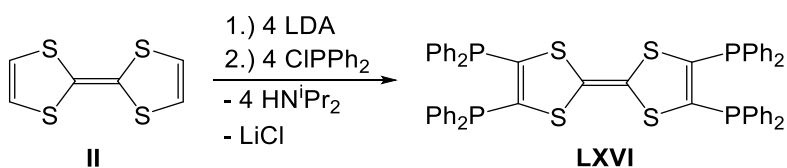


#### 4 Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen



**Abbildung 22:** C,C-Kupplungsreaktion des Phosphans **3** in THF bei 60 °C (oben) und Toluol 105°C (s. unten).

Eine alternative Darstellung des tetrakis(diphenylphosphanyl)-substituierten Tetrathiafulvalens **LXVI** ist in der Literatur beschrieben. Hierbei wurde von dem TTF-Derivat **II** ausgegangen, welches vierfach deprotoniert wurde und anschließend in einer Salzkondensationsreaktion mit vier Äquivalenten  $\text{ClPPh}_2$  umgesetzt und Verbindung **LXVI** mit 53% Ausbeute isoliert wurde (Schema 23).<sup>[10]</sup>



**Schema 23:** Darstellung des tetrakis(diphenylphosphanyl)-substituierten Tetrathiafulvalens **LXVI** nach Fourmigué *et al.*<sup>[10]</sup>

#### 4 Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen

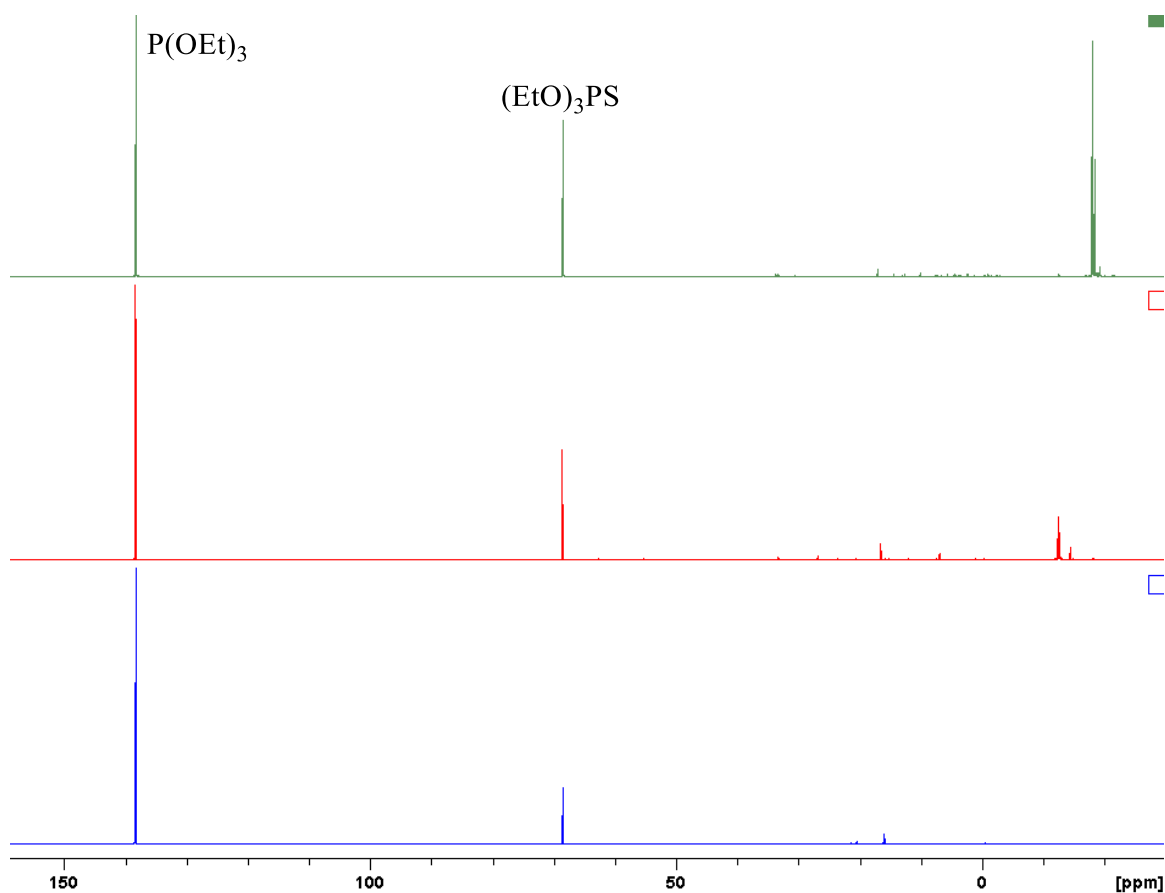
---

Bei der C,C-Kupplungsreaktion unter Verwendung des Phosphans **1** konnte auf diese Weise nur eine leichte Erhöhung der Selektivität erreicht werden (Abbildung 23). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in THF zeigte das Produkt ein Signal mit 35% Intensität ( $\text{P}(\text{OEt})_3$  und  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  bei der Integration ausgenommen). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in Toluol zeigte das Produkt ein Signal mit 27% Intensität ( $\text{P}(\text{OEt})_3$  und  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  bei der Integration ausgenommen). Der Abschluss der jeweiligen Reaktion wurde durch die Abwesenheit des Eduktsignals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt (14 Tage).



**Abbildung 23:** C,C-Kupplungsreaktion des Phosphans **1** in THF bei 60 °C (oben) und Toluol 105°C (unten).

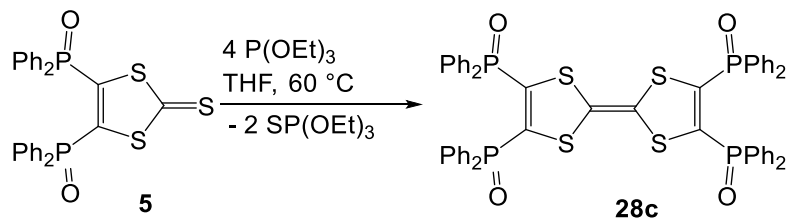
Werden unterschiedlich funktionalisierte 1,3-Dithiol-2-thione zur C,C-Kupplungsreaktion herangezogen, so können, bei gleichen Reaktionsbedingungen, unterschiedliche Reaktivitäten beobachtet werden. Nach 6 Tagen Erwärmen in THF zeigte das unsubstituierte 1,3-Dithiol-2-thion 16% Bildung des Thiophosphats  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  und somit die geringste Reaktivität. Das Phosphan **1** zeigte 28% Bildung des Thiophosphats  $(\text{EtO})_3\text{PS}$ . Das Bisphosphan **3** zeigte nach dieser Zeit 37% Bildung des Thiophosphats  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  und hat somit die höchste Reaktivität (Abbildung 24).



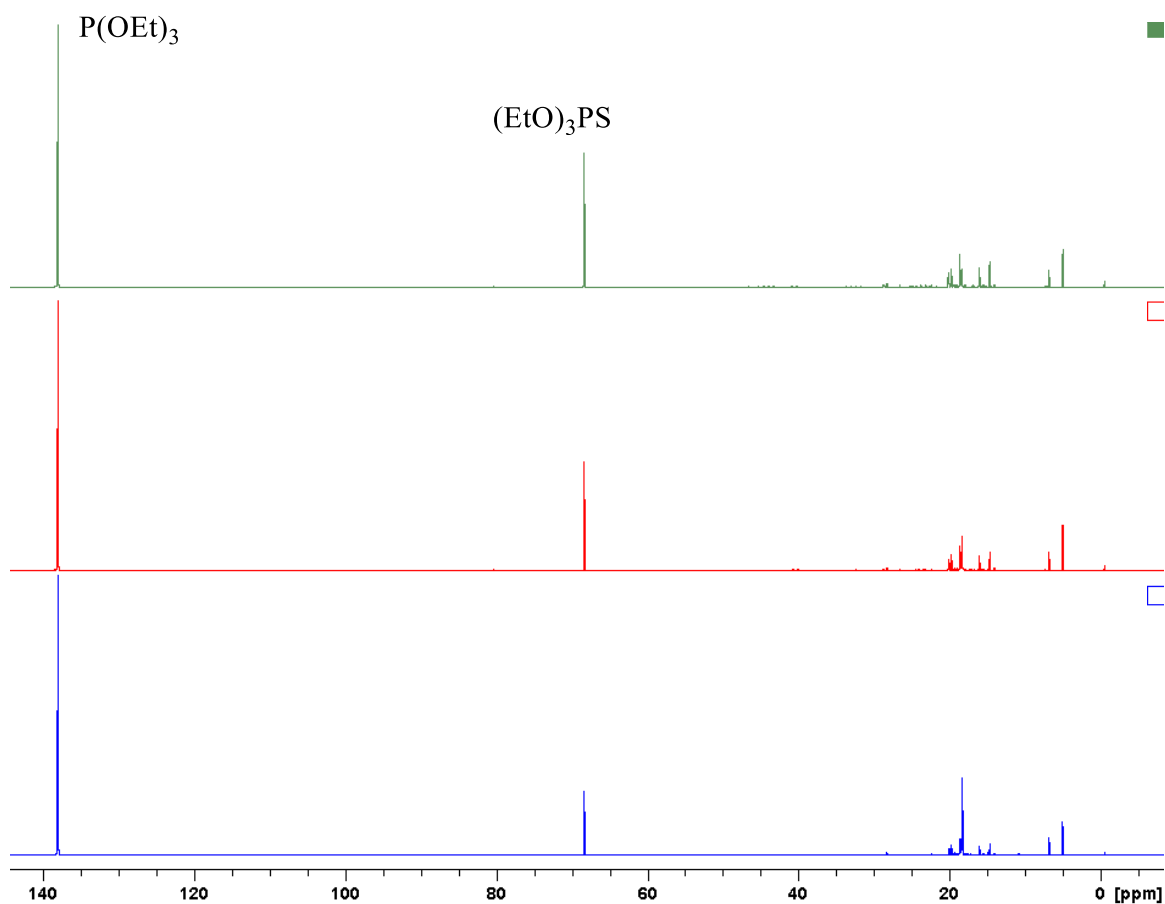
**Abbildung 24:** C,C-Kupplungsreaktionen des unsubstituierten 1,3-Dithiol-2-thions (s. unten), des Phosphan **1** (s. Mitte) und des Diphosphans **3** (s. oben).

Da es möglich war unter den gewählten Reaktionsbedingungen das Bisphosphan **3** selektiv zum TTF-Derivat **LXVI** umzusetzen, wurde untersucht, ob ein korrespondierendes Phosphor(V)-Derivat ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigt. Abbildung 25 zeigt den Reaktionsverlauf der Kupplungsreaktion von Verbindung **5** mit  $\text{P(OEt)}_3$  (Schema 24). Es ist zu erkennen, dass die Reaktion im Gegensatz zum Beispiel des Bisphosphans **3** unselektiv verläuft (s.o.). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei Verwendung des Edukts **5** zeigte das Produkt ein Signal mit lediglich 12% Intensität ( $\text{P(OEt)}_3$  und  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  bei der Integration ausgenommen). Der Endpunkt der Reaktion wurde durch Abwesenheit des Eduktes **5** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum bestimmt (6 Tage).

#### 4 Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen



**Schema 24:** C,C-Kupplungsreaktion der Verbindung **5**.



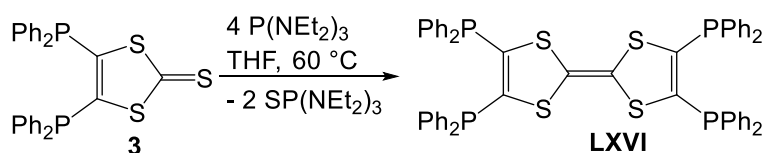
**Abbildung 25:** C,C-Kupplungsreaktion von Verbindung **5** in THF bei 60 °C nach 16h (unten), 40 h (mitte), 57 h (oben).

Wird das Kupplungsreagenz gewechselt, so zeigt sich ebenfalls ein anderes Verhalten in der Reaktion. Bei der Verwendung von P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> als Kupplungsreagenz in der C,C-Kupplungsreaktion von Verbindung **3** zeigte sich eine deutlich schnellere Umsetzung von P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> zum Oxidationsprodukt als im Vergleich bei der Verwendung von P(OEt)<sub>3</sub>, aber auch eine weitaus unselektivere Reaktion zum gewünschten Kupplungsprodukt (Schema 25 und Abbildung 26). Im Falle der Umsetzung mit P(OEt)<sub>3</sub> bildeten sich nach 16 h Erwärmen 8% (EtO)<sub>3</sub>PS. Im

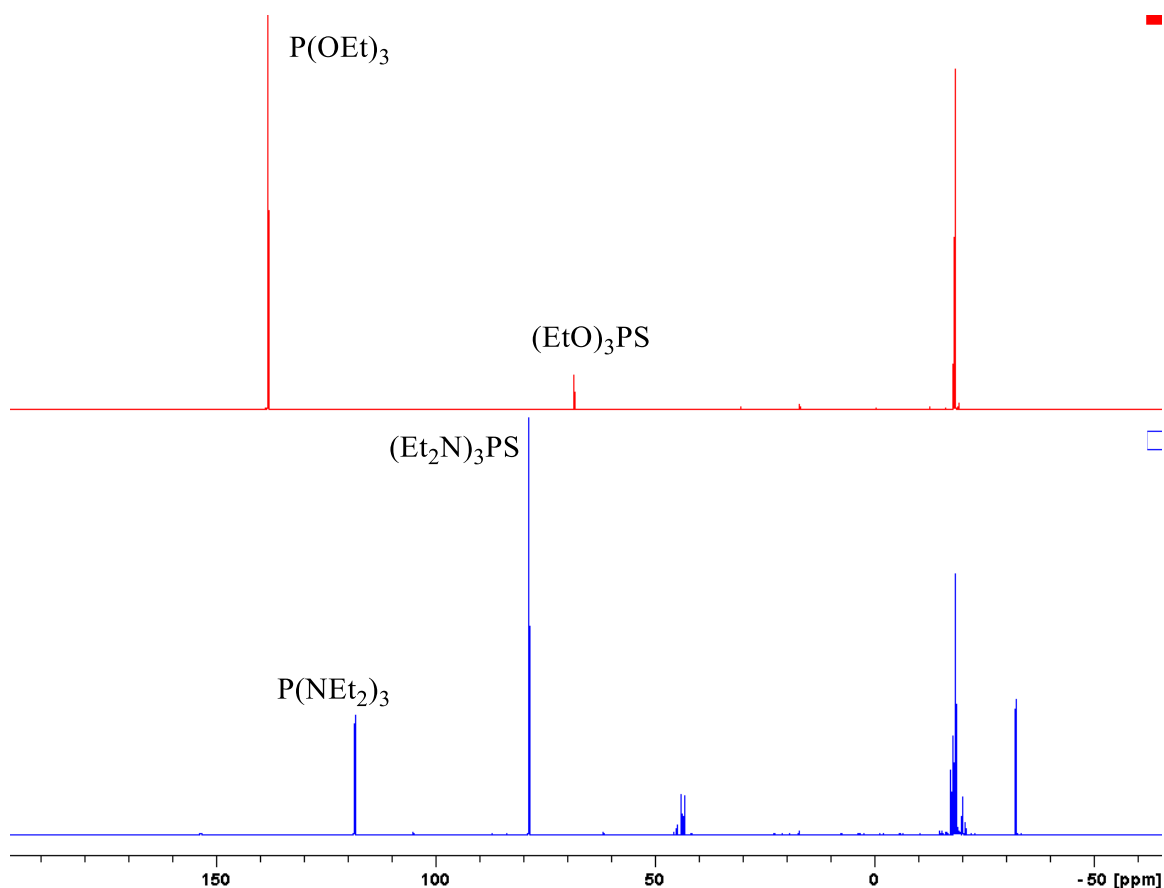
#### 4 Aufbau phosphorfunktionalisierter Derivate des Tetrathiafulvalens durch Kupplungsreaktionen

---

Falle der Umsetzung mit  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  bildeten sich nach 16 h Erwärmen 53%  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PS}$  (es wurde jeweils ein Überschuss an Kupplungsreagenz verwendet). Der Thionschwefel wurde nach dieser Zeit also komplett auf das phosphorhaltige Kupplungsreagenz übertragen. Die Selektivität der Umsetzung von Bisphosphan **3** mit  $\text{P}(\text{OEt})_3$  unter diesen Bedingungen wurde schon oben erwähnt. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei Verwendung von  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  als Kupplungsreagenz zeigte das Produkt ein Signal mit lediglich 32% Intensität ( $\text{P}(\text{OEt})_3$  und  $(\text{EtO})_3\text{PS}$  bei der Integration ausgenommen). Der Endpunkt der Reaktion wurde durch Abwesenheit des Eduktes **3** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt.



**Schema 25:** C,C-Kupplungsreaktion der Verbindung **3** unter Verwendung von  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ .

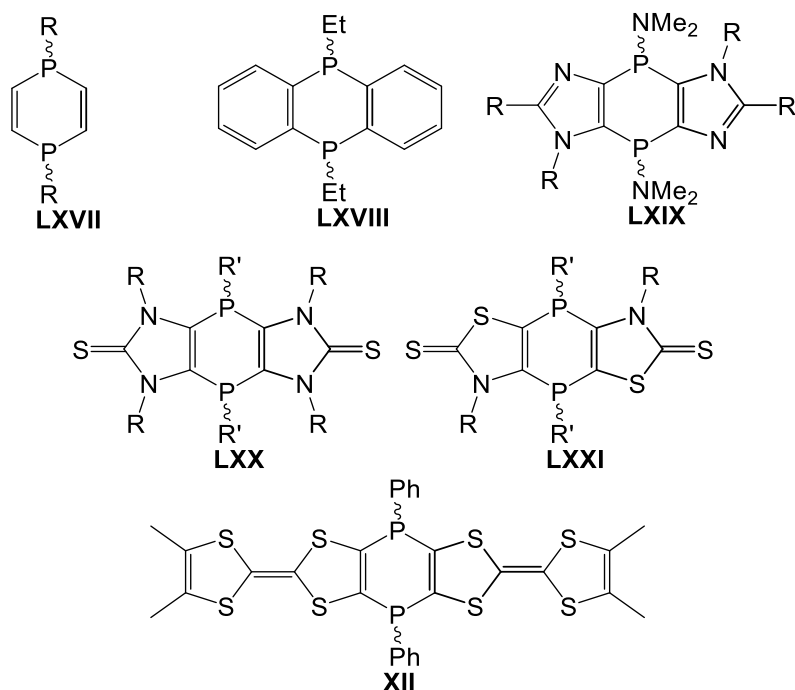


**Abbildung 26:** C,C-Kupplungsreaktionen des Bisphosphans **3** unter Verwendung von  $\text{P}(\text{OEt})_3$  (oben) bzw.  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  (unten) als Kupplungsreagenz unter sonst gleichen Bedingungen.

In diesem Kapitel wurde die  $\text{P}(\text{OEt})_3$ -vermittelte reduktive  $\text{C}^2, \text{C}^2$ -Kupplung von einer Reihe neuartiger phosphorfunktionalisierter 1,3-Dithiol-2-thionen untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die bisphosphanylierte Spezies **3** selektiv zum TTF-Derivat **LXVI** kuppeln ließ. Das Produkt konnte mit moderater Ausbeute isoliert werden. Wurde jedoch die monophosphanylierte Spezies **1** bzw. die bisphosphanylierte Spezies **5** unter den gleichen Bedingungen mit  $\text{P}(\text{OEt})_3$  umgesetzt, so zeigte sich keine selektive Reaktion. Die entsprechenden Produkte konnten jedoch in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Reaktionsmischungen beobachtet werden. Im Falle der Umsetzung von Verbindung **1** konnten das E- und Z-Isomer des Kupplungsproduktes beobachtet werden.

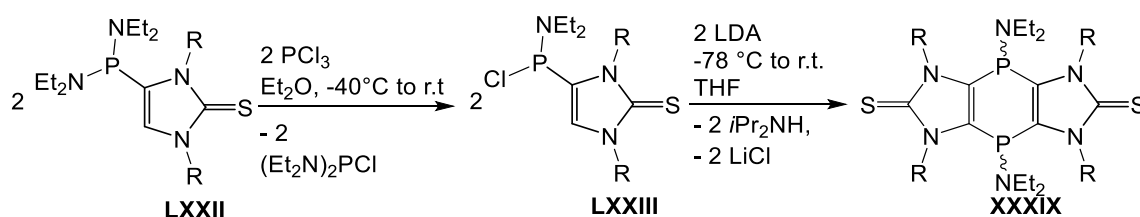
## 5 Darstellung und Reaktivität tricyclischer 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine

Das erste Beispiel eines 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinines (**LXVII**) wurde 1964 von Mann und Mitarbeiter beschrieben und stellt ein tricyclisches System dar (Abbildung 27). Die Synthese erfolgte durch schrittweisen Ringschluss unter Nutzung von Dichloro(organo)phosphanen.<sup>[66]</sup> Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Verbindung, als auch eine selektivere Synthese wurden später von Uchida und Mitarbeiter beschrieben.<sup>[67]</sup> Die erste Stammverbindung **LXVII** des 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinines wurde von Märkl und Mitarbeiter berichtet, hierbei wurden diese Verbindungen durch Umsetzung von Diethinylphosphanen mit primären Phosphanen synthetisiert.<sup>[68]</sup> Tricyclische 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine sind nicht nur ausschließlich auf benzannelierten Systeme begrenzt. Tetrafluorobenzannelierte Systeme und xylenbasierte Systeme sind ebenfalls beschrieben.<sup>[69,70]</sup> Tricyclische Systeme basierend auf Stickstoffheterocyclen sind ebenso existent. Kostyuk und Mitarbeiter beschreiben hierbei ein System basierend auf Imidazolen **LXIX**.<sup>[71]</sup> Kürzlich konnten von Streubel und Mitarbeiter 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **LXX** und **LXXI** basierend auf fünfgliedrige 1,3-Imidazol-2-thione und 1,3-Thiazol-2-thione dargestellt werden.<sup>[37,38]</sup> Ein System **XII** basierend auf einer schwefelreichen fünf-gliedrigen 1,3-Dithioleinheit wurde von Fourmigué und Mitarbeiter beschrieben und dargestellt.<sup>[72]</sup>



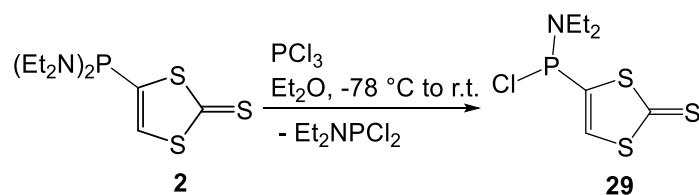
**Abbildung 27:** Literaturbeschriebene 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine.<sup>[66–71,37,38,72]</sup>

Der Aufbau tricyclischer 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine, basierend auf 1,3-Imidazol-2-thion wurde schon in der Literatur beschrieben.<sup>[73,37]</sup> Aus dieser Verbindung konnten später heterocyclische, aromatische 1,4-Diphosphinine dargestellt werden,<sup>[37,38]</sup> wobei die C<sup>4</sup>-Rückgratphosphanylierung des 1,3-Imidazol-2-thions zum Bis(diethylamino)phosphan **LXXII** der Ausgangspunkt war. Letzteres wurde in einer Scrambling-Reaktion zum Diethylamino-dichlorophosphan **LXXIII** umgesetzt und durch nachfolgende vicinale Deprotonierung und Dimerisierung unter Salzeliminierung konnte das 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinin **XXXIX** als Gemisch seiner *cis*-/*trans*-Isomere (ca. 1 : 1) erhalten werden (Schema 26).



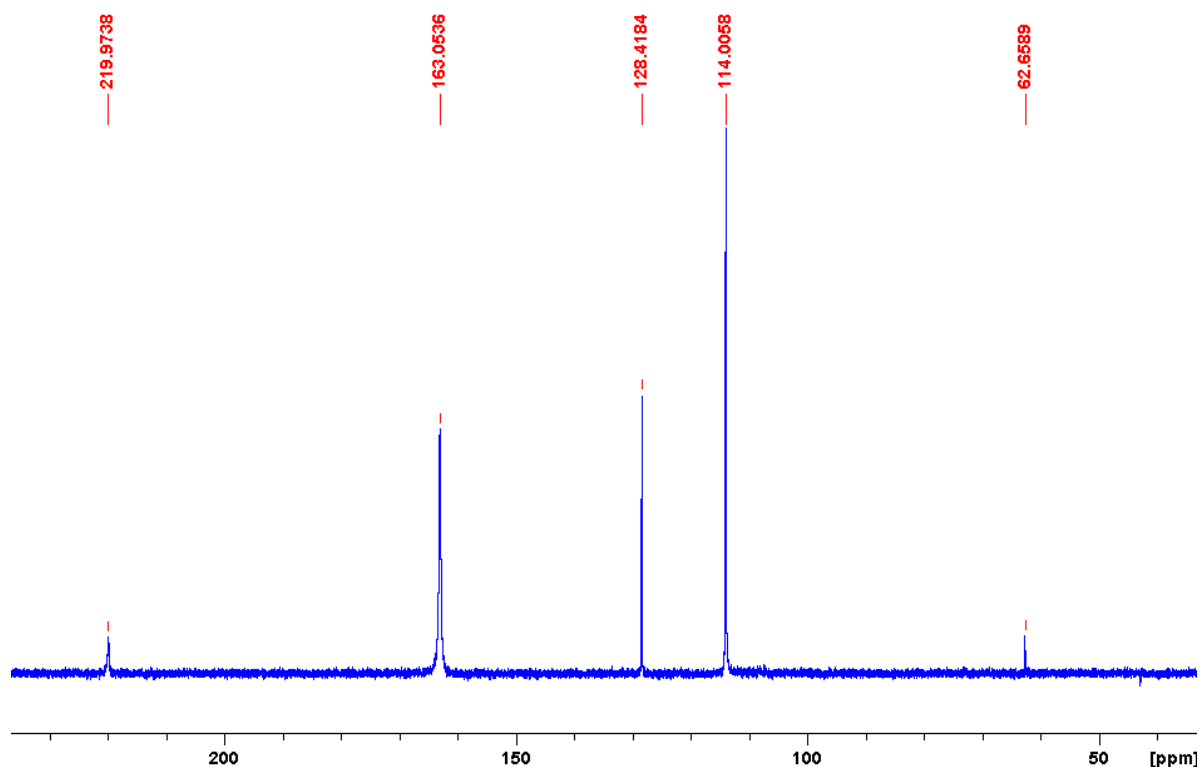
**Schema 26:** Darstellung tricyclischer 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **XXXIX**.<sup>[73,37]</sup>

Um diesem Protokoll folgen zu können, wurde zuerst **29** durch eine Scrambling-Reaktion mit  $\text{PCl}_3$  synthetisiert (Schema 27). Hierbei mussten die Reaktionsbedingungen genau eingestellt werden, um selektiv das monosubstituierte Produkt zu erhalten. Die Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel, Zugabe von  $\text{PCl}_3$  bei  $-80^\circ\text{C}$  und Rühren über 16 Stunden mit sofortiger Aufarbeitung stellten diese Bedingungen dar. Wurde Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet oder wurde zu lang gerührt, entstand das entsprechende Dichlorophosphan als Nebenprodukt (Abbildung 28). Das Dichlorophosphan zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 128.4 ppm und die Zielverbindung **29** ein Signal bei 114.0 ppm. Verbindung **29** konnte nach Entfernen des Lösemittels und Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan rein und in hohen Ausbeuten (80%) erhalten werden.



**Schema 27:** Darstellung von Verbindung **29** durch Scrambling-Reaktion mit  $\text{PCl}_3$ .

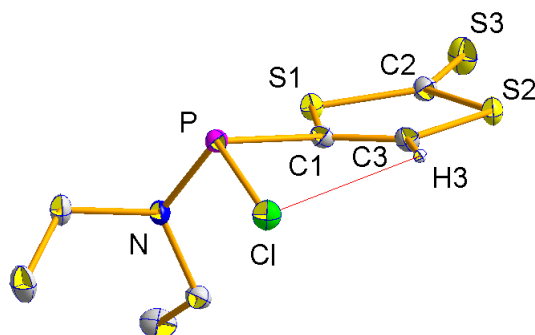




**Abbildung 28:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Umsetzung von **2** mit  $\text{PCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .

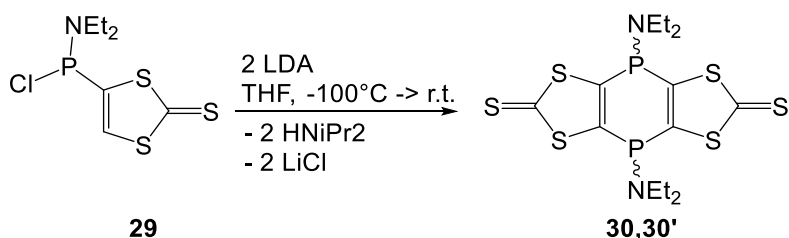
Gelbe Einkristalle der Verbindung **29** konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung der Verbindung in Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden. Verbindung **29** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur der Verbindung **29** zeigt interessante Details. Es zeigt sich ein attraktiver Kontakt zwischen dem Proton am Rückgrat des 1,3-Dithiol-2-thions und dem Chlor der P-Cl-Funktion, was auf eine Wasserstoffbrückenbindung hindeutet.<sup>[74]</sup> Die H-Cl-Distanz in dem Molekül beträgt  $2.7326(1)\text{ \AA}$ . Die Stärke solcher  $\text{CH}\cdots\text{Cl}$  Wasserstoffbrückenbindungen zeigt ein breites Spektrum, welches von relativ stark bis sehr schwach ausgeprägt sein kann. Taylor und Mitarbeiter haben eine Reihe derartiger  $\text{CH}\cdots\text{Cl}$  Wasserstoffbrückenbindungen an verschiedenen Verbindungen untersucht. In dieser Reihe lässt sich diese Bindung als eher mittelstarke Bindung einordnen.<sup>[75]</sup> Nebenbei fällt auf, dass die P-Cl-Bindung in Verbindung **29** ( $2.1283(4)\text{ \AA}$ ) etwas verlängert ist im Vergleich zu „normalen“ kovalenten P-Cl-Bindungen (z.B.  $2.061(1)\text{ \AA}$  in  $(2,4\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PCl}$ ),<sup>[76]</sup> wahrscheinlich aufgrund der Assoziation des Chlors zum Wasserstoff. Dieselben Eigenschaften fallen auch in der vergleichbaren Verbindung **LXXIII** basierend auf dem 1,3-Imidazol-2-thion auf. In dieser Verbindung ist die Wasserstoffbrückenbindung sogar etwas

länger ( $d(\text{H-Cl}) = 2.7557(7) \text{ \AA}$ ) und die P-Cl-Bindung weniger erweitert ( $d(\text{P-Cl}) = 2.1274(9) \text{ \AA}$ ).<sup>[73]</sup> Der Torsionswinkel im Kristall der Verbindung **29** zwischen der Ebene, die von den Atomen C3, C1 und P aufgespannt wird, und der Ebene, die von den Atomen C1, P und Cl aufgespannt wird, beträgt  $27.5^\circ$ .



**Abbildung 29:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung **29** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, bis auf das Rückgrat-H-Atom, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ): S3-C2 1.6474(11), P-C1 1.8293(11), P-N 1.6545(9), P-Cl 2.1283(4), S1-C2-S2 112.50(6).

Nach Umsetzung der Verbindung **29** mit LDA bei  $-100^\circ\text{C}$  konnten die tricyclischen 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **30,30'** als *cis/trans*-Isomerengemisch im Verhältnis 1:1.3 erhalten werden (Schema 28). Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie bei Raumtemperatur und Verwendung von  $\text{SiO}_2$  als stationäre Phase. Als Eluent wurde ein  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrolether-Gemisch verwendet (20/80). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen.

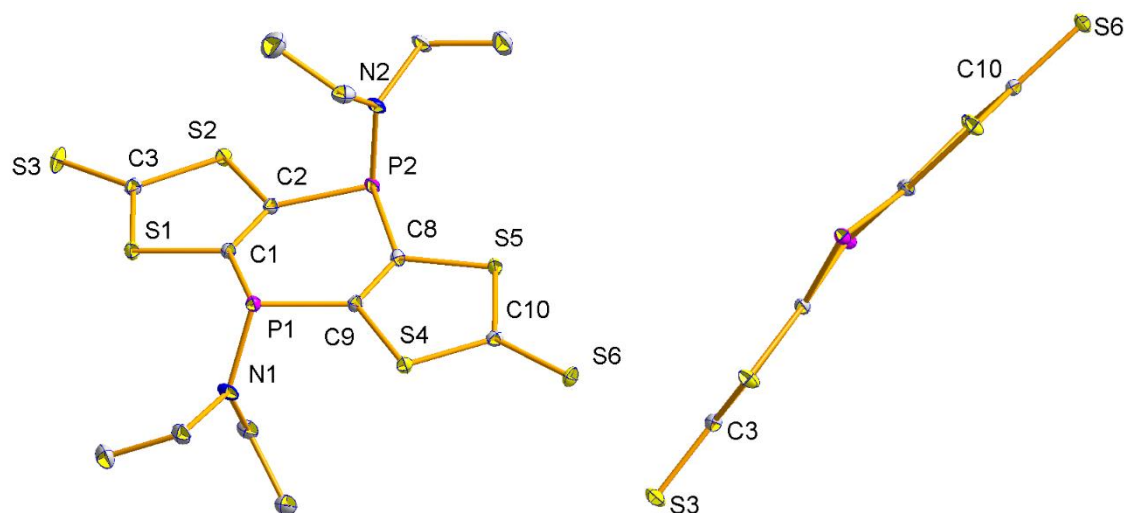


**Schema 28:** Umsetzung von Verbindung **29** zu den *cis/trans*-1,4-Dihydro-1,4-diphosphinen **30,30'**.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung in THF zeigt zwei Signale bei 29.8 ppm bzw. 23.5 ppm. Bei der Darstellung der vergleichbaren Systeme basierend auf dem 1,3-Imidazol-2-thion mit unterschiedlichen Alkylresten am Stickstoffatom zeigten sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischungen ebenfalls jeweils zwei Signale im Verhältnis 1:1 bis 1:1.5, jedoch sind die Signale hochfeldverschoben (0.2 ppm für **XXXIX** (R = *n*-Bu) bis 3.9 ppm für **XXXIX** (R = Me)). Es ist bemerkenswert, dass eine Vergrößerung der Differenz der chemischen Verschiebung zwischen beiden Isomeren ( $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ ) mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes am Stickstoffatom stattfindet. Im Fall der Me-Substitution beträgt diese  $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 0.6$  ppm und im Fall der *n*-Bu-Substitution beträgt diese  $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 3.4$  ppm. Die Differenz im Isomerengemisch der Verbindungen **30,30'**, ohne Alkylsubstitution, beträgt  $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 6.3$  ppm. Das von Fourmigué beschriebene 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinin basierend auf TTF weist innerhalb dieses Isomerengemisches eine Differenz von  $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 4.1$  ppm auf.<sup>[72]</sup> Hier liegt jedoch eine Phenylsubstitution am Phosphor vor. Das EI-Massenspektrum zeigt, neben dem Molekülionenpeak bei  $m/z$  469.9 (55%), weitere Signale für Fragmente erkennbar. Die Abspaltung einer  $\text{NEt}_2$ -Gruppe führt zum Fragmention  $m/z$  398.8 (15%), und die Abspaltung von zwei  $\text{NEt}_2$ -Gruppen zum Signal  $m/z$  325.7 (15%) und kann somit dem Kation des 1,4-Diphosphinins **43** zugeordnet werden. Der Basispeak mit  $m/z$  72.0 kann dem  $\text{Et}_2\text{N}$ -Kation zugeordnet werden.

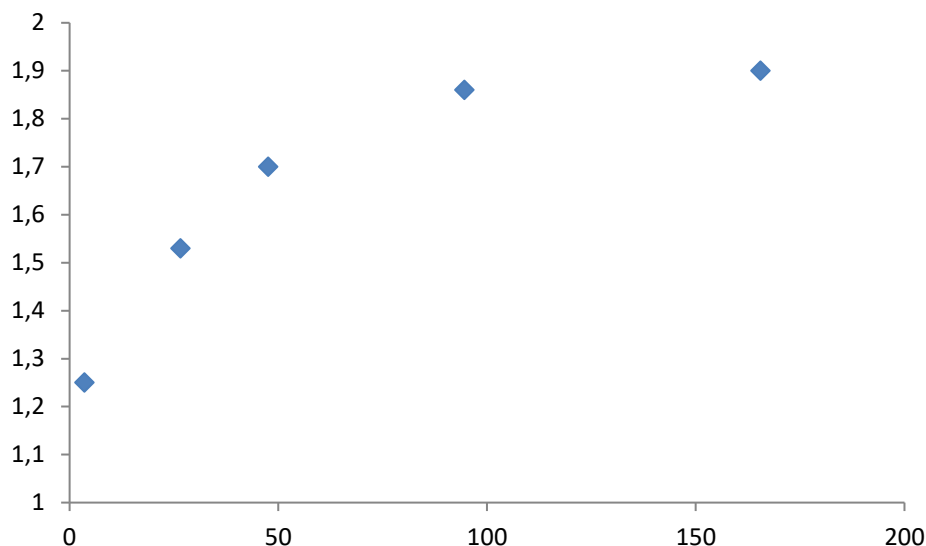
In den verschiedenen, tricyclischen auf dem 1,3-Imidazol-2-thion-basierten Verbindungen zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Löslichkeit vom Substituenten am Stickstoffatom. So wurde beschrieben, dass das *N*-Me-Derivat eine geringe Löslichkeit in verschiedenen organischen Standardlösungsmittel zeigt, das *N*-Et-Derivat in polaren Lösungsmittel, wie THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , löslich ist und durch Einführung von *n*-Bu-Gruppen die Löslichkeit derart gesteigert werden kann, dass sogar Löslichkeit in sehr unpolaren Lösungsmittel wie *n*-Pentan auftritt. Die Verbindungen **30,30'**, ohne jegliche Substitution durch Alkylgruppen, lösen sich in polaren Lösungsmittel, wie THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , vollständig und auch wenig in *n*-Pentan. Verbindungen **30,30'** lösen sich auch vollständig in Toluol. Gelbe Einkristalle der Verbindungen **30,30'** konnten aus einer gesättigten Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei 8 °C erhalten werden. Die Röntgenkristall-strukturanalyse zeigt, dass hierbei das *trans*-Isomer auskristallisiert ist. Verbindung *trans*-**30** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit 2 Molekülen pro Elementarzelle. Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse zeigt ein nahezu planares, tricyclisches System. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch eine leichte bootförmige Konformation des mittleren Ringes mit einer Faltung entlang der P-P-Achse von 18.7 °. Bindungslängen und -winkel sind

vergleichbar mit einer vergleichbaren Verbindung basierend auf 1,3-Imidazol-2-thion und weichen kaum von diesen ab. Die Winkelsumme um das Phosphoratom P1 beträgt  $304.89^\circ$  und um das Phosphoratom P2  $303.49^\circ$ .



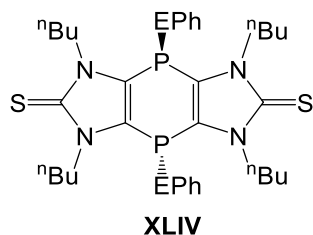
**Abbildung 30:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung *trans*-**30** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ( $^\circ$ ): P1-N1 1.6660(12), P1-C1 1.8318(14), C1-C2 1.3529(19), C3-S3 1.6435(14), C10-S6 1.6443(13), C9-P1-C1 97.20(6), C1-P1-N1 103.75(6).

Wie schon eingangs erwähnt, bildet sich unter den Reaktionsbedingungen ein Isomerengemisch der tricyclischen Verbindungen **30,30'** im Verhältnis 1:1.3. Da im *cis*-Isomer beide funktionellen Gruppen am Sechsring in einem Halbraum gegenüberstehen und so repulsive Kräfte auftreten, ist anzunehmen, dass dieses Isomer das thermodynamische instabilere gegenüber dem *trans*-Isomer ist. Um das thermische Verhalten dieses Isomerengemisches auf eine mögliche Inversion am Phosphor hin zu untersuchen, d.h. ob das thermodynamisch instabilere *cis*-Isomer in das stabilere *trans*-Isomer überführt werden kann, wurden die Verbindungen **30,30'** mehrere Tage in Toluol bei  $105^\circ\text{C}$  erhitzt. Es wurde tatsächlich beobachtet, dass die Intensität des tieffeldverschobenen Signals bei 29.3 ppm (**30**) im Vergleich zum zweiten Signal bei 23.4 ppm (**30'**) steigt. In Abbildung 31 ist der zeitliche Verlauf des Isomerenverhältnisses in Abhängigkeit der Zeit gezeigt.



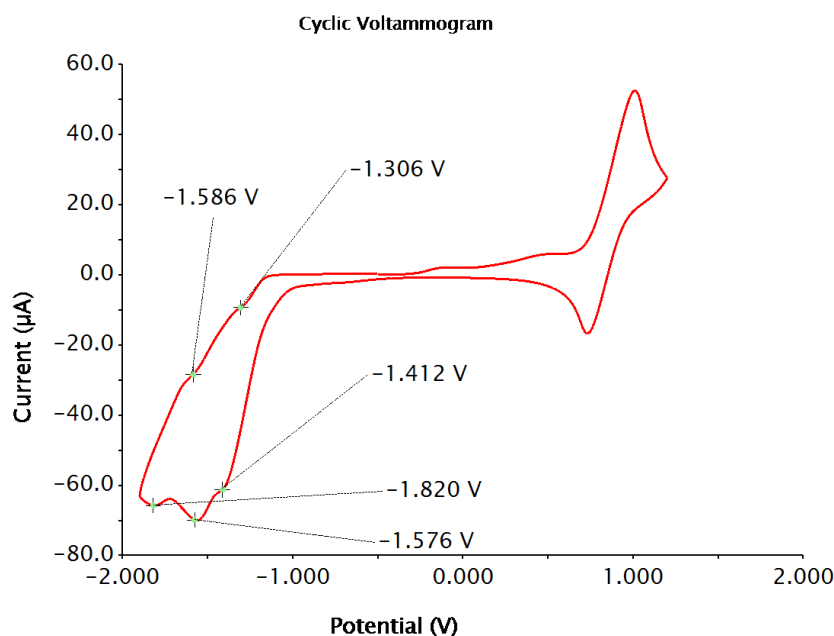
**Abbildung 31:** Änderung des Verhältnisses der relativen Intensitäten der Signale von **30** zu **30'** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum in Abhängigkeit der Zeit (in Stunden) bei Erwärmen in Toluol bei 105 °C.

Es ist zu erkennen, dass das Isomerenverhältnis sich zunächst schnell ändert und dann sich scheinbar asymptotisch einem konstanten Wert nähert (ca. 1:1.9). Aus diesen Befunden kann man schlussfolgern, dass dem tieffeldverschobenen Signal bei 29.3 ppm das *trans*-Isomer zugewiesen werden kann. Ein ähnliches thermisches Verhalten wurde auch von Fourmigué und Mitarbeiter anhand der Verbindung **XII** beschrieben. So fiel auf, dass bei Erwärmen auf 70 °C in THF oder Toluol eine Fraktion von reinem *cis*-**XII** sich langsam *trans*-**XII** bildet.<sup>[13]</sup> Eine weitere relevante Beobachtung wurde von Streubel und Mitarbeitern beschrieben, d.h. die Bildung der Verbindung **XLIV** führte ausschließlich zu dem *trans*-Isomeren. Die theoretische Berechnung der Bildungsreaktion zeigte, dass die konzertierte  $[4\pi+2\sigma]$ -artige Cycloaddition kinetisch begünstigt ist und so zunächst das *cis*-Isomer gebildet wird. Dieses wandelt sich jedoch thermisch vollständig in das *trans*-Isomer um.<sup>[39]</sup>



**Abbildung 32:** Strukturformel des bekannten *trans*-1,4-Dihydro-1,4-diphosphinins **XLIV**.<sup>[39]</sup>

An dem Isomerengemisch der Verbindungen **30,30'** wurden cyclovoltammetrische Studien durchgeführt. Diese erfolgten an THF-Lösungen mit  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  als Elektrolyt und Pt als Arbeitselektroden. In Abbildung 33 ist das Cyclovoltammogramm der Verbindungen **30,30'** dargestellt. Zu sehen ist, dass erst bei sehr negativen Potentialen elektrochemische Vorgänge zu beobachten sind. Die Vorgänge bei -1.4 V, -1.6 V und -1.8 V sind elektrochemisch nicht reversibel, jedoch sind Umkehrsignale bei -1.6 V und -1.3 V zu beobachten. Bis das Lösungsmittellimit erreicht ist, sind außerdem noch flache und breite Oxidationssignale zu erkennen mit Peaks bei -0.1 V und 0.6 V; diese zeigen ebenso keine Reversibilität. Bei den Signalen bei 1.0 V bzw. 0.7 V handelt es sich um die Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale der Referenzsubstanz Ferrocen.



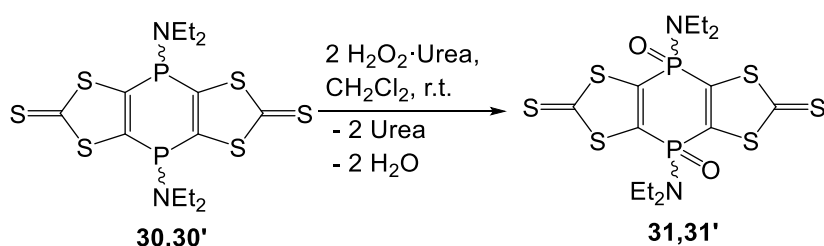
**Abbildung 33:** Cyclovoltammogramm einer Lösung eines 1.3:1-Gemisches der Verbindungen **30,30'** (2.0 mM in 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{THF}$ ) und Ferrocen (2.0 mM) bei 50 mV/s. Die nominalen Potentiale gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  wurden gegen  $\text{Fc}^{+/0} = 0.9$  V kalibriert.

### 5.1 Oxidationsreaktionen an tricyclischen 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen

Die Reaktivität von 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen ist bisher noch relativ wenig erforscht und der Schwerpunkt lag dabei besonders auf Oxidations- bzw. Koordinationsuntersuchungen der Phosphorzentren. Kürzlich berichteten Streubel und Mitarbeiter über Darstellung von tricyclischen 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen basierend auf 1,3-Imidazol-2-thion bzw. 1,3-

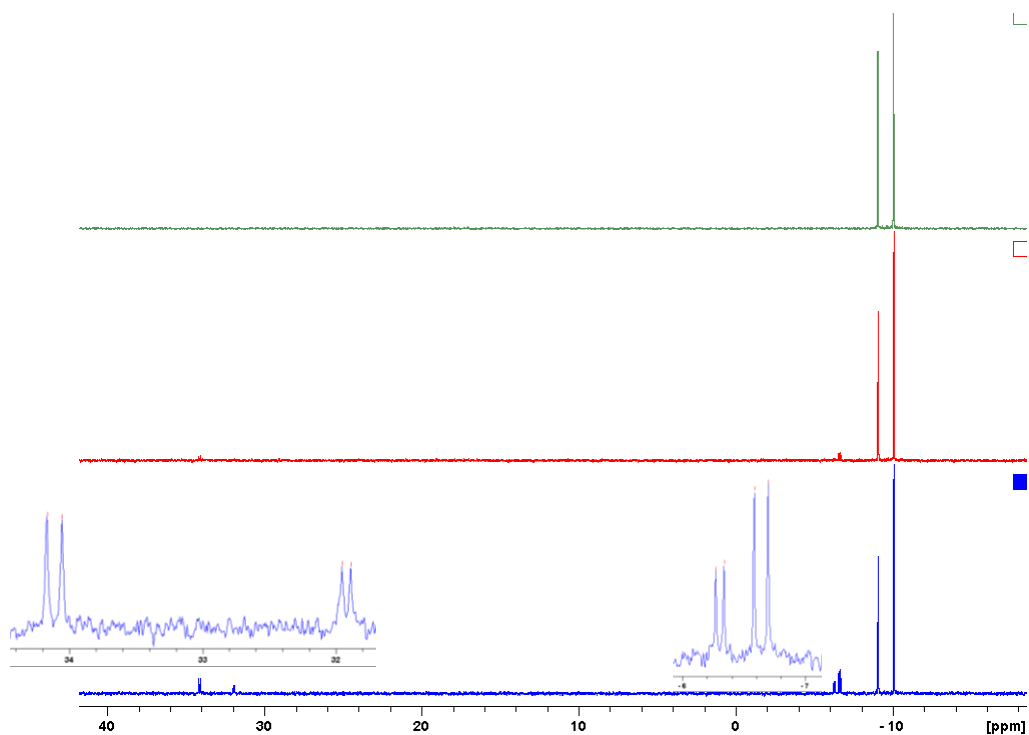
Thiazol-2-thion, also zwei nah verwandte Systeme. Die daraus resultierenden 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine zeigen sehr ähnliche chemische Eigenschaften. Beide fünfgliedrige heterocyclische Thione unterscheiden sich im wesentlichen um die Anzahl der Schwefelatome und der etwas geringeren Modifizierbarkeit mittels N-Substituenten. Wie im letzten Kapitel beschrieben wurde, ergab sich nun die Möglichkeit, das 1,3-Dithiol-2-thion-basierte System der Verbindungen **30,30'** zu untersuchen, und so Unterschiede und aber auch Gemeinsamkeiten zu den oben genannten aufzufinden.

Um die Reaktivität der 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **30,30'** gegenüber Oxidation zu untersuchen, wurde zunächst ein Verfahren angewendet, die die auch oxidationsempfindliche C=S-Funktion unberührt lassen, d.h. es wurde eine Umsetzung mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt gewählt (Schema 29). Werden Verbindungen **30,30'** (Intensitätsverhältnis der Isomere im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: 1.3:1) mit zwei Äquivalenten Wasserstoff-peroxid-Harnstoff-Addukt bei Raumtemperatur umgesetzt, so zeigte sich nach drei Stunden Rühren folgende Situation im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 34).

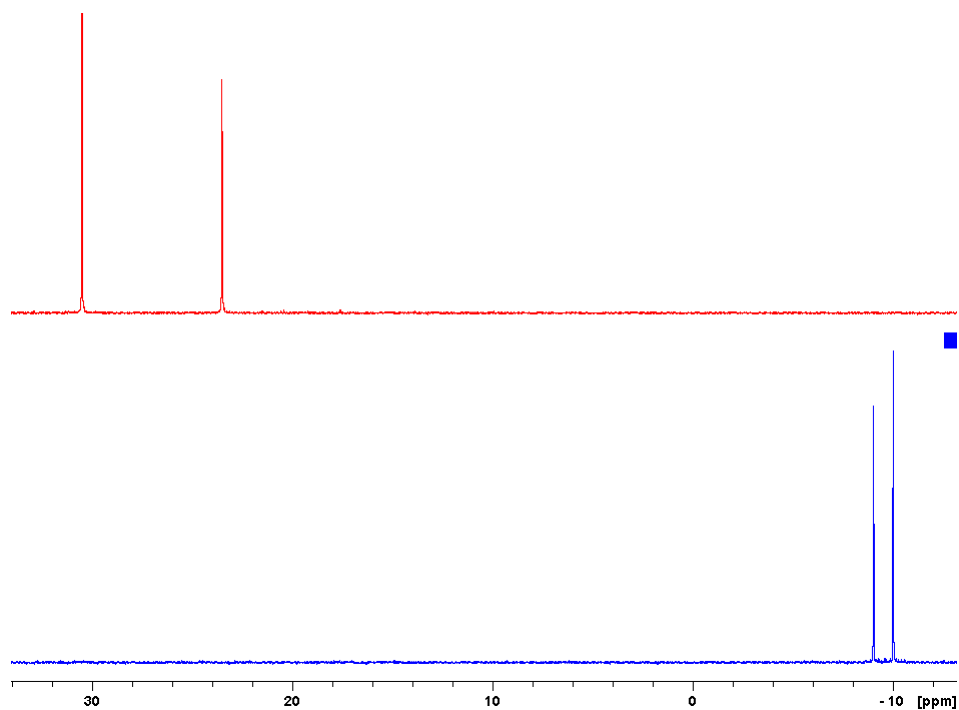


**Schema 29:** Selektive Oxidation der Verbindungen **30,30'**.

Neben zwei Hauptsignalen bei -9.1 ppm und -10.1 ppm (1:1.7), zeigten sich zwei AB-Spin-Systeme (zus. 29%) bei 34.1/-6.6 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 13.8$  Hz) und 31.9/-6.3 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 8.0$  Hz). Nach ca. 15 stündigem Rühren verschwanden diese Signale, sodass nur die zwei Hauptsignale übrigblieben. Auch das Intensitätsverhältnis beider Isomere endete bei 1:1.2. Aufgrund dieses Sachverhalts und der Nähe der Signale zu dem Edukt bzw. Produkt kann darauf geschlossen werden, dass diese AB-Spin-Systeme durch monooxydierte Spezies erzeugt wurden. Die Produkte **31,31'** (1:1.4) konnten nach Filtration des ausgefallenen Harnstoffs und Waschen des Rückstandes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  rein erhalten werden. Der Endzustand ergab keine Änderung des Isomerenverhältnisses (1.3:1), jedoch änderte sich die Lage der Signale mit höherer Intensität bzw. geringerer Intensität im Spektrum (Abbildung 35).



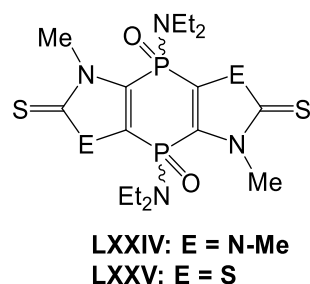
**Abbildung 34:** Oxidation der Verbindungen **30,30'** mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt nach 3 h (unten), 5 h (mitte) und 16 h Rühren bei Raumtemperatur.



**Abbildung 35:** Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Verbindungen **30,30'** und **31,31'** ( $\text{CDCl}_3$ ).

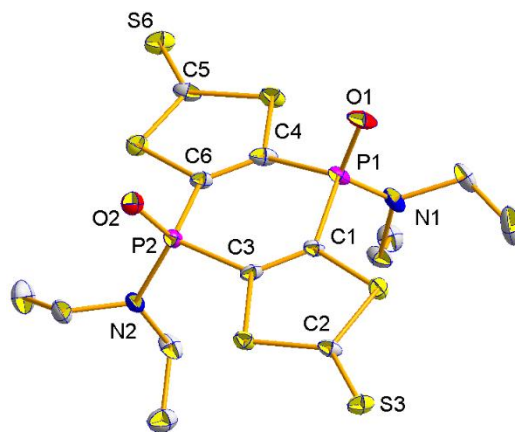


Bemerkenswert ist hier auch die Änderung der Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  beider isomerer Verbindungen. Diese beträgt für das Gemisch der Verbindungen **31,31'** nur noch  $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 1.0$  ppm, statt  $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 6.3$  ppm für das Gemisch der Verbindungen **30,30'**. Nach abschließender P-Oxidation erhöhte sich die  $^3J_{\text{PH}}$  Kopplungskonstante der Methylenprotonen der  $\text{NEt}_2$ -Gruppe auf 6.3 Hz bzw. 6.2 Hz, sodass eine Auswertung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums möglich wurde. Eine Verschiebung der Signale nach P-Oxidation konnte auch im Fall der vergleichbaren Verbindung **LXXIV** basierend auf dem 1,3-Imidazol-2-thion beobachtet werden. Hier zeigte sich jedoch ein gegensätzlicher Trend. Waren die Signale der P(III)-Ausgangsverbindungen von Verbindungen **30,30'** tieffeldverschoben im Vergleich zu **XXXIX**, so sind die Signale der P(V)-Verbindungen **31,31'** hochfeldverschoben (-9.1/-10.1 ppm in **31,31'**, -4.3/-5.1 ppm in **LXXIV**).<sup>[77]</sup> Die ermittelten Werte sind ebenso etwas hochfeldverschoben gegenüber Verbindung **LXXV** (-4.2 ppm bzw. -3.3 ppm).<sup>[53]</sup>



**Abbildung 36:** Literaturbekannte P,P'-oxide von 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen.<sup>[77,53]</sup>

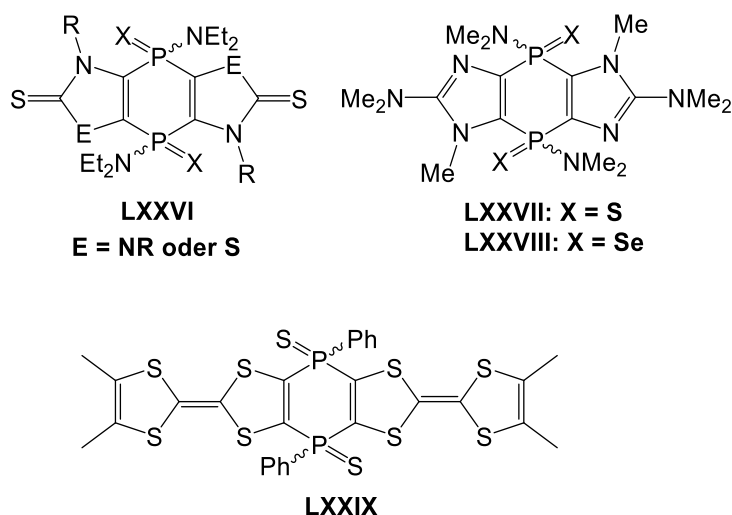
Gelbe Einkristalle des *cis*-Isomers der Verbindungen **31,31'** konnten durch langsames Diffundieren einer mit *n*-Pentan überschichteten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Verbindung **cis-31** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Wie im Fall der Struktur von *trans-30* zeigt sich auch hier eine leicht bootförmige Konformation des mittleren Sechsrings mit einer Faltung entlang der P-P-Achse von  $17.1^\circ$ .



**Abbildung 37:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung **cis-31** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel(°): P1-O1 1.475(4), P1-N1 1.611(5), P1-C1 1.815(5), C1-C3 1.348(7), C5-S6 1.627(5), C2-S3 1.634(5), C4-P1-C1 102.5(2), C1-P1-N1 108.4(2).

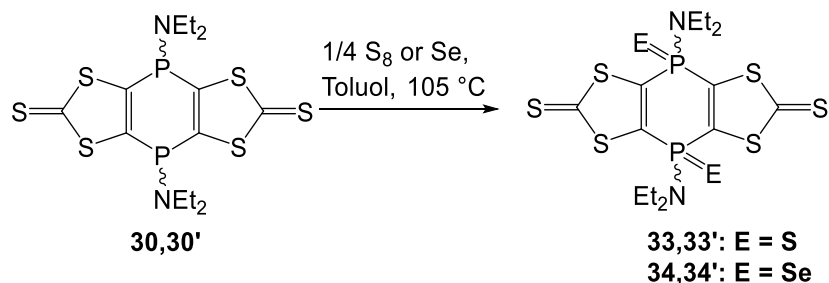
## 5.2 Oxidation der Phosphorzentren durch Schwefel oder Selen

Über eine Oxidation von 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen mittels Schwefel oder Selen ist in der Literatur bisher relativ wenig beschrieben. So berichten z.B. Danila und Mitarbeiter über ein TTF-basiertes 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinin, welches durch Schwefel oxidiert wurde.<sup>[13]</sup> Huryeva und Mitarbeiter berichten über ein imidazolbasiertes 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinin, welches sowohl durch Schwefel als auch durch Selen oxidiert wurde.<sup>[71]</sup> Auch von auf 1,3-imidazol-2-thion- und 1,3-thiazol-2-thionbasierten 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen konnten durch Schwefel und Selen oxidierte Spezies **LXXVI** erhalten werden.



**Abbildung 38:** Literaturbekannte P,P'-disulfide und P,P'-diselenide von 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen.

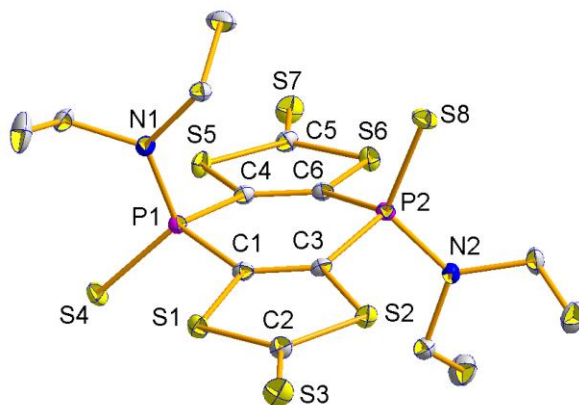
Da das Phosphorzentrum, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, erfolgreich oxidiert werden konnte, wurde versucht, diese Reihe durch den Einbau schwerer Homologe der Chalkogene zu erweitern, wobei sich an bekannter Literatur orientiert wurde.<sup>[77]</sup> Ein 1.3:1-Verbindungsgemisch **30,30'** wurde zusammen mit 2.2 Äquivalenten Schwefel oder Selen in Toluol bei 105 °C erhitzt (Schema 30). Eine Reaktionskontrolle zeigte, nach drei Tagen Erhitzen, zwei Hauptsignale bei 16.4 ppm und 15.9 ppm (2.2:1), daneben AB-Spin-System bei 20.5 ppm bzw. 16.8 ppm ( $^3J_{PP} = 27$  Hz), welches auch nach Erhitzen über 7 Tage nicht vollständig verschwand, jedoch verringerte sich der relative Anteil.



**Schema 30:** Oxidation der Verbindungen **30,30'** mit Schwefel bzw. Selen.

Bemerkenswert war, dass nach dem Abschluss der Reaktion sich das Isomerenverhältnis (6.6:1) sich stark im Vergleich zum Eduktgemisch **30,30'** (1.3:1.0) geändert hatte. Das ist insofern interessant, als da durch (einfaches) Erhitzen des Eduktgemisches **30,30'** unter

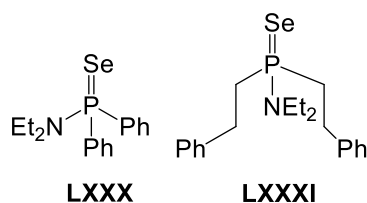
denselben Bedingungen nur ein Maximalwert von rund 1.9:1.0 erreicht wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, Reinigung durch Säulenchromatographie und Waschen mit Et<sub>2</sub>O konnten die Produkte im Verhältnis (11.0:1.0) rein, aber nur in moderater Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Die Verbindungen **33,33'** zeigen im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum in CDCl<sub>3</sub> zwei Signale bei 16.9 ppm und 16.5 ppm, die Differenz der chemischen Verschiebungen beider Isomere Δδ(<sup>31</sup>P) beträgt hier nur noch 0.4 ppm. Vergleicht man die chemische Verschiebung dieser Verbindungen mit der Literatur, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung (19.7 ppm bzw. 20.3 ppm für **LXXVI**(R = Me), 22.4 ppm bzw. 23.3 ppm für **LXXVI**(R = Me)).<sup>[77,53]</sup> Die verwandte, imidazolbasierte Verbindung **LXXVII** zeigt ein Signal bei 31.9 ppm.<sup>[71]</sup> Gelbe Einkristalle der Verbindungen **33,33'** konnten aus einer Lösung in CDCl<sub>3</sub> durch Überschichten mit *n*-Pentan und langsamen Diffundieren erhalten werden. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte, dass hierbei das *trans*-Isomer auskristallisiert ist (Abbildung 39). Verbindung *trans*-**33** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Wie in Verbindung *trans*-**30** zeigt sich auch hier eine leicht bootförmige Konformation des mittleren Sechsrings mit einer Faltung entlang der P-P-Achse von 20.9°.



**Abbildung 39:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung *trans*-**33** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): P1-S4 1.9292(6), P1-N1 1.6402(15), P1-C1 1.8080(18), C1-C3 1.346(2), C2-S3 1.6324(18), C5-S7 1.6325(18), C4-P1-C1 101.17(8), C1-P1-N1 105.94(8).

Auf analoge Weise konnte durch Oxidation mit grauem Selen die Verbindung **34** erhalten werden. Interessant zu beobachten war hier jedoch, dass nach Abschluss der Reaktion im

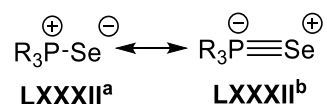
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nur noch ein Signal bei 6.6 ppm zu erkennen war. Verbindung **34** wurde ebenfalls nach Entfernen des Lösungsmittels, Reinigung durch Säulenchromatographie und anschließenden Waschen mit  $\text{Et}_2\text{O}$  rein und als gelber Feststoff in moderater Ausbeute erhalten. Das  $^{77}\text{Se}$ -NMR Spektrum der isolierten Verbindung in  $\text{CDCl}_3$  zeigt ein Dublett bei  $\delta(^{77}\text{Se}) = -123.6$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PSe}} = 814.1$  Hz. Diese  $^1J_{\text{PSe}}$  Kopplungskonstante ist etwas größer als in anderen beschriebenen Selenophosphanoyl-derivaten.<sup>[51,78,80,47]</sup> Bei der Untersuchung der Löslichkeit der oxidierten Spezies zeigte sich, dass die Phosphanoyl- und Thiophosphanoylderivate **31,31'** und **33,33'** sehr gut löslich in polaren Lösungsmittel, wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind. Das Selenophosphanoylderivat **34** löste sich jedoch nur zum Teil in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ein Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der isolierten Verbindungen ist in Abbildung 43 dargestellt. Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen interessante Eigenschaften. Die  $^1J_{\text{PSe}}$  Kopplungskonstante ist mit 814.1 Hz im Vergleich mit entsprechenden offenkettigen Verbindung **LXXX** und **LXXXI** (Abbildung 40) recht hoch.<sup>[81,82]</sup>



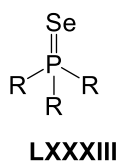
**Abbildung 40:** Literaturbekannte Monoamido-funktionalisierte Phosphanselenide.<sup>[81,82]</sup>

Es ist bekannt, dass die  $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante mit steigendem s Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphor steigt. Mit steigendem s-Charakter des freien Elektronenpaares sinkt auch dessen basischen Eigenschaften.<sup>[83–85]</sup> Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ist aber vergleichsweise gering, da die vergleichbaren Verbindungen **LXXX** und **LXXXI** Signale um 70 ppm erzeugen (**34**:  $\delta(^{31}\text{P}) = 7,1$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ). Mit  $\delta(^{77}\text{Se}) = -123.6$  ppm zeigt die Verbindung **34** ein vergleichsweise tieffeldverschobenes Signal im  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR im Vergleich zu **LXXXI**. Die offenkettige Verbindung **LXXXI** zeigt in solch einem Spektrum ein Signal bei  $\delta(^{77}\text{Se}) = -345.3$  ppm, was darauf hindeutet, dass das Selenatom weitaus abgeschirmt ist, als in Verbindung **34**.<sup>[82]</sup> Aufgrund der Beobachtung, dass Phosphanselenide hohe chemische Verschiebungen im  $^{77}\text{Se}$ -NMR zeigen, wird eine dipolare Struktur **LXXXII**<sup>a</sup> angenommen, wobei der Schwerpunkt der negativen Ladung am Selen

angenommen wird. Aufgrund der Möglichkeit der Rückbindung von den Chalkogen p-Orbitalen zu den  $\sigma^*$ -Orbitalen des  $R_3P$ -Fragments ist es möglich, dass eine PSe-Bindung eine partielle Dreifachbindung aufweisen kann (Grenzstruktur **LXXXII<sup>b</sup>** Schema 31), was zu einer Entschirmung am Se-Atom führen kann.<sup>[86] [85][86][85]</sup> In Verbindung **34** ist das Selenatom laut  $^{77}\text{Se}$ -NMR nicht so stark abgeschirmt, was für eine höhere Rückbindung spricht und somit einem höheren Anteil der Struktur **LXXXII<sup>b</sup>**. Eine Korrelation von zwischen  $^1J_{\text{PSe}}$  Kopplungskonstanten und Länge der P-Se-Bindung konnte schon von Allen und Mitarbeiter beschrieben werden. Hierbei hatte die Verbindung **LXXXIII** mit  $^1J_{\text{PSe}} = 793$  Hz die größte Kopplungskonstante und mit  $2.094 \text{ \AA}$  die kürzeste P-Se-Bindungslänge.<sup>[85]</sup> Die Verbindung **34** zeigt mit  $^1J_{\text{PSe}} = 814.1$  Hz und mit einer P1-Se1-Bindungslänge von  $2.0786(10) \text{ \AA}$  eine stärkere P-Se-Bindung.

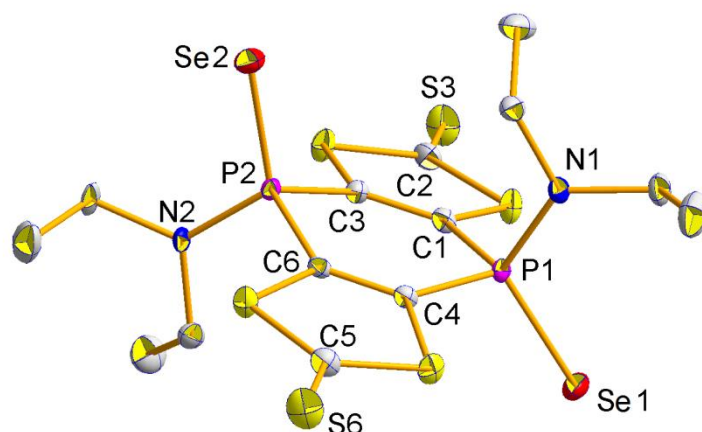


**Schema 31:** Grenzstrukturformeln von Phosphanseleniden.<sup>[86]</sup>



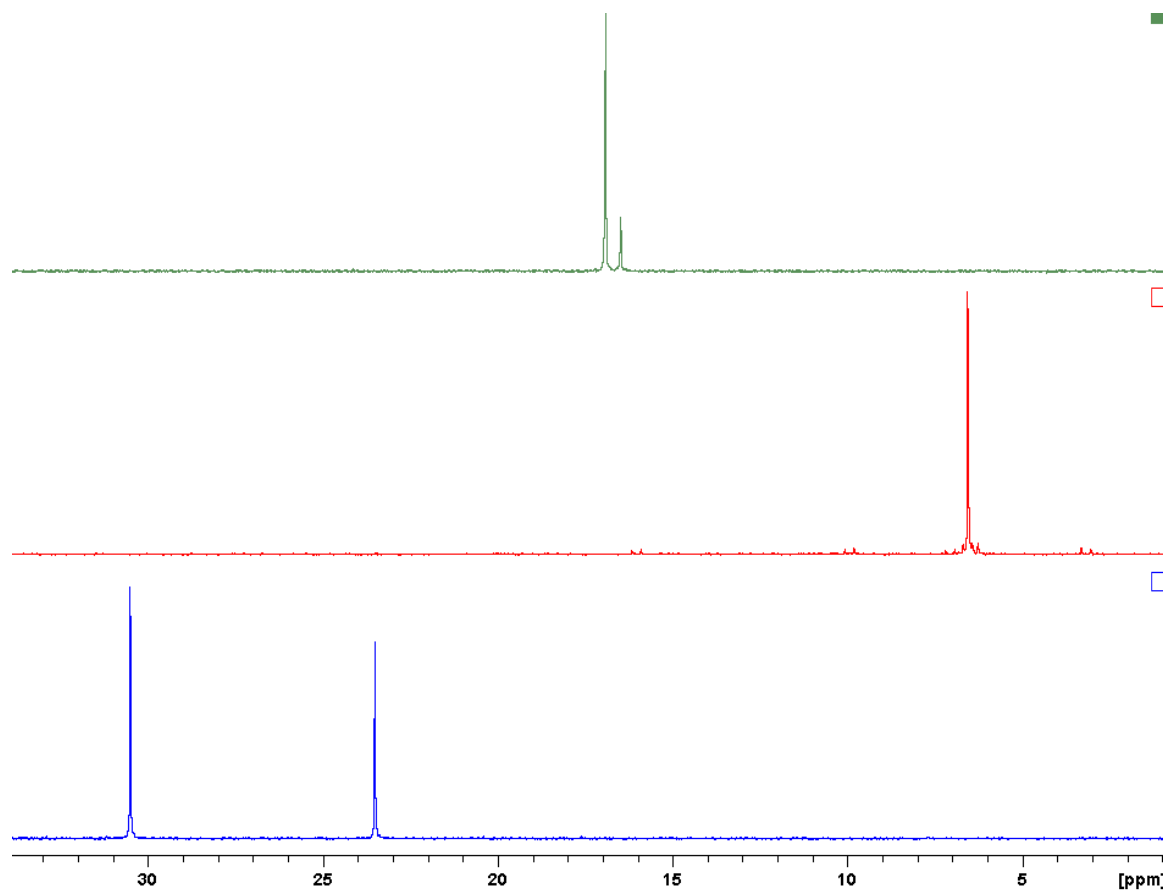
**Abbildung 41:** Phosphanselenid nach Allen und Mitarbeiter ( $\text{R} = 2\text{-Furyl}$ ).<sup>[85,84]</sup>

Gelbe Einkristalle der Verbindung **34** konnten durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol erhalten werden. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, dass hierbei das *trans*-Isomer auskristallisiert ist (Abbildung 42). Verbindung **34** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Wie in Verbindung *trans*-**30** zeigt sich auch hier eine leicht bootförmige Konformation des mittleren Sechsrings mit einer Faltung entlang der P-P-Achse von  $20.0^\circ$ .



**Abbildung 42:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung **34** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel(°): P1-Se1 2.0786(10), P2-Se2 2.0784(10), P1-N1 1.636(3), P1-C1 1.812(4), C1-C3 1.342(5), C2-S3 1.638(4), C5-S6 1.636(4), C4-P1-C1 101.27(16), C1-P1-N1 108.31(17).

Der Vergleich der chemischen Verschiebung von Verbindung **34** mit den Literaturwerten ergibt, dass das Selenid basierend auf Thiazol-2-thion **LXXVI** eine chemische Verschiebung von 13.4 ppm bzw. 14.3 ppm für beide Isomere hat (Tabelle 4).<sup>[53]</sup> Verbindung **LXXVIII**, basierend auf 2-Dimethylamino-1-methylimidazol, zeigt eine chemische Verschiebung bei 21.1 ppm bzw. 21.4 ppm für beide Isomere.<sup>[71]</sup> Die schwefelreichste Verbindung **34** zeigt hierbei also die kleinste chemische Verschiebung.

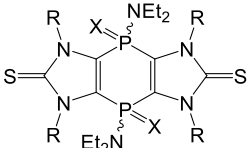
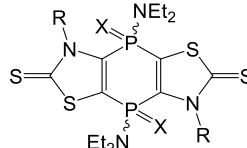
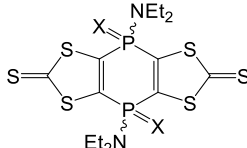


**Abbildung 43:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der isolierten Verbindungen **30,30'** (unten), **34** (mitte) und **33,33'** (oben) in  $\text{CDCl}_3$ .

In der Reihe der Chalkogenophosphanoylverbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, zeigt sich ein etwas anderer Trend, als in dem literaturbeschriebenen Fall des vergleichbaren Systems basierend auf 1,3-Imidazol-2-thion. Die nichtoxidierten Spezies **30,30'** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das am stärksten tieffeldverschobene Signal. Die Thiophosphanoylverbindungen **33,33'** sind etwas hochfeldverschobener, gefolgt von der Selenophosphanoylverbindung **34**. Die Verbindung **31,31'** zeigt das in der Reihe am stärksten hochfeldverschobene Signal. In der Reihe basierend auf 1,3-Imidazol-2-thion zeigt die Thiophosphanoylverbindung das am stärksten tieffeldverschobene Signal, die nichtoxidierte Spezies zeigt ein hochfeldverschobenes Signal und die Phosphanoylderivat zeigt das am stärksten hochfeldverschobene Signal.<sup>[87,77]</sup> Eine Aussage über das entsprechende Selenophosphanoylderivat wurde nicht getroffen (Tabelle 4).



**Tabelle 4:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten oxidierter und nichtoxidierter 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine in  $\text{CDCl}_3$  (in ppm).<sup>[37,77,53]</sup>

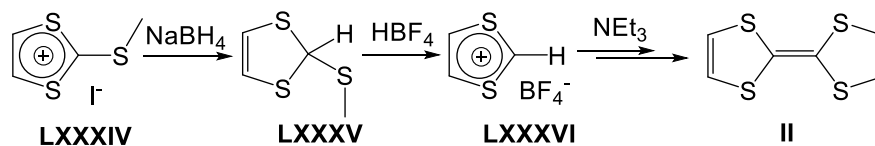
| $\text{X} =$ |  |  |  |
|--------------|---|--|---|
| l.p.         | 3.30/3.79   | 18.8/19.5  | 23.5/30.5   |
| O            | -5.1/-4.3   | -4.2/-3.3  | -10.2/-9.0  |
| S            | 19.7/20.3   | 22.4/23.3  | 16.5/16.9   |
| Se           | -   | 13.4/14.3  | 7.1   |

**Tabelle 5:** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen in  $\text{CDCl}_3$ .

| Verbindung                 | $\delta \text{ }^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C=S) / ppm                          |
|----------------------------|---|
| <b>LII</b> <sup>[44]</sup> | 213.3 (s)   |
| <b>30,30'</b>              | 213.5 (b),<br>212.8 (t, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz),                              |
| <b>31,31'</b>              | 207.4 (t, $^3J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz),<br>207.7 (t, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz) |
| <b>33,33'</b>              | 207.9 (t, $^3J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz)  |
| <b>34</b>                  | 206.8 (t, $^3J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz)  |

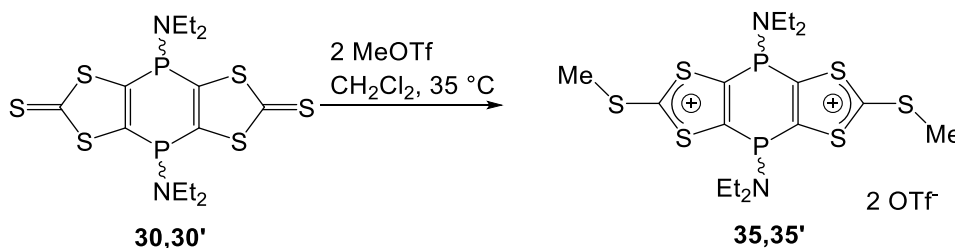
### 5.3 Reaktivität von 30,30' gegenüber elektrophilen Reagenzien

Wie in Kapitel 4 gezeigt werden konnte, sind P-funktionelle TTF-Derivate in einer Reaktionskaskade aus 1,3-Dithiol-2-thionen zugänglich. Ein anderer Ausgangspunkt kann die S-Methylierung von 1,3-Dithiol-2-thion zu **LXXXIV** und nachfolgende Reduktion und Umsetzung mit einer starken Säure, wie z.B.  $\text{HBF}_4$ , die entsprechende 1,3-Dithioliumverbindung **LXXXVI** erhalten werden (Schema 32). Nach  $\text{C}^2\text{H}$ -Deprotonierung mit einer organischen Base (z.B.  $\text{NEt}_3$ ) kann dann TTF mittels (formaler) Carben-Dimerisierung erhalten werden.<sup>[88]</sup>



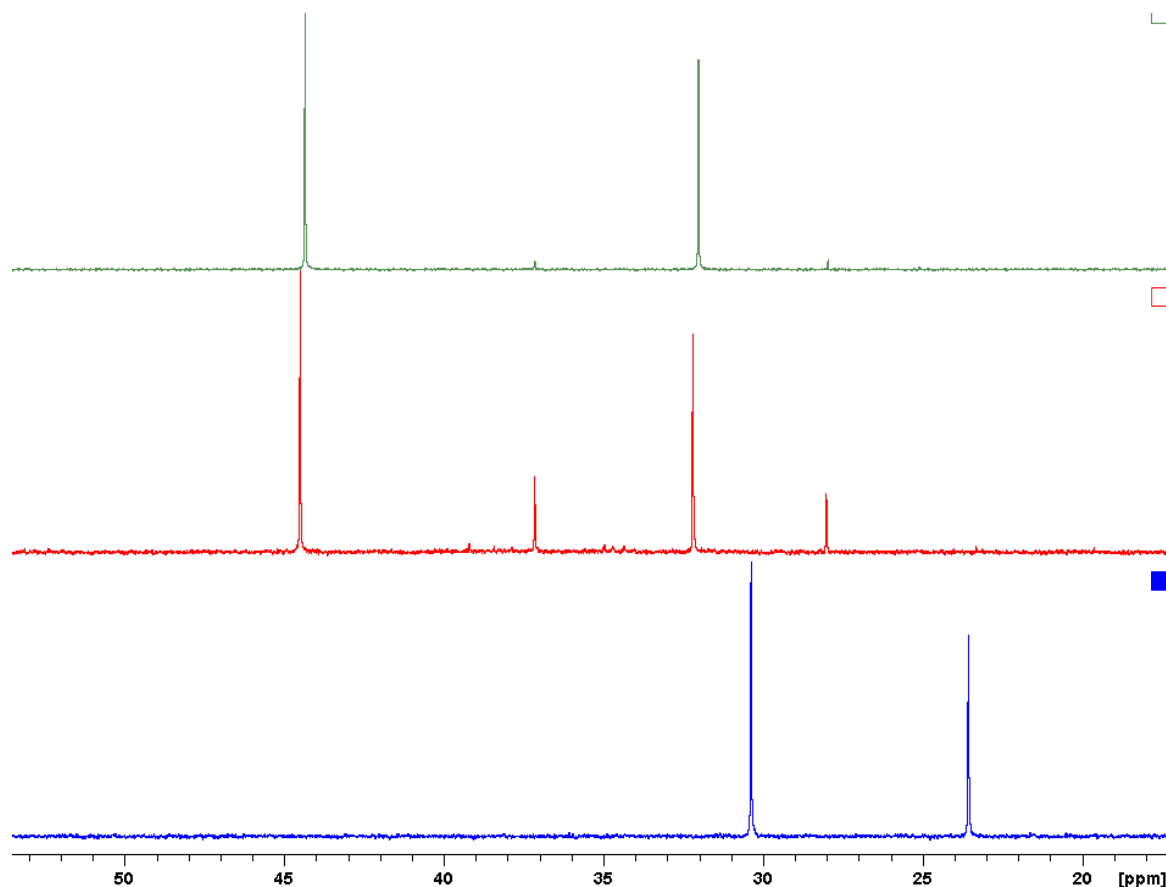
**Schema 32:** Schrittweise Synthese von TTF.<sup>[88]</sup>

Daher wurde hier ebenfalls getestet, ob diese Route auch für die hier untersuchten Derivate genutzt werden kann. In einem ersten Experiment wurde die Reaktivität der 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **30,30'** gegenüber MeOTf untersucht (Schema 33). Wurde ein 1.3:1-Gemisch der Verbindungen **30,30'** mit zwei Äquivalenten MeOTf über 16 Stunden bei Raumtemperatur in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt, so waren vier neue Signale im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erkennbar, die Signale für das Eduktgemisch **30,30'** waren verschwunden (siehe Abbildung 44).



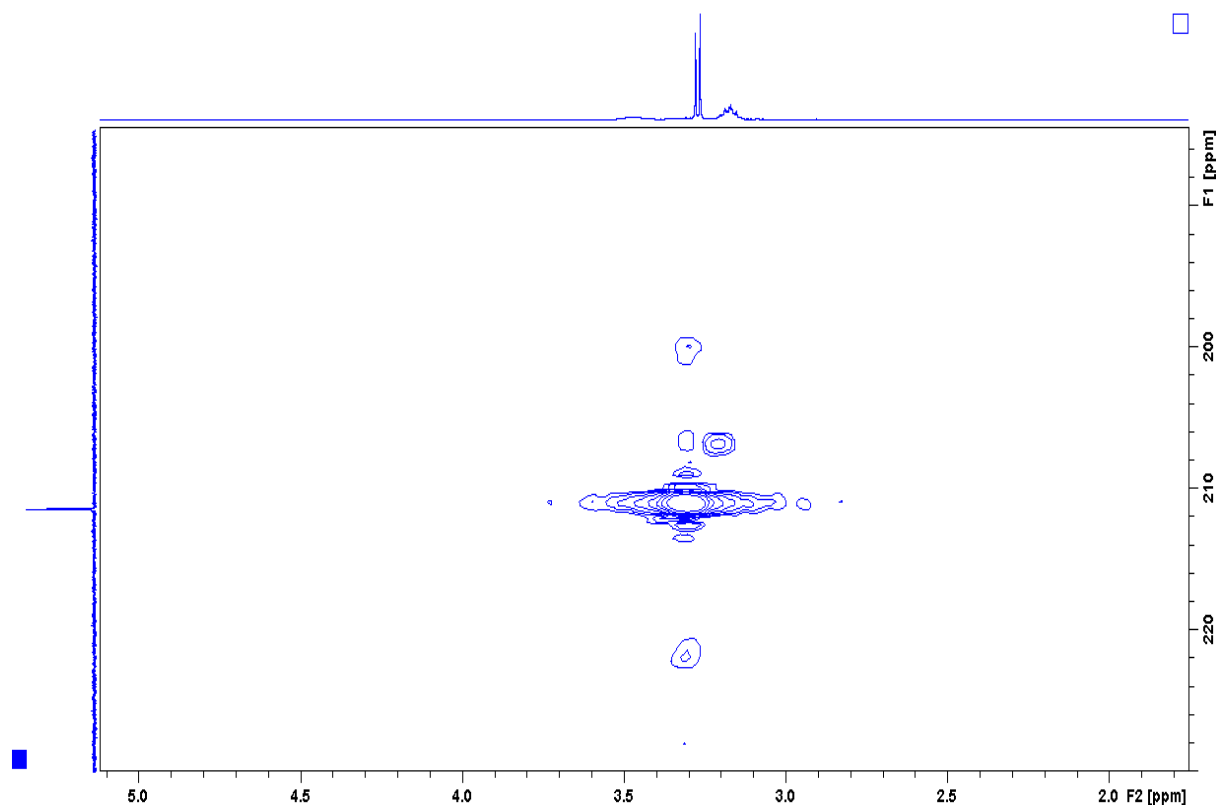
**Schema 33:** Umsetzung von Verbindung **14,14'** mit zwei Äquivalenten MeOTf.

Nach drei Tagen bei 35 °C waren im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nur noch zwei Signale bei 32.0 und 44.3 ppm erkennbar, die auf ein Isomerengemisch des zweifach methylierten Produkts **35,35'** hindeuten. Bei den zuerst beobachteten zwei Signalen (28.0 und 37.2 ppm) handelte es sich wahrscheinlich um das Isomerengemisch der einfach S-methylierten Produkte.



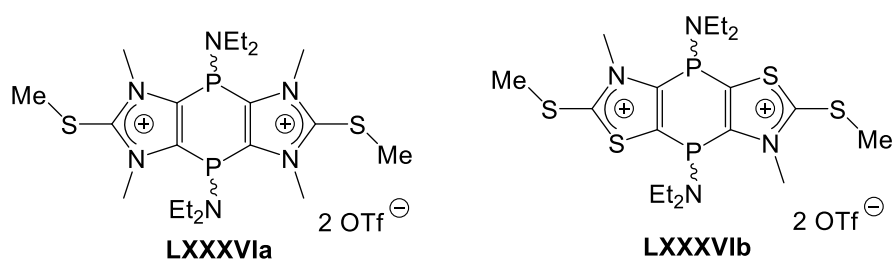
**Abbildung 44:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **30,30'** (unten), der Reaktion mit MeOTf bei Raumtemperatur (mitte) und bei 35 °C (oben) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die Isolierung der Produkte **35,35'** erwies sich als schwierig, d.h. Entfernen des Lösungsmittels, Fällen bei tiefen Temperaturen (oder bei Raumtemperatur mit unpolarem Lösungsmittel) oder auch Reaktionen in unpolaren Lösungsmitteln, führten zu einer Zersetzung der Produkte. Also wurde versucht die Verbindung in Lösung zu charakterisieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigte zwei neue Singulets bei 3.28 und 3.26 ppm im Verhältnis von 1:1.25. Das  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigte ebenso diese Singulets, d.h. eine eventuelle Kopplung zu einem benachbarten Phosphoratom kann also ausgeschlossen werden. Bei Betrachtung des  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrums der Produktlösung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Abbildung 45) sind Kreuzsignale zwischen den eben erwähnten Methylprotonen und den  $\text{C}^2$ -Kohlenstoffatomen sichtbar, die auf eine Methylierung der Thionfunktion hindeuten.



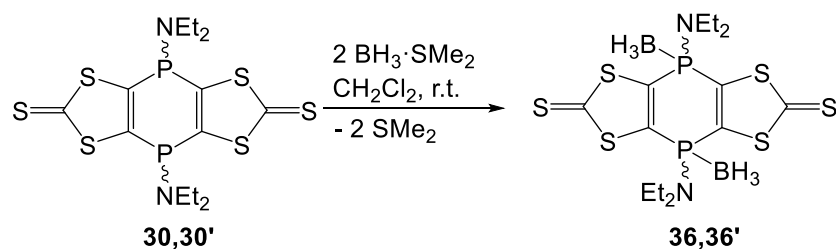
**Abbildung 45:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrums von Verbindung **35,35'** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (x:  $^1\text{H}$ ; y:  $^{13}\text{C}$ ).

Die Reaktionslösung wurde ebenfalls für ein ESI-MS-Experiment verwendet, welches ein Signal bei  $m/z$  249.995 (100%) zeigt und dem Ion  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_6^{2+}$  zugeordnet werden kann. Weiterhin ist ein Signal bei  $m/z$  648.943 (29%) zu sehen, welches  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_7^+$  zugeordnet werden kann, also einem Addukt aus dem Dikation aus Verbindung **35,35'** und einem  $\text{OTf}^-$  Gegenion. Ein Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Eduktgemisches **30,30'** und des Methylierungsproduktes **35,35'** ist in Abbildung 44 zu sehen. Erkennbar ist, dass nach der Methylierungsreaktion das Resonanzsignal der Produkte im Vergleich zu den Edukten stark tieffeldverschoben ( $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  12.3 ppm) ist. Das steht im Gegensatz zu dem auf dem 1,3-Imidazol-2-thion basierenden System **LXXXVIa**,<sup>[77]</sup> da sich hier die chemische Verschiebung nach Methylierung mit  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  3.4 ppm nur marginal änderte.

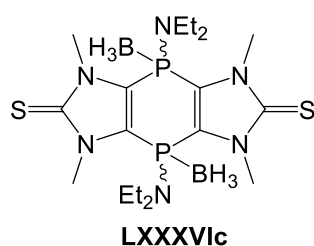


**Abbildung 46:** Bismethylierte, tricyclische 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine.

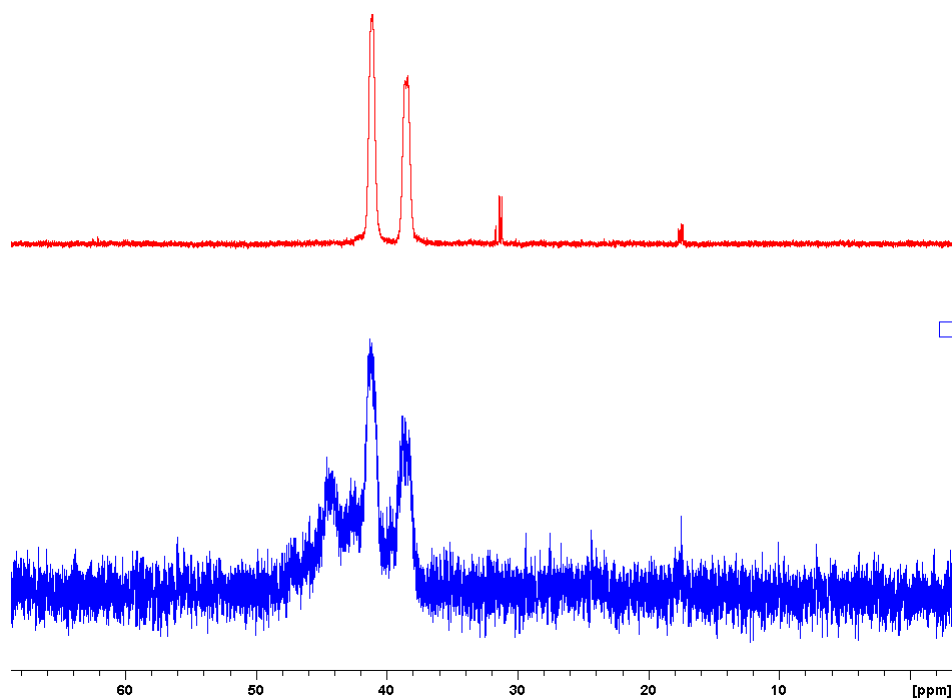
Vergleicht man die Reaktivität der Verbindungen **30,30'** gegenüber MeOTf mit den Systemen basierend auf 1,3-Imidazol-2-thion **LXXXVIa** bzw. 1,3-Thiazol-2-thion **LXXXVIb**, so fällt auf, dass die Verbindungen **30,30'** weitaus träger reagieren. Ein vollständiger Umsatz war hier erst nach vier Tagen erwärmen bei 35 °C zu beobachten. Im Fall von **LXXXVIa** erfolgte ein vollständiger Umsatz bereits nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und im Fall von **LXXXVIb** erfolgte ein vollständiger Umsatz nach 3 Stunden während von 0 °C ausgegangen und in der Zeit auf Raumtemperatur erwärmt wird.<sup>[77,53]</sup> Bemerkenswert ist das auch, da die Thionfunktionen in **LXXXVIa** und **LXXXVIb** durch benachbarte Alkylgruppen abgeschirmt und damit schwerer zugänglich sind. Im Gegensatz dazu ist die Thionfunktion in **30,30'** frei zugänglich. Wahrscheinlich ist die Thionfunktion im 1,3-Dithiol-2-thionsystem generell weniger nukleophil. Weiterhin sind auch interessante Löslichkeitseffekte zu beobachten, d.h. nach S-Methylierung fällt z.B. das Produkt **LXXXVIa** aus Dichlormethan als weißer Feststoff aus. Das Methylierungsprodukt von **30,30'** bleibt in Dichlormethan in der orangenen Lösung. In den Verbindungen **XXIX** wurden auch Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der entsprechenden Ligandsysteme vorgenommen. Hier konnte gegen den Erwartungen erster theoretischer Betrachtungen gezeigt werden, dass Boran an das Phosphorzentrum koordiniert und nicht an die Thionfunktion.<sup>[87]</sup> Um die Verbindungen **30,30'** auf dieses Verhalten hin zu untersuchen, wurde dieses mit zwei Äquivalenten Boran-Dimethylsulfid Addukt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Bereits nach einer Stunde zeigte sich eine selektive Reaktion und zwei neue Hauptsignale sind bei 41.1 und 38.5 ppm waren im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erkennbar. Die Halbwertsbreiten der Signale (engl. „FWHM“ für „Full Width at Half Maximum“) betragen 99 Hz (41.1ppm) und 122 Hz (38.5 ppm) und sind damit auch breiter als im Falle des Boran-Adduktes mit Verbindung **LXXXVIc**.<sup>[87]</sup>

**Schema 34:** Umsetzung der Verbindungen **30,30'** mit BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>.

Die Breite derartiger Signale wird durch das Quadrupolmoment des  $^{11}\text{B}$ -Kern erzeugt, solange die Ladungsverteilung um den Bor-Kern nicht kugelsymmetrisch ist.<sup>[89]</sup> Die Produkte **36,36'** zeigten auch eine thermische Instabilität in Lösung, d.h. wurde längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt, so konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie eine Zersetzung in verschiedene Produkte beobachtet werden. Außerdem konnte das Produkt nicht isoliert werden, da nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum sich das Produkt zersetzt hat (siehe Abbildung 48).



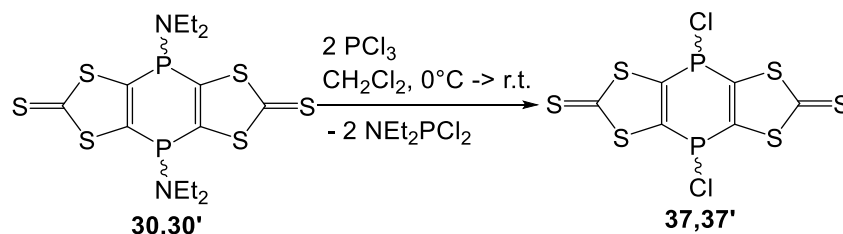
**Abbildung 47:** Isoliertes  $\text{BH}_3$ -Addukt eines tricyclischen 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinins.



**Abbildung 48:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von Verbindung **36,36'** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (oben) bzw. des Rückstandes nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Aufnahme des Rückstandes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (unten).

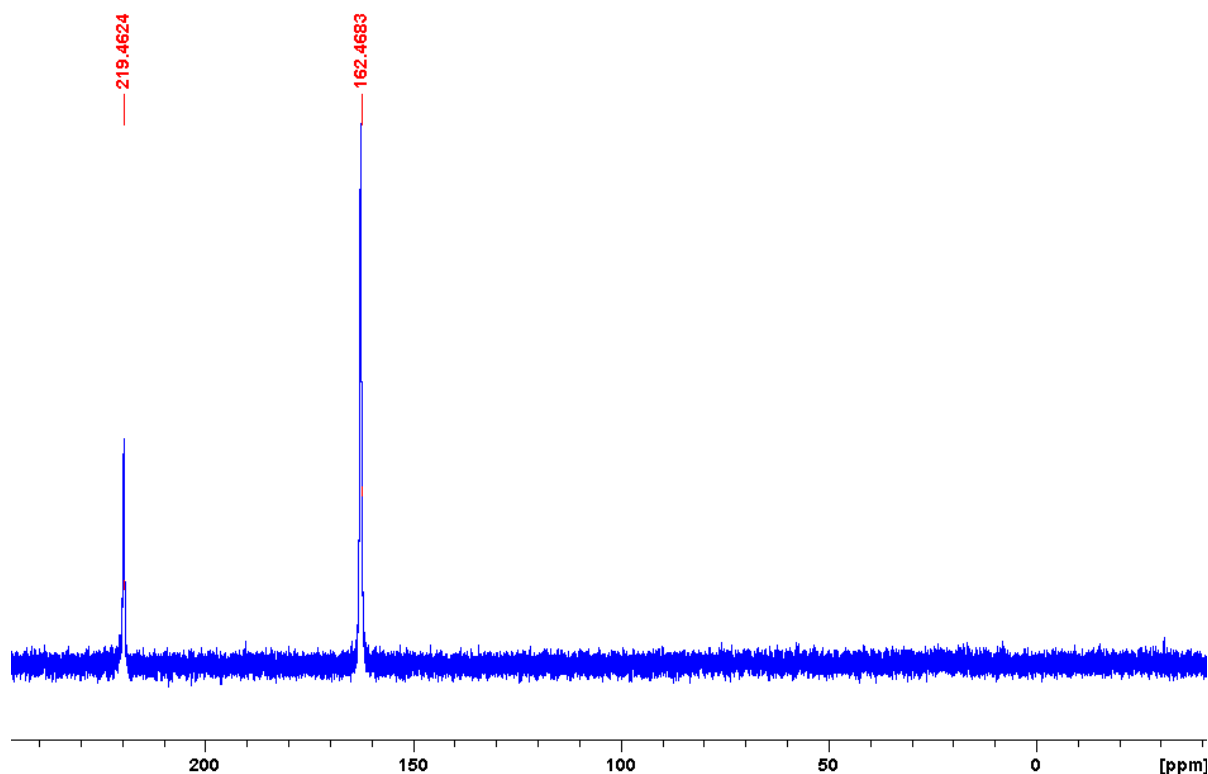
## 6 Darstellung und Reaktionen der 1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine 37,37'

Wie schon an den analogen Systemen **XXXIX** und **LXXI** gezeigt werden konnte, konnten stabile 1,4-Diphosphinine durch Reduktion von 1,4-Dichloro-1,4-diphosphininen erhalten werden.<sup>[37]</sup> Es war daher naheliegend gewesen, ein vergleichbares System anzustreben. Die entsprechenden 1,4-Dichloro-1,4-diphosphinine **37,37'** konnten in einer Scrambling-Reaktion durch Umsetzung der Verbindungen **30,30'** mit zwei Äquivalenten  $\text{PCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten werden (Schema 35), welcher langsam als zitronengelber Feststoff ausfällt.



**Schema 35:** Umsetzung der Verbindungen **30,30'** mit  $\text{PCl}_3$ .

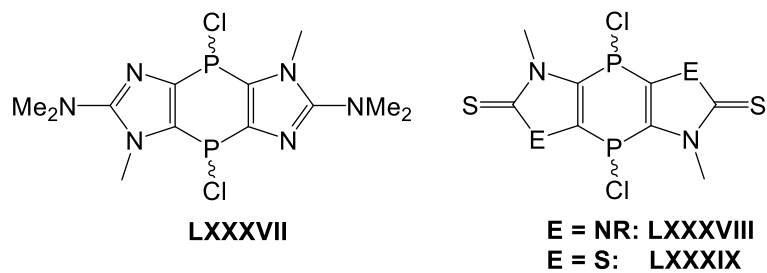
Nach fünftägigem Rühren, zeigte das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ausschließlich das Nebenprodukt der Reaktion  $(\text{NEt}_2)\text{PCl}_2$  und ein wenig übriggebliebenes  $\text{PCl}_3$ , da ein Überschuss verwendet wurde. Ein entsprechendes Signal für das Produkt konnte im Spektrum nicht beobachtet werden (Abbildung 49).



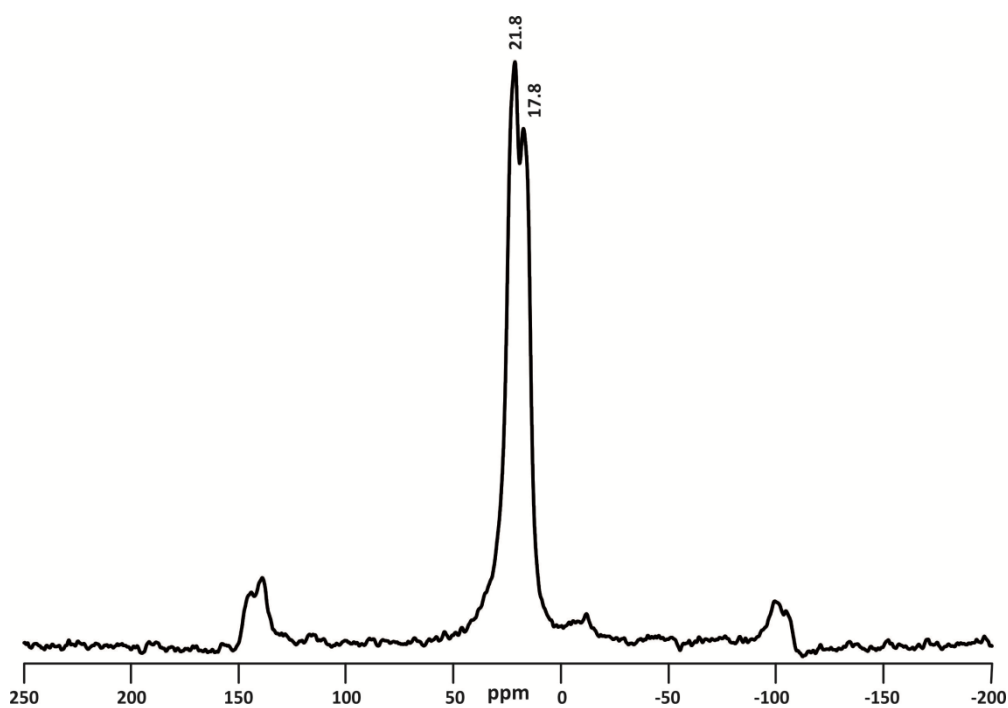
**Abbildung 49:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei der Umsetzung von Verbindungen **30,30'** mit  $\text{PCl}_3$ .

Auch Lösungsversuche des isolierten Feststoffes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anderen organischen Lösungsmittel zeigten keine Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Dies steht im Gegensatz zu den vergleichbaren Verbindungen **LXXXVIII** und **LXXXIX**, wobei die Verbindung **LXXXVIII** mit dem kleinsten organischen Substituenten (Me, Abbildung 50) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zwei Signale bei 5.7 ppm und 10.5 ppm zeigt und auch als schwerlöslich beschrieben wird. Die Verbindung **LXXXIX**, basierend auf dem 1,3-Thiazol-2-thion, zeigt ein Signal bei 132.7 ppm, welches dem Diphosphinin **XLV** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) entspricht, also dem Produkt nach Freisetzung von  $\text{Cl}_2$ . Die Löslichkeit derartiger Verbindungen konnte durch Einführung längerer Alkylgruppen gesteigert werden.<sup>[87]</sup> Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen **37,37'** wurde ein Festkörper CP/MAS- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 51 zu sehen ist. Erkennbar sind zwei Signale bei 21.8 ppm und 17.8 ppm, welches eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zu dem Lösungs-NMR-Spektrum von Verbindung **LXXXIX** (12.7 ppm und 21.3 ppm) aufzeigt. Nichtsdestotrotz liegen die ermittelten Werte in dem Bereich der literaturbekannten Verbindungen **LXXXIX**, **LXXXVII** (25.8 ppm, Imidazol) und **LXXXVIII** (2.6 ppm und 10.9 ppm, Imidazol-thion).<sup>[71,38,37]</sup>



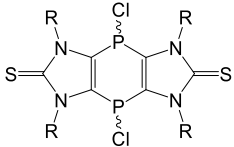
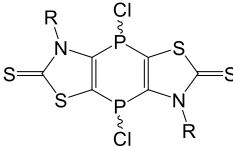
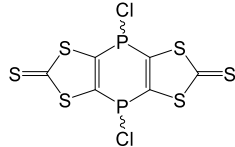


**Abbildung 50:** Literaturbekannte 1,4-Dihydro-1,4-dichloro-1,4-diphosphinine.<sup>[71,38,37]</sup>



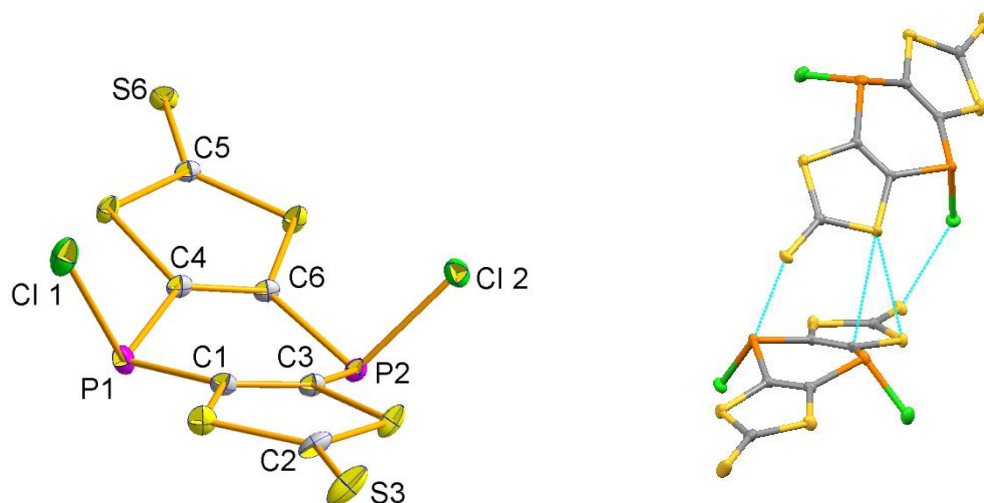
**Abbildung 51:** Festkörper CP/MAS-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Verbindungen **37,37'**. Die Signale bei 140 ppm und -100 ppm entsprechen Rotationsseitenbanden.

**Tabelle 6:** Chemische Verschiebungen ausgewählter 1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR,  $\text{CDCl}_3$  / Festkörper CP/MAS- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR für **37,37'**, Angaben in ppm)

|   |   |   |
|---|---|---|
|  |  |  |
| R = Me: 5.7/10.5<br>R = <i>n</i> -Bu: 2.6/10.9                                    | R = Me: 132.7 (1,4-Diphosphinin)<br>R = <i>n</i> -Pr: 12.7/21.3                   | 17.8/21.8   |

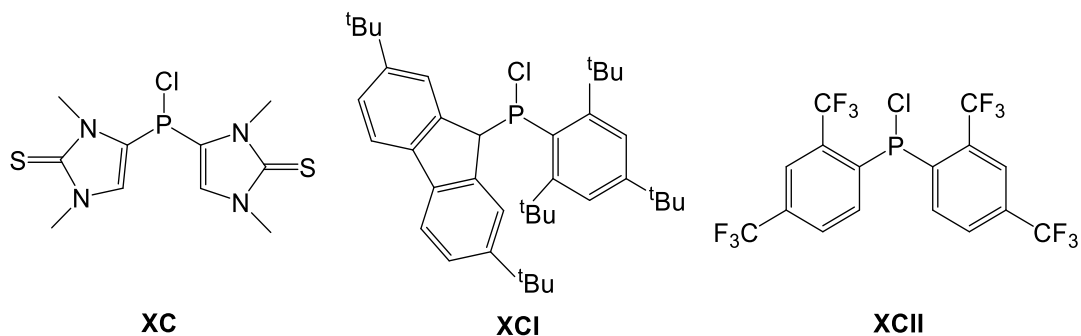
Interessant ist das EI-MS-Spektrum der Verbindungen **37,37'**. Hier ist das Molekülionensignal ( $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ )  $m/z$  395.7 (10%) zu sehen. Ein Signal bei  $m/z$  325.8 (80%) entspricht dem Ion des 1,4-Diphosphinins **27** ( $\text{C}_6\text{P}_2\text{S}_6$ ), welches durch formale Abspaltung von 2 Chloratomen entstanden ist. Ein analoges Verhalten wurde auch an den vergleichbaren tricyclischen Systemen beobachtet.<sup>[37,53]</sup> Weiterhin konnte ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum der Verbindungen **37,37'** aufgenommen werden, wobei der experimentell ermittelte Wert von  $m/z$  395.7178 gut mit dem berechneten Wert ( $m/z$  395.7177) übereinstimmt.

Rote Einkristalle der Verbindung *cis*-**37**, an denen eine Einkristallstrukturanalyse möglich war, konnte durch Vereinen der Edukte in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 0 °C und Lagern über vier Tage bei Raumtemperatur (ohne Rühren) erhalten werden. Für die Kristallisation wurden mehrere Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Es zeigte sich interessanterweise, dass die Qualität der Einkristalle mit steigender Temperatur der Lagerung gestiegen ist. Verbindung *cis*-**37** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Erkennbar ist eine bootförmige Konformation des mittleren Sechsrings mit einer Faltung entlang der P-P-Achse von 38.7°. Die Winkelsumme um das Phosphoratom P1 beträgt 294.66 ° und um das Phosphoratom P2 293.52 °.



**Abbildung 52:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung *cis*-37 (links, Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und der Anordnung zweier Moleküle im Festkörper (rechts) mit weiteren schwachen Wechselwirkungen (türkis). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): Cl1-P1 2.0720(12), Cl2-P2 2.0778(11), P1-C1 1.821(3), C1-C3 1.348(4), C2-S3 1.642(3), C4-P1-C1 97.91(13), C3-P2-C6 96.98(13), C1-P1-Cl1 99.34(10), C3-P2-Cl2 99.06(10).

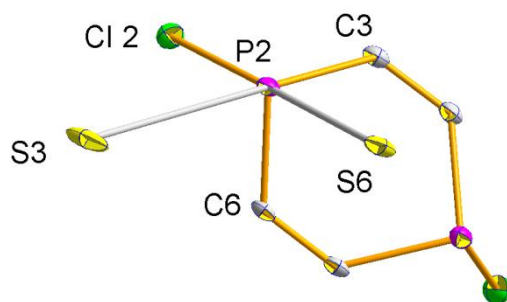
Von den literaturbeschriebenen, cyclischen Verbindungen **LXXXVIII** und **LXXXIX** liegen keine kristallographischen Daten vor, jedoch liegen die Längen der P-Cl Bindungen von Verbindung *cis*-37 im erwarteten Bereich, verglichen mit den vorher genannten Verbindungen (**XC** [dP-Cl = 2.1029(6) Å], **XCI** [dP-Cl = 2.0982(2) Å] und **XCII** [dP-Cl = 2.061(1) Å]).<sup>[90,91,76]</sup>



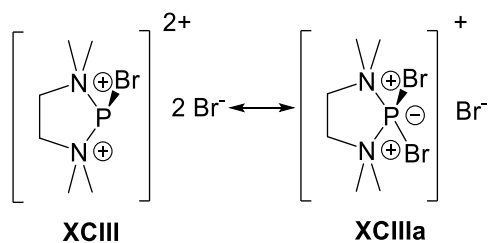
**Abbildung 53:** Literaturbekannte Chlorophosphane.<sup>[90,91,76]</sup>

Bei genauerer Betrachtung der Kristallstruktur zeigen sich viele intermolekulare Wechselwirkungen. Darunter sind die stärksten Kontakte zwischen zwei benachbarten Thionfunktionen, die einen Abstand von 3.371 Å aufweisen. Dieser Wert liegt 0.229 Å unterhalb der Summe der Van der Waals-Radien zweier Schwefelatome von 3.6 Å. Ein weiterer Kontakt zeigt sich zwischen einer Thionfunktion und einem endocyclischen Schwefelatom mit 3.334 Å. Dieser Wert liegt 0.266 Å unterhalb der Summe der Van der Waals Radien von zwei Schwefelatomen. Der stärkste Kontakt ist der zwischen einer Thionfunktion und einem Phosphor-zentrum eines benachbarten Moleküls mit 3.063 Å. Dieser Wert liegt 0.537 Å unterhalb der Summe der Van der Waals-Radien von Phosphor-Schwefel mit 3.6 Å.<sup>[92]</sup> Die Vielzahl und Stärke der Wechselwirkungen sind vermutlich ursächlich für die schlechte Löslichkeit der Verbindung in organischen Lösungsmitteln. Die Stärke dieser Wechselwirkung wurde in Kooperation mit Nyulászi und Mitarbeiter berechnet. Die theoretische NBO (Natural Bond Orbital) Analyse ergab einen Wert von 3.3 kcal/mol pro S6/P2-Interaktion. Der prozentuale Anteil der Bindung zwischen P2 und S6 an der Summe der Van der Waals-Radien beträgt 85%.<sup>[93]</sup>

Ebenso interessant ist es, die Koordinationsumgebung des Phosphors zu betrachten (Abbildung 54). Eines der beiden Phosphoratome in Verbindung *cis*-**37** ist tetragonal-pyramidal von Kohlenstoff, dem kovalent gebundenen Chloratom und zwei benachbarten Thion-Schwefelatomen umgeben. Ein Kohlenstoffatom ist dabei senkrecht zur nahezu quadratisch planaren Ebene angeordnet. Das freie Elektronenpaar befindet sich vermutlich im entgegengesetzten Halbraum dieser Pyramide. Ein ähnliches Strukturmotiv wurde von G. Müller et al. vorgestellt. Hierbei handelt es sich um ein 1:1 Addukt aus PBr<sub>3</sub> und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), wobei zwei Bromidionen schwach über  $\sigma$ -hole Wechselwirkungen an das Phosphorzentrum koordinieren.<sup>[94a,95,94b]</sup> In dem literaturbeschriebenen Addukt **XCIII** beträgt diese Interaktion 60% bzw. 78% der Summe der Van der Waals Radien zwischen P und Br. Diese Interaktionen sind also deutlich stärker als die in Verbindung *cis*-**37**.<sup>[95]</sup>

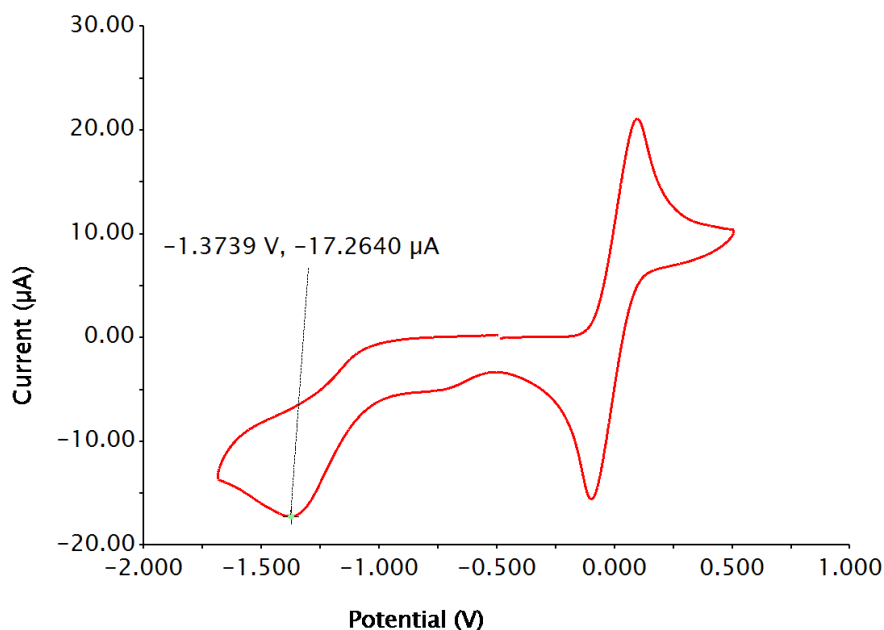


**Abbildung 54:** DIAMOND-Plot eines Ausschnittes der Molekülstruktur von Verbindung *cis*-**37** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Erkennbar ist eine tetragonal-pyramidale Anordnung um ein Phosphoratom des mittleren Sechsrings.



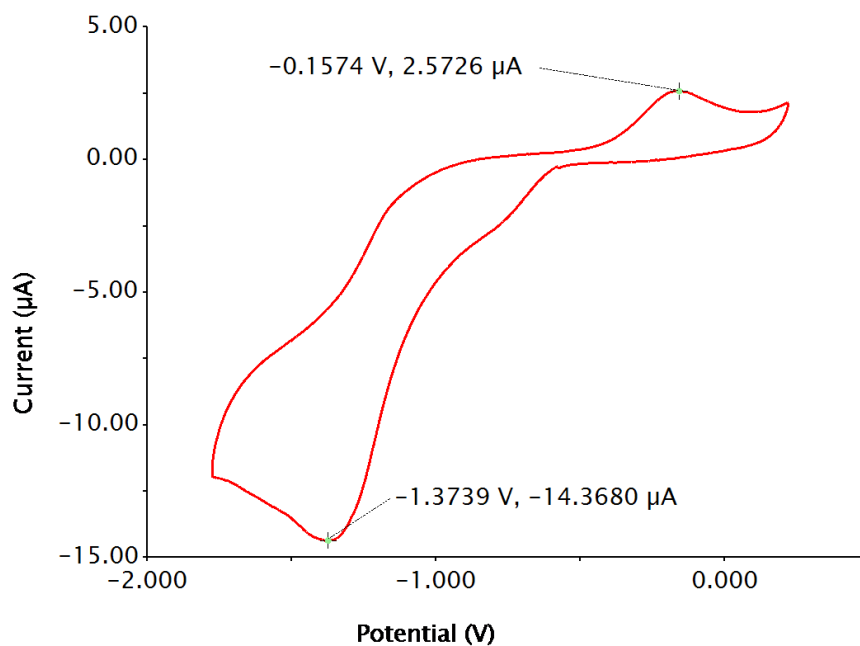
**Schema 36:** Vorgeschlagene Grenzstrukturformeln des Adduktes zwischen TMEDA und  $\text{PBr}_3$ .<sup>[95]</sup>

An den Verbindungen **37,37'** wurden cyclovoltammetrische Studien vorgenommen, wobei diese in THF mit *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Elektrolyt und Pt als Arbeitselektroden erfolgten. In Abbildung 55 ist ein Cyclovoltammogramm der Verbindungen **37,37'** dargestellt.



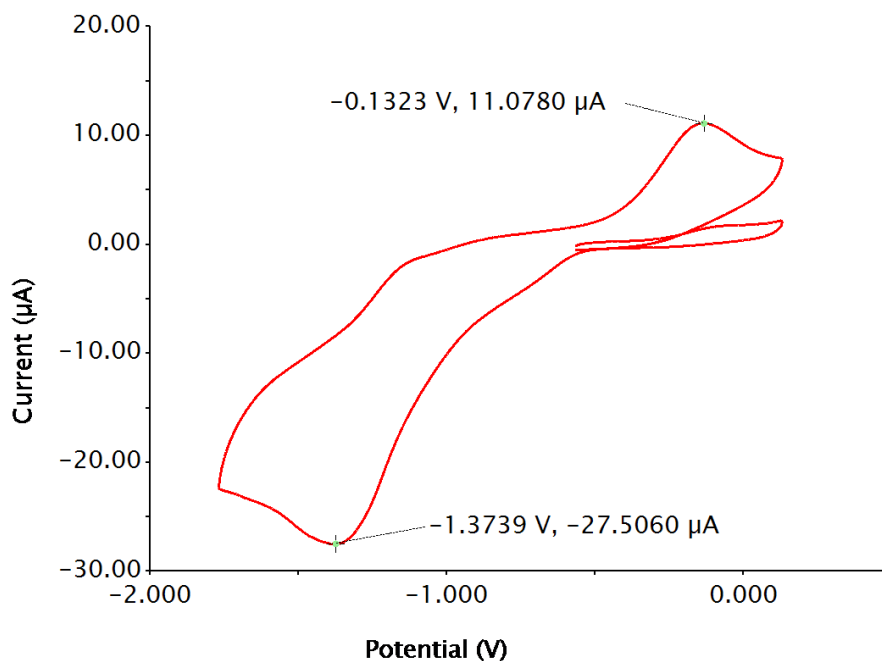
**Abbildung 55:** CV-Kurve einer Lösung von **37,37'** (2.0 mM in 0.2 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{THF}$ ) und Ferrocen (2.0 mM) mit 50 mV/s. Die nominalen Potentiale gegenüber einer Ag/AgCl-Elektrode wurden auf  $\text{Fc}^{+/0} = 0.0$  V skaliert.

Eine irreversible Reduktion mit ziemlich breiten Signalen wurde bei -1.37 V (gegenüber  $\text{Fc}^{+/0}$ ) beobachtet. Der Prozess ist mit der Bildung einer zuvor fehlenden „Offset“ - Reoxidation verbunden, was auf einen kombiniert elektrochemischen mit anschließendem chemischen (EC) Prozess hinweist (Abbildung 56, Abbildung 57). Der chemische Schritt ist eindeutig irreversibel und das sehr breite Signal weist auf einen eher langsamen Elektronentransport hin, weshalb dies vorläufig einem  $E_{\text{irrev}}C_{\text{irrev}}$ -Mechanismus zugeordnet wird. Der postulierte Mechanismus beinhaltet die Aufnahme von zwei Elektronen, entweder schrittweise oder konzertiert, gefolgt von einer Chlorid-Eliminierung, um das neutrale Diphosphinin **43** zu erhalten. Ein direkter Beleg stammt aus der Beobachtung der Zelle und der Elektroden während des Experimentes, da die Bildung eines hellroten Feststoffs in der voltammetrischen Zelle beobachtet wurde.



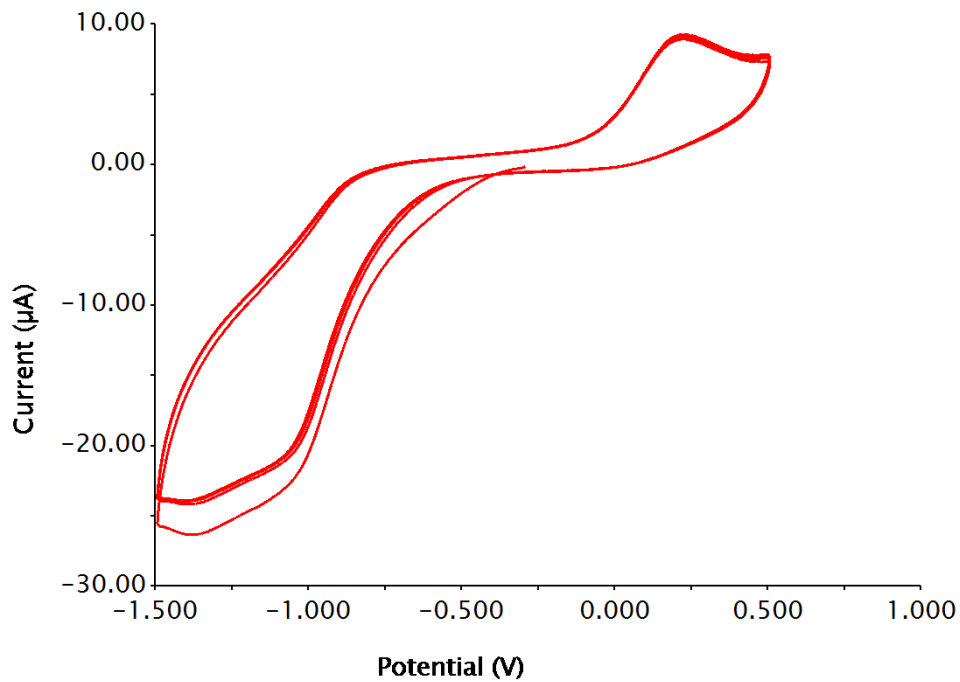
**Abbildung 56:** Vollständiger Zyklus ab -0.50 V in negativer Richtung gescannt mit 50 mV/s.

Ein Cyclovoltammogramm, das zuerst anodisch abgetastet wurde, bevor ein vollständiger Zyklus abgeschlossen wurde, zeigt das Fehlen des elektrochemisch erzeugten Reoxidationspeaks bei -0.13 V gegenüber  $\text{Fc}^{+/0}$  (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Cyclovoltammogramm eines vollständigen Zykluses, welches zuerst anodisch abgetastet wurde.

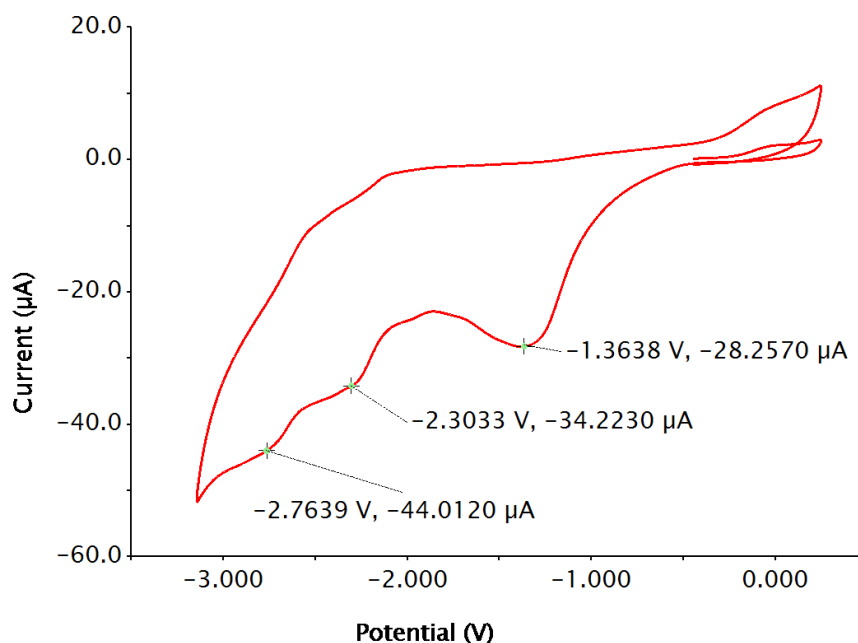
Das mehrfache Durchlaufen des Voltammogramms zeigt keine Nettoveränderung der Konzentrationen der Reduktions- und Reoxidationssignale an der Elektrodengrenzfläche (Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Ein Multizyklus-Experiment mit 200 mV/s.

Bei Scans auf weitere negative Potentiale werden kontinuierliche Anodenströme mit zwei weiteren Maximalwerten angezeigt, bevor die Lösungsmittelgrenze erreicht ist (Abbildung 59).



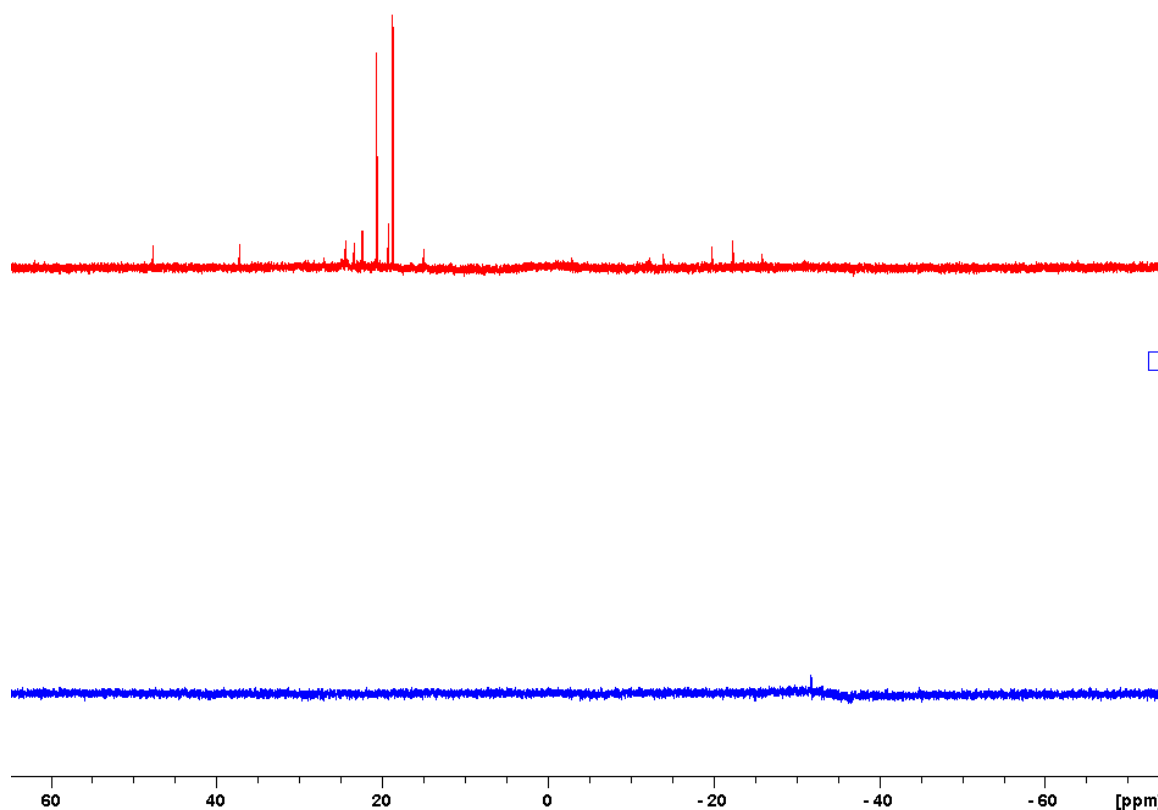


**Abbildung 59:** Scan bis zur negativen Grenze des Lösungsmittels, der zusätzlichen kathodischen Strom zeigt.

### 6.1 Reaktivität von 37,37' gegenüber nukleophilen Reagenzien

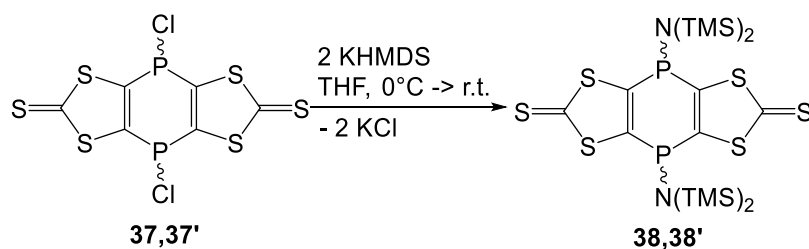
An der Verbindung **LXXXVIII** konnte gezeigt werden, dass an den Phosphorzentren nukleophile Substitutionen möglich sind. Hierbei wurden z.B. kohlenstoffhaltige funktionale Gruppen eingeführt (Alkinylfunktionen), die weiterführende Funktionalisierungen ermöglichen.<sup>[77]</sup> Natürlich bestand insofern das Interesse, diese und ähnliche Reaktivitäten der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen **37,37'** zu untersuchen. Außerdem bietet diese Form der Folgechemie weitere Charakterisierungsmöglichkeiten der schwerlöslichen Verbindungen **37,37'**. Die auf 1,3-Imidazol-2-thion basierte Verbindung **LXXXVIII** konnte unter anderem bei tiefen Temperaturen mit *n*-BuLi umgesetzt werden, wodurch das entsprechende bisalkylierte 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinin erhalten wurde.<sup>[77]</sup> Wurden Verbindungen **37,37'** in THF bei gleichen Bedingungen mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi umgesetzt, so ist zwar ein Entstehen einer Lösung aus der vorgelegten Suspension zu beobachten, jedoch wird ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum mit sehr schlechtem Signal zu Rausch Verhältnis erhalten (Abbildung 60). Die Umsetzung bei 0°C führt zu einer unselektiven Reaktion mit vielen beobachtbaren Produkten, wobei ein AB-Spinsystem das Hauptsignal darstellt ( $\delta(^{31}\text{P}) = 20.6 \text{ ppm}$  und  $18.6 \text{ ppm}$ ,  $J_{\text{PP}} = 4.2 \text{ Hz}$ ). Diese beobachteten Signale sind zu

weit tieffeldverschoben, verglichen mit dem Produkt der Umsetzung von Verbindung **LXXXVIII** mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi, als dass sie einer *P*-*n*-Bu-Funktion zugeordnet werden können. Demnach fand hier keine nukleophile Substitution am Phosphorzentrum statt.



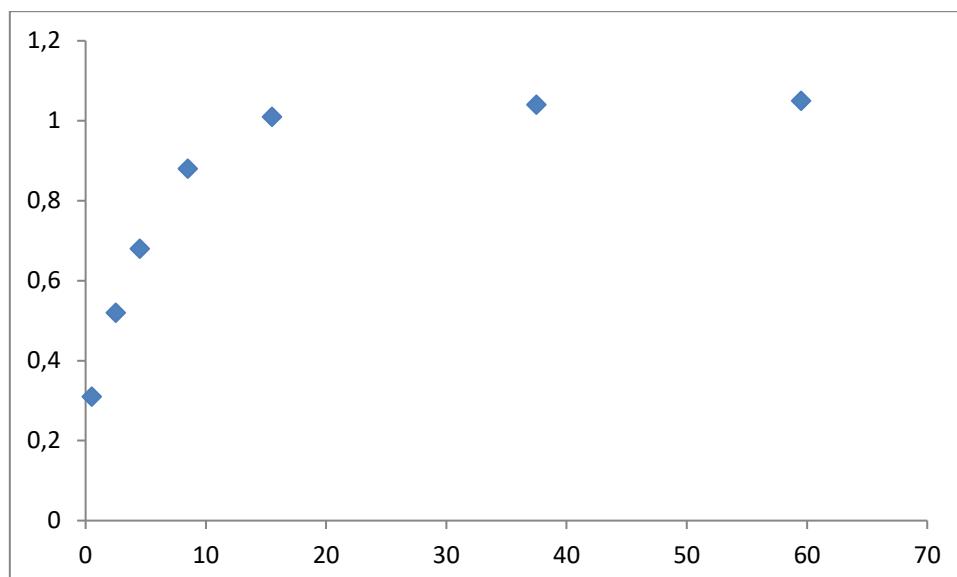
**Abbildung 60:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von Verbindungen **37,37'** mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi bei  $-80^\circ\text{C}$  (unten) und  $0^\circ\text{C}$  (oben) als Starttemperaturen (THF).

Die Umsetzung von **37,37'** mit zwei Äquivalenten KHMDS bei  $0^\circ\text{C}$  führte zur Bildung einer durch KCl leicht getrübbten Lösung (Schema 37). Deren  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale im Verhältnis 1:1 für die zwei Isomere der Verbindungen **38,38'**, d.h. ein Signal bei 31.0 ppm (*trans*) und eines bei 29.8 ppm (*cis*). Das Lösungsmittel der Reaktionsmischung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Durch Filtration konnte KCl entfernt werden. Das Isomerengemisch **38,38'** (Verhältnis 1:1) konnte nach wiederholtem Entfernen des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  rein erhalten werden (83%).



**Schema 37:** Umsetzung der Verbindungen **37,37'** mit KHMDS zu **38,38'**.

Die Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  beider Signale beträgt 1.2 ppm und ist damit deutlich geringer als die der diethylamidofunktionalisierten Verbindungen **30,30'**. Auch an diesem Isomerengemisch wurde das thermische Verhalten näher untersucht. Hier wurde in Toluol bei 105 °C über mehrere Tage erhitzt. Für den Versuch wurde ein Isomerengemisch verwendet, wobei ein Isomer deutlich im Überschuss vorlag. In Abbildung 61 ist der zeitliche Verlauf des Verhältnisses der Intensität des tieffeldverschobenen Signals zum hochfeld-verschobenen Signal zu sehen. Erkennbar ist, dass die Intensität des tieffeldverschobenen Signals (31.1 ppm) mit der Zeit steigt, d.h. es wird sich somit um das *trans*-Isomer handeln, da hier die Abstoßung der Substituenten im Vergleich zum *cis*-Isomer (30.3 ppm) geringer ist und durch Inversion am Phosphorzentrum durch Erwärmen das *cis*-Isomer in das *trans*-Isomer überführt wird. Auch ist erkennbar, dass die Einstellung eines Gleichgewichtes der Verhältnisse in den  $\text{N(TMS)}_2$ -funktionalisierten Verbindungen **38,38'** weitaus schneller erfolgt (16 Stunden), als in den  $\text{NEt}_2$ -funktionalisierten Verbindungen **30,30'** (95 Stunden). Wahrscheinlich spielt hier der höhere sterische Anspruch der  $\text{N(TMS)}_2$ -Funktion gegenüber der  $\text{NEt}_2$ -Funktion eine große Rolle.



**Abbildung 61:** : Änderung des Verhältnisses der relativen Intensitäten der Signale von **38** zu **38'** im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum in Abhängigkeit der Zeit (in Stunden) durch Erwärmen der Lösung in Toluol auf 105 °C.

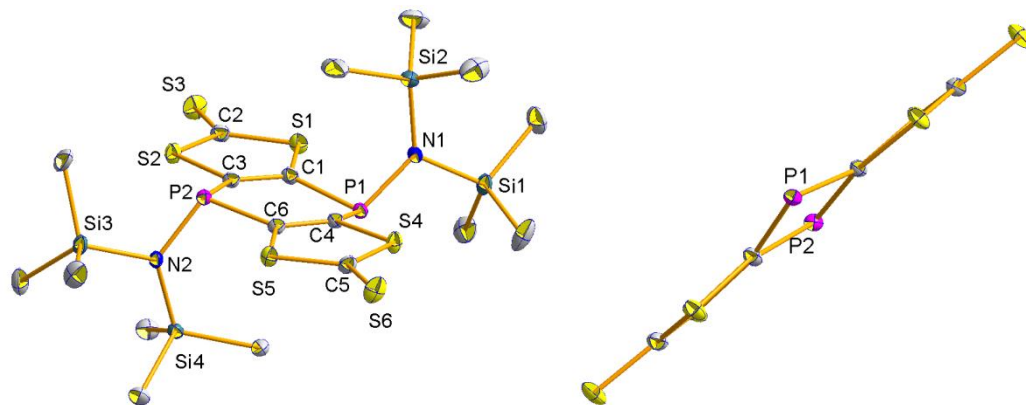
Im Gegensatz zu den  $\text{NET}_2$ -funktionalisierten Verbindungen **30,30'** zeigten die Verbindungen **38,38'** im EI Massenspektrum kein Signal des entsprechenden 1,4-Diphosphinins **43**, also der formalen Abspaltung von zwei  $\text{N}(\text{TMS})_2$ -Gruppen. In dem Spektrum ist ausschließlich das Molekül-ionensignal bei  $m/z$  646.0 als Basispeak zu erkennen. Weiterhin sind  $\text{CS}_2$  ( $m/z$  76.0) und  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$  ( $m/z$  73.1) als Fragmentationen erkennbar.

**Tabelle 7:** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **38,38'**.

| Verbindung    | $\delta ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} / \text{ppm}$ | $\delta ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} (\text{C}=\text{S}) / \text{ppm}$ |
|---------------|---|---|
| <b>38,38'</b> | 31.1 (s) / 30.3 (s)                               | 214.8 (s) / 212.4 (t, $^3J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz)                     |

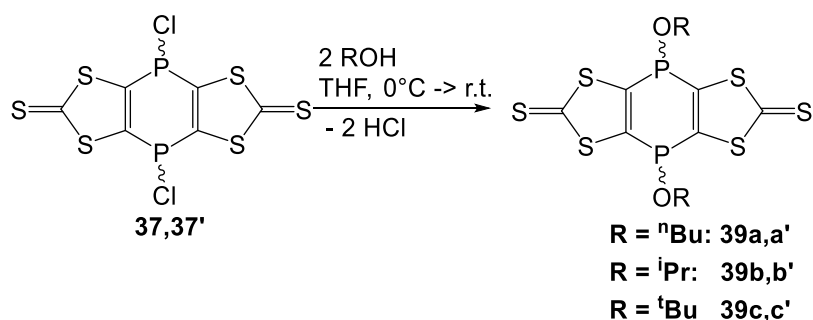
Gelbe Einkristalle der Verbindungen **38,38'** konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung der Verbindung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur erhalten werden. Verbindung *trans*-**38** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Erkennbar ist hier eine leicht sesselförmige Konformation des mittleren Sechsrings, wobei beide Phosphoratome aus der Ebene, die von vier Kohlenstoffatomen

aufgespannt werden, um 0.3883 Å bzw. 0.2357 Å herausragen. Die Winkelsumme um das Phosphoratom P1 beträgt 313.2° und die Winkelsumme um das Phosphoratom P2 311.3 °.



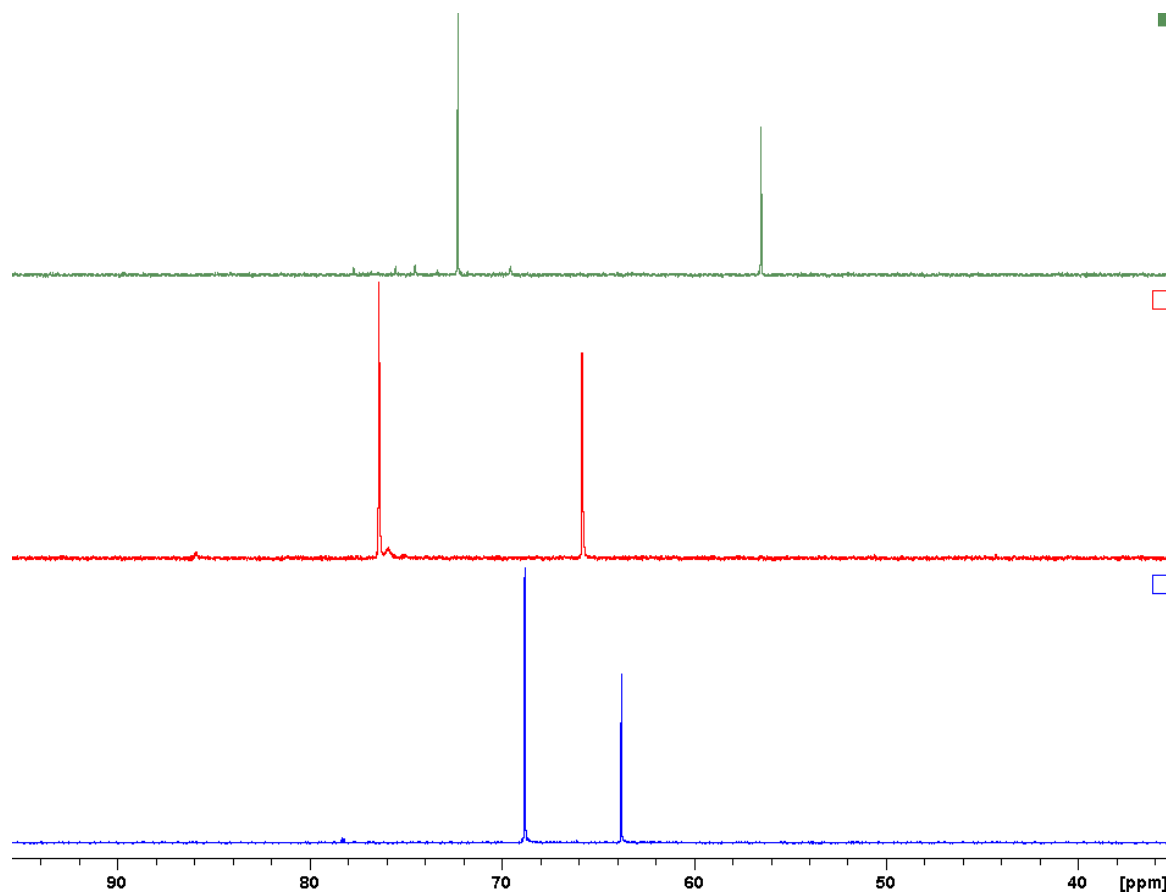
**Abbildung 62:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung *trans*-**38** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel(°): P1-N1 1.6902(13), P2-N2 1.6979(13), P1-C1 1.8182(16), C1-C3 1.354(2), C2-S3 1.6402(16), C5-S6 1.6389(16), C1-P1-C4 98.54(7), C3-P2-C6 98.61(7), C1-P1-N1 105.81(7), C3-P2-N2 106.13(7).

Das Verbindungsgemisch **37,37'** reagierte ebenso mit zwei Äquivalenten an Alkoholen ohne Hilfsbase unter Bildung der entsprechenden alkoxyfunktionalisierten 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen **39a-c**. Hierbei wurden Alkohole unterschiedlichen sterischen Anspruches bei 0 °C umgesetzt, d.h. *n*-Butanol, *iso*-Propanol und *tert*-Butanol.



**Schema 38:** Umsetzung der Verbindungen **37,37'** mit verschiedenen Alkoholen.

In allen Fällen sind in den Reaktionsmischungen der zwei Isomere im Verhältnis von 1.5 bis 2.0 des tieffeldverschobenen Signals zum hochfeldverschobenen Signal zu erkennen (Abbildung 63).



**Abbildung 63:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Reaktionsmischungen der Umsetzung der Verbindungen **37,37'** mit verschiedenen Alkoholen (unten: *n*-Butanol, mitte: *iso*-Propanol, oben: *tert*-Butanol).

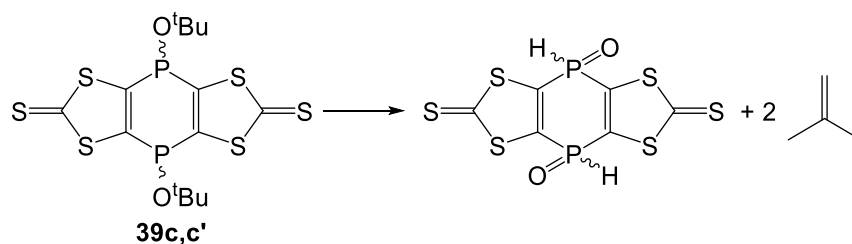
Interessanterweise ist ein monotoner Anstieg der Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  mit Zunahme des sterischen Anspruchs des verwendeten Alkohols zu erkennen. Die einzige Variation in dieser Reihe ist der unterschiedliche sterische Anspruch der Alkygruppe am Phosphorzentrum. Somit könnte die Abstoßung durch sterisch sehr anspruchsvolle Gruppen, wie *tert*-Butyl, ursächlich für eine Veränderung des Wertes  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  sein. Da im Falle des jeweiligen *trans*-Isomers beide Substituenten in unterschiedliche Halbräume hineinragen, sind zwischen *n*-Butyl und *tert*-Butyl kaum unterschiedlich starke repulsive Kräfte zu erwarten. Anders ist es im Fall des *cis*-Isomers. Hier liegen die Substituenten dicht

beieinander und erzeugen unterschiedlich starke Repulsion. Eine ausreichend starke Abstoßung könnte dann eine stärkere Hochfeldverschiebung des *cis*-Isomers im Falle von **39a-c** erklären. In der Literatur sind unterschiedliche chemische Verschiebungen zwischen Konformeren von 1,3,2-Dioxaphosphirinanen beschrieben. Hierbei ist das Konformer, welches eine axiale Stellung des Substituenten am Phosphor hat, hochfeldverschobener, was auf eine 1,3-diaxiale Wechselwirkung zurückgeführt wird.<sup>[96a,89,96b]</sup> Auch in sauerstofffreien 1,4-funktionalisierten Phosphirinanen ist eine Hochfeldverschiebung zu beobachten, wenn der P-Substituent eine axiale Position einnimmt.<sup>[89,97]</sup>

**Tabelle 8:** NMR-spektroskopische Daten der Umsetzung der Verbindungen **37,37'** mit verschiedenen Alkoholen.

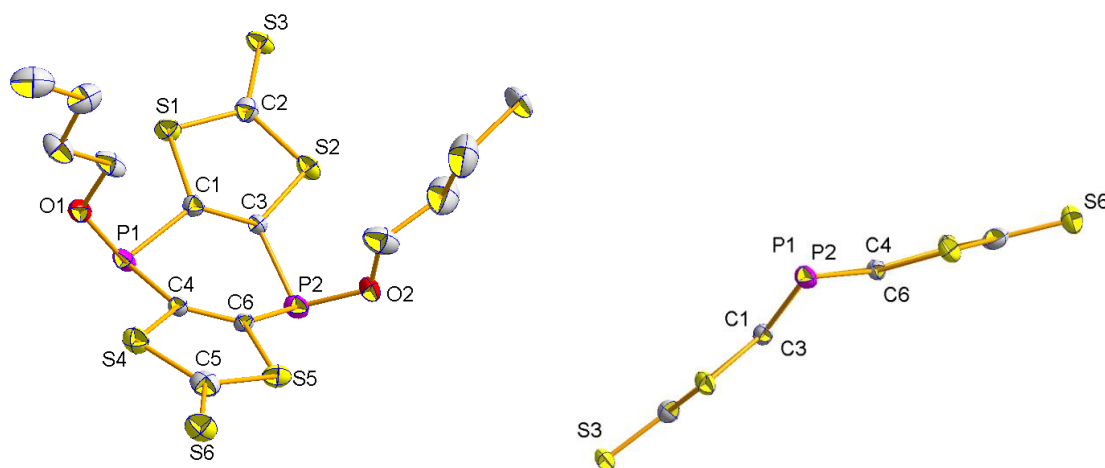
| Verbindungen  | $\delta$ <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} / ppm | Isomerenverhältnis | $\Delta\delta$ <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} / ppm |
|---------------|---|--------------------|---|
| <b>39a,a'</b> | 68.8 / 63.8                                     | 2.0 : 1            | 5.0   |
| <b>39b,b'</b> | 76.4 / 65.8                                     | 1.5 : 1            | 10.6  |
| <b>39c,c'</b> | 72.3 / 56.5                                     | 1.8 : 1            | 15.8  |

Die EI-Massenspektren der Verbindungen **39b,b'** und **39c,c'** zeigen interessante Fragmentierungsmuster. Hier konnten in beiden Fällen schrittweise Abspaltung von Propen bzw. *iso*-Buten beobachtet werden. Die Verbindungen **39b,b'** zeigen das Molekülionensignal bei *m/z* 443.8, ein Signal nach Verlust von einer Einheit Propen bei *m/z* 401.8 und letztendlich den Verlust von zwei Propeneinheiten *m/z* 359.8 als Basispeak. Die Verbindungen **39c,c'** zeigen kein Molekülionensignal, ein Signal nach Verlust von einer Einheit *iso*-Buten bei *m/z* = 415.8 und letztendlich den Verlust von zwei *iso*-Buten-Einheiten (*m/z* = 359.8). Der Basispeak wurde durch *iso*-Buten selbst erzeugt (*m/z* = 56.1). Die Abspaltung von Propen bzw. *iso*-Buten erfolgt höchstwahrscheinlich durch eine 1,2-Eliminierung.<sup>[98]</sup> Verbindungen mit sekundärem bzw. tertiärem Kohlenstoff bilden in derartigen Reaktionen stabilere Carbeniumionen als in Verbindungen mit primären Kohlenstoff der Fall wäre. Das könnte die Beobachtungen beschreiben.



**Schema 39:** Zerfall der Verbindungen **39c,c'** unter Freisetzung von *iso*-Buten.

Von den Verbindungen **39a,a'** konnten nur ein auswertbares APCI-Massenspektrum aufgenommen werden, das ausschließlich das protonierte Molekülionensignal bei  $m/z = 472.9$  zeigt. Durch langsame Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine Lösung der Verbindungen **39a,a'** in  $\text{CHCl}_3$  bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  konnten gelbe Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, dass hierbei das *cis*-Isomer auskristallisiert ist. Verbindung *cis*-**39a** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pbca$  mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Die Lösung der Einkristallstrukturanalyse zeigt eine bootförmige Konformation des mittleren Sechsrings mit einer Faltung entlang der P-P-Achse um  $46.8\text{ }^\circ$ . Die Winkelsumme um das Phosphoratom P1 beträgt  $302.2\text{ }^\circ$  und die Winkelsumme um das Phosphoratom P2  $303.4\text{ }^\circ$ .

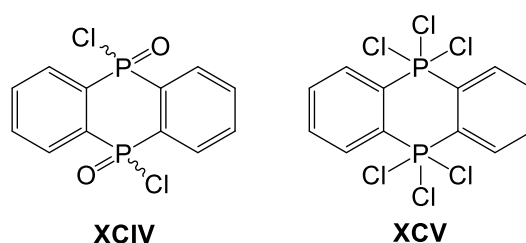


**Abbildung 64:** DIAMOND-Plot der Molekülstruktur von Verbindung *cis*-**39a** (Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel( $^\circ$ ): P1-O1 1.620(9), P2-O2 1.605(9), P1-C1 1.845(12), C1-C3 1.324(17), C2-S3 1.656(12), C5-S6 1.637(13), C1-P1-C4 94.7(5), C3-P2-C6 94.2(5), C1-P1-O1 104.6(5), C3-P2-O2 105.1(5).



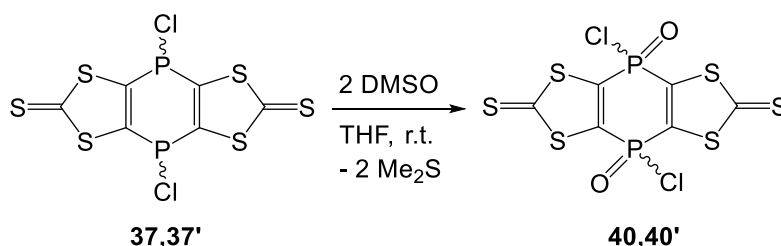
## 6.2 Oxidation der Verbindungen 37,37'

In der Literatur sind einige P(III)-1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine beschrieben. So z.B. phenanthrenbasierte Verbindungen, die schon erwähnten 1,3-Imidazol-, 1,3-Imidazol-2-thion- bzw. 1,3-Thiazol-2-thion-basierten Derivate, aber auch ein Tetrakis(trifluormethyl)-substituiertes Derivat. Dieses konnte durch Umsetzung von Verbindung **XXXVII** (siehe Kapitel 1.3) mit  $\text{CCl}_4$  erhalten werden. Dabei entstand auch ein interessantes 1,4-Diphosphanorbonadienderivat.<sup>[99,100]</sup> P(V)-1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine sind bisher nur wenige beschrieben, d.h. ein phenanthrenbasiertes *P*-Oxid **XCIV** sowie ein Bis(trichlorophosphoran) **XCV** (Abbildung 65).<sup>[99]</sup>

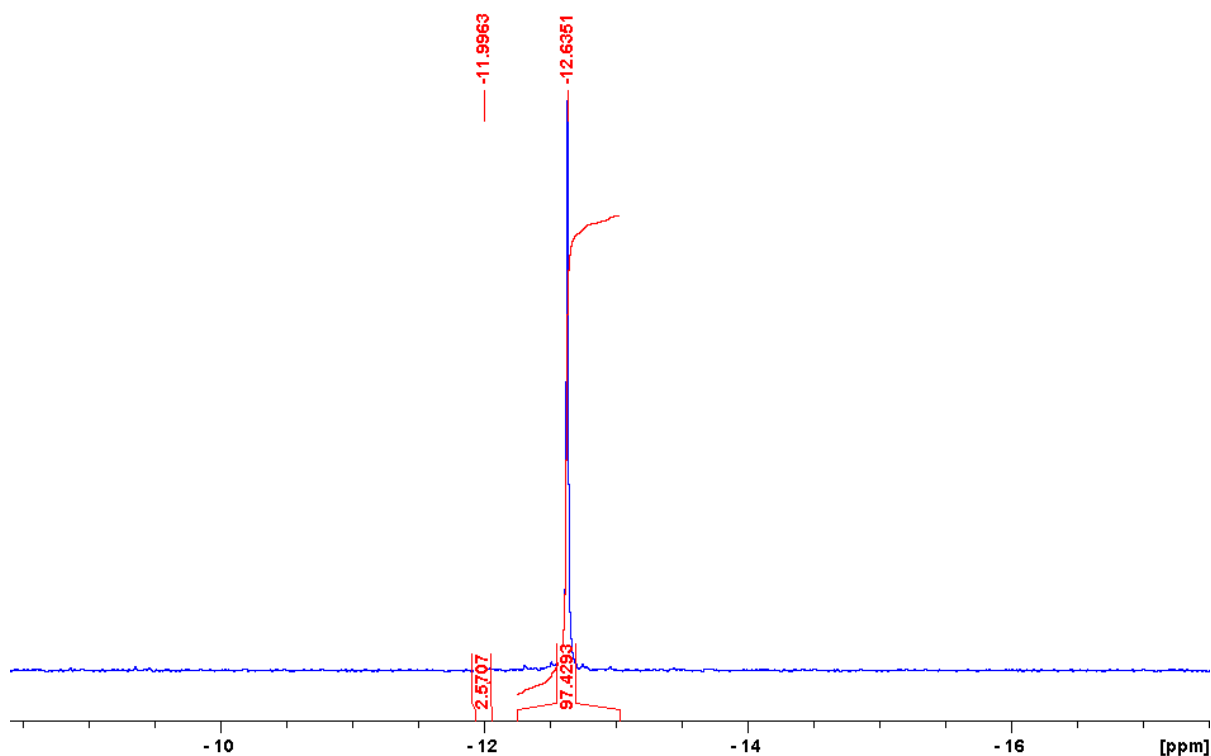


**Abbildung 65:** Literaturbekannte P(V)-1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine.<sup>[99]</sup>

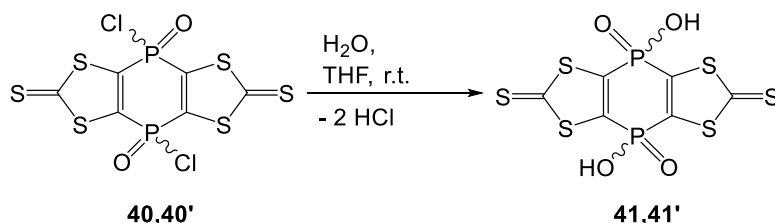
Erste Lösungsversuche der Verbindungen **37,37'** in DMSO hatten bereits eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung gezeigt, wobei auch ein intensiver Geruch nach  $\text{Me}_2\text{S}$  festgestellt wurde. Um diese Beobachtung näher zu untersuchen, wurde die Verbindungen **37,37'** mit zwei Äquivalenten DMSO in THF umgesetzt. Bei der Umsetzung bei Raumtemperatur konnte ein Auflösen des Niederschlages beobachtet werden und es wurde eine klare gelbe Lösung erhalten. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung zeigte ein Signal bei -12.6 ppm, welches im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine weitere Aufspaltung aufwies. Daneben war ein weiteres Signal mit einer relativen Intensität von ca. 3% bei -12,0 ppm zu beobachten.



**Schema 40:** Umsetzung der Verbindungen **37,37'** mit zwei Äquivalenten DMSO.



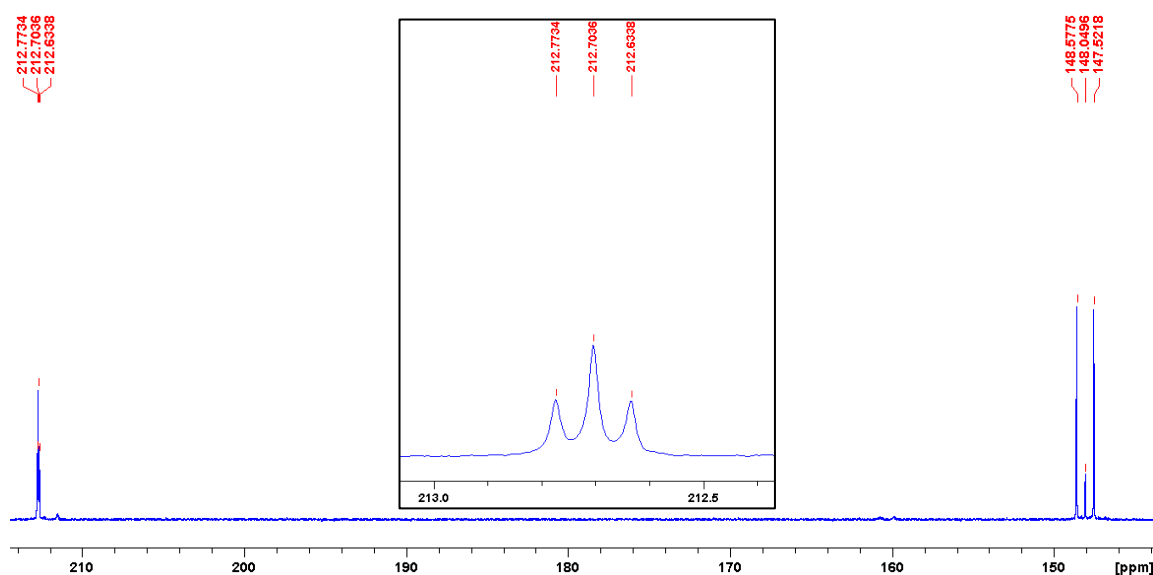
**Abbildung 66:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Umsetzung der Verbindungen **37,37'** mit zwei Äquivalenten DMSO in THF.



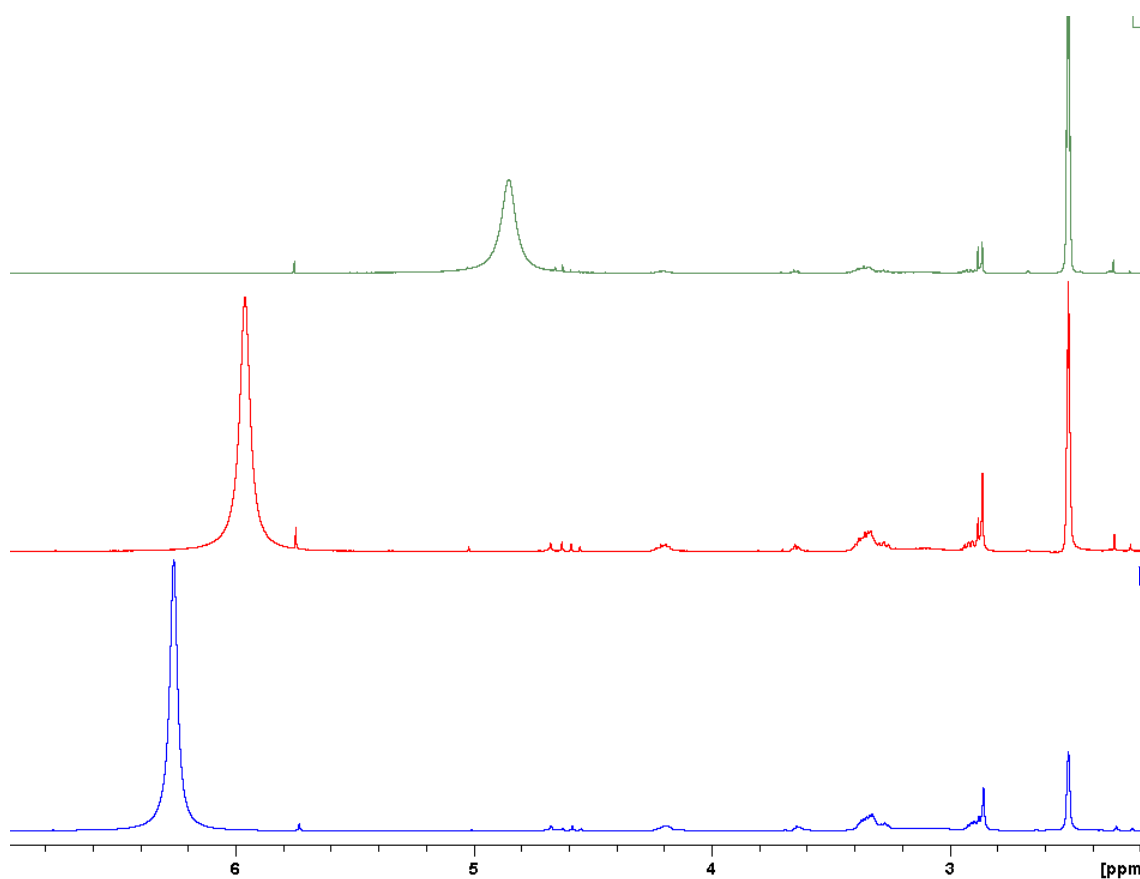
**Schema 41:** Umsetzung der Reaktionslösungen von **40,40'** mit Wasser.

Wurde nach der Umsetzung der Verbindungen **37,37'** mit DMSO der Reaktionsmischung Wasser zugesetzt, so war nach kurzer Zeit ein Signal bei -14.3 ppm zu beobachten, welches im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine Aufspaltung zeigte. Nach dem Entfernen des Lösemittels des Reaktionsgemisches und mehrmaligen Waschen des Rückstandes mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  konnte ein orangenes Pulver erhalten werden. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes in DMSO- $d_6$  zeigte ein Singulett bei -15.1 ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 67) waren zwei Signale erkennbar, ein Dublett bei 148.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PC}} = 132.8$

Hz, welches durch die Ringkohlenstoffatome des mittleren Sechsrings erzeugt werden, als auch ein Triplett bei 212.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{PC} = 8.8$  Hz, welches durch die beiden Thionkohlenstoffatome erzeugt wird. Die chemische Verschiebung des Thionkohlenstoffs ist vergleichbar mit denen verwandter Thionverbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden. All diese NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass das tricyclische Strukturmotiv bei den Umsetzungen der Verbindungen **37,37'** erhalten bleibt. Die Säureprotonen der Verbindungen **41,41'** erzeugen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal im tieffeldverschobenen Bereich, wobei eine starke Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten war. Bei einer Konzentration von  $c = 0.025$  mol/L an Verbindung **41,41'** in DMSO-d<sub>6</sub> erzeugen die Protonen ein Signal bei 4.9 ppm und bei einer Konzentration von  $c = 0.224$  mol/L erzeugen die Protonen ein Signal bei 6.3 ppm. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Verbindung **41,41'** bei verschiedenen Konzentrationen sind in Abbildung 68 dargestellt.



**Abbildung 67:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **41,41'** (DMSO-d<sub>6</sub>).



**Abbildung 68:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von Verbindung **41,41'** (DMSO- $d_6$ , unten:  $c = 0.224$  mol/L, mitte:  $c = 0.087$  mol/L, oben:  $c = 0.025$  mol/L).

Das ESI-Massenspektrum der Verbindung **41,41'** zeigte als Basispeak das Dianion ( $[\text{C}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ ,  $m/z$  194.880) und mit einer relativen Intensität von 20% das Monoanion, also die einfach deprotonierte Spezies ( $[\text{C}_6\text{HO}_4\text{P}_2\text{S}_6]^-$ ,  $m/z$  390.768).

**Tabelle 9:** Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindung **41,41'**.

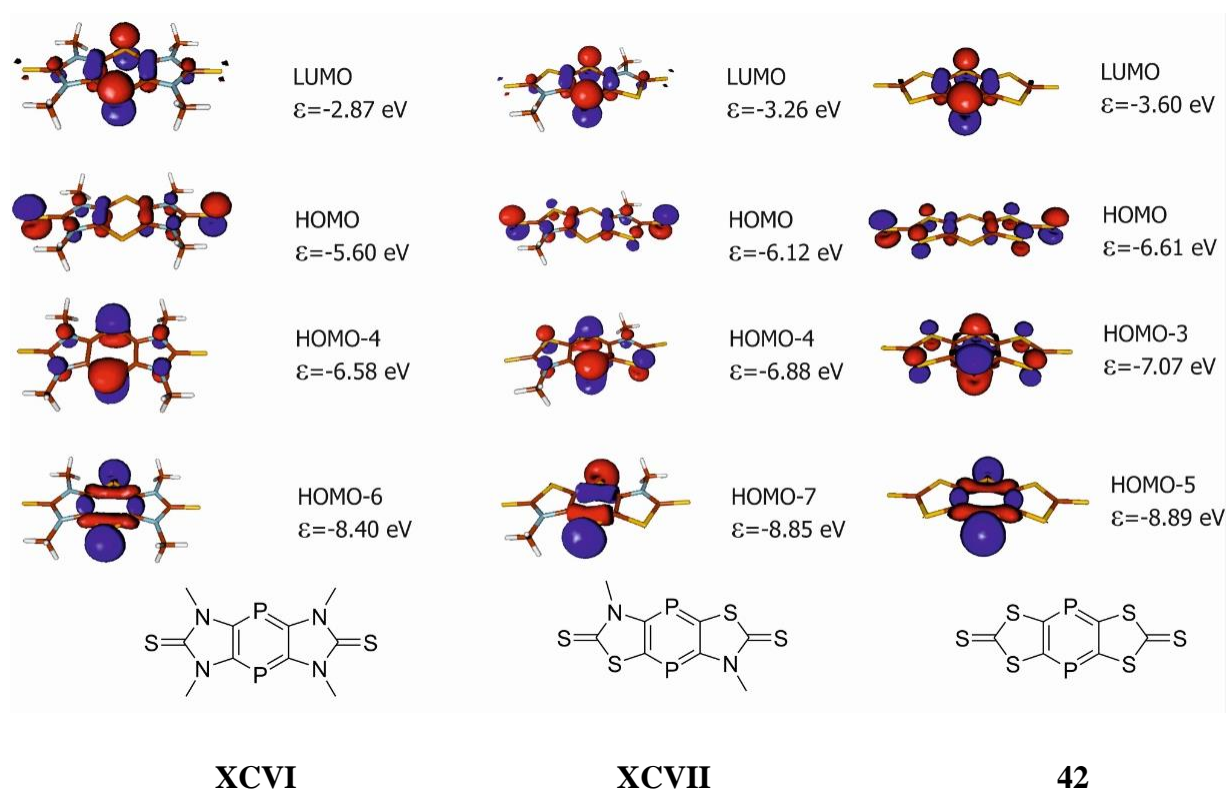
| Verbindung    | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} / \text{ppm}$ | $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} (\text{C}=\text{S}) / \text{ppm}$ |
|---------------|--|--|
| <b>41,41'</b> | -15.1  | 212.7 (t, $^3J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz)                                |

## 7 Versuche zur Darstellung des tricyclischen 1,4-Diphosphinins 42 und Folgereaktionen

Es konnte gezeigt werden, dass stabile tricyclische 1,4-Diphosphine durch Reduktion aus korrespondierenden 1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphininen mittels milden Reduktionsmitteln, wie z.B. *n*-Bu<sub>3</sub>P, erhalten werden konnten. Aus materialwissenschaftlicher Sicht ist es interessant ein schwefelreicheres System, basierend auf dem 1,3-Dithiol-2-thione, aufzubauen, besonders da 1,3-Dithiol-2-thione zu TTF-Derivate gekuppelt werden können. Binäre Verbindungen aus Schwefel und Kohlenstoff sind zahlreich vertreten in organischen, elektronischen Materialien. Poly(kohlenstoffsulfid) zeigt eine hohe elektrische Leitfähigkeit.<sup>[101]</sup> Interessant ist auch ein binäres, trizyklisches System basierend auf einem mittleren 1,4-Dithiinsechseck. Derartige  $\pi$ -elektronenreiche, zyklische Moleküle finden Anwendung in Feldeffekttransistoren.<sup>[102]</sup> Das von Rauchfuss et al. beschriebene trizyklische 1,4-Dithiin zeigt im Festkörper Polymorphismus. So kann es gewinkelt bzw. für 1,4-Dithiine eher ungewöhnlich als planare Form vorliegen.<sup>[103]</sup> Die korrespondierende tricyclische 1,4-Dichloro-Spezies **37,37'** konnte, wie in Kapitel 6 gezeigt, rein isoliert werden. Im Folgenden wird diskutiert, ob diese Verbindung ebenso einfach reduziert und ein entsprechendes, neues 1,4-Diphosphinin isoliert werden kann. Eine weitere Motivation kam auch aus theoretischen Untersuchungen, die im Folgenden vorab beschrieben werden.

### 7.1 Theoretische Betrachtungen

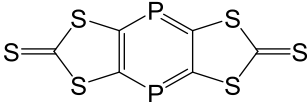
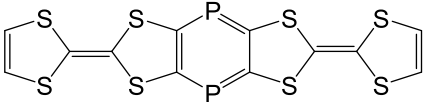
Vergleicht man die von Nyulászi und Mitarbeitern berechneten drei verschiedenen Systeme (B3LYP/ccpVTZ//M06-2X/cc-pVTZ), basierend auf den drei unterschiedlichen Heterocyclen, **XCVI**, **XCVII** und **42**, so zeigt sich, dass Verbindung **42** das energetisch tiefstgelegene LUMO aufweist (Abbildung 69).<sup>[93]</sup> Somit sollte es sich am leichtesten unter Elektronenaufnahme zum radikalischen Monoanion reduzieren lassen. Auch zeigt es das energetisch tiefstgelegene HOMO. Wie in den vergleichbaren Verbindungen **XCVI** und **XCVII** zeigt das HOMO auch hier den ylidischen Charakter der C=S Bindung auf.



**Abbildung 69:** Molekülorbitalschema (B3LYP/ccpVTZ//M06-2X/cc-pVTZ) von Verbindung **XCVI** (links), **XCVII** (mitte) und **42** (rechts).

Verbindung **42** weist mit 3.01 eV das größte HOMO-LUMO-Lücke in den drei verschiedenen Systemen auf (2.86 eV in **XCVII**, 2.73 eV in **XCVI**). Interessant ist die Verbindung **42** für eine mögliche Anwendung im materialwissenschaftlichen Bereich; dies zumindest legen Berechnungen von Espinosa Ferao nahe (B3LYP-D3/def2-TZVPP).<sup>[105]</sup> Wie die unten stehende Tabelle 10 zeigt, liegt das LUMO in Verbindung **43**, welches mit 2 TTF-Einheiten anelliert ist, recht niedrig und ist am mittleren Sechsring lokalisiert. Demgegenüber liegt das HOMO energetisch recht hoch, typisch für TTF-Derivate. In einem möglichen Polymer basierend auf TTF- und 1,4-Diphosphinineinheiten könnten Elektronen leicht von einer TTF-Einheit über diese energetisch niedrig liegende Brücke auf eine andere übertragen werden, was ein Leitungsband generieren würde (ein sogenannter „Hopping“ Mechanismus). Da die Bildung von TTF Verbindungen aus 1,3-Dithiol-2-thionen bekannt ist, könnte Verbindung **42** einen denkbaren Präkursor zur Bildung eindimensionaler organischer Halbleiter darstellen. Aktuelle Untersuchungen von Kermanshahian konzentrieren sich darauf, einen möglichen synthetischen Zugang zu **43** zu entwickeln.<sup>[106]</sup>

**Tabelle 10:** Berechnete Energieniveaus der 1,4-Diphosphinine **42** und **43** basierend auf 1,3-Dithiol-2-thion bzw. TTF (B3LYP-D3/def2-TZVPP).

|  |         |    |        |  |         |     |        |
|---|---------|----|--------|--|---------|-----|--------|
| <b>42</b>   |         |    |        | <b>43</b>  |         |     |        |
| <b>E (eV)</b>   |         |    |        | <b>E (eV)</b>  |         |     |        |
| -2.4200   | -2.4200 | 83 | LUMO+2 | -1.3263  | -1.3263 | 119 | LUMO+2 |
| -2.4816   | -2.4816 | 82 | LUMO+1 | -1.7071  | -1.7071 | 118 | LUMO+1 |
| -3.5122   | -3.5122 | 81 | LUMO   | -2.7194  | -2.7194 | 117 | LUMO   |
| -6.5117   | -6.5117 | 80 | HOMO   | -4.8907  | -4.8907 | 116 | HOMO   |
| -6.6320   | -6.6320 | 79 | HOMO-1 | -5.1562  | -5.1562 | 115 | HOMO-1 |
| -6.7867   | -6.7867 | 78 | HOMO-2 | -6.2133  | -6.2133 | 114 | HOMO-2 |

Berechnungen der NICS(1)-Werte von Verbindung **42** durch Nyulászi zeigen, dass alle drei Ringe eine Aromatizität zeigen.<sup>[93]</sup> Dabei weist der mittlere sechs-gliedrige Ring von **42** eine deutlich höhere Aromatizität auf (-6.6 ppm), wohingegen die fünf-gliedrigen Ringe nur -2.8 ppm aufweisen (Tabelle 11). Beim Vergleich aller tricyclischen Systeme **XCVI**, **XCVII** und **42** lässt sich feststellen, dass die Verbindung **42**, kondensiert an zwei 1,3-Dithiol-2-thion-Einheiten, die geringsten Aromatizitäten des mittleren Sechsrings und auch der äußeren Fünfringe aufweist. Zum Vergleich: Der NICS(1) Wert von Benzol wird mit -12.8 ppm angegeben.<sup>[107]</sup>

**Tabelle 11:** Berechnete NICS(1) Werte aller drei Systeme **XCVI**, **XCVII** und **42** (B3LYP/cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVTZ) im Vergleich.

| <b>System</b> | <b>Sechsring,<br/>NICS(1) / ppm</b> | <b>Fünfring<br/>NICS(1) / ppm</b> |
|---------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>XCVI</b>   | -8.5                                | -6.1                              |
| <b>XCVII</b>  | -7.6                                | -4.4                              |
| <b>42</b>     | -6.6                                | -2.8                              |

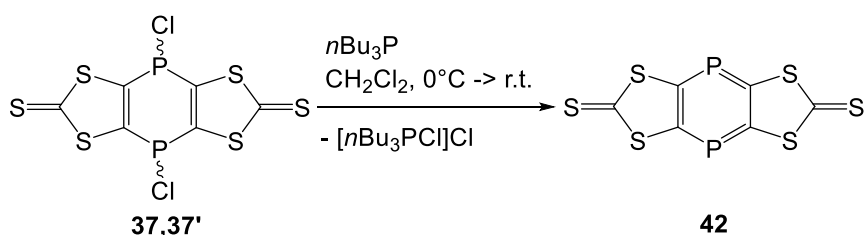
Theoretische TD-DFT-Berechnungen des UV/Vis-Spektrums des 1,4-Diphosphinins **42** durch Nyulászi zeigen ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 496 nm, welches hauptsächlich auf einen HOMO-LUMO Übergang zurückzuführen ist.<sup>[93]</sup> Vergleicht man diesen Wert mit denen der anderen Systeme **XCVI** und **XCVII**, so zeigt sich, dass dieses am stärksten blauverschoben ist. Das steht im Einklang mit den vorhergehend beobachteten Werten der HOMO-LUMO-Lücken, wobei das im 1,4-Diphosphinin **42** am größten ist (Tabelle 12).

**Tabelle 12:** Absorptionsmaxima der berechneten UV/Vis-Spektren von Verbindung **XCVI** und **XCVII** und **42** (B3LYP/cc-pVTZ//M06-2X/cc-pVTZ).

| System       | Absorptionsmaximum,<br>$\lambda$ / nm |
|--------------|---------------------------------------|
| <b>XCVI</b>  | 503                                   |
| <b>XCVII</b> | 501                                   |
| <b>42</b>    | 496                                   |

## 7.2 Reduktion von **37,37'** mittels basischen Phosphanen

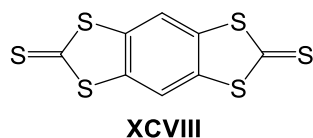
Der Zugang zu stabilen und isolierten tricyclischen 1,4-Diphosphininen **XCVI** und **XCVII** erfolgte durch Reduktion korrespondierender 1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine.<sup>[37,38]</sup> Auf dieser Grundlage wurde auch hier versucht, das Isomerengemisch der Verbindungen **37,37'** mit *n*-Bu<sub>3</sub>P in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu reduzieren. Die Umsetzung von **37,37'** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigte, dass sich der zitronengelbe Feststoff innerhalb kurzer Zeit in einen rotbraunen Feststoff umgewandelt hatte. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung war die Bildung des Chlorophosphoniumchlorids [*n*-Bu<sub>3</sub>PCl]Cl bei 105.3 ppm, aber nicht das Signal des erwarteten Produktes **42**, zu beobachten; das Phosphan *n*-Bu<sub>3</sub>P war hierbei komplett umgesetzt worden.



**Schema 42:** Reduktive Dechlorierung der Verbindungen **37,37'** durch *n*-Bu<sub>3</sub>P.



Sehr bemerkenswert ist, dass auch die Bildung des Phosphansulfids  $n\text{-Bu}_3\text{PS}$  (48.5 ppm) zu beobachten war. Das IR-Spektrum des gebildeten Feststoffes ist in Abbildung 72 (mitte) zu sehen. Es zeigt eine starke Bande bei  $1054\text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich ist eine Bande bei  $469\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die von P-Cl-Funktionen erzeugt werden. Es zeigt sich also eine unvollständige Dechlorierung der Verbindungen **37,37'** unter diesen Bedingungen. Die C=S-Streckschwingung der Thionfunktion in der von Rauchfuss et al. vorgestellten binären Verbindung  $\text{C}_6\text{S}_8$ , die ebenso 1,3-Dithiol-2-thioneinheiten enthält, erzeugt im IR-Spektrum ebenso eine starke Bande bei  $1050\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[101]</sup> Auch bei der Verbindung **42** handelt es sich um eine in organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Verbindung. Die strukturell sehr ähnliche, tricyclische benzanellierte Verbindung **XCVIII** (Abbildung 70) zeigte eine ebenfalls sehr geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, weshalb sie kaum charakterisiert und auch keine Folgechemie durchgeführt wurde. Zudem war der Zugang zum gewünschten benzanellierten bis-TTF-Derivaten ohne Substituenten am mittleren Sechsring aufgrund der Schwerlöslichkeit bis zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.<sup>[4]</sup> Der Vorteil zwischen unsubstituierten benzanellierten bis-TTF gegenüber entsprechenden Verbindungen mit Substitution liegt darin, dass in ersteren stärkere intermolekulare  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen durch dichtere Stapelung der planaren Moleküle ausgebildet werden können.



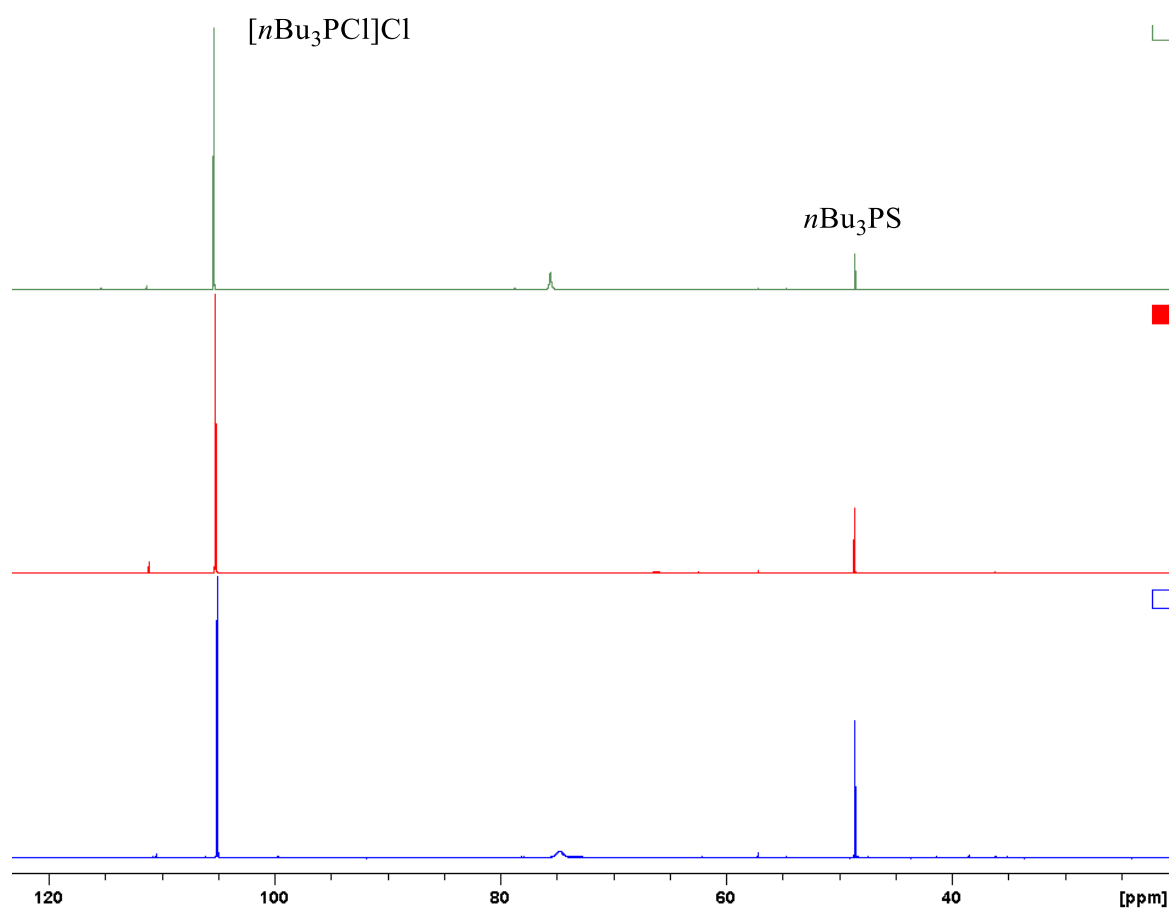
**Abbildung 70:** Literaturbekanntes schwerlösliches 1,3,5,7-Tetrathia-s-indacene-2,6-dithion **XCVIII**.<sup>[4]</sup>

Da die reduktive Entschwefelung von 1,3-Dithiol-2-thionen allgemein bekannt ist, und auch in der vorliegenden Arbeit bereits beschrieben wurde (s. Kapitel 4), fand hier wahrscheinlich auch zusätzlich eine Entschwefelung der Thionfunktion(en) von **37,37'** und/oder **42** statt.<sup>[54]</sup> Interessanterweise war das Verhältnis zwischen Dehalogenierung und Desulfurierung temperaturabhängig, d.h. bei sonst gleichen Bedingungen fand bei tiefen Temperaturen vermehrt eine Dehalogenierung und bei erhöhter Temperatur vermehrt eine Desulfurierung statt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion ist in Form einer Serie von  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektren in Abbildung 71 dargestellt; die ermittelten Signalintensitäten sind in Tabelle 13 gezeigt.

**Tabelle 13:** Relative Intensitäten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von  $[n\text{-Bu}_3\text{PCl}]\text{Cl}$  und  $n\text{-Bu}_3\text{PS}$  bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

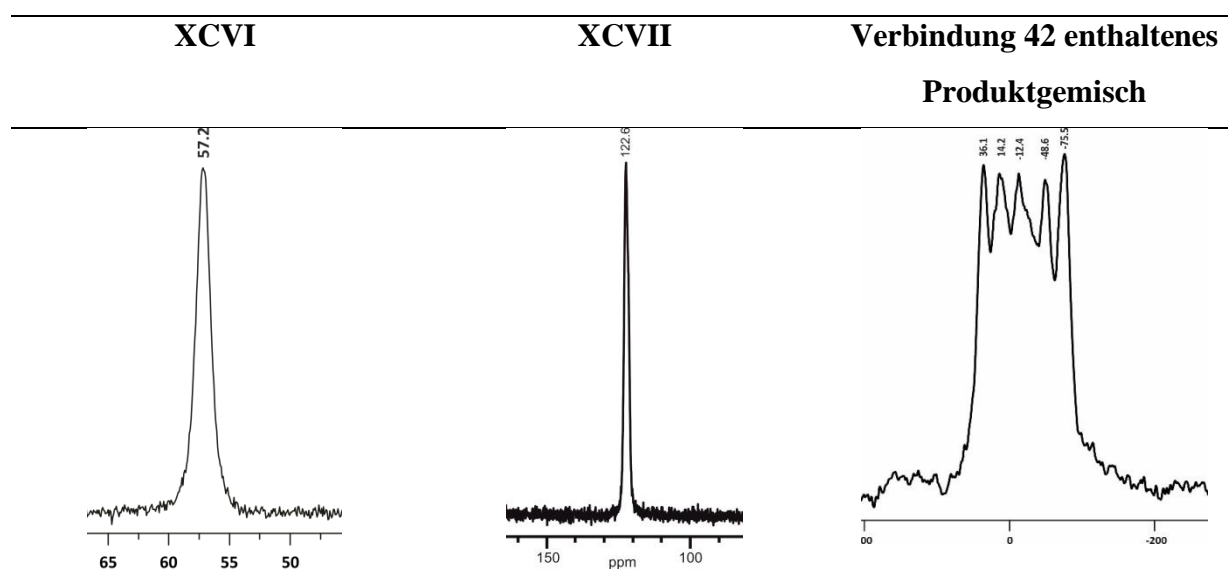
| Reaktionstemperatur | rel. Intensität $[n\text{-Bu}_3\text{PCl}]\text{Cl}$ | rel. Intensität $n\text{-Bu}_3\text{PS}$ |
|---------------------|--|--|
| 30 °C               | 69.9%  | 30.1%                                    |
| 0 °C                | 84.4%  | 15.6%                                    |
| -40 °C              | 90.4%  | 9.6%                                     |



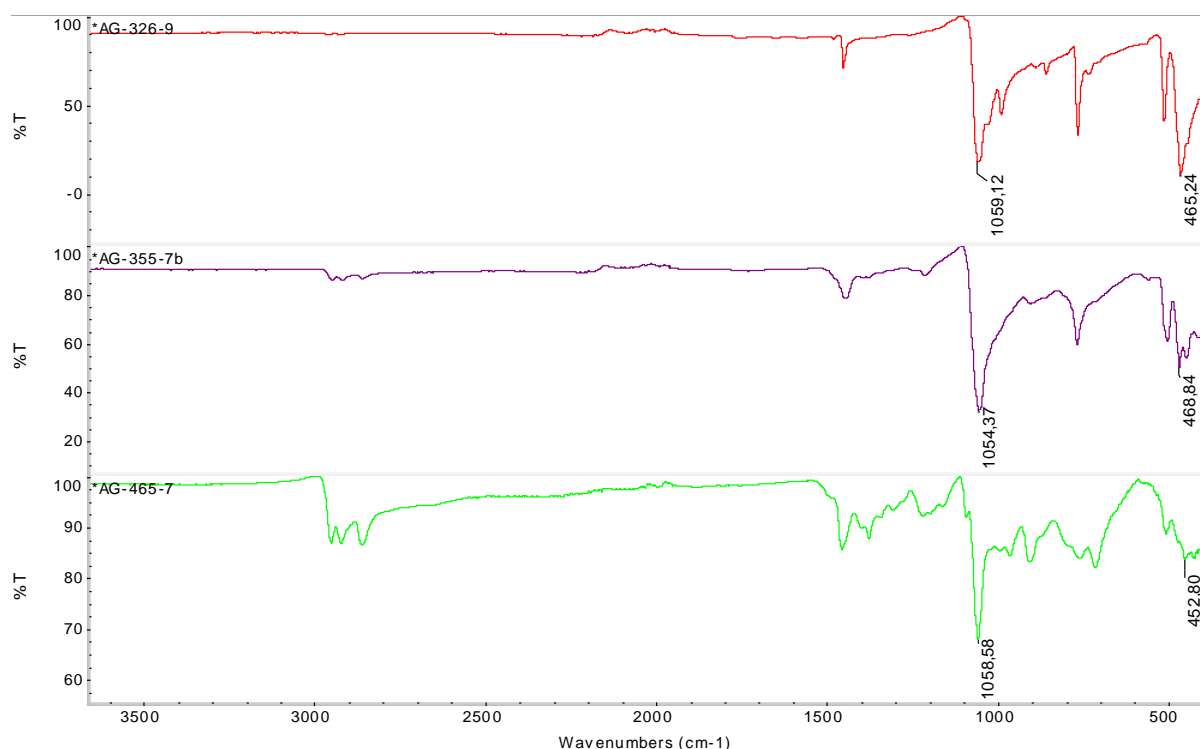
**Abbildung 71:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Reduktion der Verbindungen **37,37'** durch  $n\text{-Bu}_3\text{P}$  bei verschiedenen Temperaturen (unten: 30°C, mitte: 0°C, oben: -40 °C).

Eine naheliegende Interpretation ist, dass unter diesen Umständen ein Produktgemisch entstand, welches **42**, TTF-haltige Oligomere und auch ggf. *P*-Cl-haltige Verbindungen enthält. Da sämtliche Produkte, wie auch das Edukt selbst, schwerlöslich sind, konnte leider keine weitere Trennung oder Aufreinigung erfolgen. Von diesem Produktgemisch konnte ein Festkörper CP/MAS- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum aufgenommen werden, welches ein sehr breites Signal im Bereich von -75.5 bis +36.1 ppm mit insgesamt 5 Peaks zeigte (Tabelle 14). Wenn man bedenkt, dass die vergleichbaren, isolierten tricyclischen 1,4-Diphosphinine **XCVI** und **XCVII** jeweils ein Singulett im Tieffeldbereich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zeigen (134.3 ppm (1,3-Thiazol-2-thion-basiert) bzw. 76.2 ppm (1,3-Imidazol-2-thion-basiert),<sup>[37,38]</sup> so war dieses Resultat völlig unerwartet. Um diese Befundlage weiter zu hinterfragen, wurden ebenso Festkörper CP/MAS- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der 1,4-Diphosphinine **XCVI** und **XCVII** aufgenommen (Tabelle 14). Beide Festkörper CP/MAS-NMR- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren zeigten Singuletts, deren chemische Verschiebungen im Vergleich zu den Lösungs-NMR Spektren in  $\text{CDCl}_3$  leicht hochfeldverschoben sind (**XCVI**:  $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 20.9$  ppm und **XCVII**:  $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 11.2$  ppm). Dennoch sind diese Signale im Vergleich zum Verbindung **42** enthaltenen Produktgemisch tieffeldverschoben, was unplausibel erscheint. Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung **42** enthaltenen Produktgemisches zeigte keinerlei Reflexe, was darauf hindeutet, dass es röntgenamorph ist.

**Tabelle 14:** Festkörper CP/MAS- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches von Verbindung **42** (links), des 1,4-Diphosphinines **XCVII** (mitte) und des 1,4-Diphosphinines **XCVI** (rechts) im Vergleich (Angaben in ppm).



Auf der Basis der bisherigen Ergebnisse wurde versucht, eine komplette Desulfurierung und Dehalogenierung zu erreichen. Die Umsetzung der Verbindungen **37,37'** mit 3 Äquivalenten *n*-Bu<sub>3</sub>P erbrachte einen schwerlöslichen, rotbraunen Feststoff, von dem ein IR-Spektrum aufgenommen wurde. In Abbildung 72 ist zu erkennen, wie ausgehend von den Verbindungen **37,37'** die Intensitäten der C=S- bzw. P-Cl-Streckschwingungen bei 1059 cm<sup>-1</sup> und 465 cm<sup>-1</sup> relativ zu den Gerüstschwingungen bei Zugabe unterschiedlicher stöchiometrischer Stoffmengen an *n*-Bu<sub>3</sub>P abnehmen.



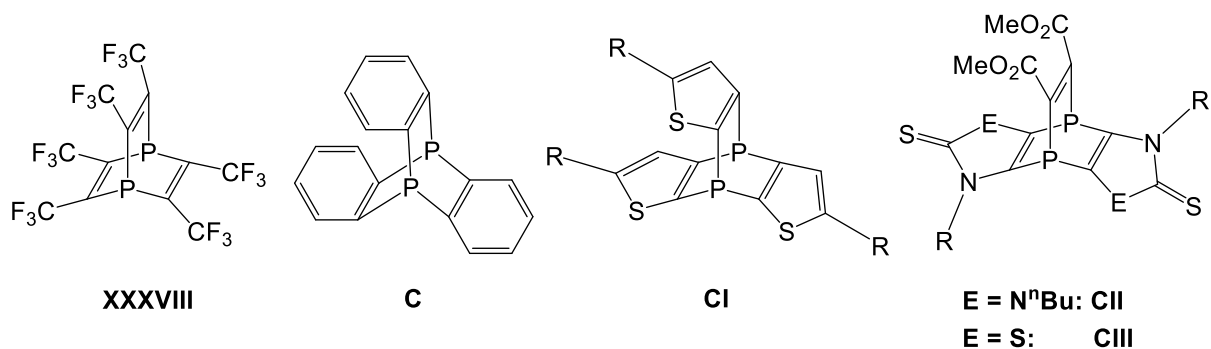
**Abbildung 72:** IR-Spektren der Verbindungen **37,37'** (oben), nach Umsetzung mit einem Äquivalent *n*-Bu<sub>3</sub>P (mitte) und nach Umsetzung mit 3 Äquivalenten *n*-Bu<sub>3</sub>P (unten).

Aufgrund der unselektiven Reaktion der Verbindungen **37,37'** mit *n*-Bu<sub>3</sub>P, wurde auch versucht andere Phosphor(III)-Reagenzien zu verwenden. Es wurde versucht, durch Wahl der Substituenten im Phosphan die elektronische Situation am Phosphorzentrum zu steuern und so evtl. unterschiedliche Selektivitäten bezüglich Dechlorierung und Desulfurierung zu erzielen. Dazu wurden sowohl PPh<sub>3</sub> als auch 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (DPPE) untersucht, wobei bei der Umsetzung mit PPh<sub>3</sub> nur die Bildung von Ph<sub>3</sub>PS zu beobachten war

( $\delta(^{31}\text{P}) = 42.9 \text{ ppm}$ ).<sup>[108]</sup> Die Umsetzung mit  $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-PPh}_2$  (DPPE) ergab ein Resultat, wobei die Bildung des entsprechenden Chlorophosphoniumchlorids zu beobachten ( $\delta(^{31}\text{P}) = 82.0 \text{ ppm}$ ) ist.<sup>[109]</sup> Daneben sind weitere Signale bei 44 ppm zu sehen. Die chemische Verschiebung des vollständig durch Schwefel oxidierten DPPE's ( $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-P(S)Ph}_2$ ) beträgt 44.2 ppm.<sup>[110]</sup> Die Signale in diesem Bereich werden wahrscheinlich durch diese Spezies und durch asymmetrisch oxidiertes DPPE erzeugt. Zusammenfassend kann man sagen, dass bei allen gewählten Phosphanen die entsprechenden Phosphansulfide gebildet werden und diese daher als selektive Dechlorierungs-Reduktionsmittel ungeeignet sind.

### 7.3 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von 42

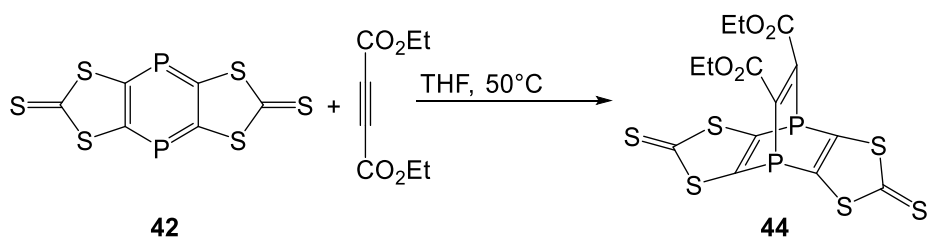
Eine interessante Eigenschaft der Chemie von Phosphininen ist, als Diene in Diels-Alder-Reaktionen wirken zu können, wodurch Phosphabarrelene und verwandte Verbindungen gebildet werden können. So konnten Märkl und Mitarbeiter 1968 zum ersten Mal Phosphabarrelene durch Umsetzung von Phosphininen mit verschiedenen Alkinen darstellen, und später dies durch Arine erweitern.<sup>[29,112]</sup> Phosphabarrelene finden als Liganden in der Homogen-katalyse Anwendung, wie z.B. in der asymmetrischen Hydrierung von Olefinen oder in der Rhodium katalysierten Hydroformylierung.<sup>[113]</sup> Kürzlich konnte von Müller und Mitarbeitern eine Rhodium-katalysierte Eintopf-Tandemreaktion unter Hydroformylierungsbedingungen zeigen, wobei Phosphabarrelene als Ligandsysteme zum Einsatz kommen.<sup>[114]</sup> Bemerkenswerterweise wurde das erste 1,4-Diphosphabarrelen bereits 1961 von Krespan und Mitarbeiter, d.h. vor dem ersten Phosphabarrelen, beschrieben. Diese Verbindung **XXXVIII** (Abbildung 73) wurde durch Thermolyse aus Hexafluor-2-buten und roten Phosphor erhalten, wobei katalytische Mengen Iod verwendet wurden. Diese Reaktion nahm viel Zeit in Anspruch, erfolgte bei hohen Temperaturen und die Ausbeute war mit 43% eher moderat.<sup>[115]</sup> Die selbe Verbindung konnte jedoch wenig später auch von Kobayashi und Mitarbeiter erhalten werden, wobei Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-diphosphinin **XXXVII** (Kapitel 1.3) mit Hexafluor-2-butin umgesetzt wurde.<sup>[35]</sup> Es gibt noch einige weitere Beispiele von 1,4-Diphosphabarrelenen. So berichteten z.B. Weinberg und Mitarbeiter über die Thermolyse von ortho-Dichlorbenzol und weißem Phosphor in Anwesenheit von katalytischen Mengen  $\text{FeCl}_3$  um das Triptycenderivat **C** zu erhalten. Die Ausbeute war auch hier gering (20%).<sup>[116]</sup> Nakayama und Mitarbeiter erhielten Zugang zur Verbindung **CI** durch Reaktion von Tris(thiophen-2-yl)phosphanoxid mit Tris(phenoxy)phosphan und *n*-BuLi als Base; auch hier war die Ausbeute sehr gering (11%).<sup>[117]</sup>



**Abbildung 73:** Ausgewählte, literaturbekannte 1,4-Diphosphabarrelene.<sup>[115–117,39,118,53]</sup>

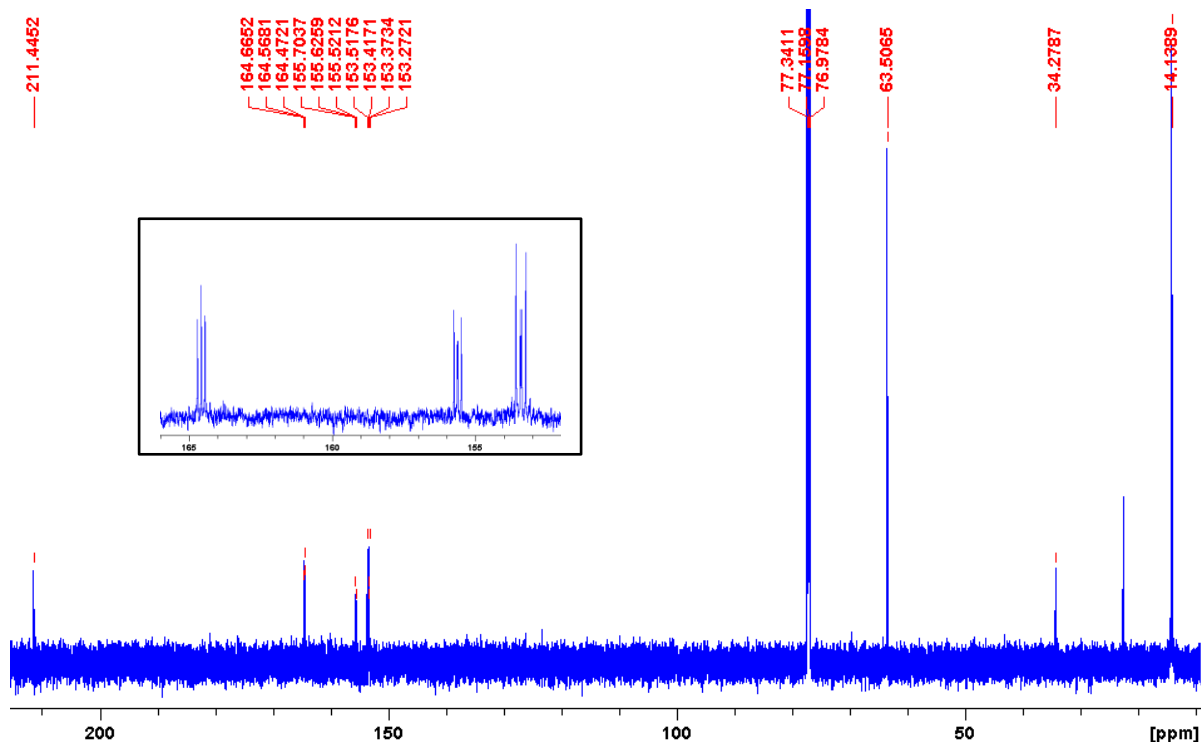
Wie schon in der Einleitung beschrieben wurde, konnten von Streubel und Mitarbeitern stabile und isolierbare 1,4-Diphosphinine erhalten werden, die bereits unter milden Bedingungen 1,4-Cycloadditionsreaktionen zeigen und so z.B. auch entsprechende 1,4-Diphosphabarrelene **CII** und **CIII** in hohen Ausbeuten erhalten wurden (bis zu 95%).<sup>[39,53]</sup> Insofern war es hier von besonderem Interesse, ob das Produktgemisch mit Verbindung **42** vergleichbar reagiert, ein entsprechendes 1,4-Diphosphabarrelenderivat erhalten werden kann. Da die Verbindung **42** eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zeigte, sodass keine Charakterisierung in Lösung gelang, könnte eine solche Reaktion auch als zusätzlicher Hinweis auf das Vorliegen der Verbindung **42** angesehen werden.

Der Gehalt an Verbindung **42** kann indirekt aus Abbildung 71 abgeschätzt werden. Dabei müssen zwei Grenzfälle betrachtet werden. Werden im günstigsten Fall die Verbindungen **37,37'** zum einen Teil dehalogeniert und zum anderen Teil durch Desulfurierung gekuppelt, so enthält das Produktgemisch 90% Diphosphinin **42**. Wird jedoch auch Diphosphinin **42** durch Desulfurierung gekuppelt, so sind nur noch 79% monomeres Diphosphinin **42** enthalten. Für diese Überlegung wurde der Fall der Reaktion bei  $-40^{\circ}\text{C}$  herangezogen. Um das Produktgemisch auf das Vorhandensein von Verbindung **42** zu prüfen, wurde dieses in THF mit Diethylacetylendicarboxylat bei  $50^{\circ}\text{C}$  umgesetzt, wodurch Verbindung **44** gebildet wurde (Schema 43). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand über  $\text{SiO}_2$  filtriert, wobei  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrolether (1:1) als Eluent verwendet wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats, wurde der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und so Verbindung **44** als gelber Feststoff erhalten (Ausbeute 26%).



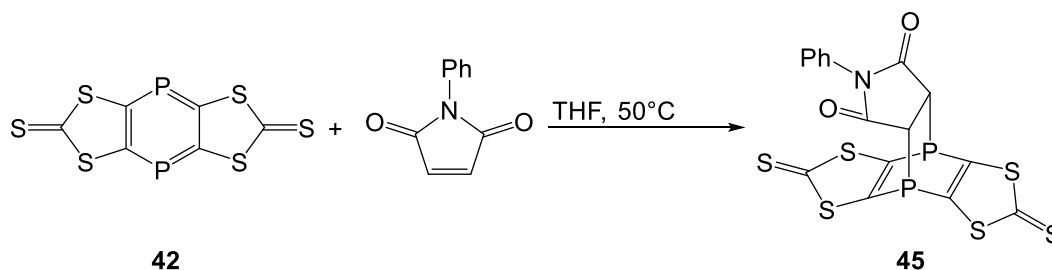
**Schema 43:** Umsetzung der Verbindung **42** enthaltenden Produktmischung mit Diethylacetylendicarboxylat.

Es war zu erwarten, dass im Lauf der Reaktion die Planarität des Moleküls aufgehoben wird, und zusätzlich durch die aliphatischen Reste der Estergruppen die Löslichkeit des Produktes gesteigert werden würde. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Umsetzung in THF zeigte ein Singulett bei  $-76.3$  ppm, welches sehr ähnlich zu den Werten der bereits literaturbeschriebenen 1,4-Phosphabarelene (**CII**:  $-87.3$  ppm und **CIII**:  $-75.4$  ppm) war.<sup>[39,53]</sup> Die weitere Strukturbestätigung erbrachte das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **44** (Abbildung 74), da bei  $211.4$  ppm ein Triplett ( $^3J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz) zu erkennen war, welches den beiden Thionkohlenstoffkernen in **44** zugewiesen werden kann. Weitere Doppeldubletts bei  $155.6$  bzw.  $153.4$  ppm werden den Kohlenstoff-atomen des mittleren Sechsrings zugeordnet. Das wird weiter durch das Ergebnis einer  $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$ -NMR-Experimentes erhärtet, da diese Signale nun als Singulett erscheinen. Weiterhin ist im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 74) ein Triplett bei  $164.6$  ppm ( $^3J_{\text{PC}} = 17.0$  Hz) zu erkennen, welches auf den Carboxylkohlenstoff verweist, sowie zwei Singulett bei  $14.1$  und  $63.5$  ppm, erzeugt durch die aliphatischen Kohlenstoffatome der Ethylgruppen. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Verbindung **44** zeigt ein Triplett bei  $1.35$  ppm und ein Quartett bei  $4.34$  ppm, welche durch die aliphatischen Ethylgruppen erzeugt werden. Das Molekülion konnte auch mittels eines hochauflösenden EI-Massenspektrums nachgewiesen werden ( $m/z$   $495.8383$ ), wobei der Wert recht gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt ( $m/z$   $495.8379$ ). Im Gegensatz zu den verwandten Systemen **CII** und **CIII** zeigt Verbindung **44** im EI-Massenspektrum keine Fragmentierung, die typisch für eine retro-Diels-Alder-Reaktion ist.<sup>[39,53]</sup> Es sollte noch erwähnt werden, dass die halogenierten Verbindungen **37,37'** nicht unter diesen Bedingungen mit Diethylacetylendicarboxylat reagierten.



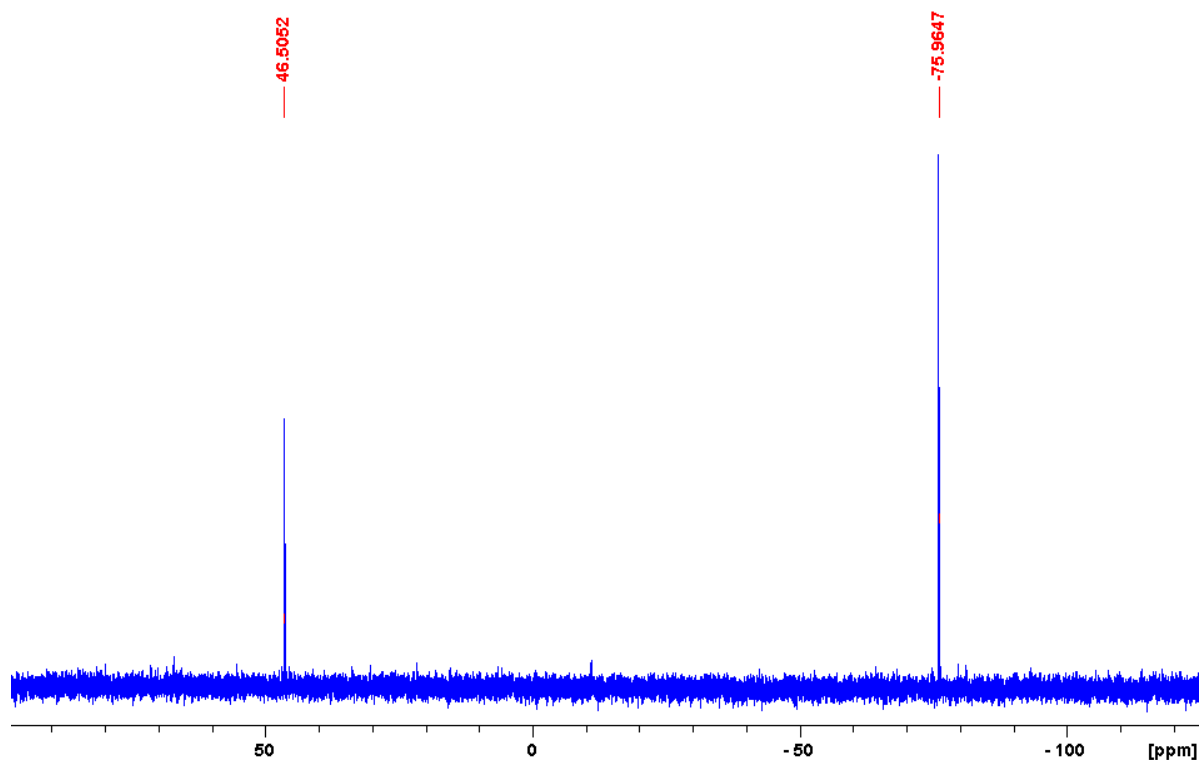
**Abbildung 74:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **44** in  $\text{CDCl}_3$ .

In der Literatur ist auch die Umsetzung von stabilen 1,4-Diphosphininen mit elektronenarmen Olefinen wie N-Phenylmaleimid beschrieben, die ebenfalls zu 1,4-Phosphabarelen-  
verwandten Systemen führte.<sup>[39]</sup> Daher wurde auch ein analoger Versuch als aussichtsreich  
angesehen. Die entsprechende Umsetzung desselben Gemisches der Verbindung **42** mit N-  
Phenylmaleimid in Toluol (Schema 46) ergab ein Produkt mit einem Signal bei -76.0 ppm im  
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, also einer chemischen Verschiebung, die der der Verbindung **44**  
sehr ähnlich ist. Daneben war jedoch auch ein Signal bei 46.5 ppm zu erkennen, wobei es sich  
um restliches  $n\text{-Bu}_3\text{PS}$  handelt, welches auch durch mehrmaliges Waschen nicht aus dem  
Eduktgemisch entfernt werden konnte.



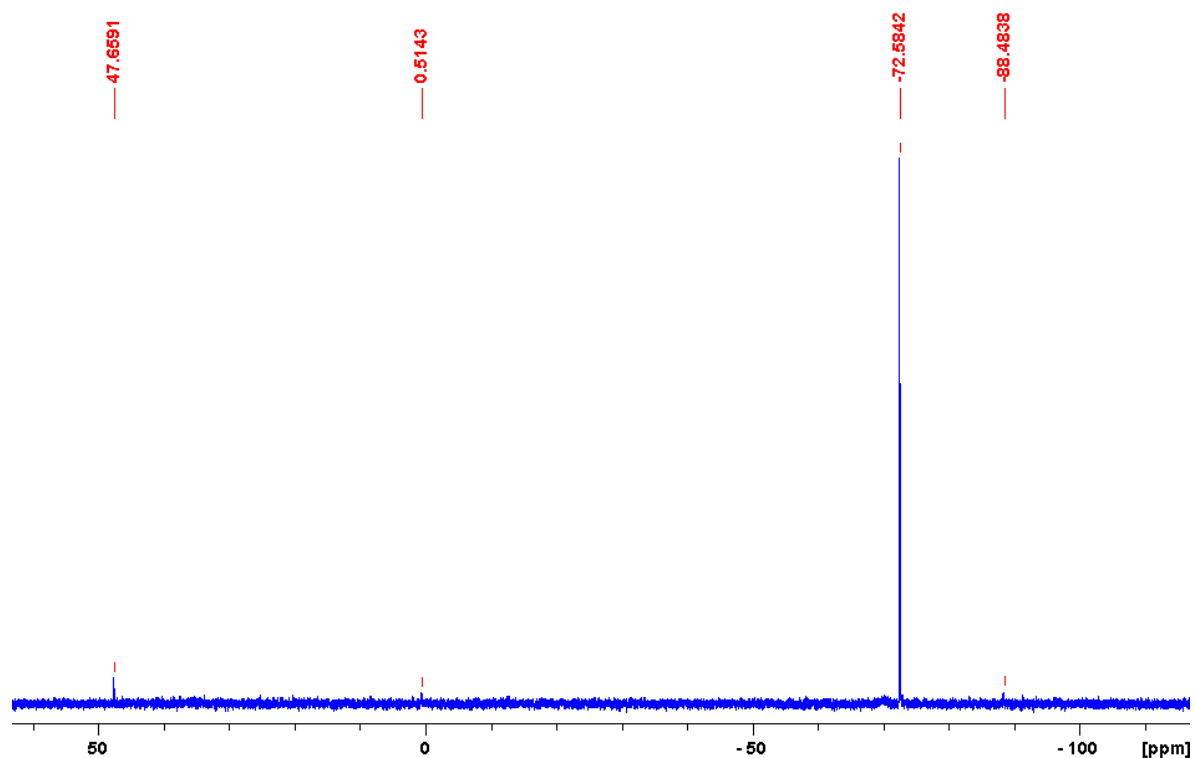
**Schema 44:** [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Diphosphinin **42** mit N-Phenylmaleimid.





**Abbildung 75:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von der Reaktionsmischung der Umsetzung von Verbindung **42** mit N-Phenylmaleimid.

Wurde das Lösungsmittel auf THF gewechselt, so ergibt sich ein weitaus intensiveres Produktsignal, was auf eine gesteigerte Löslichkeit des Produktes im polareren Lösungsmittel THF deutet (Abbildung 76). Die Verbindung **45** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  ein Triplet bei -75.7 ppm mit einer  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 5.5 Hz. Diese Werte stimmen gut mit der literaturbekannten Verbindung **XLIII** ( $\text{E} = \text{CH}$ ) überein.<sup>[39]</sup> Das EI-Massenspektrum der Verbindung **45** zeigt das Molekülion mit  $m/z$  498.8 in sehr geringer Intensität. Daneben sind Fragmente in Form des 1,4-Diphosphinins **42** bei  $m/z$  325.7 und des N-Phenylmaleimides bei  $m/z$  173.0 mit höherer Intensität zu beobachten. Unter diesen Bedingungen führt wahrscheinlich eine Retro-Diels-Alder Reaktion, die die Reaktionspartner zurückbildet, zu diesem Ergebnis. Andere Messmethoden der Massenspektrometrie führten zu keinem Ergebnis.



**Abbildung 76:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von der Reaktionsmischung der Umsetzung von Verbindung **42** mit N-Phenylmaleimid in THF.

#### 7.4 Reaktivität gegenüber nukleophilen Reagenzien

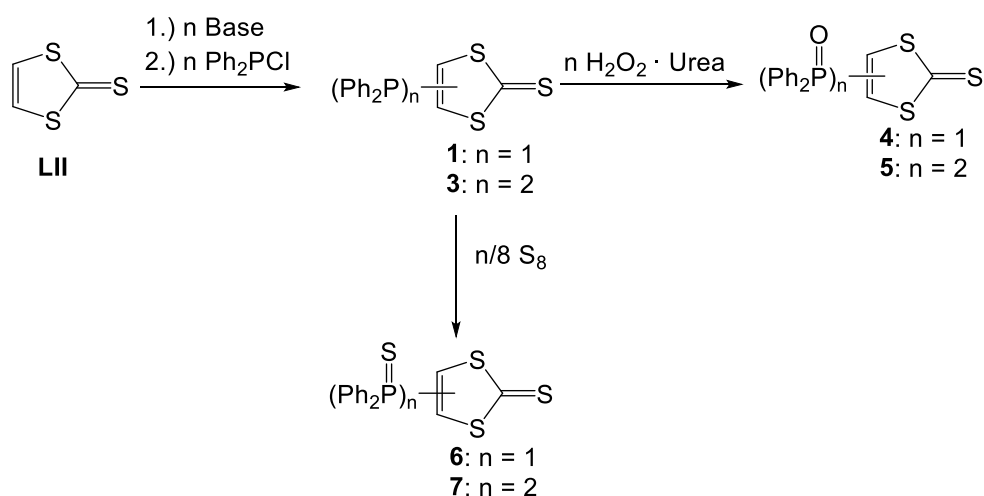
1,4-Diphosphinine besitzen, wie auch Phosphinine, elektrophile Phosphorzentren. Dies konnte z.B. an tricyclischen, 1,3-Thiazol-2-thion-annelierten 1,4-Diphosphininen gezeigt werden, indem diese mit nukleophilen Reagenzien, wie *n*-BuLi oder KHMDS zu monoanionischen Verbindungen umgesetzt wurden. Diese wurden mit elektrophilen Reagenzien zu neutralen 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen weiter umgesetzt bzw. auch oxidativ gekuppelt.<sup>[38]</sup> Die Isolierung der entsprechenden Monoanionen war hier aufgrund der hohen Reaktivität nicht möglich. Statt dessen wurden die gebildeten Monoanionen *in situ* mit elektrophilen Reagenzien abgefangen und die entsprechenden Folgeprodukte isoliert.<sup>[87]</sup> Wie in Kapitel 5.1. beschrieben, zeigen theoretische Berechnungen, dass Verbindung **42** das energetisch tiefstliegende LUMO aller drei Heterocyclen besitzt und auch hier liegt der größte Orbitalkoeffizient am Phosphor. Demnach sollte auch das 1,4-Diphosphinin **42** die größte Reaktivität gegenüber nukleophilen Reagenzien am Phosphorzentrum zeigen. Insofern wurde durch eine unabhängige Reaktion nochmals überprüft, ob das Produktgemisch das 1,4-Diphosphinin **42** enthält und, wenn ja, ob es vergleichbare Reaktionen mit Nukleophilen zeigen kann. Die Reaktionsmischung der Umsetzung des oben beschriebenen

Produktgemisches mit einem Äquivalent KHMDS zeigte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben einem sehr breiten Signal von 22 ppm bis 33 ppm ein scharfes Signal bei 29.8 ppm. Letzteres könnte durch ein Isomer der bis-substituierten Spezies **38,38'** erklärt werden, was jedoch aber auch auf einen Rest an dihalogener Verbindung **37,37'** im Startgemisch hindeuten könnte, welches mit dann mit 2 Äquivalenten KHMDS zu den Verbindungen **38,38'** abreagiert hätte. Interessanterweise war hier jedoch nur ein Isomer zu erkennen. Im Vergleich dazu lieferte die reine Verbindung **37,37'** mit zwei Äquivalenten KHMDS ein 1:1-Isomerengemisch. Daraus könnte man folgern, dass vermutlich bei der Umsetzung der Verbindung **37,37'** mit *n*-Bu<sub>3</sub>P bevorzugt nur ein *P*-Cl-Isomer dehalogeniert und somit dem Isomerengemisch (rascher) entzogen wird. Signale, die einer möglichen monoanionischen Spezies zugeordnet werden können, konnten nicht beobachtet werden. Erstaunlicherweise ergab die Zugabe eines elektrophilen Reagenzes, wie *n*-BuI, keine Änderung des nachfolgend vermessenen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums, d.h. es fand keine Reaktion statt. Wurde Verbindung **XCVI** mit einem Äquivalent KHMDS umgesetzt, so zeigte sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein AB-Spinsystem mit zwei Signalen bei -12.1 ppm bzw. -76.1 ppm, die dem neutralen Phosphankern (12.1 ppm) bzw. dem Phosphanidokern (-76.1 ppm) zugeordnet werden können.<sup>[87]</sup> Im Fall von Verbindung **XCVII** zeigten sich zwei Signale bei 6.7 ppm bzw. -28.6 ppm.<sup>[38]</sup>

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Phosphor-Funktionalisierung von 1,3-Dithiol-2-thionen vor dem Hintergrund der aktuell intensiven Forschung zur Frage der Umwandlung von heterocyclischen Thionen in stabile und einfach zu isolierende 1,4-Diphosphinine durchgeführt.

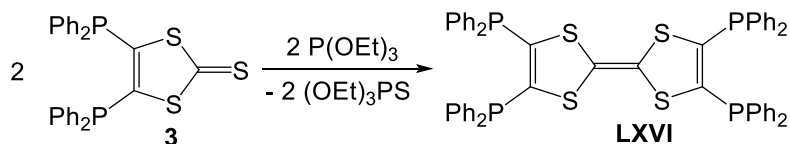
In Kapitel 3 werden die Umsetzungen von 1,3-Dithiol-2-thion mit einem bzw. zwei Äquivalenten Base und einem bzw. zwei Äquivalenten Diphenylchlorophosphan zu den mono- bzw. bis-phosphanylierten Spezies **1** bzw. **3** beschrieben (Schema 45). Diese Verbindungen konnten mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Harnstoff-Addukt bzw. Schwefel selektiv zu entsprechenden Phosphor(V)-Spezies oxidiert, isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Strukturen der Verbindungen **1**, **3** und des Oxidationsproduktes **4** konnten auch durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden.



**Schema 45:** Synthese und Oxidationen phosphanylierter 1,3-Dithiol-2-thione.

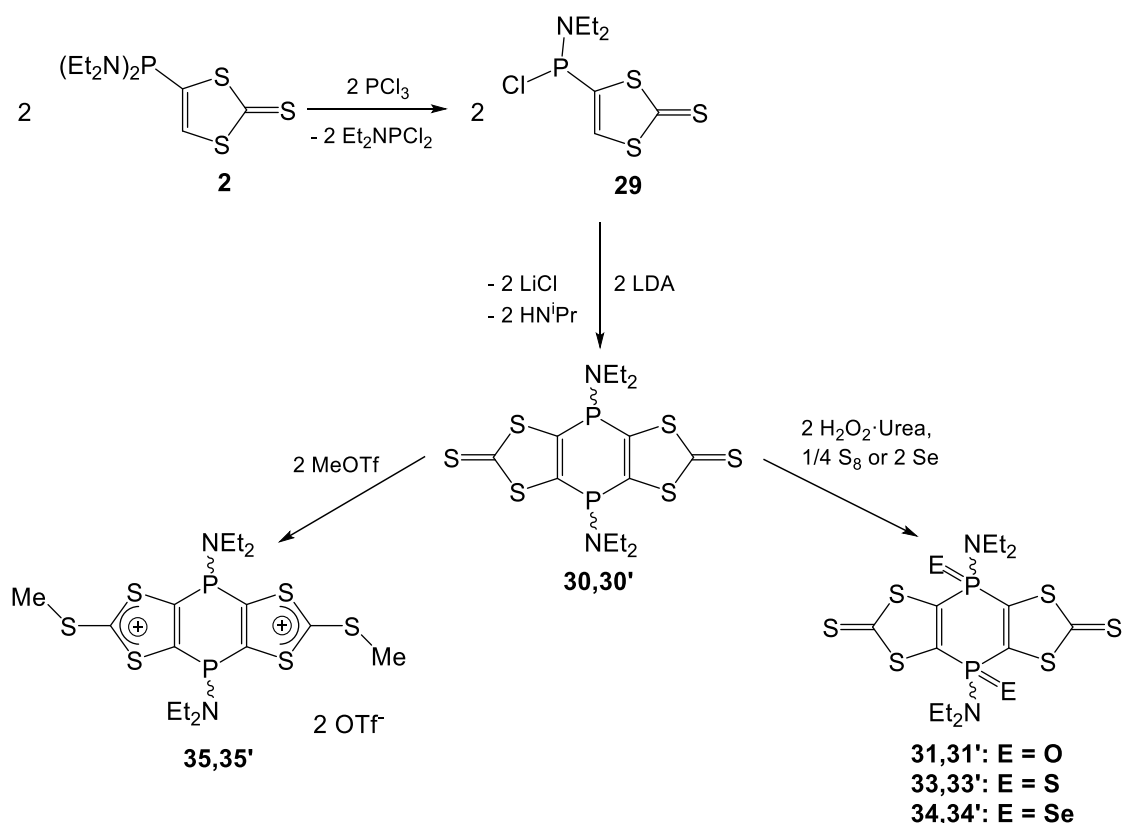
Die Möglichkeit,  $\text{C}^2\text{-C}^2$ -Kupplungsreaktionen von P-funktionalisierten 1,3-Dithiol-2-thionen als neue Syntheseroute funktioneller TTF Derivate zu etablieren, wurde an Hand der Derivate **1**, **3** und **5** untersucht. Interessant war, dass ausschließlich Verbindung **3** mit ausreichender Selektivität mittels  $\text{P}(\text{OEt})_3$  in das entsprechende TTF Derivat **LXVI** überführt und isoliert werden konnte (Schema 46). Versuche, **3** unter Verwendung von  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$  als Kupplungsreagenz in **LXVI** umzuwandeln, verliefen sehr unselektiv. Theoretische Studien von *Espinosa*

*Ferao* ergaben erste Einblicke in den Mechanismus der reduktiven TTF-Bildung, die in dieser Arbeit erstmalig diskutiert wurden.



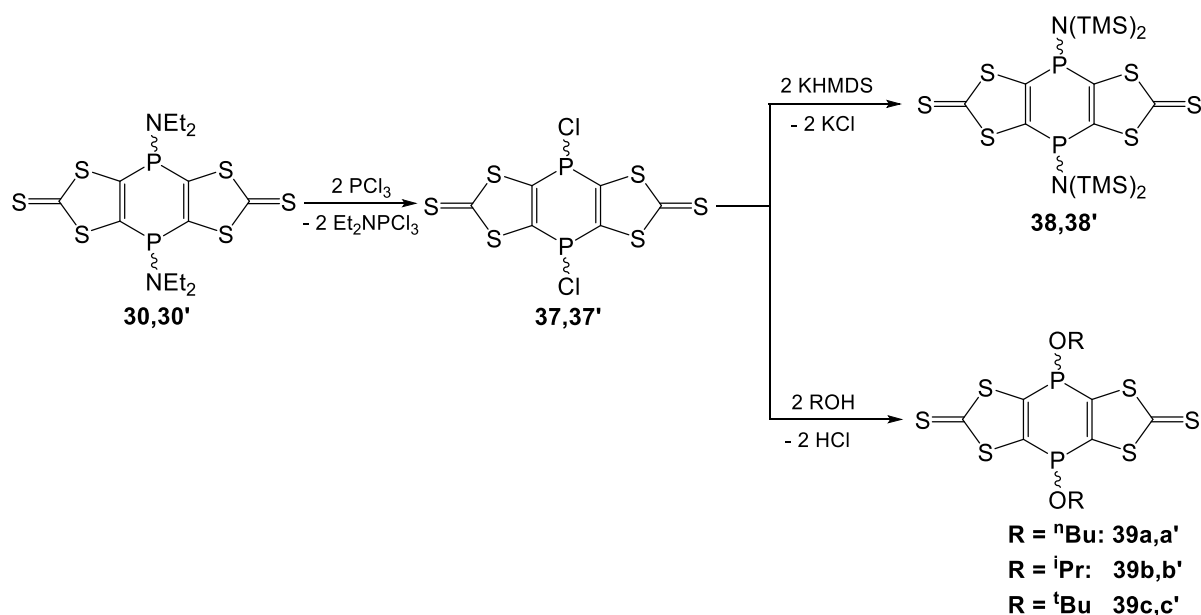
**Schema 46:** Reduktive C<sup>2</sup>-C<sup>2</sup>-Kupplungsreaktion von Verbindung **3** mittels P(OEt<sub>3</sub>).

In Kapitel 5 wird beschrieben, wie phosphorfunctionalisierte 1,3-Dithiol-2-thione den Ausgangspunkt zur Darstellung neuartiger 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine genutzt werden können. So konnte aus Verbindung **2** durch Umsetzung mit PCl<sub>3</sub> Verbindung **29** dargestellt werden, welches dann als Präkursor zur Synthese des tricyclischen Systems **30,30'** diente (Schema 47). An einem Gemisch dieser *cis*-/*trans*-1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **30,30'** wurden Untersuchungen zur Chemie vorgenommen. So konnten durch Umsetzung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Harnstoff-Addukt bzw. Schwefel oder Selen selektiv die entsprechenden P-Oxidationsprodukte isoliert und charakterisiert werden. Die Umsetzung mit Methyltriflat führte zum Produkt **35,35'** mit der doppelten S-Methylierung, welches jedoch nur in Lösung vollständig charakterisiert werden konnte.



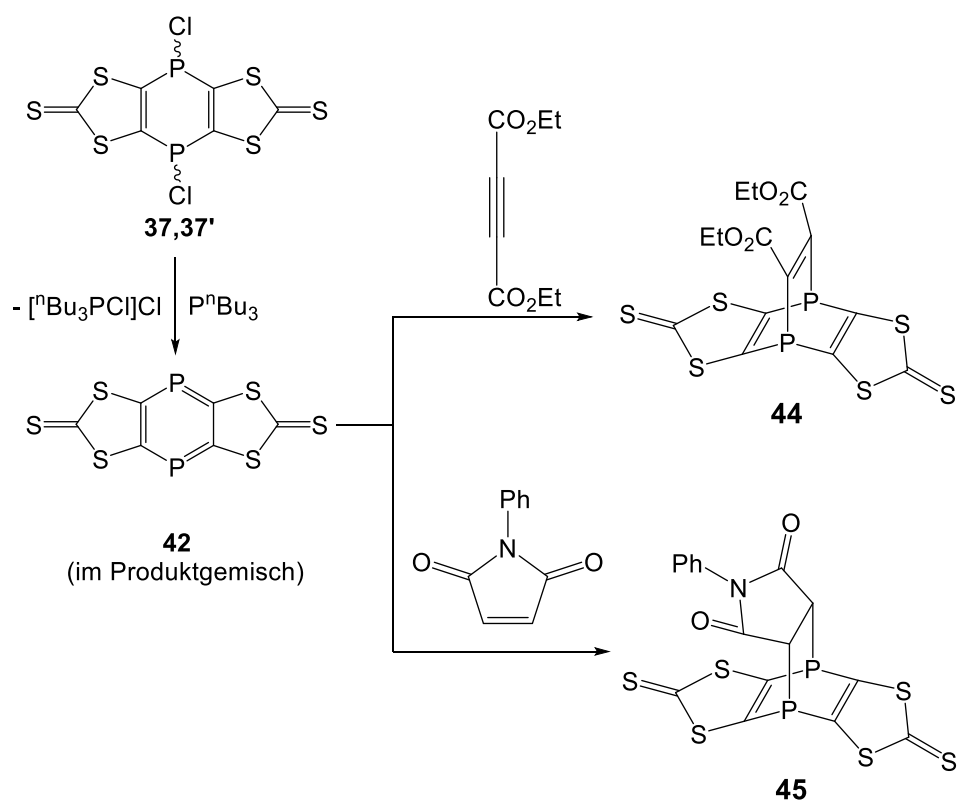
**Schema 47:** Darstellung der tricyclischen 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **30,30'** und ausgewählte Reaktionen.

In Kapitel 6 wird gezeigt, wie ausgehend von dem Gemisch der Verbindungen **30,30'** die 1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine **37,37'** dargestellt werden können (Schema 48). Die Umsetzung von **37,37'** mit zwei Äquivalenten KHMDS zeigte eine sehr selektive nukleophile Substitution unter Bildung von **38,38'**. Mittels Umsetzungen von **37,37'** mit aliphatischen Alkoholen unterschiedlichen sterischen Anspruches konnten entsprechende Alkoxyfunktionen eingeführt und so die Verbindungen **39a,a'-c,c'** erhalten werden. Die Umsetzung von **37,37'** mit C-Nukleophilen, wie z.B. *n*-BuLi, erwies sich erstaunlicherweise als nicht selektiv, d.h. das angestrebte Substitutionsprodukt konnte nicht isoliert werden.



**Schema 48:** Nukleophile Substitutionsreaktionen an 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen **37,37'**.

Kapitel 7 befasst sich mit der Frage der Reduktion der 1,4-Dichloro-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine **37,37'**. Zuerst wurde die bereits bekannte Route unter Verwendung von *n*-Bu<sub>3</sub>P studiert, wobei eindeutig das gebildete Chlorophosphoniumchlorid [*n*-Bu<sub>3</sub>P<sup>+</sup>Cl]<sup>-</sup>Cl nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich fand eine intensive Farbänderung von gelb nach braun im Laufe der Reaktion statt, wie sie bereits in den Literaturbeispielen beschrieben worden war. Im vorliegenden Fall fand hier jedoch auch die Bildung von *n*-Bu<sub>3</sub>PS statt, was auf eine zusätzlich stattfindende C<sup>2</sup>-C<sup>2</sup> Kupplungsreaktionen hindeutet. Aufgrund der außerordentlich geringen Löslichkeit von Verbindungen **37,37'** und sämtlicher gebildeter Produkte, gelang weder eine Reinigung noch eine Isolierung des neuen tricyclischen 1,4-Diphosphinins **42** (Schema 49). Dennoch konnte das so erhaltene Produktgemisch für Folgereaktionen genutzt werden, die spezifisch für 1,4-Diphosphinine sind. So gelang es, durch die Umsetzung mit dem elektronen-armen Alkin Diethylacetylendicarboxylat in einer [4+2]-Cycloaddition das Produkt **44** zu erzeugen, dieses zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. In einer verwandten Reaktion konnte auch das Cycloadditionsprodukt **45** erzeugt und durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert werden konnte.



**Schema 49:** [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von 1,4-Diphosphin **42**.



## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Allgemeiner Teil

Sämtliche Synthesen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Schutzgasatmosphäre durch Verwendung der *Schlenk*-Technik durchgeführt, wodurch ein Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit gewährleistet wird. Als Schutzgas wurde kommerziell erhältlich Argon der Firma *Air Liquide* mit einem Reinheitsgrad von 99.999 % verwendet. Dieses wurde zusätzlich von Restfeuchtigkeit befreit, indem es durch zwei Säulen, zum einen gefüllt mit Kieselgel und zum anderen abwechselnd gefüllt mit Calciumchlorid und SICAPENT® der Firma Merck, geleitet wurde. Die Entfernung von Restsauerstoff erfolgte durch Einleiten in eine weitere Säule gefüllt mit BTS-Katalysator <sup>[127]</sup> der Firma BASF SE, welcher auf 140 °C erwärmt wurde. Zusätzliche Arbeiten unter Inertgasbedingungen erfolgten in Gloveboxen UNILab LMF der Firma MBraun, welche ebenso mit Argon gefüllt waren. Der Anteil von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in der Gloveboxatmosphäre lag unter 0.1 ppm. Hierfür sorgte ein Katalysatortopf mit BTS-Katalysator und Molsieb X13, sowie ein weiterer mit Aktivkohle gefüllter Metalltopf zum Entfernen von Lösungsmitteldämpfen.

Die Absolutierung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden.<sup>[128]</sup> Das bedeutet, dass diese unter Argonatmosphäre mit einem geeigneten Trocknungsmittel versetzt und anschließend für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt wurden. Anschließend wurden die Lösungsmittel destilliert. Als Trocknungsmittel dienten für Diethylether, Kohlenwasserstoffe, Triethylamin und THF Draht aus elementarem Natrium. Im Fall von Diethylether und THF wurde zusätzlich Benzophenon hinzugefügt, welches bei ausreichend geringem Wassergehalt durch Natrium zum Radikalanion reduziert wird, welches durch eine intensiv blaue Farbe erkennbar ist. Weitere Reduktion zum Benzophenondianion <sup>[129]</sup> führt zu einer intensiv violetten Färbung, die ebenso eine Wasserfreiheit des verwendeten Lösungsmittels anzeigt. Im Fall halogener Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, wurde als Trocknungsmittel Calciumhydrid verwendet. Die Lösungsmittel wurden zur Lagerung in Braunglasflaschen unter Schutzgas abgefüllt oder frischdestilliert genutzt. Lösungsmittel für sehr sensible Reaktionen wurden entweder über Calciumhydrid oder über Kalium separat getrocknet, im Anschluss entgast und innerhalb eines geschlossenen Systems rekondensiert. Falls nicht anders beschrieben, wurden flüssige Reagenzien ebenso über einem geeigneten Trocknungsmittel zum Sieden erhitzt und anschließend destilliert. Für das Fetten der Schiffe und Hähne der verwendeten Glasgeräte wurde Silikonfett OKS® 1112 verwendet. Vor Verwendung der Glasgeräte wurden diese evakuiert (ca.  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar), anschließend mit einer

Heißluftpistole auf ca. 500 °C erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Argon befüllt. Die Erzeugung des notwendigen Unterdrucks wurde durch eine Drehschiebervakuumpumpe des Modells RZ6 der Firma *Vacuubrand* gewährleistet, die einen theoretischen, maximalen Enddruck von  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar erreichen kann.

Der Transfer von Lösungen bzw. Lösungsmittel erfolgt durch Doppelnadelstahlkanülen bzw. Einwegspritzen mit Edelstahlkanülen. Filtrationen erfolgten ebenso unter Verwendung von speziellen Edelstahlkanülen, an deren ein Ende ein Kopf sitzt an dem Filtermaterial befestigt werden kann. Als Filter wurden entweder Papierfilter der Firma *Schleicher & Schuell* oder Whatman-Glasfilter des Typs GF/B der Firma *General Electric* eingesetzt. Reaktionen bei tiefen Temperaturen erfolgten durch Kühlung in einem Halbschalen-Dewar-Gefäß, welches mit Ethanol befüllt wurde. Durch Zugabe von flüssigem Stickstoff wurde die gewünschte Endtemperatur erreicht, die max. bei -110 °C liegen konnte. Trennungen durch Säulenchromatografie unter Argonatmosphäre erfolgten in speziellen Chromatografiesäulen aus Glas. Diese besaßen einen äußeren Kühlmantel, die mit technischen Ethanol gefüllt und durch Verwendung eines Kryostaten auf eine gewünschte Temperatur gebracht werden konnten. Zur Vermeidung von Reifbildung war die Säule zusätzlich von einem Vakuummantel umgeben. Als stationäre Phasen wurden entweder Siliziumdioxid (Merck 60-200) oder Aluminiumoxid (Merck 90 neutral) der Firma Merck verwendet. Zur Entfernung von Restfeuchtigkeit wurden diese vor Verwendung im Vakuum (ca.  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar) für 24 Stunden bei 150 °C erhitzt. Alle verwendeten Glasgeräte wurden in einem Isopropanol/Kaliumhydroxid-Bad gereinigt. Die Lagerung der Glasgeräte in dem Bad erfolgte für mindestens einen Tag. Anschließend wurden diese in einem mit wenigen Milliliter konzentrierter Salzsäure versetzten Wasser/Spülmittel-Bad gespült. Die Säure diente zur Reprotonierung der OH-Gruppen an der Oberfläche des Glases. Letztendlich wurden dann die Geräte ausgiebig mit Leitungswasser und destillierten Wasser gespült und im Ofen bei 120 °C über Nacht getrocknet.

## 9.2 Analytische Methoden

### 9.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an Geräten der Firma Bruker. Die Geräte entsprachen den Modellen Avance I 300 MHz, Avance I 400 MHz, Avance I 500 MHz sowie Avance III HD 500 MHz Prodigy. Als deuterierte Lösungsmittel wurden hier  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , THF-d8,  $\text{C}_6\text{D}_6$  und DMSO-d6 verwendet. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte entweder über Molekularsieb (3 Å) oder im Fall von THF-d8 über elementarem Kalium. Für die Kalibrierung der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurde das entsprechende Lösungsmittelrestsignal bzw. der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren das Lösungsmittelsignal herangezogen.<sup>[130]</sup> Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu den verwendeten internen Standards angegeben. Welche Verbindung als Standard verwendet wurde ist in Tabelle 15 zu erkennen.

**Tabelle 15:** Verwendete Standards für verschiedene Kerne in der NMR-Spektroskopie.

| Kern             | Standard   |
|------------------|--|
| $^1\text{H}$     | $\text{Me}_4\text{Si}$ in $\text{CDCl}_3$                |
| $^7\text{Li}$    | 1 M $\text{LiCl}$ in $\text{D}_2\text{O}$                |
| $^{11}\text{B}$  | 15 % $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in $\text{CDCl}_3$ |
| $^{13}\text{C}$  | $\text{Me}_4\text{Si}$ in $\text{CDCl}_3$                |
| $^{29}\text{Si}$ | $\text{Me}_4\text{Si}$ in $\text{CDCl}_3$                |
| $^{31}\text{P}$  | 85 % $\text{H}_3\text{PO}_4$ in $\text{H}_2\text{O}$     |

Sämtliche chemische Verschiebungen werden in parts per million (ppm) angegeben. Kopplungskonstanten sind in der allgemeinen Form  $^nJ_{\text{XY}}$  notiert, wobei X und Y die Sorte der miteinander koppelnden Kerne bezeichnen und n die Anzahl der Bindungen ist, über die sie miteinander verbunden sind. Falls nicht anders erwähnt, wurden sämtliche Spektren bei 25 °C aufgenommen. Die Abkürzungen der Angabe der Multiplizitäten der Signale sind in Tabelle 16 zu finden.

**Tabelle 16:** Verwendete Abkürzungen der Signal-Multiplizitäten.

| Signaltyp  | Abkürzung |
|------------|-----------|
| Singulett  | s         |
| Dublett    | d         |
| Triplett   | t         |
| Quartett   | q         |
| Multiplett | m         |

Festkörper CP/MAS- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Experimente wurden mit einem Varian Infinity + 9,4 T-Spektrometer bei 162,53 MHz unter Verwendung einer Chemagnetics-Sonde mit 4 mm Zirkonoxidrotoren durchgeführt, die sich im magischen Winkel mit Rotationsfrequenzen im Bereich von 3 bis 12 kHz drehten.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden unter Verwendung des  $\pi/2$ -Impulses (Länge  $\sim 2,3 \mu\text{s}$ ; spektrale Breite  $\sim 200 \text{ kHz}$ ; Erfassungszeit  $\sim 40 \text{ ms}$ ; Rückführverzögerung bis zu 3600 s) mit einer Echo-Sequenz von  $90^\circ - \tau - 90^\circ$  aufgenommen. Während der Datenverarbeitung wurde eine 5-Hz-Linienverbreiterung angewendet. Alle chemischen Verschiebungen wurden auf 85% Phosphorsäure bei 0,0 ppm bezogen.

### 9.2.2 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in der Zentralanalytik der chemischen Institute. Dabei wurden EI Massenspektren an den Geräten Thermo Finnigan MAT 95 XL und Thermo Finnigan MAT 90 aufgenommen. ESI (+/-) als auch APCI Massenspektren wurden an den Geräten *Bruker Daltonik* micrOTOF-Q, sowie *Thermo Fischer Scientific* Orbitrap XL aufgenommen. Die Angaben erfolgten als Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) in Verbindung mit der relativen Intensität (in %), wobei das Signal mit der größten Intensität automatisch auf 100% festgelegt wurde.

### 9.2.3 Elementaranalyse

Die Messung der Elementaranalysen erfolgte im Mikroanalytelabor des Instituts für organische Chemie der Universität Bonn an einem Gaschromatographen der Firma *Elementa*, Typ Vario EL. Luftempfindliche Proben wurden durch den Elementaranalysen-Service des Arbeitskreises von Prof. Dr. Filippou unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox

eingewogen. Im Falle von chlorfreien Verbindungen wurden Zinnschiffchen und für chlorhaltige Verbindungen Silber-schiffchen verwendet. Ab Februar 2019 konnten aufgrund institutsinterner, apparativer Probleme keine Elementaranalysen für luftempfindliche Verbindungen durchgeführt werden, sodass entweder keine Werte für hiernach erhaltene Verbindungen gewonnen bzw. ältere Resultate nicht verbessert werden konnten.

### 9.2.4 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte in einer Glovebox durch Verwendung eines Infrarotspektrometers der Firma Bruker, Typ Alpha Diamond ATR FTIR. Die isolierten Verbindungen wurden dabei als Öle bzw. Feststoffe direkt vermessen. Ausgewählte Signale werden in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Abkürzungen der Bezeichnungen der relativen Intensitäten der Signale sind in Tabelle 17 zu finden.

**Tabelle 17:** Verwendete Abkürzungen zur Beschreibung der relativen Intensität von IR-Banden.

| <b>Bandenstärke</b> | <b>Abkürzung</b> |
|---------------------|------------------|
| w                   | schwach          |
| m                   | mittel           |
| s                   | stark            |
| vs                  | sehr stark       |

### 9.2.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten an einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Firma Büchi unter Verwendung einseitig abgeschmolzener Kapillaren. Die angegebenen Werte wurden nicht korrigiert.

### 9.2.6 Einkristallröntgendiffraktometrie

Die Vermessung der erhaltenen Einkristalle, Strukturlösungen, sowie –verfeinerungen der gewonnenen Daten wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute durchgeführt. Für die Vermessung der Einkristalle kamen Diffraktometer des Typs KappaCCD (*Nonius*), IPDS-2T (*STOE*), sowie X8-KappaApexII und D8-Venture (beide *Bruker AXS*) zum Einsatz,

welche monochromatisierte Mo-K $\alpha$ - bzw. Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) nutzen. Die Kristalle wurden entweder bei 100 K oder 123 K vermessen. Die Einstellung der Temperaturen erfolgte durch ein Kryoflex Kühlaggregat von Bruker oder Cryostream Kühlaggregate der 600er-, 700er- oder 800er-Serie von Oxford Cryosystems. Zum Schutz für Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wurden die Einkristalle mit Fomblin® H-VAC, einem Perfluorpolyether, benetzt. Zur Lösung der Strukturen wurden die Programme ShelxS-97, ShelxL-97, ShelxS-2014, ShelxL-2014 sowie ShelxT-2014 verwendet.<sup>[131]</sup> Bis auf Wasserstoff wurden alle Atome anisotrop verfeinert, wobei die Wasserstoffatome isotrop als feste oder reitende Gruppen berücksichtigt wurden. Nicht strukturelevante Wasserstoffatome wurden aufgrund besserer Übersicht nicht dargestellt. Die graphische Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 3.0, wobei Ellipsoide mit einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben sind.

### 9.2.7 Quantenchemische Untersuchungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden von *Nyulázi* und *Espinosa Ferao* durchgeführt. DFT-Berechnungen wurden mit dem ORCA-Programm durchgeführt. Alle Geometrie-optimierungen wurden in redundanten internen Koordinaten mit engen Konvergenzkriterien ausgeführt, wobei die B3LYP-Funktion<sup>[132]</sup> zusammen mit dem def2-TZVP-Basissatz verwendet wurde.<sup>[133]</sup> Die semiempirische atompaarweise Londoner Dispersionskorrektur (DFT-D3) von Grimme aus dem Jahr 2010 wurde in alle Berechnungen einbezogen.<sup>[134]</sup> Harmonische Frequenzberechnungen bestätigten die Natur von Grundzuständen oder Übergangszuständen (TS) mit allen positiven Frequenzen bzw. nur einer imaginären Frequenz. Aus diesen optimierten Geometrien wurden alle gewonnenen Daten mittels Einzel-punkt-berechnungen (SP) unter Verwendung des stärker polarisierten def2-TZVPP-Basissatzes erhalten.<sup>[135]</sup> Die erhaltenen Energien wurden auf der Optimierungsebene um den Nullpunkt-Schwingungsterm korrigiert. Die endgültigen Energien wurden mithilfe der kürzlich entwickelten DLPNO-Methode (Local Orbital Natural Orbital)<sup>[136]</sup> mit nahezu linearer Skalierungsdomäne erhalten, um eine Theorie der gekoppelten Cluster mit einfach-doppelter und störender dreifacher Anregung (CCSD (T)) zu erreichen.<sup>[137]</sup> NICS-Berechnungen wurden zu Vergleichszwecken mit der GIAO-Methode (Gauge-Independent Atomic Orbital) <sup>[138]</sup> auf der Standardstufe B3LYP / 6-311 + G \*\* durchgeführt. Lösungsmittelleffekte (THF) wurden beim COSMO-Solvatationsmodell berücksichtigt,<sup>[139]</sup> mit Ausnahme der ASE- (und ISE-) Bewertung und der NICS-Berechnung, die in der Gasphase berechnet wurden.

### 9.2.8 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammogramme (CVs) wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durch Arbeiten in einer mit Argon gefüllten Glovebox gemessen. Es wurden mit Au- und Pt-Elektroden gemessen, die nach einem Muster im Siebdruckverfahren auf Keramikplatten aufgebracht waren. Die Ergebnisse bei der Verwendung beider Elektroden waren sehr ähnlich und es werden nur diese der Pt-Elektroden beschrieben. Das Startpotential von -0,690 V (gegenüber  $\text{Fc}^{+/0}$ ; alle Potentiale sind auf dieser Skala angegeben) wurde aus einem Experiment mit einem Leerlaufpotential („open circuit potential“) bestimmt. Elektrochemische Proben wurden mit Scanraten von 10–500  $\text{mVs}^{-1}$  bei Raumtemperatur unter Ar-Atmosphäre aufgenommen. Ferrocen wurde als interne Referenz zur Bestimmung der Potentiale verwendet. Die Konzentration des Analyten betrug in den Probelösungen 2 mM und die des Elektrolyten  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  0,2 M (in THF).

### 9.2.9 Verwendete Chemikalien

1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (Fluka)

1-Phenylpyrrol-2,5-dione (abcr)

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (abcr)

Aceton (JULI.O)

Acetonitril (Fisher Scientific)

Aluminiumoxid Merck 90 neutral (70-230 mesh ASTM) (Merck)

Benzophenon (Merck)

Boran-Dimethylsulfid-Addukt (Alfa Aesar)

Chloroform (Fisher Scientific)

Chloroform-d1 (Eurisotop)

Dichloromethan (Biesterfeld)

Dichloromethan-d2

Diethylacetylendicarboxylat (TCI)

Diethylamin (VWR)

Diethylether (VWR)

Diisopropylamin (Acros)

Dimethylsulfoxid (Acros)

Dimethylsulfoxid-d6 (C.F. Sarclay)

Diphenylchlorophosphan (Alfa Aesar)

Ethanol (Hofmann)

Ethylenglykol (Fluka)  
Isopropanol (Biesterfeld)  
Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (Sigma Aldrich)  
Kohlenstoffdisulfid (Sigma Aldrich)  
Lithiumborhydrid 2M in THF (Aldrich)  
Lithiumtriethylborhydrid 1.7 M in THF (Acros)  
Methanol (Aldrich)  
Natrium (Riedel-de Haën)  
*n*-Butanol (Acros)  
*n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) (Acros)  
*n*-Iodbutan (Acros)  
*n*-Pentan (Grüssing)  
Petrolether 40/60 (Biesterfeld)  
Phenol (Acros)  
Phosphortrichlorid (Acros)  
Schwefel (Acros)  
Selen (grau) (Acros)  
Siliziumdioxid Merck 60-200 (Merck)  
*tert*-Butanol (Riedel-de Haën)  
Tetrahydrofuran (Fisher Scientific)  
THF-d8 (Eurisotop)  
Thionylchlorid (Fluka)  
Toluen (Fisher Scientific)  
Tributylphosphan (Acros)  
Triethylamine (Sigma Aldrich)  
Triethylphosphit (Alfa Aesar)  
Trifluormethansulfonsäuremethylester (Sigma Aldrich)  
Trimethylsilylacetylen (Fluorochem)  
Triphenylphosphan (Riedel-de Haën)  
Wasserstoffperoxid (35% in Wasser) (Acros)  
Wasserstoffperoxid-Harnstoff Addukt (Acros)



### **9.2.10 Nach Literaturvorschrift synthetisierte Chemikalien**

1,3-Dithiol-2-thion<sup>[44]</sup>

Bis(diethylamino)chlorophosphan<sup>[140]</sup>

Lithiumdiisopropylamid<sup>[141]</sup>

Tris(diethylamino)phosphan<sup>[142]</sup>

### **9.2.11 Entsorgung**

Sämtliche Maßnahmen zur Entsorgung der genutzten Chemikalien und Verbrauchsmaterialien erfolgten rechtmäßig nach der Chemikalienverordnung. Flüssige organische und wässrige Abfälle wurden in dafür vorgesehene Behälter gesammelt und entsorgt. Feste Abfälle, wie Filterkuchen, Säulenmaterial, sowie benutzte Spritzen und Wischtücher wurden ebenso separat in dafür vorgesehene Behälter gesammelt und anschließend entsorgt. Rückstände von gefährlichen und reaktiven Chemikalien wurden nach literaturbeschriebenen Verfahren zerstört und anschließend, wie oben beschrieben, entsorgt. Die fest verschlossenen Behältnisse wurden anschließend der Abteilung 4.2, Arbeits- und Umweltschutz, der Universität Bonn zur endgültigen Entsorgung weitergereicht.

## 10 Synthese und analytische Daten

### 10.1 Darstellung von 4-Diphenylphosphanyl-1,3-dithiol-2-thion (1)

In einem Schlenk-Kolben wurden 792.8 mg LDA (7.40 mmol) in 10 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und auf -80 °C gekühlt. Eine Lösung von 1.0 g 1,3-Dithiol-2-thion **LII** (7.45 mmol) in 10 mL Et<sub>2</sub>O wurde durch Verwendung einer Spritze zugetropft, die Reaktionsmischung wurde für 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf -40 °C aufgewärmt. Die Reaktionsmischung wurde wieder auf -90 °C abgekühlt und 1.33 mL Ph<sub>2</sub>PCl (7.41 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 16 Stunden gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über einer 3G-Fritte mit Silicaschicht filtriert, um das gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel im Filtrat wurde im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit 5 mL Toluol gewaschen. Die Waschlösung wurde 16 Stunden bei -30 °C gelagert, wobei sich gelbe Kristalle der Verbindung **1** gebildet haben.

**Reaktionschiffre:** AG-2B

**Ausbeute:** 1.24 g (3.89 mmol, 53%), gelber Feststoff.

**Schmelzpunkt:** 91 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7.6 Hz, 1H, C<sup>5</sup>H), 7.39 – 7.46 (m, 10H, Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 215.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1.3 Hz, C=S), 145.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 45.1 Hz, C<sup>4</sup>), 135.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 32.8 Hz, C<sup>5</sup>H), 134.3 (d, J<sub>PC</sub> = 9.4 Hz, Ph), 133.3 (d, J<sub>PC</sub> = 20.2 Hz, Ph), 130.1 (s, Ph), 129.2 (d, J<sub>PC</sub> = 7.3 Hz, Ph).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -12.1(s).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 318 (100) [M]<sup>+</sup>, 242 (18) [M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 209 (16) [C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 132.9 (18) [C<sub>3</sub>HS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS für  $[M]^+$ :** gefunden: 317.9763, berechnet: 317.9760

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu}$  = 3054 w (C-H), 2157 w, 1975 w, 1582 m (C=C), 1491 w, 1476 m, 1436 m, 1430 m, 1311.94 w, 1261 w, 1196 m, 1184 w, 1092 m, 1054 s (C=S), 1021 s, 997 m, 981 m, 936 m, 912 m, 876 m, 857 m, 845 m, 807 m, 793 s, 759 s, 743 s, 700 s, 694 s.

**Elementaranalyse für  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{PS}_3$ :** gefunden: C 56.89, H 3.57, S 30.18. berechnet: C 56.58, H 3.48, S 30.21.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR447, IB-126 // GXraycu\_4370g\_pl

## 10.2 Darstellung von 4-Bis(diethylamino)phosphanyl-1,3-dithiol-2-thion (2)

In einem Schlenk-Kolben wurden zu einer Lösung aus 300 mg 1,3-Dithiol-2-thion **LII** (2.23 mmol) in 10 mL THF 1.6 mL einer *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (1.6 M, 2.48 mmol) bei -90 C mittels einer Spritze zugetropft. Die Mischung wurde 3 Stunden bei -80 C gerührt und anschließend auf -70 C erwärmt. Die Mischung wurde erneut auf -95 C abgekühlt und 0.52 mL  $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$  (2.48 mmol) zugegeben. Nach Rühren und Aufwärmen auf Raumtemperatur über 16 Stunden wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt. Das Produkt konnte nach Säulenchromatographie über Silicagel (Raumtemperatur;  $\phi = 2.0$  cm;  $h = 3.0$  cm; Eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrolether 5:95) als orangenes Öl isoliert werden.

**Reaktionchiffre:** AG-56

**Ausbeute:** 580 mg (1.88 mmol, 84%), orangenes Öl.

**Schmelzpunkt:** 53 C (Einkristalle).

**$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 6.82 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 3.13 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.10 (dq,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 1.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.1 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 217.5$  (s, C=S), 152.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 26.0$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 128.4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.2$  Hz,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 43.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 18.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 14.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 83.7$  ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 308 (100)  $[\text{M}]^+$ , 235.9 (80)  $[\text{M}-\text{NC}_4\text{H}_{10}]^+$ , 175.1 (90)  $[\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^+$ , 104.0 (60)  $[\text{HPNEt}_2]^+$ , 72.1 (18)  $[\text{NEt}_2]^+$ .

**HR-MS:** gefunden: 308.0601, berechnet: 308.0604 (für  $[\text{M}]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu} = 3064$  w (C-H), 2922 m, 2848 m, 2015 w, 1913 s, 1845 s, 1480 w, 1445 m, 1428 m, 1374 w, 1332 w, 1297 w, 1260 w, 1174 w, 1108 m, 1074 m (C=S), 1022 m, 997 m, 929 m, 887 m, 849 m, 814 m, 726 s, 695 s, 666 m, 621 s, 604 s, 520 s, 479 m, 443 s.

**Elementaranalyse für  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PS}_3$ :** gefunden: C 42.97, H 6.96, N 8.89, S 30.76. berechnet: C 42.83, H 6.86, N 9.08, S 31.18.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR503, AG-34-4 // GXray4764

Gelbe Einkristalle der Verbindung **2** konnten durch Auflösen in *n*-Pentan und langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei 8 °C erhalten werden.

### 10.3 Darstellung von 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion (**3**)

In einem Schlenk-Kolben wurden 480 mg LDA (4.48 mmol) in 6 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und auf -80 °C gekühlt. Eine Lösung von 300 mg 1,3-Dithiol-2-thion **LII** (2.24 mmol) in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde mittels einer Spritze zugetropft, die Reaktionsmischung wurde für 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf -40 °C aufgewärmt. Die Reaktionsmischung wurde wieder auf -90 °C abgekühlt und 0.8 mL  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (4.48 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über 16 Stunden gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über einer 3G-Fritte mit Silicagelschicht filtriert, um

gebildetes LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel im Filtrat wurde im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand aus siedendem Toluol umkristallisiert.

**Reaktionschiffre:** AG-5

**Ausbeute:** 448 mg (0.89 mmol, 40%), gelbe Kristalle.

**Schmelzpunkt:** 193 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.43 - 7.27$  (m, 20H, Ph).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 216.7$  (t,  $^3J_{\text{PC}} = 2.9$  Hz, C=S), 152.1 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz,  $^1J_{\text{PC}} = 8.7$  Hz, C<sup>4</sup>), 134.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.0$  Hz, Ph), 134.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz, Ph), 133.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.4$  Hz, Ph), 133.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.4$  Hz, Ph), 129.9 (s, Ph), 129.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz, Ph), 128.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.7$  Hz, Ph).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = -18.6$  (s).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 502 (17)  $[\text{M}]^+$ , 426 (100)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4]^+$ , 318 (18)  $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{PS}_3]$ .

**HR-MS:** gefunden: 502.0201, berechnet: 502.0202 (für  $[\text{M}]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu} = 3046$  w (C-H), 2155 w, 1945 w, 1892 w, 1580 m (C=C), 1478 m, 1445 m, 1432 m, 1323 w, 1307 w, 1261 w, 1176 w, 1156 w, 1088 w, 1058 s (C=S), 1038 m, 1025 m, 998 w, 992 w, 918 w, 912 w, 890 w, 870 w, 844 w, 798 w, 750 w, 736 s, 689s.

**Elementaranalyse für  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_3$ :** gefunden: C 64.33, H 4.16, S 18.80. berechnet: C 64.53, H 4.01, S 19.14.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR471, AG5-3 // GXraycu\_4492f

#### 10.4 Darstellung von 4-Diphenylphosphanyl-1,3-dithiol-2-thion (4)

In einem Schlenk-Rohr wurden 500 mg 4-Diphenylphosphanyl-1,3-dithiol-2-thion **1** (1.57 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei Raumtemperatur 148 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Harnstoffaddukt (1.57 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, um nicht reagierten Harnstoff zu entfernen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) und das Rohprodukt mit 8 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) wurde das Produkt als hellgelbes Pulver erhalten.

**Reaktionchiffre:** AG-174

**Ausbeute:** 430 mg (1.29mmol, 82%), gelbes Pulver.

**Schmelzpunkt:** 157 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.78 - 7.50$  (m, 11H, Ph, C<sup>5</sup>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 129.2$  (d,  $J_{PC} = 13.0$  Hz, Ph), 130.1 (d,  $J_{PC} = 111.0$  Hz, i-Ph), 131.8 (d,  $J_{PC} = 10.7$  Hz, Ph), 133.4 (d,  $J_{PC} = 2.9$  Hz, Ph), 139.5 (d,  $J_{PC} = 7.3$  Hz, C<sup>5</sup>H), 140.0 (d,  $J_{PC} = 89.3$  Hz, C<sup>4</sup>), 213.2 (d,  $J_{PC} = 6.4$  Hz, C=S).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 18.1$  (s).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 334.0 (32) [M]<sup>+</sup>, 258.1 (100) [M-CS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 201.1 (20) [Ph<sub>2</sub>P(O)]<sup>+</sup>, 77.1 (20) [Ph]<sup>+</sup>.

**HR-MS:** gefunden: 333.9707, berechnet: 333.9710 (für [M]<sup>+</sup>).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  {cm<sup>-1</sup>):**  $\tilde{\nu} = 3050$  w (C-H), 1588 w (C=C), 1495 m, 1482 w, 1436 m, 1431 m, 1321.15 w, 1193 m, 1166 m, 1121 m, 1101 m, 1064 s (C=S), 1025 w, 995 w, 962 m, 927 w, 877 w, 859 w, 822 w, 748 s, 727 s, 703 s, 693 s, 662 m.

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>OPS<sub>3</sub>: gefunden: C 53.50, H 3.32, S 28.15. berechnet: C 53.88, H 3.32, S 28.76.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR589, AG-174-8 // GXray5364

Gelbe Einkristalle der Verbindung **4** konnten aus einer Lösung der Verbindung **4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur erhalten werden.

**10.5 Darstellung von 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion (5)**

In einem Schlenk-Rohr wurden 500 mg 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion **3** (0.99 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei Raumtemperatur 187 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Harnstoffaddukt (1.98 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, um nicht reagierten Harnstoff zu entfernen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) und das Rohprodukt mit 8 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) wurde das Produkt als gelbes Pulver erhalten.

**Reaktionschiffre:** AG-175

**Ausbeute:** 463mg (0.87mmol, 87%), gelbes Pulver.

**Schmelzpunkt:** 128 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.34-7.47 (m, 8H, Ph), 7.49-7.58 (m, 4H, Ph), 7.61-7.73 (m, 8H, Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 128.6-128.9 (m, Ph), 130.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 112.2 Hz, i-Ph), 131.9-132.1 (m, Ph), 133.2 (s, p-Ph), 149.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 83.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.4 Hz, C<sup>4/5</sup>), 211.1 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.0 Hz, C=S).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 19.8 (s).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 534.0 (25) [M]<sup>+</sup>, 457.0 (40) [M-Ph]<sup>+</sup>, 201.2 (60) [Ph<sub>2</sub>P(O)]<sup>+</sup>, 76.1 (100) [CS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS:** gefunden: 534.0100, berechnet: 534.0101 (für [M]<sup>+</sup>).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  { $\text{cm}^{-1}$ }):**  $\tilde{\nu}$  = 3052(w) (C-H), 1588(w) (C=C), 1481(w), 1434(m), 1210(m), 1179(m), 1116(m), 1179(w), 1098(w), 1061(s) (C=S), 1027(m), 995(m), 982(m), 922(w), 857(m), 770(m), 742(m), 723(s), 686(s).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_3$ : gefunden: C 59.71, H 3.79, S 17.69. berechnet: C 60.66, H 3.77, S 17.99.

### 10.6 Darstellung von 4-Diphenylthiophosphanyl-1,3-dithiol-2-thion (6)

In einem Schlenk-Rohr wurden 500 mg 4-Diphenylphosphanyl-1,3-dithiol-2-thion **1** (1.57 mmol) in 10 mL Toluol gelöst und 50.3 mg Schwefel (1.57 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde für 5 h bei 105°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) und der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und über  $\text{SiO}_2$  filtriert. Nach Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile im Filtrat im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) wurde der Rückstand mit 10 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

**Reaktionschiffre:** AG-169

**Ausbeute:** 468mg (1.34mmol, 85%), gelbes Pulver.

**$^1\text{H}$  NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.50-7.56 (m, , 4H, Ph), 7.58-7.63 (m, 2H, Ph), 7.65 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 12.7$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 7.75-7.82 (m, 4H, Ph).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 129.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.3$  Hz, Ph), 130.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 90.1$  Hz, i-Ph), 131.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 11.5$ , Ph), 132.9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz, p- Ph), 139.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.9$  Hz,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 140.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 69.8$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 213.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.8$  Hz, C=S).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 32.9 (s).

**MS (APCI):**  $m/z$  (%) = 351 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 217.024 (10)  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]^+$ .

**HR-MS (APCI):** gefunden: 350.9561, berechnet: 350.9554 (für  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).



**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  {cm<sup>-1</sup>})**:  $\tilde{\nu}$  = 3049(w) (C-H), 1969(w), 1493(w) (C=C), 1478(w), 1433(m), 1308(w), 1260(w), 1180(w), 1097(m), 1055(s) (C=S), 1025(m), 997(m), 943(m), 869(m), 800(m), 745(m), 713(s), 686(s), 669(m).

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>PS<sub>4</sub>: gefunden: C 51.26, H 3.10, S 36.34. berechnet: C 51.41, H 3.16, S 36.59.

### 10.7 Darstellung von 4,5-Bis(diphenylthiophosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion (7)

In einem Schlenk-Rohr wurden 500 mg 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion **3** (0.99 mmol) in 10 mL Toluol gelöst und 63.8 mg Schwefel (1.99 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde für 48 h bei 105 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) und der Rückstand mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

**Reaktionschiffre**: AG-176

**Ausbeute**: 467 mg (0.82mmol, 83%), gelbes Pulver.

**Schmelzpunkt**: 161 °C – 165 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  = 7.39-7.48 (m, 8H, Ph), 7.51-7.58 (m, 4H, Ph), 7.72-7.82 (m, 8H, Ph).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  = 128.6-128.9 (m, Ph), 132.2-132.4 (m, Ph), 132.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 91.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.3 Hz, i-Ph), 132.8 (dd, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.3 Hz, p-Ph), 147.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 62.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.5 Hz, C<sup>4/5</sup>), 209.0 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.1 Hz, C=S).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  = 33.0 (s).

**MS (APCI)**: m/z (%) = 566.973 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 535.000 (12) [M+H-S]<sup>+</sup>, 503.028 (10) [M+H-2S]<sup>+</sup>, 488.926 (90) [M-Ph]<sup>+</sup>, 456.954 (30) [M-Ph-S]<sup>+</sup>, 380.913 (8) [M+H-2Ph-S]<sup>+</sup>, 217.024 (20) [Ph<sub>2</sub>P(S)]<sup>+</sup>.

**HR-MS (APCI):** gefunden: 566.9727, berechnet: 566.9717 (für  $[M+H]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu}$  = 3054(w) (C-H), 1478(w) (C=C), 1435(m), 1305(w), 1261(w), 1180(w), 1102(m), 1074(s) (C=S), 1026(w), 998(w), 969(w), 853(w), 799(w), 760(m), 740(m), 728(s), 707(m), 686(s), 657(m), 651(m).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_5$ : gefunden: C 58.53, H 3.93, S 26.72. berechnet: C 59.78, H 3.95, S 26.16.

### 10.8 Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphanyl)tetrathiofulvalen (LXVI)

In einem Schlenk-Rohr wurden 400 mg 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion **3** (0.8 mmol) in 2 mL THF suspendiert und 0.28 mL  $\text{P}(\text{OEt})_3$  (1.6 mmol) zugetropft. Die Mischung wurde 14 Tage bei 60 °C gerührt, wobei sich ein orangefarbener Feststoff bildete. Im Anschluss wurde die Mischung auf 0 °C abgekühlt und der gebildete Feststoff abfiltriert. Nach Waschen des Rohproduktes mit 3 mL *n*-Pentan bei 0 °C und Trocknen im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) wurden 200 mg des Produktes als orangefarbener Feststoff erhalten.

**Reaktionschiffre:** AG-351

**Ausbeute:** 200 mg (0.21 mmol, 53%), orangener Feststoff. (Lit.<sup>[10]</sup> 53%)

**Schmelzpunkt:** 250 °C.

**$^1\text{H}$  NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.23 – 7.41 (m, Ph) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 110.5 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 1.3$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 128.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.6$  Hz, Ph), 128.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.6$  Hz, Ph), 129.3 (s, Ph), 133.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.3$  Hz, Ph), 133.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 10.3$  Hz, Ph), 135.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz, Ph), 135.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.9$  Hz, Ph), 142.9 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 0.9$  Hz,  $\text{C}^4$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -18.8 (s).

**10.9 Umsetzung von 4-Diphenylphosphanyl-1,3-dithiol-2-thion 1 mit P(OEt)<sub>3</sub>**

In einem Schlenk-Rohr wurden 500 mg 4-Diphenylphosphanyl-1,3-dithiol-2-thion **1** (1.6 mmol) in 3 mL THF gelöst und 0.54 mL P(OEt)<sub>3</sub> (3.1 mmol) zugetropft. Die Mischung wurde 14 Tage bei 60 °C gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung dunkel verfärbte. Im Anschluss wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der dunkle Rückstand über Silicagel filtriert (Raumtemperatur;  $\varnothing = 2.0$  cm;  $h = 3.0$  cm), wobei eine Mischung aus Petrolether/Diethylether (1:1) als Eluent genutzt wurde. Nach dem Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile des Filtrats wurde ein Produktgemisch erhalten, welches nicht weiter aufgearbeitet werden konnte.

**Reaktionschiffre: AG-385**

Erhaltenes Reaktionsgemisch:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil | Verbindung            |
|--|---------------------|-----------------------|
| -12.3  | 11.1                | <b>28</b>             |
| -12.2  | 13.3                | <b>28</b>             |
| -12.0  | 3.9                 | <b>1</b>              |
| 33.2   | 3.9                 | <b>6</b>              |
| 69.6   | 59.8                | (EtO) <sub>3</sub> PS |
| 138.9  | 8.0                 | P(OEt) <sub>3</sub>   |

Eine Isolierung eines oder mehrerer Bestandteile der Reaktionsmischung ist nicht gelungen.

**10.10 Umsetzung von 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion 5 mit P(OEt)<sub>3</sub>**

In einem Young-NMR Rohr wurden 84 mg 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion **5** (0.16 mmol), 54  $\mu\text{L}$  P(OEt)<sub>3</sub> (0.31 mmol) und 0.5 mL THF vermischt und 6 Tage bei 60 °C erwärmt. Es wurde dabei so lang erwärmt, bis das Signal des Eduktes im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

**Reaktionschiffre: AG-405**

Erhaltenes Reaktionsgemisch:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil | Verbindung            |
|--|---------------------|-----------------------|
| -0.5   | 0.9                 |                       |
| 5.0  | 6.1                 |                       |
| 6.8  | 2.2                 |                       |
| 14.7   | 5.4                 |                       |
| 16.2   | 3.8                 |                       |
| 18.4 (d, $J_{\text{PP}} = 8.8 \text{ Hz}$ )        | 5.8                 |                       |
| 18.6   | 6.0                 |                       |
| 19.8   | 4.0                 | <b>5</b>              |
| 20.1 (d, $J_{\text{PP}} = 8.7 \text{ Hz}$ )        | 5.6                 |                       |
| 68.4   | 20.6                | (EtO) <sub>3</sub> PS |
| 138.1  | 39.6                | P(OEt) <sub>3</sub>   |

Eine Isolierung eines oder mehrerer Bestandteile der Reaktionsmischung ist nicht gelungen.

### 10.11 Umsetzung von 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion **3** mit P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

In einem Young-NMR-Rohr wurden 125 mg 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-dithiol-2-thion **3** (0.25 mmol), 136  $\mu\text{L}$  P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (0.50 mmol) und 0.5 mL THF vermischt und 16 Stunden bei 60 °C erwärmt.

**Reaktionschiffre:** AG-117

Erhaltenes Reaktionsgemisch:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil | Verbindung                         |
|--|---------------------|------------------------------------|
| -32.3  | 8.5                 |                                    |
| -20.1  | 4.0                 |                                    |
| -18.5  | 16.4                | <b>3</b>                           |
| -18.2  | 1.6                 |                                    |
| -18.1  | 6.1                 | <b>LXVI</b>                        |
| -17.5  | 5.1                 |                                    |
| 43.2   | 2.5                 |                                    |
| 43.9   | 2.4                 |                                    |
| 45.0   | 1.0                 |                                    |
| 78.7   | 27.9                | SP(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 118.3  | 24.4                | P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>  |

Eine Isolierung eines oder mehrerer Bestandteile der Reaktionsmischung ist nicht gelungen.

### 10.12 Darstellung von 4-Chloro(diethylamino)phosphanyl-1,3-dithiol-2-thion (29)

In einem Schlenk-Kolben wurden zu einer Lösung von 4.63 g Verbindung **2** (15.0 mmol) in 30 mL Et<sub>2</sub>O 1.31 mL PCl<sub>3</sub> (15.0 mmol) bei -80°C zugetropft. Diese Mischung wurde innerhalb von 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen ist (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR), wurde die Reaktionsmischung filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt. Der Rückstand wurde 2 Mal bei -60 °C mit 30 mL *n*-Pentan gewaschen und das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

**Reaktionschiffre:** AG-86

**Ausbeute:** 3.24 g (0.012 mol, 80%).

**Schmelzpunkt** 45 °C.

**$^1\text{H}$  NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 7.37$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 2.1$  Hz, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 3.23 (dq,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 1.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.19 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.17 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 215.0$  (s,  $\text{C}=\text{S}$ ), 147.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 58.6$  Hz,  $\text{C}^4$ ), 133.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 16.5$  Hz,  $\text{C}^5\text{H}$ ), 44.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15.2$  Hz), 14.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6.0$  Hz).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 112.7$  ppm (s).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu} = 3070$  m, 2969 m, 2935 m, 2871 m, 1540 w, 1493 w, 1473 m, 1456 m, 1437 m, 1379 m, 1366 m, 1345 w, 1329 w, 1283 w, 1194 m, 1177 m, 1161 m, 1109 w, 1053 s, 1017 s, 941 s, 922 s, 877 s, 792 s, 772 s, 672 s, 656 s, 533 s, 507 s, 487 s, 458 s, 418 s.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClNPS}_3$ : gefunden: C 31.05, H 4.10, N 5.15, S 35.35. berechnet: C 30.94, H 4.08, N 5.15, S 35.39.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR634, AG-327-2 // GXray5773f

Gelbe Einkristalle der Verbindung **29** konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung der Verbindung in Benzol bei Raumtemperatur erhalten werden.

### 10.13 Darstellung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion (**30,30'**)

In einem Schlenk-Kolben wurden zu einer Lösung von 2.97 g Phosphan **29** (10.9 mmol) in 80 mL THF eine Lösung von 1.29 g LDA (12.0 mmol) in 20 mL THF bei  $-95$  °C zugetropft. Nach dem Zutropfen änderte sich die Farbe der Reaktionsmischung zu rot. Die Reaktionsmischung wurde 16 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt. Der Rückstand wurde über  $\text{SiO}_2$  (Raumtemperatur;  $\varnothing = 3.5$  cm;  $h = 5$  cm) filtriert, wobei  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrolether (20/80) als Eluent verwendet wurde. Nachdem das Lösungsmittel wieder im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt wurde, wurde der Rückstand mit 10 mL *n*-Pentan bei  $0^\circ\text{C}$  gewaschen.

**Reaktionschiffre:** AG-94

**Ausbeute:** 0.84 g (1.78 mmol, 33%).

**Schmelzpunkt** 129°C/155°C.

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 3.26 – 3.07 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.03 (dq, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.7 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.17 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 213.5 (b, C=S), 212.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.3 Hz, C=S), 148.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 19.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15.6 Hz, C<sup>4/5</sup>), 142.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 14.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.5 Hz, C<sup>4/5</sup>), 45.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.7 Hz, CH<sub>2</sub>), 45.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 14.9 (b, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 30.5 ppm (s), 23.5 ppm (s).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 469.9 (55) [M]<sup>+</sup>, 398.8 (15) [M-NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 325.7 (10) [M-2NEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 72.0 (100) [NEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS:** gefunden: 469.9425, berechnet: 469.9426 (für [M]<sup>+</sup>).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  {cm<sup>-1</sup>):**  $\tilde{\nu}$  = 2958 m, 2921 m, 2859 m, 1662 w, 1451 m, 1435 m, 1374 m, 1288 w, 1260 w, 1194 m, 1171 m, 1106 w, 1052 s, 1016 s, 983 s, 924 s, 839 m, 792 m, 765 s, 708 m, 650 m, 546 m, 511 s, 477 m, 454 m, 426 m.

**Elementaranalyse** für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: gefunden: C 35.10, H 4.51, N 5.52, S 38.02. berechnet: C 35.73, H 4.28, N 5.95, S 40.87.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR530, AG-66-7 // GXraymo\_4922f

Gelbe Einkristalle des *trans*-Isomers der Verbindungen **30,30'** konnten aus einer gesättigten Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei 8 °C erhalten werden.

**10.14 Darstellung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion-4,8-dioxid (31,31')**

In einem Schlenk-Rohr wurden 410 mg der Verbindungen **30,30'** (0.87 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 164 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Harnstoff Addukt (1.74 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Der Rückstand wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde zweimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet.

**Reaktionschiffre:** AG-321

**Ausbeute:** 398 mg (0.80 mmol, 91%).

**Schmelzpunkt** 188 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.19 ppm (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.25 – 3.14 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz for both isomers, 8H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 14.1 (s, CH<sub>3</sub>), 14.1 (s, CH<sub>3</sub>), 38.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 38.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 38.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 38.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 147.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 131.6, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.8 Hz, C<sup>4/5</sup>), 147.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 130.8, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.0 Hz, C<sup>4/5</sup>), 207.4 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.3 Hz, C=S), 207.7 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.1 Hz, C=S).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -9.0 ppm (s), -10.2 ppm (s).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 501.9 (10) [M]<sup>+</sup>, 429.9 (20) [M-NEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 357.8 (10) [M-N<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 72.1 (100) [NEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS:** gefunden: 501.9328, berechnet: 501.9324 (für [M]<sup>+</sup>).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  {cm<sup>-1</sup>):**  $\tilde{\nu}$  = 2969 w, 1488m, 1459m, 1380m, 1232m, 1197m, 1161m, 1074s, 1020s, 951m, 906m, 793m, 717w, 674w, 553s, 475m.



**Elementaranalyse** für  $C_{14}H_{20}N_2O_2P_2S_6$ : gefunden: C 33.74, H 4.10, N 5.59, S 37.93.  
berechnet: C 33.45, H 4.01, N 5.57, S 38.27.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR638, AG-321-16 // GXraycu\_5789f

Gelbe Einkristalle des *cis*-Isomers der Verbindungen **31,31'** konnten durch Überschichten einer Lösung der Verbindungen **31,31'** in  $CH_2Cl_2$  mit *n*-Pentan und langsamen Diffundieren bei Raumtemperatur erhalten werden.

### 10.15 Darstellung von **4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion-4,8-disulfid (33,33')**

In einem Schlenk-Rohr wurden 250 mg der Verbindungen **30,30'** (0.53 mmol) in 6 mL Toluol gelöst und 38 mg Schwefel (1.17 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde eine Woche bei 105 °C erwärmt, wobei eine dunkle, trübe Reaktionsmischung erhalten wurde. Sämtliche flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand über  $SiO_2$  filtriert, wobei  $Et_2O$  als Lösungsmittel verwendet wurde. Das Lösungsmittel im Filtrat wurde im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit 6 mL  $Et_2O$  bei 0°C gewaschen.

**Reaktionschiffre:** AG-390

**Ausbeute:** 110 mg (0.21 mmol, 39%).

**Schmelzpunkt** 215 °C.

**$^1H$  NMR (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 1.18 ppm (t,  $^3J_{HH}$  = 7.1 Hz, 12H,  $CH_3$ ), 1.20 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.1 Hz, 12H,  $CH_3$ ), 3.34 (q,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz,  $^3J_{PH}$  = 14.7 Hz, 8H,  $CH_2$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 14.2 (s,  $CH_3$ ), 39.7 (d,  $^2J_{PC}$  = 2.4 Hz,  $CH_2$ ), 39.7 (d,  $^2J_{PC}$  = 2.4 Hz,  $CH_2$ ), 147.0 (dd,  $^1J_{PC}$  = 107.6,  $^2J_{PC}$  = 5.9 Hz,  $C^{4/5}$ ), 207.9 (t,  $^3J_{PC}$  = 10.7 Hz, C=S).

**$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121.5 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 16.9 ppm (s), 16.5 ppm (s).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 533.9 (10)  $[M]^+$ , 462.8 (20)  $[M-NEt_2]$ , 389.7 (50)  $[M-N_2Et_4]^+$ , 358.7 (30)  $[M-N_2Et_4-S]^+$ , 72.1 (100)  $[NEt_2]^+$ .

**HR-MS:** gefunden: 533.8871, berechnet: 533.8867 (für  $[M]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  { $cm^{-1}$ }):**  $\tilde{\nu}$  = 2966w, 1479w, 1457w, 1379w, 1291w, 1200w, 1159m, 1067s, 1015s, 945m, 923m, 889m, 793s, 709s, 658w, 625m, 560w, 533m, 519s, 452m.

**Elementaranalyse** für  $C_{14}H_{20}N_2P_2S_8$ : gefunden: C 30.97, H 3.81, N 5.03, S 48.79. berechnet: C 31.45, H 3.77, N 5.24, S 47.96.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR635, AG-319-20 // GXray5774f

Gelbe Einkristalle der Verbindungen **33,33'** konnten durch Überschichten einer Lösung der Verbindungen **33,33'** in  $CDCl_3$  mit *n*-Pentan und langsamen Diffundieren bei Raumtemperatur erhalten werden.

#### 10.16 Darstellung von **4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion-4,8-diselenid (34)**

In einem Schlenk-Rohr wurden 250 mg der Verbindungen **30,30'** (0.53 mmol) in 6 mL Toluol gelöst und 92 mg (1.17 mmol) Selen zugegeben. Die Mischung wurde eine Woche bei 105 °C erwärmt, wobei eine dunkle, trübe Reaktionsmischung erhalten wurde. Der dunkle Rückstand stammt von nicht reagiertem Selen. Sämtliche flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand über  $SiO_2$  filtriert, wobei  $Et_2O$  als Lösungsmittel verwendet wurde. Das Lösungsmittel im Filtrat wurde im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand mit 6 mL  $Et_2O$  bei 0°C gewaschen.

**Reaktionschiffre:** AG-391

**Ausbeute:** 82 mg (0.13 mmol, 25%).

**Schmelzpunkt** 237 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.18 ppm (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.4 (dq, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 15.2 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 14.3 (s, CH<sub>3</sub>), 40.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 40.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 145.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 96.5, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.8 Hz, C<sup>4/5</sup>), 206.8 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.9 Hz, C=S).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.1 ppm (s).

**<sup>77</sup>Se{<sup>1</sup>H} NMR (57.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = -123.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PSe</sub> = 814.1 Hz).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 629.7 (10) [M]<sup>+</sup>, 549.8 (15) [M-Se]<sup>+</sup>, 469.9 (30) [M-2Se]<sup>+</sup>, 397.8 (20) [M-2Se-NEt<sub>2</sub>], 72.1 (100) [NEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS:** gefunden: 629.7748, berechnet: 629.7756 (für [M]<sup>+</sup>).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  {cm<sup>-1</sup>):**  $\tilde{\nu}$  = 2963 w, 1474 w, 1456w, 1377 w, 1290 w, 1198 w, 1156m, 1065s, 1014s, 943m, 922m, 885m, 782s, 728m, 677m, 601w, 553s, 531m, 514s, 451m.

**Elementaranalyse** für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>: gefunden: C 26.93, H 3.23, N 4.38, S 31.09.  
berechnet: C 26.75, H 3.21, N 4.46, S 30.60.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR642, AG-320-9 // GXraycu\_5792f

Gelbe Einkristalle der Verbindung **34** konnten durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol erhalten werden.

**10.17 Umsetzung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion 30,30' mit Methyltriflat**

In einem Young-NMR Rohr wurden 17 mg von Verbindungen **30,30'** (36.1  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 8.2  $\mu\text{L}$  MeOTf (72.5  $\mu\text{mol}$ ) tropfenweise zugeben. Die Mischung wurde vier Tage bei 35 °C erwärmt, wobei sich die Reaktionsmischung orange verfärbte. Das Produkt konnte weder durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar), noch durch Fällern mit unpolaren Lösungsmitteln rein erhalten werden.

**Reaktionschiffre:** AG-290

**$^1\text{H}$  NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  = 1.15 ppm (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17-1.41 (bd), 3.17 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.26 (s, 6H,  $\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3$ ), 3.28(s, 6H,  $\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3$ ), 3.37 - 3.59 (b, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  = 15.0 (d,  $J = 209.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 15.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 25.6 (s,  $\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3$ ), 25.7 (s,  $\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3$ ), 45.5 (b,  $\text{CH}_2$ ), 46.3 (m,  $\text{CH}_2$ ), 121.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 156.7 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 51.8$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz,  $\text{C}^{4/5}$ ), 150.4 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 61.0$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 27.2$  Hz,  $\text{C}^{4/5}$ ), 211.3 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 5.5$  Hz,  $\text{C}=\text{S}$ ), 211.4 (s,  $\text{C}=\text{S}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  = 44.4 ppm (s), 32.0 ppm (s).

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) = (+) 250.0 (100)  $[\text{M}-2\text{O}_3\text{SCF}_3]^{2+}$ , 485.0 (10)  $[\text{M}-\text{CH}_3-2\text{O}_3\text{SCF}_3]^+$ , 648.9 (25)  $[\text{M}-\text{O}_3\text{SCF}_3]^+$ ; (-) 148.8 (100)  $[\text{O}_3\text{SCF}_3]^-$ .

**HR-MS (ESI):** gefunden = 648.9412, berechnet = 648.9412 (für  $[\text{M}-\text{O}_3\text{SCF}_3]^+$ ).

**10.18 Umsetzung von 4,8-Bis(diethylamino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion 30,30' mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$** 

In einem Schlenk-Rohr wurden 28.1 mg der Verbindungen **30,30'** (60.0  $\mu\text{mol}$ ) in 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 0.12 mL einer Lösung von  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.12 mmol) zugetropft. Nach einer Stunde wurde von der Reaktionslösung ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum aufgenommen, welches vollständigen

Reaktionsumsatz zeigte. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bzw. der Versuch der Fällung durch Zugabe von unpolarem Lösungsmittel führten zur Zersetzung des Produktes.

**Reaktionschiffre:** AG-282

Erhaltenes Reaktionsgemisch:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil | Verbindung    |
|--|---------------------|---------------|
| 41.1   | 53.3                | <b>36,36'</b> |
| 38.4   | 44.9                | <b>36,36'</b> |
| 31.5   | 0.5                 |               |
| 31.2   | 0.6                 |               |
| 17.5   | 0.3                 |               |
| 17.4   | 0.4                 |               |

#### 10.19 Darstellung von 4,8-Dichloro-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion (37,37')

In einem Schlenk-Rohr wurden 844 mg der Verbindungen **30,30'** (1.79 mmol) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.33 mL  $\text{PCl}_3$  (3.77 mmol) zugegeben und die Mischung eine Woche gerührt. Es bildete sich ein gelber Feststoff, der abfiltriert wurde. Der gelbe Filtrierrückstand wurde zweimal mit 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und zweimal mit 20 mL Petrolether gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) für 16 Stunden getrocknet.

**Reaktionschiffre:** AG-326

**Ausbeute:** 498 mg (1,25 mmol, 70%).

**Schmelzpunkt** decomp. > 208°C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.6 \text{ ppm (s)} / 17.7 \text{ ppm (s)}$ .

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 395.7 (75)  $[M]^+$ , 325.7 (97)  $[M-2Cl]^+$ , 75.8 (100)  $[CS_2]^+$ .

**HR-MS:** gefunden: 395.7178, berechnet: 395.7177 (für  $[M]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{cm^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu}$  = 1452w, 1059s, 990m, 859w, 766m, 513m, 465s.

**Elementaranalyse** für  $C_6Cl_2P_2S_6$ : gefunden: C 18.51, S 48.33. berechnet: C 18.14, S 48.42.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR658, AG-422-1 // GXray5901f

Rote Einkristalle der Verbindungen **37,37'** konnten erhalten werden, indem bei 0 °C 33 mg der Verbindungen **30,30'** (70  $\mu$ mol) und 13  $\mu$ L  $PCl_3$  (147  $\mu$ mol) in 2 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst wurden und die Lösung 4 Tage (ohne Rühren!) bei Raumtemperatur gelagert wurde.

#### **10.20 Darstellung von 4,8-Bis(bis(trimethylsilyl)amino)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin-[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion (38,38')**

In einem Schlenk-Rohr wurden zu einer Suspension von 100 mg der Verbindung **37,37'** (0.25 mmol) in 5 mL THF bei 0 °C eine Lösung von 105 mg KHMDs (0.53 mmol) in 1 mL THF zugetropft. Die Mischung wurde für 16 Stunden gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde eine trübe gelbe Reaktionsmischung erhalten, wonach anschließend sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt wurden. Der Rückstand wurde in 5 mL  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und die Mischung filtriert. Das Lösungsmittel im Filtrat wurde im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt. Anschließend wurde der Rückstand mit 3 mL  $Et_2O$  bei 0°C gewaschen und das Produkt als helles, gelbes Pulver erhalten.

**Reaktionschiffre:** AG-398

**Ausbeute:** 135 mg (0.21 mmol, 83%).

**Schmelzpunkt** 273 °C.

**$^1H$  NMR (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 0.30 (s,  $CH_3$ ), 0.36 (s,  $CH_3$ ), 0.44 – 0.17 (b,  $CH_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 214.8$  (s, C=S), 212.4 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 4.7$  Hz, C=S), 148.1 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 22.6$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 22.6$  Hz,  $\text{C}^{4/5}$ ), 140.7 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 13.1$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 13.1$  Hz,  $\text{C}^{4/5}$ ), 4.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.2 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 6.9$  Hz), 4.2 – 3.2 (b,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 31.1$  (s) / 30.3 (s).

**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 15.5$  (d,  $^2J_{\text{PSi}} = 5.7$  Hz), 15.4 (d,  $^2J_{\text{PSi}} = 5.7$  Hz), 14.8 (d,  $^2J_{\text{PSi}} = 14.9$  Hz), 14.6 (d,  $^2J_{\text{PSi}} = 14.9$  Hz).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 646.0 (100)  $[\text{M}]^+$ , 76.0 (40)  $[\text{CS}_2]^+$ , 73.1 (80)  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ .

**HR-MS:** gefunden: 645.9742, berechnet: 645.9755 (für  $[\text{M}]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu} = 2948\text{w}$ , 1404w, 1251m, 1066s, 1023w, 985w, 912s, 838s, 760m, 682m, 649.11w, 623w, 561w, 510m, 469w.

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{Si}_4$ : gefunden: C 32.75, H 5.36, N 4.25, S 30.10. berechnet: C 33.41, H 5.61, N 4.33, S 29.72.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR571, AG-129-8 // GXray5214f

Gelbe Einkristalle der Verbindungen **38,38'** konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung der Verbindungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur erhalten werden.

### 10.21 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **4,8-Dichloro-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion 37,37'** mit verschiedenen Alkoholen

Zu einer Suspension von der Verbindung **37,37'** in THF wurden bei 0 °C der entsprechende Alkohol zugetropft und die Reaktionsmischung für 16 Stunden gerührt, wobei diese auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Es wurde eine klare, gelbe Lösung erhalten. Sämtliche flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt. Der Rückstand wurde mit 4 mL *n*-Pentan gewaschen und das Produkt als helles, gelbes Pulver erhalten.

**10.21.14,8-Bis(*n*-butoxy)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion  
(39a,a')**

|                          | Verwendete Menge | Stoffmenge |
|--------------------------|------------------|------------|
| <i>n</i> -Butanol        | 73 $\mu$ L       | 0.79 mmol  |
| Verbindung <b>37,37'</b> | 150 mg           | 0.38 mmol  |
| THF                      | 6 mL             |            |

**Reaktionschiffre:** AG-399

**Ausbeute:** 174 mg (0.37 mmol, 97%).

**Schmelzpunkt** 151 °C.

**$^1\text{H}$  NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (pent,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (pent,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.67 (dt,  $^3J_{\text{PH}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.83 – 3.79 (m,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 211.8 (bs, C=S), 211.2 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz, C=S), 148.3 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 55.2$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz,  $\text{C}^{4/5}$ ), 142.1 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 61.6$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 17.9$  Hz,  $\text{C}^{4/5}$ ), 71.3 (bs,  $\text{CH}_2$ ), 70.9 (bs,  $\text{CH}_2$ ), 33.1 (bs,  $\text{CH}_2$ ), 32.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 32.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 19.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 19.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 13.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 13.8 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 71.4 (s) / 63.9 (s).

**MS (APCI):**  $m/z$  (%) = 472.9 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS (APCI):** gefunden: 472.9170, berechnet: 472.9179 (für  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu}$  = 2952w, 2866w, 1453w, 1376w, 1082w, 1060s, 1022m, 995m, 968s, 940s, 878m, 848w, 774m, 734m, 598w, 529m, 512s, 484m, 447m.



**Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>:** gefunden: C 34.43, H 3.70, S 42.11. berechnet: C 35.58, H 3.84, S 40.70.

**Einkristallröntgenstrukturanalyse:** GSTR656, AG-399-6 // GXray5879g

Gelbe Einkristalle der Verbindungen **39a,a'** konnten durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine Lösung der Verbindungen **39a,a'** in CHCl<sub>3</sub> bei -40 °C erhalten werden.

**10.21.24,8-Bis(*iso*-propoxy)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion (39b,b')**

|                          | Verwendete Menge | Stoffmenge |
|--------------------------|------------------|------------|
| <i>iso</i> -Propanol     | 90 µL            | 1.16 mmol  |
| Verbindung <b>37,37'</b> | 219 mg           | 0.55 mmol  |
| THF                      | 8 mL             |            |

**Reaktionschiffre:** AG-459

**Schmelzpunkt** 157°C (Zers.).

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 4.14 (dhept, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 2H, CH), 4.30 (hept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 2H, CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 24.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 24.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 24.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 24.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 77.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.5 Hz, CH), 77.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.5 Hz, CH), 142.0 (m, C<sup>4/5</sup>), 149.0 (m, C<sup>4/5</sup>), 211.6 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.0 Hz, C=S), 212.5 (bs, C=S).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 78.5 (s) / 65.6 (s).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 443.8 (60) [M]<sup>+</sup>, 401.8 (20) [M-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 359.8 (100) [M-2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS (APCI):** gefunden: 444.8861, berechnet: 444.8866 (für  $[M+H]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{cm^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu} = 2960w, 1722w, 1480w, 1456w, 1360w, 1286w, 1239w, 1200w, 1137w, 1101w, 1058s, 1011m, 940s, 866m, 823w, 773m, 741w, 570w, 508m, 4702w, 454w, 424w, 412w.$

**Elementaranalyse für  $C_{12}H_{14}O_2P_2S_6$ :** gefunden: C 31.67, H 3.56, S 40.32. berechnet: C 32.42, H 3.17, S 43.27.

**10.21.34,8-Bis(*tert*-butoxy)-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion (39c,c')**

|                          | Verwendete Menge | Stoffmenge |
|--------------------------|------------------|------------|
| <i>tert</i> -Butanol     | 106 $\mu$ L      | 1.13 mmol  |
| Verbindung <b>37,37'</b> | 214 mg           | 0.54 mmol  |
| THF                      | 15 mL            |            |

**Reaktionschiffre:** AG-449

**Schmelzpunkt:** 250°C (Zers.).

**$^1H$  NMR (300.1 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta = 1.47$  (s, 18H,  $CH_3$ ), 1.41 (s, 18H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta = 30.1$  (d,  $^3J_{PC} = 4.4$  Hz,  $CH_3$ ), 30.2 (d,  $^3J_{PC} = 5.0$  Hz,  $CH_3$ ), 81.5 (d,  $^2J_{PC} = 7.2$  Hz,  $CCH_3$ ), 81.6 (d,  $^2J_{PC} = 7.2$  Hz,  $CCH_3$ ), 142.0 (dd,  $^1J_{PC} = 14.3$  Hz,  $^2J_{PC} = 11.2$  Hz,  $C^{4/5}$ ), 213.5 (s,  $C=S$ ).

**$^{31}P\{^1H\}$  NMR (121.5 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta = 72.7$  (s) / 56.3 (s).

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 56.1 (100)  $[C_4H_8]^+$ , 415.8 (2)  $[M-C_4H_8]^+$ , 359.8 (4)  $[M-C_8H_{16}]^+$ .

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  {cm<sup>-1</sup>})**:  $\tilde{\nu}$  = 2965w, 1706w, 1456w ,1391w ,1367w, 1241w, 1161m, 1059s ,1025m, 1004w ,925w ,897m ,809m ,769m, 692w, 633w, 570w ,514m, 456w, 423w.

**Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>**: gefunden: C 33.56, H 3.78, S 39.17. berechnet: C 35.58, H 3.84, S 40.70.

### 10.22 Umsetzung von Verbindung 37,37' mit DMSO

In einem Schlenkrohr wurden 34 mg der Verbindung 37,37' (85.6  $\mu$ mol) in 2.0 mL THF suspendiert und bei Raumtemperatur 13  $\mu$ L DMSO (183  $\mu$ mol) zugetropft. Dies führte nach kurzer Zeit zum Auflösen des Niederschlages und zu einer klaren gelben Lösung.

**Reaktionschiffre**: AG-514

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, THF)**:  $\delta$  = -12.0 (s, 2.6%), -12.6 (s, 97.4%).

**<sup>31</sup>P NMR (121.5 MHz, THF)**:  $\delta$  = -12.0 (s, 2.6%), -12.6 (s, 97.4%).

### 10.23 Darstellung von 4,8-dihydro[1,4]bisphosphinsäure[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion 41,41'

In einem Schlenkrohr wurden 280 mg der Verbindung 37,37' (0.71 mmol) in 10 mL THF suspendiert. Anschließend wurden 105  $\mu$ L DMSO bei Raumtemperatur zugetropft (1.48 mmol). Nach 20 Minuten wurden bei Raumtemperatur 0.1 mL H<sub>2</sub>O zugetropft. Nach weiteren fünf Minuten wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand vier Mal mit 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen.

**Reaktionschiffre**: AG-512

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)**:  $\delta$  = 6.26 (s, P(O)OH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75.5 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta = 148.0$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 132.8$  Hz,  $\text{C}^4$ ),  $212.7$  (t,  $^3J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz,  $\text{C}=\text{S}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta = -15.1$  (s) ppm.

**$^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta = -15.1$  (s) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) =  $194.880$  (100)  $[\text{M}-2\text{H}]^{2+}$ ,  $390.768$  (20)  $[\text{M}-\text{H}]^+$ .

**HR-MS (ESI):** gefunden:  $390.7680$  berechnet:  $390.7680$  (für  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu} = 1493\text{w}$ ,  $1161\text{m}$ ,  $1061\text{s}$ ,  $920\text{s}$ ,  $774\text{m}$ ,  $569\text{s}$ ,  $453\text{m}$ .

**Elementaranalyse für  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_6$ :** gefunden: C 20.29, H 2.53, S 39.93. berechnet: C 18.37, H 0.51, S 49.02.

#### **10.24 Umsetzung von 4,8-Dichloro-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3- $d$ :5,6- $d'$ ]bisdithiol-2,6-dithion **37,37'** mit $n\text{-Bu}_3\text{P}$**

In einem Schlenk-Kolben wurden zu einer Suspension von 1.0 g der Verbindung **37,37'** (2.52 mmol) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40$  °C  $627$   $\mu\text{L}$   $n\text{-Bu}_3\text{P}$  (2.52 mmol) zugetropft und die Mischung über 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Farbe des Feststoffes von gelb nach rotbraun verfärbte. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und 3 Mal mit 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und einmal mit 10 mL  $n\text{-Pentan}$  gewaschen. Der Feststoff wurde dann im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) für 24 h getrocknet.

**Reaktionschiffre:** AG-355

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) =  $395.7$  (2)  $[\text{M}+2\text{Cl}]^+$ ,  $325.8$  (30)  $[\text{M}]^+$ ,  $75.9$  (100)  $[\text{CS}_2]^+$ .

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$   $\{\text{cm}^{-1}\}$ ):**  $\tilde{\nu} = 1443\text{w}$ ,  $1054\text{s}$ ,  $906\text{w}$ ,  $767\text{m}$ ,  $504\text{m}$ ,  $468\text{m}$ ,  $448\text{m}$ .

**Elementaranalyse** für C<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: gefunden: C 25.17, H 1.27, S 47.65. berechnet: C 22.08, H 0, S 58.94.

**10.25 Umsetzung von 4,8-Dichloro-4,8-dihydro[1,4]diphosphinin[2,3-d:5,6-d']bisdithiol-2,6-dithion 37,37' mit 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan**

In einem Schlenkrohr wurden bei 0 °C 20.8 mg der Verbindung **37,37'** (52.4 μmol) in 1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und zu dieser Suspension eine Lösung von 10.4 mg 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (26.2 μmol) in 1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Von dieser Reaktionsmischung wurde ein <sup>31</sup>P-NMR Spektrum aufgenommen.

**Reaktionschiffre:** AG-376

Erhaltenes Reaktionsgemisch:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil | Verbindung  |
|--|---------------------|---|
| 82.0   | 24.5                | [ClPh <sub>2</sub> P-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -PPh <sub>2</sub> Cl]Cl <sub>2</sub> |
| 44.2   | 3.0                 | Ph <sub>2</sub> (S)P-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -P(S)Ph <sub>2</sub>                 |
| 44.1   | 2.2                 |   |
| 44.0   | 3.5                 |   |
| 31.8   | 26.0                |   |
| 29.4   | 6.3                 |   |
| -13.1  | 8.9                 |   |
| -13.4  | 8.2                 |   |
| -15.6  | 17.4                |   |

**10.26 Darstellung von 7,8-Bis(ethyloxocarbonyl)-[2,3-d:5,6-d']bis(1,3-dithiol-2-thion)-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien (44)**

In einem Schlenk-Rohr wurden 200 mg des Verbindung **42** enthaltenen Produktgemisches (0.61 mmol oder weniger) in 15 mL THF suspendiert und 100  $\mu$ L Diethylacetylendicarboxylat (0.61 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde vier Tage bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile im Vakuum ( $8 \times 10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand über SiO<sub>2</sub> filtriert (-20 °C;  $\phi = 2.0$  cm; h = 3.0 cm), wobei Et<sub>2</sub>O als Eluent verwendet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Filtrat wurde der Rückstand zweimal mit 5 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

**Reaktionschiffre:** AG-402

**Ausbeute:** 79 mg (0.16 mmol, 26%).

**Schmelzpunkt** 162 °C.

**<sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 1.35$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.34 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 14.1$  (s, CH<sub>3</sub>), 63.5 (s, CH<sub>2</sub>), 153.4 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 24.3$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 18.8$  Hz, C<sup>4/5</sup>), 155.6 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 17.4$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 14.4$  Hz, C<sub>Olefin</sub>), 164.6 (t,  $^2J_{\text{PC}} = 17.0$  Hz, C=O), 211.4 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz, C=S).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = -75.9$  ppm (s).

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 495.9 (40) [M]<sup>+</sup>, 411.9 (10), 76.0 (100) [CS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**HR-MS:** gefunden: 495.8383, berechnet: 495.8379 (für [M]<sup>+</sup>).

**IR (ATR,  $\tilde{\nu}$  {cm<sup>-1</sup>):**  $\tilde{\nu} = 2978$  w, 1713 m, 1571 w, 1441 w, 1364 w, 1226 m, 1049 s, 1021 m, 884 m, 846 m, 794 m, 766 s, 663 m, 505 m, 454 m, 415 m.

**Elementaranalyse** für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: gefunden: C 33.87, H 2.84, S 35.96. berechnet: C 33.87, H 2.03, S 38.74.

**10.27 Umsetzung des Verbindung 42 enthaltenen Produktgemisches mit N-Phenylmaleimid**

In einem Schlenk-Rohr wurden 36 mg des Verbindung **42** enthaltenen Produktgemisches (0.11 mmol) in 2 mL THF suspendiert. Anschließend wurden 19 mg N-Phenylmaleimid (0.11 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 16 Stunden bei 60 °C erwärmt.

**Reaktionschiffre:** AG-443

Erhaltenes Reaktionsgemisch:

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil | Verbindung                   |
|--|---------------------|------------------------------|
| -88.5  | 3.7                 |                              |
| -72.6  | 88.3                | <b>45</b>                    |
| 0.5  | 4.4                 |                              |
| 47.7   | 3.6                 | <i>n</i> -Bu <sub>3</sub> PS |

---

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z = 498.8 [\text{M}]^+$ ,  $325.7 [\text{C}_6\text{P}_2\text{S}_6]^+$ ,  $173.0 [\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2]^+$ .

Eine Isolierung von Bestandteilen der Reaktionsmischung bzw. weitere Analysen sind nicht gelungen.

**10.28 Umsetzung des Verbindung 42 enthaltenen Produktgemisches mit KHMDS**

In einem Schlenk-Rohr wurden 25 mg des Verbindung **42** enthaltenen Produktgemisches (76.6  $\mu\text{mol}$ ) in 1 mL THF suspendiert und bei Raumtemperatur 1 mL einer Lösung von 16.4 mg KHMDS (82.2  $\mu\text{mol}$ ) in THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde <sup>31</sup>P-NMR spektroskopisch untersucht.

**Reaktionschiffre:** AG-200

Erhaltenes Reaktionsgemisch:

---

| $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) / \text{ppm}$ | Prozentualer Anteil | Verbindungen  |
|--|---------------------|---------------|
| 35.8   | 2.1                 |               |
| 35.3   | 1.8                 |               |
| 31.1   | 9.8                 | <b>38,38'</b> |
| 29.8   | 41.9                | <b>38,38'</b> |
| 26.5 (br)  | 44.4                |               |

---



## 11 Literatur

- [1] W. R. H. Hurtley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 1821-1828.
- [2] J. Ferraris, D. O. Cowan, v. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948-949.
- [3] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 471-472.
- [4] M. Adam, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 439-459.
- [5] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453.
- [6] D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245-2269.
- [7] a) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 17, 55-58; b) J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3272-3274; c) K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, T. Ishiguro, K. Kobayashi, I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1987**, 56, 3436-3439.
- [8] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440-2442.
- [9] T. K. Hansen, J. Becher, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 288-292.
- [10] M. Fourmigué, C. E. Uzelmeier, K. Boubekeur, S. L. Bartley, K. R. Dunbar, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 343-350.
- [11] E. Cerrada, C. Diaz, M. C. Diaz, M. B. Hursthouse, M. Laguna, M. E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1104-1109.
- [12] a) J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, H. Gershtenman, V. Khodorkovsky, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1557-1558; b) J. Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, L. Shahal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1048; c) M. Fourmigue, Y. S. Huang, *Organometallics* **1993**, 12, 797-802.
- [13] I. Danila, F. Biaso, H. Sidorenkova, M. Geoffroy, M. Fourmigué, E. Levillain, N. Avarvari, *Organometallics* **2009**, 28, 3691-3699.
- [14] G. Märkl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 846-847.
- [15] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907-908.
- [16] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4204-4208.
- [17] C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Weemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 187-202.

- [18] H. Perron, A. Moores, I. Demachy, A. Lledos, Y. Jean, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2004**, 28, 838.
- [19] a) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553-3590; b) H. Yang, H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **2000**, 19, 622-629; c) A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022-4047; d) P. V. Pham, D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 6119-6122; e) H. Ozawa, K. Sakai, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2227-2242.
- [20] X. Chen, Z. Li, F. Yanan, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 633-638.
- [21] J. Moussa, G. R. Freeman, J. A. G. Williams, L.-M. Chamoreau, P. Herson, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 761-767.
- [22] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3293-3295.
- [23] K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 85-86.
- [24] G. Märkl, K.-H. Heier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 1017-1019.
- [25] G. Märkl, C. Döriges, T. Riedl, F.-G. Klärner, C. Lodwig, *Tetrahedron Letters* **1990**, 31, 4589-4592.
- [26] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Letters* **1969**, 10, 1231-1234.
- [27] a) G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Letters* **1971**, 12, 1215-1218; b) A. J. Ashe, T. W. Smith, *Tetrahedron Letters* **1977**, 18, 407-410; c) G. Märkl, K. H. Heier, *Tetrahedron Letters* **1974**, 15, 4501-4504; d) G. Märkl, C. Martin, W. Weber, *Tetrahedron Letters* **1981**, 22, 1207-1210.
- [28] F. Gerson, P. Merstetter, S. Pfenninger, G. Märkl, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, 35, 384-388.
- [29] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 733-733.
- [30] Y. van den Winkel, J. van der Laarse, F. J. J. de Kanter, T. van der Does, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Heteroatom Chem.* **1991**, 2, 17-28.
- [31] D. Böhm, F. Knoch, S. Kummer, U. Schmidt, U. Zenneck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 198-201.
- [32] E. Fluck, G. Heckmann, E. Gorbunowa, M. Westerhausen, F. Weller, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 223-231.
- [33] G. Märkl, *Z. Naturforsch. B* **1963**, 1136-1137.
- [34] M. A. Hofmann, H. Heydt, M. Regitz, *Synthesis* **2001**, 2001, 463.
- [35] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, H. Hamana, *Tetrahedron Letters* **1976**, 17, 3715-3716.

- [36] Y. Kobayashi, H. Hamana, S. Fujino, A. Ohsawa, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 252-255.
- [37] A. Koner, G. Pfeifer, Z. Kelemen, G. Schnakenburg, L. Nyulászi, T. Sasamori, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 9231-9235.
- [38] I. Begum, G. Schnakenburg, Z. Kelemen, L. Nyulászi, R. T. Boéré, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13555-13558.
- [39] A. Koner, Z. Kelemen, G. Schnakenburg, L. Nyulászi, R. Streubel, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1182-1184.
- [40] F. Vilela, P. J. Skabara, C. R. Mason, T. D. J. Westgate, A. Luquin, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1002-1014.
- [41] P. Grosshans, P. Adkine, H. Sidorenkova, M. Nomura, M. Fourmigué, M. Geoffroy, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4067-4073.
- [42] R. Gompper, J. Hock, K. Polborn, E. Dormann, H. Winter, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 41-43.
- [43] a) R. Suizu, T. Imakubo, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3629-3631; b) B. Domercq, T. Devic, M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1570-1575; c) A. Alberola, R. J. Collis, F. García, R. E. Howard, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8152-8157.
- [44] K. Takimiya, A. Morikami, T. Otsubo, *Synlett* **1997**, *1997*, 319-321.
- [45] A. J. Naaktgeboren, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3350-3354.
- [46] B. J. Dunne, A. G. Orpen, *Acta Cryst. C* **1991**, *47*, 345.
- [47] I. Begum, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2955-2962.
- [48] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [49] E. Keulen, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 490-492.
- [50] H. Braunschweig, N. Buggisch, U. Englert, M. Homberger, T. Kupfer, D. Leusser, M. Lutz, K. Radacki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4840-4846.
- [51] S. Sauerbrey, P. K. Majhi, G. Schnakenburg, A. J. A. III, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5368-5376.
- [52] G. Bandoli, G. Bortolozzo, D. A. Clemente, U. Croatto, C. Panattoni, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 2778.
- [53] I. Begum, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [54] J. M. Fabre, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5133-5150.
- [55] X. Gao, W. Wu, Y. Liu, W. Qiu, X. Sun, G. Yu, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2006**, *126*, 2750.

- [56] S. Schou, C. Parker, K. Lincke, K. Jennum, J. Vibenholt, A. Kadziola, M. Nielsen, *Synlett* **2013**, *24*, 231-235.
- [57] A. Gese, R. Streubel, A. Espinosa, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [58] A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Inorganic chemistry* **2020**, *59*, 3110.
- [59] R. Streubel, A. Espinosa Ferao, *Inorg. Chem.* **2020**.
- [60] K. Hirai, H. Sugimoto, T. Ishiba, *J. Syn. Org. Chem., Jpn.* **1981**, *39*, 192-204.
- [61] A. Espinosa Ferao, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8058-8064.
- [62] A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9611-9619.
- [63] G. Scherowsky, J. Weiland, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3155-3163.
- [64] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [65] A. Gese, M. Akter, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2020**.
- [66] M. Davis, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3770.
- [67] H. Akutsu, M. Ogasawara, M. Saburi, K. Kozawa, T. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1223-1226.
- [68] G. Märkl, W. Weber, W. Weiß, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2365-2395.
- [69] W. R. Cullen, A. W. Wu, *J. Fluor. Chem.* **1976**, *8*, 183-187.
- [70] Y. Uchiyama, Y. Mazaki, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2011**, *186*, 822-825.
- [71] A. N. Huryeva, A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. A. Yurchenko, E. V. Zarudnitskii, A. M. Pinchuk, A. N. Kostyuk, *Heteroatom Chem.* **2010**, *21*, 103-118.
- [72] N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **2004**, 2794-2795.
- [73] A. Koner, S. C. Serin, G. Schnakenburg, B. O. Patrick, D. P. Gates, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10504-10514.
- [74] a) P. A. Kollman, L. C. Allen, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 283; b) S. J. Grabowski, *Hydrogen bonding. New insights*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- [75] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063.
- [76] A. S. Batsanov, S. M. Cornet, L. A. Crowe, K. B. Dillon, R. K. Harris, P. Hazendonk, M. D. Roden, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1729-1737.
- [77] A. Koner, S. Sauerbrey, G. Schnakenburg, A. Bauzá, A. Frontera, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 904-916.
- [78] P. K. Majhi, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16673-16679.
- [79] P. K. Majhi, G. Schnakenburg, A. J. Arduengo, R. Streubel, *Aust. J. Chem.* **2016**, *69*, 1186.

- [80] P. K. Majhi, S. Sauerbrey, A. Leiendecker, G. Schnakenburg, A. J. Arduengo, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 13126-13136.
- [81] S. Dehghanpour, Y. Rasmi, M. Bagheri, *Molecular Diversity* **2007**, 11, 47-57.
- [82] N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, L. I. Larina, B. A. Trofimov, *Tetrahedron Letters* **2011**, 52, 2367-2369.
- [83] A. Schmied, A. Straube, T. Grell, S. Jähnigen, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 18760-18768.
- [84] D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51.
- [85] D. W. Allen, I. W. Nowell, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2505.
- [86] F. A. Devillanova, W.-W. Du Mont (Hrsg.) *Handbook of chalcogen chemistry. New perspectives in sulfur, selenium and tellurium*, RSC Publishing, Cambridge (UK), **2013**.
- [87] A. Koner, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2017**.
- [88] F. Wudl, M. L. Kaplan, E. J. Hufnagel, E. W. Southwick, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3608.
- [89] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *31P-NMR-Spektroskopie. 46 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **1993**.
- [90] P. K. Majhi, A. Koner, G. Schnakenburg, Z. Kelemen, L. Nyulászi, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 3559.
- [91] A. Decken, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, *Inorganic chemistry* **1997**, 36, 3741.
- [92] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [93] R. Streubel, L. Nyulászi, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [94] a) J. Y.C. Lim, P. D. Beer, *Chem* **2018**, 4, 731-783; b) A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem* **2015**, 16, 2496-517.
- [95] G. Müller, J. Brand, S. E. Jetter, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 1163-1171.
- [96] a) M. Haemers, R. Ottinger, D. Zimmermann, J. Reisse, *Tetrahedron* **1973**, 29, 3539-3545; b) W. G. Bentrude, H.-W. Tan, K. C. Yee, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 573-582.
- [97] a) L. D. Quin, S. O. Lee, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1424; b) G. D. Macdonell, K. D. Berlin, J. R. Baker, S. E. Ealick, D. van der Helm, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4535; c) S. I. Featherman, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4349.
- [98] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie. Chemie-Basiswissen II*, 6. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, [s.l.], **2013**.
- [99] T. V. Kovaleva, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, 47, 1036-1039.
- [100] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, H. Hamana, S. Fujino, *Tetrahedron Letters* **1977**, 18, 3057-3058.

- [101] C. P. Galloway, D. D. Doxsee, D. Fenske, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, X. Yang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4537.
- [102] S. M. Pratik, A. Datta, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15770.
- [103] J. Beck, J. Weber, A. B. Mukhopadhyay, M. Dolg, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 465.
- [104] R. Vianello, H. Maskill, Z. B. Maksić, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 2581-2589.
- [105] R. Streubel, A. Espinosa, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [106] S. Kermanshahian, *geplante Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn.
- [107] I. Alkorta, J. Elguero, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48 Suppl 1*, 32-37.
- [108] M. Hayashi, T. Matsuura, I. Tanaka, H. Ohta, Y. Watanabe, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 628-31.
- [109] E. L. Norton, K. L. S. Szekely, J. W. Dube, P. G. Bomben, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1196-1203.
- [110] S. Aizawa, M. Kondo, R. Miyatake, M. Tamai, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2809-2813.
- [111] G. Pfeifer, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2013**.
- [112] G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *Tetrahedron Letters* **1971**, *12*, 1249-1252.
- [113] a) B. Breit, E. Fuchs, *Chem. Commun.* **2004**, 694-695; b) E. Fuchs, M. Keller, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6930-6939.
- [114] P. S. Bäuerlein, I. A. Gonzalez, J. J. M. Weemers, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, C. Müller, *Chem. Commun.* **2009**, 4944-4946.
- [115] C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3432.
- [116] K. G. Weinberg, E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1801.
- [117] A. Ishii, R. Yoshioka, J. Nakayama, M. Hoshino, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 8259.
- [118] I. Begum, *Dissertation*.
- [119] I. K. Korobitsyna, A. V. Khalikova, L. L. Rodina, N. P. Shusherina, *Chem Heterocycl Compd* **1983**, *19*, 117-136.
- [120] T. Bjorvatten, O. Hassel, C. Rømming, *Nature* **1961**, 137-138.
- [121] O. Hassel, K. O. Strømme, E. Hammarsten, C.-G. Hedén, B. Malmgren, H. Palmstierna, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1775-1780.
- [122] M. Kubicki, *J. Mol. Struct.* **2004**, *698*, 67-73.
- [123] A. Moreno Betancourt, J. Schwabedissen, R. M. Romano, C. O. Della Védova, H. Beckers, H. Willner, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10409-10421.

- [124] M. Narita, J. C. U. Pittman, *Synthesis* **1976**, 1976, 489-514.
- [125] a) Y. Belabassi, M. Antczak, J. Tellez, J.-L. Montchamp, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9181-9190; b) H. Cavaye, F. Clegg, P. J. Gould, M. K. Ladyman, T. Temple, E. Dossi, *Macromolecules* **2017**, *50*, 9239-9248.
- [126] a) X. Chen, X. Bao, J.-C. Zhao, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14172-14175; b) S. H. Lawrence, S. G. Shore, T. F. Koetzle, J. C. Huffman, C. Y. Wei, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3171-3176; c) D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 523-526.
- [127] I. D. Eubanks, F. J. Abbott, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1708-1709.
- [128] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 7. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, Waltham, MA, **2013**.
- [129] a) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 473-490; b) J. Geier, H. Rügger, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2006**, 129-136; c) R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, 3. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **2004**.
- [130] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [131] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A* **2008**, *64*, 112-122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [132] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) Lee, Yang, Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [133] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [134] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [135] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.
- [136] C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134101-134113.
- [137] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968-5975.
- [138] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789-807.
- [139] a) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805; b) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224-2235.
- [140] B. Punji, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10268-10275.
- [141] M. T. Reetz, W. F. Maier, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1980, 1471-1473.
- [142] G. Bencivenni, R. Cesari, D. Nanni, H. El Mkami, J. C. Walton, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5097-5104.

## 12 Anhang

### 12.1 Kristallstrukturdaten von Verbindung 1

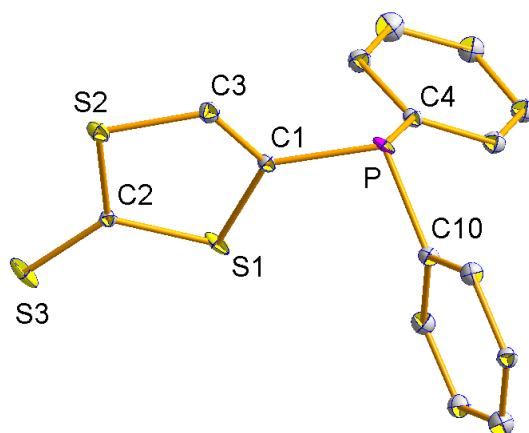


Abbildung 77: Molekülstruktur von **1** im Einkristall.

Tabelle 18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **1**.

|  |   |   |   |
|--|---|---|---|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR447, IB-126 //<br>GXraycu_4370g_pl          | <b>Absorptionskoeffizient</b><br>/ mm <sup>-1</sup> | 5.551                                     |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klare gelbe Platte                              | <b>F(000)</b>                                       | 328.0                                     |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker D8-Venture                               | <b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>               | 0.3 × 0.1 × 0.08                          |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> PS <sub>3</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>                         | empirisch                                 |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 318.39  | <b>min. und max.</b><br><b>Transmission</b>         | 0.3034; 0.7536                            |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 100   | <b>Strahlungsquelle</b><br>(Wellenlänge/ Å)         | CuKα (λ = 1.54178)                        |
| <b>Kristallsystem</b>                        | monoklin  | <b>Gemessener 2Θ</b><br><b>Bereich/°</b>            | 19.946 to 134.764°                        |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P2 <sub>1</sub>                                 | <b>Vollständigkeit für Θ</b>                        | 0.691                                     |
| <b>a/Å</b>                                   | 9.8948(7)                                       | <b>Indexgrößen</b>                                  | -11 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k<br>≤ 9, -11 ≤ l ≤ 11 |
| <b>b/Å</b>                                   | 8.2394(6)                                       | <b>Reflexe gemessen</b>                             | 2908                                      |



|   |            |  |   |
|---|------------|--|---|
| $c/\text{\AA}$  | 9.9915(7)  | <b>Reflexe unabhängig</b>  | 1265 [ $R_{\text{int}} = 0.0466$ ,<br>$R_{\text{sigma}} = 0.0621$ ] |
| $\alpha/^\circ$   | 90         | <b>Daten /</b>   |   |
| $\beta/^\circ$  | 117.003(2) | <b>Einschränkungen /</b>   | 1265/109/173  |
| $\gamma/^\circ$   | 90         | <b>Parameter</b>   |   |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / <math>\text{\AA}^3</math></b>         | 725.78(9)  | <b>Goodness-of-fit an <math>F^2</math></b>   | 1.110   |
| <b>Z</b>  | 2          | <b>Endgültige R-Werte</b><br><b>(<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>                   | $R_1 = 0.0750$ , $wR_2 =$<br>0.2172                                 |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ <math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b> | 1.457      | <b>R-Werte (alle Daten)</b>  | $R_1 = 0.0753$ , $wR_2 =$<br>0.2183                                 |
|   |            | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / <math>\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}</math></b> | 1.13/-0.73  |
|   |            | <b>Flack-Parameter</b>   | 0.21(8)   |

Tabelle 19: Bindungslängen von **1**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ | Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ |
|------|------|-----------------------------|------|------|-----------------------------|
| S1   | C1   | 1.748(8)                    | C5   | C6   | 1.405(16)                   |
| S1   | C2   | 1.735(10)                   | C6   | C7   | 1.365(16)                   |
| S2   | C2   | 1.724(9)                    | C7   | C8   | 1.419(14)                   |
| S2   | C3   | 1.729(10)                   | C8   | C9   | 1.361(16)                   |
| S3   | C2   | 1.644(9)                    | C10  | C11  | 1.400(11)                   |
| P    | C1   | 1.813(9)                    | C10  | C15  | 1.400(13)                   |
| P    | C4   | 1.848(10)                   | C11  | C12  | 1.401(15)                   |
| P    | C10  | 1.827(10)                   | C12  | C13  | 1.385(13)                   |
| C1   | C3   | 1.345(13)                   | C13  | C14  | 1.408(13)                   |
| C4   | C5   | 1.397(14)                   | C14  | C15  | 1.396(17)                   |
| C4   | C9   | 1.392(14)                   |      |      |                             |

**Tabelle 20:** Bindungswinkel von **1**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C2   | S1   | C1   | 98.6(4)          | C9   | C4   | C5   | 118.9(9)         |
| C2   | S2   | C3   | 97.6(4)          | C4   | C5   | C6   | 119.7(10)        |
| C1   | P    | C4   | 99.8(4)          | C7   | C6   | C5   | 120.5(11)        |
| C1   | P    | C10  | 104.1(5)         | C6   | C7   | C8   | 119.6(10)        |
| C10  | P    | C4   | 103.5(4)         | C9   | C8   | C7   | 119.7(9)         |
| S1   | C1   | P    | 125.8(5)         | C8   | C9   | C4   | 121.5(9)         |
| C3   | C1   | S1   | 113.9(7)         | C11  | C10  | P    | 116.9(7)         |
| C3   | C1   | P    | 120.3(7)         | C15  | C10  | P    | 124.1(6)         |
| S2   | C2   | S1   | 111.9(5)         | C15  | C10  | C11  | 119.0(9)         |
| S3   | C2   | S1   | 124.0(5)         | C10  | C11  | C12  | 119.7(9)         |
| S3   | C2   | S2   | 124.1(6)         | C13  | C12  | C11  | 121.0(8)         |
| C1   | C3   | S2   | 118.1(7)         | C12  | C13  | C14  | 119.6(10)        |
| C5   | C4   | P    | 120.2(7)         | C15  | C14  | C13  | 119.2(8)         |
| C9   | C4   | P    | 120.1(7)         | C14  | C15  | C10  | 121.3(7)         |

## 12.2 Kristallstrukturdaten von Verbindung 2

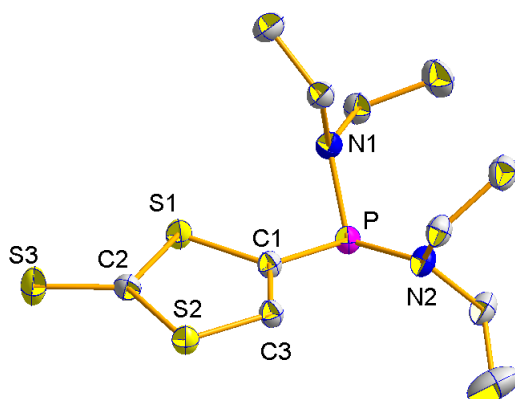


Abbildung 78: Molekülstruktur von 2 im Einkristall.

Tabelle 21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 2.

|  |  |   |   |
|--|--|---|---|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR503, AG-34-4 //<br>GXray4764                               | <b>Absorptionskoeffizient</b><br>/ mm <sup>-1</sup> | 0.542                                       |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klarer gelber Block  | <b>F(000)</b>                                       | 656.0                                       |
| <b>Grätetyp</b>                              | Nonius KappaCCD  | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b>                | 0.16 × 0.08 ×<br>0.04                       |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> PS <sub>3</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>                         | multi-scan                                  |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 308.45   | <b>min. und max.</b><br><b>Transmission</b>         | 0.9145; 1.0179                              |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 123  | <b>Strahlungsquelle</b><br><b>(Wellenlänge/ Å)</b>  | MoKα (λ =<br>0.71073)                       |
| <b>Kristallsystem</b>                        | Monoklin   | <b>Gemessener 2Θ</b><br><b>Bereich/°</b>            | 5.446 to 55.994°                            |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P2 <sub>1</sub> /c   | <b>Vollständigkeit für Θ</b>                        | 0.999                                       |
| <b>a/Å</b>                                   | 8.7882(3)  | <b>Indexgrößen</b>                                  | -9 ≤ h ≤ 11, -9 ≤<br>k ≤ 8, -32 ≤ l ≤<br>26 |
| <b>b/Å</b>                                   | 7.4220(4)  | <b>Reflexe gemessen</b>                             | 11245                                       |

|   |             |  |  |
|---|-------------|--|--|
| $c/\text{\AA}$  | 24.8300(11) | <b>Reflexe unabhängig</b>  | 3882 [ $R_{\text{int}} =$<br>0.0751, $R_{\text{sigma}} =$<br>0.0874] |
| $\alpha/^\circ$   | 90          | <b>Daten /</b>   |  |
| $\beta/^\circ$  | 95.387(3)   | <b>Einschränkungen /</b>   | 3882/0/158   |
| $\gamma/^\circ$   | 90          | <b>Parameter</b>   |  |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / <math>\text{\AA}^3</math></b>         | 1612.41(12) | <b>Goodness-of-fit an <math>F^2</math></b>   | 1.024  |
| <b>Z</b>  | 4           | <b>Endgültige R-Werte</b><br><b>(<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>                   | $R_1 = 0.0485,$<br>$wR_2 = 0.0956$                                   |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ <math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b> | 1.271       | <b>R-Werte (alle Daten)</b>  | $R_1 = 0.0887,$<br>$wR_2 = 0.1079$                                   |
|   |             | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / <math>\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}</math></b> | 0.35/-0.38   |

Tabelle 22: Bindungslängen von 2.

| Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ | Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ |
|------|------|-----------------------------|------|------|-----------------------------|
| S1   | C1   | 1.744(2)                    | N1   | C6   | 1.473(3)                    |
| S1   | C2   | 1.732(3)                    | N2   | C8   | 1.469(3)                    |
| S2   | C2   | 1.733(3)                    | N2   | C10  | 1.468(3)                    |
| S2   | C3   | 1.736(2)                    | C1   | C3   | 1.335(3)                    |
| S3   | C2   | 1.651(3)                    | C4   | C5   | 1.521(3)                    |
| P    | N1   | 1.694(2)                    | C6   | C7   | 1.515(4)                    |
| P    | N2   | 1.681(2)                    | C8   | C9   | 1.508(4)                    |
| P    | C1   | 1.833(2)                    | C10  | C11  | 1.516(4)                    |
| N1   | C4   | 1.478(3)                    |      |      |                             |

**Tabelle 23:** Bindungswinkel von **2**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C2   | S1   | C1   | 98.25(12)        | S1   | C1   | P    | 117.06(13)       |
| C2   | S2   | C3   | 96.79(12)        | C3   | C1   | S1   | 114.42(18)       |
| N1   | P    | C1   | 96.90(10)        | C3   | C1   | P    | 127.54(18)       |
| N2   | P    | N1   | 113.91(11)       | S1   | C2   | S2   | 112.27(14)       |
| N2   | P    | C1   | 100.48(10)       | S3   | C2   | S1   | 122.77(16)       |
| C4   | N1   | P    | 123.91(16)       | S3   | C2   | S2   | 124.95(16)       |
| C6   | N1   | P    | 114.38(16)       | C1   | C3   | S2   | 118.18(19)       |
| C6   | N1   | C4   | 115.6(2)         | N1   | C4   | C5   | 113.2(2)         |
| C8   | N2   | P    | 117.45(17)       | N1   | C6   | C7   | 115.3(2)         |
| C10  | N2   | P    | 126.52(16)       | N2   | C8   | C9   | 114.0(2)         |
| C10  | N2   | C8   | 115.7(2)         | N2   | C10  | C11  | 114.4(2)         |

## 12.3 Kristallstrukturdaten von Verbindung 3

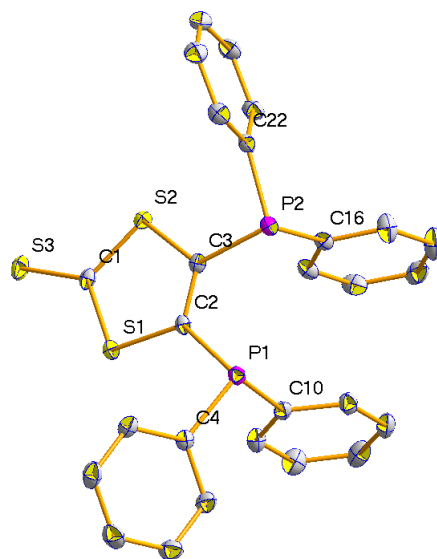


Abbildung 79: Molekülstruktur von 3 im Einkristall.

Tabelle 24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 3.

|  |   |                                       |                              |
|--|---|---------------------------------------|------------------------------|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR471, AG5-3 //   | <b>Absorptionskoeffizient</b>         | 4.157                        |
|  | GXraycu_4492f   |                                       | / mm <sup>-1</sup>           |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klarer gelber Block   | <b>F(000)</b>                         | 520.0                        |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker D8-Venture   | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b>  | 0.24 × 0.18 ×                |
|  |   |                                       | 0.14                         |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> P <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>           | empirisch                    |
| <b>Molare Masse /<br/>g•mol<sup>-1</sup></b> | 502.55  | <b>min. und max.<br/>Transmission</b> | 0.3748; 0.7536               |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 123   | <b>Strahlungsquelle</b>               | CuKα (λ =                    |
| <b>Kristallsystem</b>                        | Triklin   | <b>(Wellenlänge/ Å)</b>               | 1.54178)                     |
|  |   | <b>Gemessener 2Θ</b>                  | 8.566 to                     |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P $\bar{1}$   | <b>Bereich/°</b>                      | 135.476°                     |
|  |   | <b>Vollständigkeit für Θ</b>          | 0.998                        |
| <b>a/Å</b>                                   | 10.7418(4)  |                                       | -12 ≤ h ≤ 12, -              |
|  |   | <b>Indexgrößen</b>                    | 13 ≤ k ≤ 13, -13<br>≤ l ≤ 14 |

|   |            |   |   |
|---|------------|---|---|
| <b>b/Å</b>  | 11.1986(4) | <b>Reflexe gemessen</b>                                 | 33203   |
| <b>c/Å</b>  | 11.7876(5) | <b>Reflexe unabhängig</b>                               | 4367 [R <sub>int</sub> =<br>0.0740, R <sub>sigma</sub> =<br>0.0389] |
| <b>α/°</b>  | 62.450(2)  | <b>Daten /<br/>Einschränkungen /<br/>Parameter</b>      | 4367/0/289  |
| <b>β/°</b>  | 75.279(2)  | <b>Goodness-of-fit an F<sup>2</sup></b>                 | 1.035   |
| <b>γ/°</b>  | 88.851(2)  | <b>Endgültige R-Werte<br/>(I ≥ 2σ (I))</b>              | R <sub>1</sub> = 0.0408,<br>wR <sub>2</sub> = 0.1103                |
| <b>Elementarzellen-<br/>volumen / Å<sup>3</sup></b> | 1208.03(8) | <b>R-Werte (alle Daten)</b>                             | R <sub>1</sub> = 0.0452,<br>wR <sub>2</sub> = 0.1142                |
| <b>Z</b>  | 2          | <b>Größtes Maximum /<br/>Minimum / e•Å<sup>-3</sup></b> | 0.39/-0.51  |
| <b>berechnete Dichte<br/>/ g•cm<sup>-3</sup></b>    | 1.382      |   |   |

Tabelle 25: Bindungslängen von 3.

| <b>Atom</b> | <b>Atom</b> | <b>Bindungslänge/Å</b> | <b>Atom</b> | <b>Atom</b> | <b>Bindungslänge/Å</b> |
|-------------|-------------|------------------------|-------------|-------------|------------------------|
| S1          | C1          | 1.732(2)               | C10         | C11         | 1.398(3)               |
| S1          | C2          | 1.748(2)               | C10         | C15         | 1.396(3)               |
| S2          | C1          | 1.730(2)               | C11         | C12         | 1.391(3)               |
| S2          | C3          | 1.738(2)               | C12         | C13         | 1.381(4)               |
| S3          | C1          | 1.648(2)               | C13         | C14         | 1.389(4)               |
| P1          | C2          | 1.834(2)               | C14         | C15         | 1.386(3)               |
| P1          | C4          | 1.833(2)               | C16         | C17         | 1.395(3)               |
| P1          | C10         | 1.833(2)               | C16         | C21         | 1.402(3)               |
| P2          | C3          | 1.834(2)               | C17         | C18         | 1.386(4)               |
| P2          | C16         | 1.826(2)               | C18         | C19         | 1.384(4)               |
| P2          | C22         | 1.835(2)               | C19         | C20         | 1.381(4)               |
| C2          | C3          | 1.359(3)               | C20         | C21         | 1.383(3)               |
| C4          | C5          | 1.399(3)               | C22         | C23         | 1.396(3)               |

|    |    |          |     |     |          |
|----|----|----------|-----|-----|----------|
| C4 | C9 | 1.398(3) | C22 | C27 | 1.396(3) |
| C5 | C6 | 1.384(3) | C23 | C24 | 1.388(3) |
| C6 | C7 | 1.381(4) | C24 | C25 | 1.382(4) |
| C7 | C8 | 1.386(4) | C25 | C26 | 1.390(3) |
| C8 | C9 | 1.387(3) | C26 | C27 | 1.387(3) |

Tabelle 26: Bindungswinkel von 3.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C1   | S1   | C2   | 98.09(11)        | C11  | C10  | P1   | 117.07(17)       |
| C1   | S2   | C3   | 97.96(10)        | C15  | C10  | P1   | 123.91(17)       |
| C4   | P1   | C2   | 102.10(10)       | C15  | C10  | C11  | 118.9(2)         |
| C10  | P1   | C2   | 100.73(10)       | C12  | C11  | C10  | 120.2(2)         |
| C10  | P1   | C4   | 103.28(10)       | C13  | C12  | C11  | 120.3(2)         |
| C3   | P2   | C22  | 98.70(10)        | C12  | C13  | C14  | 120.0(2)         |
| C16  | P2   | C3   | 100.92(10)       | C15  | C14  | C13  | 120.0(2)         |
| C16  | P2   | C22  | 103.42(10)       | C14  | C15  | C10  | 120.5(2)         |
| S2   | C1   | S1   | 112.33(12)       | C17  | C16  | P2   | 116.18(17)       |
| S3   | C1   | S1   | 124.39(14)       | C17  | C16  | C21  | 118.3(2)         |
| S3   | C1   | S2   | 123.27(14)       | C21  | C16  | P2   | 125.31(17)       |
| S1   | C2   | P1   | 124.16(13)       | C18  | C17  | C16  | 121.0(2)         |
| C3   | C2   | S1   | 115.23(17)       | C19  | C18  | C17  | 120.1(2)         |
| C3   | C2   | P1   | 120.61(17)       | C20  | C19  | C18  | 119.4(2)         |
| S2   | C3   | P2   | 120.59(12)       | C19  | C20  | C21  | 121.0(2)         |
| C2   | C3   | S2   | 116.36(17)       | C20  | C21  | C16  | 120.2(2)         |
| C2   | C3   | P2   | 123.03(17)       | C23  | C22  | P2   | 115.65(17)       |
| C5   | C4   | P1   | 120.64(17)       | C27  | C22  | P2   | 125.06(17)       |
| C9   | C4   | P1   | 119.97(17)       | C27  | C22  | C23  | 119.2(2)         |
| C9   | C4   | C5   | 118.5(2)         | C24  | C23  | C22  | 120.4(2)         |
| C6   | C5   | C4   | 120.6(2)         | C25  | C24  | C23  | 119.9(2)         |
| C7   | C6   | C5   | 120.3(2)         | C24  | C25  | C26  | 120.4(2)         |
| C6   | C7   | C8   | 119.9(2)         | C27  | C26  | C25  | 119.9(2)         |
| C7   | C8   | C9   | 120.1(2)         | C26  | C27  | C22  | 120.2(2)         |
| C8   | C9   | C4   | 120.5(2)         |      |      |      |                  |



## 12.4 Kristallstrukturdaten von Verbindung 4

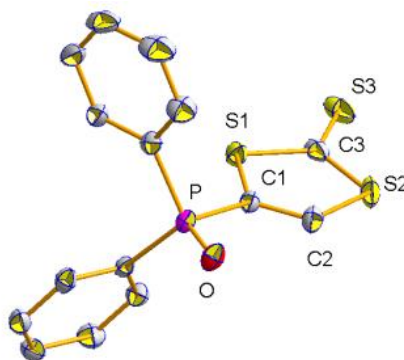


Abbildung 80: Molekülstruktur von 4 im Einkristall.

Tabelle 27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 4.

|                              |  |  |                              |
|------------------------------|--|--|------------------------------|
| <b>Identifikationscode</b>   | GSTR589, AG-174-8 //                             | <b>Absorptionskoeffizient</b>                  |                              |
|                              | GXray5364  |  | / mm <sup>-1</sup>           |
| <b>Kristallhabitus</b>       | klarer gelber Block                              | <b>F(000)</b>                                  | 688.0                        |
| <b>Grätetyp</b>              | STOE IPDS-2T                                     | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b>           | 0.3 × 0.25 × 0.2             |
| <b>Summenformel</b>          | C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> OPS <sub>3</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>                    | Integration                  |
| <b>Molare Masse</b>          |  | <b>min. und max.</b>                           |                              |
| / g•mol <sup>-1</sup>        | 334.39   | <b>Transmission</b>                            | 0.8079; 0.9306               |
| <b>Temperatur/K</b>          | 123  | <b>Strahlungsquelle</b>                        | MoK $\alpha$ ( $\lambda$ =   |
| <b>Kristallsystem</b>        | Monoklin   | (Wellenlänge/ Å)                               | 0.71073)                     |
| <b>Raumgruppe</b>            | P2 <sub>1</sub> /c                               | <b>Gemessener 2<math>\Theta</math></b>         | 5.382 to 55.998°             |
| <b>a/Å</b>                   | 8.9993(5)  | <b>Bereich/°</b>                               |                              |
| <b>b/Å</b>                   | 21.0026(9)                                       | <b>Vollständigkeit für <math>\Theta</math></b> | 0.977                        |
| <b>c/Å</b>                   | 9.2456(5)  |  | -11 ≤ h ≤ 11, -24            |
| <b><math>\alpha</math>/°</b> | 90   | <b>Indexgrößen</b>                             | ≤ k ≤ 27, -12 ≤ l            |
|                              |  |  | ≤ 8                          |
|                              |  | <b>Reflexe gemessen</b>                        | 7351                         |
|                              |  |  | 3619 [R <sub>int</sub> =     |
|                              |  | <b>Reflexe unabhängig</b>                      | 0.0261, R <sub>sigma</sub> = |
|                              |  |  | 0.0338]                      |
|                              |  | <b>Daten /</b>                                 |                              |
|                              |  | <b>Einschränkungen /</b>                       | 3619/1/181                   |
|                              |  | <b>Parameter</b>                               |                              |

|   |             |   |                                  |
|---|-------------|---|----------------------------------|
| $\beta/^\circ$  | 118.641(4)  | <b>Goodness-of-fit an <math>F^2</math></b>                                  | 0.940                            |
| $\gamma/^\circ$   | 90          | <b>Endgültige R-Werte<br/>(<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>              | $R_1 = 0.0267$ , $wR_2 = 0.0656$ |
| <b>Elementarzellen-<br/>volumen / <math>\text{\AA}^3</math></b>           | 1533.67(15) | <b>R-Werte (alle Daten)</b>   | $R_1 = 0.0381$ , $wR_2 = 0.0677$ |
| <b>Z</b>  | 4           | <b>Größtes Maximum /<br/>Minimum / <math>e \cdot \text{\AA}^{-3}</math></b> | 0.37/-0.39                       |
| <b>berechnete Dichte<br/>/ <math>\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}</math></b> | 1.448       |   |                                  |

Tabelle 28: Bindungslängen von **4**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ | Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ |
|------|------|-----------------------------|------|------|-----------------------------|
| S1   | C1   | 1.7372(14)                  | C4   | C9   | 1.396(2)                    |
| S1   | C3   | 1.7339(16)                  | C5   | C6   | 1.390(2)                    |
| S2   | C2   | 1.7200(17)                  | C6   | C7   | 1.379(2)                    |
| S2   | C3   | 1.7275(18)                  | C7   | C8   | 1.386(2)                    |
| S3   | C3   | 1.6476(16)                  | C8   | C9   | 1.388(2)                    |
| P    | O    | 1.4823(10)                  | C10  | C11  | 1.386(2)                    |
| P    | C1   | 1.8050(15)                  | C10  | C15  | 1.396(2)                    |
| P    | C4   | 1.7930(14)                  | C11  | C12  | 1.390(2)                    |
| P    | C10  | 1.7990(14)                  | C12  | C13  | 1.388(3)                    |
| C1   | C2   | 1.339(2)                    | C13  | C14  | 1.373(3)                    |
| C4   | C5   | 1.394(2)                    | C14  | C15  | 1.391(2)                    |

**Tabelle 29:** Bindungswinkel von **4**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C3   | S1   | C1   | 97.28(8)         | C5   | C4   | C9   | 119.84(13)       |
| C2   | S2   | C3   | 97.30(8)         | C9   | C4   | P    | 117.72(11)       |
| O    | P    | C1   | 110.32(7)        | C6   | C5   | C4   | 119.46(15)       |
| O    | P    | C4   | 113.47(6)        | C7   | C6   | C5   | 120.37(15)       |
| O    | P    | C10  | 112.43(7)        | C6   | C7   | C8   | 120.60(14)       |
| C4   | P    | C1   | 106.79(6)        | C7   | C8   | C9   | 119.53(15)       |
| C4   | P    | C10  | 108.35(7)        | C8   | C9   | C4   | 120.20(14)       |
| C10  | P    | C1   | 104.98(6)        | C11  | C10  | P    | 123.42(11)       |
| S1   | C1   | P    | 122.34(8)        | C11  | C10  | C15  | 119.74(14)       |
| C2   | C1   | S1   | 115.64(12)       | C15  | C10  | P    | 116.83(12)       |
| C2   | C1   | P    | 121.85(12)       | C10  | C11  | C12  | 120.22(16)       |
| C1   | C2   | S2   | 117.24(13)       | C13  | C12  | C11  | 119.64(18)       |
| S2   | C3   | S1   | 112.54(9)        | C14  | C13  | C12  | 120.45(16)       |
| S3   | C3   | S1   | 123.06(10)       | C13  | C14  | C15  | 120.29(17)       |
| S3   | C3   | S2   | 124.40(10)       | C14  | C15  | C10  | 119.63(17)       |
| C5   | C4   | P    | 122.03(11)       |      |      |      |                  |

## 12.5 Kristallstrukturdaten von Verbindung 29

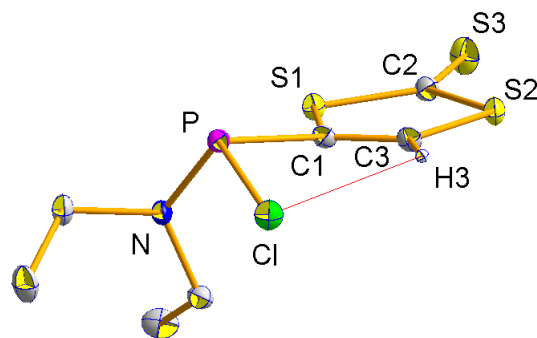


Abbildung 81: Molekülstruktur von 29 im Einkristall.

Tabelle 30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 29.

|  |   |                                      |                    |
|--|---|--------------------------------------|--------------------|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR634, AG-327-2 //                              | <b>Absorptionskoeffizient</b>        | 0.948              |
|  | GXray5773f  |                                      | / mm <sup>-1</sup> |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klare gelbe Platte                                | <b>F(000)</b>                        | 560.0              |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker X8-  | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b> | 0.18 × 0.16 ×      |
|  | KappaApexII                                       |                                      | 0.04               |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> ClNPS <sub>3</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>          | empirisch          |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 271.77  | <b>min. und max.</b>                 | 0.6098; 0.7462     |
|  |   | <b>Transmission</b>                  |                    |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 100   | <b>Strahlungsquelle</b>              | MoKα (λ =          |
|  |   | <b>(Wellenlänge/ Å)</b>              | 0.71073)           |
| <b>Kristallsystem</b>                        | Monoklin  | <b>Gemessener 2Θ</b>                 | 5.462 to 56°       |
|  |   | <b>Bereich/°</b>                     |                    |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P2 <sub>1</sub> /c                                | <b>Vollständigkeit für Θ</b>         | 0.997              |
|  |   |                                      | -14 ≤ h ≤ 14, -8   |
| <b>a/Å</b>                                   | 10.9559(4)  | <b>Indexgrößen</b>                   | ≤ k ≤ 8, -22 ≤ l ≤ |
|  |   |                                      | 22                 |
| <b>b/Å</b>                                   | 6.5192(2)   | <b>Reflexe gemessen</b>              | 22913              |

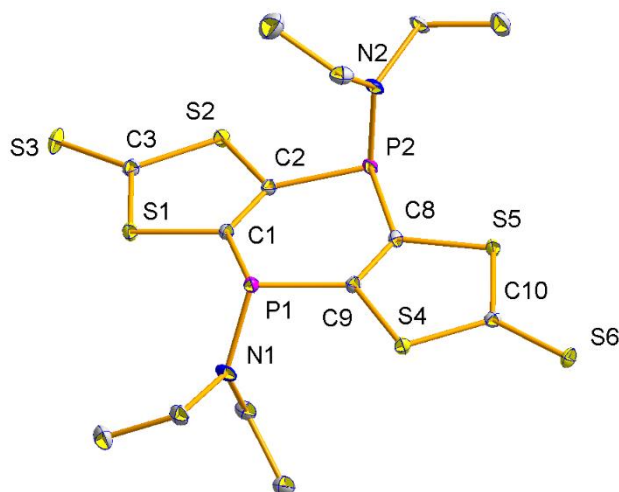
|   |              |  |  |
|---|--------------|--|--|
| $c/\text{\AA}$  | 17.0047(6)   | <b>Reflexe unabhängig</b>  | 2846 [ $R_{\text{int}} =$<br>0.0206, $R_{\text{sigma}} =$<br>0.0106] |
| $\alpha/^\circ$   | 90           | <b>Daten /</b>   |  |
| $\beta/^\circ$  | 104.2208(10) | <b>Einschränkungen /</b>   | 2846/0/120   |
| $\gamma/^\circ$   | 90           | <b>Parameter</b>   |  |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / <math>\text{\AA}^3</math></b>         | 1177.32(7)   | <b>Goodness-of-fit an <math>F^2</math></b>   | 1.084  |
| <b>Z</b>  | 4            | <b>Endgültige R-Werte</b><br><b>(<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>                   | $R_1 = 0.0192,$<br>$wR_2 = 0.0515$                                   |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ <math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b> | 1.533        | <b>R-Werte (alle Daten)</b>  | $R_1 = 0.0198,$<br>$wR_2 = 0.0519$                                   |
|   |              | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / <math>\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}</math></b> | 0.54/-0.24   |

Tabelle 31: Bindungslängen von **29**.

| Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ | Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ |
|------|------|-----------------------------|------|------|-----------------------------|
| Cl   | P    | 2.1283(4)                   | P    | C1   | 1.8293(11)                  |
| S1   | C1   | 1.7471(11)                  | N    | C4   | 1.4796(13)                  |
| S1   | C2   | 1.7330(11)                  | N    | C6   | 1.4719(13)                  |
| S2   | C2   | 1.7358(11)                  | C1   | C3   | 1.3466(15)                  |
| S2   | C3   | 1.7294(11)                  | C4   | C5   | 1.5228(16)                  |
| S3   | C2   | 1.6474(11)                  | C6   | C7   | 1.5213(16)                  |
| P    | N    | 1.6545(9)                   |      |      |                             |

**Tabelle 32:** Bindungswinkel von **29**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C2   | S1   | C1   | 97.73(5)         | C3   | C1   | S1   | 115.10(8)        |
| C3   | S2   | C2   | 97.23(5)         | C3   | C1   | P    | 128.95(8)        |
| N    | P    | Cl   | 107.03(4)        | S1   | C2   | S2   | 112.50(6)        |
| N    | P    | C1   | 99.66(5)         | S3   | C2   | S1   | 123.10(7)        |
| C1   | P    | Cl   | 96.57(4)         | S3   | C2   | S2   | 124.39(7)        |
| C4   | N    | P    | 115.38(7)        | C1   | C3   | S2   | 117.40(8)        |
| C6   | N    | P    | 123.37(7)        | N    | C4   | C5   | 113.93(10)       |
| C6   | N    | C4   | 116.46(9)        | N    | C6   | C7   | 111.86(10)       |
| S1   | C1   | P    | 115.01(6)        |      |      |      |                  |

12.6 Kristallstrukturdaten von Verbindung *trans*-30Abbildung 82: Molekülstruktur von *trans*-30 im Einkristall.Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *trans*-30.

|  |  |                                      |                       |
|--|--|--------------------------------------|-----------------------|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR530, AG-66-7 //<br>GXraymo_4922f   | <b>Absorptionskoeffizient</b>        | 0.828                 |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klare braungelbe Platte  | <b>F(000)</b>                        | 488.0                 |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker D8-Venture  | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b> | 0.21 × 0.19 ×<br>0.09 |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>          | empirisch             |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 470.62   | <b>min. und max.</b>                 | 0.6736; 0.7459        |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 100.0  | <b>Transmission</b>                  |                       |
| <b>Kristallsystem</b>                        | Triklin  | <b>Strahlungsquelle</b>              | MoKα (λ =             |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P $\bar{1}$  | <b>(Wellenlänge/ Å)</b>              | 0.71073)              |
|  |  | <b>Gemessener 2θ</b>                 | 4.856 to              |
|  |  | <b>Bereich/°</b>                     | 55.998°               |
|  |  | <b>Vollständigkeit für θ</b>         | 1.000                 |
| <b>a/Å</b>                                   | 8.7114(5)  |                                      | -11 ≤ h ≤ 11, -       |
| <b>b/Å</b>                                   | 9.4011(5)  | <b>Indexgrößen</b>                   | 12 ≤ k ≤ 12, -        |
|  |  |                                      | 18 ≤ l ≤ 18           |
|  |  | <b>Reflexe gemessen</b>              | 45708                 |

|   |             |  |  |
|---|-------------|--|--|
| $c/\text{Å}$  | 14.3508(9)  | <b>Reflexe unabhängig</b>  | 4931 [ $R_{\text{int}} = 0.0556$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0259$ ] |
| $\alpha/^\circ$   | 96.399(2)   | <b>Daten /</b>   |  |
| $\beta/^\circ$  | 103.303(2)  | <b>Einschränkungen /</b>   | 4931/1/221   |
| $\gamma/^\circ$   | 113.565(2)  | <b>Parameter</b>   |  |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / Å<sup>3</sup></b> | 1020.74(10) | <b>Goodness-of-fit an F<sup>2</sup></b>                              | 1.051  |
| <b>Z</b>  | 2           | <b>Endgültige R-Werte</b><br><b>(<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b> | $R_1 = 0.0228$ ,<br>$wR_2 = 0.0516$                              |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ g•cm<sup>-3</sup></b>    | 1.531       | <b>R-Werte (alle Daten)</b>  | $R_1 = 0.0313$ ,<br>$wR_2 = 0.0552$                              |
|   |             | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / e•Å<sup>-3</sup></b>        | 0.39/-0.37   |

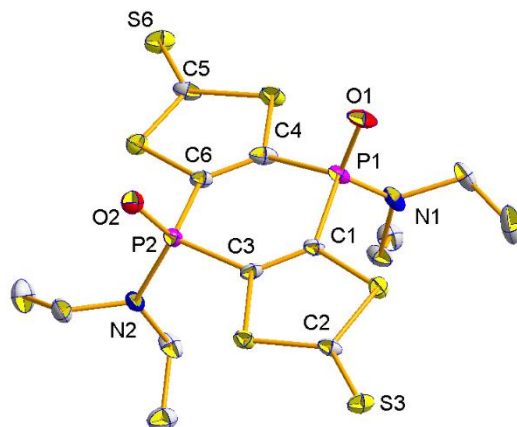
**Tabelle 34:** Bindungslängen von *trans*-30.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| S1   | C1   | 1.7525(14)      | P2   | N2   | 1.6698(12)      |
| S1   | C3   | 1.7412(14)      | P2   | C2   | 1.8336(14)      |
| S2   | C2   | 1.7506(13)      | P2   | C8   | 1.8327(14)      |
| S2   | C3   | 1.7340(15)      | N1   | C4   | 1.4706(17)      |
| S3   | C3   | 1.6435(14)      | N1   | C6   | 1.4730(17)      |
| S4   | C9   | 1.7517(13)      | N2   | C11  | 1.4649(19)      |
| S4   | C10  | 1.7325(14)      | N2   | C13  | 1.4746(18)      |
| S5   | C8   | 1.7478(14)      | C1   | C2   | 1.3529(19)      |
| S5   | C10  | 1.7360(14)      | C4   | C5   | 1.522(2)        |
| S6   | C10  | 1.6443(13)      | C6   | C7   | 1.519(2)        |
| P1   | N1   | 1.6660(12)      | C8   | C9   | 1.3534(19)      |
| P1   | C1   | 1.8318(14)      | C11  | C12  | 1.523(2)        |
| P1   | C9   | 1.8337(14)      | C13  | C14  | 1.509(2)        |



**Tabelle 35:** Bindungswinkel von *trans*-**30**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C3   | S1   | C1   | 98.08(7)         | S2   | C2   | P2   | 112.94(7)        |
| C3   | S2   | C2   | 98.21(7)         | C1   | C2   | S2   | 115.95(10)       |
| C10  | S4   | C9   | 98.17(7)         | C1   | C2   | P2   | 131.09(10)       |
| C10  | S5   | C8   | 98.21(7)         | S2   | C3   | S1   | 111.96(8)        |
| N1   | P1   | C1   | 103.75(6)        | S3   | C3   | S1   | 123.74(9)        |
| N1   | P1   | C9   | 103.94(6)        | S3   | C3   | S2   | 124.28(8)        |
| C1   | P1   | C9   | 97.20(6)         | N1   | C4   | C5   | 113.88(12)       |
| N2   | P2   | C2   | 103.05(6)        | N1   | C6   | C7   | 113.42(11)       |
| N2   | P2   | C8   | 103.43(6)        | S5   | C8   | P2   | 112.92(7)        |
| C8   | P2   | C2   | 97.01(6)         | C9   | C8   | S5   | 115.81(10)       |
| C4   | N1   | P1   | 119.33(9)        | C9   | C8   | P2   | 131.27(11)       |
| C4   | N1   | C6   | 117.42(11)       | S4   | C9   | P1   | 114.24(7)        |
| C6   | N1   | P1   | 123.19(9)        | C8   | C9   | S4   | 115.77(10)       |
| C11  | N2   | P2   | 125.07(10)       | C8   | C9   | P1   | 129.57(10)       |
| C11  | N2   | C13  | 117.18(12)       | S4   | C10  | S5   | 112.02(7)        |
| C13  | N2   | P2   | 117.55(10)       | S6   | C10  | S4   | 123.50(8)        |
| S1   | C1   | P1   | 113.96(8)        | S6   | C10  | S5   | 124.47(8)        |
| C2   | C1   | S1   | 115.75(10)       | N2   | C11  | C12  | 113.62(12)       |
| C2   | C1   | P1   | 129.92(10)       | N2   | C13  | C14  | 114.42(12)       |

12.7 Kristallstrukturdaten von Verbindung *cis-31*Abbildung 83: Molekülstruktur von *cis-31* im Einkristall.Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *cis-31*.

|  |   |                                      |                    |
|--|---|--------------------------------------|--------------------|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR638, AG-321-16 //   | <b>Absorptionskoeffizient</b>        | 8.378              |
|  | GXraycu_5789f   |                                      | / mm <sup>-1</sup> |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klare gelbe Platte  | <b>F(000)</b>                        | 1208.0             |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker D8-Venture   | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b> | 0.24 × 0.23 ×      |
|  |   |                                      | 0.06               |
| <b>Summenformel</b>                          | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>          | empirisch          |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 587.54  | <b>min. und max.</b>                 | 0.2444;            |
|  |   | <b>Transmission</b>                  | 0.7536             |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 150.0   | <b>Strahlungsquelle</b>              | CuKα (λ =          |
|  |   | <b>(Wellenlänge/ Å)</b>              | 1.54178)           |
| <b>Kristallsystem</b>                        | monoklin  | <b>Gemessener 2Θ</b>                 | 8.182 to           |
|  |   | <b>Bereich/°</b>                     | 135.498°           |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n  | <b>Vollständigkeit für Θ</b>         | 0.995              |
|  |   |                                      | -14 ≤ h ≤ 14, -    |
| <b>a/Å</b>                                   | 12.4217(4)  | <b>Indexgrößen</b>                   | 20 ≤ k ≤ 20, -     |
| <b>b/Å</b>                                   | 16.6809(5)  |                                      | 15 ≤ l ≤ 15        |
|  |   | <b>Reflexe gemessen</b>              | 25829              |

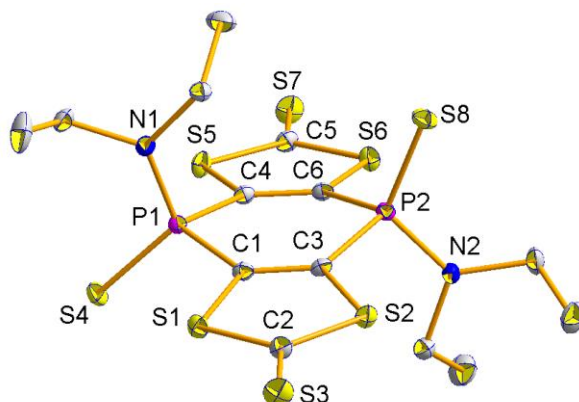
|   |              |  |  |
|---|--------------|--|--|
| $c/\text{Å}$  | 13.2943(5)   | <b>Reflexe unabhängig</b>  | 4493 [ $R_{\text{int}} =$<br>0.0848, $R_{\text{sigma}}$<br>$= 0.0568]$ |
| $\alpha/^\circ$   | 90           | <b>Daten /</b>   |  |
| $\beta/^\circ$  | 114.8008(14) | <b>Einschränkungen /</b>   | 4493/19/285  |
| $\gamma/^\circ$   | 90           | <b>Parameter</b>   |  |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / Å<sup>3</sup></b> | 2500.59(15)  | <b>Goodness-of-fit an F<sup>2</sup></b>                              | 1.227  |
| <b>Z</b>  | 4            | <b>Endgültige R-Werte</b><br><b>(<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b> | $R_1 = 0.0958,$<br>$wR_2 = 0.2619$                                     |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ g•cm<sup>-3</sup></b>    | 1.561        | <b>R-Werte (alle Daten)</b>  | $R_1 = 0.1028,$<br>$wR_2 = 0.2749$                                     |
|   |              | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / e•Å<sup>-3</sup></b>        | 1.19/-1.44   |

**Tabelle 37:** Bindungslängen von *cis-31*.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| C11  | C15  | 1.843(10)       | P1   | C1   | 1.815(5)        |
| C12  | C15  | 1.716(8)        | P1   | C4   | 1.812(5)        |
| C11S | C15  | 1.497(13)       | P2   | O2   | 1.475(4)        |
| C12S | C15  | 1.768(9)        | P2   | N2   | 1.634(4)        |
| S1   | C1   | 1.736(4)        | P2   | C3   | 1.811(5)        |
| S1   | C2   | 1.735(5)        | P2   | C6   | 1.814(5)        |
| S2   | C2   | 1.745(5)        | N1   | C7   | 1.480(6)        |
| S2   | C3   | 1.736(5)        | N1   | C9   | 1.495(7)        |
| S3   | C2   | 1.634(5)        | N2   | C11  | 1.470(6)        |
| S4   | C4   | 1.739(5)        | N2   | C13  | 1.472(6)        |
| S4   | C5   | 1.749(6)        | C1   | C3   | 1.348(7)        |
| S5   | C5   | 1.743(5)        | C4   | C6   | 1.337(7)        |
| S5   | C6   | 1.752(5)        | C7   | C8   | 1.517(8)        |
| S6   | C5   | 1.627(5)        | C9   | C10  | 1.510(7)        |
| P1   | O1   | 1.475(4)        | C11  | C12  | 1.515(7)        |
| P1   | N1   | 1.611(5)        | C13  | C14  | 1.507(8)        |

**Tabelle 38:** Bindungswinkel von *cis*-**31**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| Cl2  | C15  | Cl1  | 109.0(5)         | C13  | N2   | P2   | 121.1(4)         |
| Cl1S | C15  | Cl2S | 121.4(8)         | S1   | C1   | P1   | 115.4(3)         |
| C2   | S1   | C1   | 98.0(2)          | C3   | C1   | S1   | 115.6(3)         |
| C3   | S2   | C2   | 97.1(2)          | C3   | C1   | P1   | 128.8(4)         |
| C4   | S4   | C5   | 97.4(2)          | S1   | C2   | S2   | 112.2(3)         |
| C5   | S5   | C6   | 97.6(2)          | S3   | C2   | S1   | 123.7(3)         |
| O1   | P1   | N1   | 114.1(2)         | S3   | C2   | S2   | 124.1(3)         |
| O1   | P1   | C1   | 111.2(2)         | S2   | C3   | P2   | 115.9(3)         |
| O1   | P1   | C4   | 113.7(2)         | C1   | C3   | S2   | 117.0(3)         |
| N1   | P1   | C1   | 108.4(2)         | C1   | C3   | P2   | 126.9(4)         |
| N1   | P1   | C4   | 106.1(2)         | S4   | C4   | P1   | 115.7(3)         |
| C4   | P1   | C1   | 102.5(2)         | C6   | C4   | S4   | 117.1(4)         |
| O2   | P2   | N2   | 114.2(2)         | C6   | C4   | P1   | 127.1(4)         |
| O2   | P2   | C3   | 113.9(2)         | S5   | C5   | S4   | 112.0(3)         |
| O2   | P2   | C6   | 111.2(2)         | S6   | C5   | S4   | 123.0(3)         |
| N2   | P2   | C3   | 104.9(2)         | S6   | C5   | S5   | 125.0(3)         |
| N2   | P2   | C6   | 109.4(2)         | S5   | C6   | P2   | 114.9(3)         |
| C3   | P2   | C6   | 102.5(2)         | C4   | C6   | S5   | 115.9(4)         |
| C7   | N1   | P1   | 121.4(4)         | C4   | C6   | P2   | 129.1(4)         |
| C7   | N1   | C9   | 116.3(4)         | N1   | C7   | C8   | 114.3(5)         |
| C9   | N1   | P1   | 121.0(3)         | N1   | C9   | C10  | 113.0(4)         |
| C11  | N2   | P2   | 121.0(3)         | N2   | C11  | C12  | 111.9(4)         |
| C11  | N2   | C13  | 117.2(4)         | N2   | C13  | C14  | 114.1(5)         |

12.8 Kristallstrukturdaten von Verbindung *trans*-33Abbildung 84: Molekülstruktur von *trans*-33 im Einkristall.Tabelle 39: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *trans*-33.

|  |  |   |   |
|--|--|---|---|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR635, AG-319-20<br>// GXray5774f  | <b>Absorptionskoeffizient</b><br>/ mm <sup>-1</sup> | 0.937   |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klare gelbe Platte   | <b>F(000)</b>                                       | 1104.0  |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker X8-<br>KappaApexII  | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b>                | 0.26 × 0.08 ×<br>0.06   |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>                         | empirisch   |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 534.74   | <b>min. und max. Transmission</b>                   | 0.5915; 0.7462  |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 100  | <b>Strahlungsquelle</b><br>(Wellenlänge/ Å)         | MoKα (λ =<br>0.71073)   |
| <b>Kristallsystem</b>                        | monoklin   | <b>Gemessener 2Θ</b><br><b>Bereich/°</b>            | 4.924 to 55.998°  |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P2 <sub>1</sub> /c   | <b>Vollständigkeit für Θ</b>                        | 0.997<br>-10 ≤ h ≤ 9, -19<br>≤ k ≤ 19, -26 ≤ l<br>≤ 26              |
| <b>a/Å</b>                                   | 7.6856(6)  | <b>Indexgrößen</b>                                  | ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l<br>≤ 26   |
| <b>b/Å</b>                                   | 14.6577(12)  | <b>Reflexe gemessen</b>                             | 30372   |
| <b>c/Å</b>                                   | 20.0589(17)  | <b>Reflexe unabhängig</b>                           | 5425 [R <sub>int</sub> =<br>0.0351, R <sub>sigma</sub> =<br>0.0254] |

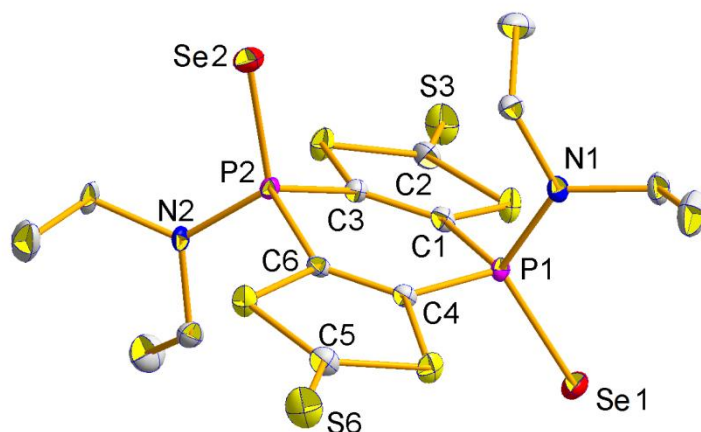
|   |           |  |  |
|---|-----------|--|--|
| $\alpha/^\circ$   | 90        | <b>Daten /</b>   |  |
|   |           | <b>Einschränkungen /</b>   | 5425/0/239   |
|   |           | <b>Parameter</b>   |  |
| $\beta/^\circ$  | 91.933(3) | <b>Goodness-of-fit an F<sup>2</sup></b>  | 1.064  |
| $\gamma/^\circ$   | 90        | <b>Endgültige R-Werte</b>  | R <sub>1</sub> = 0.0280,                             |
|   |           | <b>(I<math>\geq</math>2<math>\sigma</math> (I))</b>                            | wR <sub>2</sub> = 0.0638                             |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / Å<sup>3</sup></b>               | 2258.4(3) | <b>R-Werte (alle Daten)</b>  | R <sub>1</sub> = 0.0361,<br>wR <sub>2</sub> = 0.0684 |
| <b>Z</b>  | 4         | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / e<math>\cdot</math>Å<sup>-3</sup></b> | 0.54/-0.35   |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ g<math>\cdot</math>cm<sup>-3</sup></b> | 1.573     |  |  |

Tabelle 40: Bindungslängen von *trans*-33.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| S1   | C1   | 1.7373(17)      | P1   | C4   | 1.8132(18)      |
| S1   | C2   | 1.7395(19)      | P2   | N2   | 1.6395(15)      |
| S2   | C2   | 1.7446(18)      | P2   | C3   | 1.8121(17)      |
| S2   | C3   | 1.7416(17)      | P2   | C6   | 1.8088(17)      |
| S3   | C2   | 1.6324(18)      | N1   | C7   | 1.474(2)        |
| S4   | P1   | 1.9292(6)       | N1   | C9   | 1.475(2)        |
| S5   | C4   | 1.7437(17)      | N2   | C11  | 1.479(2)        |
| S5   | C5   | 1.7421(19)      | N2   | C13  | 1.466(2)        |
| S6   | C5   | 1.7392(18)      | C1   | C3   | 1.346(2)        |
| S6   | C6   | 1.7447(17)      | C4   | C6   | 1.349(2)        |
| S7   | C5   | 1.6325(18)      | C7   | C8   | 1.518(3)        |
| S8   | P2   | 1.9277(6)       | C9   | C10  | 1.515(3)        |
| P1   | N1   | 1.6402(15)      | C11  | C12  | 1.514(3)        |
| P1   | C1   | 1.8080(18)      | C13  | C14  | 1.516(3)        |

**Tabelle 41:** Bindungswinkel von *trans*-**33**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C1   | S1   | C2   | 97.27(8)         | S1   | C1   | P1   | 114.86(9)        |
| C3   | S2   | C2   | 96.80(8)         | C3   | C1   | S1   | 116.23(13)       |
| C5   | S5   | C4   | 97.09(8)         | C3   | C1   | P1   | 128.87(13)       |
| C5   | S6   | C6   | 97.19(8)         | S1   | C2   | S2   | 112.49(10)       |
| N1   | P1   | S4   | 114.97(6)        | S3   | C2   | S1   | 123.03(11)       |
| N1   | P1   | C1   | 105.94(8)        | S3   | C2   | S2   | 124.48(11)       |
| N1   | P1   | C4   | 108.55(8)        | S2   | C3   | P2   | 115.43(10)       |
| C1   | P1   | S4   | 112.51(6)        | C1   | C3   | S2   | 116.73(13)       |
| C1   | P1   | C4   | 101.17(8)        | C1   | C3   | P2   | 127.74(13)       |
| C4   | P1   | S4   | 112.62(6)        | S5   | C4   | P1   | 115.65(10)       |
| N2   | P2   | S8   | 116.41(6)        | C6   | C4   | S5   | 116.49(13)       |
| N2   | P2   | C3   | 106.23(8)        | C6   | C4   | P1   | 127.84(13)       |
| N2   | P2   | C6   | 105.83(8)        | S6   | C5   | S5   | 112.88(10)       |
| C3   | P2   | S8   | 112.28(6)        | S7   | C5   | S5   | 124.00(11)       |
| C6   | P2   | S8   | 113.65(6)        | S7   | C5   | S6   | 123.09(11)       |
| C6   | P2   | C3   | 101.03(8)        | S6   | C6   | P2   | 115.01(9)        |
| C7   | N1   | P1   | 122.81(12)       | C4   | C6   | S6   | 116.34(13)       |
| C7   | N1   | C9   | 116.27(14)       | C4   | C6   | P2   | 128.56(13)       |
| C9   | N1   | P1   | 120.42(12)       | N1   | C7   | C8   | 112.09(16)       |
| C11  | N2   | P2   | 118.33(12)       | N1   | C9   | C10  | 113.92(16)       |
| C13  | N2   | P2   | 123.35(12)       | N2   | C11  | C12  | 113.47(16)       |
| C13  | N2   | C11  | 118.05(14)       | N2   | C13  | C14  | 113.09(15)       |

12.9 Kristallstrukturdaten von Verbindung *trans*-34Abbildung 85: Molekülstruktur von *trans*-34 im Einkristall.Tabelle 42: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *trans*-34.

|  |                      |                               |                                      |
|--|----------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR642, AG-320-9 // | <b>Absorptionskoeffizient</b> | 10.403                               |
|  | GXraycu_5792f        |                               | / mm <sup>-1</sup>                   |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klare gelbe Platte   | <b>F(000)</b>                 | 1248.0                               |
|  |                      |                               | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b> |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker D8-Venture    | <b>Absorptionskorrektur</b>   |                                      |
|  |                      |                               | <b>Summenformel</b>                  |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 628.54               | <b>Transmission</b>           |                                      |
|  |                      |                               | <b>Temperatur/K</b>                  |
| <b>Kristallsystem</b>                        | monoklin             | <b>(Wellenlänge/ Å)</b>       |                                      |
|  |                      |                               | <b>Raumgruppe</b>                    |
| <b>a/Å</b>                                   | 7.7769(3)            | <b>Bereich/°</b>              |                                      |
|  |                      |                               | <b>b/Å</b>                           |
| <b>c/Å</b>                                   | 20.0017(7)           | <b>Indexgrößen</b>            |                                      |
|  |                      |                               | <b>Reflexe gemessen</b>              |
|  |                      |                               |                                      |
|  |                      |                               | 4190 [R <sub>int</sub> =             |
|  |                      |                               | 0.0782, R <sub>sigma</sub> =         |
|  |                      |                               | 0.0411]                              |



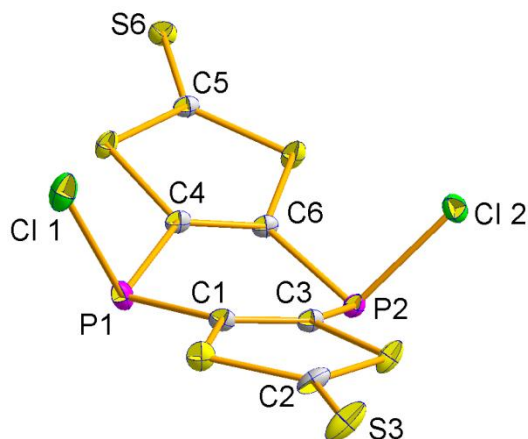
|   |             |   |                                    |
|---|-------------|---|------------------------------------|
| $\alpha/^\circ$   | 90          | <b>Daten /</b>  |                                    |
|   |             | <b>Einschränkungen /</b>  | 4190/36/239                        |
|   |             | <b>Parameter</b>  |                                    |
| $\beta/^\circ$  | 92.495(2)   | <b>Goodness-of-fit an <math>F^2</math></b>                                      | 1.064                              |
| $\gamma/^\circ$   | 90          | <b>Endgültige R-Werte</b>   | $R_1 = 0.0390,$                    |
|   |             | <b>(<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>   | $wR_2 = 0.0979$                    |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / <math>\text{Å}^3</math></b>             | 2314.61(14) | <b>R-Werte (alle Daten)</b>   | $R_1 = 0.0466,$<br>$wR_2 = 0.1022$ |
| <b>Z</b>  | 4           | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / <math>e \cdot \text{Å}^{-3}</math></b> | 1.18/-0.79                         |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ <math>\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}</math></b> | 1.804       |   |                                    |

Tabelle 43: Bindungslängen von *trans*-34.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| Se1  | P1   | 2.0786(10)      | P1   | C4   | 1.809(4)        |
| Se2  | P2   | 2.0784(10)      | P2   | N2   | 1.640(3)        |
| S1   | C1   | 1.747(4)        | P2   | C3   | 1.816(4)        |
| S1   | C2   | 1.733(4)        | P2   | C6   | 1.814(4)        |
| S2   | C2   | 1.744(4)        | N1   | C7   | 1.479(5)        |
| S2   | C3   | 1.744(4)        | N1   | C9   | 1.475(5)        |
| S3   | C2   | 1.638(4)        | N2   | C11  | 1.479(5)        |
| S4   | C4   | 1.740(4)        | N2   | C13  | 1.465(5)        |
| S4   | C5   | 1.739(4)        | C1   | C3   | 1.342(5)        |
| S5   | C5   | 1.740(4)        | C4   | C6   | 1.341(5)        |
| S5   | C6   | 1.744(4)        | C7   | C8   | 1.506(6)        |
| S6   | C5   | 1.636(4)        | C9   | C10  | 1.512(6)        |
| P1   | N1   | 1.636(3)        | C11  | C12  | 1.516(6)        |
| P1   | C1   | 1.812(4)        | C13  | C14  | 1.518(6)        |

**Tabelle 44:** Bindungswinkel von *trans*-**34**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C2   | S1   | C1   | 97.07(18)        | S1   | C1   | P1   | 115.7(2)         |
| C3   | S2   | C2   | 96.75(18)        | C3   | C1   | S1   | 116.3(3)         |
| C5   | S4   | C4   | 97.16(18)        | C3   | C1   | P1   | 128.0(3)         |
| C5   | S5   | C6   | 96.80(18)        | S1   | C2   | S2   | 113.1(2)         |
| N1   | P1   | Se1  | 115.16(12)       | S3   | C2   | S1   | 124.3(2)         |
| N1   | P1   | C1   | 108.31(17)       | S3   | C2   | S2   | 122.6(2)         |
| N1   | P1   | C4   | 106.20(17)       | S2   | C3   | P2   | 114.5(2)         |
| C1   | P1   | Se1  | 112.90(12)       | C1   | C3   | S2   | 116.8(3)         |
| C4   | P1   | Se1  | 111.91(12)       | C1   | C3   | P2   | 128.6(3)         |
| C4   | P1   | C1   | 101.27(16)       | S4   | C4   | P1   | 114.9(2)         |
| N2   | P2   | Se2  | 116.51(12)       | C6   | C4   | S4   | 116.2(3)         |
| N2   | P2   | C3   | 105.40(17)       | C6   | C4   | P1   | 128.9(3)         |
| N2   | P2   | C6   | 106.92(16)       | S4   | C5   | S5   | 112.7(2)         |
| C3   | P2   | Se2  | 114.37(12)       | S6   | C5   | S4   | 123.0(2)         |
| C6   | P2   | Se2  | 111.37(12)       | S6   | C5   | S5   | 124.3(2)         |
| C6   | P2   | C3   | 100.86(17)       | S5   | C6   | P2   | 115.1(2)         |
| C7   | N1   | P1   | 123.2(3)         | C4   | C6   | S5   | 116.8(3)         |
| C9   | N1   | P1   | 120.6(2)         | C4   | C6   | P2   | 128.0(3)         |
| C9   | N1   | C7   | 115.9(3)         | N1   | C7   | C8   | 112.3(3)         |
| C11  | N2   | P2   | 118.0(2)         | N1   | C9   | C10  | 113.6(4)         |
| C13  | N2   | P2   | 123.1(3)         | N2   | C11  | C12  | 113.0(3)         |
| C13  | N2   | C11  | 118.3(3)         | N2   | C13  | C14  | 113.1(3)         |

12.10 Kristallstrukturdaten von Verbindung *cis-37*Abbildung 86: Molekülstruktur von *cis-37* im Einkristall.Tabelle 45: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *cis-37*.

|  |  |   |   |
|--|--|---|---|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR658, AG-422-1 // GXray5901f                              | <b>Absorptionskoeffizient</b>               | 1.713   |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klare orange braune Platte                                   | <b>F(000)</b>                               | 784.0   |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker X8-KappaApexII  | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b>        | 0.12 × 0.06 × 0.04  |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>                 | empirisch   |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 397.26   | <b>min. und max. Transmission</b>           | 0.5914; 0.7461  |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 100  | <b>Strahlungsquelle</b><br>(Wellenlänge/ Å) | MoKα (λ = 0.71073)  |
| <b>Kristallsystem</b>                        | monoklin   | <b>Gemessener 2Θ</b><br><b>Bereich/°</b>    | 4.588 to 51.988°  |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P2 <sub>1</sub> /c   | <b>Vollständigkeit für Θ</b>                | 0.996   |
| <b>a/Å</b>                                   | 9.1294(7)  | <b>Indexgrößen</b>                          | -11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20                      |
| <b>b/Å</b>                                   | 8.4176(8)  | <b>Reflexe gemessen</b>                     | 20770   |
| <b>c/Å</b>                                   | 16.9860(14)  | <b>Reflexe unabhängig</b>                   | 2477 [R <sub>int</sub> = 0.0513, R <sub>sigma</sub> = 0.0295] |

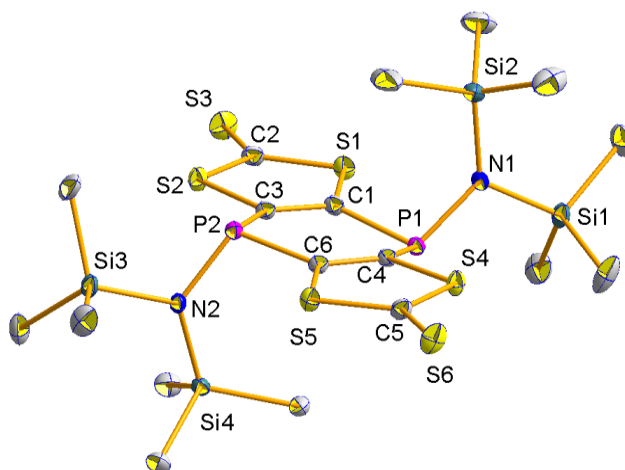
|   |             |   |                         |
|---|-------------|---|-------------------------|
| $\alpha/^\circ$   | 90          | <b>Daten /</b>  |                         |
|   |             | <b>Einschränkungen /</b>                              | 2477/24/145             |
|   |             | <b>Parameter</b>                                      |                         |
| $\beta/^\circ$  | 103.480(2)  | <b>Goodness-of-fit an <math>F^2</math></b>            | 1.068                   |
| $\gamma/^\circ$   | 90          | <b>Endgültige R-Werte</b>                             | $R_1 = 0.0325$ , $wR_2$ |
|   |             | <b>(<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>               | = 0.0733                |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / <math>\text{\AA}^3</math></b>           | 1269.37(19) | <b>R-Werte (alle Daten)</b>                           | $R_1 = 0.0409$ , $wR_2$ |
|   |             |   | = 0.0759                |
| <b>Z</b>  | 4           | <b>Größtes Maximum /</b>                              |                         |
|   |             | <b>Minimum / <math>e \cdot \text{\AA}^{-3}</math></b> | 0.64/-0.37              |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ <math>\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}</math></b> | 2.079       |   |                         |

Tabelle 46: Bindungslängen von *cis-37*.

| Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ | Atom | Atom | Bindungslänge/ $\text{\AA}$ |
|------|------|-----------------------------|------|------|-----------------------------|
| C11  | P1   | 2.0720(12)                  | S5   | C5   | 1.728(3)                    |
| C12  | P2   | 2.0778(11)                  | S5   | C6   | 1.739(3)                    |
| S1   | C1   | 1.748(3)                    | S6   | C5   | 1.641(3)                    |
| S1   | C2   | 1.738(3)                    | P1   | C1   | 1.821(3)                    |
| S2   | C2   | 1.725(3)                    | P1   | C4   | 1.818(3)                    |
| S2   | C3   | 1.741(3)                    | P2   | C3   | 1.830(3)                    |
| S3   | C2   | 1.642(3)                    | P2   | C6   | 1.832(3)                    |
| S4   | C4   | 1.746(3)                    | C1   | C3   | 1.348(4)                    |
| S4   | C5   | 1.728(3)                    | C4   | C6   | 1.341(4)                    |

**Tabelle 47:** Bindungswinkel von *cis-37*.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C2   | S1   | C1   | 97.17(14)        | S3   | C2   | S1   | 124.28(19)       |
| C2   | S2   | C3   | 98.03(14)        | S3   | C2   | S2   | 123.09(19)       |
| C5   | S4   | C4   | 97.01(14)        | S2   | C3   | P2   | 116.07(17)       |
| C5   | S5   | C6   | 97.58(14)        | C1   | C3   | S2   | 115.7(2)         |
| C1   | P1   | Cl1  | 99.34(10)        | C1   | C3   | P2   | 127.5(2)         |
| C4   | P1   | Cl1  | 97.41(10)        | S4   | C4   | P1   | 115.57(16)       |
| C4   | P1   | C1   | 97.91(13)        | C6   | C4   | S4   | 116.6(2)         |
| C3   | P2   | Cl2  | 99.06(10)        | C6   | C4   | P1   | 127.5(2)         |
| C3   | P2   | C6   | 96.98(13)        | S5   | C5   | S4   | 112.93(16)       |
| C6   | P2   | Cl2  | 97.48(10)        | S6   | C5   | S4   | 123.70(18)       |
| S1   | C1   | P1   | 116.60(16)       | S6   | C5   | S5   | 123.36(18)       |
| C3   | C1   | S1   | 116.4(2)         | S5   | C6   | P2   | 116.94(16)       |
| C3   | C1   | P1   | 126.7(2)         | C4   | C6   | S5   | 115.9(2)         |
| S2   | C2   | S1   | 112.63(16)       | C4   | C6   | P2   | 127.0(2)         |

12.11 Kristallstrukturdaten von Verbindung *trans*-38Abbildung 87: Molekülstruktur von *trans*-38 im Einkristall.Tabelle 48: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *trans*-38.

|  |  |                                      |                              |
|--|--|--------------------------------------|------------------------------|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR571, AG-129-8 // GXray5214f  | <b>Absorptionskoeffizient</b>        | 0.697                        |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klarer gelber Block  | <b>F(000)</b>                        | 680.0                        |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker X8-KappaApexII  | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b> | 0.25 × 0.24 × 0.22           |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> | <b>Absorptionskorrektur</b>          | empirisch                    |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 647.15   | <b>min. und max. Transmission</b>    | 0.6839; 0.7459               |
| <b>Temperatur/K</b>                          | 100  | <b>Strahlungsquelle</b>              | MoKα (λ =                    |
| <b>Kristallsystem</b>                        | triklin  | <b>(Wellenlänge/ Å)</b>              | 0.71073)                     |
| <b>Raumgruppe</b>                            | P $\bar{1}$  | <b>Gemessener 2θ</b>                 | 3.472 to 56°                 |
| <b>a/Å</b>                                   | 11.4554(5)   | <b>Bereich/°</b>                     |                              |
| <b>b/Å</b>                                   | 11.7431(4)   | <b>Vollständigkeit für θ</b>         | 0.998                        |
| <b>c/Å</b>                                   | 12.0520(5)   |                                      | -15 ≤ h ≤ 15, -              |
|  |  | <b>Indexgrößen</b>                   | 15 ≤ k ≤ 15, -               |
|  |  |                                      | 15 ≤ l ≤ 15                  |
|  |  | <b>Reflexe gemessen</b>              | 53144                        |
|  |  | <b>Reflexe unabhängig</b>            | 7640 [R <sub>int</sub> =     |
|  |  |                                      | 0.0304, R <sub>sigma</sub> = |
|  |  |                                      | 0.0191]                      |

|   |             |   |  |
|---|-------------|---|--|
| $\alpha/^\circ$   | 87.0978(15) | <b>Daten /</b>  |  |
| $\beta/^\circ$  | 78.2222(16) | <b>Einschränkungen /</b>                                      | 7640/0/301   |
| $\gamma/^\circ$   | 89.5778(15) | <b>Parameter</b>  |  |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / Å<sup>3</sup></b> | 1585.08(11) | <b>Goodness-of-fit an F<sup>2</sup></b>                       | 1.109  |
| <b>Z</b>  | 2           | <b>Endgültige R-Werte</b>                                     | R <sub>1</sub> = 0.0292,                             |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ g•cm<sup>-3</sup></b>    | 1.356       | <b>(I<math>\geq</math>2<math>\sigma</math> (I))</b>           | wR <sub>2</sub> = 0.0699                             |
|   |             | <b>R-Werte (alle Daten)</b>                                   | R <sub>1</sub> = 0.0342,<br>wR <sub>2</sub> = 0.0743 |
|   |             | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / e•Å<sup>-3</sup></b> | 0.58/-0.24   |

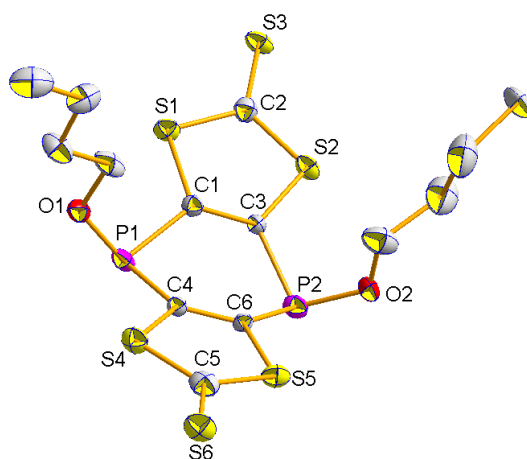
**Tabelle 49:** Bindungslängen von *trans*-38.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| S1   | C1   | 1.7494(15)      | Si1  | C7   | 1.8590(19)      |
| S1   | C2   | 1.7358(17)      | Si1  | C8   | 1.8595(19)      |
| S2   | C2   | 1.7386(17)      | Si1  | C9   | 1.8621(19)      |
| S2   | C3   | 1.7525(15)      | Si2  | N1   | 1.7777(14)      |
| S3   | C2   | 1.6402(16)      | Si2  | C10  | 1.859(2)        |
| S4   | C4   | 1.7495(15)      | Si2  | C11  | 1.863(2)        |
| S4   | C5   | 1.7368(16)      | Si2  | C12  | 1.855(2)        |
| S5   | C5   | 1.7359(16)      | Si3  | N2   | 1.7828(13)      |
| S5   | C6   | 1.7515(15)      | Si3  | C13  | 1.8618(18)      |
| S6   | C5   | 1.6389(16)      | Si3  | C14  | 1.8597(18)      |
| P1   | N1   | 1.6902(13)      | Si3  | C15  | 1.8659(19)      |
| P1   | C1   | 1.8182(16)      | Si4  | N2   | 1.7803(14)      |
| P1   | C4   | 1.8200(15)      | Si4  | C16  | 1.8660(17)      |
| P2   | N2   | 1.6979(13)      | Si4  | C17  | 1.8608(17)      |
| P2   | C3   | 1.8263(16)      | Si4  | C18  | 1.8607(16)      |
| P2   | C6   | 1.8200(15)      | C1   | C3   | 1.354(2)        |
| Si1  | N1   | 1.7813(13)      | C4   | C6   | 1.355(2)        |

**Tabelle 50:** Bindungswinkel von *trans*-**38**.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C2   | S1   | C1   | 97.92(8)         | N2   | Si4  | C17  | 109.10(7)        |
| C2   | S2   | C3   | 97.92(8)         | N2   | Si4  | C18  | 113.67(7)        |
| C5   | S4   | C4   | 97.91(7)         | C17  | Si4  | C16  | 110.64(8)        |
| C5   | S5   | C6   | 98.13(7)         | C18  | Si4  | C16  | 105.62(8)        |
| N1   | P1   | C1   | 105.81(7)        | C18  | Si4  | C17  | 108.37(8)        |
| N1   | P1   | C4   | 108.81(7)        | P1   | N1   | Si1  | 110.05(7)        |
| C1   | P1   | C4   | 98.54(7)         | P1   | N1   | Si2  | 126.64(8)        |
| N2   | P2   | C3   | 106.13(7)        | Si2  | N1   | Si1  | 123.00(8)        |
| N2   | P2   | C6   | 106.53(7)        | P2   | N2   | Si3  | 112.68(7)        |
| C6   | P2   | C3   | 98.61(7)         | P2   | N2   | Si4  | 125.27(7)        |
| N1   | Si1  | C7   | 109.82(8)        | Si4  | N2   | Si3  | 121.95(8)        |
| N1   | Si1  | C8   | 111.14(8)        | S1   | C1   | P1   | 114.20(8)        |
| N1   | Si1  | C9   | 108.17(7)        | C3   | C1   | S1   | 116.07(12)       |
| C7   | Si1  | C8   | 106.88(9)        | C3   | C1   | P1   | 128.83(12)       |
| C7   | Si1  | C9   | 110.10(10)       | S1   | C2   | S2   | 112.19(9)        |
| C8   | Si1  | C9   | 110.73(10)       | S3   | C2   | S1   | 123.49(10)       |
| N1   | Si2  | C10  | 110.17(8)        | S3   | C2   | S2   | 124.31(10)       |
| N1   | Si2  | C11  | 108.17(8)        | S2   | C3   | P2   | 114.22(8)        |
| N1   | Si2  | C12  | 111.24(8)        | C1   | C3   | S2   | 115.74(12)       |
| C10  | Si2  | C11  | 110.97(10)       | C1   | C3   | P2   | 129.22(12)       |
| C12  | Si2  | C10  | 107.34(11)       | S4   | C4   | P1   | 114.51(8)        |
| C12  | Si2  | C11  | 108.96(12)       | C6   | C4   | S4   | 116.16(11)       |
| N2   | Si3  | C13  | 110.70(7)        | C6   | C4   | P1   | 127.61(12)       |
| N2   | Si3  | C14  | 109.25(8)        | S5   | C5   | S4   | 112.21(9)        |
| N2   | Si3  | C15  | 110.80(8)        | S6   | C5   | S4   | 123.55(10)       |
| C13  | Si3  | C15  | 105.97(9)        | S6   | C5   | S5   | 124.23(10)       |
| C14  | Si3  | C13  | 109.20(9)        | S5   | C6   | P2   | 113.88(8)        |
| C14  | Si3  | C15  | 110.88(9)        | C4   | C6   | S5   | 115.57(11)       |
| N2   | Si4  | C16  | 109.39(7)        | C4   | C6   | P2   | 129.88(12)       |



12.12 Kristallstrukturdaten von Verbindung *cis-39a*Abbildung 88: Molekülstruktur von *cis-39a* im Einkristall.Tabelle 51: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *cis-39a*.

|  |  |                               |                                      |
|--|--|-------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Identifikationscode</b>                   | GSTR656, AG-399-6 //   | <b>Absorptionskoeffizient</b> | 0.822                                |
|  | GXray5879g   |                               | / mm <sup>-1</sup>                   |
| <b>Kristallhabitus</b>                       | klarer gelber Block  | <b>F(000)</b>                 | 1952.0                               |
|  |  |                               | <b>Kristallgröße /mm<sup>3</sup></b> |
| <b>Grätetyp</b>                              | Bruker X8-   | <b>Absorptionskorrektur</b>   |                                      |
|  | KappaApexII  |                               | min. und max.                        |
| <b>Summenformel</b>                          | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | <b>Transmission</b>           |                                      |
| <b>Molare Masse</b><br>/ g•mol <sup>-1</sup> | 472.58   | <b>Strahlungsquelle</b>       | MoKα (λ =                            |
|  |  | <b>Temperatur/K</b>           | 100                                  |
| <b>Kristallsystem</b>                        | Orthorhombisch   |                               |                                      |
|  |  | <b>Raumgruppe</b>             | Pbca                                 |
| <b>a/Å</b>                                   | 7.5464(16)   |                               |                                      |
|  |  | <b>b/Å</b>                    | 19.606(4)                            |
| <b>c/Å</b>                                   | 27.941(4)  |                               |                                      |
|  |  | <b>Reflexe unabhängig</b>     | 4969 [R <sub>int</sub> =             |
|  |  |                               |                                      |

|   |            |  |  |
|---|------------|--|--|
| $\alpha/^\circ$   | 90         | <b>Daten /</b>   |  |
|   |            | <b>Einschränkungen /</b>   | 4969/30/219  |
|   |            | <b>Parameter</b>   |  |
| $\beta/^\circ$  | 90         | <b>Goodness-of-fit an F<sup>2</sup></b>  | 1.069  |
| $\gamma/^\circ$   | 90         | <b>Endgültige R-Werte</b>  | R <sub>1</sub> = 0.1485,                             |
|   |            | <b>(I<math>\geq</math>2<math>\sigma</math> (I))</b>                            | wR <sub>2</sub> = 0.2632                             |
| <b>Elementarzellen-</b><br><b>volumen / Å<sup>3</sup></b>               | 4133.9(14) | <b>R-Werte (alle Daten)</b>  | R <sub>1</sub> = 0.3087,<br>wR <sub>2</sub> = 0.3427 |
| <b>Z</b>  | 8          | <b>Größtes Maximum /</b><br><b>Minimum / e<math>\cdot</math>Å<sup>-3</sup></b> | 0.68/-0.81   |
| <b>berechnete Dichte</b><br><b>/ g<math>\cdot</math>cm<sup>-3</sup></b> | 1.519      |  |  |

Tabelle 52: Bindungslängen von *cis-39a*.

| Atom | Atom | Bindungslänge/Å | Atom | Atom | Bindungslänge/Å |
|------|------|-----------------|------|------|-----------------|
| S1   | C1   | 1.754(12)       | P2   | O2   | 1.605(9)        |
| S1   | C2   | 1.742(14)       | P2   | C3   | 1.832(12)       |
| S2   | C2   | 1.719(14)       | P2   | C6   | 1.841(11)       |
| S2   | C3   | 1.763(11)       | O1   | C7   | 1.463(12)       |
| S3   | C2   | 1.656(12)       | O2   | C11  | 1.456(14)       |
| S4   | C4   | 1.751(11)       | C1   | C3   | 1.324(17)       |
| S4   | C5   | 1.755(16)       | C4   | C6   | 1.343(17)       |
| S5   | C5   | 1.723(14)       | C7   | C8   | 1.507(19)       |
| S5   | C6   | 1.737(11)       | C8   | C9   | 1.501(16)       |
| S6   | C5   | 1.637(13)       | C9   | C10  | 1.53(2)         |
| P1   | O1   | 1.620(9)        | C11  | C12  | 1.58(2)         |
| P1   | C1   | 1.845(12)       | C12  | C13  | 1.467(18)       |
| P1   | C4   | 1.840(12)       | C13  | C14  | 1.58(2)         |

**Tabelle 53:** Bindungswinkel von *cis-39a*.

| Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° | Atom | Atom | Atom | Bindungswinkel/° |
|------|------|------|------------------|------|------|------|------------------|
| C2   | S1   | C1   | 96.4(6)          | S2   | C3   | P2   | 115.1(7)         |
| C2   | S2   | C3   | 97.7(6)          | C1   | C3   | S2   | 115.2(9)         |
| C4   | S4   | C5   | 97.5(6)          | C1   | C3   | P2   | 128.7(9)         |
| C5   | S5   | C6   | 98.3(7)          | S4   | C4   | P1   | 115.6(7)         |
| O1   | P1   | C1   | 104.6(5)         | C6   | C4   | S4   | 115.7(9)         |
| O1   | P1   | C4   | 102.9(5)         | C6   | C4   | P1   | 128.4(9)         |
| C4   | P1   | C1   | 94.7(5)          | S5   | C5   | S4   | 111.8(7)         |
| O2   | P2   | C3   | 105.1(5)         | S6   | C5   | S4   | 123.5(9)         |
| O2   | P2   | C6   | 104.1(5)         | S6   | C5   | S5   | 124.7(10)        |
| C3   | P2   | C6   | 94.2(5)          | S5   | C6   | P2   | 117.4(7)         |
| C7   | O1   | P1   | 122.9(9)         | C4   | C6   | S5   | 116.5(9)         |
| C11  | O2   | P2   | 123.5(9)         | C4   | C6   | P2   | 124.9(9)         |
| S1   | C1   | P1   | 115.6(7)         | O1   | C7   | C8   | 108.3(11)        |
| C3   | C1   | S1   | 117.6(9)         | C9   | C8   | C7   | 112.3(12)        |
| C3   | C1   | P1   | 125.5(9)         | C8   | C9   | C10  | 112.9(13)        |
| S2   | C2   | S1   | 113.1(7)         | O2   | C11  | C12  | 106.2(11)        |
| S3   | C2   | S1   | 123.6(9)         | C13  | C12  | C11  | 106.8(13)        |
| S3   | C2   | S2   | 123.3(8)         | C12  | C13  | C14  | 108.4(14)        |

**13 Abkürzungsverzeichnis**

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| %                             | Prozent                                    |
| °                             | Winkel in Grad                             |
| °C                            | Grad Celsius                               |
| Å                             | Ångström ( $1 \cdot 10^{-10}$ m)           |
| APCI                          | atmospheric pressure chemical ionization   |
| Ar                            | aromatischer Substituent                   |
| ATR                           | Attenual Total Reflexion                   |
| au                            | Atomic unit                                |
| BEDT-TTF                      | Bisethylenedithiotetrathiafulvalen         |
| ber.                          | berechnet                                  |
| Bipy                          | Bipyridin                                  |
| br                            | breites Signal                             |
| C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> | deutertes Benzen                           |
| CDCl <sub>3</sub>             | deutertes Chloroform                       |
| cm                            | Zentimeter                                 |
| CP/MAS                        | Cross-Polarization Magic Angle Spinning    |
| CS <sub>2</sub>               | Kohlenstoffdisulfid                        |
| CSD                           | Cambridge Structural Database              |
| d                             | Tage                                       |
| DBU                           | 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene         |
| DEPT                          | Distortionless Enhancement by Polarization |
| DMET                          | Dimethyldisenaethylendithiodithiafulvalen  |

|                   |  |
|-------------------|--|
| DMSO              | Dimethylsulfoxid                           |
| EA                | Elementaranalyse                           |
| EI                | electron impact ionization                 |
| EPR               | electron paramagnetic resonance            |
| ESI               | electrospray ionization                    |
| Et                | Ethyl                                      |
| Et <sub>2</sub> O | Diethylether                               |
| eV                | Elektronenvolt                             |
| Fc                | Ferrocen                                   |
| FWHM              | full width at half maximum                 |
| g                 | Gramm                                      |
| h                 | Höhe oder Stunde                           |
| HMBC              | Heteronuclear Multiple Bond Correlation    |
| HMDS              | Hexamethyldisilazid                        |
| HMQC              | Heteronuclear Multiple Quantum Correlation |
| HOMO              | highest occupied molecular orbital         |
| Hz                | Hertz                                      |
| <i>iso</i> -Pr    | <i>iso</i> -Propyl                         |
| IR                | Infrarot                                   |
| K                 | Kelvin                                     |
| KHMDS             | Kaliumhexamethyldisilazid                  |
| L                 | Ligand                                     |
| LDA               | Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamide         |
| LUMO              | lowest unoccupied molecular orbital        |

### 13 Abkürzungsverzeichnis

---

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| m                                 | Medium or Multiplett   |
| M                                 | Metal oder molare Masse in g/mol                                 |
| m/z                               | Masse zu Ladungsverhältnis                                       |
| Me                                | Methyl   |
| MeOTf                             | Methyltrifluormethylsulfonat                                     |
| mg                                | Milligramm   |
| min                               | Minuten  |
| mL                                | Milliliter   |
| mmol                              | Millimol   |
| MS                                | Massenspektrometrie  |
| NBO                               | natural bond orbital   |
| <i>n</i> -Bu                      | <i>n</i> -butyl  |
| <i>n</i> -BuLi                    | <i>n</i> -Butyllithium   |
| NEt <sub>3</sub>                  | Triethylamin   |
| NHC                               | N-heterozyklisches Carben  |
| NICS                              | Nucleus independent chemical shift                               |
| <sup>n</sup> J <sub>X,Y</sub>     | Kopplungskonstante (zwischen den Elementen X,Y über n Bindungen) |
| nm                                | Nanometer  |
| NMR                               | nuclear magnetic resonance                                       |
| ∅                                 | Durchmesser  |
| P(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | Tris(N,N-diethylamino)phosphine                                  |
| P(OEt) <sub>3</sub>               | Triethylphosphit   |
| P(OMe) <sub>3</sub>               | Trimethylphosphit  |
| PE                                | Petroleumether (40/60)   |

|                    |   |
|--------------------|---|
| Ph                 | Phenyl (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) |
| PPh <sub>3</sub>   | Triphenylphosphin                       |
| ppm                | parts per million                       |
| q                  | quartet                                 |
| quin               | quintet                                 |
| R, R', R''         | organischer Substituent                 |
| r.t.               | Raumtemperatur                          |
| s                  | singlet                                 |
| T                  | Temperature                             |
| <i>tert</i>        | tertiär                                 |
| TfOH               | Trifluoromethanesulfonsäure             |
| THF                | Tetrahydrofuran                         |
| THF-d <sub>8</sub> | deutertes Tetrahydrofuran               |
| TMEDA              | Tetramethylethylendiamin                |
| TMS                | Trimethylsilyl                          |
| TMTSF              | Tetramethyltetraselenafulvalen          |
| ÜZ                 | Übergangszustand                        |
| vs                 | very strong                             |
| VT-NMR             | Variable Temperature NMR                |
| w                  | weak                                    |
| X                  | Halogen oder Abgangsgruppe              |
| δ                  | chemische Verschiebung                  |
| Δδ                 | Differenz der chemischen Verschiebung   |