

# **Über den Einfluss elektronenziehender Substituenten auf die Chemie des Phosphors**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Waldemar Wiebe  
aus Omsk

Köln 2007

Berichtersteller:

PD Dr. B. Hoge  
Prof. Dr. A. Klein

Tag der mündlichen Prüfung:

7.02.2008

# Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv.-Doz. Dr. Berthold Hoge betreut worden.

Köln, Dezember 2007

Waldemar Wiebe

## Teilpublikationen:

B. Hoge, S. Neufeind, S. Hettel, W. Wiebe, C. Thösen, *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005) 2382.

W. Tyrra, S. Aboukacem, B. Hoge, W. Wiebe, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.*, 127 (2006) 213.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2004 bis Oktober 2007 am Lehrstuhl II des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Berthold Hoge für interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung und seine stete Hilfsbereitschaft.

Bei Prof. Dr. D. Naumann möchte ich mich für die großzügige Unterstützung und Förderung vielmals bedanken.

Herrn Dr. W. Tyrra danke ich für die Anregungen und Tipps, sowie „express“ Durchsicht.

Herrn Dr. H. Scherer sei für die Hilfestellung in Fragen der NMR-Spektroskopie gedankt.

Frau Dr. Andrea Schuy danke ich für die hilfreiche Erstdurchsicht und Schreibtipps.

Frau Dipl.-Chem. Julia Bader danke ich für die finale Durchsicht und Anregungen zur Anpassung an die neue deutsche Rechtschreibung.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie, die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

**für Anja**

## Kurzzusammenfassung

Durch Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan,  $P(\text{SiMe}_3)_3$ , mit überschüssigem Pentafluorpyridin,  $\text{C}_5\text{NF}_5$ , bzw. 2-Chlor-*s*-triazin-Derivaten ( $\text{ClC}_3\text{N}_3\text{R}'_2$  mit  $\text{R}' = \text{OMe}$  (**a**),  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$  (**b**), *i*-Pr (**c**), Ph (**d**)), gelingt die Darstellung der entsprechenden tertiären Phosphane,  $\text{R}_3\text{P}$  mit  $\text{R} = \text{C}_5\text{NF}_4$ , bzw.  $\text{C}_3\text{N}_3\text{R}'_2$  (**XVa-d**).

Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten 2,3,5,6-Tetrafluorpyridyllithium mit  $\text{Cl}_2\text{PNEt}_2$  wurde das Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan (**I**),  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$ , dargestellt. (**I**) erweist sich als ein brauchbares Synthon zur Synthese weiterer  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}$ -Verbindungen. Durch salzsaure Hydrolyse von (**I**) wird Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (**VII**),  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ , erhalten. In Lösung liegt (**VII**) im Gleichgewicht mit der tautomeren Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinigen Säure (**XII**),  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{POH}$ , vor. Die Lage des Tautomerengleichgewichts wird maßgeblich von der Natur des Lösemittels bestimmt. Das Phosphanoxid (**VII**) ist empfindlich gegenüber Stickstoff-Basen und disproportioniert z. B. in Acetonitril-Lösung zum sekundären Phosphan (**VIII**),  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}$ , und Phosphinsäure (**IX**),  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PO}_2\text{H}$ . Diese Disproportionierungsprodukte wurden isoliert und vollständig, auch strukturell, charakterisiert.

Die Hydrolyseempfindlichkeit der Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XVa-c**) wurde eingehend untersucht: im Sauren hydrolysiert (**XVc**) zum kationischen 1,4,2-Diazaphosphol-Derivat (**XVII**); durch die alkalische Hydrolyse gelingt die erstmalige Synthese von Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivaten (**XVIa,c**),  $(\text{C}_3\text{N}_3\text{R}'_2)_2\text{PH}$ . Im Festkörper liegen die Derivate (**XVIa**) und (**XVIc**) in der ungewöhnlichen NH-Konstitution vor, in der das Wasserstoffatom nicht am Phosphoratom, sondern zwischen zwei Stickstoffatomen der beiden *s*-Triazinyl-Substituenten verbrückend gebunden vorliegt. In Lösung wird für die Derivate (**XVIb-d**) das Vorliegen eines solvensabhängigen Gleichgewichts zwischen PH- und NH-Tautomeren beobachtet. Im Falle von (**XVIc**) konnte erstmals die Enthalpiedifferenz zwischen PH- und NH-Tautomer experimentell bestimmt werden. In Toluol-Lösung ist das NH-Tautomer um -24 kJ/mol gegenüber dem PH-Tautomer stabilisiert. Quantenmechanische Rechnungen auf DFT-Niveau (B3PW91/6-311G(d,p)) bestätigen dieses Ergebnis und führen zu einem Enthalpieunterschied von -15 kJ/mol für die isolierten Moleküle in der Gasphase.

Das sekundäre Phosphan (**XVIc**) erweist sich als eine ausgezeichnete Ausgangsverbindung für die Synthese weiterer Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate: durch die Umsetzung mit  $\text{C}_5\text{NF}_5$  und  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Anwesenheit von Hexamethyldisilazan und katalytischen Mengen CsF wird das gemischt substituierte Tetrafluorpyridyl-Derivat (**XXIIc**),  $(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2$ , und das Tetraphosphan (**XXIII**),  $[\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2\text{PC}_6\text{F}_4]_3\text{P}$ , dargestellt. Umsetzungen mit *n*-BuLi führen zum entsprechenden Bis(*s*-triazinyl)phosphanid-Salz (**XVIIIc**),  $[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{PLi}$ . Die weitergehende Oxidation mit Hexachlorethan erlaubt schließlich die erstmalige Darstellung eines Tetrakis(*s*-triazinyl)diphosphan-Derivates (**XXIc**),  $[\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2\text{P}]_2$ .

## Abstract

The treatment of tris(trimethylsilyl)phosphane,  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ , with an excess of pentafluoropyridine,  $\text{C}_5\text{NF}_5$ , or 2-chloro-*s*-triazine derivatives,  $\text{ClC}_3\text{N}_3\text{R}'_2$  (with  $\text{R}' = \text{OMe}$  (**a**),  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$  (**b**), *i*-Pr (**c**), Ph (**d**)), allows the synthesis of the corresponding tertiary phosphanes,  $\text{R}_3\text{P}$  with  $\text{R} = p\text{-C}_5\text{NF}_4$ , or  $\text{C}_3\text{N}_3\text{R}'_2$  (**XVa-d**).

Bis(*p*-tetrafluoropyridyl)diethylaminophosphane (**I**),  $(p\text{-C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$ , is obtained by the reaction of two equivalents of *p*-tetrafluoropyridyl lithium and  $\text{Cl}_2\text{PNEt}_2$ . (**I**) represents an excellent synthon for the synthesis of further  $(p\text{-C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}$  derivatives. Hydrolysis of (**I**) with hydrochloric acid leads to the formation of bis(*p*-tetrafluoropyridyl)phosphane oxide (**VII**),  $(p\text{-C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ . In solution, (**VII**) exhibits a solvent dependent equilibrium with the tautomeric bis(*p*-tetrafluoropyridyl)phosphinous acid (**XII**),  $(p\text{-C}_5\text{NF}_4)_2\text{POH}$ . The tautomeric equilibrium ratio is mainly influenced by the nature of the chosen solvent. The phosphane oxide (**VII**) disproportionates in the presence of amines into the secondary phosphane (**VIII**),  $(p\text{-C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}$ , and the corresponding phosphinic acid (**IX**),  $(p\text{-C}_5\text{NF}_4)_2\text{PO}_2\text{H}$ . Both compounds have been isolated and fully characterized.

The hydrolysis of the tris(*s*-triazinyl)phosphane derivatives (**XVa-c**) has been studied: (**XVc**) hydrolyses under acidic conditions to a cationic 1,4,2-diazaphosphol derivative (**XVII**); hydrolysis in basic media leads to the formation of bis(*s*-triazinyl)phosphane derivatives (**XVIa,c**),  $(\text{C}_3\text{N}_3\text{R}'_2)_2\text{PH}$ . In the solid state, derivatives (**XVIa**) and (**XVIc**) show an unusual NH constitution where the hydrogen atom is bridging two nitrogen atoms of the two *s*-triazinyl substituents. Compounds (**XVIb-d**) exhibit in solution a solvent dependent equilibrium between the PH and NH isomers. The stabilization of the NH tautomer by  $-24 \text{ kJ mol}^{-1}$  with respect to the PH tautomer has been determined for (**XVIc**) by temperature dependent NMR spectroscopic investigations in toluene solution. This result is in principle supported by quantum chemical calculations at B3PW91/6-311G(d,p) level showing an enthalpy difference of  $-15 \text{ kJ mol}^{-1}$  for the isolated molecules in the gas phase.

The secondary phosphane (**XVIc**) represents an excellent starting material for the synthesis of further bis(*s*-triazinyl)phosphane derivatives. The reaction with  $\text{C}_5\text{NF}_5$  and  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in the presence of hexamethyldisilazane and catalytical amounts of CsF leads to the successful synthesis of the mixed substituted *p*-tetrafluoropyridyl derivative (**XXIIc**),  $(p\text{-C}_5\text{NF}_4)\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2$ , and the tetraphosphane derivative (**XXIII**),  $[\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2\text{PC}_6\text{F}_4]_3\text{P}$ . Reactions with *n*-BuLi yield in the formation of the corresponding lithium salt (**XVIIIc**),  $[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{PLi}$ . Finally the oxidation of the phosphanide salt (**XVIIIc**) with hexachloroethane allows the synthesis of the first example of a tetrakis(*s*-triazinyl)diphosphane derivative (**XXIc**),  $[\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2\text{P}]_2$ .

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	IV
1 Einleitung und Aufgabenstellung .....	1
2 Diskussion der Ergebnisse .....	8
2.1 <i>p</i> -Tetrafluorpyridyl-Phosphane .....	8
2.1.1 Darstellung von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan.....	10
2.1.2 Alkalische Hydrolyse von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan .....	13
2.1.3 Optimierte Synthese von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan...	16
2.1.4 Orientierende Versuche zur Reaktivität von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan .....	18
2.1.5 Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid.....	25
2.1.6 Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinsäure und Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan .....	34
2.1.7 Zusammenfassende <sup>31</sup> P- und <sup>19</sup> F-NMR-spektroskopische Daten der hergestellten <i>p</i> -Tetrafluorpyridyl-Phosphor-Verbindungen.....	40
2.2 <i>s</i> -Triazinyl-Phosphane.....	41
2.2.1 Synthese von in 4,6-Position disubstituierten 2-Chlor- <i>s</i> -triazin-Derivaten .....	43
2.2.2 Darstellung von Tris( <i>s</i> -triazinyl)phosphanen.....	45
2.2.3 Saure Hydrolyse von Tris(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphan .....	51
2.2.4 Basische Hydrolyse von Tris( <i>s</i> -triazinyl)phosphanen.....	57
2.2.5 Darstellung von Bis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphan (XVIc) und Untersuchungen zum tautomeren Phosphaalken-Derivat.....	65
2.2.6 Orientierende Versuche zur Reaktivität von Bis( <i>s</i> -triazinyl)phosphanen.....	74
2.2.7 Darstellung von Tetrakis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)diphosphan (XXIc)..	80
2.2.8 Darstellung von Bis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)tetrafluorpyridin-4-ylphosphan (XXIIc) und Untersuchungen zur alkalischen Hydrolyse.....	84
2.2.9 Darstellung von Tris[ <i>p</i> -{bis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphanyl}tetrafluorphenyl]phosphan (XXIII).....	87
3 Ausgangsverbindungen .....	89
3.1 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin [38] .....	90
3.2 Darstellung von Tris(trimethylsilyl)phosphan [81].....	90



3.3	Herstellung von Natriumbis(trimethylsilyl)phosphanid [65].....	91
3.4	Darstellung von 2-Chlor-4,6-dimethoxy- <i>s</i> -triazin [63].....	92
3.5	Darstellung von 2-Chlor-4,6-diphenyl- <i>s</i> -triazin [63].....	93
3.6	Tris(pentafluorphenyl)phosphan [82] .....	94
3.7	Dichlordiethylaminophosphan [83].....	95
4	Analysen- und Messmethoden .....	96
4.1	NMR-Spektroskopie.....	96
4.2	Elementaranalyse .....	97
4.3	Schmelzpunkte .....	97
4.4	Massenspektrometrie.....	97
4.5	Infrarot- und Ramanspektrometrie .....	97
4.6	Röntgenstrukturanalyse .....	98
5	Experimenteller Teil.....	102
5.1	Darstellung von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan.....	102
5.2	Alkalische Hydrolyse von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan .....	103
5.3	Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan (I).....	105
5.4	Umsetzung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan (I) mit Methansulfonsäureanhydrid .....	107
5.5	Umsetzung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan (IIa) mit Trifluoressigsäureanhydrid.....	108
5.6	Herstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (VI) .....	110
5.7	Hydrolyse von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (VI) zur Tetrafluorpyridin-4-ylphosphinsäure (XI) .....	111
5.8	Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (VII) .....	112
5.9	Temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen zum tautomeren Gleichgewicht von (VII) und (XII) .....	114
5.10	Herstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (VI) aus Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (VII) .....	118
5.11	Herstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (VII) durch Hydrolyse von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (VI) .....	119
5.12	Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan (VIII) und Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinsäure (IX) über die Disproportionierung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (VII) .....	120
5.13	Darstellung von 2-Chlor-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)- <i>s</i> -triazin.....	122

5.14	Darstellung von 2-Chlor-4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin als Gemisch mit 2,4,6-Triisopropyl- <i>s</i> -triazin .....	124
5.15	Darstellung von Tris(4,6-dimethoxy- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphan (XVa) .....	125
5.16	Darstellung von Tris[4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)- <i>s</i> -triazin-2-yl]phosphan (XVb) .....	127
5.17	Darstellung von Tris(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphan (XVc) .....	128
5.18	Darstellung von Tris(4,6-diphenyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphan (XVd) .....	130
5.19	Darstellung von 3-Isobutyramidyl-5-isopropyl-1,4- <i>H,H</i> -diazaphospholiumchlorid (XVII)Cl .....	132
5.20	Darstellung von 3-Isobutyramidyl-5-isopropyl-1,4- <i>H,H</i> -diazaphospholium-2,2,2-trifluoracetat (XVII)CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> .....	134
5.21	Darstellung von 3-Isobutyramidyl-5-isopropyl-1,4- <i>H,H</i> -diazaphospholium-tetraphenylborat (XVII)BPh <sub>4</sub> .....	135
5.22	Alkalische Hydrolyse von Tris(4,6-dimethoxy- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphan (XVa) .....	137
5.23	Alkalische Hydrolyse von Tris[4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)- <i>s</i> -triazin-2-yl]phosphan (XVb) .....	138
5.24	Darstellung von Bis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphan (XVIc) .....	139
5.25	Temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchung zum tautomeren Gleichgewicht von (XVI-NH) und (XVI-PH) .....	142
5.26	Herstellung von Tris(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphanoxid .....	142
5.27	Herstellung von Bis[4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)- <i>s</i> -triazin-2-yl]phosphinsäure (XXb) .....	144
5.28	Herstellung von Bis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphinsäure (XXc) .....	145
5.29	Darstellung von Tetrakis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)diphosphan (XXIc) .....	146
5.30	Darstellung von Bis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)tetrafluorpyridin-4-ylphosphan (XXIIc) .....	148
5.31	Darstellung von Tris[ <i>p</i> -{bis(4,6-diisopropyl- <i>s</i> -triazin-2-yl)phosphanyl}tetrafluorphenylen]phosphan (XXIII) .....	150
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	152
	Literaturverzeichnis .....	160

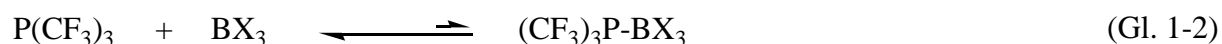
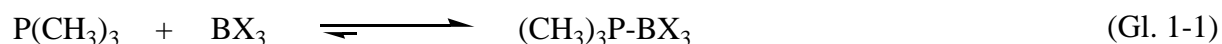
## Abkürzungsverzeichnis

<u>Restgruppen und Substanzen:</u>		Refl.	Rückfluss
R	organischer Rest	RT	Raumtemperatur
Ar	Aryl	eq.	Äquivalent
Et	Ethyl	h	Stunden
Hal	Halogen	min	Minuten
Me	Methyl		
Ph	Phenyl		
Tol	Tolyl		
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl	<u>NMR-Spektroskopie:</u>	
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl	s	Singulett
DMA	Dimethylacetamid	d	Dublett
DME	1,2-Dimethoxyethan	t	Triplett
DMF	Dimethylformamid	q	Quartett
Py	Pyridin	quin	Quintett
THF	Tetrahydrofuran	sept	Septett
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether	tridec	Tridezett
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium	m	Multiplett
bth	Benzothiazol-2-yl	NOE	Nuclear Overhauser Effect
		COSY	Correlation Spectroscopy
		EXSY	Exchange Spectroscopy
		HMBC	Heteronuclear Multiple
			Bond Coherence
<u>Allgemein:</u>		NOESY	Nuclear Overhauser Effect
<i>o</i>	ortho		Spectroscopy
<i>m</i>	meta		
<i>p</i>	para		
<i>s</i>	symmetrisch		
E	Orbitalenergie		
LUMO	lowest occupied molecular orbital		
HOMO	highest occupied molecular orbital		
EA <sub>v</sub>	vertikale Elektronenaffinität $\approx - E(\text{LUMO})$		
IP <sub>v</sub>	vertikales Ionisierungspotential $\approx - E(\text{HOMO})$		

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Das faszinierende Gebiet der phosphororganischen Chemie ist sehr ausgedehnt und vielfältig. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der phosphororganischen Verbindungen werden stark durch den elektronischen Charakter der Organylsubstituenten am Phosphoratom beeinflusst. Allgemein lässt sich das Themengebiet in Verbindungen mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Substituenten aufteilen. Der generelle Einfluss elektronenziehender Substituenten auf die Chemie des Phosphors wurde bislang jedoch nur an ausgewählten Beispielen untersucht:

Die Trifluormethyl-Gruppe ist ein gutes Beispiel für Substituenten mit stark elektronenziehendem Charakter. Die Gruppenelektro negativität der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist mit der des Chloratoms vergleichbar [1, 2]. Wird die  $\text{CF}_3$ -Gruppe an ein Phosphoratom gebunden, so wird die Elektronendichte am P-Atom verringert, was zu einer verminderten Lewis-Basizität der Phosphorverbindung führt [3]. Bei zunehmender Anzahl von  $\text{CF}_3$ -Gruppen in Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Me}_n\text{P}(\text{CF}_3)_{3-n}$  ( $n = 0-3$ ), wird die Tendenz zur Ausbildung von Säure-Base-Addukten mit Boranen,  $\text{BX}_3$  ( $X = \text{H}, \text{Me}, \text{Hal}$ ), herabgesetzt. So zeigt das Tris(trifluormethyl)phosphan keine detektierbaren Wechselwirkungen mit  $\text{BX}_3$ -Derivaten [3].



Allgemein kann beim Austausch von Organyl-Substituenten in Pnictid-Verbindungen durch Perfluoralkylsubstituenten ein Perfluoralkylsubstituenten-Effekt festgestellt werden [4], welcher sich in der annähernd parallelen Absenkung der Grenzmolekülorbitale im Vergleich mit den nicht fluorierten Derivaten äußert (Abb. 1-1).

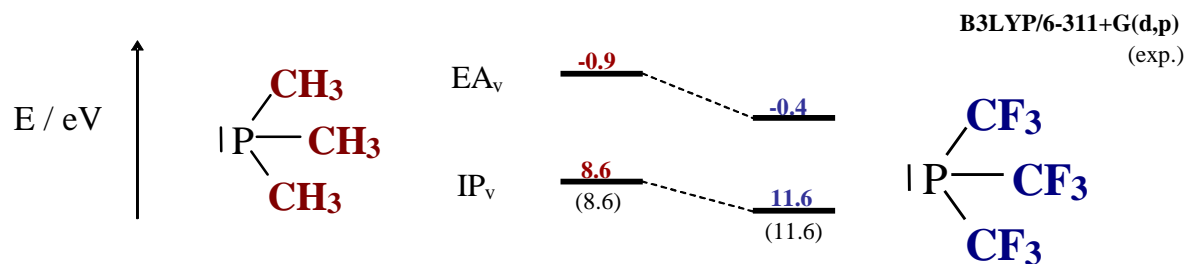
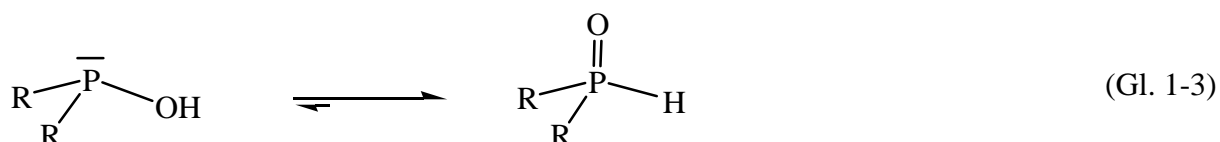
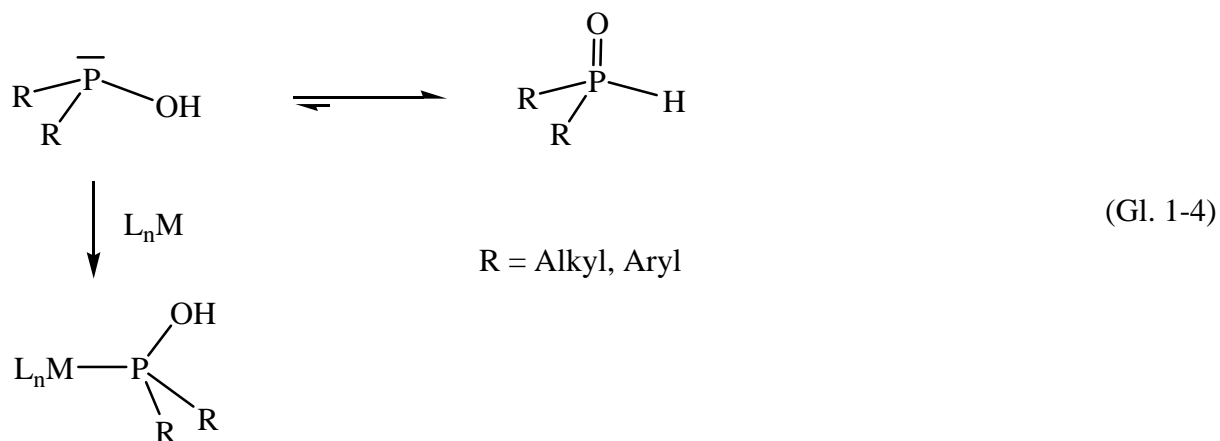


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Grenzorbitalenergien von Trimethyl- und Tris(trifluormethyl)phosphan ( $EA_v \approx -E(\text{LUMO})$ ;  $IP_v \approx -E(\text{HOMO})$ ).

Die Einführung elektronenziehender Substituenten in Phosphorverbindungen kann außerdem zur Ausbildung ungewöhnlicher Verbindungen führen: Diorganylphosphinige Säuren der Zusammensetzung  $R_2\text{POH}$  bevorzugen im Allgemeinen die Form tautomerer Phosphanoxide [5].



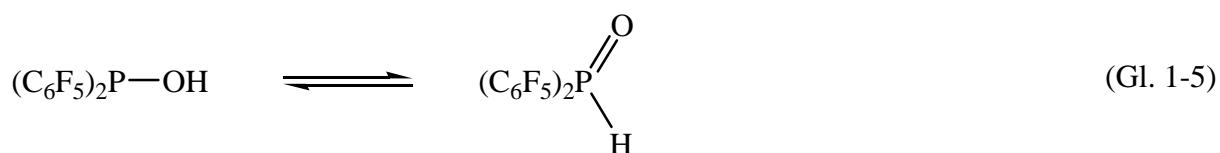
Zwischen den Tautomeren (Gl. 1-3) wird ein Gleichgewicht postuliert. Die Säuren, welche in Lösung in der Regel nicht zu detektieren sind, können durch Koordination an geeignete Übergangsmetalle als Phosphinigsäure-Komplexe, wie es beispielsweise von J. Chatt und B. T. Heaton gezeigt werden konnte, stabilisiert bzw. abgefangen werden [6].



Im Falle von sekundären Phosphanoxiden mit elektronenschiebenden Substituenten (R) gelingt es, die entsprechenden Phosphinigen Säuren durch Koordination an die Lewis-Säure  $\text{BH}_3$  zu stabilisieren bzw. abzufangen [7].

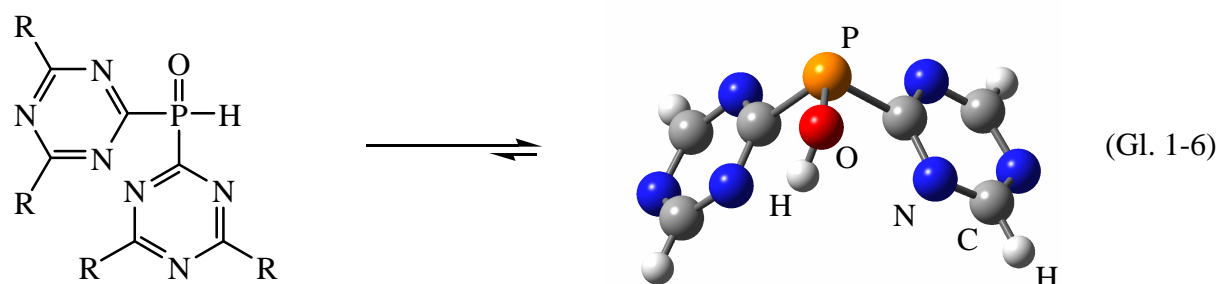
Die Bevorzugung der Säure- bzw. der Oxidstruktur in komplexfreien Verbindungen wird hauptsächlich durch die elektronischen Eigenschaften der Organyl-Substituenten am P-Atom beeinflusst. Quantenmechanischen Rechnungen zufolge wird beim Verwenden stark elektronenziehender Gruppen aufgrund der verringerten Basizität des Phosphoratoms das Phosphinigsäure-Tautomer stabilisiert. So erweist sich die Bis(trifluormethyl)phosphinige Säure [8],  $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$ , um 14 kJ/mol günstiger als das entsprechende Phosphanoxid-Tautomer [9]. Die Bis(trifluormethyl)phosphinige Säure repräsentiert bis heute die einzige bekannte - gegenüber dem tautomeren Phosphanoxid - stabile Phosphinige Säure.

Werden anstelle der  $\text{CF}_3$ -Gruppen weniger stark elektronenziehende Substituenten wie  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen verwendet, so kann in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den entsprechenden tautomeren Formen beobachtet werden [10, 11].



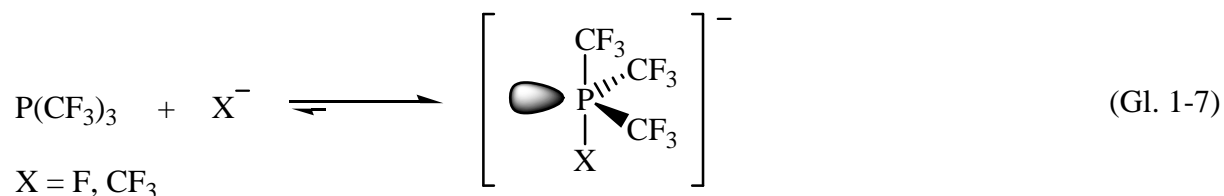
Diese experimentellen Befunde werden insofern durch quantenmechanische Rechnungen gestützt, als dass die beiden tautomeren Formen praktisch auf gleichem energetischen Niveau liegen. Das Säure-Tautomer ist auf B3LYP/6-311G(2d,p)-Level lediglich um 1,7 kJ/mol energetisch günstiger als das Oxid-Tautomer.

Quantenmechanische Rechnungen legen nahe, dass der elektronenziehende Charakter von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin-4-yl- und *s*-Triazin-2-yl-Substituenten den der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe übersteigt [12]. Diesen Überlegungen folgend sollten diese Substituenten zu einer weiteren Stabilisierung des Phosphinigsäure-Tautomers beitragen [11]. DFT-Rechnungen zufolge ist die Bis(2,3,5,6-tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinige Säure  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{POH}$  um 10,5 kJ/mol günstiger als das entsprechende Phosphanoxid. Die Bis(*s*-triazin-2-yl)phosphinige Säure erfährt aufgrund des stärkeren Elektronenzuges der *s*-Triazinyl-Gruppe eine weitergehende Stabilisierung um 22 kJ/mol gegenüber dem tautomeren Phosphanoxid.



R = H; Alkyl; Aryl; O-Alkyl

Neben einer Minderung der Basizität von Phosphanen hat die Einführung elektronenziehender Substituenten auch eine Erhöhung der Lewis-Acidität bzw. Absenkung der LUMO-Energie zur Folge. Dadurch zeigen solche Phosphane bereitwillig Additionsreaktionen mit Nucleophilen unter Bildung stabiler Phosphoranide [13, 14].



Die geringere  $\sigma$ -Basizität, bedingt durch das abgesenkte HOMO, und die hohe  $\pi$ -Acidität, aufgrund des abgesenkten LUMOs, von Phosphan-Derivaten mit elektronenziehenden Substituenten wirkt sich auch auf ihre Koordinationseigenschaften aus. So zeigen die stärker  $\pi$ -aciden  $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen des unsymmetrisch substituierten Diphosphan-Liganden  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$  einen deutlich kürzeren Metall-Phosphor-Abstand (siehe Abb. 1-2) [15] als die  $\text{PPh}_2$ -Gruppen. Gleichzeitig wird ein geringerer Metall-Halogen-Abstand zum *trans*-Halogen-Atom bezüglich der  $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Einheit beobachtet. Dass diese besonderen Bindungsverhältnisse eher auf elektronische als auf sterische Effekte zurückzuführen sind, ergibt sich aus dem Vergleich der Tolman-Winkel für  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$  und  $\text{Ph}_2\text{PH}$ , die mit 120 bzw. 131° nahezu vergleichbare Werte aufweisen [16, 17].

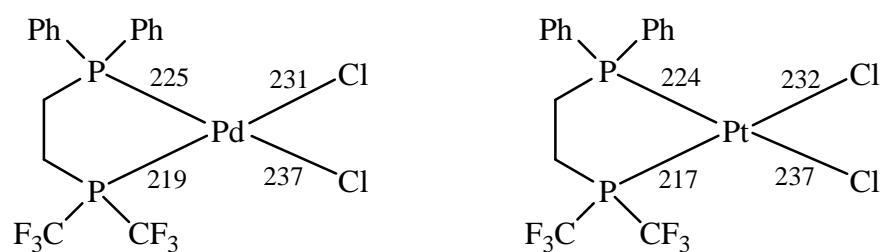


Abbildung 1-2: Bindungslängen (pm) in Komplexen  $[\text{M}(\text{Cl})_2\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ).

Die CO-Valenzschwingungsbande von gemischten Carbonyl-Phosphan-Komplexen kann als ein qualitatives Maß zur Abschätzung der elektronischen Eigenschaften von Phosphanliganden herangezogen werden [18, 19]. Wird ein  $\pi$ -acider Phosphanligand an ein Metallzentrum gebunden, so wird die Elektronendichte am Metallatom verringert. Diese ligandinduzierte Aciditätserhöhung spiegelt sich in der Erhöhung der CO-Schwingungsfrequenz im Komplex wider. Folgerichtig lässt sich eine zunehmende  $\pi$ -Acidität

bzw. abnehmende  $\sigma$ -Basizität von Phosphanen,  $\text{PR}_3$ , mit Substituenten R entsprechend der Reihe:  $\text{OMe} < \text{OPh} < \text{C}_6\text{F}_5 < p\text{-C}_5\text{NF}_4 < \text{CF}_3$  ableiten [19].

Phosphane mit elektronenziehenden Substituenten sind von großem Interesse nicht nur für Grundlagen-, sondern auch für Materialforschung. Durch die Verwendung von Substituenten mit elektronenziehendem Charakter werden die Grenzorbitale der phosphororganischen Verbindungen abgesenkt [20], wodurch die elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften von Halbleitermaterialien stark beeinflusst werden.

Allgemein lassen sich leitende Materialien entsprechend ihrem Vermögen, Elektronen oder „Elektronenlöcher“ zu transportieren, in n- bzw. p-Leiter (Halbleiter) einteilen. Suzuki et al. demonstrierten kürzlich die Möglichkeit der Überführung des effizient p-leitenden Pentacens in ein n-leitendes Perfluorpentacen (Abb. 1-3) [21]. Durch Fluorierung bzw. Einführung elektronenziehender Substituenten, wie z.B. Fluoralkylsubstituenten, ist es in der Regel möglich, die n-leitenden Eigenschaften von organischen, halbleitenden Materialien zu verbessern.

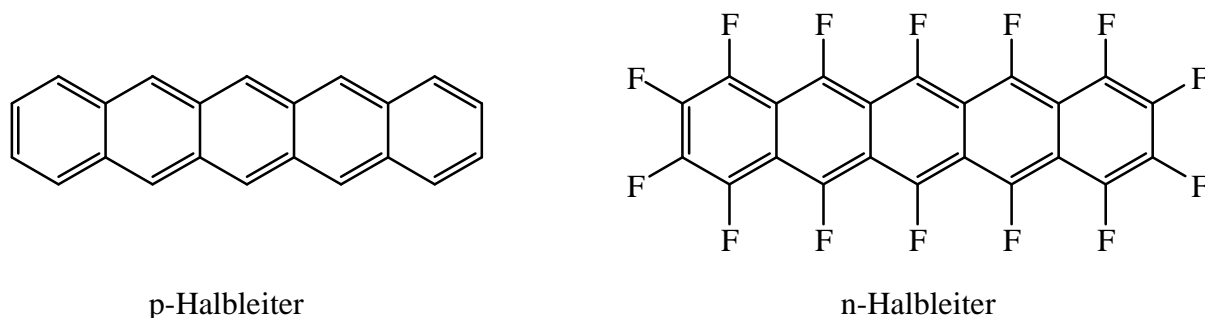


Abbildung 1-3: Pentacen und Perfluorpentacen.

In der Vergangenheit haben sich Arylamine, wie NPB und MTDATA (Abb. 1-4), als organische p-leitende Systeme bewährt [22]. Arylphosphane,  $\text{PR}_3$ , weisen jedoch niedrigere LUMO-Energien als Arylamine,  $\text{NR}_3$ , auf. Die strukturelle Verwandtschaft von  $\text{PR}_3$ - mit  $\text{NR}_3$ -Verbindungen fordert somit die Untersuchung der phosphorhaltigen Homologen in Bezug auf deren Leitungseigenschaften.



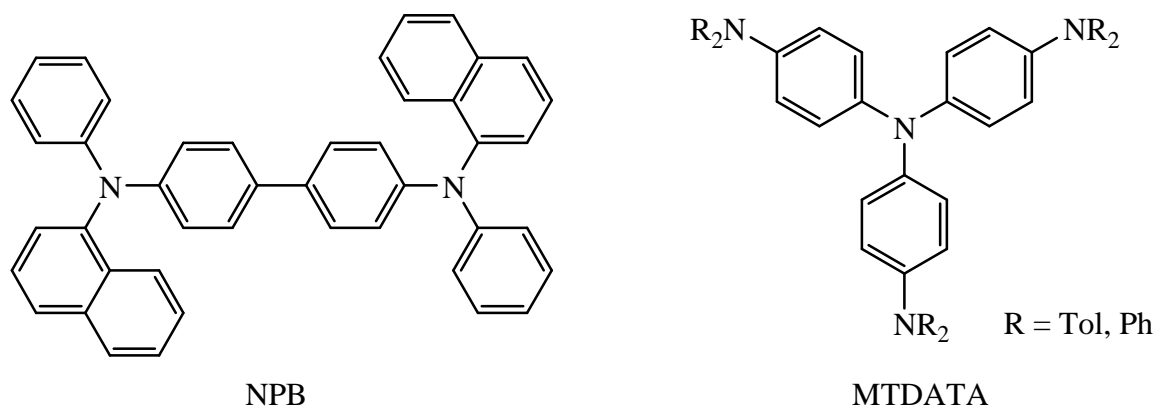


Abbildung 1-4: p-leitende Materialien: NPB und MTDATA [22].

Zur Untersuchung von Arylphosphanen bietet es sich an, diese Systeme zunächst theoretisch zu betrachten, um anschließend experimentell diese Ergebnisse zu verifizieren. Die Untersuchung dieser Systeme auf DFT-Niveau bedarf jedoch großer rechnerischer Kapazität, bzw. Zeitaufwandes. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten wird die Struktur von NPB und MTDATA auf ein Grundgerüst, wie z. B. auf N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-phenyldiamin, TPPD (vgl. Abb. 1-5), reduziert. Durch den N-P-Austausch und anschließende Perfluorierung von Aromaten wird das ursprüngliche Arylamin in das entsprechende Perfluorphenylenphosphan, PFPP (vgl. Abb. 1-5), überführt. Dadurch werden die Grenzorbitale (HOMO/LUMO) signifikant abgesenkt [20]. In Analogie zu den Ergebnissen von Suzuki et al. [21] könnte somit das PFPP verbesserte n-leitende Eigenschaften aufweisen.

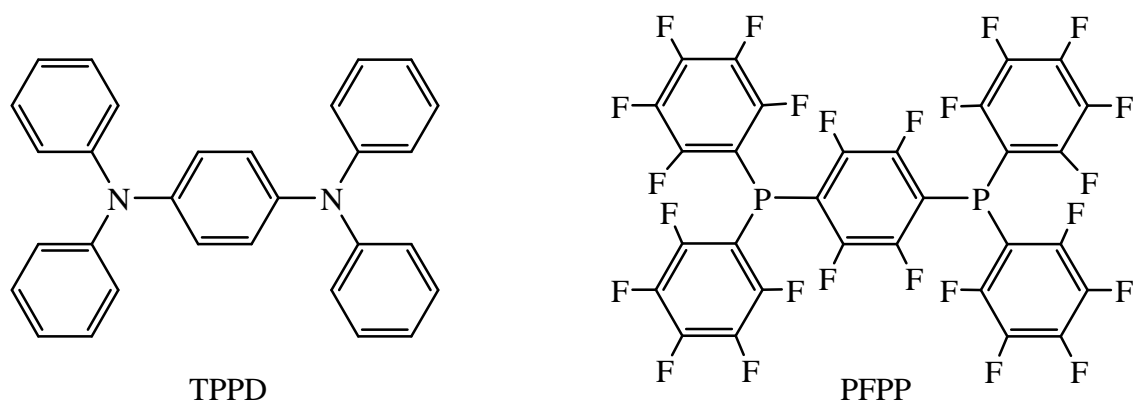


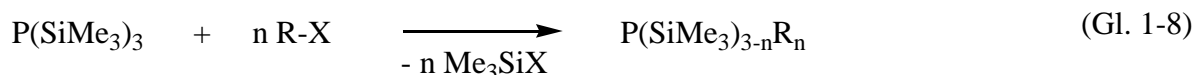
Abbildung 1-5: Arylamin und Perfluorphenylenphosphan, als Modellsysteme für p- und n-leitende Materialien.

Werden nun im betrachteten PFPP (Abb. 1-5) die terminalen Perfluorphenyl-Gruppen durch stärker elektronenziehende Substituenten, wie z. B. 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. in 4,6-Position verschiedenartig substituierte *s*-Triazin-2-yl-Gruppen, die im Folgenden als Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. *s*-Triazinyl-Gruppen bezeichnet werden, ausgetauscht, erfahren die entsprechenden Phosphane eine weitergehende Absenkung der Grenzorbitale [20], was entsprechend den oberen Ausführungen zur weiteren Verbesserung der n-leitenden Eigenschaften führen sollte.

Bis dato gibt es nur wenige Beispiele für Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. *s*-Triazinyl-Phosphorverbindungen, wie es in den folgenden Kapiteln 2.1 und 2.2 ausgeführt wird. Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher folgende Aspekte untersucht werden:

1. Entwicklung eines Synthesekonzeptes zur erstmaligen Darstellung funktioneller Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)- bzw. Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate;
2. Untersuchung des Einflusses elektronenziehender Substituenten auf die Stabilisierung des Phosphinigsäure-Tautomers;
3. Untersuchung der Möglichkeiten zur Herstellung neuartiger Polyphosphane im Hinblick auf die Synthese n-leitender Materialien.

Für die Realisierung dieser mittelfristigen Zielsetzung ist die Synthese funktioneller Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)- und Bis(*s*-triazinyl)phosphane notwendig. Aufgrund der vielseitigen Reaktivität von Silylphosphanen [23, 24, 25] wurde das Tris(trimethylsilyl)phosphan,  $P(\text{SiMe}_3)_3$ , als Ausgangspunkt der Untersuchungen gewählt:



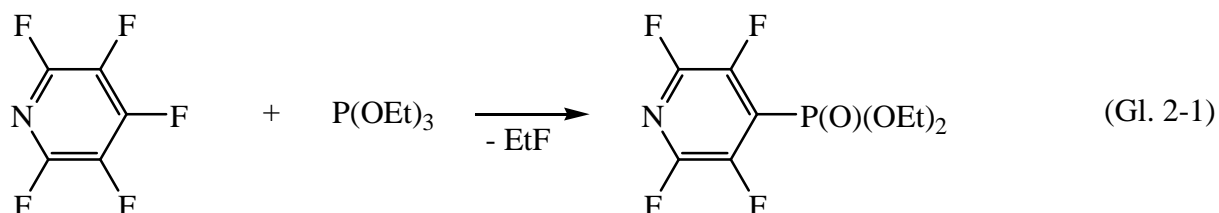
$$n = 1, 2, 3$$

$$\text{X} = \text{F, Cl} \quad \text{R} = \text{Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. } s\text{-Triazinyl-Gruppen}$$

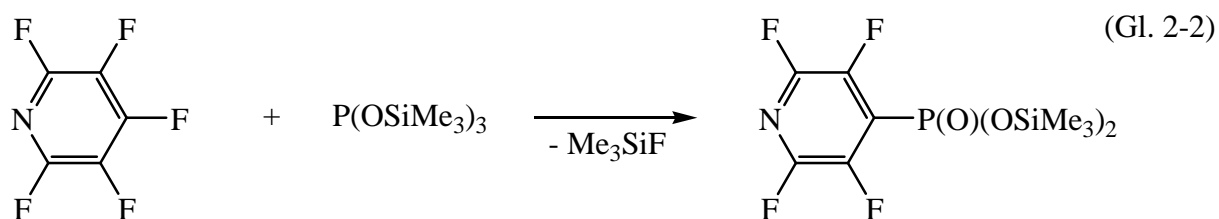
## 2 Diskussion der Ergebnisse

### 2.1 *p*-Tetrafluorpyridyl-Phosphane

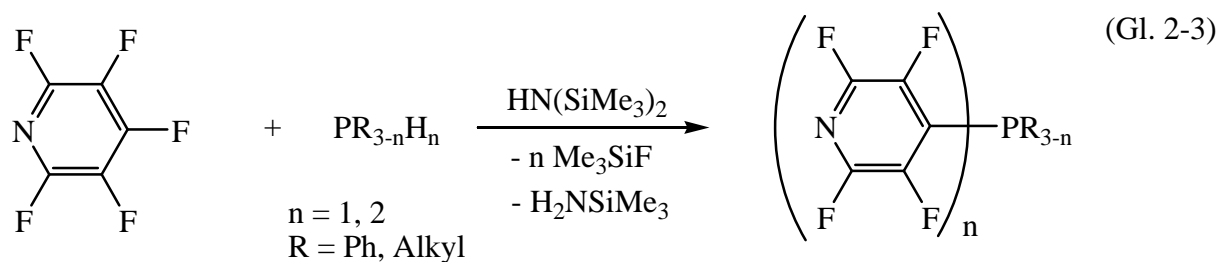
Obwohl das chemische Verhalten der Tetrafluorpyridin-4-yl-Gruppe in den 60er Jahren intensiv untersucht worden ist [26, 27], finden sich in der Literatur die ersten Perfluorpyridyl-Phosphor-Verbindungen erst zehn Jahre später [28, 29]. So zeigten Markovskii et al. [28], dass in einer Arbuzov-Reaktion von Pentafluorpyridin mit Triethylphosphit der Tetrafluorpyridin-4-ylphosphonsäurediethylester gebildet wird.



Die Umsetzung von Pentafluorpyridin mit dem Natrium-Salz des Diethylphosphits liefert das gleiche Produkt [30]. Die Ausbeuten dieser Synthesen betragen jedoch nach Aufarbeitung weniger als 53 % [29, 30]. Wird anstelle des Triethylphosphits das Tris(trimethylsilyl)phosphit verwendet, kann die Ausbeute bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen auf bis zu 70 % erhöht werden [31].

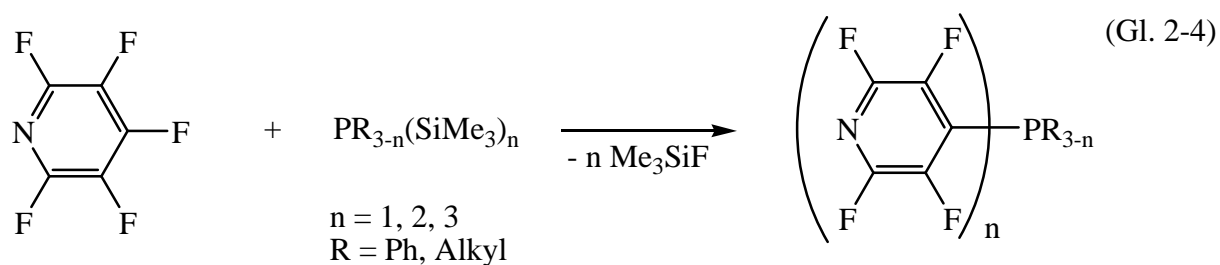


Einen alternativen Zugang zu Perfluoraryl-Phosphor-Verbindungen ermöglichen Silyl- und Stannyl-Reagenzien [25, 32]. Veits et al. [25] zeigten, dass primäre, sekundäre und tertiäre Phosphane (Gl. 2-3) und ihre Silylanaloga (Gl. 2-4) unter Bildung von mono-, di- und tri-substituierten Tetrafluorpyridin-4-ylphosphanen mit Perfluorpyridin reagieren.



Die Verwendung der organischen Base Hexamethyldisilazan,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ , zum Binden des bei der Reaktion gebildeten HF ist dabei besonders günstig: die entstehenden flüchtigen Substanzen lassen sich unter vermindertem Druck entfernen und das  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  zeigt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Reaktion mit Pentafluorpyridin.

Die von Veits et al. [25] beschriebenen Reaktionen von Pentafluorpyridin mit Trimethylsilylphosphan-Derivaten laufen unter milderen Bedingungen mit guten Ausbeuten ab. Dies lässt die Silylphosphate bei der Darstellung von Tetrafluorpyridin-4-yl-Phosphor-Derivaten im Vergleich mit Phosphanen und Phosphiden deutlich vorteilhafter erscheinen.



Die Bildung von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan bei der Umsetzung von Pentafluorpyridin mit Tris(trimethylsilyl)phosphan nach 2 Stunden in THF [25] wurde als Ausgangspunkt für die nachfolgenden Untersuchungen gewählt.

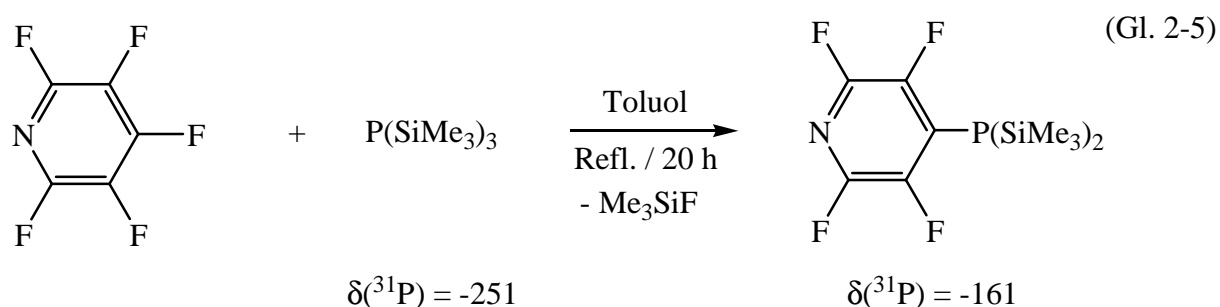
### 2.1.1 Darstellung von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan

Die Produktbildung der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Pentafluorpyridin weist eine starke Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels auf. Im wenig polaren Lösungsmittel Toluol erfolgt die Umsetzung wesentlich langsamer als in polaren Lösungsmitteln wie DME und THF. In Hexan wird NMR-spektroskopisch selbst nach zwei Tagen unter Rückfluss keine Umsetzung detektiert.

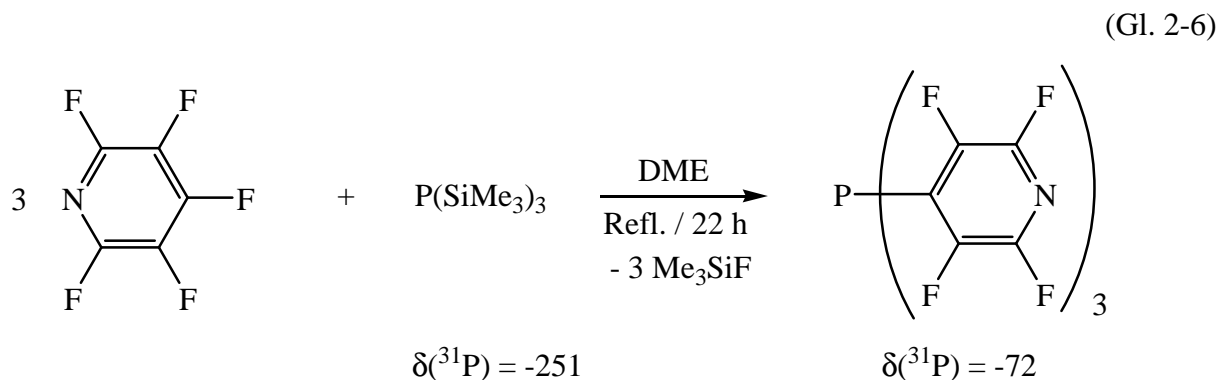
Wird Pentafluorpyridin mit Tris(trimethylsilyl)phosphan in Toluol unter Rückfluss erhitzt, so bildet sich nach ca. 20 Stunden, unabhängig von der Stöchiometrie, das Tetrafluorpyridin-4-ylbis(trimethylsilyl)phosphan. Diese Verbindung ist hydrolyseempfindlich und zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum folgende Resonanzen der Hydrolyseprodukte:

$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{PH}$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = -163,0$  (d);  $^1J(\text{P},\text{H}) = 214$  Hz;

$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{PH}_2$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = -168,9$  (t);  $^1J(\text{P},\text{H}) = 215$  Hz.



Wird die Reaktion in DME durchgeführt, so bildet sich über das Tetrafluorpyridin-4-ylbis(trimethylsilyl)phosphan das Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan, was sich  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen lässt. Die Bildung einer Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphor-Verbindung konnte bisher nicht beobachtet werden.



Das hellgelbe Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan,  $P(C_5NF_4)_3$ , wird quantitativ bei der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Pentafluorpyridin im Verhältnis 1:3 gebildet. Es ist gut löslich in THF, Aceton und DME; mäßig gut in  $Et_2O$  und unlöslich in Hexan.

$P(C_5NF_4)_3$  kristallisiert in farblosen Kristallen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  und ist isostrukturell zu  $As(C_5NF_4)_3$  [33]. In Abbildung 2-1 ist die molekulare Struktur von  $P(C_5NF_4)_3$  mit dem Nummerierungs-Schema gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

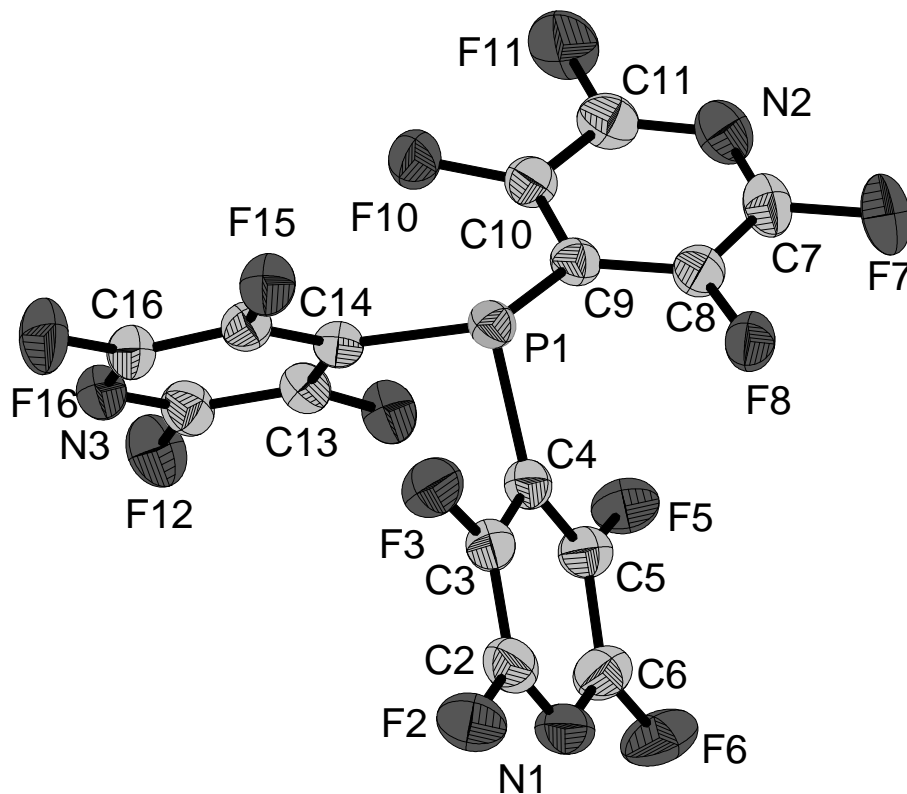


Abbildung 2-1: Molekulare Struktur von  $P(C_5NF_4)_3$  mit thermischen Auslenkungsparametern (50%) und Nummerierungs-Schema.

Tabelle 2-1: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für  $P(C_5NF_4)_3$ .

P1 C9	183,2(3)	C9 P1 C14	105,9(1)
P1 C14	184,9(3)	C9 P1 C4	105,0(1)
P1 C4	185,0(3)	C14 P1 C4	94,8(1)
C2 N1	130,7(5)	N1 C2 F2	117,0(3)
C2 F2	133,9(4)	N1 C2 C3	124,0(3)
C2 C3	137,6(4)	F2 C2 C3	119,1(3)
C3 F3	134,5(4)	F3 C3 C2	119,5(3)
C3 C4	138,3(4)	C2 C3 C4	120,4(3)
C4 C5	138,6(4)	C3 C4 C5	115,5(3)
C5 F5	133,8(4)	C3 C4 P1	114,3(2)
C5 C6	139,1(4)	C5 C4 P1	130,1(2)
C6 N1	131,4(5)	C4 C5 C6	119,5(3)
C6 F6	133,0(4)	N1 C6 F6	116,9(3)

Die Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich und sind vergleichbar mit der isolobalen Perfluorphenyl-Verbindung,  $P(C_6F_5)_3$  [34]. Die Winkelsumme von  $305,7^\circ$  am Phosphoratom beschreibt die zu erwartende pyramidale Umgebung des Phosphoratoms. Auffällig sind die unterschiedlichen C-P-C-Winkel. Zwei weisen einen Wert von ca.  $105^\circ$  auf, der dritte Wert ist mit  $94,8^\circ$  deutlich kleiner. Diese C-P-C-Winkel sind mit denen im analogen  $C_6F_5$ -Derivat vergleichbar. Alle Perfluorpyridyl-Gruppen sind planar und ihre Ebenen sind signifikant gegeneinander verdreht.

Die Moleküle bilden im Kristall aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen der Tetrafluorpyridyl-Gruppen unendliche Ketten aus (Abb. 2-2). Das Packungsmotiv wird geprägt durch die Ausbildung einer käfigartigen Struktur, deren Seiten aus Tetrafluorpyridyl-Ebenen (Aromaten mit N-Atomen N34, N14, N14''', N34''') zweier benachbarter Moleküle bestehen. Zwei gegenüber liegende Seiten des Käfigs werden von parallel ausgerichteten Tetrafluorpyridyl-Gruppen (N34 und N34''', Abb. 2-2) mit einem Abstand von 366 pm in einer *Face-to-Face*-Anordnung gebildet. Gleichzeitig sind diese Aromaten beinahe orthogonal zu den Aromaten N14 und N14''', welche die übrigen Seiten des Käfigs bilden, in einer *Face-to-Edge*-Anordnung ausgerichtet. Die Stickstoffatome der Tetrafluorpyridyl-Gruppen N34 und N34''' haben zum Mittelpunkt des Aromaten N14''' bzw. N14 einen Abstand von 320 pm. Die so gebildeten Käfige werden durch die *Face-to-Edge*-Koordination

der N24<sup>x</sup>-Pyridylringe mit N14<sup>y</sup>-Käfigseiten miteinander zu Ketten verknüpft. Der Abstand der Stickstoffatome zur Ebene des Aromaten beträgt 311 pm.

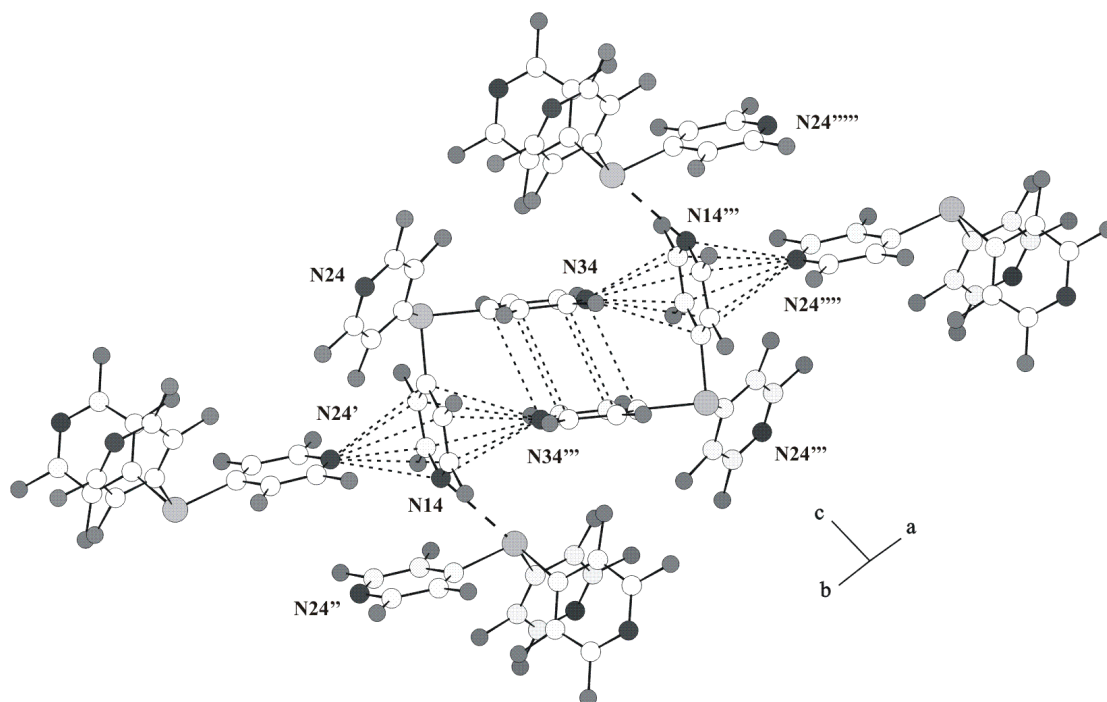
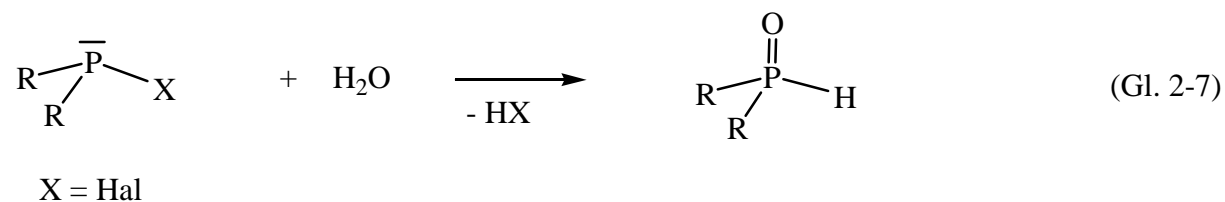


Abbildung 2-2: Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall von P(C<sub>5</sub>NF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

### 2.1.2 Alkalische Hydrolyse von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan

Zur Untersuchung des Einflusses der Tetrafluorpyridyl-Gruppe auf die Stabilisierung des Phosphinigsäure-Tautomers sollte zunächst eine Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphor-Verbindung der Zusammensetzung (C<sub>5</sub>NF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>POH synthetisiert werden. Eine allgemein gebräuchliche Methode zur Generierung solcher Verbindungen ist die Hydrolyse entsprechender Halogenphosphane [35].





Im Falle von Tetrafluorpyridyl-Derivaten waren Halogenverbindungen und ähnliche funktionelle Ausgangsverbindungen für die Synthese von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)-phosphanoxid bzw. Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphiniger Säure bis heute unbekannt.

Da die Bildung eines Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan-Derivates bei der Reaktion von Pentafluorpyridin mit Trimethylsilylphosphan-Derivaten nicht beobachtet werden konnte, wurde versucht, eine Tetrafluorpyridyl-Gruppe von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan unter alkalischen Bedingungen abzuspalten. Miller et al. beschreiben die P-C-Bindungsspaltung von  $P(C_6F_5)_3$  in Gegenwart von Alkoxiden [36].

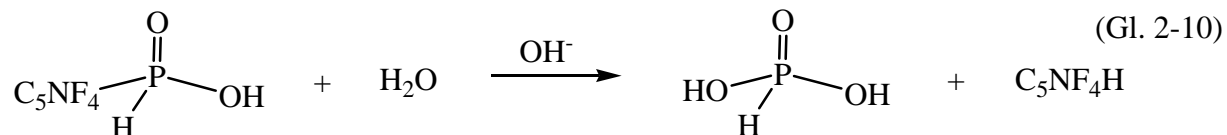
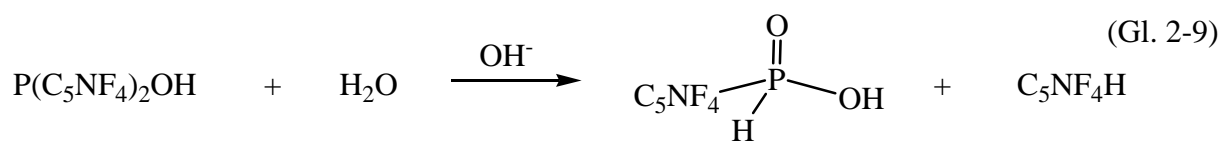
Zur Substitution von  $C_5NF_4$ -Gruppen durch OH-Funktionen wurde  $P(C_5NF_4)_3$  in DMF tropfenweise mit einer einmolaren NaOH-Lösung versetzt und nach dem Durchmischen der Lösungen der Reaktionsverlauf  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Mit der Zugabe der NaOH-Lösung färbt sich die ursprünglich gelb-orange Lösung zunehmend dunkler, bis sie nach dem Verschwinden des Edukt-Signals rotweinfarben wird. Bei weiterer Zugabe der NaOH-Lösung bildet sich schließlich ein brauner Niederschlag. Die in der NMR-Studie der alkalischen Hydrolyse auftretenden Signale sind in Tabelle 2-2 wiedergegeben.

Die Zuordnung der Signale und die Angabe der Zusammensetzung der vermuteten Substanzen erfolgen anhand eines Vergleichs mit NMR-Daten der entsprechenden  $C_6F_5$ -Derivate.

Tabelle 2-2: NMR-spektroskopische Daten der Produkte der alkalischen Hydrolyse.

$\delta$	$J$ [Hz]	Aufspaltung	vermutete Substanz
-71,9	$^3J(P,F) = 28$	sept	$P(C_5NF_4)_3$
-8,1	$^1J(P,H) = 559$	d	$P(C_5NF_4)_2(O)H$
75,8		m	$P(C_5NF_4)_2OH$
5,0	$^1J(P,H) = 570$	d	$P(C_5NF_4)(O)(OH)H$
4,0	$^1J(P,H) = 560$	d	$H_3PO_3$

Durch den nucleophilen Angriff von OH-Ionen am Phosphoratom werden sukzessive die  $C_5NF_4$ -Einheiten durch OH-Gruppen ersetzt. Die abgespaltenen  $C_5NF_4$ -Einheiten reagieren mit Wasser unter Freisetzung von OH-Ionen zu  $C_5NF_4H$ .



Die Zuordnung der Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinigen Säure ( $\delta = 75,8$ ) und des Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxids ( $\delta = -8,1$ ) erfolgte in Anlehnung an die entsprechenden Bis(pentafluorphenyl)-Derivate, welche im lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht vorliegen [10, 11]. Die Zuordnung von  $\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_2(\text{O})\text{H}$  und  $\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)(\text{O})(\text{OH})\text{H}$  wird außerdem mit der Verbreiterung der Signale durch die PF-Kopplung begründet, während  $\text{H}_3\text{PO}_3$  durch ein scharfes Dublett charakterisiert wird.

Die ebenso durchgeführten Hydrolysestudien mit einmolaren  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{NaHCO}_3$ -Lösungen zeigten eine abnehmende Geschwindigkeit der Hydrolyse (Gl. 2-8), wobei die mit der  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung am langsamsten verläuft.

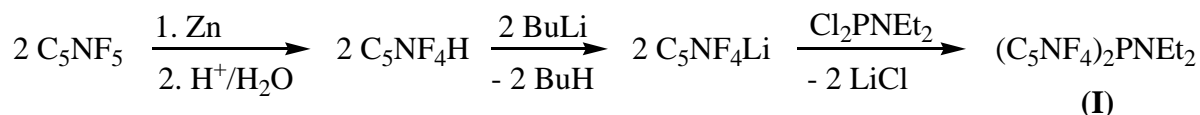
Basierend auf diesen Studien wird die alkalische Hydrolyse von  $\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_3$  im Zweiphasensystem  $\text{THF}/\text{Na}_2\text{CO}_3;\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Dabei gelingt die erstmalige NMR-spektroskopische Beobachtung des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts zwischen der Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinigen Säure und dem tautomeren Phosphanoxid. Nach Entfernen der wässrigen Phase und aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein schwarz-violetter Feststoff erhalten. Die Schwerlöslichkeit des erhaltenen Rohproduktes, welches nur in DMF und THF löslich ist, macht die Aufarbeitung und Isolierung des gebildeten Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxids bzw. der Phosphinigen Säure problematisch.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde für die Synthese einer funktionellen Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphor-Verbindung eine alternative Route untersucht. Hierzu wurde auf das kürzlich von S. Hettel [37] synthetisierte Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan,  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$ , zurückgegriffen. Die Synthese wurde ausgearbeitet und die Verbindung erstmalig eindeutig charakterisiert.

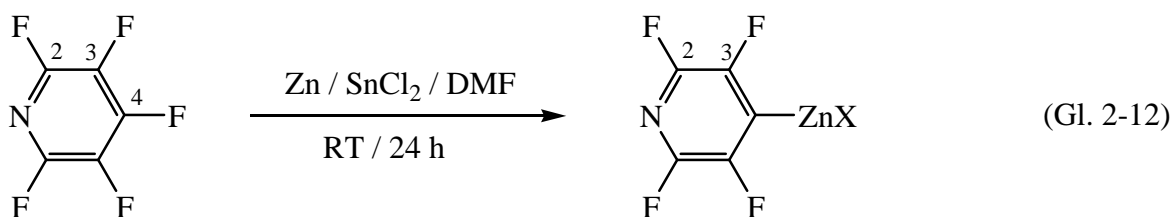
### 2.1.3 Optimierte Synthese von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan

Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan, **(I)**, wird nach der folgenden Reaktionssequenz dargestellt:

(Gl. 2-11)



Zunächst wird Pentafluorpyridin nach der Methode von Miller et al. [38] quantitativ in das 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin überführt. Hierzu wird das Pentafluorpyridin in DMF mit Zinkstaub in Anwesenheit katalytischer Mengen einer Lewis-Säure, z.B. SnCl<sub>2</sub>, zur Reaktion gebracht. Nach etwa 24 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch ein vollständiger Umsatz beobachtet.



(Gl. 2-12)

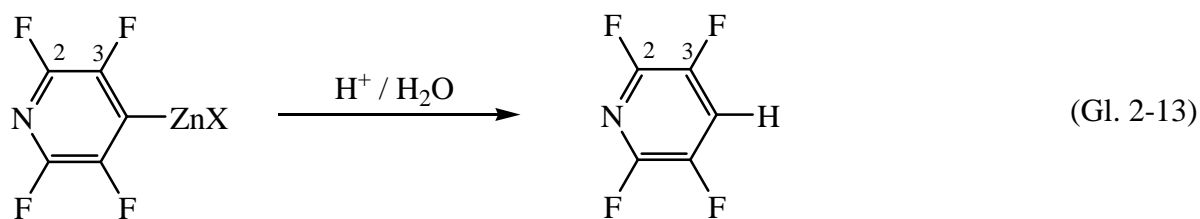
X = Cl, F

$\delta(^{19}\text{F}) = -88$  (**2**);  $-136$  (**4**);  $-163$  (**3**)

$\delta(^{19}\text{F}) = -98$  (**2**);  $-128$  (**3**)

Die gebildete C<sub>5</sub>NF<sub>4</sub>ZnX-Spezies (X = F, Cl) und überschüssiges Zink werden anschließend mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert (Gl. 2-12). Nach einer Destillation wird das *p*-Tetrafluorpyridin über Phosphorpentoxid getrocknet und mit einer Ausbeute von 90 % in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

In Übereinstimmung mit der Literatur [38] findet die Umsetzung in Abwesenheit von SnCl<sub>2</sub> nicht statt. Selbst nach 24 Stunden Reaktionsdauer wird im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ausschließlich Pentafluorpyridin detektiert. Zur Darstellung von *p*-Tetrafluorpyridin kann auch Zinnchlorid-Dihydrat als Katalysator verwendet werden: die Anwesenheit von Wasser stört die Reaktion nicht. Die salzsaure Hydrolyse des Zinkorganyls ist der mit Wasser jedoch vorzuziehen, da bei der letzteren die Aufarbeitung durch die Ausbildung eines voluminösen Zn(OH)<sub>2</sub>-Niederschlages erschwert wird.

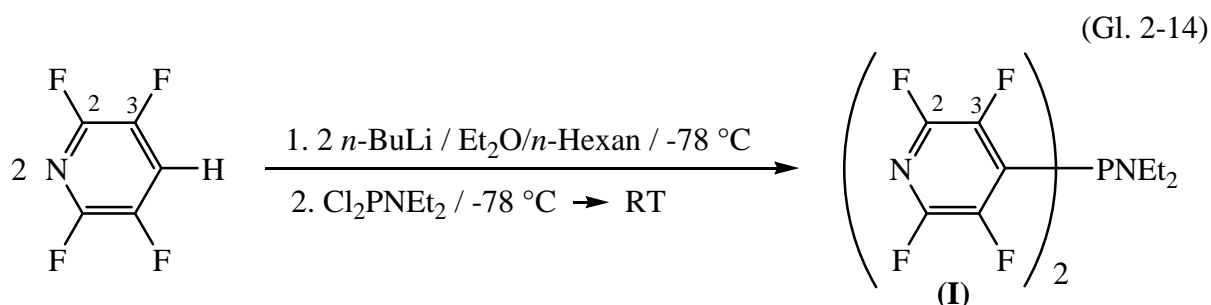


X = Cl, F

$\delta(^{19}\text{F}) = -98$  (2);  $-128$  (3)

$\delta(^{19}\text{F}) = -92$  (2);  $-140$  (3)

Das in Diethylether begrenzt lösliche Tetrafluorpyridin-4-yllithium [39] wird selektiv bei der Lithierung von *p*-Tetrafluorpyridin mit *n*-Butyllithium bei  $-78$  °C generiert [40, 41]. Eine anschließende Umsetzung mit 0,5 Äquivalenten Dichlordiethylaminophosphan bei  $-78$  °C liefert Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan (**I**).



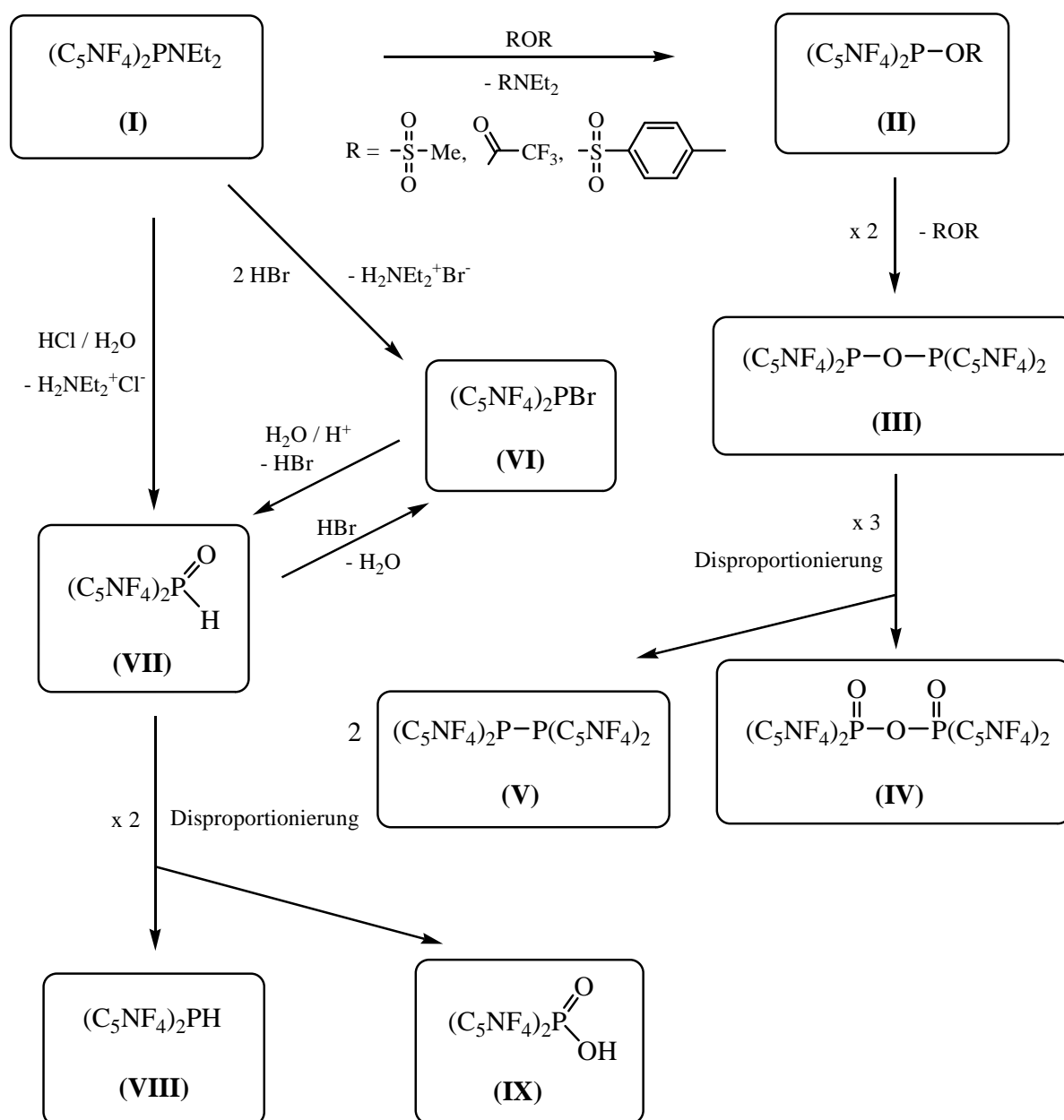
$\delta(^{19}\text{F}) = -92$  (2);  $-140$  (3)

$\delta(^{19}\text{F}) = -91$  (2);  $-136$  (3)

Das Produkt (**I**) ist ein klares, gelbes Öl und im Wässrigen schwach hydrolyseempfindlich. Es löst sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Der hohe Siedepunkt bei  $T = 98$  °C und  $p = 8 \cdot 10^{-3}$  mbar erlaubt die destillative Aufreinigung dieser Verbindung, die in bis zu 89 %-iger Ausbeute erhalten wird. Unter Luftausschluss kann diese Verbindung für mindestens ein Jahr bei Raumtemperatur unverändert gelagert werden.

### 2.1.4 Orientierende Versuche zur Reaktivität von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan

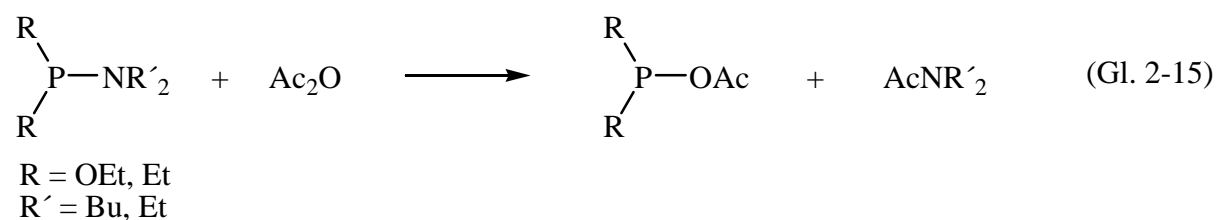
Das Aminophosphan (**I**) erweist sich aufgrund seiner Zugänglichkeit und Beständigkeit als ein brauchbares Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan-Synthon. Es eröffnet den Zugang zu weiteren Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphor-Verbindungen (siehe Schema 2-1):



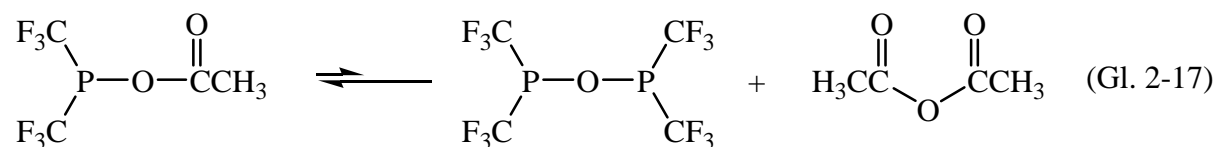
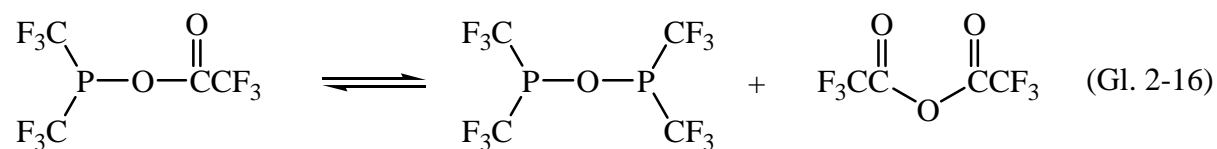
Schema 2-1: Durchgeführte Transformationen ausgehend von  $(C_5NF_4)_2PNEt_2$  (**I**).

Die Labilität der P-N-Bindung im sauren Medium ermöglicht im Allgemeinen zwei Reaktionspfade: die Abspaltung der Amino-Gruppe unter Einwirkung von Säuren oder Säureanhydriden.

Die ersten Beispiele zu Reaktionen von Aminophosphanen mit Säureanhydriden finden sich Anfang der 60er Jahre [42, 43, 44]. So zeigten Kabachnik et al. [42], dass bei Umsetzungen von Amidophosphiten und Amidophosphiniten mit Essigsäureanhydrid die Acetylphosphite bzw. Acetylphosphinite und Acetamid gebildet werden.



Zur Spaltung der P-N-Bindung können neben Essigsäureanhydrid auch andere Anhydride verwendet werden, wie z. B. Trifluoressigsäure- [45] oder Sulfonsäureanhydride [46]. Die gemischten Säureanhydride des dreibindigen Phosphors (Gl. 2-15) weisen Stabilitätsunterschiede auf - die Phosphite sind generell stabil, während sich die Phosphinit-Derivate als deutlich instabiler erweisen. In Abhängigkeit vom verwendeten Säureanhydrid und den elektronischen Eigenschaften der Phosphorsubstituenten wandeln sich Phosphinite in  $\alpha$ -Keto-Phosphanoxide [47] um, dimerisieren [48, 49] oder symmetrisieren [45, 48]. Eine Besonderheit stellt dabei das Trifluormethyl-Derivat,  $(\text{CF}_3)_2\text{POR}$ , dar [45]: Während das gemischte Trifluoressigsäureanhydrid sich im Gleichgewicht mit den symmetrischen Anhydriden befindet (Gl. 2-16), liegt das Gleichgewicht für das Essigsäure-Derivat vollständig auf der linken Seite (Gl. 2-17).

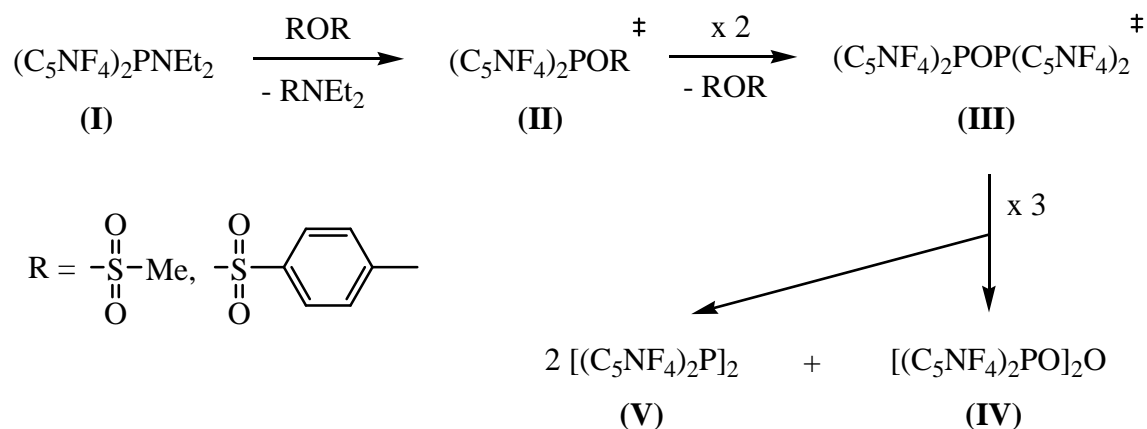


Um die Reaktion des Aminophosphans (**I**) mit Säureanhydriden zu untersuchen, wurde das Aminophosphan (**I**) mit *para*-Toluolsulfonsäure- und Methansulfonsäureanhydriden umgesetzt und die jeweilige Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht.

Wird das *para*-Toluolsulfonsäureanhydrid zu einer THF-Lösung von **(I)** bei Raumtemperatur gegeben, so beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale – ein Multiplett bei -58 und ein Singulett bei -12 ppm. Nach 5 Stunden wurde in der Reaktionslösung eine unwesentliche Veränderung der Edukt-/ Produkt-Signalverhältnisse festgestellt. Und auch die Zugabe eines großen Überschusses des Säureanhydrids war ohne Auswirkung. Die Umsetzung verläuft langsam, nach weiteren drei Tagen bei Raumtemperatur wurde ein Umsatz von etwa 50 % beobachtet. Weitere Untersuchungen der Reaktion wurden eingestellt, da sich in der Lösung zunehmend Signale von Zersetzungsprodukten detektieren ließen.

Bei einem auf ähnliche Weise durchgeführten Experiment mit Methansulfonsäureanhydrid wurden die gleichen Signale der Reaktionsprodukte detektiert. Jedoch wurde nach Zugabe eines großen Überschusses des Anhydrids nach 10 Minuten ein nahezu kompletter Umsatz beobachtet.

In Anlehnung an die im Folgenden beschriebene Umsetzung des Phosphans **(I)** mit Trifluoressigsäureanhydrid wird folgende Reaktionssequenz vorgeschlagen (siehe auch Schema 2-1): Das Amino-Derivat **(I)** reagiert mit Sulfonsäureanhydrid zum gemischten Anhydrid **(II)**, welches direkt zum Phosphinigsäureanhydrid **(III)** symmetrisiert. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen wird die Bildung der Verbindungen **(II)** und **(III)** NMR-spektroskopisch nicht beobachtet. Stattdessen werden die Produkte einer anschließenden Disproportionierung zum Tetrakis(tetrafluorpyridin-4-yl)diphosphan **(V)** und dem Phosphinsäureanhydrid **(IV)** im Verhältnis 2:1 detektiert.



Schema 2-2: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Reaktion des Aminophosphans **(I)** mit Sulfonsäureanhydriden in THF bei Raumtemperatur.

Die in  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen beobachteten Signale bei -12 und bei -58 ppm werden dem Säureanhydrid (**IV**) und dem Diphosphan (**V**) zugeordnet. Das breite Singulett bei -12 ppm liegt im Erwartungsbereich eines Phosphinsäure-Derivates.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz des  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -substituierten Diphosphan-Derivats (**V**) bei -58 ppm liegt im Verschiebungsbereich des  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Derivats, welches bei -56 ppm zu beobachten ist. Bedingt durch die unterschiedlichen  $^3J(\text{P},\text{F})$ - und  $^4J(\text{P},\text{F})$ -Kopplungen des Diphosphans (**V**) sind die beiden P-Atome und die  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -Gruppen magnetisch nicht äquivalent. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz des resultierenden  $[\text{A}(\text{X}_2)_2]_2$  Spinsystems ( $\text{A} = ^{31}\text{P}$ ;  $\text{X} = ^{19}\text{F}$ ) ist in Abbildung 2-3 wiedergegeben. Aufgrund der mangelnden Auflösung im  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum konnte das Spinsystem nicht vollständig rechnerisch gelöst werden. Für die Berechnung (vgl. Abb. 2-3) wurde ein vereinfachtes  $[\text{AX}_4]_2$ -Spinsystem zugrunde gelegt; eine eindeutige Bestimmung der Kopplungskonstanten ist jedoch nicht möglich. Aus diesem Grunde stellen die in Abbildung 2-3 aufgeführten Kopplungskonstanten nur eine der möglichen Lösungen für das vorliegende System dar.

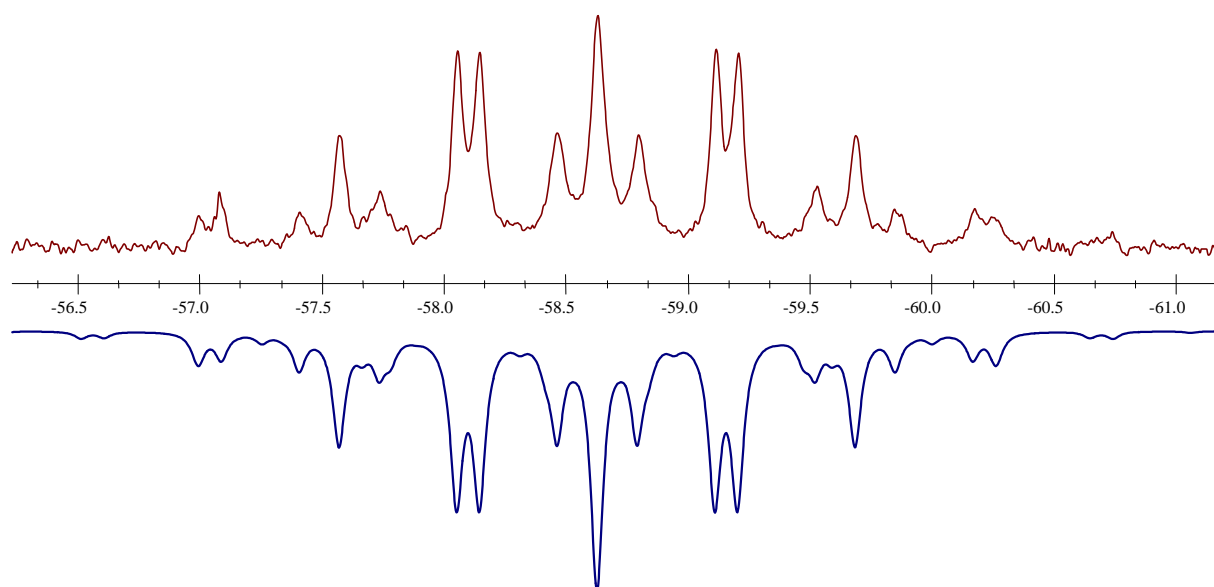
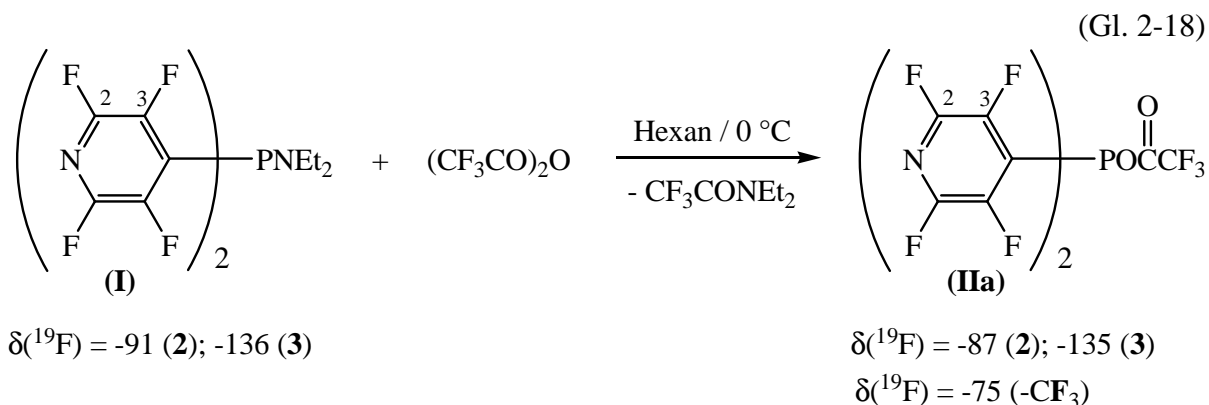


Abbildung 2-3: Experimentelle (oben) und berechnete  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von  $[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}]_2$  (**V**).

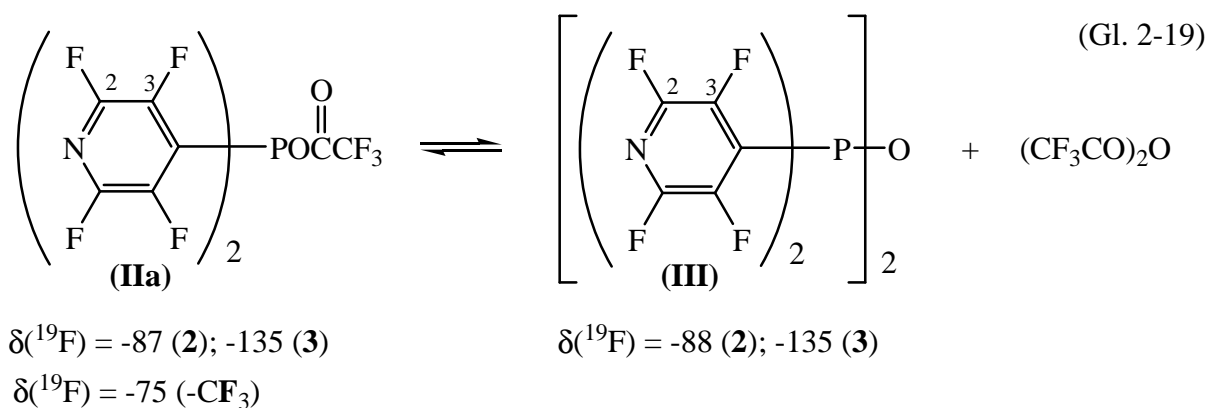
Mit  $^1J(\text{P},\text{P}) = |200| \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{P},\text{F}) = |70| \text{ Hz}$ ;  $^4J(\text{P},\text{F}) = |16| \text{ Hz}$ .



Einen interessanten Verlauf zeigt die Umsetzung des Aminophosphans (**I**) mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid bei 0 °C in Hexan: es entsteht selektiv das Derivat (**IIa**) mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 76 ppm und einer Quintett-Aufspaltung, bedingt durch die  $^3J(\text{P},\text{F})$ -Kopplung von 33 Hz.



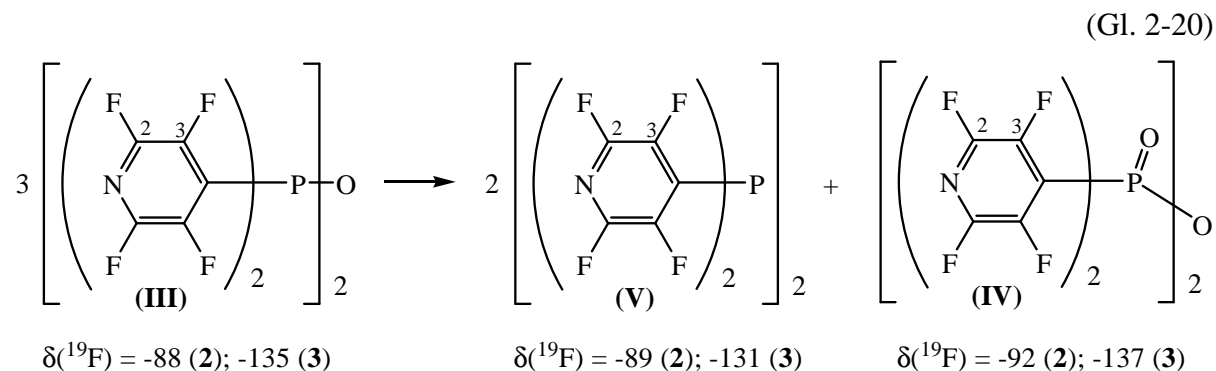
Nach Ablauf der Reaktion kommt es zur Ausbildung einer zweiten Phase. Wird die untere Phase mit dem gebildeten Trifluoracetamid abgetrennt, kristallisiert das Produkt (**IIa**) über Nacht aus der Reaktionslösung bei -78 °C in Form klarer, farbloser Nadeln. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln löslich, zeigt jedoch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beim Wiederauflösen ein zusätzliches Multiplett bei 93,8 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ) – vermutlich das Phosphinigsäureanhydrid (**III**).



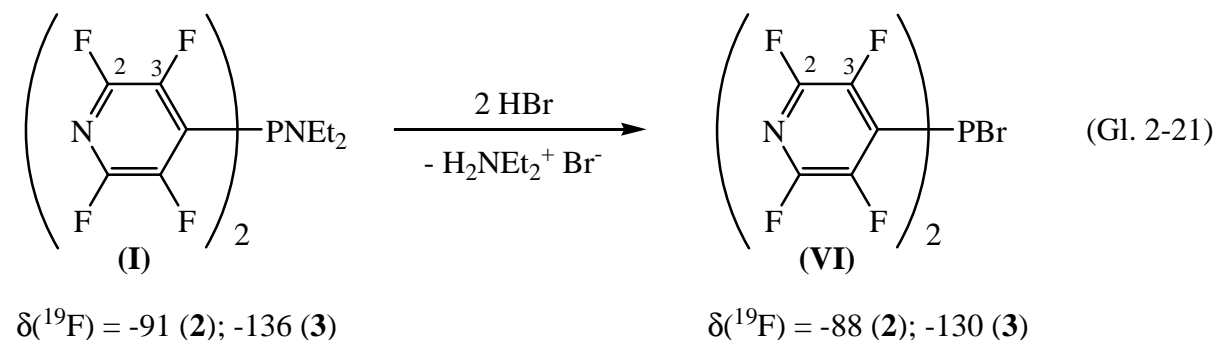
Hierbei könnte es sich um ein ähnliches Gleichgewicht handeln wie bereits in der Literatur beschrieben (Gl. 2-16) [45]. Weitergehende Untersuchungen zur Gleichgewichtseinstellung wurden bislang nicht durchgeführt.

Die Verbindungen (**IIa**) und (**III**) hydrolysieren bei Zugabe von Wasser zu einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung zunächst zum sekundären Phosphanoxid (**VII**). Eine in Lösung verbleibende geringe Menge von (**III**) zeichnet diese Verbindung als weniger hydrolyseempfindlich aus.

Wie bereits in Schema 2-2 aufgeführt, neigt das Phosphinigsäureanhydrid (**III**) zur Disproportionierung zum Diphosphan (**V**) und Phosphinsäureanhydrid (**IV**). Nach einem Tag in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung machen die Verbindungen (**IV**) und (**V**) etwa 20 % der phosphorhaltigen Verbindungen aus:

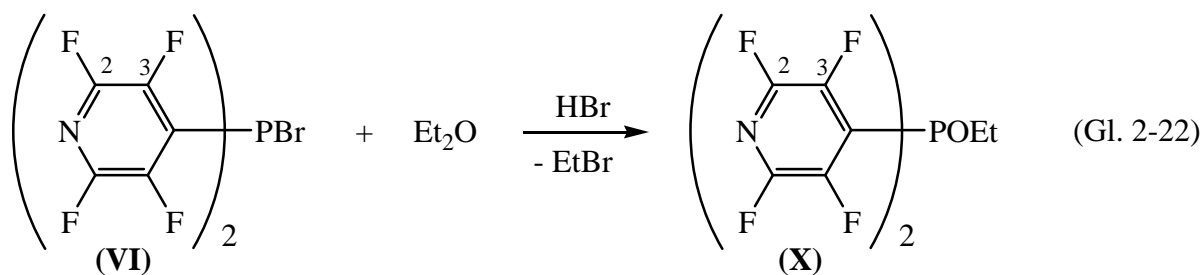


Wie bereits erwähnt ist die P-N-Bindung gegenüber der Einwirkung von Säuren instabil. Wird das Aminophosphan (**I**) mit gasförmigem HBr zur Reaktion gebracht, wird die Diethylamino-Schutzgruppe unter Bildung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (**VI**) und Ammonium-Salzen abgespalten.



Wird dabei ein unpolares Lösungsmittel wie z. B. Hexan verwendet, können die gebildeten Ammonium-Salze größtenteils abgetrennt werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird das hydrolyseempfindliche Bromphosphan (**VI**) als farbloser Feststoff erhalten. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Rohprodukte, die durch Reaktion in Diethylether-, Toluol- oder Hexan-Lösung hergestellt wurden, weisen jedoch stets Verunreinigungen durch Ammonium-Salze auf. Das erhaltene Rohprodukt, Bromphosphan (**VI**), weist in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 3,8 ppm mit einer Quintett-Aufspaltung, verursacht durch die  $^3J(\text{P},\text{F})$ -Kopplung von 28 Hz, auf.

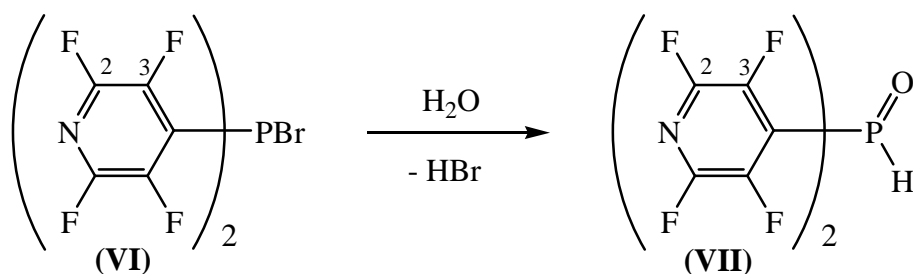
Unter Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel wird außerdem die Bildung von Phosphinigsäure-Ethylester (**X**) (3 - 4 %) beobachtet, welcher formal durch Reaktion mit dem Lösungsmittel gebildet werden könnte (Gl. 2-22). Ebenso ist eine Alkylierung durch die Ammonium-Salze (vgl. Gl. 2-26) denkbar. In  $\text{CDCl}_3$  zeigt (**X**) im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 85,3 ppm mit einer Quintett-vom-Triplett-Aufspaltung, verursacht durch  $^3J(\text{P},\text{F})$ - und  $^3J(\text{P},\text{H})$ -Kopplungen von 25 bzw. 10 Hz.



$$\delta(^{19}\text{F}) = -88 \text{ (2)}; -130 \text{ (3)}$$

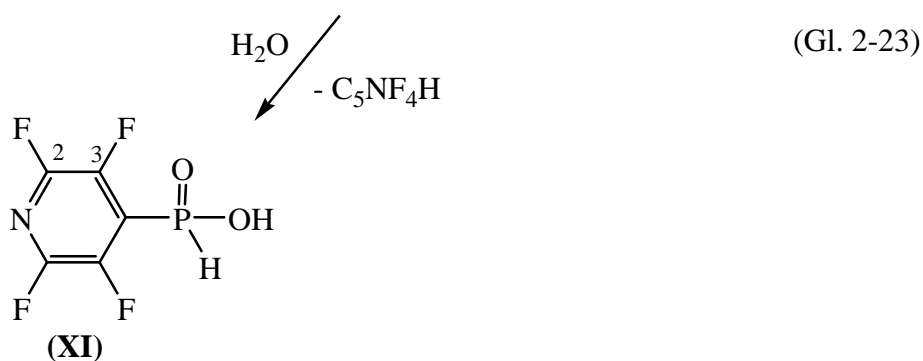
$$\delta(^{19}\text{F}) = -93 \text{ (2)}; -137 \text{ (3)}$$

Wird  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PBr}$  in Hexan durch Zugabe von Wasser hydrolysiert ( $\text{pH} > 6$ ), kommt es zur weiteren Hydrolyse des zunächst gebildeten Phosphanoxids (**VII**) unter Ausbildung von *p*-Tetrafluorpyridylphosphinsäure (**XI**) mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 3,2 ppm und einer Dublett-Aufspaltung, verursacht durch  $^1J(\text{P},\text{H})$ -Kopplung, von 640 Hz in  $\text{CDCl}_3$ .



$$\delta(^{19}\text{F}) = -88 \text{ (2)}; -130 \text{ (3)}$$

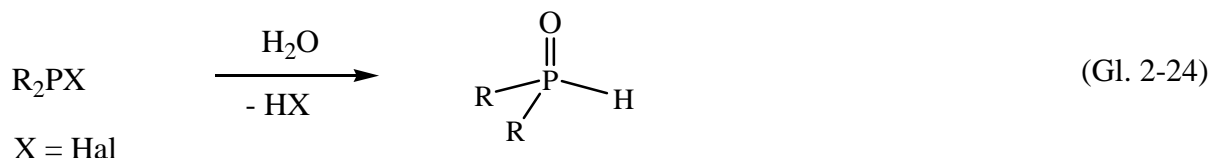
$$\delta(^{19}\text{F}) = -86 \text{ (2)}; -135 \text{ (3)}$$



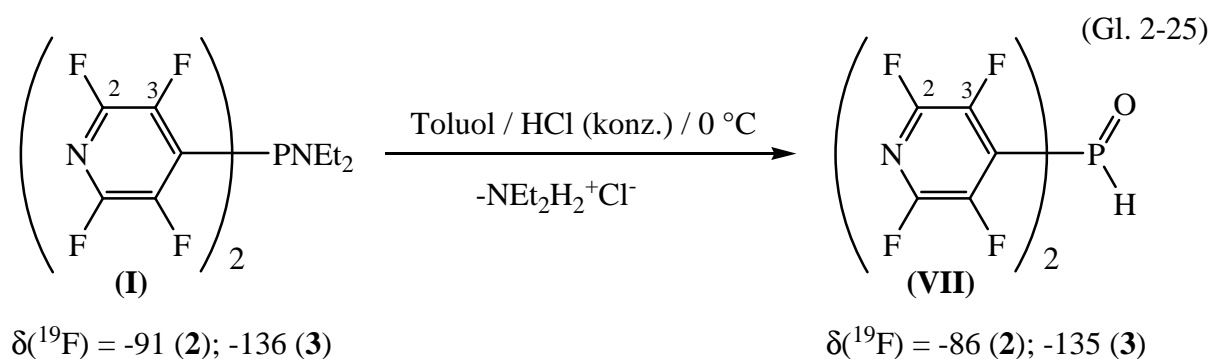
$$\delta(^{19}\text{F}) = -89 \text{ (2)}; -138 \text{ (3)}$$

### 2.1.5 Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid

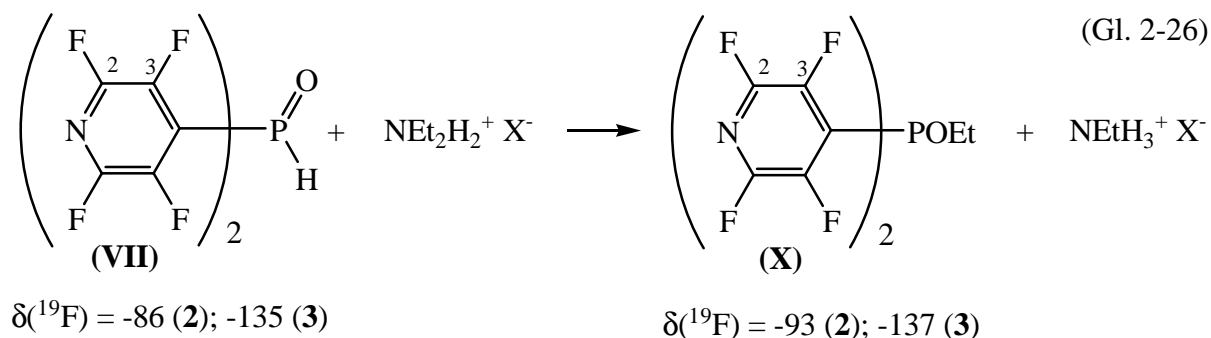
Eine allgemein gebräuchliche Methode zur Darstellung von sekundären Phosphanoxiden ist die Hydrolyse entsprechender Diorganylhalogenphosphane [5, 35]:



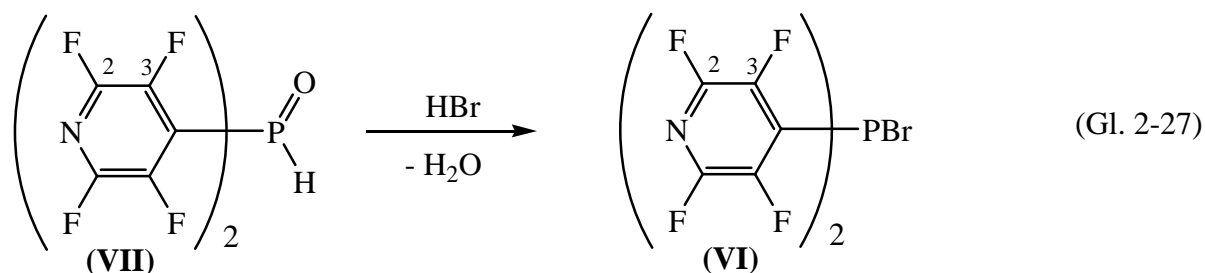
Alternativ können sekundäre Aminophosphane durch saure Hydrolyse in die entsprechenden Phosphanoxide überführt werden [11]. Wird das Aminophosphan (**I**), gelöst in einem organischen Lösungsmittel, mit konzentrierter Salzsäure behandelt, erfolgt die Hydrolyse im Zweiphasensystem zum sekundären Phosphanoxid (**VII**).



Bemerkenswert ist, dass die Hydrolyse bei Verwendung von 7,5 %-iger Salzsäure in Toluol nicht stattfindet.  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigen, dass in allen verwendeten Lösungsmitteln (Pentan, Toluol, Chloroform oder Dichlormethan) die Bildung des Phosphinigsäure-Ethylesters (**X**) beobachtet wird - bis zu einem Anteil von 12 % in Pentan. Die Bildung des Esters (**X**) könnte über die Alkylierung des sekundären Phosphanoxids (**VII**) durch die vorhandenen Ammonium-Salze erklärt werden.



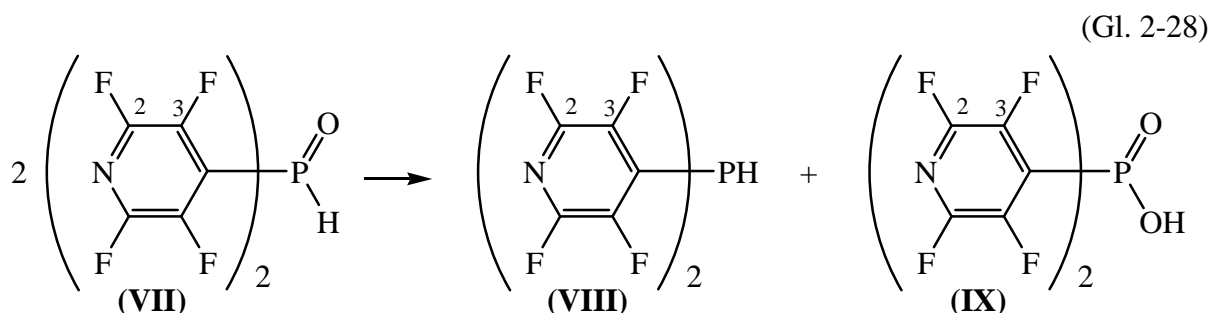
Die bisher erfolgreichste, jedoch nicht quantitative, Abtrennung der Ammonium-Salze gelingt durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel. Wird die abgetrennte Toluol-Reaktionslösung mit gasförmigem HBr behandelt, beobachtet man das Ausfallen der verbleibenden Amine als  $\text{NEt}_2\text{H}_2^+\text{Br}^-$ . Gleichzeitig wird das Phosphanoxid (**VII**) vollständig in das Bromphosphan (**VI**) überführt (Gl. 2-27).



$$\delta(^{19}\text{F}) = -86 \text{ (2)}; -135 \text{ (3)}$$

$$\delta(^{19}\text{F}) = -88 \text{ (2)}; -130 \text{ (3)}$$

In Anwesenheit von Stickstoff-Basen ist das Phosphanoxid (**VII**) instabil und disproportioniert zum sekundären Phosphan (**VIII**) und der entsprechenden Phosphinsäure (**IX**) (siehe hierzu Kapitel 2.1.6).



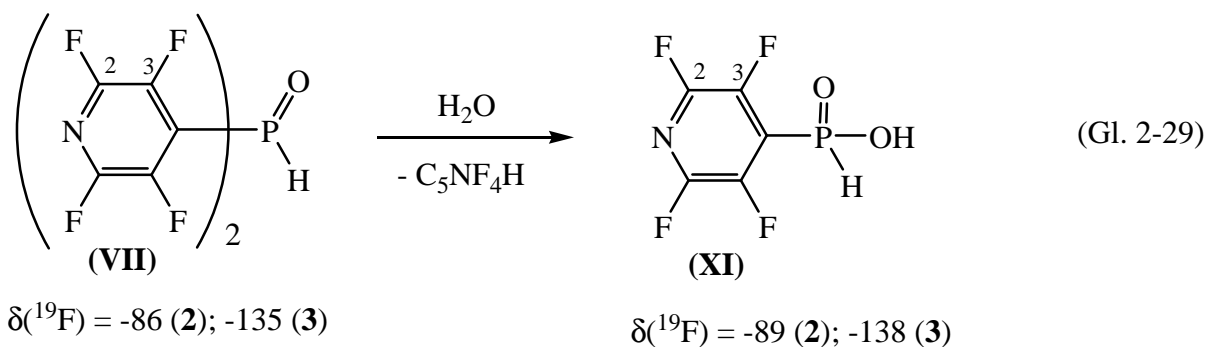
$$\delta(^{19}\text{F}) = -86 \text{ (2)}; -135 \text{ (3)}$$

$$\delta(^{19}\text{F}) = -93 \text{ (2)}; -132 \text{ (3)}$$

$$\delta(^{19}\text{F}) = -92 \text{ (2)}; -136 \text{ (3)}$$

Langzeit-NMR-spektroskopische Untersuchungen der  $\text{CD}_3\text{CN}$  und Toluol- $\text{d}_8$ -Lösungen haben gezeigt, dass sich das Phosphanoxid (**VII**) in Lösung als recht empfindlich erweist. In  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung disproportioniert es innerhalb von 2 Monaten vollständig zur Phosphinsäure (**IX**) und dem Phosphan (**VIII**). In Toluol- $\text{d}_8$ -Lösung dagegen können die Produkte der Disproportionierung selbst nach zwei Wochen nicht detektiert werden. Stattdessen werden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Signale von drei Tetrafluorpyridyl-Phosphor-Verbindungen detektiert. Eine dieser Verbindungen konnte entsprechend der  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten als Tetrafluorpyridin-4ylphosphinsäure (**XI**) identifiziert werden.

Das Phosphanoxid (**VII**) erweist sich in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure als hydrolysebeständig. Wird jedoch die salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt oder zu einer Phosphanoxid-Lösung Wasser zugegeben, wird das Phosphanoxid (**VII**) zur Phosphinsäure (**XI**) hydrolysiert (Gl. 2-29).

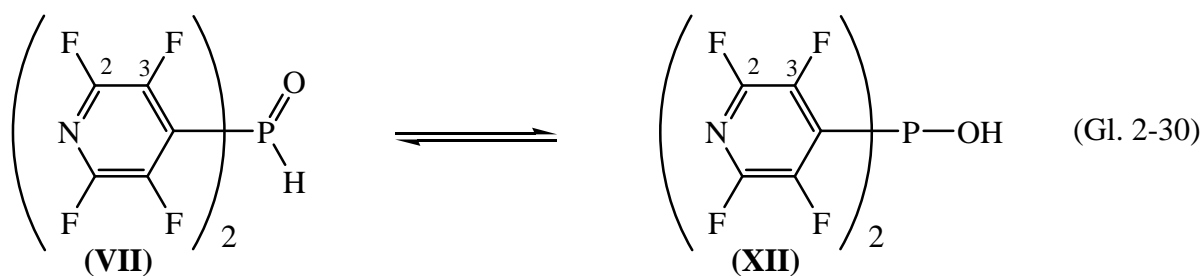


Die in Gl. 2-28 und 2-29 aufgezeigte Sensibilität der Verbindung (**VII**) erschwert eine quantitative Darstellung durch die Hydrolyse des Aminophosphans (**I**) mit konzentrierter Salzsäure.

Am günstigsten erweist sich das Ausfällen des gebildeten Phosphanoxids (**VII**) aus dem Zweiphasensystem Toluol / konz. HCl im Volumenverhältnis 2:1 (Gl. 2-25). Bei Konzentrationen von (**I**) höher als 1 mol/L in Toluol bildet sich nach mehrmaligem Behandeln der Lösung mit Salzsäure ein weißer voluminöser Niederschlag. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum wird analysenreines  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  mit einer Ausbeute von bis zu 70 % in Form eines farblosen Pulvers erhalten. Das Produkt ist allgemein gut löslich, es ist unlöslich in Hexan und mäßig löslich in Toluol. Die Struktur des Phosphanoxids im Festkörper wird durch die Beobachtung einer PH-Valenzbande bei  $\nu = 2430 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum bestimmt. Das Bis(pentafluorphenyl)phosphanoxid,  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ , zeigt einen vergleichbaren Wert der PH-Valenzbande bei  $\nu = 2472 \text{ cm}^{-1}$  [11].

Quantenmechanische Rechnungen auf DFT-Niveau [11] favorisieren für das  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -Derivat die Struktur der Phosphinigen Säure (**XII**). Die Struktur des tautomeren Phosphanoxids (**VII**) ist um 10,5 kJ/mol ungünstiger. Dieser Energieunterschied verdeutlicht die stärker elektronenziehende Wirkung der  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -Gruppe im Vergleich mit der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe, deren Tautomere praktisch auf gleichem energetischen Niveau liegen [11] (vgl. Kap. 1, Seite 3).

Im direkten experimentellen Vergleich des  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -Derivats mit dem  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Derivat weisen beide Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{POH}$  im Festkörper eine Phosphanoxid-Struktur auf, während in Lösung ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht mit der tautomeren Phosphinigen Säure beobachtet wird [11] (Gl. 2-30):



$$\delta(^{19}\text{F}) = -86 \text{ (2)}; -135 \text{ (3)}$$

$$\delta(^{19}\text{F}) = -90 \text{ (2)}; -137 \text{ (3)}$$

Aufgrund der stärker elektronenziehenden Wirkung der  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -Gruppe im Vergleich mit der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe ist die Lage des Gleichgewichts bei  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -Derivaten jedoch stärker zur Seite des Säureautomers verschoben. In Tabelle 2-3 sind die prozentualen Anteile der Phosphinigsäure- und Oxid-Tautomere von  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  ( $\text{R} = \text{C}_5\text{NF}_4, \text{C}_6\text{F}_5$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gegenübergestellt.

Tabelle 2-3: Molenbrüche [%] der Phosphinigsäure- und Oxid-Tautomere von  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  ( $\text{R} = \text{C}_5\text{NF}_4, \text{C}_6\text{F}_5$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur<sup>(a)</sup>.

Lösungsmittel	DZ [50]	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$		$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	
		Säure [%]	Oxid [%]	Säure [%]	Oxid [%]
Chloroform	-	21	79	0	100
Dichlormethan	-	26	74	0	100
Nitromethan	2,7	31	69		
Toluol	0,1	41	59	0	100
Acetonitril	14,1	75	25	0	100
THF	20,0	99	1	55	45
Ether	19,2	100	0	60	40
DMF	24,0	100	0	67	33
Pyridin <sup>(b)</sup>	33,1	100	0	80	20

<sup>(a)</sup> Erhalten aus der Integration der  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren.

<sup>(b)</sup> Disproportionierung zu  $\text{R}_2\text{PH}$  und  $\text{R}_2\text{PO}_2\text{H}$  ( $\text{R} = \text{C}_5\text{NF}_4, \text{C}_6\text{F}_5$ ). DZ = Donatorzahl.

Aus Tabelle 2-3 lässt sich ein Trend des Phosphinigsäureanteils in Lösung ableiten, welcher prinzipiell mit der Donatorzahl des Lösungsmittels einhergeht. Mit der Erhöhung der Donatorzahl wird das lösungsmittelabhängige Gleichgewicht zur Seite der Phosphinigen Säure verschoben. Aufgrund einer stärker elektronenziehenden Wirkung der Tetrafluorpyridyl-Gruppe im Vergleich mit der Perfluorphenyl-Gruppe wird in DMF und

Diethylether ausschließlich das Phosphinigsäure-Tautomer beobachtet. Außerdem wird  $(C_5NF_4)_2POH$  mit einem Anteil von mehr als 20 Prozent in Chloroform-Lösung NMR-spektroskopisch detektiert, während das  $C_6F_5$ -Derivat im gleichen Lösungsmittel vollständig in Form eines Phosphanoxids vorliegt.

Die chemischen Verschiebungen der  $^{31}P$ -NMR-Signale der  $C_5NF_4$ -Tautomere sind mit denen der  $C_6F_5$ -Tautomere [11] vergleichbar. Das Phosphanoxid (VII) zeigt eine Resonanz bei -20 ppm mit einer  $^1J(P,H)$ -Kopplung im Bereich von 580-610 Hz ( $(C_6F_5)_2P(O)H$ :  $\delta(^{31}P) = -19$ ;  $^1J(P,H) = 560-600$  Hz). Die Resonanz der Säure (XII) wird bei 71 ppm als ein Quintett mit einer  $^3J(P,F)$ -Kopplung von 28 Hz detektiert und weist eine lösungsmittelabhängige Varianz von bis zu 7 ppm auf ( $(C_6F_5)_2P(O)H$ :  $\delta(^{31}P) = 74$ ;  $^3J(P,F) = 34$  Hz). Das  $^1H$ -NMR-Signal von  $(C_5NF_4)_2POH$  wird bei Raumtemperatur bei 5,9 ppm als ein breites Singulett detektiert und wird in  $CD_3CN$ -Lösung bei Temperaturerniedrigung auf  $-40$  °C um 0,7 ppm zum tieferen Feld verschoben. In Toluol- $d_8$ -Lösung wird das  $^1H$ -NMR-Signal bei  $-60$  °C sogar bei 8,0 ppm detektiert ( $(C_6F_5)_2POH$ :  $\delta(^1H) = 5,5 - 8,1$ ; in THF- $d_8$ ,  $+50$  bis  $-70$  °C).

Mit Hilfe zweidimensionaler Austausch-NMR-Spektroskopie lässt sich zeigen, dass es sich bei den tautomeren Gleichgewichten der  $C_5NF_4$ - und  $C_6F_5$ -Derivate um dynamische Prozesse handelt. Dies wird durch die Beobachtung der Crosspeaks der  $^{19}F$ -NMR-Signale der beiden  $C_5NF_4$ -Tautomere untereinander bestätigt (Abbildung 2-4).

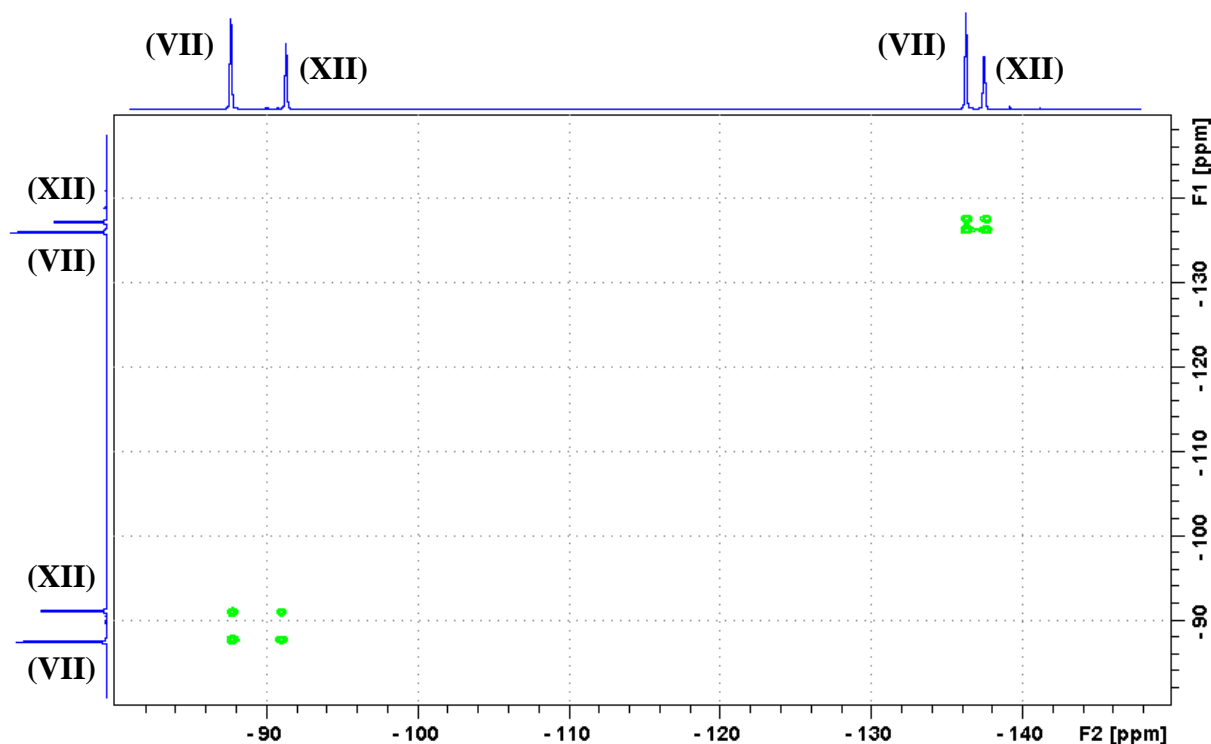
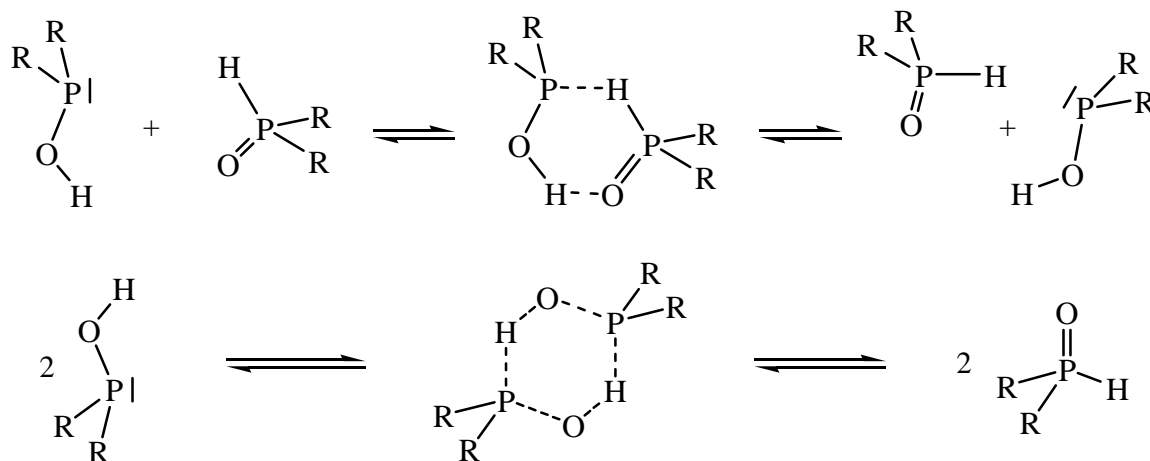


Abbildung 2-4:  $^{19}F$ ,  $^{19}F$ -EXSY-Spektrum von  $(C_5NF_4)_2P(O)H$  (VII) und  $(C_5NF_4)_2POH$  (XII) in Toluol- $d_8$ -Lösung.



Vermutlich verläuft der Austauschprozess in Analogie zu den  $C_6F_5$ -Derivaten [51] über eine intermolekulare Zwischenstufe. Dabei können verschiedene Übergangszustände diskutiert werden (Schema 2-3).



Schema 2-3: Schematische Darstellung des intermolekularen Austausches ( $R = C_5NF_4, C_6F_5$ ).

Zur experimentellen Bestimmung des Energieunterschiedes zwischen den tautomeren Tetrafluorpyridyl-Verbindungen wurden Lösungen des Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxids bei Temperaturveränderung NMR-spektroskopisch untersucht.

Hierzu wurden Lösungsmittel verwendet, die bei Raumtemperatur unterschiedliche Verhältnisse der Tautomere repräsentieren:  $CD_2Cl_2$ , mit einem Säure-Oxid-Verhältnis von 26:74; Toluol- $d_8$  mit 41:59; und  $CD_3CN$  mit einem Verhältnis von 75:25 (Tabelle 2-3).

Die NMR-Signale der Tautomere wurden bei den jeweiligen Temperaturen in den  $^{19}F$ -,  $^{31}P$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren integriert und das Verhältnis von (XII) zu (VII) bestimmt. An dieser Stelle soll vermerkt werden, dass sich die Integration des  $^1H$ -NMR-Signals des Säure-Tautomers als stark fehlerbehaftet erweist. Die Breite des Signals von über 1 ppm erschwert die exakte Integration.

In  $CD_2Cl_2$ -Lösung ist das Phosphanoxid (VII) mit einem Anteil von 73 % bei Raumtemperatur das bevorzugte Tautomer. Mit Temperaturerniedrigung erhöht sich dieser Anteil auf 77 % bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  (Diagramm 2-1).

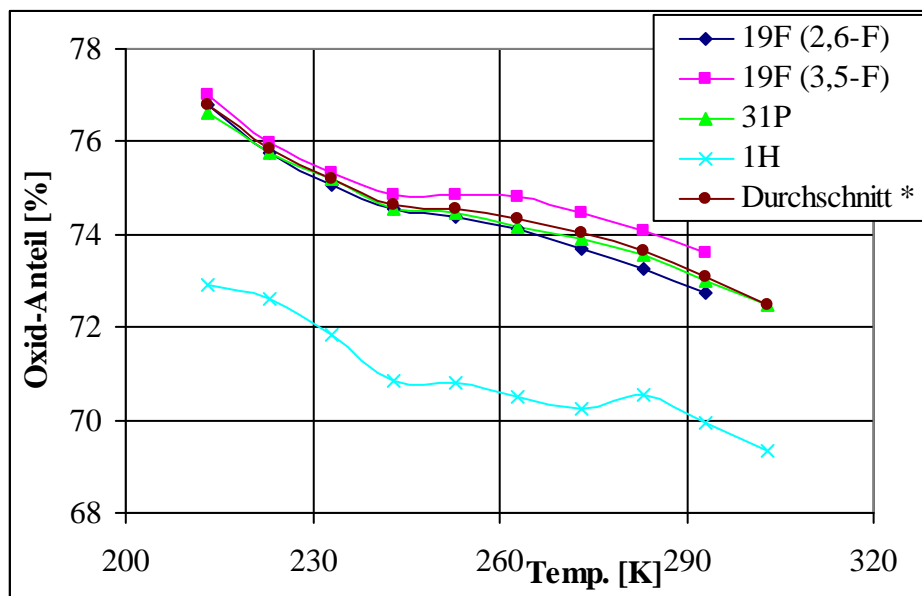


Diagramm 2-1: Anteil des Phosphanoxids (**VII**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei verschiedenen Temperaturen, entsprechend der Integration der  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Tautomere (**VII**) und (**XII**). (\*) Durchschnitt ohne Berücksichtigung der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten.

In  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung, worin das zur  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung umgekehrte Tautomerienverhältnis vorliegt, wird dagegen ein gegenläufiger Trend bei Temperaturemniedrigung beobachtet (Diagramm 2-2): der Anteil der Säure (**XII**) steigt von 75 % (RT) auf 77 % bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ .

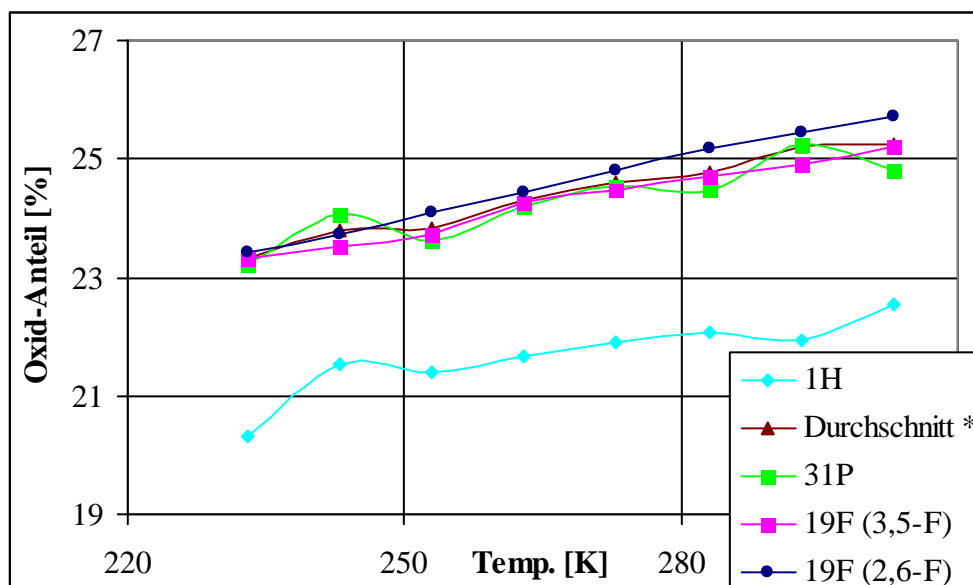


Diagramm 2-2: Anteil des Phosphanoxids (**VII**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung bei verschiedenen Temperaturen, entsprechend der Integration der  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Tautomere (**VII**) und (**XII**). (\*) Durchschnitt ohne Berücksichtigung der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten.

In Toluol- $d_8$ -Lösung mit einem Oxid / Säure-Verhältnis von 58,5:41,5 bei Raumtemperatur beobachtet man keine lineare Abhängigkeit der Anteile der Tautomere von der Temperatur. Stattdessen erhöht sich der Oxid-Anteil im Tieftemperaturbereich von 58 % bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  bis zu einem Maximum von rund 60 % bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der weiteren Erhöhung der Temperatur wird der Oxid-Anteil geringer, bei  $+75\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt er 54 %.

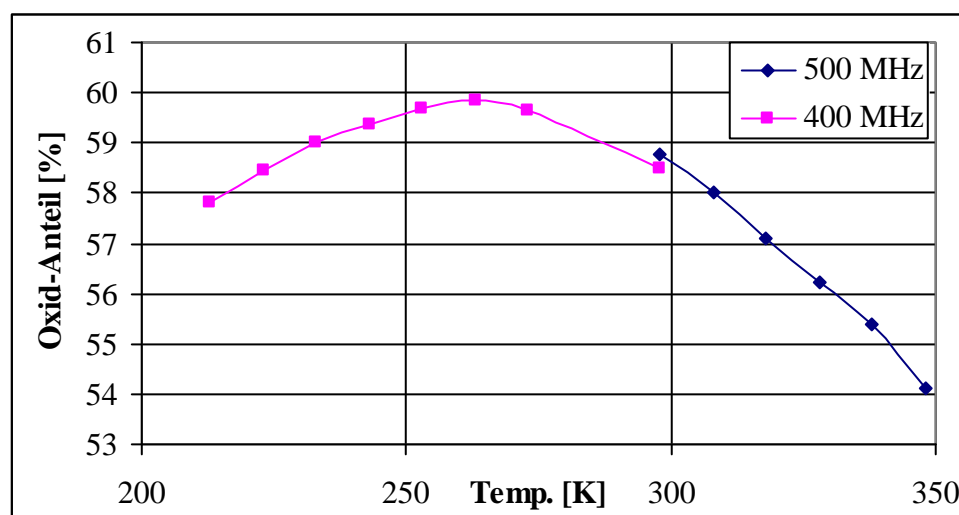


Diagramm 2-3: Durchschnittlicher Anteil des Phosphanoxids (**VII**) in Toluol- $d_8$ -Lösung bei verschiedenen Temperaturen, entsprechend der Integration der  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Tautomere (**VII**) und (**XII**). Der Tieftemperaturbereich wurde mit einem 400 MHz- und der Hochtemperaturbereich mit einem 500 MHz-NMR-Gerät untersucht.

Verallgemeinert man die Ergebnisse der Untersuchungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -,  $\text{CD}_3\text{CN}$ - und Toluol- $d_8$ -Lösungen, so kann eine geringe Temperaturabhängigkeit des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts (Gl. 2-29) festgestellt werden. Das Tautomerenverhältnis variiert um 2 % in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (RT bis  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ), um etwa 4 % in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (RT bis  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ) und um 6 % in Toluol- $d_8$ , mit dem größten untersuchten Temperaturbereich von  $-10$  bis  $+75\text{ }^\circ\text{C}$ . Des Weiteren kann in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ - und  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösungen eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage beobachtet werden. In Toluol- $d_8$  mit einem Maximum des Oxid-Anteils bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  kann dagegen zwischen einem ansteigenden Verlauf bei Tieftemperatur und einem absinkenden bei Hochtemperatur unterschieden werden.

Aus den gesammelten Daten der Temperaturabhängigkeit des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts zwischen den Tautomeren (**VII**) und (**XII**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  und Toluol- $d_8$

lässt sich zunächst die Gleichgewichtskonstante  $K$  ermitteln:  $K = \frac{(\text{XII})[\%]}{(\text{VII})[\%]}$ . Mit Hilfe der

van't Hoff'schen Reaktionsisobare (Gl. 2-31) kann aus der Steigung von  $(\ln K)$  gegen  $(1/T)$  bei konstantem Druck der Enthalpieunterschied  $\Delta H^0$  zwischen (XII) und (VII) ermittelt werden

$$[52]: \quad \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (\text{Gl. 2-31})$$

Beim Auftragen der Werte von  $(\ln K)$  gegen  $(1/T)$  wird tendenziell eine Gerade erhalten, deren Steigung dem Wert von  $\left( -\frac{\Delta H^0}{R} \right)$  entspricht.

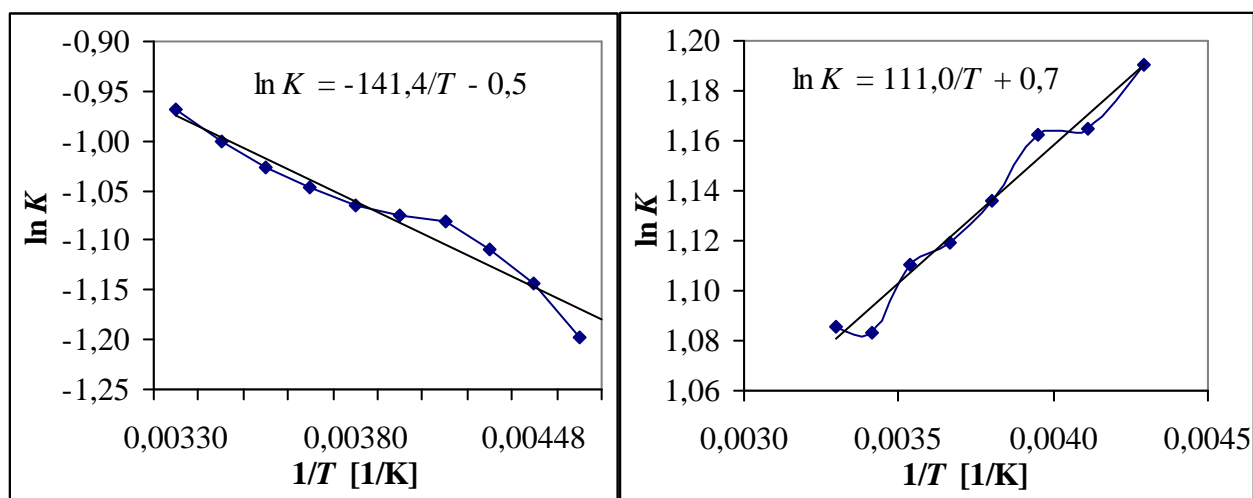
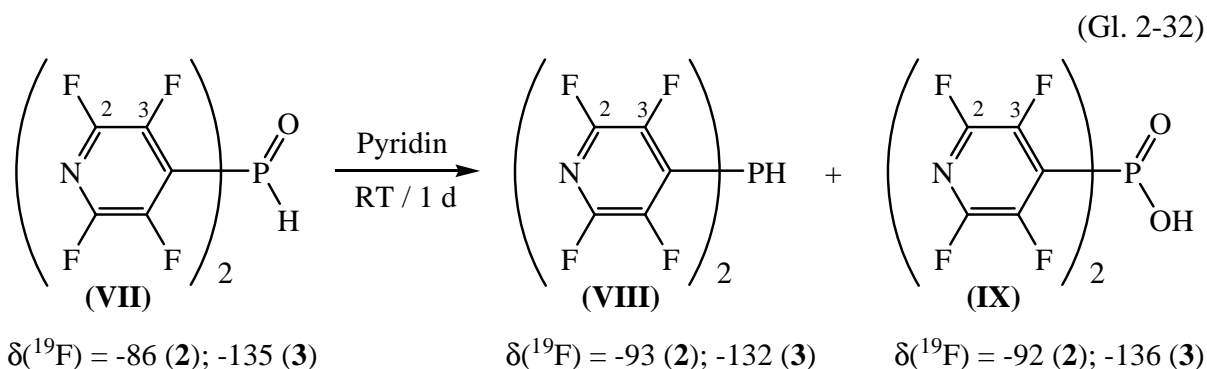


Diagramm 2-4: Auftragung der Werte von  $(\ln K)$  gegen  $(1/T)$ , welche in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (links) und  $\text{CD}_3\text{CN}$  (rechts) erhalten wurden.

Somit lässt sich formal der Enthalpieunterschied  $\Delta H^0$  für (VII) und (XII) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zu 1,2 kJ/mol und in  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung zu -0,9 kJ/mol berechnen. Für die Toluol- $d_8$ -Lösung berechnet sich in annähernd linearen Bereichen bei Tief- und Hochtemperatur der Enthalpieunterschied  $\Delta H^0$  zu -0,9 und 3,2 kJ/mol. In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -,  $\text{CD}_3\text{CN}$ - und Toluol- $d_8$ -Lösungen sind die  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -Tautomere somit auf etwa gleichem energetischen Niveau.

Diese Ergebnisse – geringe Temperaturabhängigkeit des Tautomerengleichgewichts und die daraus resultierende geringe Enthalpiedifferenz der Tautomere – verdeutlicht, dass die Lage des Tautomerengleichgewichts im Wesentlichen durch entropische Faktoren bestimmt wird.

## 2.1.6 Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinsäure und Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan



In Anwesenheit von Stickstoff-Basen ist das Phosphanoxid **(VII)** instabil und disproportioniert zum sekundären Phosphan **(VIII)** und der entsprechenden Phosphinsäure **(IX)**. Wird das Phosphanoxid **(VII)** in Pyridin gelöst, beobachtet man  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ausschließlich das Phosphinigsäuretautomer **(XII)**. Nach Ablauf weniger Stunden verschwindet jedoch das ursprüngliche Quintett bei 69 ppm,  $^3J(\text{P},\text{F}) = 24$  Hz. Stattdessen werden Resonanzen von zwei daraus durch Disproportionierung entstandenen Phosphorverbindungen **(VIII)** und **(IX)** detektiert:

$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}$  **(VIII)**:  $\delta(^{31}\text{P}) = -136,1$  (d);  $^1J(\text{P},\text{H}) = 247$  Hz;

$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PO}_2\text{H}$  **(IX)**:  $\delta(^{31}\text{P}) = -6,5$  (s).

In Anwesenheit von Pyridin wird aufgrund von Austauschprozessen die  $^1J(\text{P},\text{H})$ -Kopplung von **(VIII)** nicht beobachtet; sie bricht zusammen zugunsten eines verbreiterten Singulett.

Die Phosphinsäure **(IX)** kristallisiert unter diesen Bedingungen mit Pyridin nach einiger Zeit aus. Dieses in THF schwerlösliche Salz,  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PO}_2\text{H} \cdot \text{C}_5\text{NH}_5$ , ist in DMF gut löslich. Die Säure selbst ist in THF, DMF und Wasser gut löslich. In Pentan, Toluol, Dichlormethan und Diethylether ist die Verbindung **(IX)** praktisch nicht löslich. Geringe Mengen Wasser im  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch erlauben es jedoch, die Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinsäure zu lösen. Bei  $-28$  °C kristallisiert sie aus der Lösung in klaren, farblosen Nadeln, welche an der Luft sofort trüb werden. Die Verbindung **(IX)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$ . Pro Säuremolekül befinden sich je ein Molekül Wasser und ein Molekül Diethylether im Kristall. Die Güte des gemessenen Kristalls ließ eine Lokalisierung der Wasserstoffatome nicht zu.

In Abbildung 2-5 ist die Struktur von  $(C_5NF_4)_2PO_2H$  mit dem Nummerierungs-Schema gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-4 aufgeführt und liegen alle im Erwartungsbereich. Das zentrale Phosphoratom weist eine näherungsweise tetraedrische Umgebung auf. Während die C-P-O-Winkel mit  $107,8^\circ$  bis  $109,8^\circ$  nahe am Tetraederwinkel liegen, führt die Aufweitung des O-P-O-Winkels auf  $118^\circ$  zur Stauchung des gegenüberliegenden C-P-C-Winkels auf  $101^\circ$ .

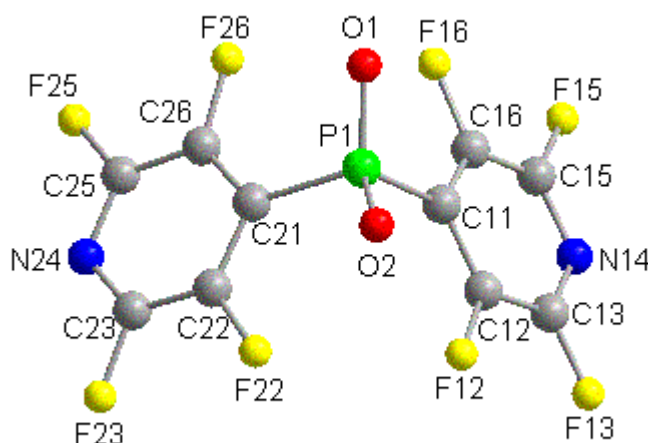


Abbildung 2-5: Molekulare Struktur von  $(C_5NF_4)_2PO_2H$  mit dem Nummerierungs-Schema.

Tabelle 2-4: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) für  $(C_5NF_4)_2PO_2H \cdot Et_2O \cdot H_2O$ .

P1 O2	148,8(4)	O2 P1 O1	118,0(2)
P1 O1	149,5(4)	O2 P1 C11	109,1(3)
P1 C11	180,9(6)	O1 P1 C11	109,8(3)
P1 C21	182,4(6)	O2 P1 C21	107,8(3)
C11 C16	136,9(8)	O1 P1 C21	109,4(3)
C11 C12	139,2(8)	C11 P1 C21	101,4(2)
C12 F12	134,8(7)	C16 C11 C12	111,1(6)
C12 C13	138,0(9)	C16 C11 P1	124,2(6)
C13 N14	129,4(9)	C12 C11 P1	124,7(6)
C13 F13	130,0(8)	F12 C12 C13	117,9(8)
N14 C15	128,8(8)	F12 C12 C11	119,2(7)
C15 F15	132,0(8)	C13 C12 C11	122,8(7)
C15 C16	138,1(9)	N14 C13 F13	117,2(8)
C16 F16	135,9(7)	N14 C13 C12	122,1(8)

Die Phosphinsäure-Moleküle bilden im Kristall Schichten aus, welche von Diethylether-Schichten voneinander getrennt sind. Die Diethylether-Schichten werden ihrerseits aus parallel zueinander angeordneten Diethylether-Molekülen gebildet.

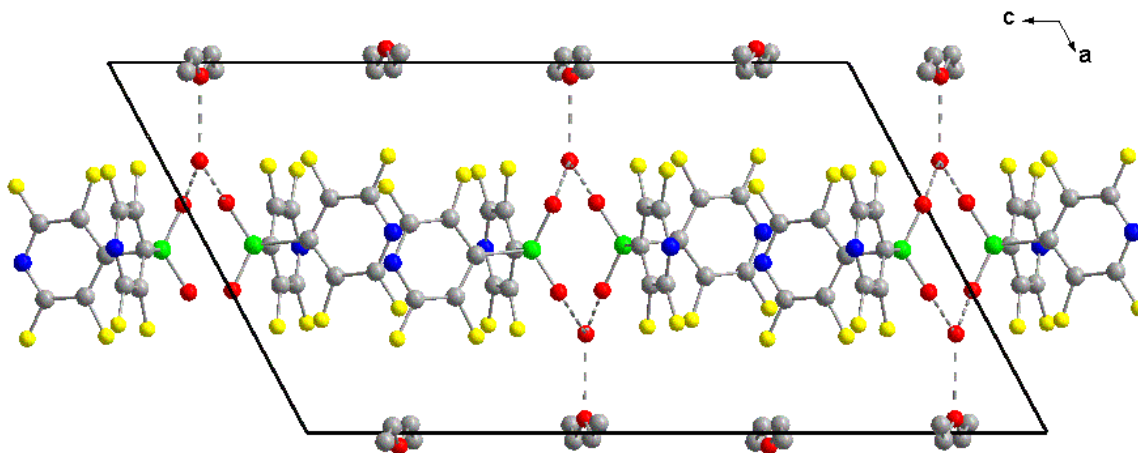


Abbildung 2-6: Darstellung der Molekülpackung in der Kristallstruktur von  $(C_5NF_4)_2PO_2H \cdot Et_2O \cdot H_2O$  in einer Projektion entlang der kristallographischen b-Achse.

Das Packungsmuster in den Säure-Schichten wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Säure- und zwei Wasser-Molekülen geprägt (Abb. 2-7). Bemerkenswert ist, dass alle Sauerstoffatome der beteiligten Moleküle sich praktisch in einer Ebene befinden. Die Sauerstoffatome der Säure- und Wasser-Moleküle bilden dabei ein Sechseck aus. Die O-O-Abstände zwischen den Atomen der Wasser- und Säuremoleküle von 240,1 und 241,1 pm liegen im Erwartungsbereich von Wasserstoffbrückenbindungen.

Innerhalb der Summe der van der Waals-Radien [53] konnten in der Kristallpackung keine weiteren signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen festgestellt werden.

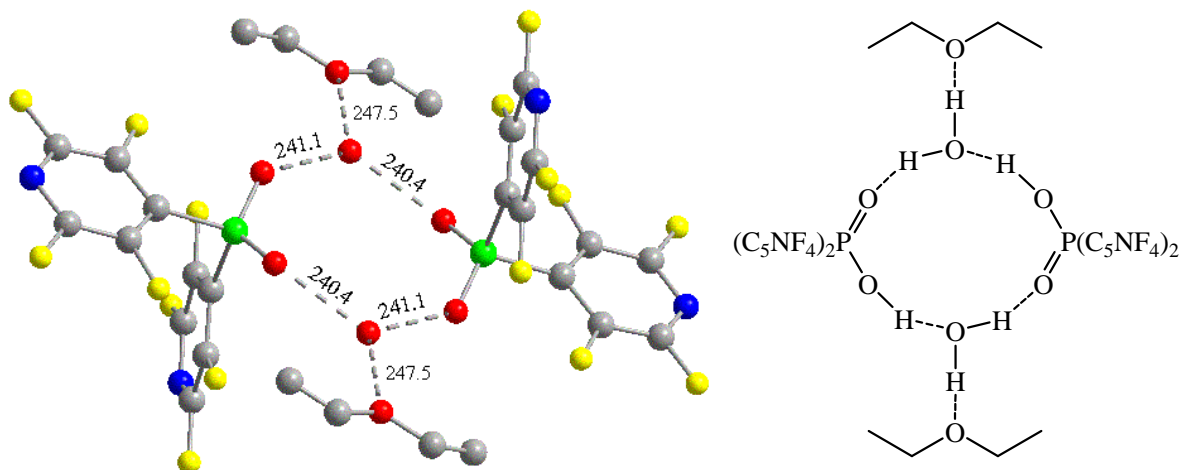
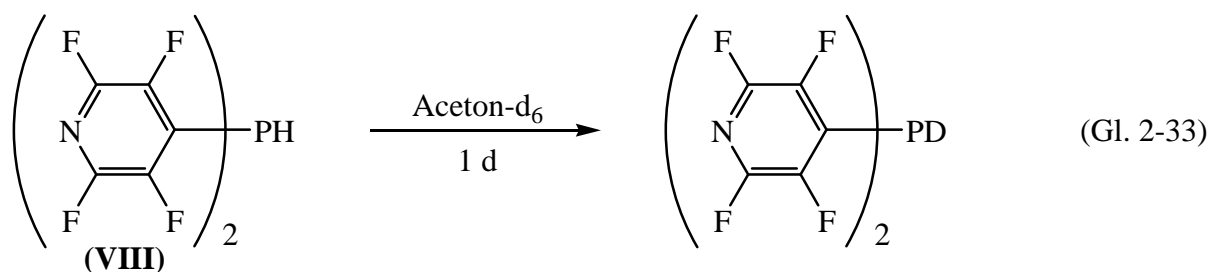


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Kristallpackung von  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PO}_2\text{H}\cdot\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , mit angegebenen O-O-Abständen (pm).

Das  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}$  ist in allen gängigen Lösungsmitteln löslich. Die gute Löslichkeit und die Sublimierbarkeit dieser Verbindung im Hochvakuum bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  erlauben es, das Phosphan (**VIII**) und die Phosphinsäure (**IX**) voneinander zu trennen und beide Verbindungen nach Aufarbeitung analysenrein zu erhalten.

Das Phosphan (**VIII**) besitzt ein acides Proton, welches im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als ein Dublett vom Quintett bei 5,8 ppm mit  $^1J(\text{P},\text{H}) = 247$  und  $^4J(\text{F},\text{H}) = 4$  Hz in  $\text{CDCl}_3$  zu beobachten ist. Wird  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}$  in Aceton- $\text{d}_6$  über 24 Stunden aufbewahrt, so wird überraschenderweise das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal nur noch in geringer Intensität detektiert. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird nun zu mehr als 95 % - entsprechend der Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale - das  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PD}$  beobachtet:  $\delta(^{31}\text{P}) = -137,0$  (t);  $^1J(\text{P},\text{D}) = 38$  Hz.



Das Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan ist ein farbloser Feststoff, welcher im Raman-Spektrum eine PH-Bande bei  $\nu = 2381\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Das Bis(pentafluorphenyl)phosphan,  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PH}$ , zeigt einen vergleichbaren Wert der PH-Valenzbande bei  $\nu = 2368\text{ cm}^{-1}$  [54].



Die Substanz hat eine hohe Kristallisationstendenz - sowohl aus Lösung als auch nach Sublimation konnten für die Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle von  $(C_5NF_4)_2PH$  erhalten werden. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/a$ .

In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch unabhängige  $(C_5NF_4)_2PH$ -Moleküle vor (Molekül **1** und Molekül **2**) (Abb. 2-8). In Abbildung 2-8 ist die asymmetrische Einheit mit Nummerierungs-Schema gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-5 aufgeführt. Die Wasserstoffatome konnten isotrop verfeinert werden.

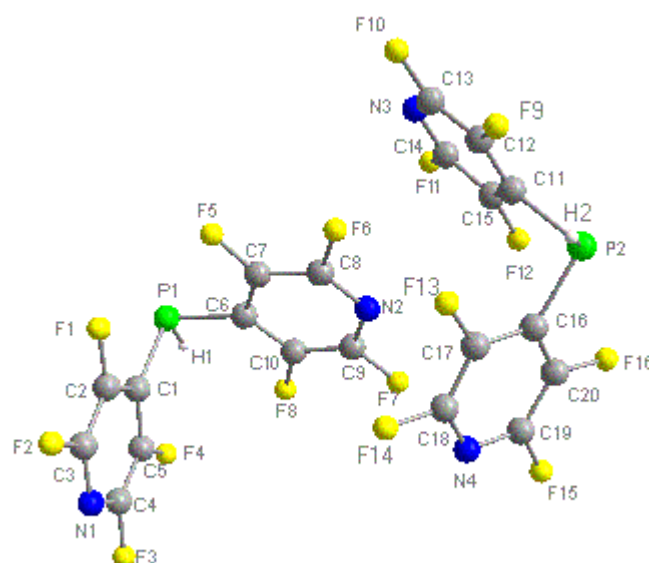


Abbildung 2-8: Asymmetrische Einheit des  $(C_5NF_4)_2PH$  mit dem Nummerierungs-Schema. Links – Molekül **1**, rechts – Molekül **2**.

Die Bindungslängen und -winkel liegen alle im Erwartungsbereich (Tab. 2-5). Die C-P-C-Winkel von rund  $96,5^\circ$  sind im Vergleich zum  $(C_6F_5)_2PH$  mit einem C-P-C-Winkel von  $100^\circ$  etwas kleiner. Die P-C-Abstände von rund 185 pm sind unwesentlich länger als im  $(C_6F_5)_2PH$  mit P-C-Abständen von 183 pm. Die Perfluorpyridyl-Gruppen sind planar und ihre Ebenen sind gegeneinander um  $15^\circ$  bei Molekül **1** und um  $50^\circ$  bei Molekül **2** verdreht.

Tabelle 2-5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für  $(C_5NF_4)_2PH$ .

C1 C2	136,6(4)	C2 C1 C5	116,0(3)
C1 C5	139,8(4)	C2 C1 P1	121,0(2)
C1 P1	184,8(2)	C5 C1 P1	123,0(2)
C2 F1	134,7(4)	F1 C2 C1	119,9(2)
C2 C3	139,1(4)	C1 C2 C3	120,3(3)
C3 N1	131,5(6)	N1 C3 F2	119,1(3)
C3 F2	133,5(5)	N1 C3 C2	122,6(4)
C4 N1	128,8(6)	N1 C4 F3	115,8(4)
C4 F3	133,4(5)	F4 C5 C4	119,6(4)
C4 C5	137,4(5)	F4 C5 C1	121,6(3)
C5 F4	132,1(4)	C4 C5 C1	118,7(4)
C6 C7	138,0(4)	C7 C6 C10	115,2(3)
C6 C10	138,6(4)	C7 C6 P1	121,0(2)
C6 P1	184,5(3)	C10 C6 P1	123,7(2)
C7 F5	133,3(4)	F5 C7 C6	120,7(3)
C7 C8	139,1(5)	C6 C7 C8	119,5(3)
C8 N2	130,3(5)	N2 C8 F6	117,3(3)
C8 F6	133,5(4)	N2 C8 C7	124,0(3)
C9 N2	129,9(5)	N2 C9 F7	116,5(3)
C9 F7	133,4(4)	N2 C9 C10	123,7(3)
C9 C10	137,5(4)	C6 P1 C1	96,4(1)
C10 F8	133,6(4)	C16 P2 C11	96,7(1)

## 2.1.7 Zusammenfassende $^{31}\text{P}$ - und $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der hergestellten *p*-Tetrafluorpyridyl-Phosphor-Verbindungen

Tabelle 2-6: Zusammenfassung von  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der hergestellten 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin-2-yl-Phosphor-Derivate.

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})$ / (Aufspaltung)	$J$ [Hz]	$\delta(2,6\text{-}^{19}\text{F})$	$\delta(3,5\text{-}^{19}\text{F})$	Sonstiges
$\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_3^{\text{a}}$	-71,9 (sept)	$^3J(\text{P},\text{F}) = 28$	-88,5	-130,7	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2^{\text{a}}$ <b>(I)</b>	21,2 (tridec)	$^3J(\text{P},\text{F}) = 22$ ; $^3J(\text{P},\text{H}) = 11$	-90,5	-136,1	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{POC}(\text{O})\text{CF}_3^{\text{a},\text{b}}$ <b>(IIa)</b>	75,7 (quin)	$^3J(\text{P},\text{F}) = 33$	-87,3	-134,0	$\delta(^{19}\text{F}) = -74,8$ ; $(\text{CF}_3)$
$[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}]_2\text{O}^{\text{a},\text{b}}$ <b>(III)</b>	93,8 (quin)	$^3J(\text{P},\text{F}) = 19$	-88,2	-135,2	
$[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}^{\text{c},\text{d},\text{e}}$ <b>(IV)</b>	-12,1 (s)	-	-92,4	-136,4	
$[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}]_2^{\text{c},\text{d},\text{e}}$ <b>(V)</b>	-57,9 (m)	-	-89,4	-130,1	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PBr}^{\text{a},\text{d}}$ <b>(VI)</b>	3,8 (quin)	$^3J(\text{P},\text{F}) = 28$	-88,2	-130,3	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})\text{H}^{\text{a},\text{f}}$ <b>(VII)</b>	-20,6 (d)	$^1J(\text{P},\text{H}) = 584$	-85,3	-134,6	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{POH}^{\text{a},\text{f}}$ <b>(XII)</b>	68,2 (s) <sup>g</sup>	-	-89,4	-136,4	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}^{\text{h}}$ <b>(IX)</b>	-6,4 (s)	-	-91,7	-135,8	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}^{\text{a}}$ <b>(VIII)</b>	-133,4 (d)	$^1J(\text{P},\text{H}) = 239$	-89,1	-130,7	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{POEt}^{\text{i},\text{d}}$ <b>(X)</b>	84,2 (t, quin)	$^3J(\text{P},\text{F}) = 28$ ; $^3J(\text{P},\text{H}) = 11$	-93,2	-136,8	
$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{H}^{\text{a},\text{d}}$ <b>(XI)</b>	3,2 (d)	$^1J(\text{P},\text{H}) = 640$	-88,9	-138,2	

<sup>a</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ .

<sup>b</sup> In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen **(IIa)** und **(III)** vor.

<sup>c</sup> Lösungsmittel THF, mit externem Lock Aceton- $\text{d}_6$ .

<sup>d</sup> Nicht analysenrein.

<sup>e</sup> Verbindung im Gemisch erhalten; Zuordnung der Resonanzen aufgrund von Analogiebeziehungen.

<sup>f</sup> In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen **(VII)** und **(XII)** vor.

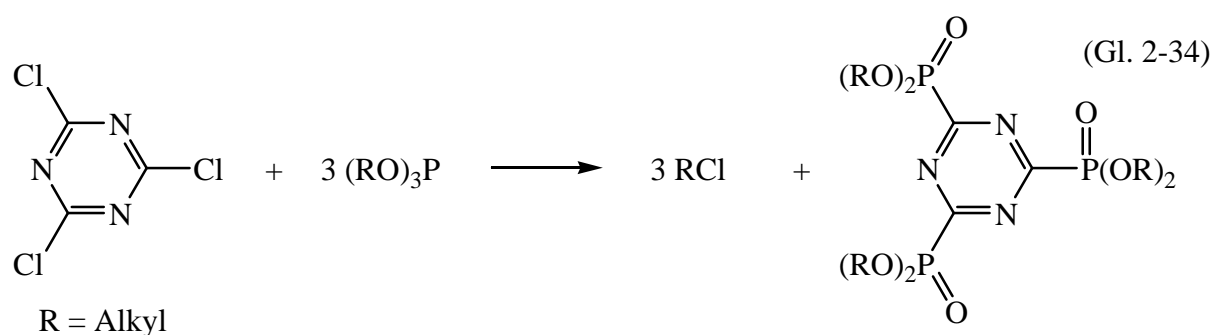
<sup>g</sup> In  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $\delta(^{31}\text{P}) = 69,9$  (quin);  $^3J(\text{PF}) = 28$  Hz.

<sup>h</sup> Lösungsmittel THF- $\text{d}_8$ .

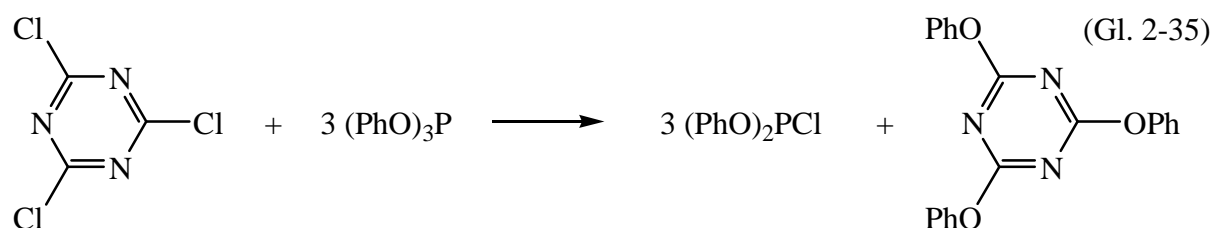
<sup>i</sup> Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

## 2.2 *s*-Triazinyl-Phosphane

*s*-Triazine gehören mit zu den ältesten bekannten organischen Verbindungen [55]. Die ersten *s*-Triazinyl-Phosphor-Verbindungen wurden vor 50 Jahren über eine Arbuzov-Reaktion von Cyanursäurechlorid,  $C_3N_3Cl_3$ , mit Trialkylphosphiten,  $(RO)_3P$  ( $R = Et$ ), dargestellt [56].



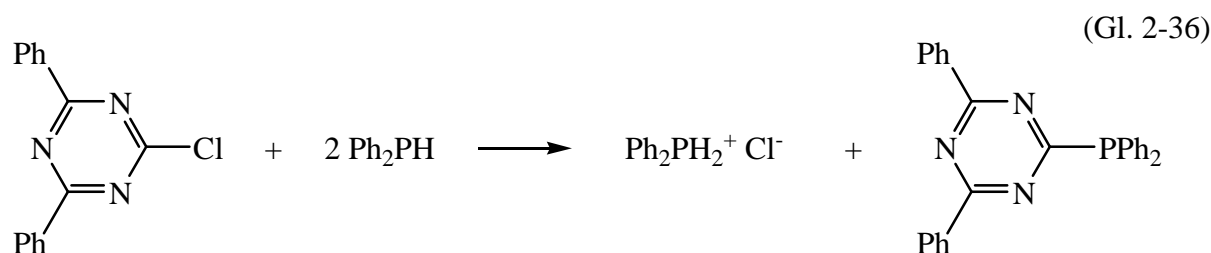
Weitergehende Untersuchungen von Smith et al. [57, 58] zur Chemie von Chlor-*s*-triazin-Derivaten zeigten, dass in analogen Reaktionen von Phosphiten und Natriumphosphonaten mit 2-Chlor- und 2,4-Dichlor-*s*-triazin-Derivaten die entsprechenden *s*-Triazinylphosphonsäureester hergestellt werden können. Eine Ausnahme der Arbuzov-Reaktion stellt die Umsetzung von Cyanursäurechlorid mit Triphenylphosphit in siedendem Decalin dar. Hierbei werden Diphenoxychlorphosphan und Triphenoxy-*s*-triazin erhalten [57].



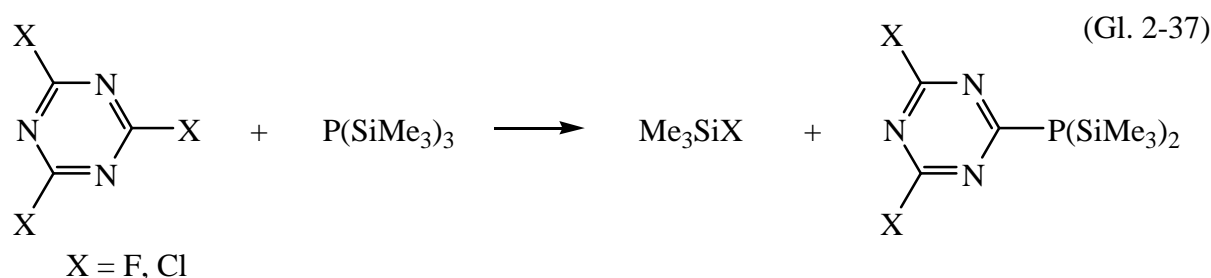
1959 zeigte Schroeder [59], dass die Reaktivität des Chloratoms in 4,6-substituierten Chlor-*s*-triazin-Derivaten gegenüber einer nucleophilen Substitution stark von den chemischen Eigenschaften der in 4,6-Position befindlichen Substituenten abhängig ist. Sie steigt mit der Erhöhung der elektronenziehenden Wirkung der Substituenten. Dieser Zusammenhang konnte durch Reaktionen von verschiedenen in 4,6-Position substituierten Chlor-*s*-triazin-Derivaten mit Phosphiten bestätigt werden [58].

Die erste Darstellung von *s*-Triazinylphosphan-Derivaten gelang 1964 Smith et al. [60] bei der Umsetzung von sekundären Phosphanen,  $R_2PH$  ( $R = Ph, Bu$ ), mit Triphenoxy-*s*-triazin

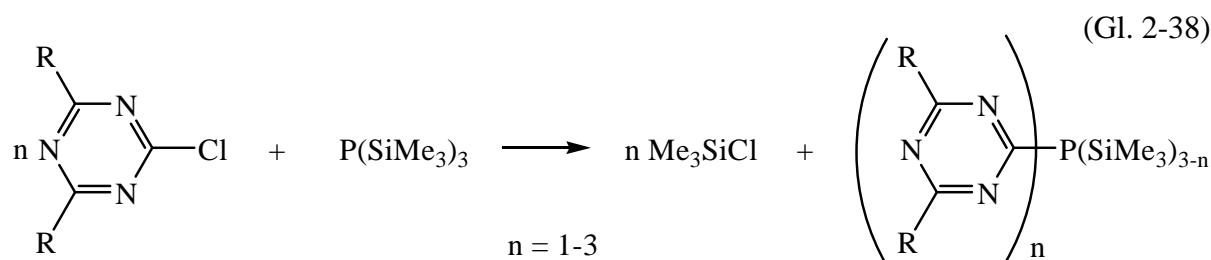
und Chlor-*s*-triazin-Derivaten. Die Umsetzung (Gl. 2-36) wird bei 100 °C lösungsmittelfrei durchgeführt. In analogen Umsetzungen wurden auch Bis- und Trisphosphanyl-*s*-triazine erhalten.



Deutlich milderer Bedingungen bedarf die Umsetzung von  $\text{C}_3\text{N}_3\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan [61]. Bereits bei -20 °C wird  $\text{X}_2(\text{C}_3\text{N}_3)\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) in Diethylether selektiv gebildet. Beim Erwärmen dieser Verbindungen auf 200-400 °C werden polymere Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{N}_3\text{P}$  durch Freisetzung von  $\text{Me}_3\text{SiX}$  erhalten.

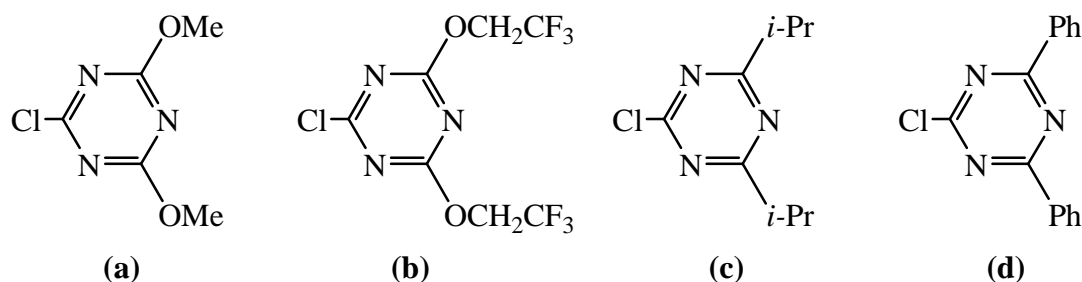


Bis heute sind somit nur wenige *s*-Triazinyl-Phosphor-Verbindungen bekannt. Um die bisher unbekanntenen Bis- und Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate zu synthetisieren und die Eigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen, wurde die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit in 4,6-Position substituierten 2-Chlor-*s*-triazin-Derivaten als Ausgangspunkt gewählt.



### 2.2.1 Synthese von in 4,6-Position disubstituierten 2-Chlor-*s*-triazin-Derivaten

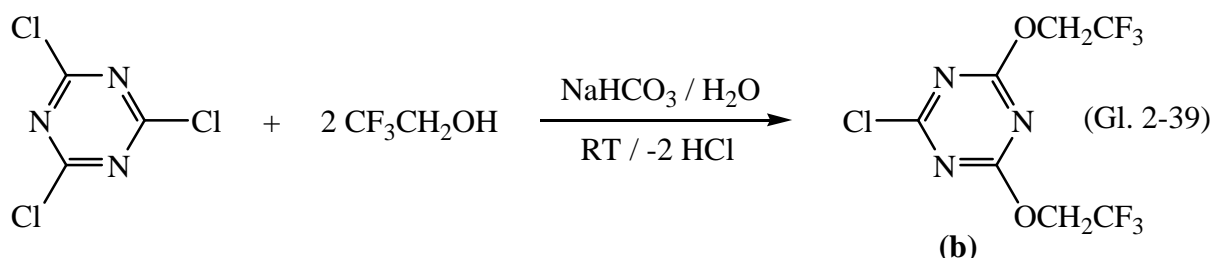
Um die Chemie von *s*-Triazinyl-Phosphan-Derivaten generell untersuchen zu können, wurden zunächst die nachfolgenden 2-Chlor-*s*-triazin-Derivate synthetisiert.



Wie bereits erwähnt [58, 59], werden die Chloratome der 2-Chlor-*s*-triazin-Derivate mit stark elektronenziehenden Substituenten in 4,6-Position (entsprechend den Hammett-Konstanten in *meta*-Position [62]) bereitwilliger nucleophil substituiert. In Übereinstimmung hierzu zeigen die synthetisierten Derivate **(a)** - **(d)** unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten (Abschnitt 2.2.2), wobei das 2,2,2-Trifluorethoxy-Derivat **(b)** die höchste bzw. das Isopropyl-Derivat **(c)** die geringste Reaktivität gegenüber Tris(trimethylsilyl)phosphan aufweist.

2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin **(a)** - dargestellt nach der Methode von Dudley et al. [63] - ist ein sublimierbarer weißer Feststoff, welcher in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

2-Chlor-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-*s*-triazin **(b)** wurde in Anlehnung an die Synthese des Dimethoxy-Derivats **(a)** mit einer Ausbeute von 78 % erstmalig dargestellt.

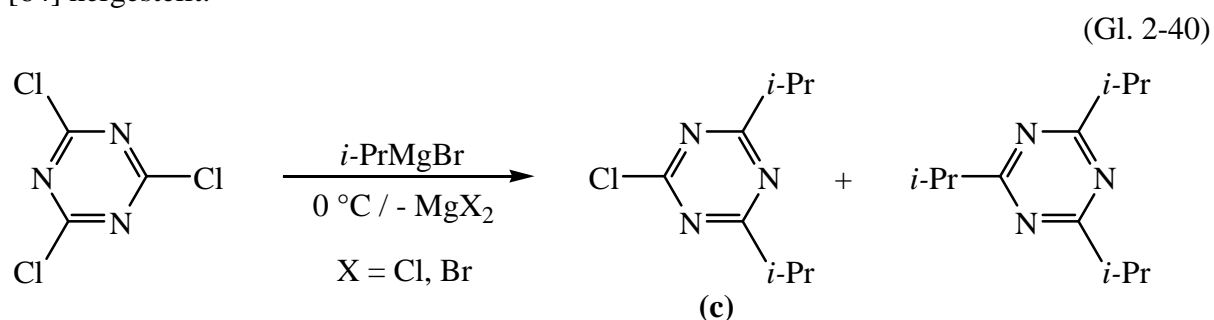


Das Produkt stellt eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit mit relativ hoher Dichte (ca. 1,75 g/ml) dar. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks der Verbindung kann sie bei Raumtemperatur verlustfrei im Hochvakuum ( $5 \cdot 10^{-4}$  mbar) von flüchtigen Verunreinigungen befreit werden. Die Verbindung ist mit allen gängigen organischen Lösungsmitteln mischbar.

Der Einsatz der 2,2,2-Trifluorethoxy-Gruppe erweist sich aufgrund der zusätzlichen  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Sonde als vorteilhaft zur Aufklärung von Reaktionsverläufen. Sie ermöglicht etwaige Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die Abspaltung von 2,2,2-Trifluorethoxy-Gruppen, zu detektieren.

2-Chlor-4,6-diisopropyl-*s*-triazin (**c**) sowie 2-Chlor-4,6-diphenyl-*s*-triazin (**d**) wurden durch Umsetzungen von Cyanursäurechlorid mit entsprechenden Grignard-Reagentien hergestellt.

Das Phenyl-Derivat (**d**) wurde nach der Vorschrift von Hirt et al. [64] und das Isopropyl-Derivat (**c**) in Abwandlung der Vorschrift zur Synthese von 2,4-Dichlor-6-isopropyl-*s*-triazin [64] hergestellt.



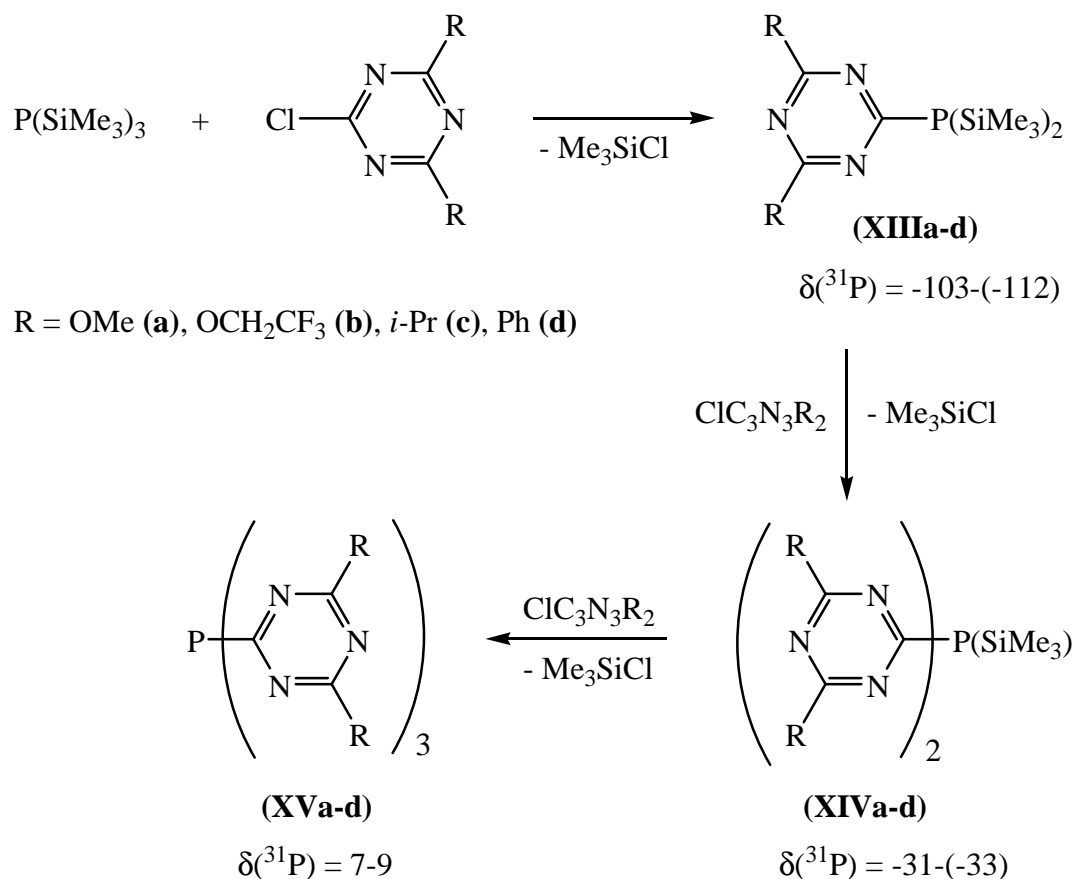
Dabei wird die aus Mg und 2-Brompropan in Diethylether hergestellte Grignard-Lösung zu maximal 0,3 Äquivalenten Cyanursäurechlorid in möglichst wenig THF bei 0 °C getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 30 Minuten im Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung wird ein Gemisch aus 2-Chlor-4,6-diisopropyl-*s*-triazin (**c**) und 2,4,6-Triisopropyl-*s*-triazin erhalten.

Bei dem Produktgemisch handelt es sich um eine klare, farblose Flüssigkeit, welche im Hochvakuum bei ca. 0 °C erstarrt. Da die destillative Trennung der Di- und Triisopropyl-Derivate (vgl. Gl. 2-40) nicht erfolgreich war (Sdp.  $\approx$  30-50 °C, bei  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar), wurde die Ausbeute bzw. die Produktverteilung rechnerisch anhand der Integration der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Methyl-Gruppen bestimmt. Die Gesamtausbeute des Gemischs beträgt bis zu 64 %, bezogen auf  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ . Dabei wurde ein maximaler Anteil von 81 % des 2-Chlor-*s*-triazin-Derivates (**c**) erhalten.

Für die Darstellung von Tris(*s*-triazinyl)phosphan (**XVc**) erweist sich die Anwesenheit von 2,4,6-Triisopropyl-*s*-triazin als nicht störend. Es kann nach dem Beenden der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch zusammen mit nicht umgesetztem 2-Chlor-4,6-diisopropyl-*s*-triazin (**c**) abdestilliert werden. Dies ermöglicht zusätzlich, aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten des abdestillierten Gemischs den Umsatz der Reaktion (Gl. 2-42) zu berechnen.

### 2.2.2 Darstellung von Tris(*s*-triazinyl)phosphanen

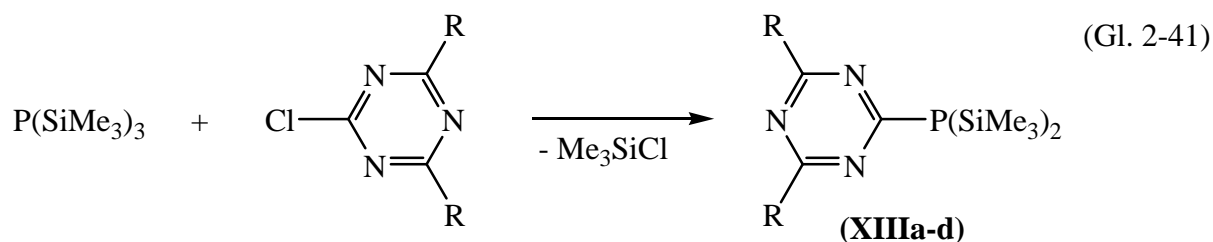
Mit der Zielsetzung der Synthese von *s*-Triazinyl-Phosphor-Verbindungen wurde die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit in 4,6-Position substituierten 2-Chlor-*s*-triazin-Derivaten (**a**) – (**d**) untersucht. Die Daten der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen weisen auf den in Schema 2-4 formulierten Reaktionsverlauf hin.



Schema 2-4: Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit in 4,6-Position substituierten 2-Chlor-*s*-triazin-Derivaten (**a-d**).

Das Tris(trimethylsilyl)phosphan reagiert mit Chlor-*s*-triazin zunächst zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{C}_3\text{N}_3\text{R}_2)\text{P}$  (**XIIIa-d**). Im Einklang mit der stärker elektronenziehenden Wirkung von  $\text{CH}_3\text{O}$ - und  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppen, im Vergleich zu Ph- und *i*-Pr-Gruppen, reagieren die 2-Chlor-*s*-triazin-Derivate (**a**) und (**b**) mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  in Toluol bereits bei Zimmertemperatur und die Reaktionslösungen verfärben sich gelb-orange. Das Isopropyl-Derivat (**c**) reagiert dagegen erst beim Erhitzen in Toluol zum Rückfluss, die Reaktionslösung färbt sich dabei weinrot.





R = OMe (**a**), OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**b**), *i*-Pr (**c**), Ph (**d**)

$\delta(^{31}\text{P}) = -103\text{--}(-112)$

Unabhängig von der Stöchiometrie wird in Toluol-Lösung ausschließlich das Phosphan (**XIIIc**) gebildet. Bei den Produkten (**XIIIa-d**) handelt es sich um in Hexan lösliche und im Hochvakuum bei ca. 80 °C flüchtige Verbindungen.

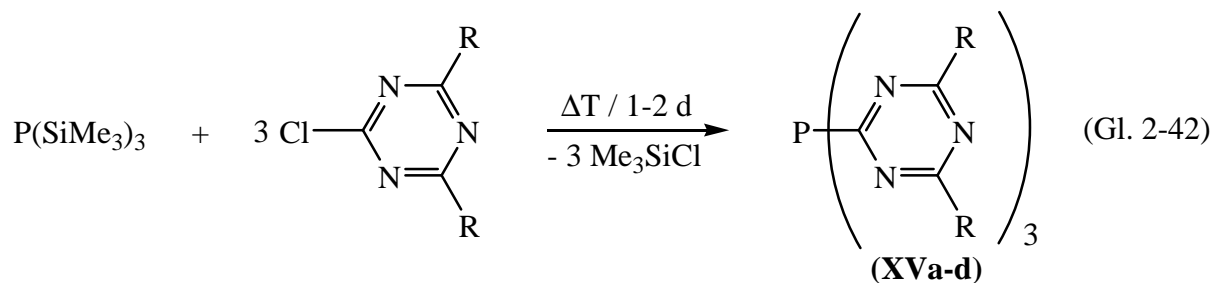
Die Mono(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XIIIa-d**) sind hydrolyseempfindlich und zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum folgende Resonanzen der Hydrolyseprodukte:

(Me<sub>3</sub>Si)(C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R<sub>2</sub>)PH:  $\delta(^{31}\text{P}) = -103\text{--}(-109)$  (**d**),  $^1J(\text{P,H}) \approx 220$  Hz;

(C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R<sub>2</sub>)PH<sub>2</sub>:  $\delta(^{31}\text{P}) = -115\text{--}(-120)$  (**t**),  $^1J(\text{P,H}) \approx 220$  Hz.

Wird P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit mehreren Äquivalenten der 2-Chlor-*s*-triazin-Derivate (**a**) - (**d**) unter Erwärmung umgesetzt, werden die Trimethylsilyl-Gruppen vollständig durch die *s*-Triazinyl-Einheiten substituiert. Dabei scheint die dritte Substitution schneller als die Zweitsubstitution zu erfolgen. Die Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XIVa-d**) setzen sich schneller mit Chlor-*s*-triazin-Derivaten (**a**) - (**d**) zu Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivaten (**XVa-d**) um als die Phospane (**XIIIa-d**). Dies führt dazu, dass die Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XIVc**) und (**XIVd**) nur in Spuren <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch detektiert werden, während die Derivate (**XIVa**) und (**XIVb**) nicht beobachtet werden konnten.

Die Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XIVb-d**) sind hydrolyseempfindlich und zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung Resonanzen der Hydrolyseprodukte (**XVib-d**), welche im Abschnitt 2.2.4 und 2.2.5 beschrieben werden.



R = OMe (**a**), OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**b**), *i*-Pr (**c**), Ph (**d**)

$\delta(^{31}\text{P}) = 7\text{-}9$

Wird P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit 3 Äquivalenten von 2-Chlor-*s*-triazin-Derivaten (**a**) - (**d**) im geeigneten Lösungsmittel - (**a**), (**b**) und (**d**) in Toluol; (**c**) in Diglyme - zum Rückfluss erhitzt, werden die

Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XVa-d**) gebildet. Die Phosphan-Derivate (**XVa-c**) wurden quantitativ und das Phosphan (**XVd**) aufgrund des unvollständigen Umsatzes in 25 %-iger Ausbeute erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen steigen dabei in Übereinstimmung mit der Erhöhung der elektronenziehenden Wirkung der in 4,6-Position befindlichen Substituenten der 2-Chlor-*s*-triazin-Derivate: *i*-Pr < Ph < OCH<sub>3</sub> < OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> [62].

Während die Derivate (**a**) und (**b**) sich vollständig zum Phosphan (**XVa**) und (**XVb**) beim Erhitzen in Toluol im Rückfluss nach einem Tag umsetzen, bildet das Isopropyl-Derivat (**c**) bei diesen Bedingungen ausschließlich das Mono(*s*-triazinyl)phosphan (**XIIIc**).

Wird das Phenyl-Derivat (**d**) mit Tris(trimethylsilyl)phosphan in Toluol refluxiert, wird das Tris(*s*-triazinyl)phosphan (**XVd**) langsamer als die Verbindungen (**XVa**) und (**XVb**) gebildet. Das Phosphan (**XVd**) ist wenig in heißem Toluol löslich und fällt bei Raumtemperatur nahezu vollständig aus. Nach 15 Stunden Rückfluss wurde das Phosphan (**XVd**) in 25 %-iger Ausbeute durch Filtration des Niederschlags von der Reaktionslösung abgetrennt.

Zur Darstellung des Isopropyl-Derivates (**XVc**) ist die Verwendung eines im Vergleich zu Toluol höher siedenden und polaren Lösungsmittels notwendig. Bei Durchführung der Reaktion in Diglyme (Sdp. 162 °C) wird nach zwei Tagen Rückfluss die zunächst rote Reaktionslösung gelb-orange und das Phosphan (**XVc**) entsprechend <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantitativ gebildet. Das zunächst nach Abtrennen des Lösungsmittels bei 80 °C im Vakuum erhaltene orangefarbene Öl kristallisiert langsam bei Raumtemperatur. Nach Abtrennen des kristallinen Materials und zusätzlicher Umkristallisation aus Pentan bei -78 °C wird (**XVc**) in 84 %-iger Ausbeute erhalten.

Die Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XVa-d**) sind Feststoffe: (**XVa**) - gelb, (**XVb**) - hell zitronengelb, (**XVc**) - orange, (**XVd**) – beige. Die Schmelzpunkte variieren stark, von 58 °C über 130-135 °C bis 168-172 °C für das *i*-Pr-, das CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O- bzw. CH<sub>3</sub>O-Derivat. Das Phenyl-Derivat (**XVd**) beginnt ab 200 °C sich grau zu verfärben und zersetzt sich oberhalb von 310 °C. Das CH<sub>3</sub>O-Derivat (**XVa**) zersetzt sich oberhalb von 185 °C unter starker Gasentwicklung.

Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nimmt in der Reihe: Ph- < CH<sub>3</sub>O- < CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O- < *i*-Pr-Derivate zu, wobei das letztere selbst in Hexan gut löslich ist. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Phenyl-Derivates (**XVd**) wurden dessen Eigenschaften nicht weitergehend untersucht.

Während die Kristallisationsversuche beim CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-Derivat (**XVb**) erfolglos blieben, wurden vom P[C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturuntersuchung

erhalten.  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_3$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . In Abbildung 2-9 ist die Molekülstruktur dieser Verbindung mit dem Nummerierungs-Schema gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-7 aufgeführt und liegen alle im Erwartungsbereich.

Die Winkelsumme von  $292,3^\circ$  am Phosphoratom mit C-P-C-Winkeln von  $97-98^\circ$  beschreibt eine stärker ausgeprägte pyramidale Geometrie im Vergleich zu  $\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_3$  ( $305,7^\circ$ ) und  $\text{C}_3\text{N}_3\text{R}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}$ ) mit  $315,6$  bzw.  $316,4^\circ$  [61]. Die P-C-Abstände von ca. 185 pm sind länger als bei  $\text{C}_3\text{N}_3\text{R}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}$ ) (181 pm), jedoch nahezu identisch mit den P-C-Abständen im  $\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_3$ .

Die *s*-Triazinyl-Ringe sind nahezu planar, ihre Ebenen sind leicht gegeneinander verdreht und bilden eine schiffsschraubenartige Struktur aus. Auffällig ist, dass die Methylgruppen jeweils in der Ebene des daran gebundenen *s*-Triazinyl-Rings liegen. Wie in Abbildung 2-9 zu erkennen, weisen die Methylgruppen von zwei *s*-Triazinyl-Substituenten vom Phosphor weg. Die Kristallpackung der Verbindung weist keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen auf. Alle Wasserstoffatome konnten isotrop verfeinert werden.

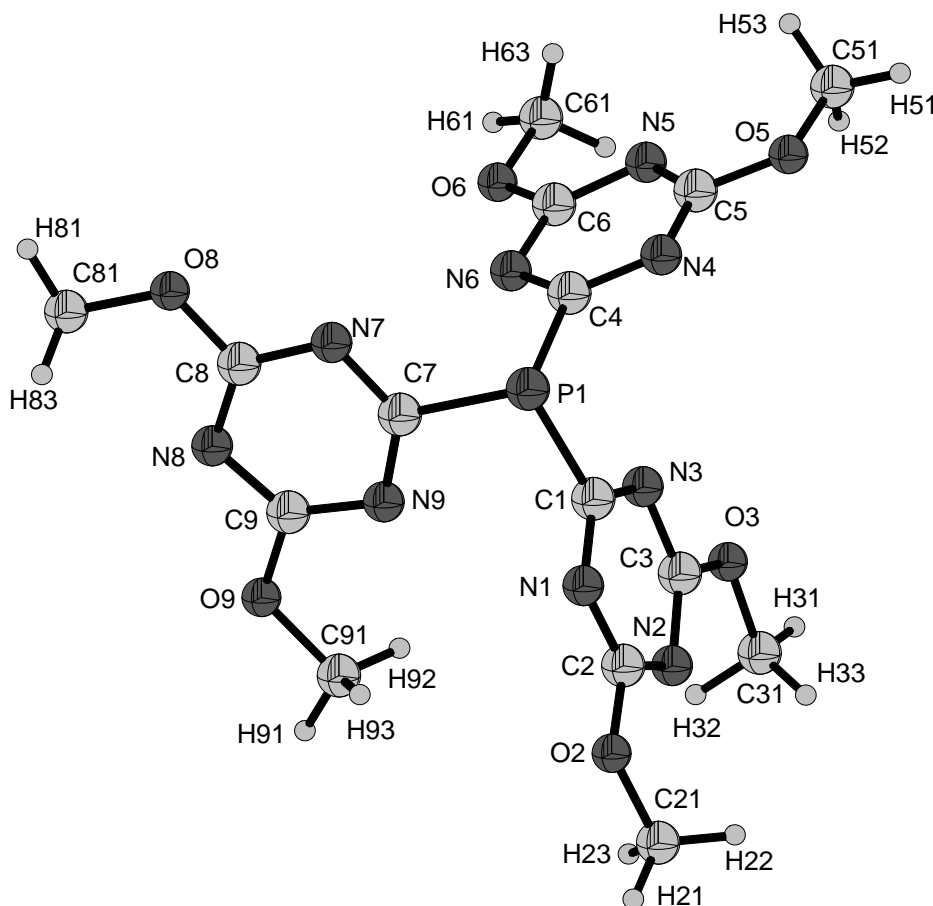
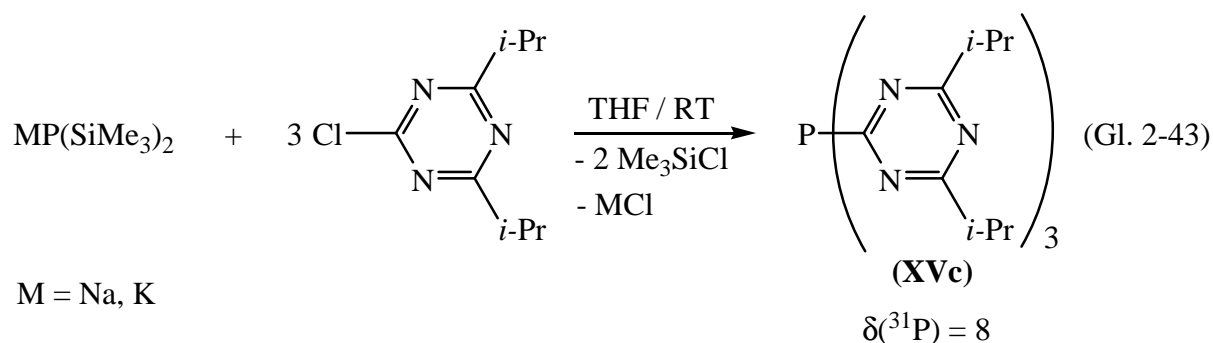


Abbildung 2-9: Molekulare Struktur von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_3$  mit dem Nummerierungs-Schema.

Tabelle 2-7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für P[C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

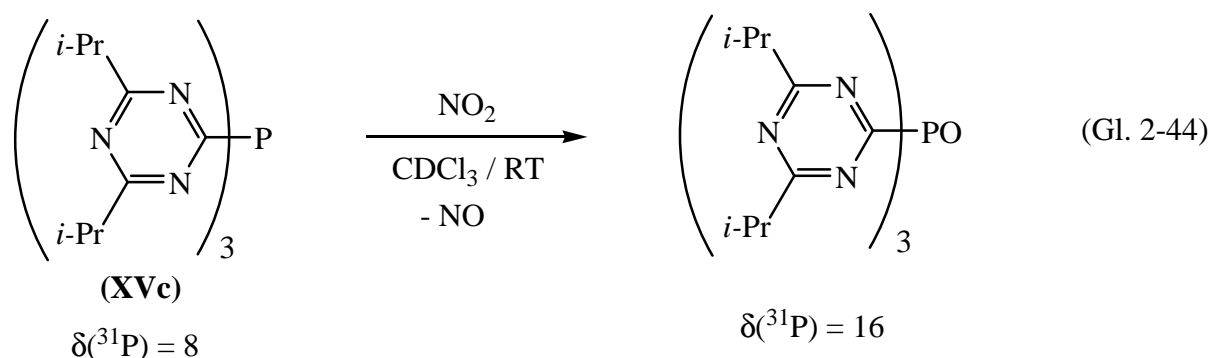
C1 P1	184,9(2)	C7 P1 C4	98,2(8)
C1 N3	133,2(2)	C7 P1 C1	97,1(8)
C1 N1	133,8(2)	C4 P1 C1	97,0(7)
C2 O2	132,6(2)	N3 C1 N1	126,6(2)
C2 N1	133,3(2)	N3 C1 P1	119,2(1)
C2 N2	133,6(2)	N1 C1 P1	114,2(1)
C3 O3	132,6(2)	O2 C2 N1	114,4(1)
C3 N2	133,0(2)	O2 C2 N2	118,8(2)
C3 N3	133,9(2)	N1 C2 N2	126,8(1)
C4 N4	133,3(2)	O3 C3 N2	119,8(1)
C4 N6	133,3(2)	O3 C3 N3	113,7(1)
C4 P1	184,9(2)	N2 C3 N3	126,5(1)
C7 P1	184,7(2)	N4 C4 N6	127,0(1)
C8 N8	132,2(2)	N4 C4 P1	112,7(1)
C21 O2	144,7(2)	N6 C4 P1	120,3(1)

Die Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XVa-d**) sind prinzipiell auch über die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Salzen, MP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Na, K), mit Chlor-*s*-triazin-Derivaten (**a**) - (**d**) zugänglich. Das Bis(trimethylsilyl)phosphanid-Ion kann *in situ* durch Reaktion von P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit NaOMe [65] bzw. [K([18]-Krone-6)]CN generiert werden.

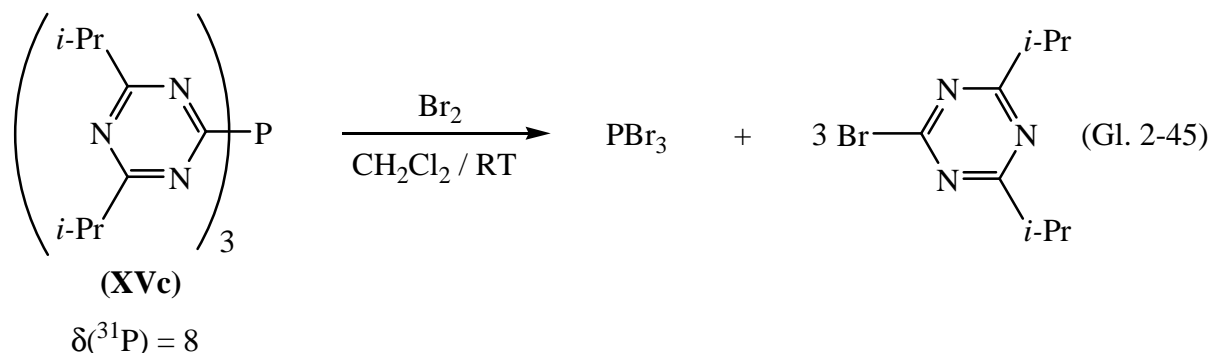


Das im Vergleich zu Tris(trimethylsilyl)phosphan stärker nucleophile Phosphanid reagiert selbst bei Raumtemperatur in THF mit drei Äquivalenten 2-Chlor-4,6-diisopropyl-*s*-triazin direkt zum Phosphan (**XVc**). Diese Syntheseroute ist jedoch für die Alkoxy-Derivate (**a**) und (**b**) aufgrund von Nebenreaktionen des Phosphanids mit den Alkoxy-Gruppen an den *s*-Triazinyl-Ringen ungeeignet.

Die Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XVa-d**) erweisen sich bei Kontakt mit Luftsauerstoff als wenig oxidationsempfindlich. Zur Untersuchung der Stabilität gegenüber Einwirkung von oxidierenden Reagenzien wurde das Isopropyl-Derivat (**XVc**) mit NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Brom zur Reaktion gebracht. Sowohl das Stickstoffdioxid als auch Wasserstoffperoxid sind in der Lage, das Phosphan (**XVc**) in das entsprechende Phosphanoxid zu überführen.



Bei den Umsetzungen der Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XVa-c**) mit Brom werden die *s*-Triazinyl-Gruppen abgespalten, so dass jeweils die Bildung von PBr<sub>3</sub> <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Gl. 2-45). Ähnliches Verhalten gegenüber Brom zeigt auch Tris(diphenylphosphanyl)-*s*-triazin [60].

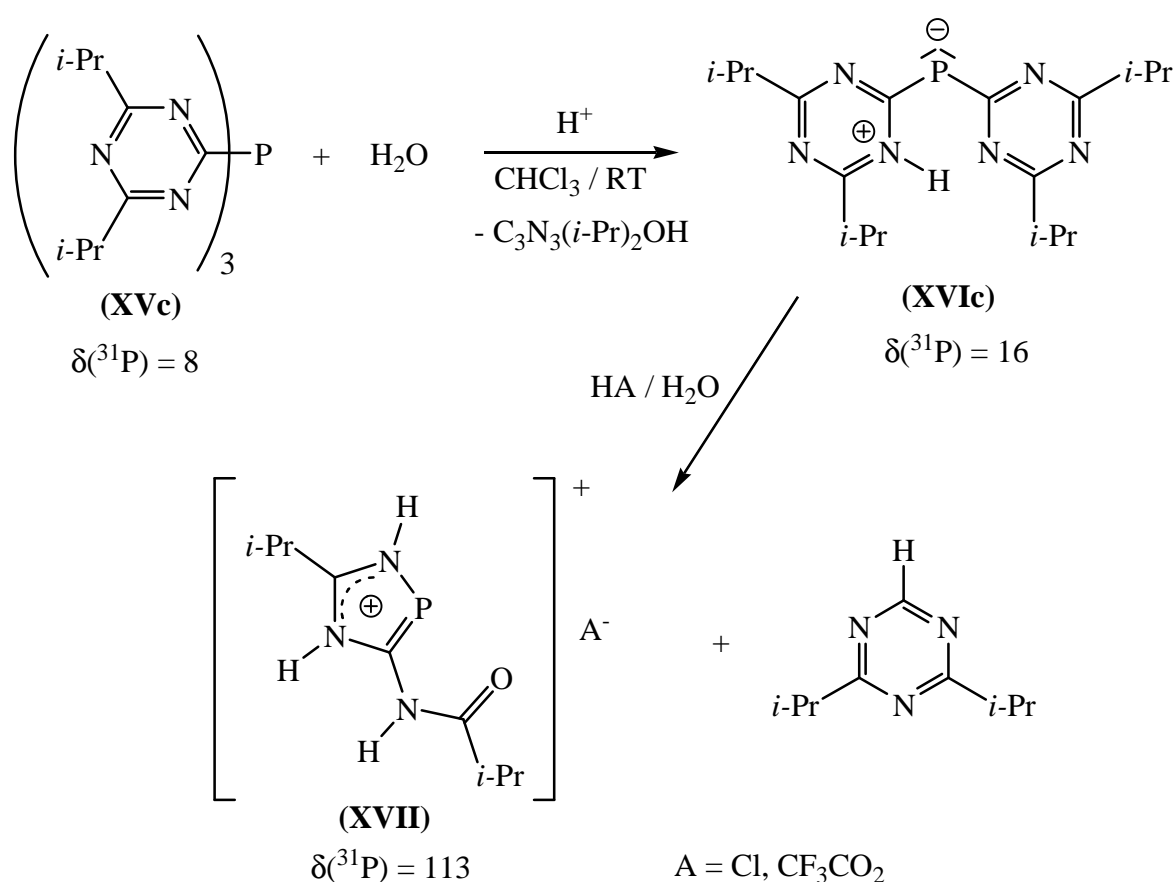


Die synthetisierten Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XVa-d**) erweisen sich als hydrolyseempfindlich. Sowohl im basischen als auch im sauren Medium werden die *s*-Triazinyl-Gruppen sukzessiv abgespalten. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Derivate weist jedoch gewisse Unterschiede auf. Während die Alkoxy-Derivate (**XVa**) und (**XVb**) im Alkalischen schneller als das Isopropyl-Derivat (**XVc**) hydrolysieren, erweist sich (**XVc**) im Sauren als hydrolyseempfindlicher. Sogar in wasserhaltigen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- und CHCl<sub>3</sub>-Lösungen von (**XVc**) werden nach einem Tag bei Raumtemperatur <sup>31</sup>P-NMR-Signale der Hydrolyseprodukte detektiert.

### 2.2.3 Saure Hydrolyse von Tris(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan

Nach der Entdeckung der hohen Hydrolyseempfindlichkeit des Isopropyl-Derivats (**XVc**) im Sauren stellt sich die Frage, welche Produkte bei der Hydrolyse entstehen.

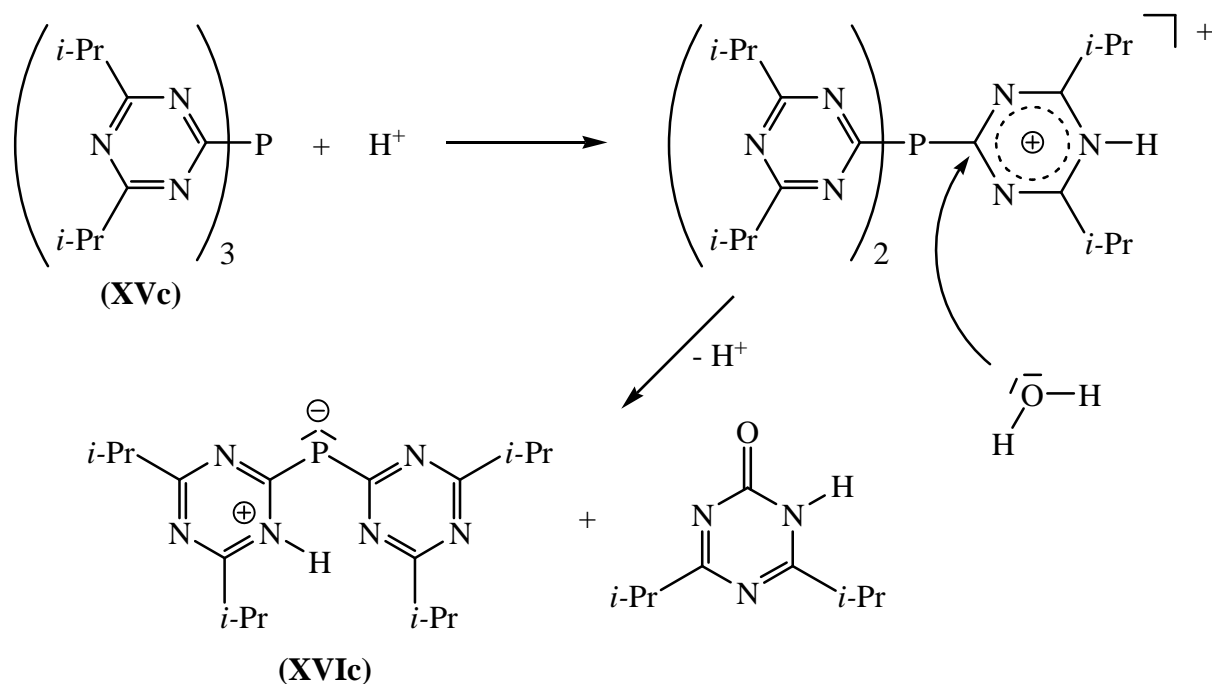
Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurde das Phosphan (**XVc**) in  $\text{CHCl}_3$  gelöst und zunächst mit Wasser und anschließend mit halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Der Reaktionsverlauf wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt und die Ergebnisse der Untersuchungen im Schema 2-5 zusammengetragen.



Schema 2-5: Saure Hydrolyse von Tris(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan (**XVc**). Die Verbindung (**XVIc**) wird in Kapitel 2.2.5 und 2.2.6 eingehend beschrieben.

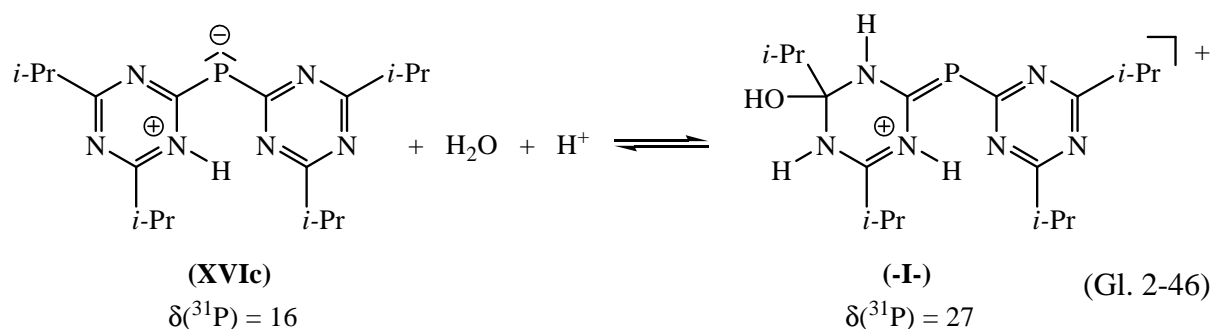
Die anfangs gelbe Lösung des Phosphans (**XVc**) wird nach Wasserzugabe zunehmend orange-rot und im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei 16 ppm detektiert. Die Umsetzung findet wesentlich schneller in Anwesenheit von halbkonzentrierter Salzsäure statt. Es ist davon auszugehen, dass die *s*-Triazinyl-Gruppe des Phosphans (**XVc**) zunächst protoniert wird (Schema 2-6). Hierdurch erfährt das *ipso*-Kohlenstoffatom des *s*-Triazinyl-Ringes eine

zusätzliche Aktivierung für den nucleophilen Angriff eines Wassermoleküls. Die resultierende Abspaltung von *s*-Triazinon,  $C_3N_3(i-Pr)_2OH$ , führt zur Bildung des Bis(*s*-triazinyl)-Derivates (**XVIc**), das in Kapitel 2.2.5 und 2.2.6 eingehend beschrieben wird. Vergleichbare Aktivierungen von *s*-Triazinen, unter anderem mit Lewis-Säuren, sind literaturbekannt [66, 67].



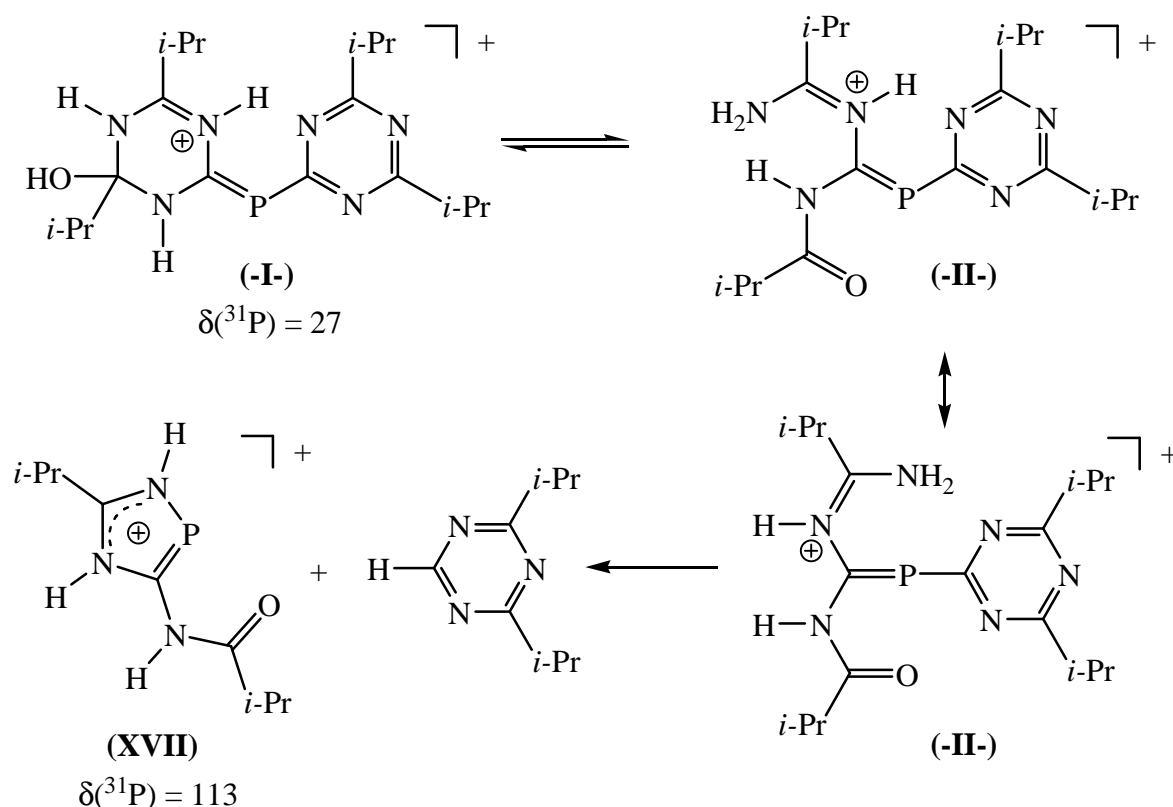
Schema 2-6: Saure Hydrolyse von Tris(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan (**XVc**) zur Verbindung (**XVIc**).

Zwei Stunden nach Säurezugabe wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal von (**XVIc**) ein weiteres Signal bei 27 ppm mit über 100 Hz Breite beobachtet (Gl. 2-46). Wird die Salzsäure entfernt und die organische Phase mit neutralem Wasser versetzt, verschwindet dieses Signal. Stattdessen tritt bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 16$  ein neues Signal auf. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine reversible Bildung der Hydrat-Spezies (**-I-**) handelt, für dessen Existenz jedoch keine weiteren spektroskopischen Daten erbracht werden konnten.



Die Hydratation von Heteroaromaten im Sauren ist literaturbekannt [68] und bei *s*-Triazin-Derivaten besonders stark ausgeprägt [67]. Die Ausbildung der Spezies **(-I-)** wird auch bei Zugabe von verdünnter Salzsäure zur CHCl<sub>3</sub>-Lösung von **(XVIc)** beobachtet. Die chemische Verschiebung variiert dabei im Bereich von  $\delta(^{31}\text{P}) = 20 - 30$  ppm bei vergleichbaren Signalbreiten.

Wird nun im Sinne einer Weiterreaktion der hydratisierte *s*-Triazinyl-Ring geöffnet, besitzt das Hydrolyseprodukt **(-II-)** eine Cyclisierungsmöglichkeit über das Phosphoratom unter Abspaltung von 4,6-Diisopropyl-*s*-triazin und Bildung eines Diazaphosphol-Kations **(XVII)**.



Schema 2-7: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung von **(XVII)**.

In 5 Stunden Reaktionszeit bildet sich zunehmend das 1,4,2-Diazaphosphol-Kation **(XVII)** mit einer <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz bei 113 ppm neben den Resonanzen von **(XVc)**, **(XVIc)** und **(-I-)**. Nach einem Tag Reaktionszeit werden die Signale vom Phosphan **(XVc)** und **(XVIc)** nicht beobachtet, und nach zwei Tagen wandelt sich **(-I-)** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 27$ ) vollständig in **(XVII)** um.

Bei dem in Schema 2-7 aufgeführten Reaktionsmechanismus handelt es sich nur um einen von mehreren möglichen Reaktionsverläufen. Das 1,4,2-Diazaphosphol-Kation **(XVII)** kann



auch über andere Mechanismen gebildet werden. Zur eindeutigen Feststellung des Reaktionsmechanismus' sind jedoch weitergehende Untersuchungen notwendig.

Im IR-Spektrum weist das Chlorid-Salz (**XVII**)Cl starke und breite  $\nu(\text{N-H})$ -Streckschwingungsbanden im Bereich von 3500 bis 2700  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die aliphatischen C-H-Valenzschwingungen sind im Raman-Spektrum bei 2980 bis 2880  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Die C-O-Valenzschwingung ist im IR- und Raman-Spektrum bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten und ist somit mit der des Isobutyranilids,  $\text{PhNHC(O)}i\text{Pr}$  bei 1665  $\text{cm}^{-1}$  vergleichbar [69].

Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (**XVII**)Cl zeigt bei 19,0 ppm (C-1) und 20,7 ppm (C-7) die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen und bei 29,7 ppm (C-6) und 34,7 ppm (C-2) die Signale der CH-Gruppen zweier chemisch inäquivalenter Isopropylgruppen (Abb. 2-10). Drei weitere  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen sind im  $\text{sp}^2$ -Bereich bei 159,2 (C-5), 167,5 ppm (C-4) und bei 175,6 ppm (C-3) zu finden. Die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Kohlenstoffatome (C-2,3,4,5,6) weisen jeweils Kopplungen zu einem Phosphor-Kern auf. Die Größe der Kopplung der Resonanz bei 168 ppm von  $J(\text{P,C}) = 63$  Hz weist das entsprechende Kohlenstoffatom (C-4) als direkten Nachbarn des Phosphoratoms aus. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen (C-2,3,5,6) weisen  $J(\text{P,C})$ -Kopplungen von ca. 3 Hz auf, die sicher über mehr als eine Bindung erfolgen, und belegen damit die Zugehörigkeit der entsprechenden Kohlenstoffatome zu einer einzigen phosphorhaltigen Verbindung (**XVII**).

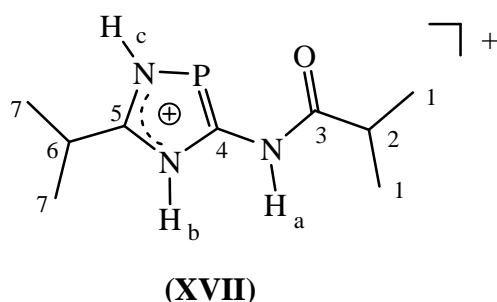


Abbildung 2-10: Schematische Nummerierung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome von (**XVII**).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden neben den Resonanzen der Isopropylgruppen drei weitere Resonanzen detektiert:  $\delta = 11,6$  (d),  $^3J(\text{P,H}) = 4$  Hz ( $\text{H}_a$ ); 12,7 (d),  $^2J(\text{P,H}) = 20$  Hz ( $\text{H}_c$ ); 14,4 (s) ( $\text{H}_b$ ), die nicht an Kohlenstoff gebunden sind. Aufgrund der chemischen Verschiebung dieser  $^1\text{H}$ -Resonanzen lässt sich daraus schließen, dass die entsprechenden

Protonen an Stickstoffatome gebunden sind. Die Beobachtung von P,H-Kopplungen der Signale von ( $H_a$ ) und ( $H_c$ ) und eines Crosspeaks der Resonanzen von ( $H_b$ ) mit ( $H_a$ ) im  $^1H, ^1H$ -COSY-Spektrum weist die genannten Protonen ebenfalls als Bestandteile von (**XVII**) aus.

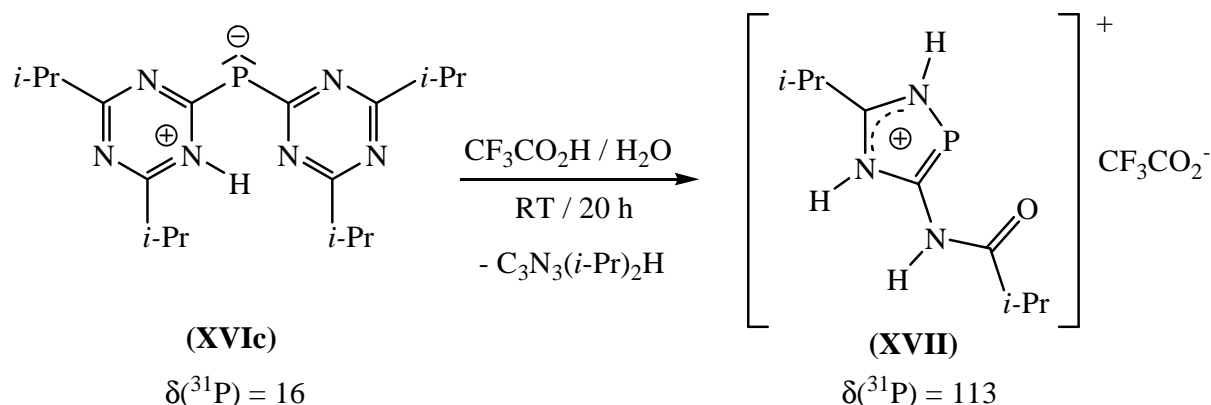
Die long-range Crosspeaks im  $^{13}C, ^1H$ -HMBC zeigen, daß eine Isopropylgruppe (C-6,7) an (C-5) und die andere (C-1,2) an (C-3) gebunden ist. Des Weiteren weist die Resonanz von ( $H_a$ ) einen Crosspeak mit der  $^{13}C$ -Resonanz von (C-3) auf, die im für Carbonylkohlenstoffatome typischen Bereich liegt, und belegt damit das Vorliegen eines Amids.

Das  $^1H, ^1H$ -NOESY-Spektrum belegt erneut die Nachbarschaft von ( $H_a$ ) mit der an (C-3) gebundenen Isopropylgruppe. ( $H_b$ ) und ( $H_c$ ) zeigen gleich intensive NOEs zu den Methylgruppen (C-7) der an (C-5) gebundenen Isopropylgruppe. Es ist daher davon auszugehen, dass diese beiden NH-Gruppen an (C-5) gebunden sind. Die Grösse der P,H-Kopplung von ( $H_c$ ) deutet darauf hin, dass das Phosphoratom direkt an diese NH-Gruppe gebunden ist. Somit müssen die  $NH_b$ - und  $NH_a$ -Einheiten direkt an (C-4) gebunden sein, woraus sich die in Abbildung 2-10 dargestellte Struktur von (**XVII**) ergibt. Der NOE zwischen ( $H_a$ ) und ( $H_b$ ) bestätigt die räumliche Nähe dieser Protonen, wie sie anhand der vorgeschlagenen Struktur zu erwarten ist.

In der Gasphase (massenspektrometrische Untersuchung) spaltet (**XVII**)Cl ein HCl-Molekül ab, so dass das 1,4,2-Diazaphosphol-Derivat mit  $m/z = 213$  sowie die Fragmentierungsfolgeprodukte detektiert werden.

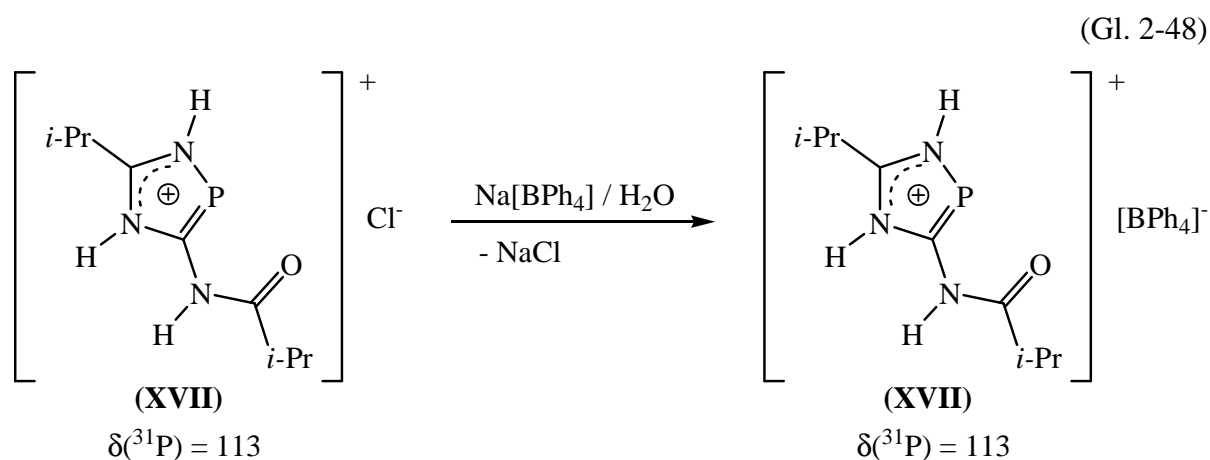
Das Diazaphosphol-Kation (**XVII**) kann auch als Trifluoracetat-Salz bei der Hydrolyse von (**XVIc**) in wässriger Trifluoressigsäure nach 20 Stunden Reaktionszeit als gelber Feststoff erhalten werden (vgl. Schema 2-5):

(Gl. 2-47)



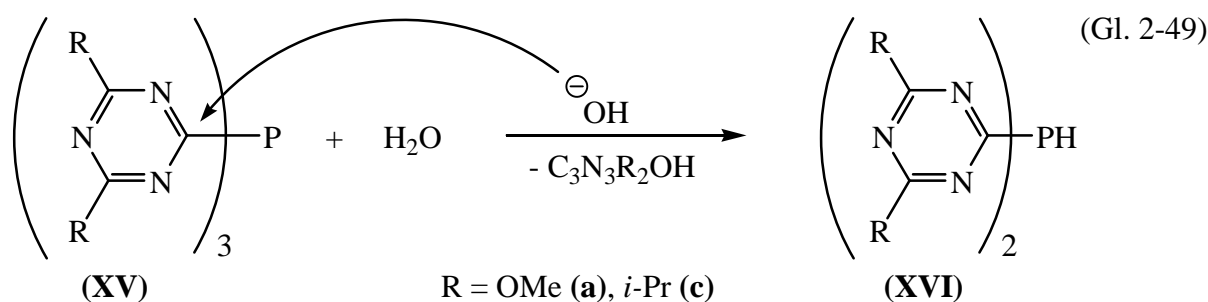
Während das Chlorid-Salz (**XVII**)Cl ausschließlich in DMF, Chloroform und Wasser löslich ist, ist das Trifluoracetat-Derivat (**XVII**)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> in allen gängigen Lösungsmitteln außer Hexan löslich.

Das Vorliegen eines Salzes bestätigt sich durch den Austausch des Anions: wird das Chlorid-Derivat (**XVII**)Cl in Wasser gelöst und mit einer Natriumtetraphenylborat-Lösung versetzt, bildet sich ein hell-beigefarbener Niederschlag, welcher nach Abtrennung der Lösung und anschließender Trocknung im Hochvakuum in 75 %iger Ausbeute als beigefarbener Feststoff isoliert wurde (Gl. 2-48). Das Tetraphenylborat-Salz (**XVII**)[BPh<sub>4</sub>] ist in DMF, THF, EtOH, Aceton und Acetonitril löslich, dagegen unlöslich in Et<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>, Hexan und Wasser.



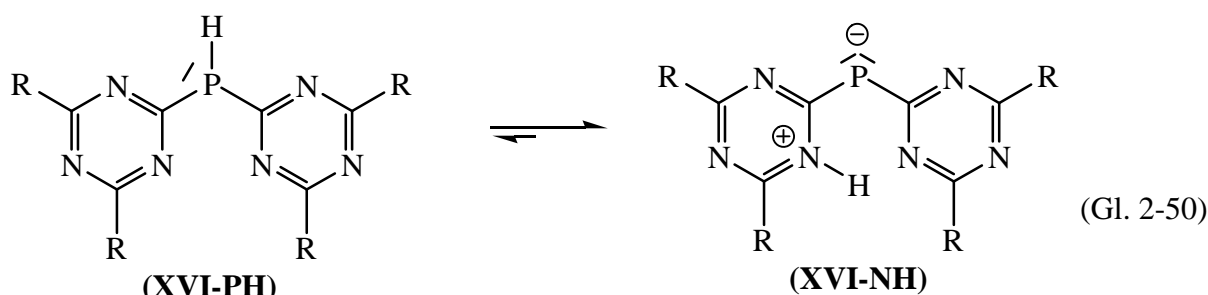
## 2.2.4 Basische Hydrolyse von Tris(*s*-triazinyl)phosphanen

Mit der Zielsetzung, ein Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivat zu synthetisieren, wurde in Anlehnung an die alkalische Hydrolyse von  $P(C_5NF_4)_3$  (siehe Kapitel 2.1.2) die alkalische Hydrolyse der Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate (**XVa-c**) untersucht. Im Gegensatz zur Hydrolyse des Tris(perfluorpyridyl)- wie auch des Tris(perfluorphenyl)phosphans erfolgt der nucleophile Angriff der Hydroxid-Ionen nicht am P-Atom, sondern am *ipso*-C-Atom eines *s*-Triazinyl-Ringes. Es bildet sich also nicht die Phosphinige Säure, sondern ein Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivat (**XVIa**), (**XVIc**) (Gl 2-49) bzw. (**XVIIIb**) (Gl. 2-54).



Interessanterweise erweisen sich die Phosphan-Derivate (**XVI-PH**) als instabil im Vergleich zu den tautomeren zwitterionischen Isomeren (**XVI-NH**) (Gl. 2-50).

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Toluol-Reaktionslösungen der Umsetzungen von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Chlor-*s*-triazin-Derivaten (**b**) - (**d**) (siehe Abschnitt 2.2.2, Gl. 2-42) zeigen das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den (**PH**)- und (**NH**)-Tautomeren, welche bei der Hydrolyse von Bis(*s*-triazinyl)trimethylsilylphosphan-Derivaten (**XIVb-d**) gebildet werden. Das Methoxy-Derivat (**XVIa**) konnte  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Die Untersuchungen des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts der Isopropyl-Tautomere (**XVIc-PH**) und (**XVIc-NH**) werden in Abschnitt 2.2.5 eingehend beschrieben.



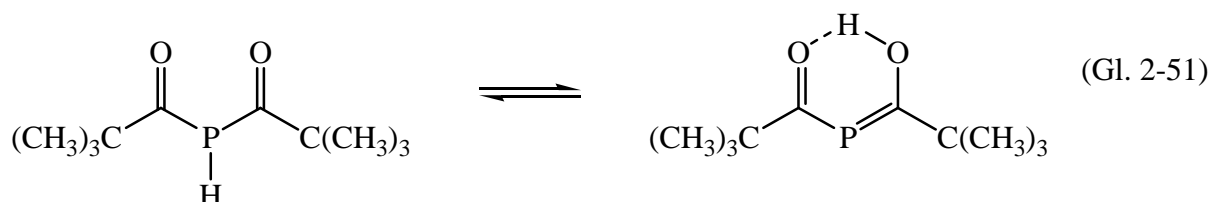
$$\delta(^{31}\text{P}) = -33 - (-36) \text{ (d);}$$

$$^1J(\text{PH}) = 240 \text{ Hz}$$

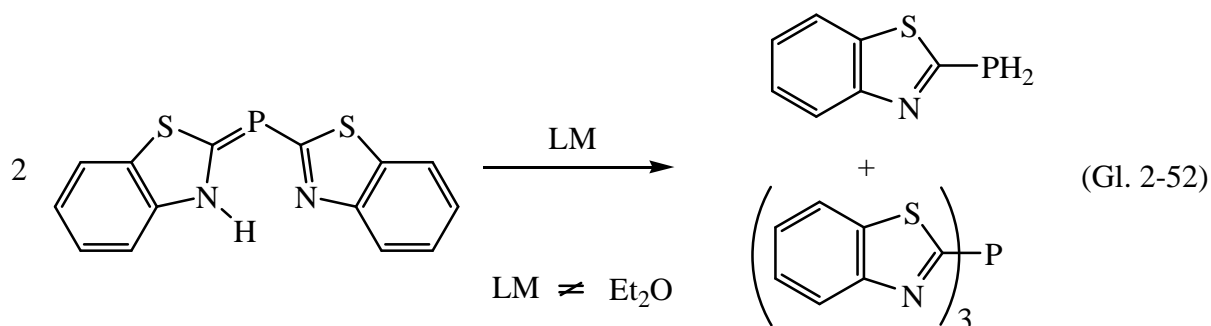
$$\delta(^{31}\text{P}) = 18 - 23$$

$$\text{R} = \text{OMe (a), OCH}_2\text{CF}_3 \text{ (b), } i\text{-Pr (c), Ph (d)}$$

Die Isomerisierung von sekundären Phosphanen in verschiedene tautomere Formen ist seit den Arbeiten von Becker et al. bekannt [70, 71]. Dabei wurde die Keto-Enol-Tautomerie von Diacylphosphan-Derivaten beschrieben (vgl. Gl. 2-51). Das Dipivaloylphosphan liegt im Festkörper als Enol-Tautomer vor; das acide Wasserstoffatom ist nicht am Phosphoratom gebunden, sondern über eine intramolekulare Brücke mit den beiden Sauerstoffatomen verknüpft.



Ferner wurde kürzlich über das Di(benzothiazol-2-yl)phosphan,  $\text{HP}(\text{bth})_2$ , welches im Festkörper nicht die übliche P-H-, sondern eine N-H-Bindung aufweist, berichtet und das Vorliegen einer Phosphaalken-Struktur diskutiert [72, 73]. Die Struktur von  $\text{HP}(\text{bth})_2$  weist Parallelen zu Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivaten auf und wird im Abschnitt 2.2.5 zum Vergleich mit der Molekülstruktur von **(XVIc)** herangezogen.  $\text{HP}(\text{bth})_2$  zeigt in Lösung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ebenfalls die Ausbildung eines P-H-Tautomers, dieses ist jedoch instabil und reagiert unter Substituentenaustausch zu den entsprechenden primären und tertiären Phosphan-Derivaten [73]:



Bei der alkalischen Hydrolyse des Tris(4,6-dimethoxy-*s*-triazin-2-yl)phosphans **(XVa)** im Zweiphasensystem THF / einmolare NaOH-Lösung (Gl. 2-49) konnte kein reines Produkt isoliert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen legen die Bildung einer Bis(*s*-triazinyl)phosphorverbindung nahe. Das entstandene Produkt, das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 21 ppm zeigt, kristallisierte im NMR-Röhrchen als orangefarbene Nadeln aus und ermöglichte somit eine Einkristallstrukturanalyse.

Bei Durchführung der Hydrolyse mit KOH-Lösung fällt das Rohprodukt in Form eines gelben Niederschlags aus. Die Umsetzung findet langsamer als unter Verwendung von NaOH-Lösung statt. Höhere Laugenkonzentrationen, z.B. 5-molar, verlangsamen ebenfalls die

Hydrolyse, vermutlich aufgrund der stärkeren Phasentrennung. Das so erhaltene Rohprodukt ist ausschließlich in DMF, Wasser und Methanol löslich, während in Pyridin und Acetonitril die Bildung eines gelben Gels beobachtet wird.

Die Verbindung (**XVIa**) scheint luftempfindlich zu sein, da sie an der Luft ihre Farbe von orange-gelb nach blassgelb ändert. Die Kristalle dagegen sind praktisch luftunempfindlich; erst nach über einer Woche Lagerung an Luft wurde die Bildung einer weißen Substanz an der Kristalloberfläche beobachtet.

Das  $\text{HP}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_2$  (**XVIa**), kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pm\bar{n}b$ . In Abbildung 2-11 ist die Molekülstruktur von (**XVIa**) mit dem Nummerierungs-Schema gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-8 aufgeführt. Alle Wasserstoffatome konnten isotrop verfeinert werden.

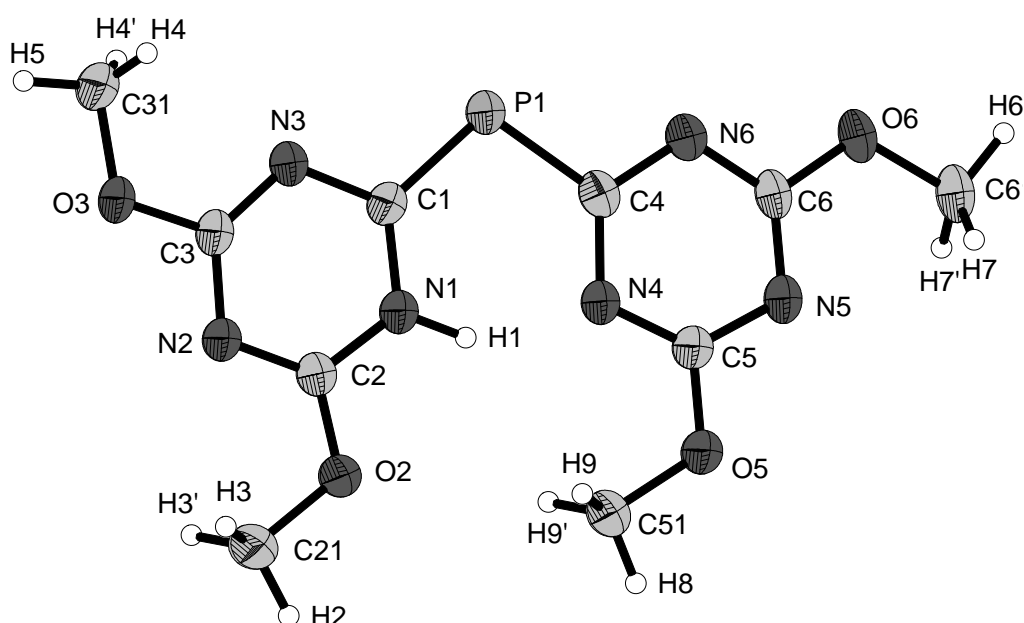
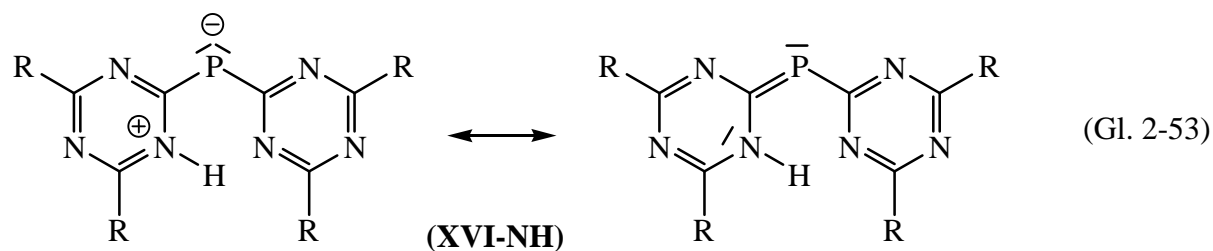


Abbildung 2-11: Molekülstruktur von (**XVIa**) mit thermischen Auslenkungsparametern (50 %) und Nummerierungs-Schema.

Aus der in Abbildung 2-11 gewählten Ansicht ist zu erkennen, dass die Methoxy-Substituenten der *s*-Triazinyl-Ringe so ausgerichtet sind, dass sich die Methylgruppen in der Molekülebene befinden. Die Bindungslängen der planaren *s*-Triazinyl-Substituenten liegen im Erwartungsbereich, wobei die C-N-Bindungslängen große Varianz aufweisen: von ca. 130 bis ca. 138 pm.

Die P-C-Abstände von 174,5 und 179,4 pm sind signifikant verkürzt im Vergleich zum Tris(*s*-triazinyl)phosphan (**XVa**) mit ca. 185 pm und  $\text{C}_3\text{N}_3\text{R}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  (R = F, Cl) mit ca. 181 pm [61]. Die P-C-Abstände weisen somit einen partiellen Doppelbindungscharakter auf, welcher

im kürzeren P-C1-Abstand stärker ausgeprägt ist und damit die Formulierung einer weiteren Lewis-Valenz-Strukturformel fordert – die eines Phosphaalken-Derivates:



R = OMe (a), OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (b), *i*-Pr (c), Ph (d)

Tabelle 2-8: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für (XVIa).

P1 C1	174,5(3)	C1 P1 C4	103,4(1)
P1 C4	179,4(3)	C2 N1 C1	120,4(2)
H1 N1	93(4)	C5 N4 C4	115,5(2)
O6 C6	133,5(3)	C3 N3 C1	116,5(2)
O6 C61	145,9(4)	C6 N6 C4	115,2(2)
O5 C5	132,7(3)	C2 N2 C3	112,7(2)
O5 C51	145,7(4)	C6 N5 C5	112,8(2)
O2 C2	132,0(3)	N3 C1 N1	117,4(2)
O2 C21	145,3(4)	N3 C1 P1	116,8(2)
O3 C3	133,7(3)	N1 C1 P1	125,8(2)
O3 C31	145,2(4)	N6 C4 N4	122,2(2)
N1 C2	134,6(4)	N6 C4 P1	112,8(2)
N1 C1	137,9(3)	N4 C4 P1	124,9(2)
N4 C5	132,6(3)	N2 C2 O2	122,2(3)
N4 C4	137,4(4)	N2 C2 N1	124,3(3)
N3 C3	131,3(3)	O2 C2 N1	113,5(2)
N3 C1	136,9(3)	N4 C5 O5	120,0(2)
N6 C6	133,5(3)	N4 C5 N5	126,9(2)
N6 C4	135,4(3)	O5 C5 N5	113,1(2)
N2 C2	130,3(3)	N3 C3 O3	120,1(2)
N2 C3	136,0(3)	N3 C3 N2	128,7(2)
N5 C6	133,5(4)	N5 C6 N6	127,3(2)
N5 C5	133,7(3)	O6 C6 N6	113,6(2)

Quantenmechanische Rechnungen auf B3PW91/6-311G(2d,p)-Niveau [74] liefern in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ebenfalls zwei unterschiedliche P-C-Abstände von 175,8 und 181,6 pm. Der C-P-C-Winkel von  $102,8^\circ$  ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von  $103,4^\circ$ .

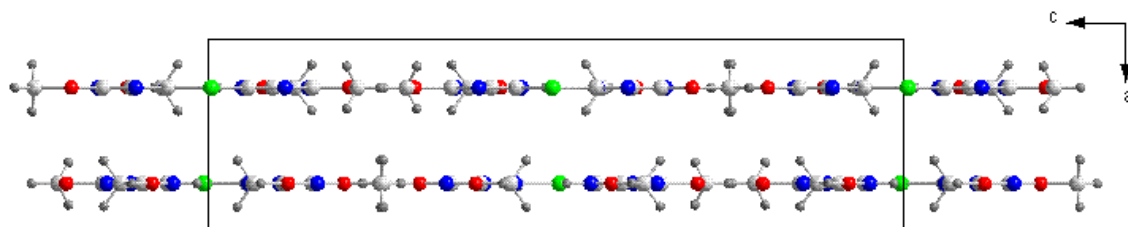


Abbildung 2-12: Darstellung der Molekülpackung in der Kristallstruktur von **(XVIa)** in einer Projektion entlang der kristallographischen b-Achse.

Die ebenen Phosphaalken-Moleküle bilden im Kristall parallel ausgerichtete Schichten mit einem Ebenenabstand von ca. 330 pm aus (Abb. 2-12). Die Moleküle zweier Schichten sind um  $180^\circ$  gegeneinander in einer *Face-to-Face*-Anordnung der *s*-Triazinyl-Ringe [75] ausgerichtet. Die *Face-to-Face*-Struktur wird durch schwache C-N-Kontakte der nahezu exakt übereinander liegenden *s*-Triazinyl-Ringe bestimmt.

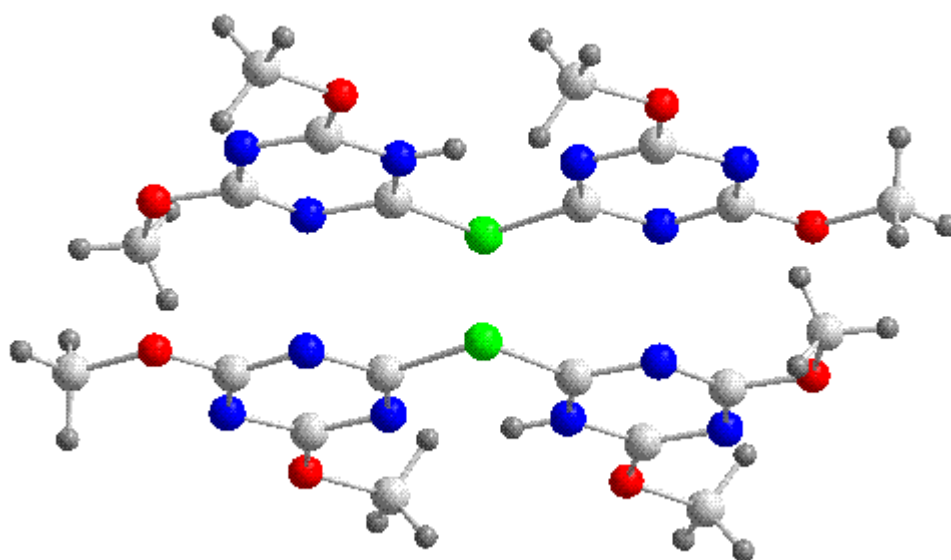


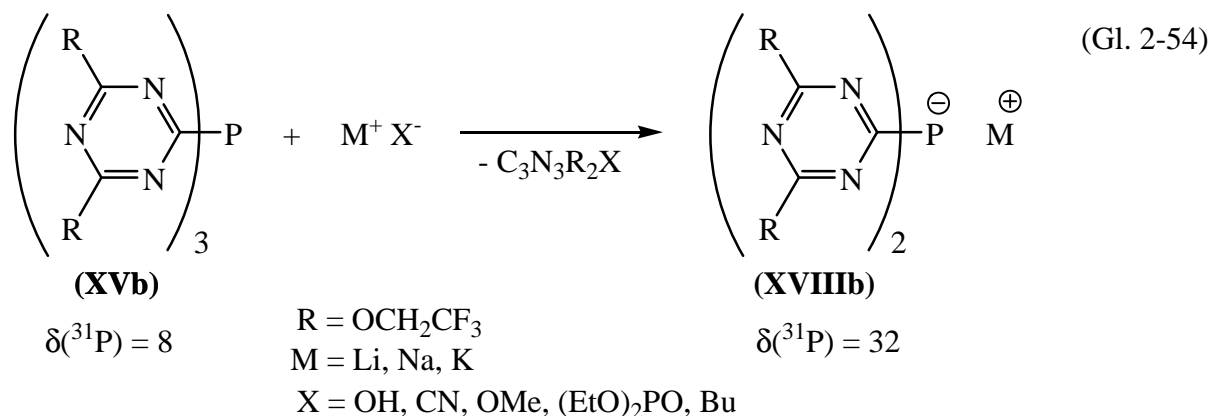
Abbildung 2-13: *Face-to-Face*-Anordnung zweier Phosphaalken-Moleküle **(XVIa)**.



Die experimentellen Strukturdaten von **(XVIa)** legen nahe, diese Verbindung als ein Phosphaalken-Derivat zu beschreiben. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei 22 ppm liegt zwar im Erwartungsbereich für Phosphaalken-Derivate, allerdings zeigen Phosphaalken-Derivate einen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungsbereich von -62 bis 250 ppm [76].

Der elektronenziehende Charakter der *s*-Triazinyl-Substituenten spiegelt sich in der Hydrolysegeschwindigkeit der entsprechenden Tris(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate **(XVa-c)** wider. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigen, dass das Isopropyl-Derivat **(XVc)** bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen erst nach zwei Tagen vollständig in das sekundäre Phosphan **(XVIc)** überführt wird, während das Derivat **(XVa)** mit den stärker elektronenziehenden Methoxy-Gruppen schon nach drei Stunden zu **(XVIa)** hydrolysiert ist.

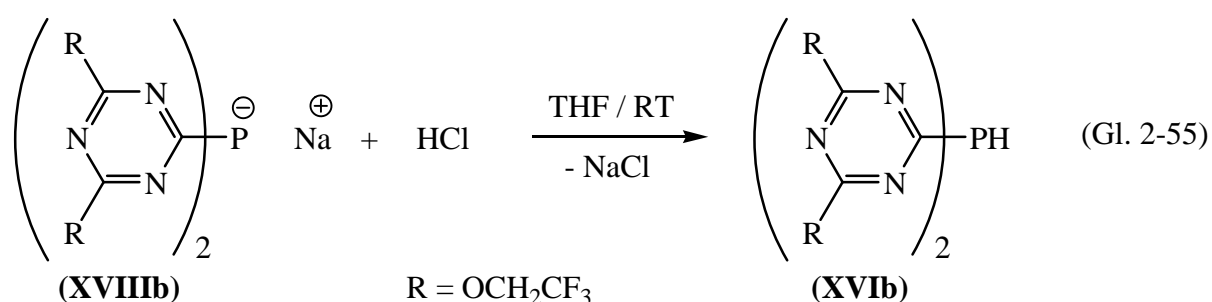
Das Derivat **(XVb)** mit noch stärker elektronenziehenden Trifluorethoxy-Gruppen zeigt seine Besonderheit dadurch, dass es bei Zugabe von einmolarer Natronlauge zur THF-Lösung sofort hydrolysiert wird. Des Weiteren handelt es sich bei dem Hydrolyseprodukt mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 32 ppm nicht um das Phosphan **(XVIb)**, sondern um das Phosphanid **(XVIIIb)**:



Die Bildung eines Phosphanids wird durch die Beobachtung einer vergleichbaren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von **(XVIIIb)** im Bereich von 29 – 35 ppm bei Reaktion von **(XVb)** mit verschiedenen Nucleophilen wie *n*-BuLi, [K([18]-Krone-6)]CN, (EtO) $_2$ P(O)Na und NaOMe bestätigt. Die genannten Reagenzien erweisen sich jedoch aufgrund geringerer Selektivität im Vergleich mit der alkalischen Hydrolyse (vgl. Gl. 2-54) zur Generierung von **(XVIIIb)** als weniger gut geeignet.

Die Phosphanid-Salze (**XVIIIb**) sind in den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln löslich bis auf Toluol und Hexan. Das abgespaltene *s*-Triazinon (Gl. 2-54) zeigt ein ähnliches Löslichkeitsverhalten, wodurch die analysenreine Darstellung des Phosphanids bislang nicht erfolgreich war.

Beim Behandeln des Rohprodukts von (**XVIIIb**) (Gl. 2-54) mit Wasser (pH = 6) wird die Bildung des Phosphans (**XVIb**) nicht beobachtet. Wird jedoch eine DMF-Lösung von (**XVIIIb**) mit Salzsäure oder Trifluoressigsäure versetzt, so werden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des Phosphans (**XVIb-PH**) ( $\delta(^{31}\text{P}) = -34$  (d),  $^1J(\text{P,H}) = 240$  Hz) und des tautomeren Phosphaalken-Derivates (**XVIb-NH**) ( $\delta(^{31}\text{P}) = 17$  (s)) detektiert (Gl. 2-55).



Gleichzeitig wird im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum die Resonanz des 2,2,2-Trifluorethanol ( $\delta(^{19}\text{F}) = -78$  (t),  $^3J(\text{F,H}) = 10$  Hz) beobachtet. Dieses wird bei der Spaltung der Ether-Funktionen gebildet.

Beim Versuch zur Herstellung des Trimethylsilyl-Derivats (**XIVb**) durch Reaktion vom Phosphanid (**XVIIIb**) mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wurden aufgrund der Hydrolyse von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  unter Bildung von  $\text{HCl}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  die tautomeren Verbindungen (**XVIb-NH**) und (**XVIb-PH**) gebildet und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch neben dem Phosphanid in Reaktionslösung detektiert (Abb. 2-14).

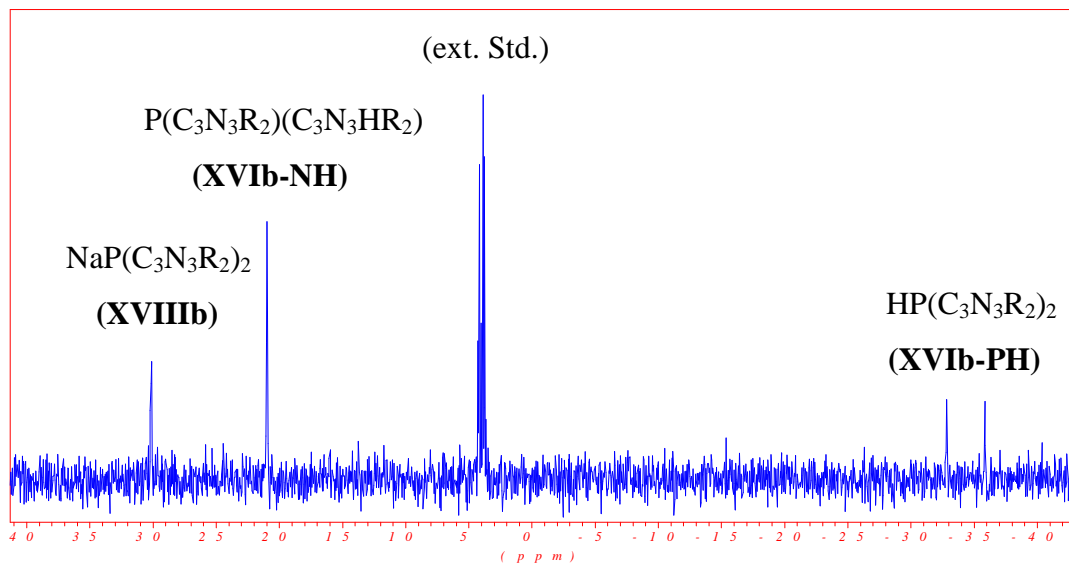
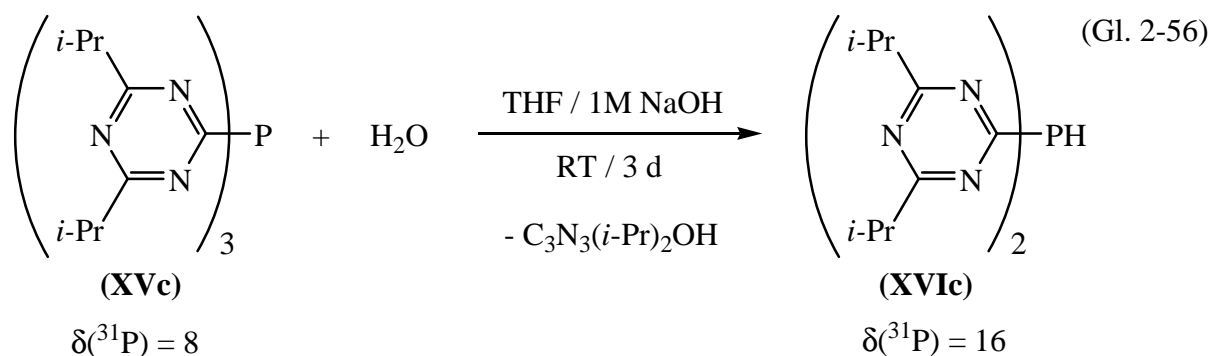


Abbildung 2-14: Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung von  $(\text{C}_3\text{N}_3\text{R}_2)_2\text{PNa}$  bei der salzsauren Neutralisation zu  $\text{HP}(\text{C}_3\text{N}_3\text{R}_2)_2$  in THF, mit  $\text{Me}_3\text{PO}_4$  als externem Standard ( $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CF}_3$ ).

### 2.2.5 Darstellung von Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan (**XVIc**) und Untersuchungen zum tautomeren Phosphaalken-Derivat

Das Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan (**XVIc**) wird bei der alkalischen Hydrolyse von Tris(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan (**XVc**) im Zweiphasensystem THF / einmolare Natronlauge erhalten.



Entsprechend der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung wird nach drei Tagen ein vollständiger Umsatz beobachtet. Die anfangs gelbe Lösung wird mit dem Fortschreiten der Reaktion zunehmend orange-rot und die Resonanz des Phosphans (**XVIc**) wird als ein breites Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 20$  detektiert. Zur besseren Phasenseparation wird entweder gesättigte NaCl-Lösung oder festes NaCl zum Reaktionsgemisch gegeben, welches die Abtrennung der organischen Phase ermöglicht. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das Phosphan (**XVIc**) in Form leuchtend orange-roter Nadeln nach Umkristallisation aus Pentan bei -28 °C mit einer Ausbeute von 78 % in reiner Form erhalten.

Für die Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen konnten geeignete Kristalle der Verbindung (**XVIc**) aus Diethylether bei -7 °C erhalten werden. (**XVIc**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. In Abbildung 2-15 ist die Molekülstruktur mit dem Nummerierungsschema gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2-9 aufgeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe der Molekülsymmetrie berechnet.

In der Kristallpackung wurden keine intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der van-der-Waals-Radien festgestellt.

Tabelle 2-9: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für (XVIc).

C1 P1	177,3(3)	C1 P1 C4	103,3(1)
C1 N1	136,4(3)	N3 C1 P1	115,2(2)
C1 N3	135,7(3)	N1 C1 P1	125,6(2)
C2 N2	130,6(4)	N3 C1 N1	119,3(2)
C2 N1	133,5(3)	N2 C2 N1	121,9(3)
C2 C7	149,6(4)	N2 C2 C7	120,6(3)
C3 N3	131,4(4)	N1 C2 C7	117,5(3)
C3 N2	136,2(4)	N3 C3 N2	124,8(3)
C3 C10	150,7(5)	N3 C3 C10	119,4(3)
C4 N6	135,3(4)	N2 C3 C10	115,8(3)
C4 N4	137,4(3)	N6 C4 N4	120,4(2)
C4 P1	178,9(3)	N6 C4 P1	114,3(2)
C5 N5	131,3(4)	N4 C4 P1	125,3(2)
C5 N4	134,4(4)	N5 C5 N4	124,2(2)
C5 C13	150,6(4)	N5 C5 C13	119,1(3)
C6 N6	131,8(4)	N4 C5 C13	116,7(3)
C6 N5	135,3(4)	N6 C6 N5	125,3(3)
C6 C16	150,7(4)	N6 C6 C16	119,4(3)
C7 C8	146,6(5)	N5 C6 C16	115,3(3)
C7 C9	148,8(5)	C2 N1 C1	120,2(3)
C10 C11	144,9(6)	C2 N2 C3	116,6(3)
C10 C12	150,3(8)	C3 N3 C1	117,1(2)
C13 C15	147,2(6)	C5 N4 C4	117,5(2)
C13 C14	148,6(5)	C5 N5 C6	115,3(3)
C16 C17	146,2(6)	C6 N6 C4	117,1(2)
C16 C18	152,0(7)		

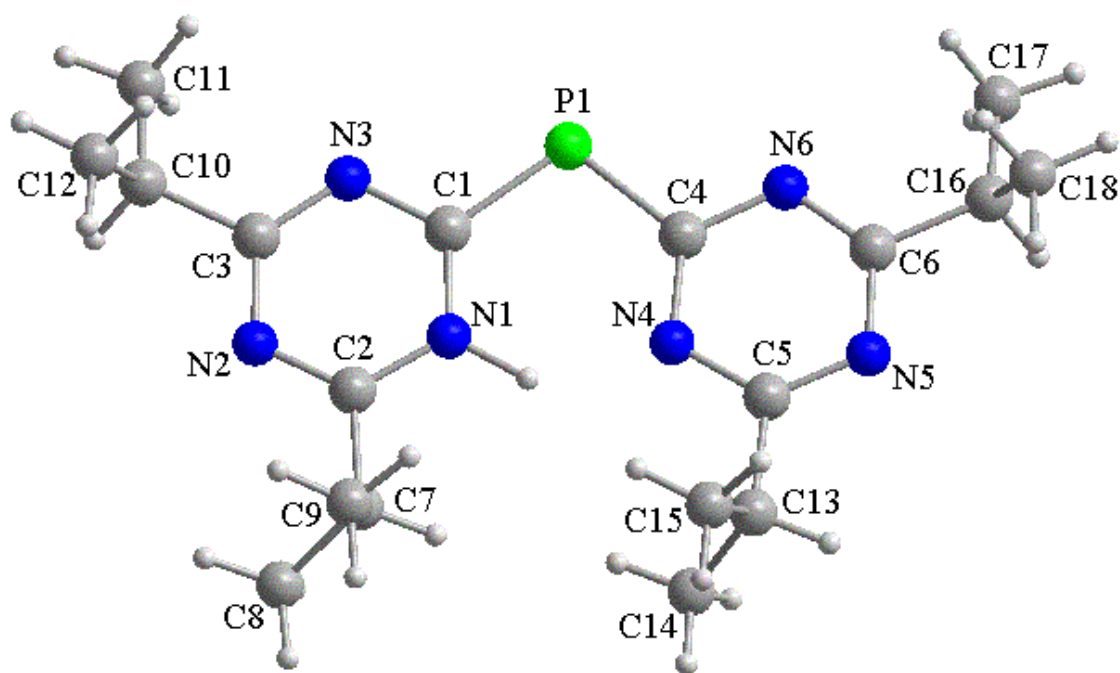


Abbildung 2-15: Molekulare Struktur von **(XVIc)** mit dem Nummerierungs-Schema.

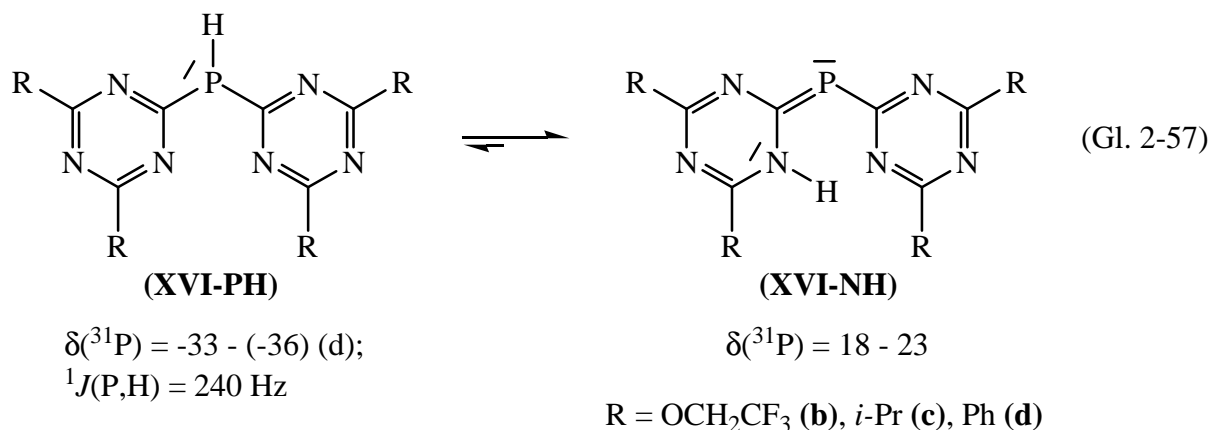
Die beiden *s*-Triazinyl-Ringe sind nahezu spiegelsymmetrisch. Der C-P-C-Winkel von  $103,3^\circ$  ist mit dem von **(XVIa)** mit  $103,4^\circ$  nahezu identisch und ist um mehr als  $4^\circ$  größer als im Di(benzothiazol-2-yl)phosphan mit  $98,7^\circ$  (vgl. Gl. 2-52) [73].

Die P-C-Abstände in **(XVIc)** von 177,3 und 178,9 pm sind mit denen des Di(benzothiazol-2-yl)phosphans, HP(bth)<sub>2</sub> [73], von 177,8 und 178,4 vergleichbar. Im Vergleich zum Methoxy-Derivat **(XVIa)** mit P-C-Abständen von 174,5 und 179,4 pm und einer resultierenden Differenz von 5 pm weisen die P-C-Abstände in **(XVIc)** eine Differenz von nur 1,6 pm auf. Dies ist interessant, da die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen auf DFT-Niveau für das **(XVIc)**-Derivat eine Differenz der P-C-Abstände von ca. 6 pm und einen C-P-C-Winkel von  $102,9^\circ$  vorhersagen [74]. Die auf DFT-Level optimierte Struktur von HP(bth)<sub>2</sub> [73] zeigt ebenfalls das Vorliegen einer Differenz der P-C-Abstände von ca. 6 pm. Diese Abweichungen der P-C-Abstände in **(XVIc)** im Vergleich zu quantenmechanischen Rechnungen könnten durch das Vorliegen einer Fehlordnung im Kristall erklärt werden. Hierbei würden sich die unterschiedlichen P-C-Abstände durch die Mittelung einander angleichen. Um eine mögliche temperaturabhängige Fehlordnung zu untersuchen, wurde ein Einkristall von **(XVIc)** bei 170 und 298 K untersucht (Tabelle 2-10). Die Lösungen dieser Datensätze führten jedoch zu nahezu identischen molekularen Strukturen.

Tabelle 2-10: Temperaturabhängige Zellparameter von **(XVIc)**.

Temperatur [K]	298	170
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten:		
a [pm]	1423,3(1)	1417,6(3)
b [pm]	942,6(1)	935,7(2)
c [pm]	1687,1(2)	1680,1(3)
$\alpha$ [°]		66,90(1)
$\beta$ [°]	111,64(1)	88,93(2)
$\gamma$ [°]		89,26(2)

Die sekundären Phosphane **(XVIa)**, **(XVIc)** und HP(bth)<sub>2</sub> [73] bevorzugen statt der **(PH)**-eine **(NH)**-Konformation im Festkörper. Damit stellen diese Verbindungen die ersten sekundären Heteroaromatphosphane dar, die in einer außergewöhnlichen **(NH)**-Konformation vorliegen. Während die lösungsmittelbedingte Tautomerisierung von HP(bth)<sub>2</sub> vom **(NH)**- zum **(PH)**-Tautomer mit Zersetzungsreaktionen einhergeht, verläuft die Tautomerisierung der sekundären Phosphan-Derivate **(XVI)** (Gl. 2-57) ohne Zersetzung.



Aufgrund der Stabilität der *s*-Triazinylphosphan-Derivate **(XVIb-d)** gegenüber Dismutierungsreaktionen weist sich dieser Verbindungstyp als gut geeignet zur Untersuchung des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts zwischen **(PH)**- und **(NH)**-Tautomeren aus. Die hervorragende Löslichkeit des Isopropyl-Derivats **(XVIc)** ermöglicht außerdem eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Gleichgewichtslage in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nach Auflösen des sekundären Phosphans **(XVIc-NH)** wird ein Tautomerengleichgewicht (Gl. 2-57) festgestellt. Aufgrund der schnellen Gleichgewichtseinstellung konnten jedoch

keine kinetischen Untersuchungen mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden durchgeführt werden.

Das (NH)-Tautomer von (XVIc) ist in allen untersuchten Lösungsmitteln bis auf Hexan mit einem Anteil von 46 % die dominierende Spezies (Tabelle 2-11). Mit der Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon/\epsilon_0$ , des verwendeten Lösungsmittels wird das lösungsmittelabhängige Gleichgewicht zur Seite des (NH)-Tautomers verschoben. In THF- und DME-Lösung beträgt die relative Konzentration von (XVIc-NH) über 90 %.

Tabelle 2-11: Molenbrüche [%] von (XVIc-NH) und (XVIc-PH) in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur<sup>(a)</sup>. Relative Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon / \epsilon_0$ ) [77].

Lösungsmittel	$\epsilon / \epsilon_0$	$\Delta(^{31}\text{P}) /$ $^3J(\text{P,H})$ [Hz]	(NH) [%] <sup>(c)</sup>	(PH) [%] <sup>(c)</sup>	$\delta(^{31}\text{P}) /$ $^3J(\text{P,H})$ [Hz]	$\delta(^{31}\text{P})^{(b)} /$ $^3J(\text{P,H})$ [Hz]
Hexan	1,88	21,5	46	54	-35,8 / 235	-
Pentan	-	20,5	58	42	-35,8 / 235	-
Diethylether	-	17,9	75	25	-35,1 / 237	-
Toluol	2,38	18,0	82	18	-35,1 / 237	-
CDCl <sub>3</sub>	-	12,0 / 4	88	12	-34,5 / 240	-
THF	7,58	13,6	92	8	-35,9 / 237	-
DME	7,20	14,6	97	3	-35,7 / 237	-
Aceton	20,6	12,4	97	3	-34,2 / 242	29,1 / 14
DMF	36,7	10,1	97	3	-34,3 / 239	69,2
DMA	37,8	11,4	98	2	-34,6 / 239	73,1
Nitromethan	36,7	8,4	100	-	-	-

<sup>(a)</sup> Erhalten aus der Integration der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren.

<sup>(b)</sup> Zusätzliche Resonanzen.

<sup>(c)</sup> Es wurden ausschließlich die Signale von (XVIc-NH) und (XVIc-PH) bei der Integration berücksichtigt.

Interessanterweise wird in Aceton-, DMF- und DMA-Lösung jeweils eine zusätzliche <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz beobachtet. Die in Aceton-Lösung beobachtete Resonanz bei 29 ppm mit einer Septett-Aufspaltung, verursacht durch die <sup>3</sup>J(P,H)-Kopplung von 14 Hz, spricht für die Bildung eines  $\alpha$ -Hydroxyphosphans  $\text{R}_2\text{PC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  ( $\text{R} = \text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2$ ) durch Addition des sekundären Phosphans an den Carbonylkohlenstoff des Acetons (Gl. 2-63). Die in DMF- und DMA-Lösung beobachteten Resonanzen bei 69 und 73 ppm resultieren vermutlich ebenfalls



aus der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, dieser Sachverhalt wurde jedoch nicht näher untersucht.

Die Beobachtung von Crosspeaks der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der **(PH)**- und **(NH)**-Tautomere von **(XVIc)** untereinander im EXSY-Spektrum (Abbildung 2-16) belegt, dass es sich beim lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht um einen dynamischen Prozess handelt. Die Frage, ob es sich dabei um einen intra- oder intermolekularen Austausch handelt, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden.

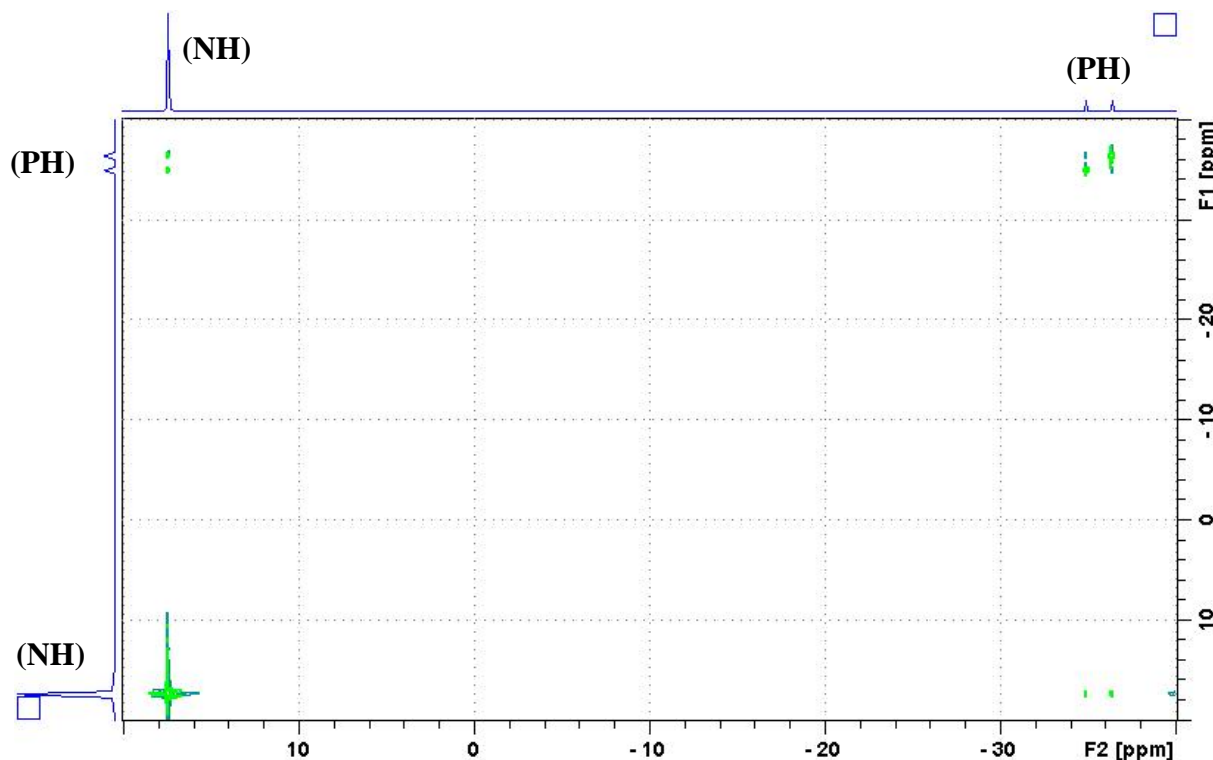


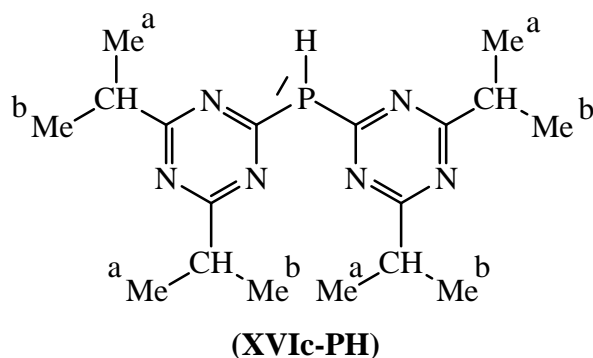
Abbildung 2-16:  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektrum von **(XVIc)** in Toluol- $d_8$ .

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung des **(NH)**-Tautomers zeigt eine im Vergleich zum **(PH)**-Tautomer recht große Varianz in verschiedenen Lösungsmitteln auf: von 21,5 ppm in Hexan bis zu 8,4 ppm in Nitromethan, während die chemische Verschiebung des **(PH)**-Tautomers nahezu konstant im Bereich von -35 ppm liegt (Tabelle 2-11).

Bei Temperaturveränderung zeigt das **(PH)**-Tautomer in Toluol- $d_8$  ebenfalls eine relativ konstante  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung, während die chemische Verschiebung des **(NH)**-Tautomers von  $\delta(^{31}\text{P}) = 17,4$  bei Raumtemperatur mit Temperaturerniedrigung zum höheren Feld wandert - bei 233 K wird **(XVIc-NH)** bei 14,0 ppm detektiert.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist das **(PH)**-Tautomer vier Resonanzen auf, wobei die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten chemisch nicht äquivalent sind (Abb. 2-17). Die

chemische Inäquivalenz der CH<sub>3</sub>-Gruppen kann durch die Diastereotopie der Methylgruppen (a) und (b) erklärt werden.



$\delta(^1\text{H})$ : 5,8 (d),  $^1J(\text{P,H}) = 237$  Hz, (P-H);  
 3,0 (sept),  $^3J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (C-H);  
 1,28 (d),  $^3J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (Me<sup>a</sup>);  
 1,27 (d),  $^3J(\text{H,H}) = 7$  Hz, (Me<sup>b</sup>)

Abbildung 2-17: Schematische Darstellung des **(PH)**-Tautomers mit den dazugehörigen <sup>1</sup>H-NMR-Daten, erhalten in Toluol-d<sub>8</sub>.

Das **(NH)**-Tautomer weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Toluol-d<sub>8</sub> bei Raumtemperatur drei Resonanzen auf: das Signal des aciden N-H-Protons wird bei 16,0 ppm als ein breites Dublett mit einer  $^3J(\text{P,H})$ -Kopplung von 4 Hz beobachtet. Für die Isopropylgruppen werden zwei Resonanzen gefunden: ein breites Singulett für CH-Proton bei 2,8 ppm und ein breites Dublett mit einer  $^3J(\text{H,H})$ -Kopplung von 7 Hz bei 1,2 ppm für die CH<sub>3</sub>-Gruppen (Abb. 2-18).

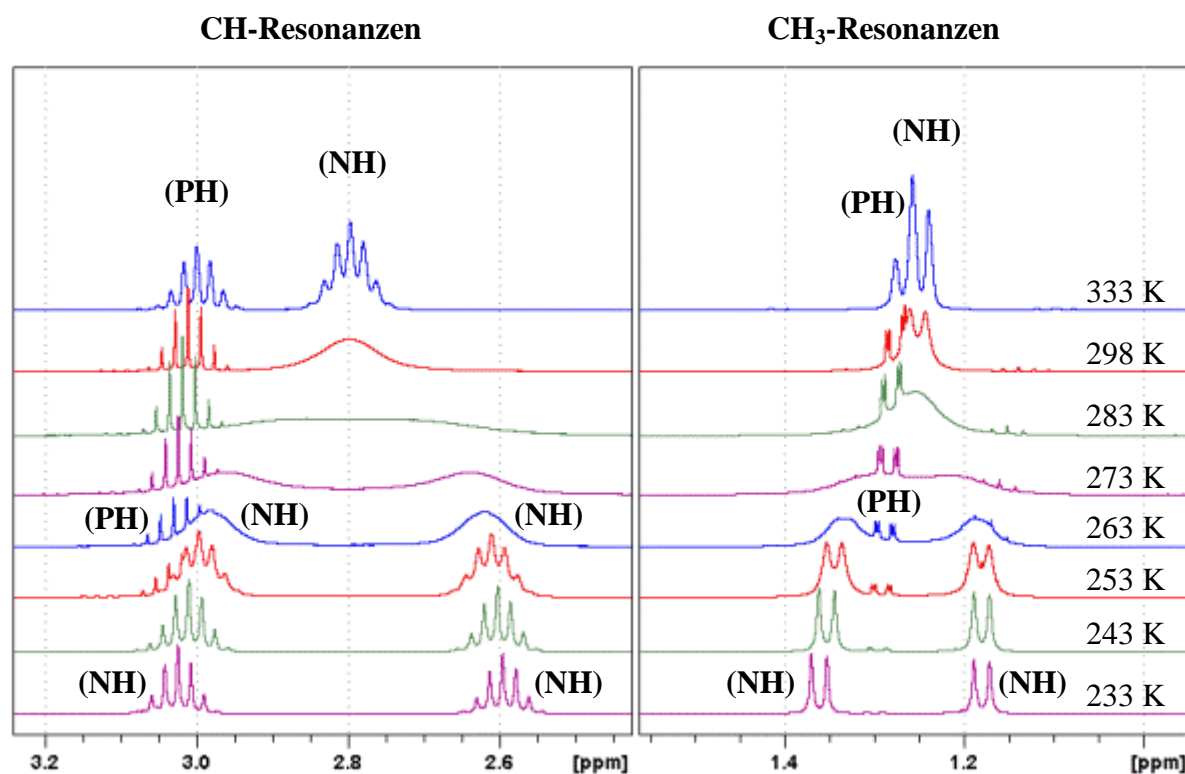


Abbildung 2-18: Teilbereiche des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **(XVIc)** in Toluol-d<sub>8</sub> bei verschiedenen Temperaturen.

Bei Tieftemperaturuntersuchungen des (**NH**)-Tautomers werden dagegen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei chemisch unterschiedliche Isopropylgruppen beobachtet (Abb. 2-18, 2-19). Wird die Temperatur erhöht, so laufen die Signale der Isopropylgruppen zusammen, so dass bei 333 K das C-H-Signal als ein Septett detektiert wird. Die Koaleszenztemperatur der Methylgruppen liegt bei ca. 283 K, während die C-H-Resonanzen im Bereich zwischen 283 und 298 K koaleszieren.

Die Beobachtung von zwei chemisch unterschiedlichen Isopropylgruppen für das (**NH**)-Isomer kann durch eine gehinderte Rotation der *s*-Triazinyl-Gruppen erklärt werden (Abb. 2-19).

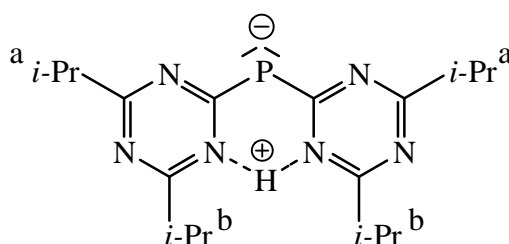


Abbildung 2-19: Schematische Darstellung von (**XVIc-NH**).

Wie den temperaturabhängigen Spektren in Abbildung 2-18 zu entnehmen ist, nimmt die relative Konzentration des (**PH**)-Tautomers mit abnehmender Temperatur stetig ab und führt damit zur Veränderung des Tautomerensverhältnisses  $K$ ,  $K = \frac{(\text{NH})[\%]}{(\text{PH})[\%]}$ , zugunsten des (**NH**)-Tautomers.

Mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisobare (Abschnitt 2.1.5 Gl. 2-31) wird der Enthalpieunterschied  $\Delta H^0$  zwischen den (**NH**)- und (**PH**)-Tautomeren in Toluol- $d_8$ -Lösung zu -24 kJ/mol bestimmt (vgl. Diagramm 2-5).

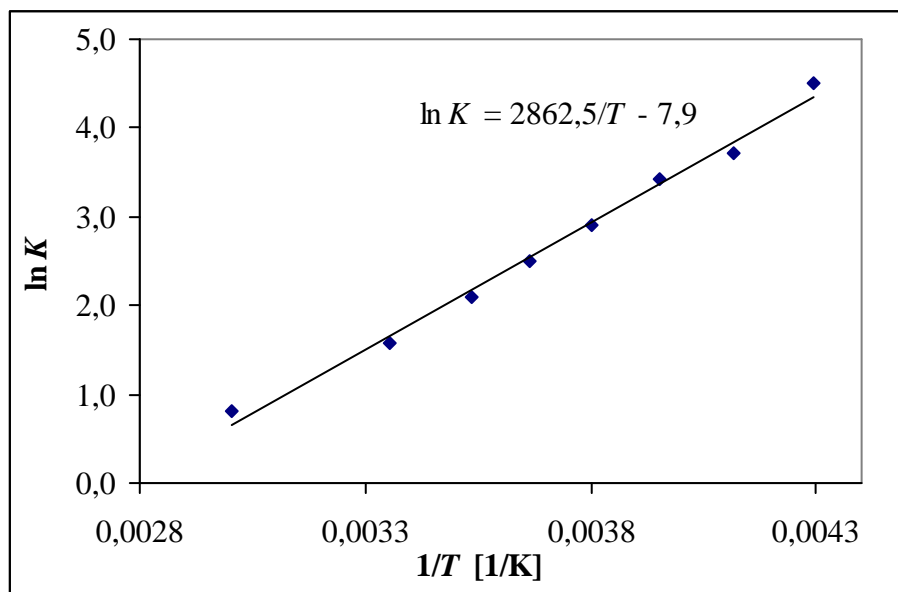


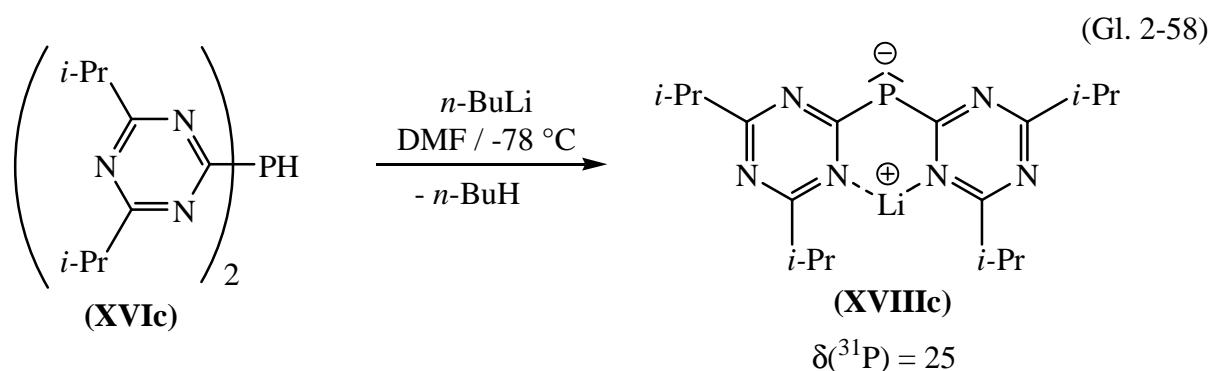
Diagramm 2-5: Auftragung der Werte von  $\ln K$  gegen  $(1/T)$  von (XVIc) in Toluol- $d_8$ -Lösung.

Das experimentelle Ergebnis wird prinzipiell durch quantenmechanische Rechnungen auf DFT-Niveau bestätigt, die einen Enthalpieunterschied  $\Delta H^0$  von -15 kJ/mol liefern [74]. Die Differenz zwischen dem experimentellen Wert in Toluol-Lösung und dem theoretischen Wert der isolierten Moleküle ist naheliegend, da das tautomere Gleichgewicht, wie in Tabelle 2-11 aufgeführt, eine starke Lösungsmittelabhängigkeit zeigt.

## 2.2.6 Orientierende Versuche zur Reaktivität von Bis(*s*-triazinyl)-phosphanen

Die im Folgenden beschriebenen Voruntersuchungen zur Bestimmung der Reaktivität von Bis(*s*-triazinyl)phosphanen wurden hauptsächlich mit dem Isopropylderivat (**XVIc**) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen basieren größtenteils auf der Interpretation von  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionslösungen, wobei die Zuordnung der Resonanzen anhand von Analogiebeziehungen und aus der chemischen Evidenz gelingt. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die chemischen Verschiebungen der Derivate (a), (b) und (c) der bisher synthetisierten *s*-Triazinyl-Phosphor-Verbindungen untereinander vergleichbar sind.

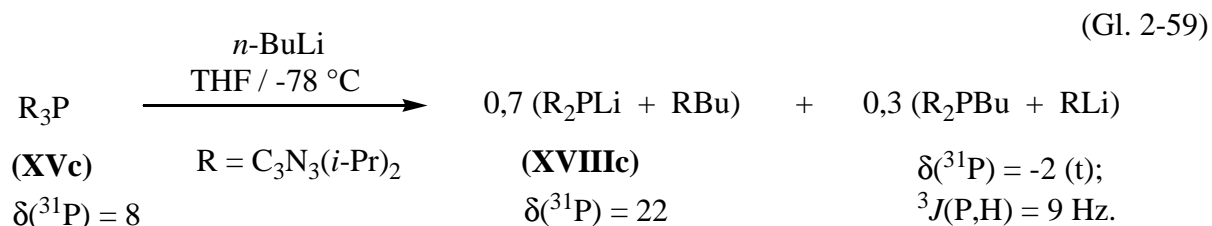
Das sekundäre Phosphan (**XVIc**) wird durch Reaktion mit einem Äquivalent *n*-BuLi bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in das Lithiumphosphanid (**XVIIIc**) überführt (Gl. 2-58). Das gebildete Phosphanid-Salz ist unlöslich in Pentan und wenig löslich in Diethylether, so dass bei Reaktionsführung in diesen Lösungsmitteln das Produkt (**XVIIIc**) als weißer Niederschlag aus der Lösung gefällt wird.



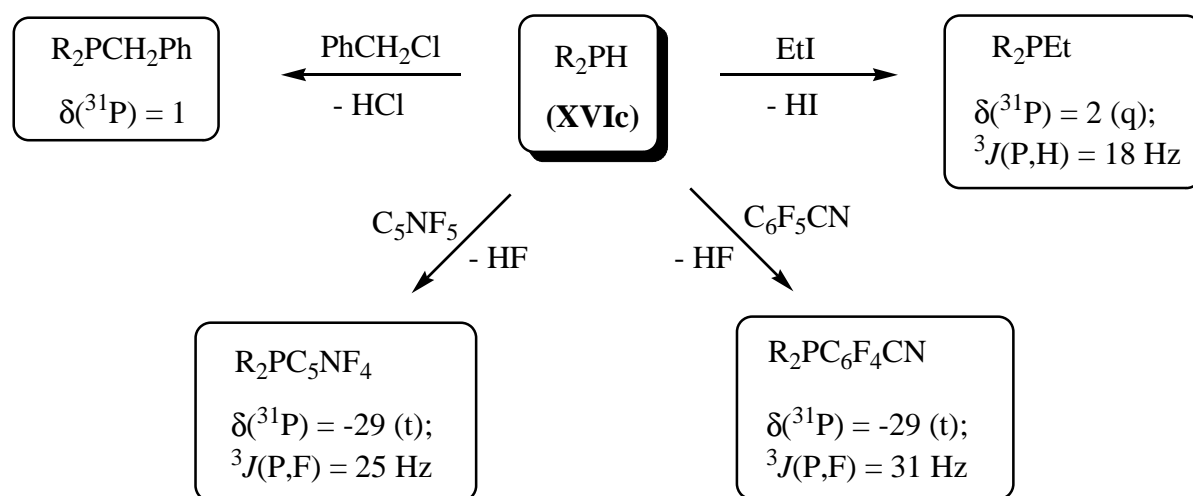
(**XVIIIc**) löst sich in THF und DMF, die Lösung färbt sich dabei grünlich-braun und das Produkt wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 25$  als ein Singulett-Signal detektiert. Das Li-Ion koordiniert vermutlich in Analogie zu  $\text{CsP}(\text{bth})_2$  [73] und Lithium-di-2-pyridylphosphanid [78] an zwei N-Atome der *s*-Triazinyl-Substituenten (vgl. Gl. 2-58).

Bei Umsetzungen vom Tris(*s*-triazinyl)phosphan (**XVc**) mit *n*-BuLi bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in THF-,  $\text{Et}_2\text{O}$ - oder Hexan-Lösungen wird das Phosphanid (**XVIIIc**) ebenfalls generiert (Gl. 2-59). Die Reaktion ist jedoch weniger selektiv. Neben dem nucleophilen Angriff des Butanid-Ions am *ipso*-Kohlenstoffatom eines *s*-Triazinyl-Rings, welches die Bildung eines Phosphanid-Ions (**XVIIIc**) zur Folge hat, wird zudem ein nucleophiler Angriff des Butanid-Ions am

Phosphoratom beobachtet, der zur Bildung eines Bis(*s*-triazinyl)butylphosphans,  $R_2PBu$  ( $R = C_3N_3(i-Pr)_2$ ), führt (vgl. Gl. 2-59).



Das sekundäre Phosphan ( $\mathbf{XVIc}$ ) reagiert mit Organylhalogeniden und sogar mit aktivierten Perfluoraromaten bei Raumtemperatur unter nucleophiler Substitution zu den entsprechenden Bis(*s*-triazinyl)organylphosphan-Derivaten (Schema 2-8). Der dabei gebildete Halogenwasserstoff kann jedoch zu Nebenproduktbildung führen und sollte daher bei präparativen Ansätzen durch Zugabe von Hexamethyldisilazan,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ , abgefangen werden. Die dabei entstehenden flüchtigen Substanzen sowie überschüssiges  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  lassen sich anschließend unter vermindertem Druck entfernen.

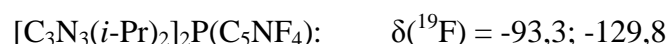
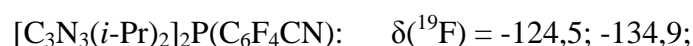


Schema 2-8: Durchgeführte Testreaktionen von ( $\mathbf{XVIc}$ ) mit Organylhalogeniden ( $R = C_3N_3(i-Pr)_2$ ).

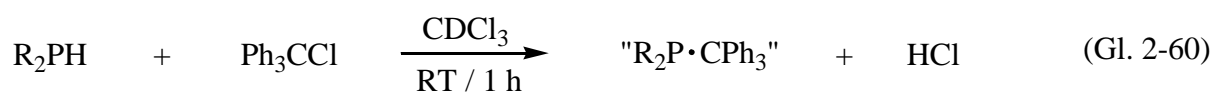
Direkt nach Auflösen des Phosphans ( $\mathbf{XVIc}$ ) in Benzylchlorid wird  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch das Vorliegen eines lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts (Abschnitt 2.2.5, Gl. 2-57) mit einem ( $\text{NH}$ )/( $\text{PH}$ )-Verhältnis von 94 zu 6 festgestellt. Nach drei Stunden werden die Resonanzen von ( $\mathbf{XVIc}$ ) nicht mehr beobachtet, stattdessen werden drei Resonanzen bei 20,8, 19,1 und 1,3 ppm mit einem Verhältnis von 1:2:7 detektiert.

Wird zu (**XVIc**) in Diethylether ein Überschuss von Ethyliodid zugegeben, so wird im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zunächst ein scharfes Signal bei -5,6 ppm und eine breite Resonanz bei 9,6 ppm in einem Verhältnis von ca. 1 zu 0,8 neben den Resonanzen von (**XVIc**) beobachtet. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wird nur noch ein Signal bei 2,2 ppm mit einer Quartett-Aufspaltung von 18 Hz für das Bis(*s*-triazinyl)ethylphosphan detektiert. Das Auftreten weiterer jedoch breiter Resonanzen kann aufgrund des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht ausgeschlossen werden. Eine vergleichbare Resonanz wird bei der Reaktion von *in situ* generiertem Lithiumphosphanid (**XVIIIc**) in DMF-Lösung mit überschüssigem Ethyliodid beobachtet.

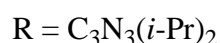
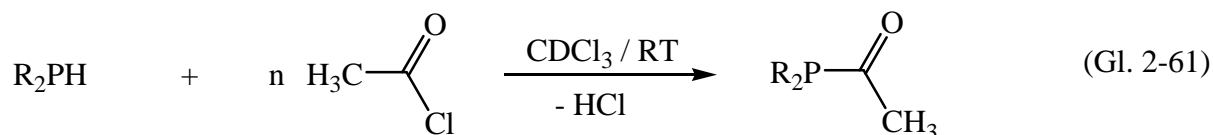
Perfluorpyridin und Perfluorbenzonnitril reagieren mit (**XVIc**) in THF bei Raumtemperatur unter Bildung der entsprechenden tertiären Phosphate (siehe Schema 2-8) und formal zu Fluorwasserstoff. Die nucleophile Substitution erfolgt streng in der *para*-Position, was durch die Beobachtung von jeweils zwei  $^{19}\text{F}$ -Resonanzen der Produkte belegt wird:



Bei der Reaktion von (**XVIc**) mit einem Äquivalent Triptylchlorid,  $\text{Ph}_3\text{CCl}$ , in Deuteriochloroform bildet sich nach einer Stunde bei Raumtemperatur selektiv eine Verbindung mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 55,6 ppm (vgl. Gl. 2-60). Das Produkt löst sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, ist empfindlich gegenüber Umgebungsluft und nicht flüchtig im Vakuum. Massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes liefern Indizien für die Ausbildung einer  $\text{R}_2\text{P}\cdot\text{CPh}_3$ -Einheit ( $\text{R} = \text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2$ ). Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist jedoch für ein tertiäres Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivat recht ungewöhnlich. Die Ausbildung eines Phosphonium-Ions ist wenig wahrscheinlich, kann aber nicht explizit ausgeschlossen werden. Das Methoxy-Derivat (**XVIa**) reagiert in THF/DMF-Lösung ebenfalls mit Triptylchlorid unter Ausbildung einer Verbindung mit einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei 52,0 ppm.



Das Phosphan (**XVIc**) reagiert mit Säurechloriden zu den entsprechenden Bis(*s*-triazinyl)-acylphosphan-Derivaten. Bei Zugabe eines großen Überschusses Acetylchlorid zur Chloroform-Lösung von (**XVIc**) wird bei Raumtemperatur sofort Bis(*s*-triazinyl)acylphosphan gebildet:



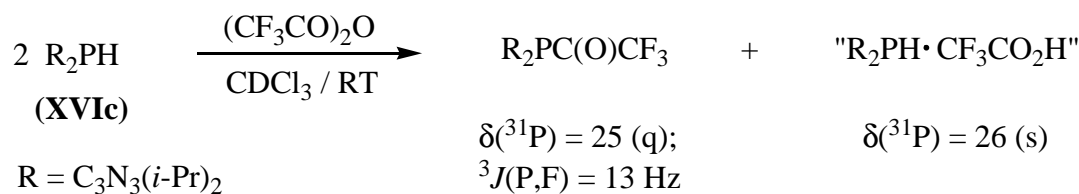
$$n > 5$$

$$\delta(^{31}\text{P}) = 26 \text{ (q);}$$

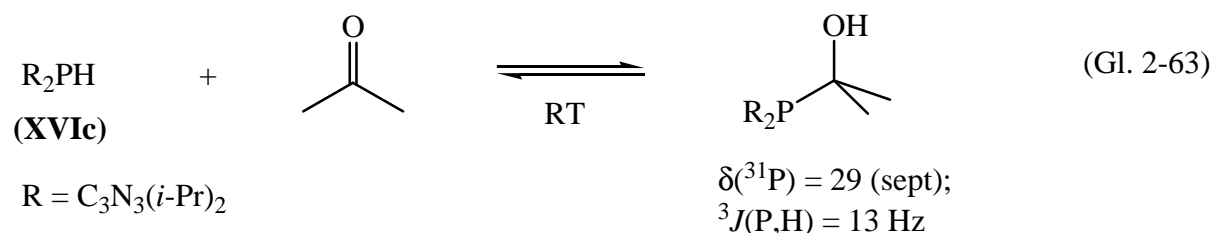
$$^3J(\text{P,H}) = 5 \text{ Hz}$$

Bei Umsetzung von (**XVIc**) mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur werden zwei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen detektiert: ein Quartett bei 24,6 ppm mit einer  $^3J(\text{P,F})$ -Kopplung von 13 Hz und ein verbreitertes Singulett bei 26,1 ppm im Verhältnis von 1 zu 1,2. Das erste Signal kann der entsprechenden Trifluoracyl-Verbindung (Gl. 2-62) zugeordnet werden. Das zweite Signal kann formal dem Trifluoressigsäure-(**XVIc**)-Addukt zugeordnet werden (Gl. 2-62), wobei hierfür keine weitere Evidenz aufgefunden wurde.

(Gl. 2-62)

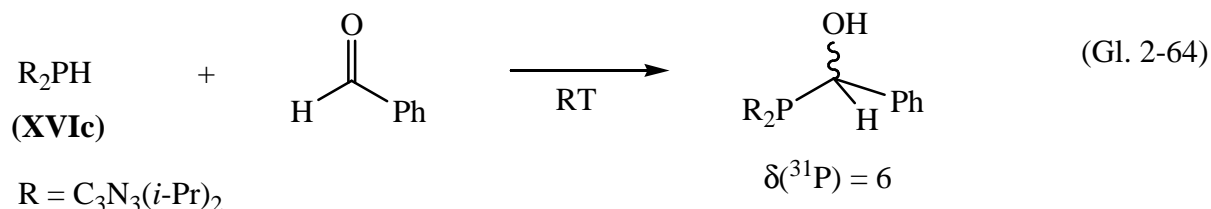


Das sekundäre Phosphan (**XVIc**) addiert an Carbonylverbindungen unter Bildung von  $\alpha$ -Hydroxyphosphanen und weist damit ein charakteristisches Verhalten von sekundären Phosphanen auf. Beim Auflösen von (**XVIc**) in Aceton wird zunächst ein geringer Anteil des Adduktes in Lösung festgestellt, dieser wächst jedoch innerhalb eines Monats auf 70 % an (Gl. 2-63). Die Addition an Aceton ist reversibel; Aceton kann im Vakuum vollständig entfernt werden.

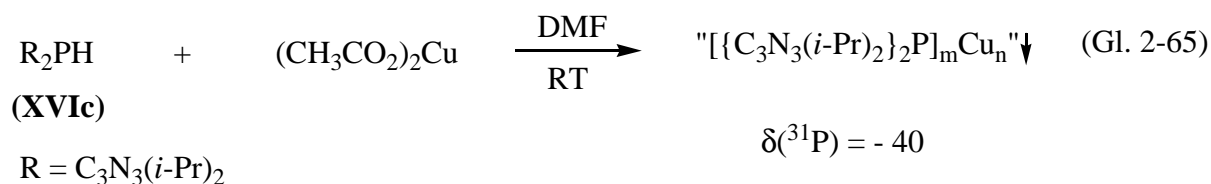




Die Umsetzung mit Benzaldehyd verläuft dagegen wesentlich schneller als mit Aceton. So reagiert (**XVIc**) direkt nach Auflösen in Benzaldehyd zu 90 % zum entsprechenden Additionsprodukt (Gl. 2-64).

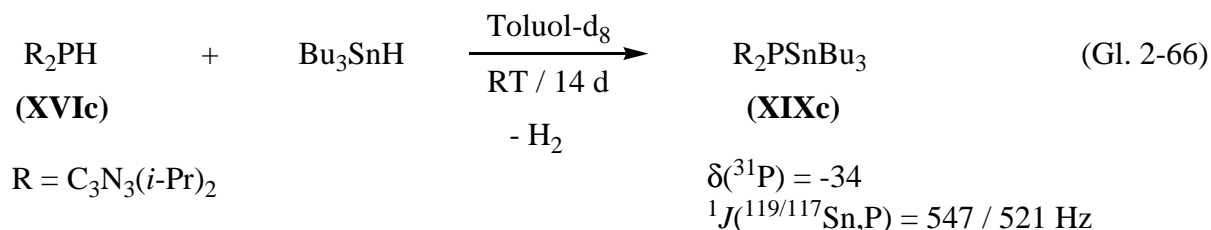


Wird (**XVIc**) mit Kupfer(II)acetat in DMF umgesetzt, bildet sich ein in DMF unlöslicher Niederschlag, welcher in weniger polaren organischen Lösungsmitteln wie Pentan, THF und Diethylether löslich ist. In Benzol- $d_6$ -Lösung weist das Produkt eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei -40 ppm auf (Gl. 2-65). Massenspektrometrische Untersuchungen (EI) liefern Hinweise auf das Vorliegen von Bis(*s*-triazinyl)-Phosphor-Einheiten und Kupfer-Ionen, "[ $\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2\text{P}\}_m\text{Cu}_n$ ".  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Produktes erbrachten keine zusätzlichen Informationen. Die durchgeführten Kristallisations-versuche der Substanz sind bislang erfolglos geblieben, so dass für die Feststellung der Zusammensetzung des Produktes weitere Untersuchungen notwendig sind.

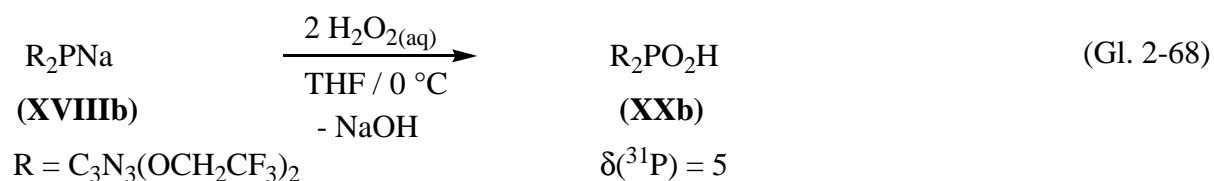
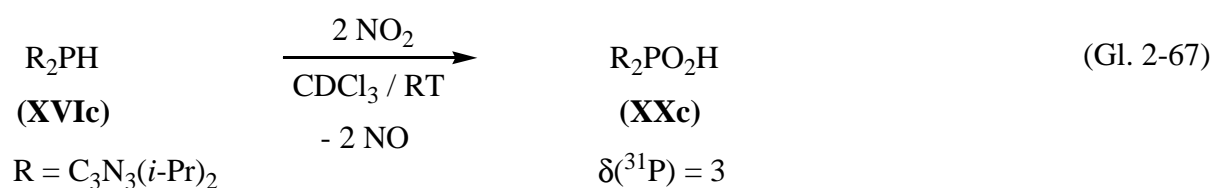


Das Phosphan (**XVIc**) zeigt in THF-Lösung keine Reaktion mit Triethylsilan,  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , weder bei Raumtemperatur noch bei 64 °C.

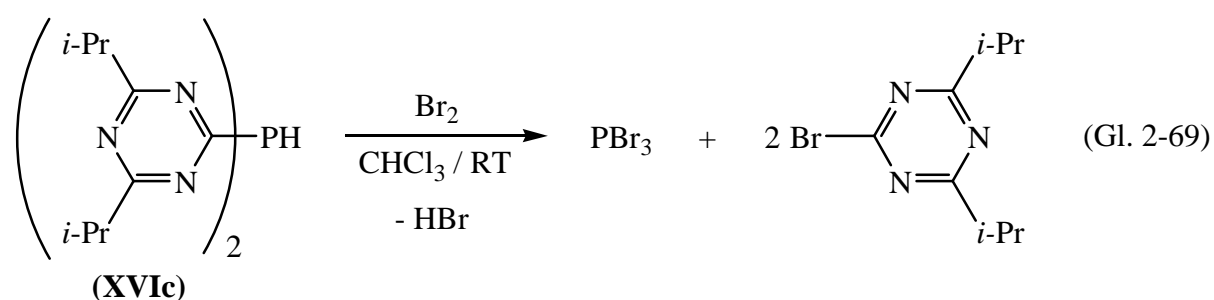
Mit Tributylzinnhydrid,  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , wird (**XVIc**) in die entsprechende Tributylzinn-Spezies (**XIXc**) überführt (Gl. 2-66). Die Umsetzung erfolgt bei Raumtemperatur in Toluollangsamere als in THF-Lösung, während die Zugabe katalytischer Mengen  $\text{CsF}_{(s)}$  bzw. Erwärmung der Lösung die Reaktion beschleunigt.



Die intensiv farbigen sekundären Phosphan-Derivate (**XVIa**), (**XVIc**) und (**XVIIIb**) erweisen sich als Festkörper wie auch in Lösung als oxidationsempfindlich und bilden bei Kontakt mit Umgebungsluft hellgelbe bis farblose Feststoffe bzw. Lösungen. Die Oxidation mit Luftsauerstoff verläuft jedoch nicht selektiv. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Umgebungsluft ausgesetzten Feststoffe bzw. Lösungen weisen mehrere Resonanzen bisher unbekannter phosphorhaltigen Verbindungen auf. Entsprechend  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen verlaufen die Oxidationsreaktionen der sekundären Phosphan-Derivate (**XVIc**) und (**XVIIIb**) mit überschüssigem Stickstoffdioxid (Gl. 2-67) bzw. mit 30 %-igem Wasserstoffperoxid (Gl. 2-68) quantitativ.

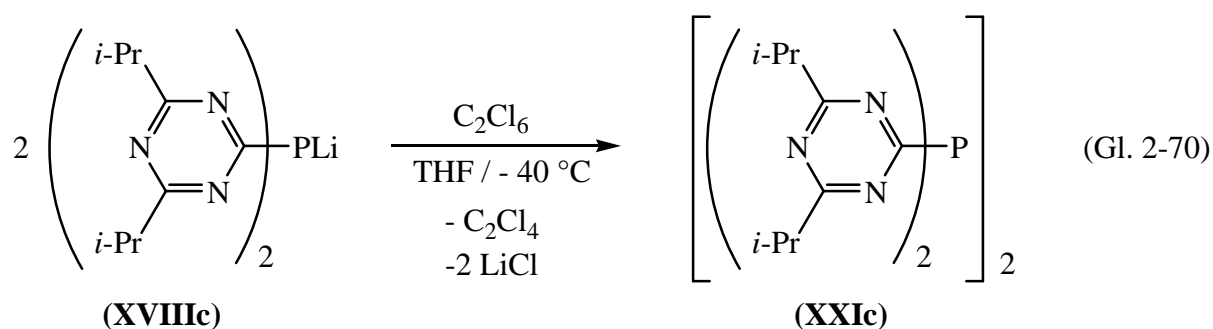


Die Reaktion des sekundären Phosphans (**XVIc**) mit elementarem Brom verläuft analog zur Reaktion vom tertiären Tris(*s*-triazinyl)phosphan (**XVc**) (vgl. Kap. 2.2.2, Gl. 2-45) unter vollständiger Abspaltung der *s*-Triazinylgruppen und führt somit zur Bildung von  $\text{PBr}_3$ .



### 2.2.7 Darstellung von Tetrakis(4,6-diisopropyl-s-triazin-2-yl)diphosphan (XXIc)

Das Diphosphan (XXIc) wird bei der Umsetzung vom Lithiumphosphanid (XVIIIc), welches nach Gl. 2-58 und 2-59 generiert werden kann, mit einem Äquivalent Hexachlorethan selektiv gebildet.



Das aus dem sekundären Phosphan (XVIc) mit 1,1 Äquivalenten *n*-BuLi *in situ* generierte Lithiumphosphanid (XVIIIc) ist in THF gut löslich und reagiert nach Zugabe von überschüssigem C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur unter Entfärbung zum Diphosphan (XXIc). Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum, Auflösen des Rohproduktes in Pentan und Filtration von LiCl-Salzen wurde das Diphosphan (XXIc) bei -78 °C zur Kristallisation gebracht.

Das [(C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub> (XXIc) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ . In Abbildung 2-19 ist die Molekülstruktur von (XXIc) mit dem Nummerierungs-Schema gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 2-12 aufgeführt und liegen alle im Erwartungsbereich. Die Kristallpackung der Verbindung weist keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen auf.

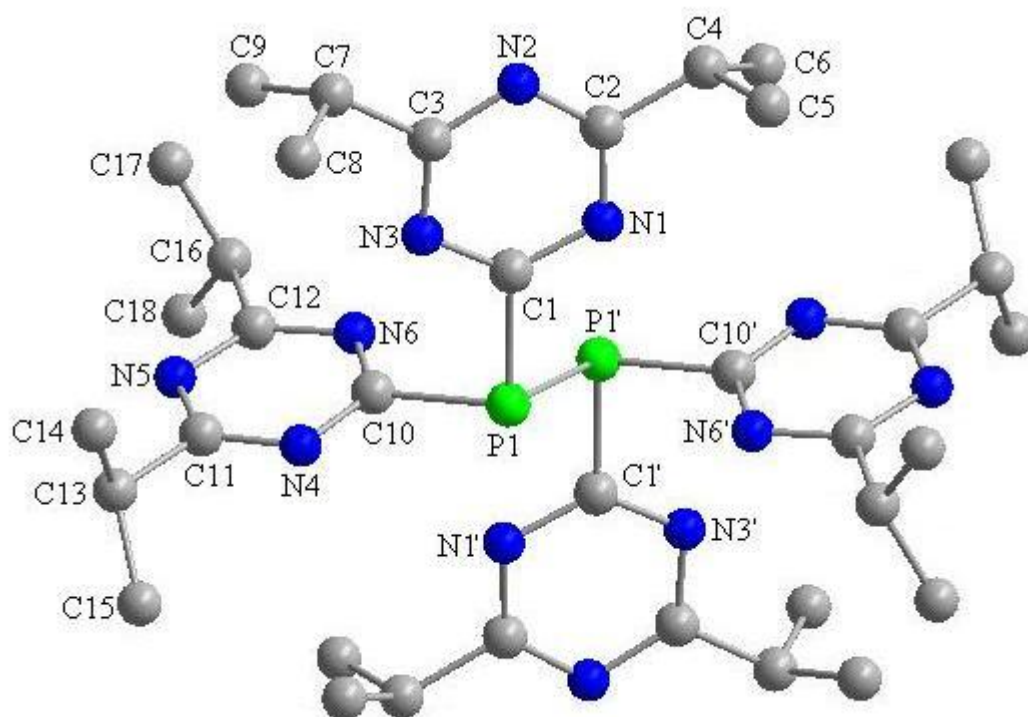


Abbildung 2-19: Molekulare Struktur von **(XXIc)** mit dem Nummerierungs-Schema.

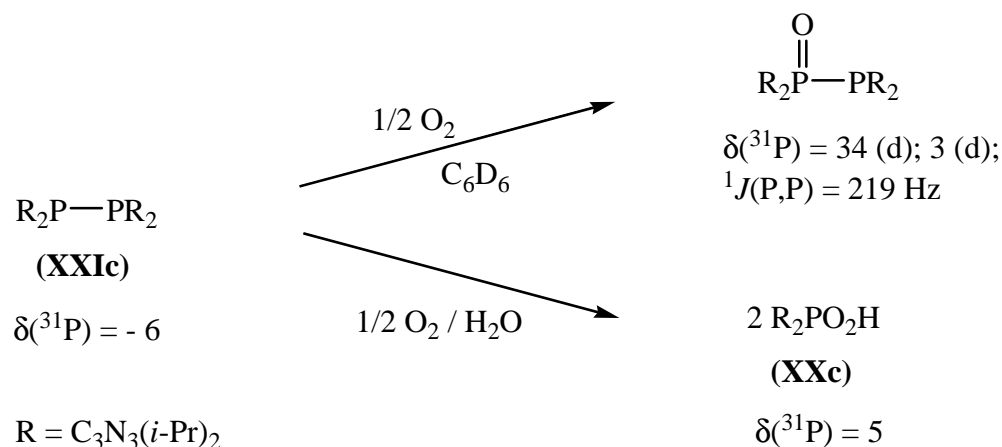
Die Winkelsumme von  $289,4^\circ$  am Phosphoratom in **(XXIc)** mit C-P-C-Winkeln von ca.  $95^\circ$  und  $99^\circ$  beschreibt eine stärker ausgeprägte pyramidale Geometrie im Vergleich mit dem tertiären Phosphan **(XVa)** ( $292,3^\circ$ ) und dem Tetra(phenyl)diphosphan  $[(C_6H_5)_2P]_2$  ( $298,3^\circ$ ) [79]. Die bezüglich der P-P-Bindung gegenüber liegenden *s*-Triazinyl-Gruppen sind parallel zueinander ausgerichtet, ihre Anordnung ist mit der der Phenylgruppen in  $[(C_6H_5)_2P]_2$  vergleichbar. Die C-N-Abstände variieren zwischen 132,6 und 135,2 pm - stärker als im tertiären Phosphan **(XVa)** (132,2 - 133,9 pm) und weniger als im sekundären Phosphan **(XVIc)** (130,6 - 137,4 pm). Der P-P-Abstand von 222,0 pm ist typisch für Diphosphane, so weist z. B.  $[(C_6H_5)_2P]_2$  einen P-P-Abstand von 221,7 pm auf [79].

Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum weist **(XXIc)** in  $C_6D_6$  bei Raumtemperatur eine Singulett-Resonanz bei -6,3 ppm auf. In  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren werden für **(XXIc)** in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Diastereotopie der Methylgruppen zwei Resonanzen der chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen der Isopropylgruppen beobachtet, wie es auch vom sekundären Phosphan **(XVIc-PH)** bekannt ist (vgl. Kapitel 2.2.5).

Tabelle 2-12: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für das Diphosphan (**XXIc**).

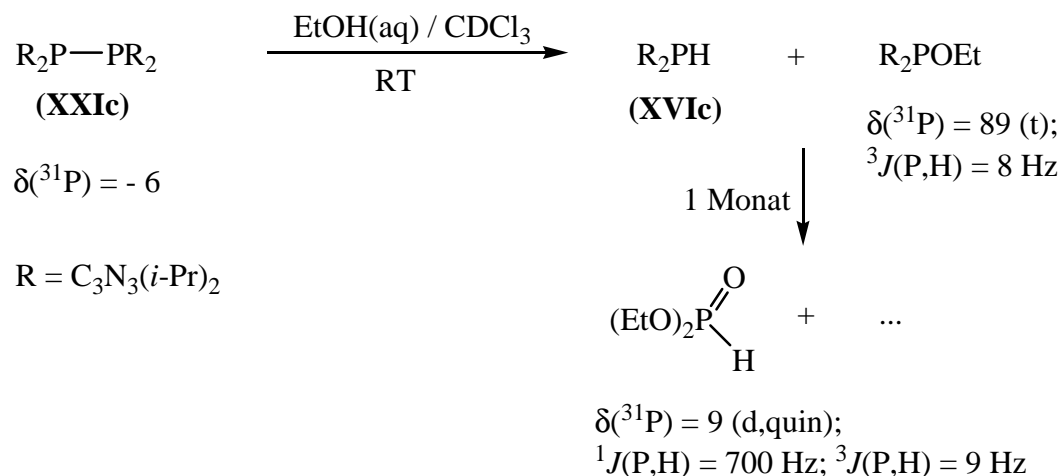
P1 P1'	222,0(2)	C10 P1 P1'	99,0(1)
P1 C1	185,2(3)	C1 P1 P1'	95,1(1)
P1 C10	185,5(3)	C1 P1 C10	95,3(1)
C1 N1	132,9(4)	N1 C1 P1	116,7(2)
C1 N3	132,9(3)	N3 C1 P1	117,5(2)
C2 N1	134,0(4)	N4 C10 P1	114,0(2)
C2 N2	132,9(4)	N6 C10 P1	120,6(2)
C2 C4	150,9(5)	C1 N1 C2	114,5(2)
C3 N2	132,6(4)	C1 N3 C3	114,8(3)
C3 N3	134,4(4)	N1 C2 C4	117,6(3)
C3 C7	150,2(4)	N3 C1 N1	125,7(3)
C4 C5	141,7(7)	N2 C2 N1	124,9(3)
C4 C6	142,2(7)	N2 C2 C4	117,5(3)
C7 C8	144,8(7)	C3 N2 C2	115,7(3)
C7 C9	147,8(7)	N2 C3 N3	124,4(3)
C10 N4	132,8(4)	N2 C3 C7	118,6(3)
C10 N6	133,4(4)	N3 C3 C7	117,0(3)
C11 N5	132,7(4)	N4 C10 N6	125,5(2)
C11 N4	135,2(4)	N4 C11 C13	117,2(3)
C11 C13	150,8(5)	N5 C11 N4	124,1(3)
C12 N5	132,9(4)	N5 C11 C13	118,6(3)
C12 N6	133,0(4)	N5 C12 N6	125,0(3)
C12 C16	151,4(5)	N5 C12 C16	118,4(3)
C13 C15	148,9(7)	N6 C12 C16	116,7(3)
C13 C14	149,5(7)	C10 N4 C11	114,7(3)
C16 C18	136,2(8)	C11 N5 C12	115,8(3)
C16 C17	148,8(8)	C12 N6 C10	114,8(3)

Das Diphosphan (**XXIc**) erweist sich als oxidations- und hydrolyseempfindlich. Nach einem Tag in  $C_6D_6$ -Lösung wurden  $^{31}P$ -NMR-Resonanzen vom entsprechenden Diphosphanmonoxid  $R_2P(O)PR_2$  ( $R = C_3N_3(i-Pr)_2$ ) neben der Resonanz vom Diphosphan im Verhältnis 1:4 detektiert (Schema 2-9), die Benzol-Lösung verfärbte sich dabei von hellgelb zu orange. Bei direkter Luftwirkung auf das Diphosphan (**XXIc**) wird entsprechend der  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen quantitativ die Phosphinsäure (**XXc**) gebildet.



Schema 2-9: Oxidation vom Diphosphan (**XXIc**).

Analog zu den Reaktionen von (**XVc**) und (**XVIc**) mit Brom (vgl. Gl. 2-45 und 2-69) führt die Reaktion von (**XXIc**) mit überschüssigem Brom zur Bildung von  $PBr_3$ . Bei Zugabe von wässrigem Ethanol zu einer  $CDCl_3$ -Lösung von (**XXIc**) konnte ebenfalls die Substitution der *s*-Triazinyl-Gruppen  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Nach einem Monat wurde  $(EtO)_2P(O)H$  mit einem Anteil von 49 % neben einer Vielzahl weiterer phosphorhaltiger Verbindungen detektiert (Schema 2-10).

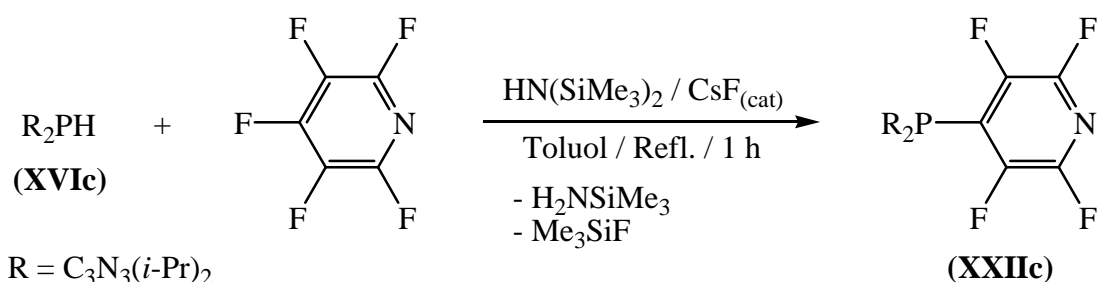


Schema 2-10: Zersetzung von (**XXIc**) in Anwesenheit von wässrigem Ethanol.

### 2.2.8 Darstellung von Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)tetrafluorpyridin-4-ylphosphan (**XXIIc**) und Untersuchungen zur alkalischen Hydrolyse

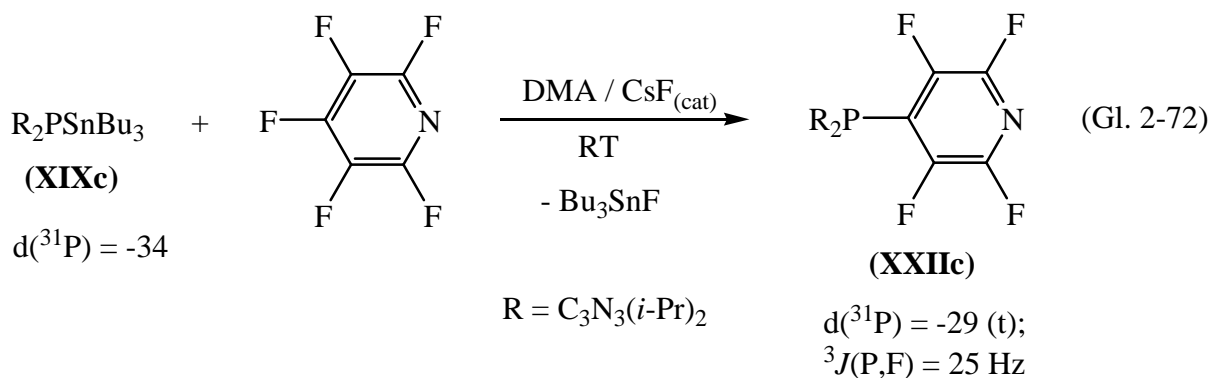
In Anlehnung an die Darstellung von Tetrafluorpyridylphosphan- und -amin-Derivaten [25, 80] wurde (**XVIc**) mit Pentafluorpyridin in Anwesenheit von Hexamethyldisilazan und katalytischen Mengen CsF in Toluol-Lösung zur Reaktion gebracht und das Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)tetrafluorpyridin-4-ylphosphan (**XXIIc**) in 90 %-iger Ausbeute als hellgelbes klares Öl erhalten.

(Gl. 2-71)

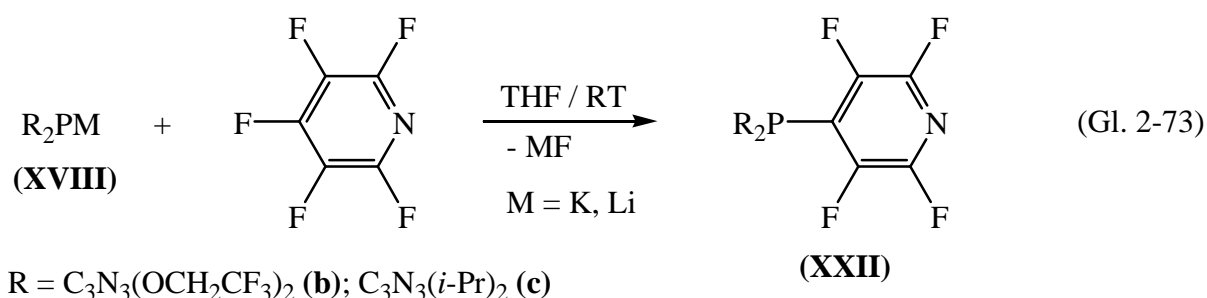


Die Anwesenheit von katalytischen Mengen CsF ist für die Reaktion essentiell, ohne CsF wurde nach zwei Stunden Rückfluss bei 130 °C kein Umsatz entsprechend <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung festgestellt. Eine Aktivierung von Hexamethyldisilazan durch Zusatz von Fluorid-Ionen ist bekannt [80].

Das tertiäre Phosphan (**XXIIc**) kann auch ausgehend vom *in situ* generierten Zinn-Derivat (**XIXc**) durch Reaktion mit Pentafluorpyridin in DMA hergestellt werden. Bei Zugabe von CsF zur Reaktionslösung erfolgt bei Raumtemperatur die sofortige Umsetzung zum Produkt (**XXIIc**) (Gl. 2-72). Die Isolierung des Produkts aus dem Reaktionsgemisch erweist sich jedoch als schwierig, wodurch sich die Synthese von (**XXIIc**) nach der in Gleichung 2-71 formulierten Route vorteilhafter erweist.



Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzungen generierter Bis(*s*-triazinyl)phosphanid-Derivate (**XVIIIb**) und (**XVIIIc**) mit überschüssigem Pentafluorpyridin bei Raumtemperatur in THF belegen die Bildung der entsprechenden Tetrafluorpyridin-4-ylphosphan-Derivate (**XXIIb**) und (**XXIIc**) (Gl. 2-73). Die Umsetzungen sind jedoch nicht selektiv, die Produkte (**XXIIb**) und (**XXIIc**) werden dabei zu 80 % bzw. 39 % neben einer Vielzahl unbekannter phosphorhaltiger Verbindungen detektiert. (**XXIIb**) weist eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei -30,0 ppm auf mit einer Triplett-Aufspaltung, verursacht durch eine  $^3J(\text{P},\text{F})$ -Kopplung von 24 Hz.



In  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weist (**XXIIc**) in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Diastereotopie der Methylgruppen zwei Resonanzen der chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen der Isopropylgruppen auf, wie es bei (**XVIc-PH**) und (**XXIc**) gefunden wird (vgl. Kapitel 2.2.5).

Das Tetrafluorpyridylphosphan (**XXIIc**) ist löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Bei längerem Aufbewahren einer NMR-Probe in Aceton- $\text{d}_6$  als Lösungsmittel erweist es sich als unbeständig. Nach zwei Monaten werden die in der Tabelle 2-13 angegebenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen in Lösung festgestellt. Die  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich bei der Resonanz  $\delta(^{31}\text{P}) = 0,5$  um das Signal des Oxidationsproduktes handelt. Eine mögliche Hydrolyse kann ausgeschlossen werden aufgrund der Abwesenheit der Resonanzen von abgespaltenen *s*-Triazinyl- bzw. Tetrafluorpyridyl-Derivaten in entsprechender Intensität. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum weist das vermutliche Oxidationsprodukt Resonanzen bei -94,0 und -133,7 ppm auf.



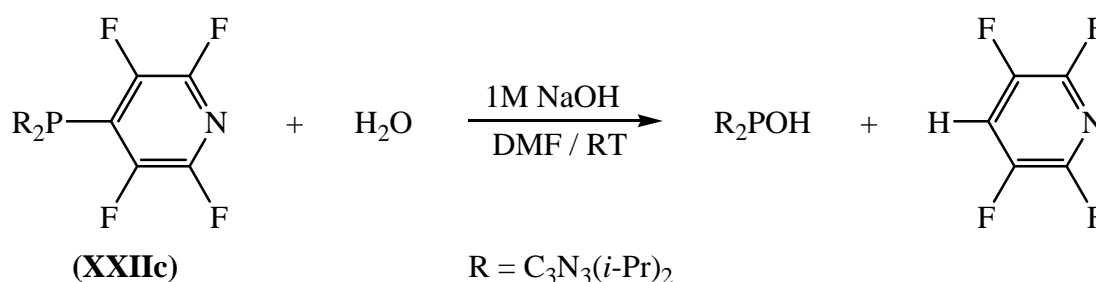
Tabelle 2-13:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen und ihre Anteile in Aceton- $\text{d}_6$ , nach zweimonatiger Lagerung von **(XXIIc)**.

Zuordnung							<b>(XXIIc)</b>
$\delta(^{31}\text{P})$	15,3	6,6	1,8	<b>0,5 (m)</b>	-0,3	-5,0	<b>-28,5</b>
rel. Intensität <sup>(a)</sup> [%]	1,7	3,9	2,8	<b>42,7</b>	4,4	10,3	<b>34,2</b>

<sup>(a)</sup> Erhalten aus der Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen.

Wird das Phosphan **(XXIIc)** in DMF-Lösung durch Zugabe einer einmolaren Natronlauge hydrolysiert, färbt sich die Reaktionslösung zunächst gelb und anschließend braun. Nach vollständiger Hydrolyse von **(XXIIc)** werden in der DMF-Lösung  $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen des 2,3,5,6-Tetrafluorpyridins bei -93,3 und -140,3 ppm detektiert, während im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die in der Tabelle 2-14 angegebenen Resonanzen beobachtet werden. Die NMR-spektroskopische Beobachtung von Tetrafluorpyridin legt die in (Gl. 2-74) formulierte Hydrolyse unter Bildung von  $\text{R}_2\text{POH}$  nahe.

(Gl. 2-74)



Ein weiteres Indiz für diesen Hydrolysemechanismus (Gl. 2-74) ist die Beobachtung einer Singulett- $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei 77,9 ppm (Tabelle 2-14), die mit der chemischen Verschiebung der Phosphinigsäure-Derivate,  $\text{R}_2\text{POH}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_5\text{NF}_4$ ) [11], vergleichbar ist.

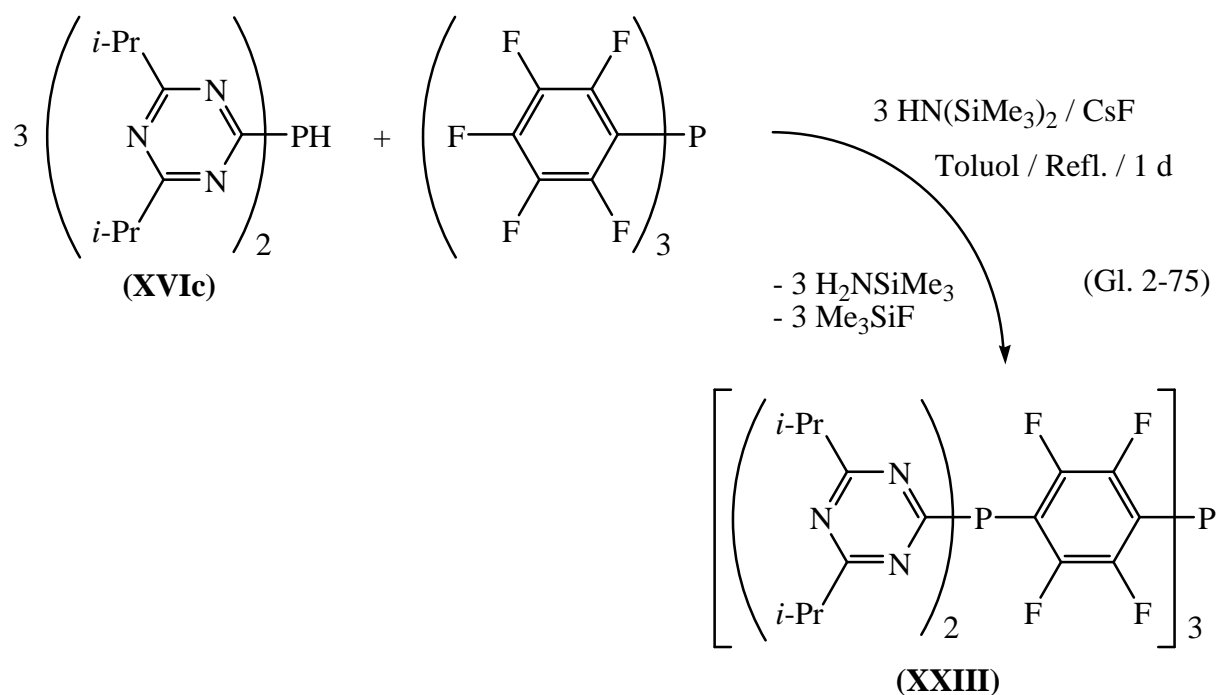
Tabelle 2-14:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen und ihre relative Intensität in DMF-Lösung der alkalischen Hydrolyse von **(XXIIc)**,  $\text{R} = \text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2$ .

Zuordnung	" $\text{R}_2\text{POH}$ "				
$\delta(^{31}\text{P}) / J$ [Hz]	77,9	17,4	10,0 (d) / $^1J(\text{P,H}) = 532$	7,1	4,6
rel. Intensität <sup>(a)</sup> [%]	26	8	31	24	11

<sup>(a)</sup> Erhalten aus der Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen.

Neben der alkalischen Hydrolyse von **(XXIIc)** liefert auch die Hydrolyse des Rohprodukts von **(XXIIb)** in THF mit 1,5-molarer Natronlauge weitere Indizien für die Ausbildung von Verbindungen des Typs  $R_2POH$  (vgl. Gl. 2-74). Bei der Hydrolyse von **(XXIIb)** wird eine unselektive Abspaltung von *s*-Triazinyl- und Tetrafluorpyridyl-Gruppen beobachtet: entsprechend der  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der THF-Reaktionslösung wurden zwei Resonanzen mit einem Gesamtanteil von ca. 10 % der phosphorhaltigen Verbindungen bei 78,1 und 71,4 ppm mit einem Verhältnis von 1 zu 4 beobachtet. Die  $^{31}P$ -NMR-Resonanz bei 71,4 ppm weist eine Triplet-Aufspaltung bedingt durch eine  $^3J(P,F)$ -Kopplung von 26 Hz auf und wird dementsprechend einer gemischtsubstituierten *s*-Triazinyl-tetrafluorpyridylphosphinigen Säure zugeordnet. Die Resonanz bei 78,1 ppm lässt sich der Bis(*s*-triazinyl)phosphinigen Säure,  $R_2POH$  mit  $R = C_3N_3(OCH_2CF_3)_2$ , zuordnen. Der Anteil der dabei gebildeten Phosphinigen Säure ist zum einen variabel und zum anderen sehr gering. Aus diesem Grunde wurden weitere Untersuchungen zur alkalischen Hydrolyse von **(XXIIb)** und **(XXIIc)** eingestellt.

### 2.2.9 Darstellung von Tris[*p*-{bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphanyl}tetrafluorphenylen]phosphan (**XXIII**)



Unter Anwendung der zur Darstellung vom Tetrafluorpyridylphosphan (**XXIIc**) (siehe Kapitel 2.2.8) entwickelten Synthese wurde das Tris[*p*-{bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphanyl}tetrafluorphenyl]phosphan (**XXIII**) bei der Umsetzung (Gl. 2-75) vom sekundären Phosphan (**XVIc**) mit Tris(pentafluorphenyl)phosphan in Anwesenheit von Hexamethyldisilazan und katalytischen Mengen CsF in Toluol nach einem Tag Erhitzen zum Rückfluss in 80 %-iger Ausbeute nach zweifacher Umkristallisation des Rohproduktes aus Pentan bei -28 °C als hellbeiger Feststoff erhalten.

Das Tetraphosphan (**XXIII**) ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich und hat einen Schmelzpunkt von 141 °C.

(**XXIII**) weist zwei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen bei -28,3 und -70,2 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur auf. Die Resonanz des zentralen Phosphoratoms bei -70,2 ppm zeigt eine Septett-Aufspaltung, verursacht durch eine  $^3J(\text{P},\text{F})$ -Kopplung von 33 Hz. Die peripheren Phosphoratomme zeigen bei -28,3 ppm eine Triplett-Resonanz, bedingt durch eine  $^3J(\text{P},\text{F})$ -Kopplung von 28 Hz.

In den entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird die zu erwartende Diastereotopie der an den Isopropylgruppen befindlichen  $\text{CH}_3$ -Einheiten beobachtet.

Untersuchungen zum möglichen Einsatz von (**XXIII**) als elektronenleitendes Material (n-Typ Halbleiter) sind Gegenstand aktueller Arbeiten.

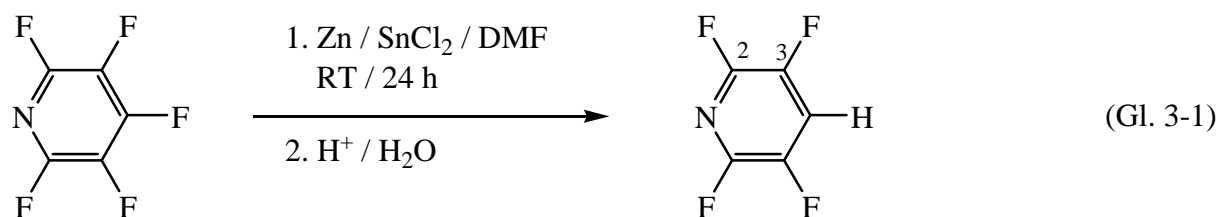
### 3 Ausgangsverbindungen

Alle Präparationen, sofern nicht anders angegeben, wurden mit Standardvakuum-Techniken und unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurde Stickstoff 5.0 verwendet, der durch einen mit Sicapent<sup>®</sup> gefüllten Trockenturm geleitet wurde. Die Bestimmung der Stoffmengen von Gasen und flüchtigen Substanzen wurde nach dem idealen Gasgesetz berechnet; dabei war das Volumen der verwendeten Apparatur bekannt. Der Druck wurde mit einem Manometer DVR 2 der Firma Vacuubrand bestimmt. Sämtliche käuflich erworbenen Substanzen wurden ohne weitere Überprüfung eingesetzt und sind in der Tabelle 3-1 zusammengetragen.

Tabelle 3-1: Käuflich erworbene Substanzen

Substanz	Herkunft
Pentafluorbenzonnitril	ABCR, Karlsruhe
Pentafluorpyridin	ABCR, Karlsruhe
Cyanursäurechlorid	Riedel-de Haën AG, Seelze
Me <sub>3</sub> SiCl	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
Brombenzol	Riedel-de Haën AG, Seelze
2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin	Acros, Geel, Belgien
2,2,2-Trifluorethanol	Solvay Fluor und Derivate, Hannover
2-Brompropan	Acros, Geel, Belgien
Ethyljodid	ABCR, Karlsruhe
Benzylchlorid	Acros, Geel, Belgien
Bu <sub>3</sub> SnH	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Acros, Geel, Belgien
HN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Acros, Geel, Belgien
CsF	Acros, Geel, Belgien
Br <sub>2</sub>	Acros, Geel, Belgien
(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	Acros, Geel, Belgien

### 3.1 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin [38]



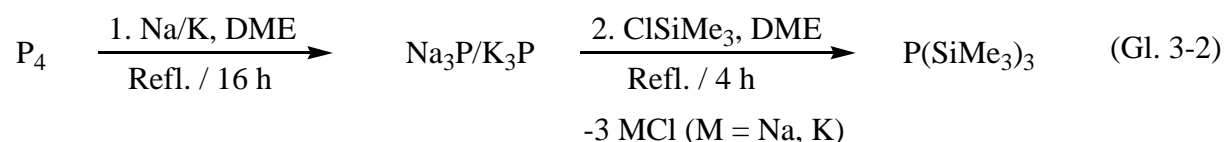
0,52 g (2,3 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat und 16,84 g (257,5 mmol) Zinkstaub werden in 95 ml DMF vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und 16,28 g (96,3 mmol) Pentafluorpyridin zugegeben. Nach 10 Minuten Rühren wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird vom überschüssigen Zink abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure (75 ml) über Nacht hydrolysiert. Anschließend wird das Rohprodukt destillativ ( $T = 83\text{ °C}$ ) von der Reaktionslösung getrennt und über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute (bezogen auf  $C_5NF_5$ ): 13,17 g (90,5 %)

Tabelle 3-2: NMR-spektroskopische Daten von  $C_5NF_4H$  in  $CDCl_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{19}F$	-90,3	m		2-F, 6-F
$^{19}F$	-139,4	m		3-F, 5-F

### 3.2 Darstellung von Tris(trimethylsilyl)phosphan [81]



14,6 g (0,47 mol) getrockneter weißer Phosphor werden unter Schutzgas in 400 ml 1,2-Dimethoxyethan unter Rühren bei 65 °C mit einer Legierung aus 24,8 g (0,64 mol) Kalium und 18,0 g (0,78 mol) Natrium versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt und anschließend zur Vervollständigung der Reaktion für 16 Stunden zum

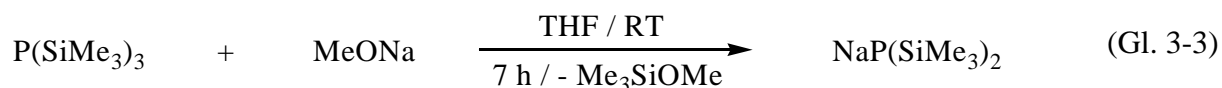
Rückfluss erhitzt. Dabei bildet sich anfänglich gelbliches, später schwarzes „Na<sub>3</sub>P/K<sub>3</sub>P“. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 50 °C werden 180 ml (154,8 g; 1,42 mol) Trimethylchlorsilan über eine Stunde zugetropft und das gelbe Gemisch mit 150 ml 1,2-Dimethoxyethan verdünnt. Anschließend wird für 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es wird inert filtriert, das Lösungsmittel vom braun-orangen Filtrat abdestilliert und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. Das Produkt ist eine klare, farblose Flüssigkeit (Sdp. 41-43 °C / 5·10<sup>-4</sup> mbar).

Ausbeute (bezogen auf P<sub>4</sub>): 48,72 g (41 %)

Tabelle 3-3: NMR-spektroskopische Daten von P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in Hexan, AC 200.

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
<sup>31</sup> P	-252,8	s	-	P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

### 3.3 Herstellung von Natriumbis(trimethylsilyl)phosphanid [65]



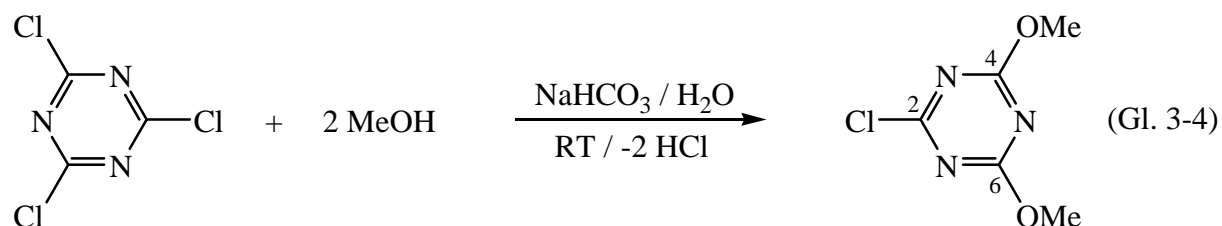
Zu 1,4 g (25,9 mmol) Natriummethanolat in 30 ml THF wird bei Raumtemperatur portionsweise eine Lösung aus 7,1 g (28,3 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan in 10 ml THF langsam zugetropft und 4 Stunden gerührt. Die flüchtigen Komponenten werden im Hochvakuum entfernt und ein weißer Feststoff erhalten, wobei das Lösungsmittel nicht vollständig entfernt werden konnte.

Ausbeute des Rohproduktes: 6,22 g

Tabelle 3-4: NMR-spektroskopische Daten von NaP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in THF, AC 200.

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
<sup>31</sup> P	-303,1	m	<sup>3</sup> J(P,H) = 3	NaP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

### 3.4 Darstellung von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin [63]



In 63 ml Methanol und 7 ml Wasser werden 16,8 g (200 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 18,5 g (100 mmol) Cyanursäurechlorid gelöst und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Es wird zur Vervollständigung der Reaktion für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur mit Wasser verdünnt und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Nach Umkristallisation aus Chloroform werden klare, farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute (bezogen auf  $C_3N_3Cl_3$ ): 7,1 g (40 %)

Schmelzpunkt: 83 °C Lit.: 75-76 °C [63].

Tabelle 3-5: NMR-spektroskopische Daten von  $C_3N_3(OCH_3)_2Cl$  in  $CDCl_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1H$	4,1	s		-OCH <sub>3</sub>
$^{13}C$	54,4	s		-OCH <sub>3</sub>
$^{13}C$	170,8	s		4-C, 6-C
$^{13}C$	170,9	s		2-C

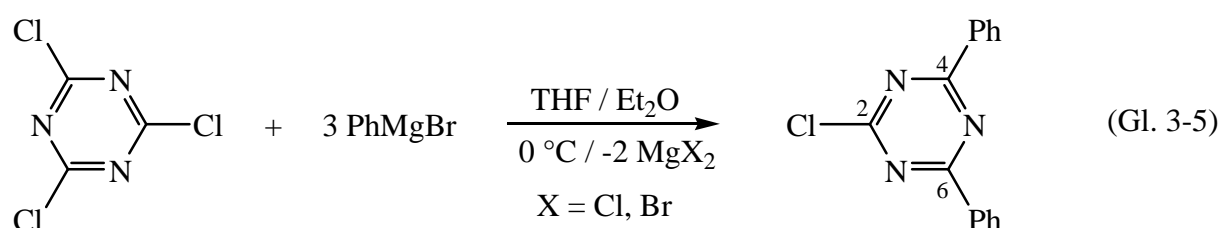
Tabelle 3-6: Massenspektrometrische Daten von  $C_3N_3(OCH_3)_2Cl$ .

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
175	32	$C_3N_3(OCH_3)_2Cl^+$
147	28	$C_3N_3H_2ClO_2^+$
145	100	$C_3N_3H(OCH_3)Cl^+$
130	18	$C_3N_3HOCl^+$

Tabelle 3-7: Elementaranalytische Daten von  $C_3N_3(OCH_3)_2Cl$ .

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	23,93	34,20	3,44
gefunden	24,00	33,74	3,31

### 3.5 Darstellung von 2-Chlor-4,6-diphenyl-s-triazin [63]



Zu einer Lösung von 16,6 g (90 mmol) Cyanursäurechlorid in 150 ml Tetrahydrofuran wird unter Eiskühlung und Rühren eine dekantierte Lösung von PhMgBr (hergestellt aus 41,7 g (270 mmol) Brombenzol, 16,1 g (660 mmol) Magnesium und 200 ml Diethylether) über 2 Stunden zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum wird der Rückstand mehrmals mit siedendem Hexan extrahiert und die vereinigten Hexan-Lösungen am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das Rohprodukt wird anschließend durch mehrmaliges Waschen mit Methanol aufgereinigt und als beigefarbener Feststoff isoliert.

Ausbeute (bezogen auf  $C_3N_3Cl_3$ ): 12,2 g (50 %)

Schmelzpunkt: 135-137 °C Lit.: 130 °C [63].

Tabelle 3-8: NMR-spektroskopische Daten von  $C_3N_3Ph_2Cl$  in  $CDCl_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{13}C$	128,7 / 129,3	s / s		<i>ortho-</i> / <i>meta-C</i>
$^{13}C$	133,5	s		<i>ipso-C</i>
$^{13}C$	134,2	s		<i>para-C</i>
$^{13}C$	172,0	s		2-C
$^{13}C$	173,2	s		4-C, 6-C



Tabelle 3-9: Massenspektrometrische Daten von  $C_3N_3Ph_2Cl$ .

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
267	100	$C_3N_3Ph_2Cl^+$
164	6	$C_2N_2PhCl^+$
129	9	$C_2N_2Ph^+$
103	30	$PhCN^+$

Tabelle 3-10: Elementaranalytische Daten von  $C_3N_3Ph_2Cl$ .

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	15,70	67,30	3,77
gefunden	15,58	67,50	3,87

### 3.6 Tris(pentafluorphenyl)phosphan [82]

Die Verbindung wurde von S. Hettel in der Arbeitsgruppe Hoge, Köln, synthetisiert [82] und für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

Tabelle 3-11: NMR-spektroskopische Daten von Tris(pentafluorphenyl)phosphan in Aceton- $d_6$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{13}C\{^{19}F\}$	104,6	d	$^1J(P,C) = 33$	<i>ipso-C</i>
$^{13}C\{^{19}F\}$	137,8	d	$^3J(P,C) = 1$	<i>m-C</i>
$^{13}C\{^{19}F\}$	143,3	d	$^4J(P,C) = 0,5$	<i>p-C</i>
$^{13}C\{^{19}F\}$	147,9	d	$^2J(P,C) = 12$	<i>o-C</i>
$^{19}F$	-131,7	m		<i>o-F</i>
$^{19}F$	-150,5	m		<i>p-F</i>
$^{19}F$	-162,4	m		<i>m-F</i>
$^{31}P$	-75,3	sept	$^3J(P,F) = 37$	$P(C_6F_5)_3$

### 3.7 Dichlordiethylaminophosphan [83]

Die Verbindung wurde von S. Peuker und B. Kurscheid in der Arbeitsgruppe Hoge, Köln, synthetisiert [83] und für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

Tabelle 3-12: NMR-spektroskopische Daten von Dichlordiethylaminophosphan in  $\text{CDCl}_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	0,9	t	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	2,9	d,q	$^3J(\text{H,H}) = 7$ $^3J(\text{P,H}) = 13$	$-\text{CH}_2-$
$^{13}\text{C}$	13,6	d	$^3J(\text{P,C}) = 24$	$-\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}$	41,4	d	$^2J(\text{P,C}) = 23$	$-\text{CH}_2-$
$^{31}\text{P}$	162,3	s		$\text{Cl}_2\text{PNEt}_2$

## 4 Analysen- und Messmethoden

### 4.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200, Avance II 300, Avance 400 und DRX 500 der Firma Bruker Analytische Messtechnik AG, Karlsruhe Rheinstetten aufgenommen. Die Geräte sind mit PFT-Technik und Deuterium-Lock ausgestattet. Die Messfrequenzen sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

Alle Spektren, wenn nicht anders angegeben, wurden bei Raumtemperatur (20 - 25 °C) aufgenommen. Als Locksubstanz, wenn nicht anders erwähnt, wurde Aceton-d<sub>6</sub> in einer Kapillare verwendet. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-chemischen Verschiebungen sind auf die in Tabelle 4-2 angegebenen Referenzsubstanzen bezogen. Hochfeldverschobene Signale sind mit negativem, tieffeldverschobene Signale mit positivem Vorzeichen relativ zur entsprechenden Referenzsubstanz angegeben. Alle Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung der Vorzeichen angegeben. Zur Bearbeitung der Spektren dienten die Programme 1D-WIN-NMR und TopSpin der Firma Bruker.

Tabelle 4-1: Messfrequenzen in MHz der verwendeten NMR-Spektrometer für verschiedene Kerne.

Gerät	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>19</sup> F	<sup>31</sup> P
AC 200	200,13	50,32	188,31	81,01
Avance II 300	300,13	75,47	282,40	121,50
Avance 400	400,13	100,61	376,50	161,98
DRX 500	500,13	125,76	470,59	202,46

Tabelle 4-2: Referenzsubstanzen für verschiedene Kerne.

Kern	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>19</sup> F	<sup>31</sup> P
Standardsubstanz	Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>4</sub> Si	CCl <sub>3</sub> F	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85 %)

## 4.2 Elementaranalyse

Die C,H,N-Analysen wurden mit dem Euro EA-CHNS Elementaranalysator der Firma HEKAtech GmbH, Wegberg, durchgeführt. Das Gerät verwendet Helium als Trägergas.

## 4.3 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmungsgeräte SG 2000 der Firma HWS Labororientech, Mainz sowie SMP 10 der Firma Stuart Scientific, Redhill, Surrey UK bestimmt.

## 4.4 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Finnigan MAT 95 der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen. Für alle Massenspektren wurde das Elektronenstoßionisationsverfahren mit 20 eV verwendet. Die Quelltemperatur betrug 200 °C.

## 4.5 Infrarot- und Ramanspektrometrie

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Typ 5 PC der Firma Nicolet aufgenommen. Als Lichtquelle wird ein 4 mW Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm verwendet.

Die Ramanspektren wurden mit einem Spektrometer FRA 106/s der Firma Bruker aufgenommen. Das Gerät arbeitet mit einem Neodymlaser, welcher eine Wellenlänge von 1064 nm besitzt.

## 4.6 Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (Image Plate Diffraction System - IPDS I und II, Stoe & Cie., Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda=71,073$  pm, 50 kV, 40 mA). Für die Röntgenstrukturanalyse wurde jeweils die Güte eines geeigneten Einkristalls unter dem Polarisationsmikroskop bestimmt, derselbige in ein Markröhrchen überführt und mit wenig Schliffett fixiert.

Tabelle 4-3: Kristall-Daten und Struktur-Verfeinerungs-Parameter für P(C<sub>5</sub>NF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>5</sub>NF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PH (VIII) und (C<sub>5</sub>NF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>H·H<sub>2</sub>O·Et<sub>2</sub>O (IX).

Verbindung	P(C <sub>5</sub> NF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	(C <sub>5</sub> NF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PH (VIII) <sup>b</sup>	(C <sub>5</sub> NF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> H·H <sub>2</sub> O·Et <sub>2</sub> O (IX) <sup>c</sup>
Empirische Formel	C <sub>15</sub> F <sub>12</sub> N <sub>3</sub> P	C <sub>10</sub> HF <sub>8</sub> N <sub>2</sub> P	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P
Farbe	farblos	farblos	farblos
Molmasse	481,15	332,10	456,23
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> /a (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten:			
a [pm]	1041,0(2)	1559,8(2)	1222,5(3)
b [pm]	1133,1(2)	748,44(4)	869,2(1)
c [pm]	1390,6(2)	2041,7(2)	2155,6(7)
α [°]			
β [°]	98,80(1)	105,44(1)	118,25(2)
γ [°]			
Volumen [nm <sup>3</sup> ]	1,621(3)	2,2975(3)	2,0177(9)
Z	4	8	4
ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,972	1,920	1,502
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0,311	0,340	0,230
θ Bereich [deg]	1,98 – 29,69	2,07 – 27,27	2,58 – 28,18
Anzahl aller Daten	17397	27409	18911
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14	-19 ≤ h ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16
	-15 ≤ k ≤ 15	-8 ≤ k ≤ 9	-10 ≤ k ≤ 10
	-19 ≤ l ≤ 19	-26 ≤ l ≤ 26	-28 ≤ l ≤ 28
Diffraktometer	IPDS II	IPDS II	IPDS I
Strahlung	Mo-Kα (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm)		
Temperatur [K]	170(2)	170(2)	298(2)
R <sub>int</sub>	0,0765	0,0359	0,1933
R-Werte [I > 2σI]	R <sub>1</sub> = 0,0453	R <sub>1</sub> = 0,0480	R <sub>1</sub> = 0,0528
	wR <sub>2</sub> = 0,0975	wR <sub>2</sub> = 0,1122	wR <sub>2</sub> = 0,0830
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,1089	R <sub>1</sub> = 0,0552	R <sub>1</sub> = 0,2703
	wR <sub>2</sub> = 0,1216	wR <sub>2</sub> = 0,1166	wR <sub>2</sub> = 0,1330
Gütefaktor (S <sub>all</sub> )	0,928	1,066	0,672
F(000)	936	1296	920
Restelektronendichte hole / peak [e·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	-0,423 / 0,397	-0,51 / 0,448	-0,174 / 0,292

$$R_1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|; \quad wR_2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}; \quad S_2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / (n-p) ]^{1/2}; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

$$^a w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0581P)^2]$$

$$^b w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0426P)^2 + 2,6635P]$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0258P)^2]$$

Tabelle 4-4: Kristall-Daten und Struktur-Verfeinerungs-Parameter für P[C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OMe)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**XVa**), [C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PH (**XVIa**) und [C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PH (**XVIc**).

Verbindung	P[C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (OMe) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>XVa</b> ) <sup>a</sup>	[C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (OMe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> PH ( <b>XVIa</b> ) <sup>b</sup>	[C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> PH ( <b>XVIc</b> ) <sup>c</sup>
Empirische Formel	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> P	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> N <sub>6</sub> P
Farbe	gelb	orange	orange-rot
Molmasse	451,35	312,23	360,44
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	Pmnb (Nr. 62)	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten:			
a [pm]	807,4(1)	663,46(8)	1423,3(1)
b [pm]	1023,2(2)	839,9(1)	942,6(1)
c [pm]	1320,0(2)	2420,3(4)	1687,1(2)
$\alpha$ [°]	104,63(1)		
$\beta$ [°]	93,49(1)		111,64(1)
$\gamma$ [°]	99,20(1)		
Volumen [nm <sup>3</sup> ]	1,0356(3)	1,3487(3)	2,1038(4)
Z	2	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,447	1,538	1,138
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,186	0,232	0,143
$\theta$ Bereich [deg]	1,60 – 29,69	1,68 – 27,34	2,52 – 28,15
Anzahl aller Daten	19462	20608	19608
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 18	-8 ≤ h ≤ 7 -10 ≤ k ≤ 10 -30 ≤ l ≤ 31	-17 ≤ h ≤ 18 -12 ≤ k ≤ 12 -22 ≤ l ≤ 22
Diffraktometer	IPDS II	IPDS II	IPDS I
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)		
Temperatur [K]	170(2)	170(2)	298(2)
R <sub>int</sub>	0,0493	0,0878	0,0660
R-Werte [I > 2 $\sigma$ I]	R <sub>1</sub> = 0,0409 wR <sub>2</sub> = 0,0916	R <sub>1</sub> = 0,0494 wR <sub>2</sub> = 0,1241	R <sub>1</sub> = 0,0646 wR <sub>2</sub> = 0,1724
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,0798 wR <sub>2</sub> = 0,1049	R <sub>1</sub> = 0,0735 wR <sub>2</sub> = 0,1359	R <sub>1</sub> = 0,1377 wR <sub>2</sub> = 0,2036
Gütefaktor (S <sub>all</sub> )	0,961	0,938	0,877
F(000)	468	648	776
Restelektronendichte hole / peak [e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	-0,439 / 0,229	-0,384 / 0,248	-0,236 / 0,382

$$R_1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|; \quad wR_2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}; \quad S_2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / (n-p) ]^{1/2}; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

$$^a w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0533P)^2]$$

$$^b w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,0946P)^2]$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,1191P)^2]$$

Tabelle 4-5: Kristall-Daten und Struktur-Verfeinerungs-Parameter für  $[\{C_3N_3(i-Pr)_2\}_2P]_2$  (**XXIc**).

Verbindung	$[\{C_3N_3(i-Pr)_2\}_2P]_2$ ( <b>XXIc</b> ) <sup>a</sup>
Empirische Formel	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> N <sub>12</sub> P <sub>2</sub>
Farbe	farblos
Molmasse	718,87
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten:	
a [pm]	858,6(1)
b [pm]	1013,7(2)
c [pm]	1390,0(2)
$\alpha$ [°]	68,67(2)
$\beta$ [°]	72,32(2)
$\gamma$ [°]	86,74(2)
Volumen [nm <sup>3</sup> ]	1,0718(3)
Z	1
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,114
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,140
$\theta$ Bereich [deg]	3,16 – 28,14
Anzahl aller Daten	10331
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18
Diffraktometer	IPDS I
Strahlung	Mo-K $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)
Temperatur [K]	298(2)
R <sub>int</sub>	0,0862
R-Werte [ $I > 2\sigma I$ ]	R <sub>1</sub> = 0,0657 wR <sub>2</sub> = 0,1693
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0,1201 wR <sub>2</sub> = 0,1927
Gütefaktor (S <sub>all</sub> )	0,878
F(000)	386
Restelektronendichte hole / peak [e·10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup> ]	-0,271 / 0,427

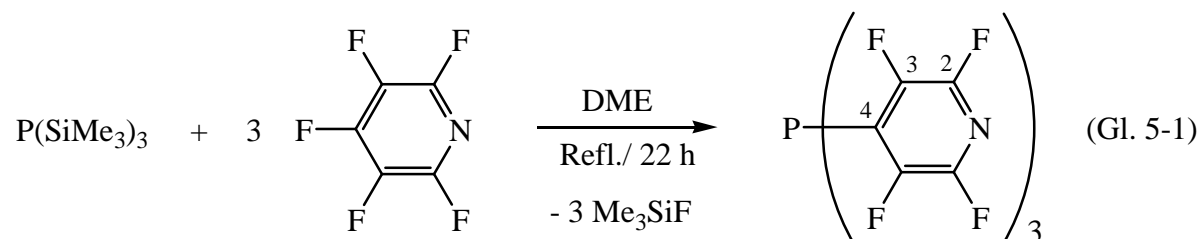
$$R_1 = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|; \quad wR_2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / \sum w ( |F_o|^2 )^2 ]^{1/2}; \quad S_2 = [ \sum w ( |F_o|^2 - |F_c|^2 )^2 / (n-p) ]^{1/2}; \quad P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

$$^a w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0,1086P)^2]$$



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Darstellung von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan



1,45 g (5,8 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan werden in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan vorgelegt, 2,89 g (17,1 mmol) Pentafluorpyridin zugegeben und für 22 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und ein hellgelber Feststoff isoliert. Nach Umkristallisation aus Chloroform werden klare, farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute (bezogen auf  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ): 2,1 g (75 %)

Schmelzpunkt: 168 °C (die Substanz erweicht, schmilzt aber nicht)

Zersetzungspunkt: 250 °C

Tabelle 5-1: Elementaranalytische Daten von  $\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_3$ .

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	8,73	37,45	0
gefunden	7,45	38,38	0,96

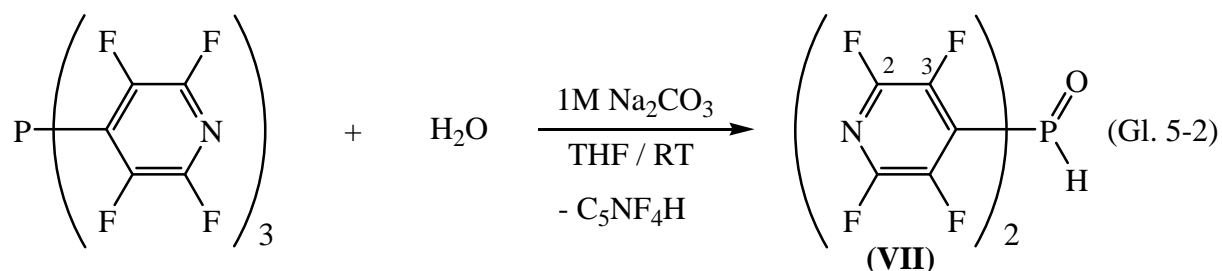
Tabelle 5-2: Massenspektrometrische Daten von  $\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_3$ .

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
481	100	$\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_3^+$
331	7	$\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_2^+$
300	2	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2^+$

Tabelle 5-3: NMR-spektroskopische Daten von  $P(C_5NF_4)_3$  in  $CDCl_3$ ,  $^{13}C$  in Aceton- $d_6$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{19}F$	-88,5	m		2-F, 6-F
$^{19}F$	-130,7	m		3-F, 5-F
$^{13}C$	144,5	d,m	$^1J(F,C) = 250$	2-C, 6-C
$^{13}C$	139,3	d,m	$^1J(F,C) = 259$	3-C, 5-C
$^{13}C$	123,8	m		4-C
$^{31}P$	-71,9	sept	$^3J(P,F) = 28$	$P(C_5NF_4)_3$

## 5.2 Alkalische Hydrolyse von Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan



2,57 g (5,8 mmol) Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan werden in 35 ml THF vorgelegt und mit 5 ml entgaster 1M  $Na_2CO_3$ -Lösung versetzt und 15 Minuten gerührt, dabei wird die zunächst schwarze Lösung violett. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute des Rohproduktes: 1,48 g

Tabelle 5-4: Elementaranalytische Daten des Rohproduktes von  $(C_5NF_4)_2POH$ .

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	8,05	34,50	0,29
gefunden	6,35	33,36	2,61

Tabelle 5-5: Massenspektrometrische Daten des Rohproduktes von  $(C_5NF_4)_2POH$ .

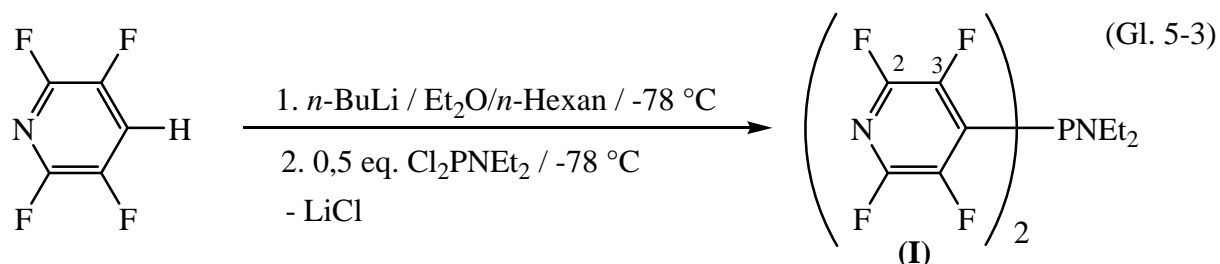
m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
346	50	$OP(C_5NF_4)_2^+$
331	3	$P(C_5NF_4)_2^+$
220	25	
205	60	
151	100	$C_5NF_4H^+$
73	62	

Tabelle 5-6: NMR-spektroskopische Daten des Rohproduktes von  $(C_5NF_4)_2POH$  in DMF, AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Integral [%] <sup>a</sup>	Zuordnung
$^{31}P$	-6,1	d	$^1J(P,H) = 555$		$(C_5NF_4)_2POH$
$^{19}F$	-85 – (-95)				
$^{19}F$	-93,4	m			2-F, 6-F; $(C_5NF_4)_2POH$
$^{19}F$	-131,8	m		2,0	3-F, 5-F; $(C_5NF_4)_2PH$
$^{19}F$	-133,6	m		1,1	
$^{19}F$	-135,0	m		1,7	
$^{19}F$	-136,1	m		4,8	
$^{19}F$	-140,6	m		89,1	3-F, 5-F; $(C_5NF_4)_2POH$
$^{19}F$	-145,6	m		1,2	

<sup>a</sup> Aufgrund von Überlagerung mehrerer  $^{19}F$ -Resonanzen im Bereich von -85 bis -95 ppm wurden diese nicht integriert.

### 5.3 Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan (I)



6,81 g (45,1 mmol) Tetrafluorpyridin werden in 170 ml Diethylether vorgelegt und die Reaktionslösung auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Anschließend werden 29,0 ml (46,4 mmol) einer 1,6-molaren Lösung von *n*-Buthyllithium in *n*-Hexan zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wird die Reaktionslösung zur Vervollständigung des Umsatzes auf  $-30\text{ °C}$  erwärmt und diese Temperatur 15 Minuten gehalten, wobei eine sich intensivierende Gelb-Rot-Färbung der Lösung beobachtet werden kann. Im Anschluss wird erneut auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt und es werden 3,90 g (22,4 mmol) Dichlordiethylaminophosphan in 15 ml Diethylether zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung filtriert. Nach dem Einengen des Filtrats im Vakuum und fraktionierter Destillation ( $p = 8 \cdot 10^{-3}$  mbar;  $T = 98\text{ °C}$ ) wird ein klares gelbes Öl erhalten.

Ausbeute (bezogen auf  $\text{C}_5\text{NF}_4\text{H}$ ): 8,07 g (88,8 %)

Tabelle 5-7: Massenspektrometrische Daten von  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$  (I).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
404	41	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNHEt}_2^+$
389	100	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEtMe}^+$
361	13	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNMe}^+$
332	4	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}^+$
240	14	$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{PNEtMe}^+$

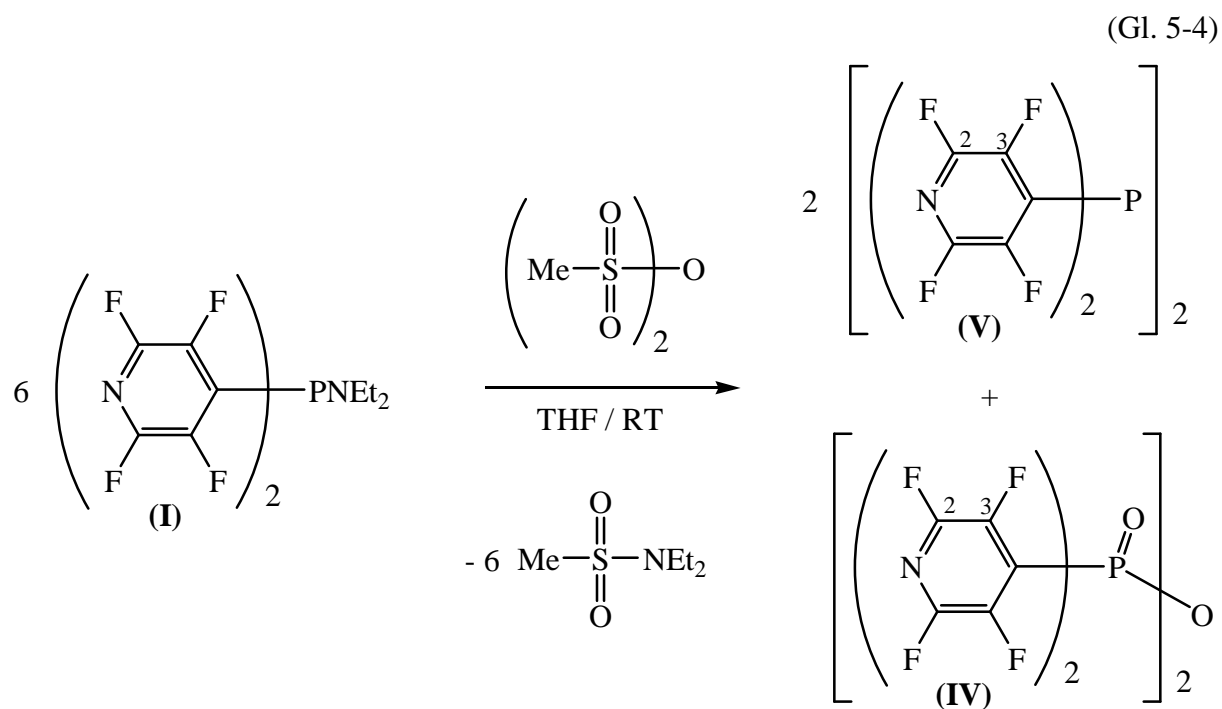
Tabelle 5-8: Elementaranalytische Daten von  $(C_5NF_4)_2PNEt_2$  (**I**).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	10,66	42,64	2,54
gefunden	10,62	42,18	2,24

Tabelle 5-9: NMR-spektroskopische Daten von  $(C_5NF_4)_2PNEt_2$  (**I**) in  $CDCl_3$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1H$	1,0	t	$^3J(H,H) = 7$	-CH <sub>3</sub>
$^1H$	3,2	d,q	$^3J(P,H) = 11$ $^3J(H,H) = 7$	-CH <sub>2</sub> -
$^{19}F$	-90,5	m		2-F, 6-F
$^{19}F$	-136,1	m		3-F, 5-F
$^{13}C$	14,0	d,t,q	$^1J(C,H) = 126$ $^2J(C,H) = 3$ $^3J(P,C) = 4$	-CH <sub>3</sub>
$^{13}C$	47,4	d,q,t	$^1J(C,H) = 136$ $^2J(P,C) = 18$ $^2J(C,H) = 4$	-CH <sub>2</sub> -
$^{13}C$	132,0	d,t,t	$^1J(P,C) = 46$ $^{2/3}J(F,C) = 20/3$	C-4
$^{13}C$	141,2	d,m	$^1J(F,C) = 256$	3-C, 5-C
$^{13}C$	143,4	d,m	$^1J(F,C) = 249$	2-C, 6-C
$^{31}P$	21,2	quin,quin (tridec)	$^3J(P,F) = 22$ $^3J(P,H) = 11$	$(C_5NF_4)_2PNEt_2$

#### 5.4 Umsetzung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan (I) mit Methansulfonsäureanhydrid



In einem NMR-Röhrchen wird  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$  in THF gelöst und portionsweise mit einem großen Überschuss von Methansulfonsäureanhydrid innerhalb von 4 Stunden versetzt. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 5-10:  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten der Produkte in THF-Reaktionslösung, AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	Integral [%]	Zuordnung
$^{19}\text{F}$	-89,4	m		2-F, 6-F; $[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}]_2$
$^{19}\text{F}$	-92,4	m		2-F, 6-F; $[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$
$^{19}\text{F}$	-88,7 – (-92,0) <sup>a</sup>			
$^{19}\text{F}$	-130,1	m	52	3-F, 5-F; $[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}]_2$
$^{19}\text{F}$	-136,4	m	25	3-F, 5-F; $[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$
$^{19}\text{F}$	-131,3 – (-135,0) <sup>a</sup>	-	23	

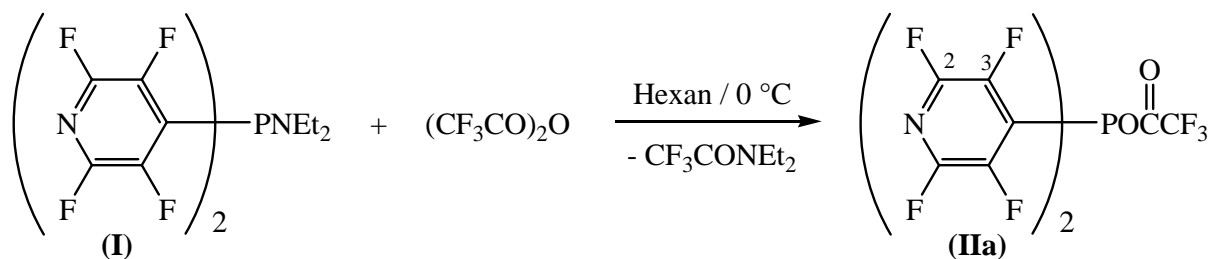
<sup>a</sup> Mehrere einander überlagernde Signale.

Tabelle 5-11:  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten der Produkte in THF-Reaktionslösung, AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	Integral [%]	Zuordnung
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-135,1	s	2	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-57,9	m	55	$[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}]_2$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-12,1	s	25	$[(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-2,6	m	5	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	1,2	m	5	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	10,7	s	2	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	21,7	m	2	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	33,6	m	4	

### 5.5 Umsetzung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan (IIa) mit Trifluoressigsäureanhydrid

(Gl. 5-5)



1,53 g (3,8 mmol) Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan werden in 40 ml Hexan vorgelegt und bei 0 °C mit 4,71 g (22,4 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid tropfenweise versetzt. Nach 5 Minuten intensiven Rührens wird die untere Phase (Trifluoroacetamid) abgetrennt und das Produkt über Nacht bei -78 °C zur Kristallisation gebracht. Nach Abtrennen der Lösung werden klare farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute (bezogen auf  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$ ): 1,28 g (76 %)

Nach Auflösen der Kristalle von  $(C_5NF_4)_2POC(O)CF_3$  (**IIa**) in  $CDCl_3$  wird  $[(C_5NF_4)_2P]_2O$  (**III**) NMR-spektroskopisch detektiert.

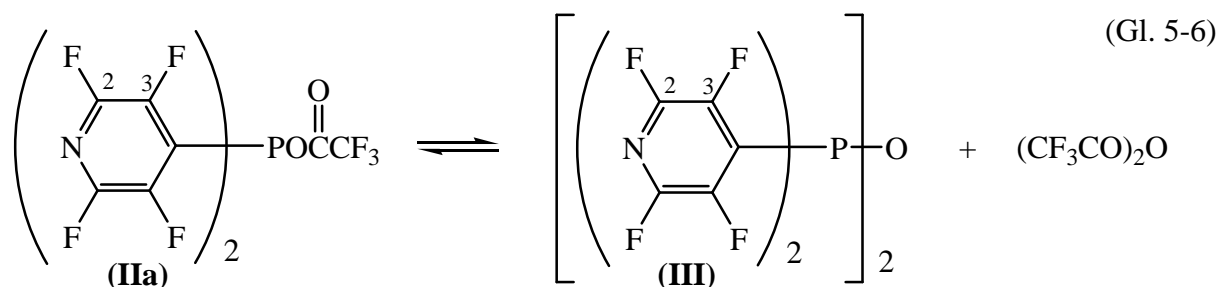


Tabelle 5-12: NMR-spektroskopische Daten von  $(C_5NF_4)_2POC(O)CF_3$  (**IIa**) in  $CDCl_3$ , AC 200.

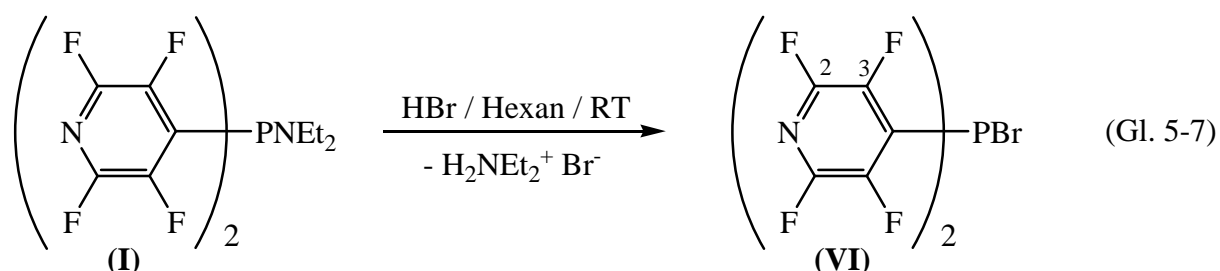
Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{19}\text{F}$	-87,3	m		2-F, 6-F
$^{19}\text{F}$	-134,0	m		3-F, 5-F
$^{19}\text{F}$	-74,8	s		- $\text{CF}_3$
$^{31}\text{P}$	75,7	quin	$^3J(\text{P},\text{F}) = 33$	$(C_5NF_4)_2\text{POC(O)CF}_3$

Tabelle 5-13: NMR-spektroskopische Daten von  $[(C_5NF_4)_2P]_2O$  (**III**) in  $CDCl_3$ .

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{19}\text{F}$	-88,2	m		2-F, 6-F
$^{19}\text{F}$	-135,2	m		3-F, 5-F
$^{31}\text{P}$	93,8	quin	$^3J(\text{P},\text{F}) = 19$	$[(C_5NF_4)_2\text{P}]_2\text{O}$



## 5.6 Herstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (VI)



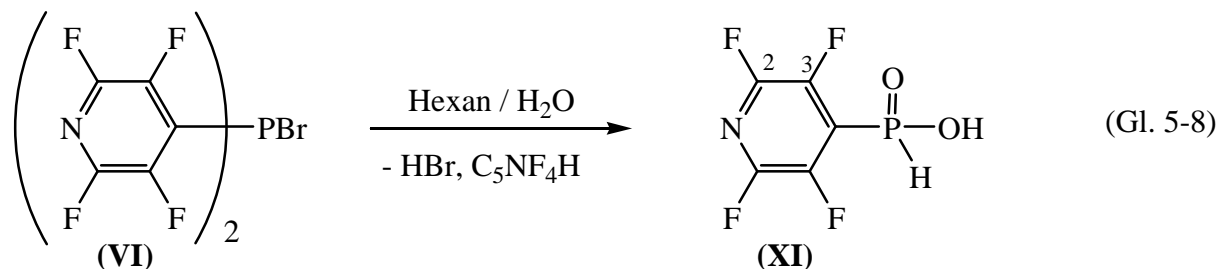
4,82 g (12,0 mmol) Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan werden in 50 ml Hexan vorgelegt und in einer Atmosphäre von 26 mmol HBr gerührt. Die entstandenen Ammonium-Salze werden abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute des Rohproduktes: 4,383 g

Tabelle 5-14: NMR-spektroskopische Daten des Rohproduktes von  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PBr}$  (VI) in  $\text{CDCl}_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Integral [%]	Zuordnung
$^{19}\text{F}$	-85,7	m			2-F, 6-F; $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P(O)H}$
$^{19}\text{F}$	-87,7	m			
$^{19}\text{F}$	-88,2	m			2-F, 6-F; $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PBr}$
$^{19}\text{F}$	-130,3	m		65	3-F, 5-F; $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PBr}$
$^{19}\text{F}$	-134,1	m		10	
$^{19}\text{F}$	-135,1	m		25	3-F, 5-F; $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P(O)H}$
$^{31}\text{P}$	3,8	quin	$^3J(\text{P,F}) = 28$		$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PBr}$

### 5.7 Hydrolyse von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (VI) zur Tetrafluorpyridin-4-ylphosphinsäure (XI)

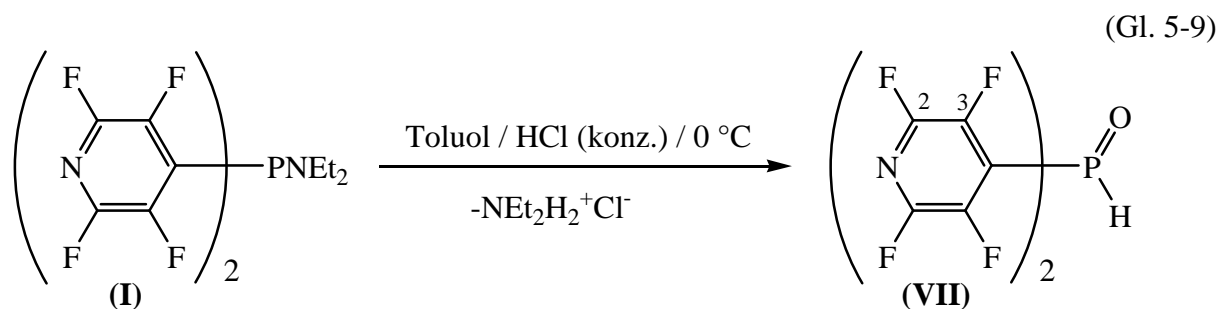


Eine Hexan-Lösung des hergestellten Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphans wird mit Wasser intensiv durchmischt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase und anschließendem Einengen der Lösung im Vakuum werden die in der Tabelle 5-15 wiedergegebenen Daten der Säure (XI) in  $\text{CDCl}_3$  erhalten, welche entsprechend der Integration des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums zu 5 % durch  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}$  (VIII) verunreinigt war.

Tabelle 5-15: NMR-spektroskopische Daten des Rohproduktes von  $(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{P}(\text{OH})(\text{O})\text{H}$  (XI) in  $\text{CDCl}_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	7,8	d	$^1J(\text{P},\text{H}) = 640$	$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{P}(\text{OH})(\text{O})\text{H}$
$^1\text{H}$	13,0	s		$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{P}(\text{OH})(\text{O})\text{H}$
$^{19}\text{F}$	-88,9	m		2-F, 6-F
$^{19}\text{F}$	-138,2	m		3-F, 5-F
$^{31}\text{P}$	3,2	d	$^1J(\text{P},\text{H}) = 640$	$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{P}(\text{OH})(\text{O})\text{H}$

### 5.8 Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (VII)



2,11 g (12,0 mmol) Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan werden in 15 ml Toluol vorgelegt und bei 0 °C innerhalb von 30 Minuten drei mal mit je 15 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und intensiv gerührt. Nach Bildung eines weißen Niederschlages wird dieser abfiltriert und mit 30 ml konzentrierter Salzsäure und insgesamt 50 ml Pentan gewaschen. Anschließend wird das Produkt über Nacht im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (bezogen auf  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$ ): 1,27 g (70 %)

Schmelzpunkt: 94 °C

Tabelle 5-16: Elementaranalytische Daten von  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P(O)H}$  (VII).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	8,05	34,50	0,29
gefunden	7,86	34,39	0,24

Tabelle 5-17: Massenspektrometrische Daten von  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{P(O)H}$  (VII).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
348	100	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{POH}^+$
332	4	$(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PH}^+$
198	23	$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{POH}^+$
181	2	$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{P}^+$
151	12	$\text{C}_5\text{NF}_4\text{H}^+$
132	6	$\text{C}_5\text{NF}_3\text{H}^+$

Tabelle 5-18: NMR-spektroskopische Daten von  $(C_5NF_4)_2P(O)H$  (**VII**) in  $CD_3CN$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1H$	8,9	d	$^1J(P,H) = 605$	
$^{19}F$	-90,6	m		2-F, 6-F
$^{19}F$	-136,7	m		3-F, 5-F
$^{13}C\{^{19}F\}$	121,8	d,d	$^2J(C,H) = 13$ $^1J(P,C) = 91$	4-C
$^{13}C$	142,5	m	$^1J(F,C) \approx 250$	3-C, 5-C
$^{13}C$	143,5	m	$^1J(F,C) \approx 250$	2-C, 6-C
$^{31}P$	-19,9	d	$^1J(P,H) = 605$	$(C_5NF_4)_2P(O)H$

Tabelle 5-19: NMR-spektroskopische Daten von  $(C_5NF_4)_2POH$  (**XII**) in  $CD_3CN$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{19}F$	-93,6	m		2-F, 6-F
$^{19}F$	-137,4	m		3-F, 5-F
$^1H$	6,6	s		
$^{13}C\{^{19}F\}$	133,0	d	$^1J(P,C) = 48$	4-C
$^{13}C$	141,7	d,m	$^1J(F,C) = 256$ $^2J(P,C) = 12$	3-C, 5-C
$^{13}C$	143,3	d,m	$^1J(F,C) = 246$	2-C, 6-C
$^{31}P$	69,9	quin	$^3J(P,F) = 28$	$(C_5NF_4)_2POH$

### 5.9 Temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen zum tautomeren Gleichgewicht von (VII) und (XII)

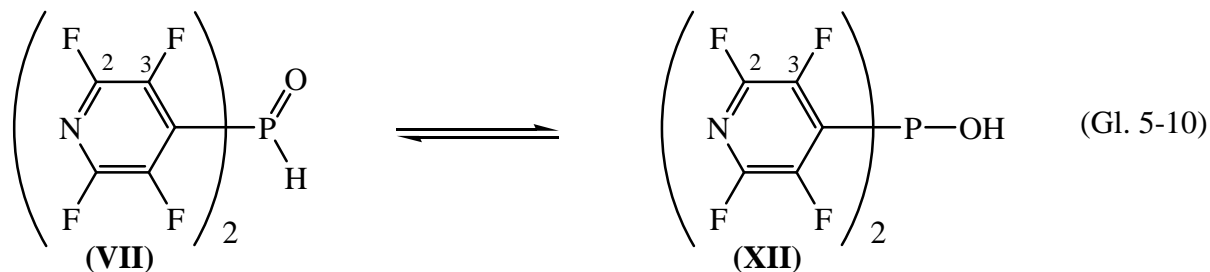


Tabelle 5-20: Molenbruch (%) von  $(C_5NF_4)_2POH$  (XII) in Toluol- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen nach Integration der jeweiligen NMR-Signale, DRX 500.

Temp. [K]	$^{19}F$ (2,6-F)	$^{19}F$ (3,5-F)	$^{31}P$	Durchschnitt
348	46,57	45,78	45,26	45,87
338	43,81	45,43	44,54	44,59
328	43,18	44,29	43,84	43,77
318	42,50	42,97	43,26	42,91
308	42,04	41,85	42,03	41,97
298	41,29	41,31	41,11	41,24

Tabelle 5-21: Aus der Integration der NMR-Signale (Tab. 2-20) berechnetes Gleichgewichtsverhältnis  $K$  ((VII)/(XII)), bei entsprechender Temperatur.

Temp. [K]	$K$ ((VII)/(XII))	$\ln K$	$1/T$ [1/K]
348	1,180	0,166	0,00287
338	1,242	0,217	0,00296
328	1,285	0,251	0,00305
318	1,330	0,286	0,00314
308	1,382	0,324	0,00325
298	1,425	0,354	0,00336

Tabelle 5-22: Molenbruch (%) von  $(C_5NF_4)_2POH$  (**XII**) in Toluol- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen nach Integration der jeweiligen NMR-Signale, Avance 400.

Temp. [K]	$^{19}F$ (2,6-F)	$^{19}F$ (3,5-F)	$^{31}P$	Durchschnitt
298	41,80	41,20	-	41,50
273	40,80	40,00	40,30	40,37
263	40,40	39,93	40,10	40,14
253	40,40	40,10	40,40	40,30
243	40,60	40,40	40,90	40,63
233	41,00	40,80	41,16	40,99
223	41,60	41,40	41,70	41,57
213	42,20	42,20	42,10	42,17

Tabelle 5-23: Aus der Integration der NMR-Signale (Tab. 2-22) berechnetes Gleichgewichtsverhältnis  $K$  (**(VII)/(XII)**), bei entsprechender Temperatur.

Temp. [K]	$K$ ( <b>(VII)/(XII)</b> )	$\ln K$	$1/T$ [1/K]
298	1,410	0,343	0,00336
273	1,477	0,390	0,00366
263	1,491	0,399	0,00380
253	1,481	0,393	0,00395
243	1,461	0,379	0,00412
233	1,440	0,365	0,00429
223	1,406	0,341	0,00448
213	1,372	0,316	0,00469

Tabelle 5-24: Molenbruch (%) von  $(C_5NF_4)_2POH$  (**XII**) in  $CD_2Cl_2$  bei verschiedenen Temperaturen nach Integration der jeweiligen NMR-Signale, Avance 400.

Temp. [K]	$^{19}F$ (2,6-F)	$^{19}F$ (3,5-F)	$^{31}P$	$^1H$	Durchschnitt <sup>a</sup>
303	-	-	27,52	30,68	27,52
293	27,28	26,39	27,02	30,05	26,90
283	26,73	25,94	26,45	29,45	26,37
273	26,29	25,54	26,08	29,77	25,97
263	25,89	25,20	25,85	29,48	25,65
253	25,61	25,16	25,53	29,20	25,43
243	25,44	25,14	25,46	29,14	25,35
233	24,93	24,68	24,81	28,15	24,81
223	24,26	24,02	24,23	27,39	24,17
213	23,22	23,00	23,39	27,09	23,20

<sup>a</sup> Durchschnitt der Integrale ohne Berücksichtigung von  $^1H$ -NMR-Daten.

Tabelle 5-25: Aus der Integration der NMR-Signale (Tab. 2-24) berechnetes Gleichgewichtsverhältnis  $K$  (**(VII)/(XII)**), bei entsprechender Temperatur.

Temp. [K]	$K$ ( <b>(VII)/(XII)</b> )	$\ln K$	$1/T$ [1/K]
303	2,634	0,968	0,00330
293	2,718	1,000	0,00341
283	2,792	1,027	0,00353
273	2,851	1,048	0,00366
263	2,899	1,064	0,00380
253	2,932	1,076	0,00395
243	2,945	1,080	0,00412
233	3,031	1,109	0,00429
223	3,137	1,143	0,00448
213	3,310	1,197	0,00469

Tabelle 2-26: Molenbruch (%) von  $(C_5NF_4)_2POH$  (**XII**) in  $CD_3CN$  bei verschiedenen Temperaturen nach Integration der jeweiligen NMR-Signale, Avance 400.

Temp. [K]	$^{19}F$ (2,6-F)	$^{19}F$ (3,5-F)	$^{31}P$	$^1H$	Durchschnitt <sup>a</sup>
303	74,27	74,79	75,21	77,45	74,76
293	74,54	74,08	74,77	75,56	74,46
283	74,81	75,31	75,52	77,92	75,21
273	75,18	75,52	75,45	78,11	75,38
263	75,57	75,73	75,80	78,34	75,70
253	75,90	76,29	76,36	78,60	76,18
243	76,26	76,46	75,95	78,47	76,22
233	76,57	76,69	76,77	79,67	76,68

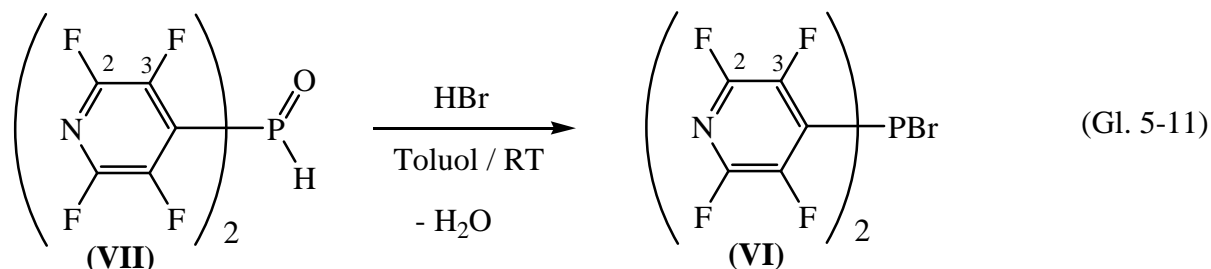
<sup>a</sup> Durchschnitt der Integrale ohne Berücksichtigung von  $^1H$ -NMR-Daten.

Tabelle 2-27: Aus der Integration der NMR-Signale (Tab. 2-26) berechnetes Gleichgewichtsverhältnis  $K$  (**(VII)/(XII)**), bei entsprechender Temperatur.

Temp. [K]	$K$ ( <b>(VII)/(XII)</b> )	$\ln K$	$1/T$ [1/K]
303	0,338	-1,086	0,00330
293	0,343	-1,070	0,00341
283	0,330	-1,110	0,00353
273	0,327	-1,119	0,00366
263	0,321	-1,136	0,00380
253	0,313	-1,163	0,00395
243	0,312	-1,165	0,00412
233	0,304	-1,190	0,00429



### 5.10 Herstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (VI) aus Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (VII)



1,06 g durch Amine verunreinigtes  $(C_5NF_4)_2P(O)H$  werden in 20 ml Toluol gelöst und mit HBr im Überschuss behandelt. Nach 30 Minuten Rühren werden die gebildeten Ammonium-Salze abfiltriert und die Lösung im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

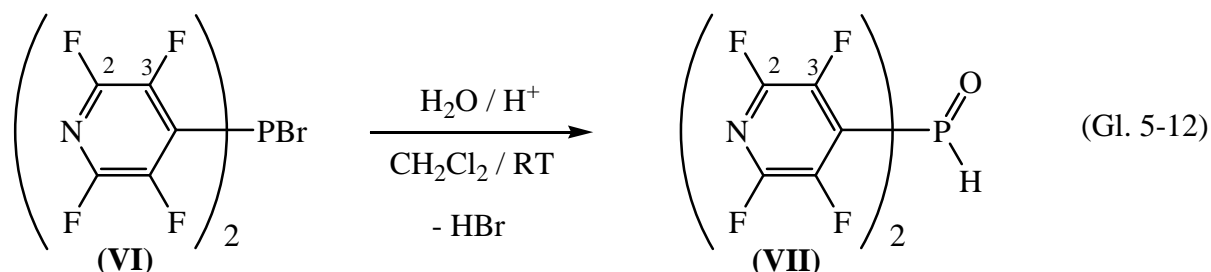
Ausbeute des Rohproduktes: 1,071 g

Tabelle 5-28: NMR-spektroskopische Daten des Produktgemischs in  $CDCl_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	Integral [%]	Zuordnung
$^{19}F$	-85,8	m		2-F, 6-F; $(C_5NF_4)_2P(O)H$
$^{19}F$	-88,3	m		2-F, 6-F; $(C_5NF_4)_2PBr$
$^{19}F$	-90,5	m		2-F, 6-F; $(C_5NF_4)_2POH$
$^{19}F$	-87,0 – (-90,5) <sup>a</sup>			
$^{19}F$	-130,4	m		3-F, 5-F; $(C_5NF_4)_2PBr$
$^{19}F$	-135,0	m		3-F, 5-F; $(C_5NF_4)_2P(O)H$
$^{19}F$	-136,4	m		3-F, 5-F; $(C_5NF_4)_2POH$
$^{19}F$	-128,9 – (-138,7) <sup>a</sup>			
$^{31}P$	-133,4	d	4	$(C_5NF_4)_2PH$
$^{31}P$	-20,2	d	11	$(C_5NF_4)_2P(O)H$
$^{31}P$	3,8	quin	71	$(C_5NF_4)_2PBr$
$^{31}P\{^1H\}$	12,3	s	6	
$^{31}P\{^1H\}$	69,7	s	8	$(C_5NF_4)_2POH$

<sup>a</sup> Mehrere einander überlagernde Signale.

### 5.11 Herstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (VII) durch Hydrolyse von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)bromphosphan (VI)



1,06 g des Rohproduktes von  $(C_5NF_4)_2PBr$  werden in 10 ml Dichlormethan innerhalb von 40 Minuten drei mal mit je 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und intensiv gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

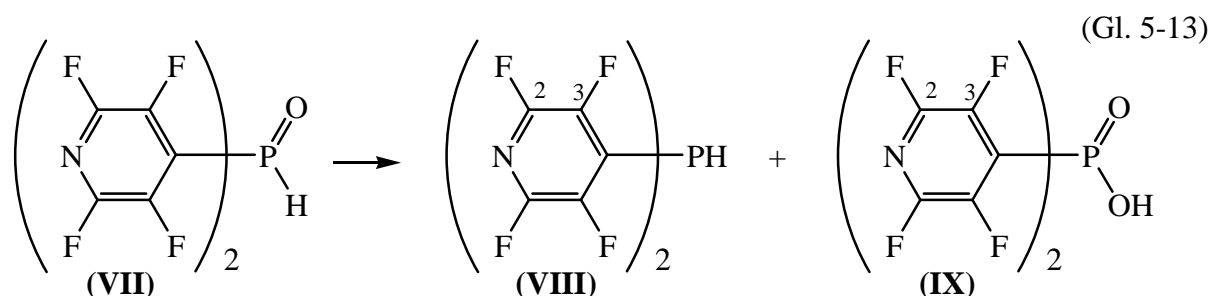
Ausbeute des Rohproduktes: 0,619 g

Tabelle 5-29: NMR-spektroskopische Daten des Produktgemischs in  $CDCl_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	Integral [%]	Zuordnung
$^{19}F$	-85,7	m		2-F, 6-F; $(C_5NF_4)_2P(O)H$
$^{19}F$	-90,1	m		2-F, 6-F; $(C_5NF_4)_2POH$
$^{19}F$	-87,0 – (-90,1) <sup>a</sup>			
$^{19}F$	-135,0	m		3-F, 5-F; $(C_5NF_4)_2P(O)H$
$^{19}F$	-136,6	m		3-F, 5-F; $(C_5NF_4)_2POH$
$^{19}F$	-130,1 – (-138,2) <sup>a</sup>			
$^{31}P\{^1H\}$	-133,4	s	2	$(C_5NF_4)_2PH$
$^{31}P\{^1H\}$	-19,7	s	64	$(C_5NF_4)_2P(O)H$
$^{31}P\{^1H\}$	2,6	s	1	
$^{31}P\{^1H\}$	5,3	s	5	
$^{31}P\{^1H\}$	8,1	s	3	
$^{31}P\{^1H\}$	69,8	s	22	$(C_5NF_4)_2POH$
$^{31}P\{^1H\}$	85,1	m	3	$(C_5NF_4)_2POEt$

<sup>a</sup> Mehrere einander überlagernde Signale.

### 5.12 Darstellung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan (VIII) und Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinsäure (IX) über die Disproportionierung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxid (VII)



Nach zwei Jahren Lagerung bei Raumtemperatur des mit Aminen verunreinigten  $(C_5NF_4)_2P(O)H$  disproportioniert es vollständig zu Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan und Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinsäure. 2,12 g eines Gemischs bestehend aus Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan und Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinsäure werden mit Pentan extrahiert, die Pentan-Lösung im Vakuum getrocknet und das Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan (VIII) als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute von (VIII) (bezogen auf  $(C_5NF_4)_2P(O)H$ ): 0,68 g (32 %)

Schmelzpunkt: 65-67 °C

Tabelle 5-30: Elementaranalytische Daten von  $(C_5NF_4)_2PH$  (VIII).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	8,44	36,17	0,30
gefunden	7,88	35,53	0,55

Tabelle 5-31: Massenspektrometrische Daten von  $(C_5NF_4)_2PH$  (VIII).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
332	100	$(C_5NF_4)_2PH^+$
313	2	$(C_5NF_4)PC_5NHF_3^+$
181	30	$(C_5NF_4)P^+$
69	8	$PF_2^+$

Tabelle 5-32: NMR-spektroskopische Daten von  $(C_5NF_4)_2PH$  (**VIII**) in Aceton- $d_6$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1H$	5,8	d,quin	$^1J(P,H) = 247$ $^4J(F,H) = 4$	$(C_5NF_4)_2PH$
$^{13}C\{^{19}F\}$	125,7	d,d	$^1J(P,C) = 33$ $^2J(C,H) = 3$	4-C
$^{13}C\{^{19}F\}$	142,9	d,d	$^3J(C,H) = 5$ $^2J(P,C) = 8$	3-C, 5-C
$^{13}C\{^{19}F\}$	143,1	d	$^3J(P,C) = 1$	2-C, 6-C
$^{19}F$	-93,1	m		2-F, 6-F
$^{19}F$	-132,3	m		3-F, 5-F
$^{31}P$	-136,1	d	$^1J(P,H) = 247$	$(C_5NF_4)_2PH$

Der Extraktionsrückstand aus der weiter oben beschriebenen Trennung wird in wenig THF (10 ml) gelöst und mit Pentan (100 ml) als ein viskoses Öl ausgefällt. Nach Abdekantieren und Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum wird ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute von (**IX**) (bezogen auf  $(C_5NF_4)_2P(O)H$ ): 0,50 g (24 %)

Schmelzpunkt: ab 190 °C Braunfärbung; 218 °C Erweichung des Feststoffes.

Tabelle 5-33: Elementaranalytische Daten von  $(C_5NF_4)_2PO_2H$  (**IX**).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	7,69	32,99	0,28
gefunden	7,07	31,58	0,74

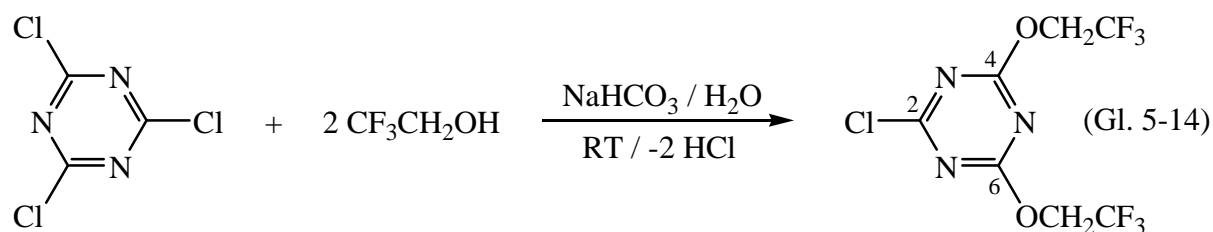
Tabelle 5-34: Massenspektrometrische Daten von  $(C_5NF_4)_2PO_2H$  (**IX**).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
364	100	$(C_5NF_4)_2PO_2H^+$
214	2	$(C_5NF_4)PO_2H^+$
198	6	$(C_5NF_4)POH^+$
167	11	$(C_5NF_4)OH^+$
151	4	$C_5NF_4H^+$

Tabelle 5-35: NMR-spektroskopische Daten von  $(C_5NF_4)_2PO_2H$  (**IX**) in THF- $d_8$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1H$	13,4	s		$(C_5NF_4)_2PO_2H$
$^{13}C\{^{19}F\}$	126,7	d	$^1J(P,C) = 130$	4-C
$^{13}C\{^{19}F\}$	141,9	s		3-C, 5-C
$^{13}C\{^{19}F\}$	143,7	d	$^3J(P,C) = 13$	2-C, 6-C
$^{19}F$	-91,7	m		2-F, 6-F
$^{19}F$	-135,8	m		3-F, 5-F
$^{31}P$	-6,4	s		$(C_5NF_4)_2PO_2H$

### 5.13 Darstellung von 2-Chlor-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin



In 55 ml 2,2,2-Trifluorethanol und 7 ml Wasser werden 16,9 g (200 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 18,5 g (100 mmol) Cyanursäurechlorid gelöst und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung zu beobachten ist. Es wird zur Vervollständigung der Reaktion eine Stunde zum Rückfluss erhitzt, anschließend wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur mit Wasser (100 ml) verdünnt. Es wird dreimal mit

insgesamt 150 ml Diethylether extrahiert und die vereinigte organische Phase im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen, über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit mit relativ hoher Dichte (ca. 1,75 g/ml) erhalten.

Ausbeute (bezogen auf  $C_3N_3Cl_3$ ): 24,5 g (78 %)

Tabelle 5-36: Elementaranalytische Daten von  $C_3N_3(OCH_2CF_3)_2Cl$ .

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	13,49	26,98	1,29
gefunden	13,47	26,83	1,19

Tabelle 5-37: NMR-spektroskopische Daten von  $C_3N_3(OCH_2CF_3)_2Cl$  in  $CDCl_3$ , AC 200.

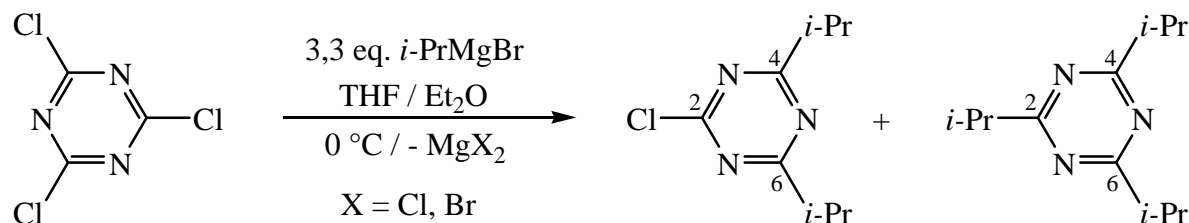
Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1H$	4,6	q	$^3J(F,H) = 8$	-OCH <sub>2</sub> -
$^{19}F$	-74,0	t	$^3J(F,H) = 8$	-CF <sub>3</sub>
$^{13}C$	64,5	q	$^2J(F,C) = 37$	-OCH <sub>2</sub> -
$^{13}C$	122,5	q	$^1J(F,C) = 277$	-CF <sub>3</sub>
$^{13}C$	171,2	s		4-C, 6-C
$^{13}C$	173,7	s		2-C

Tabelle 5-38: Massenspektrometrische Daten von  $C_3N_3(OCH_2CF_3)_2Cl$ .

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
311	100	$C_3N_3(OCH_2CF_3)_2Cl^+$
291	15	$C_3N_3Cl(OCH_2CF_3)(OCHCF_2)^+$
242	32	$C_3N_3Cl(OCH_2CF_3)(OCH_2)^+$
213	85	$C_3N_3HCl(OCH_2CF_3)^+$
192	10	$C_3N_3Cl(OCHCF_2)^+$
149	18	$C_3N_3HClFO^+$
130	10	$C_3N_3HOCl^+$

### 5.14 Darstellung von 2-Chlor-4,6-diisopropyl-*s*-triazin als Gemisch mit 2,4,6-Triisopropyl-*s*-triazin

(Gl. 5-15)



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührer werden 20,0 g (820 mmol) Mg-Späne in 80 ml Et<sub>2</sub>O vorgelegt und 30 ml (39,3 g; 320 mmol) 2-Brompropan in 250 ml Et<sub>2</sub>O langsam zugetropft, so dass das Reaktionsgemisch gelinde zum Rückfluss siedet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung vom überschüssigen Magnesium abdekantiert und langsam zu 17,8 g (97 mmol) Cyanursäurechlorid in 80 ml THF bei 0 °C getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 30 Minuten zum Rückfluss bei 60 °C erhitzt und die Reaktionslösung von den Magnesiumsalzen abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und fraktionierter Destillation im Vakuum ( $p = 10^{-3}$  mbar;  $T = 30$  °C) wird ein Gemisch aus 2-Chlor-4,6-diisopropyl-*s*-triazin und 2,4,6-Triisopropyl-*s*-triazin erhalten.

Gesamtausbeute (bezogen auf C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>): 11,4 g (59 %)

Ausbeute von ClC<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(*i*Pr)<sub>2</sub> (bezogen auf C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>): 9,1 g (47 %)

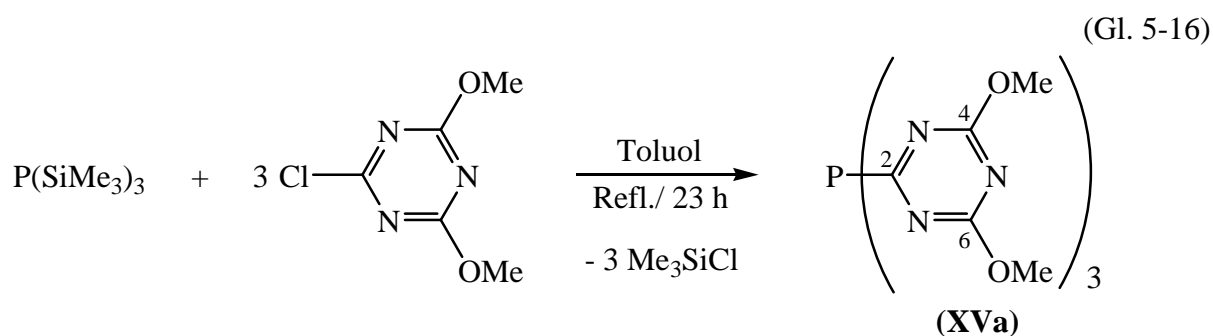
Tabelle 5-39: NMR-spektroskopische Daten von 2-Chlor-4,6-diisopropyl-*s*-triazin in CDCl<sub>3</sub>, AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
<sup>1</sup> H	1,25	d	<sup>3</sup> $J$ (H,H) = 7	-CH <sub>3</sub>
<sup>1</sup> H	3,0	sept	<sup>3</sup> $J$ (H,H) = 7	-CH
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	20,4			-CH <sub>3</sub>
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	36,8			-CH
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	170,9			2-C
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	185,4			4-C, 6-C

Tabelle 5-40: NMR-spektroskopische Daten von 2,4,6-Triisopropyl-*s*-triazin in CDCl<sub>3</sub>, AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
<sup>1</sup> H	1,23	d	<sup>3</sup> $J(\text{H,H}) = 7$	-CH <sub>3</sub>
<sup>1</sup> H	2,9	sept	<sup>3</sup> $J(\text{H,H}) = 7$	-CH
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	20,7			-CH <sub>3</sub>
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	36,8			-CH
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	182,4			2-C, 4-C, 6-C

### 5.15 Darstellung von Tris(4,6-dimethoxy-*s*-triazin-2-yl)phosphan (XVa)



1,47 g (5,9 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan werden in 25 ml Toluol vorgelegt, 3,10 g (17,7 mmol) 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin zugegeben und 22 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt zweimal mit insgesamt 100 ml *n*-Hexan extrahiert. Anschließend wird das gelbe Produkt bei 85 °C und  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar durch Sublimation vom 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin befreit. Nach Umkristallisation aus Chloroform werden klare, gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute (bezogen auf P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>): 1,66 g (63 %)

Schmelzpunkt: 168-172 °C (die Substanz erweicht)

Zersetzungspunkt: 185 °C



Tabelle 5-41: Elementaranalytische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_3$  (**XVa**).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	27,93	39,92	4,02
gefunden	27,73	40,55	4,88

Tabelle 5-42: NMR-spektroskopische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_3$  (**XVa**) in  $\text{CDCl}_3$ , AC 200.

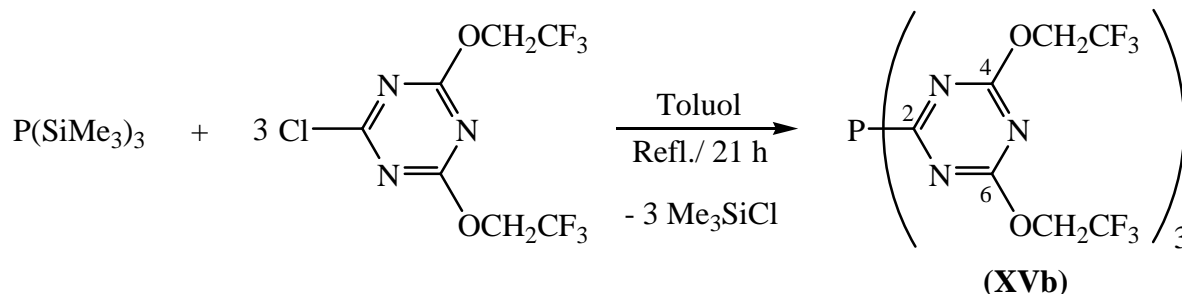
Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	3,98	s		- $\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}$	53,7	s		- $\text{OCH}_3$
$^{13}\text{C}$	169,5	d	$^3J(\text{P,C}) = 9$	4-C, 6-C
$^{13}\text{C}$	181,9	d	$^1J(\text{P,C}) = 14$	2-C
$^{31}\text{P}$	9,3	s		$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2]_3$

Tabelle 5-43: Massenspektrometrische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_3$  (**XVa**).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
451	16	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_3^+$
436	2	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_2[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})\text{O}]^+$
326	13	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_2\text{Me}^+$
311	100	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]_2^+$
239	10	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2](\text{C}_2\text{N}_2\text{O})^+$
186	3	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2]\text{Me}^+$

### 5.16 Darstellung von Tris[4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin-2-yl]phosphan (XVb)

(Gl. 5-17)



1,58 g (6,3 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan werden in 30 ml Toluol vorgelegt, 5,64 g (18,1 mmol) 2-Chlor-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin zugegeben und 22 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das orangefarbene Rohprodukt zweimal mit insgesamt 100 ml *n*-Hexan extrahiert.

Ausbeute (bezogen auf  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ): 4,58 g (88 %)

Schmelzpunkt: 130-135 °C

Tabelle 5-44: Elementaranalytische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$  (XVb).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	14,67	29,35	1,41
gefunden	14,57	29,54	1,50

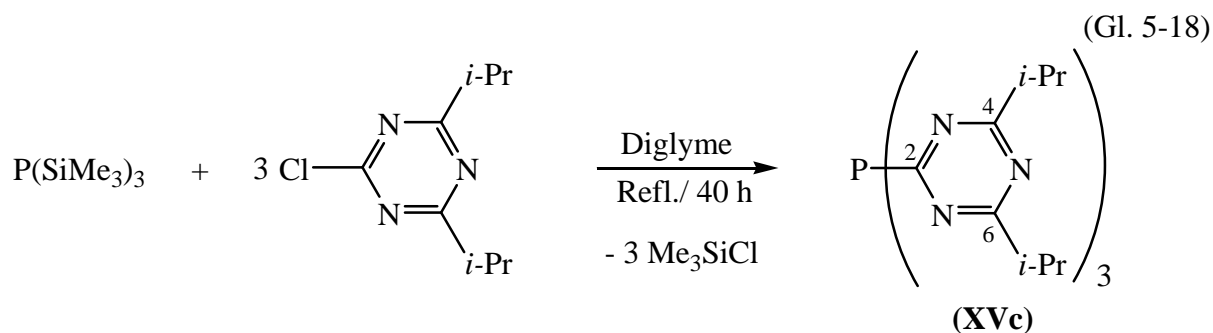
Tabelle 5-45: Massenspektrometrische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$  (XVb).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
859	26	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3^+$
840	4	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCH}_2\text{CF}_2^+$
790	2	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OCH}_2^+$
776	5	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{O}^+$
583	100	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2^+$
552	1	$[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2^+$

Tabelle 5-46: NMR-spektroskopische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$  (**XVb**) in  $\text{CDCl}_3$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	4,7	q	$^3J(\text{F,H}) = 8$	$-\text{OCH}_2-$
$^{19}\text{F}$	-74,2	t	$^3J(\text{F,H}) = 8$	$-\text{CF}_3$
$^{13}\text{C}$	63,8	q	$^2J(\text{F,C}) = 37$	$-\text{OCH}_2-$
$^{13}\text{C}$	122,2	q	$^1J(\text{F,C}) = 278$	$-\text{CF}_3$
$^{13}\text{C}$	170,0	d	$^1J(\text{P,C}) = 9$	4-C, 6-C
$^{13}\text{C}$	183,9	d	$^1J(\text{P,C}) = 11$	2-C
$^{31}\text{P}$	8,4	s		$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$

### 5.17 Darstellung von Tris(4,6-diisopropyl-s-triazin-2-yl)phosphan (**XVc**)



5,02 g (20,0 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan werden in 40 ml Diglyme vorgelegt, 12,85 g (64,4 mmol) 2-Chlor-4,6-diisopropyl-*s*-triazin im (70:30) Gemisch mit 2,4,6-Triisopropyl-*s*-triazin zugegeben und 40 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung des Rückflusses werden das Lösungsmittel und flüchtige Komponenten bei  $10^{-3}$  mbar und  $100^\circ\text{C}$  abdestilliert und das Rohprodukt über Nacht im Vakuum getrocknet. Der orange flüssige Rückstand wird in Pentan aufgenommen, filtriert, die Lösung aufkonzentriert und das Produkt bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Nach erneutem Umkristallisieren von Tris(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan wird es als ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute (bezogen auf  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ): 8,84 g (84 %)

Schmelzpunkt:  $58^\circ\text{C}$

Tabelle 5-47: NMR-spektroskopische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3$  (**XVc**) in  $\text{CDCl}_3$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	1,2	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	3,0	sept	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	20,9	s		$-\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	37,0	s		$-\text{CH}$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	181,8	d	$^3J(\text{P,C}) = 6$	4-C, 6-C
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	181,3	d	$^1J(\text{P,C}) = 15$	2-C
$^{31}\text{P}$	7,9	s		$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3$

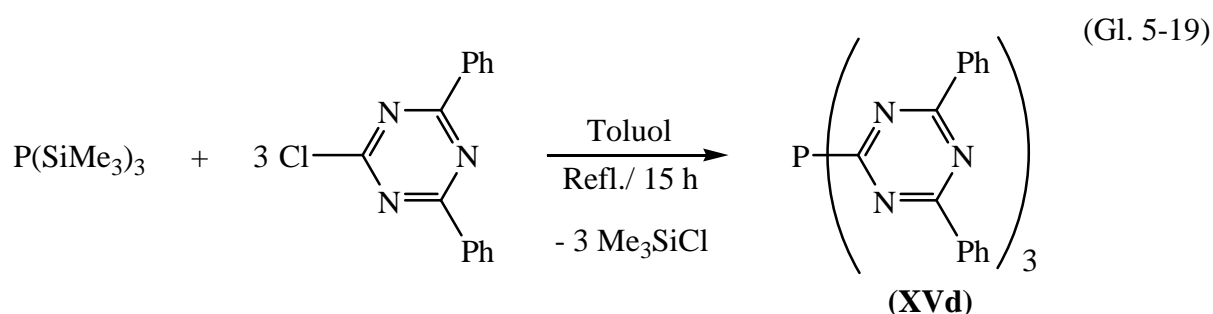
Tabelle 5-48: Elementaranalytische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3$  (**XVc**).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	24,07	61,93	8,08
gefunden	23,93	61,97	8,04

Tabelle 5-49: Massenspektrometrische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3$  (**XVc**).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
524	100	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3^+$
509	37	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3^+ - \text{Me}$
385	64	$(\text{CN})\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2^+$
359	18	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{P}^+$
328	19	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2^+$
313	17	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2^+ - \text{Me}$
290	31	$(i\text{-Pr}_2\text{N}_3\text{C}_3)(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_2)\text{P}^+$
247	15	$(i\text{-PrN}_3\text{C}_3)(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_2)\text{P}^+$

### 5.18 Darstellung von Tris(4,6-diphenyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan (**XVd**)



0,85 g (3,4 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan werden in 30 ml Toluol vorgelegt, 2,22 g (8,3 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-*s*-triazin zugegeben und 15 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die braun-schwarze Lösung wird vom hellen beigefarbenen Niederschlag abdekantiert, der Rückstand dreimal mit 30 ml Aceton gewaschen und ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute (bezogen auf  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Ph}_2\text{Cl}$ ): 0,5 g (25 %)

Schmelzpunkt: ab 200 °C beginnt die Substanz sich grau zu verfärben

Zersetzungspunkt: 310 °C

Tabelle 5-50: Elementaranalytische Daten von  $\text{P}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Ph}_2)_3$  (**XVd**).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	17,32	74,27	4,16
gefunden	17,01	74,22	4,77

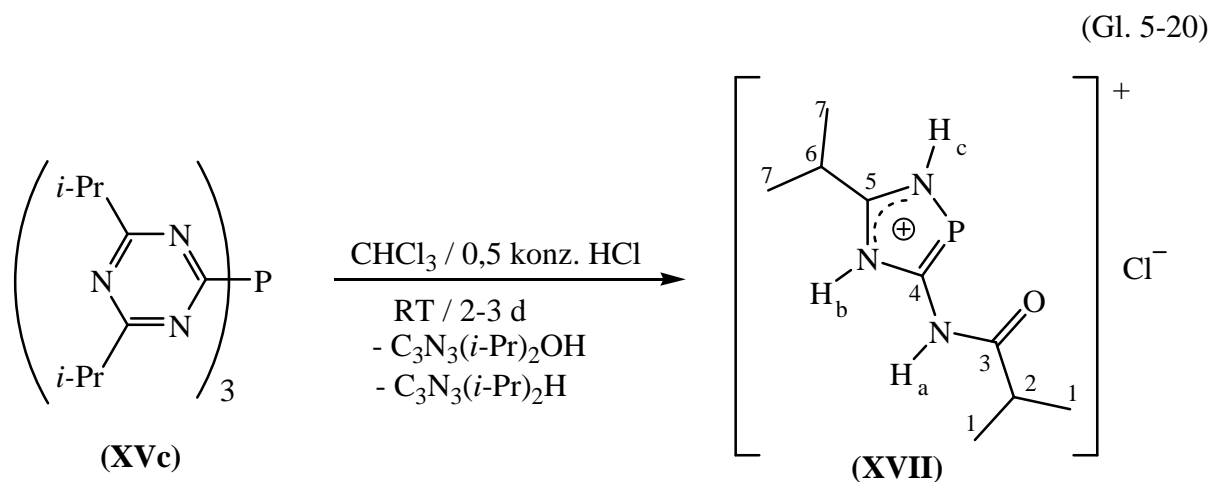
Tabelle 5-51: NMR-spektroskopische Daten von  $\text{P}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Ph}_2)_3$  (**XVd**) in THF- $d_8$ , AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{31}\text{P}$	8,9	s		$\text{P}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Ph}_2)_3$

Tabelle 5-52: Massenspektrometrische Daten von  $P(C_3N_3Ph_2)_3$  (**XVd**).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
727	91	$P(C_3N_3Ph_2)_3^+$
521	100	$P(C_3N_3Ph_2)_2CN^+$
495	17	$P(C_3N_3Ph_2)_2^+$
418	6	$P(C_3N_3Ph_2)(C_2N_2Ph)CN^+$
392	27	$P(C_3N_3Ph_2)(C_2N_2Ph)^+$
315	5	$P(C_3N_3Ph_2)(CN)_2^+$
288	9	$P(CN)(C_2N_2Ph)C_6H_4CN^+$
129	4	$C_2N_2Ph^+$
103	3	$PhCN^+$

### 5.19 Darstellung von 3-Isobutyramidyl-5-isopropyl-1,4-*H,H*-diazaphospholiumchlorid (XVII)Cl



4,83 g (9,2 mmol) Tris(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan werden in 50 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst, mit 20 ml (ca. 15 %-iger) Salzsäure versetzt und 65 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung wird abgetrennt und von flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit. Das Produkt wird erneut in 100 ml Chloroform aufgenommen und durch Zugabe von 500 ml Diethylether umgefällt. Der hell beigefarbene Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (bezogen auf das Tris(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan): 1,70 g (74 %)

Schmelzpunkt: 224 °C Teilerweichung der Probe

Ab 233 °C Gasentwicklung bei Gelbfärbung der Substanz.

Tabelle 5-53: Elementaranalytische Daten von  $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PO}]\text{Cl}$  (XVII)Cl.

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	16,83	43,29	6,86
gefunden	16,37	42,36	6,61

Tabelle 5-54: NMR-spektroskopische Daten von  $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PO}]\text{Cl}$  (**XVII**)Cl in  $\text{CDCl}_3$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	1,32	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	1- <b>CH</b> <sub>3</sub>
$^1\text{H}$	1,51	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	7- <b>CH</b> <sub>3</sub>
$^1\text{H}$	2,83	sept	$^3J(\text{H,H}) = 7$	2- <b>CH</b>
$^1\text{H}$	3,54	sept	$^3J(\text{H,H}) = 7$	6- <b>CH</b>
$^1\text{H}$	11,62	d	$^3J(\text{P,H}) = 4$	H <sub>a</sub>
$^1\text{H}$	12,73	d	$^2J(\text{P,H}) = 21$	H <sub>c</sub>
$^1\text{H}$	14,37	s		H <sub>b</sub>
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	19,0	s		1- <b>CH</b> <sub>3</sub>
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	20,7	s		7- <b>CH</b> <sub>3</sub>
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	29,7	d	$^3J(\text{P,C}) = 4$	6- <b>CH</b>
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	34,8	d	$^4J(\text{P,C}) = 3$	2- <b>CH</b>
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	159,2	d	$^2J(\text{P,C}) = 3$	5-C
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	167,5	d	$^1J(\text{P,C}) = 63$	4-C
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	175,6	d	$^3J(\text{P,C}) = 3$	3-C
$^{31}\text{P}$	113,8	d	$^2J(\text{P,H}) = 21$	$[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PO}]\text{Cl}$

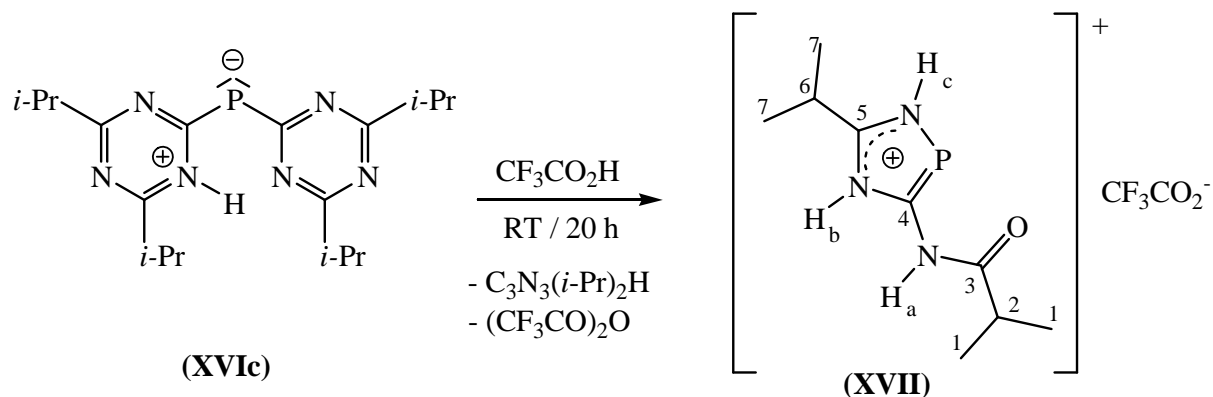
Tabelle 5-55: Massenspektrometrische Daten von  $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PO}]\text{Cl}$  (**XVII**)Cl.

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
213	52	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PO}^+$
143	100	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PO}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CCO}$
116	14	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{P}^+$
70	3	$(\text{CH}_3)_2\text{CCO}^+$
43	5	$\text{C}_3\text{H}_7^+$



## 5.20 Darstellung von 3-Isobutyramidyl-5-isopropyl-1,4-*H,H*-diazaphospholium-2,2,2-trifluoracetat (XVII)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>

(Gl. 5-21)



Zu 0,73 g (2,0 mmol) (XVIc) werden 15 ml 2,2,2-Trifluoressigsäure einkondensiert und die Reaktionslösung 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wird im Vakuum trocken gezogen und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Die Ether-Lösung wird eingengt und mit Hexan (1:10) zunächst bei RT und anschließend über Nacht bei -28 °C umkristallisiert.

Ausbeute (bezogen auf [C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(i-Pr)<sub>2</sub>]PH): 0,31 g (47 %)

Tabelle 5-56: Elementaranalytische Daten von (XVII)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>.

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	12,84	40,37	5,24
gefunden	12,68	39,70	6,10

Tabelle 5-57: Massenspektrometrische Daten von (XVII)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>.

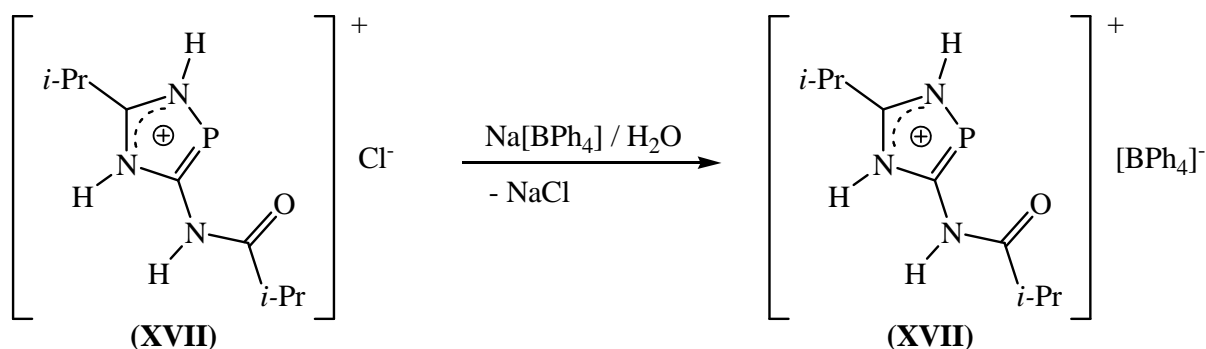
m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
213	51	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> PO <sup>+</sup>
157	16	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> HCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
143	100	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> PO <sup>+</sup> - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCO
116	14	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> P <sup>+</sup>
71	18	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO <sup>+</sup>

Tabelle 5-58: NMR-spektroskopische Daten von (XVII)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> in CDCl<sub>3</sub>, AC 200.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
<sup>1</sup> H	1,20	d	<sup>3</sup> $J$ (H,H) = 7	1-CH <sub>3</sub>
<sup>1</sup> H	1,37	d	<sup>3</sup> $J$ (H,H) = 7	7-CH <sub>3</sub>
<sup>1</sup> H	2,82	sept	<sup>3</sup> $J$ (H,H) = 7	2-CH
<sup>1</sup> H	3,32	sept	<sup>3</sup> $J$ (H,H) = 7	6-CH
<sup>1</sup> H	11,85	d	<sup>2</sup> $J$ (P,H) = 20	H <sub>c</sub>
<sup>1</sup> H	13,28	d	<sup>3</sup> $J$ (P,H) = 4	H <sub>a</sub>
<sup>1</sup> H	16,26	s		H <sub>b</sub>
<sup>19</sup> F	-76,0	s		[C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> PO]CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
<sup>31</sup> P	113,9	d	<sup>2</sup> $J$ (P,H) = 20	[C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> PO]CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>

### 5.21 Darstellung von 3-Isobutyramidyl-5-isopropyl-1,4-*H,H*-diazaphospholiumtetrphenylborat (XVII)BPh<sub>4</sub>

(Gl. 5-22)



0,48 g (1,9 mmol) 3-Isobutyramidyl-5-isopropyl-1,4-*H,H*-diazaphospholiumchlorid werden in 100 ml Wasser gelöst, zu einer Lösung aus 0,70 g (2,0 mmol) Natriumtetrphenylborat in 50 ml Wasser bei Raumtemperatur getropft und für eine Stunde gerührt. Der sofort gebildete weiße Niederschlag wird abfiltriert und portionsweise mit insgesamt 200 ml Wasser gewaschen. Nach dem Waschen des Niederschlags mit wenig Pentan/Diethylether wird er in THF aufgenommen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (bezogen auf [C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>PO]Cl): 0,75 g (75 %)

Tabelle 5-59: Elementaranalytische Daten von  $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PO}][\text{BPh}_4]$ .

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	7,88	74,30	6,99
gefunden	6,54	74,98	7,20

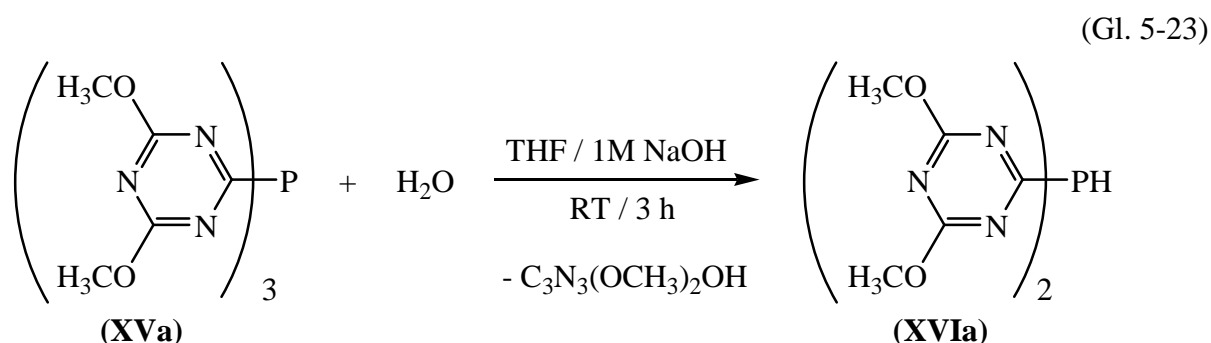
Tabelle 5-60: NMR-spektroskopische Daten von  $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PO}][\text{BPh}_4]$  in THF- $d_8$ , AC 200.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{31}\text{P}$	114,6	d	$^2J(\text{P,H}) = 18$	$[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PO}][\text{BPh}_4]$

Tabelle 5-61: Massenspektrometrische Daten von  $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{PO}][\text{BPh}_4]$ .

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
242	82	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}^+$
213	51	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PO}^+$
205	29	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$
182	22	
164	91	$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BH}^+$
143	75	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PO}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CCO}$
116	15	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{P}^+$
78	100	$\text{C}_6\text{H}_6^+$

## 5.22 Alkalische Hydrolyse von Tris(4,6-dimethoxy-*s*-triazin-2-yl)phosphan (XVa)



0,15 g (0,3 mmol) Tris(4,6-dimethoxy-*s*-triazin-2-yl)phosphan werden in 15 ml THF gelöst und unter Rühren 3 ml einer einmolaren Natronlauge zugegeben. Dabei wird ein Farbübergang von gelb nach rot beobachtet. Nach 3 Stunden Rühren wird die organische Phase abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein orangefarbener Feststoff.

Ausbeute (bezogen auf  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2]_3$ ): 0,11 g (97 %)

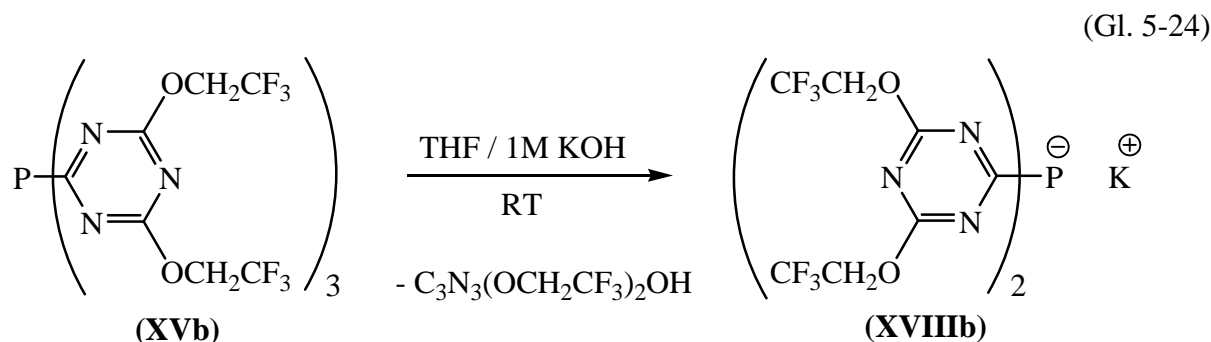
Tabelle 5-62: NMR-spektroskopische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2]_2\text{H}$  (XVIa) in THF, AC 200.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{31}\text{P}$	21,0	s		$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2]_2\text{H}$

Tabelle 5-63: Massenspektrometrische Daten von  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2]_2\text{H}$  (XVIa).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
326	41	$\text{MeP}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2]_2^+$
311	100	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2]_2^+$
186	10	$\text{MePC}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2^+$
171	12	$\text{PC}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2^+$
140	66	$\text{C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2^+$

### 5.23 Alkalische Hydrolyse von Tris[4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin-2-yl]phosphan (XVb)



0,31 g (0,36 mmol) Tris(4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin-2-yl)phosphan werden in 15 ml THF vorgelegt und viermal mit je 10 ml einer einmolaren KOH-Lösung versetzt, für 20 Minuten intensiv gerührt und anschließend abgetrennt. Abschließend werden 10 ml einer gesättigten KCl-Lösung zugegeben, 15 Minuten gerührt und die Abgetrennte organische Phase im Vakuum getrocknet. Es verbleibt ein orangefarbener Feststoff.

Ausbeute (bezogen auf P[C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>): 0,28 g (128 %)

Schmelzpunkt: 95-98 °C (Zersetzung)

Tabelle 5-64: Elementaranalytische Daten von KP[C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (XVIIIb).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	13,50	27,02	1,30
gefunden	12,62	27,94	1,67

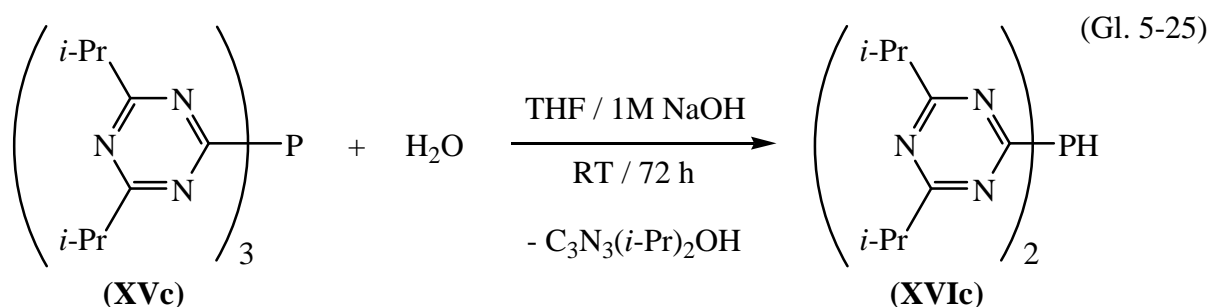
Tabelle 5-65: NMR-spektroskopische Daten von KP[C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (XVIIIb) in DMF, AC 200.

Kern	δ	Aufspaltung	J [Hz]	Zuordnung
<sup>19</sup> F	-73,6	t	<sup>3</sup> J(F,H) = 9	-CF <sub>3</sub>
<sup>31</sup> P	32,3	s		P[C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> H

Tabelle 5-66: Massenspektrometrische Daten von  $\text{KP}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2$  (**XVIIIb**).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
584	100	$\text{HP}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2^+$
552	6	$[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2^+$
501	10	$\text{PC}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{OH}^+$
375	4	$\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3^+$
220	28	-
205	60	-

### 5.24 Darstellung von Bis(4,6-diisopropyl-s-triazin-2-yl)phosphan (**XVIc**)



3,84 g (7,3 mmol) Tris(4,6-diisopropyl-s-triazin-2-yl)phosphan werden in 40 ml THF gelöst, mit 20 ml einer einmolaren Natronlauge versetzt und 72 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Es werden 40 ml einer gesättigten NaCl-Lösung zum Reaktionsgemisch gegeben und 15 Minuten gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Rohprodukt wird in Pentan gelöst, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert, eingengt und das Produkt bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Die leuchtend orange-roten Kristallnadeln werden von der Mutterlauge abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute (bezogen auf  $\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3$ ): 2,06 g (78 %)

Zersetzungspunkt:  $110\text{ }^\circ\text{C}$  (Erweichung der Substanz bei gleichzeitiger Gasbildung).

Tabelle 5-67: Elementaranalytische Daten von **(XVIc)**.

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	23,32	59,98	8,11
gefunden	23,31	60,10	8,51

Tabelle 5-68: Massenspektrometrische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{PH}$  **(XVIc)**.

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
524	4	$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3^+$
360	100	$\text{M} = [\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{PH}^+$
345	15	$(\text{M} - \text{Me})^+$
222	26	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]\text{PHCN}^+$
166	7	$[\text{HC}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]\text{H}^+$

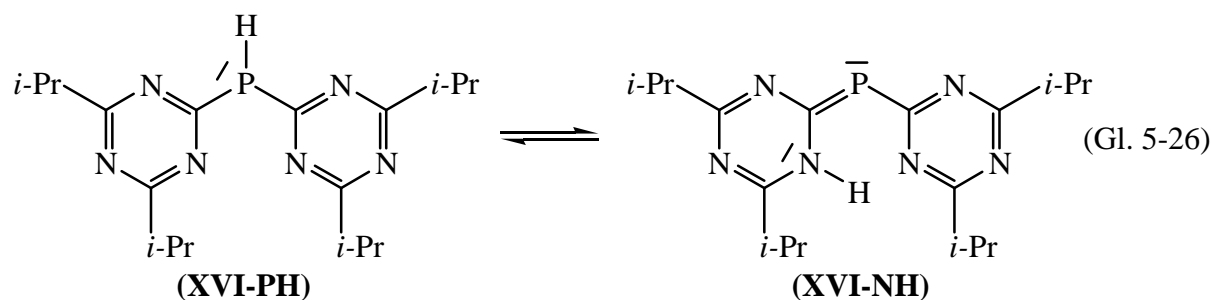


Tabelle 5-69: NMR-spektroskopische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2]_2\text{PH}$  (XVI-NH) in Toluol- $\text{d}_8$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	1,25	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	- $\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	2,80	s / breit	-	- $\text{CH}$
$^1\text{H}$	16,03	d	$^3J(\text{P,H}) = 4$	N- $\text{H}$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	20,2	s		- $\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	36,6	s		- $\text{CH}$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	179,3-172,0			4-C, 6-C
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	194,5	d	$^1J(\text{P,C}) = 52$	2-C
$^{31}\text{P}$	17,4	s		$\text{P}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2][\text{C}_3\text{N}_3\text{H}(\text{i-Pr})_2]$

Tabelle 5-70: NMR-spektroskopische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2]_2\text{PH}$  (XVI-PH) in Toluol- $\text{d}_8$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	1,27	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	- $\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	1,28	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	- $\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	3,01	sept	$^3J(\text{H,H}) = 7$	- $\text{CH}$
$^1\text{H}$	5,82	d	$^1J(\text{P,H}) = 237$	P- $\text{H}$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	20,55	s		- $\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	20,6	s		- $\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	37,1	s		- $\text{CH}$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	181,8	d	$^3J(\text{P,C}) = 5$	4-C, 6-C
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	181,9	d	$^1J(\text{P,C}) = 13$	2-C
$^{31}\text{P}$	-35,6	d	$^1J(\text{P,H}) = 237$	$\text{HP}[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2]_2$

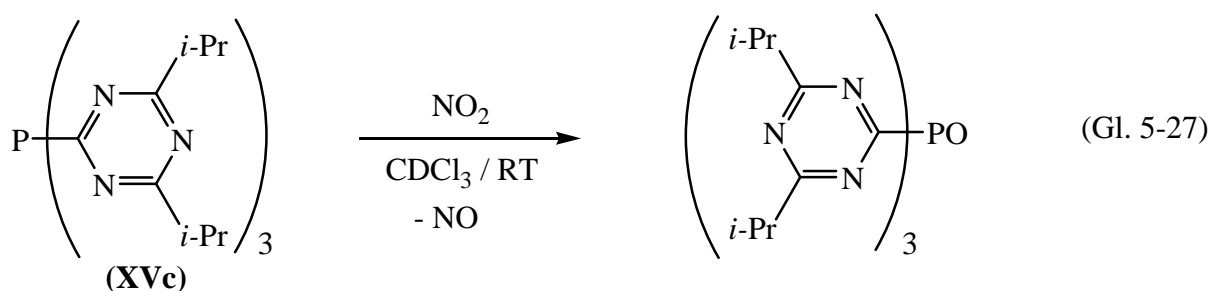


## 5.25 Temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchung zum tautomeren Gleichgewicht von (XVI-NH) und (XVI-PH)

Tabelle 5-71: Molenbruch (%) des Phosphaalkens (XVI-NH) in Toluol- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen nach Integration der NMR-Signale.

Temp. [K]	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	Durchschnitt	$K$ (NH/PH)	$\ln K$	$1/T$ [1/K]
333	69,03		69,03	2,229	0,802	0,00300
298	83,01	82,77	82,89	4,844	1,578	0,00336
283	88,44	89,43	88,94	8,038	2,084	0,00353
273	92,32	92,36	92,34	12,052	2,489	0,00366
263	94,89	94,80	94,84	18,393	2,912	0,00380
253	96,79	96,85	96,82	30,438	3,416	0,00395
243	97,31	97,99	97,65	41,484	3,725	0,00412
233	99,02	98,79	98,91	90,366	4,504	0,00429

## 5.26 Herstellung von Tris(4,6-diisopropyl-s-triazin-2-yl)phosphanoxid



Tris(4,6-diisopropyl-s-triazin-2-yl)phosphan wird in  $\text{CDCl}_3$  vorgelegt und bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  mit überschüssigem Stickstoffdioxid versetzt. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs im Vakuum entfernt und ein hellgelber Feststoff erhalten.

Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Tabelle 5-72: Elementaranalytische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3\text{PO}$ .

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	23,36	60,09	7,84
gefunden	23,08	58,36	8,67

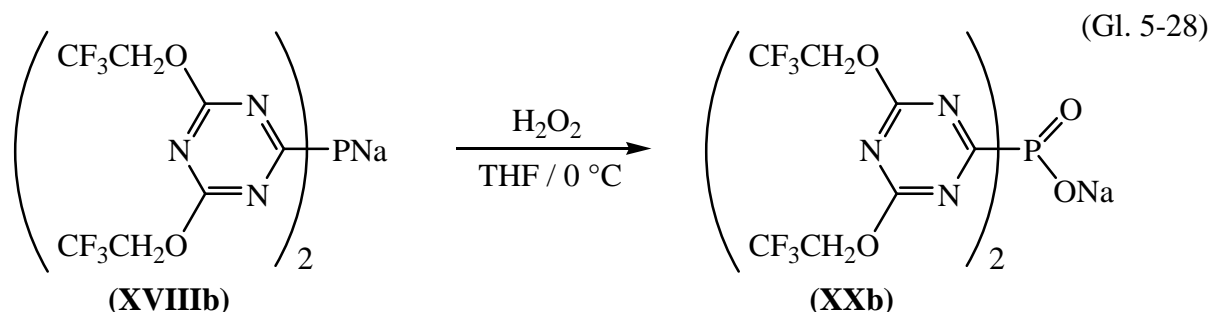
Tabelle 5-73: NMR-spektroskopische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3\text{PO}$  in  $\text{CDCl}_3$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	1,2	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	3,0	sept	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	20,6	s		$-\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	37,1	s		$-\text{CH}$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	172,9	d	$^1J(\text{P,C}) = 164$	2-C
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	183,0	d	$^3J(\text{P,C}) = 12$	4-C, 6-C
$^{31}\text{P}$	15,7	s		$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3\text{PO}$

Tabelle 5-74: Massenspektrometrische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3\text{PO}$ .

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
539	100	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3\text{PO}^+$
524	55	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3\text{P}^+$
470	15	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_3\text{PO}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$
427	19	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{P}^+$
375	7	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{PO}^+$
332	15	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{PO}^+ - i\text{-Pr}$
328	42	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2^+$
313	64	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2^+ - \text{Me}$
166	51	$\text{H}_2\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2^+$
150	28	$\text{HC}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})\text{Et}^+$

### 5.27 Herstellung von Bis[4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin-2-yl]phosphinsäure (XXb)



Das Rohprodukt von **(XVIIIb)** in 40 ml THF, erhalten aus der alkalischen Hydrolyse von 2,35 g (2,7 mmol) von Tris[4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin-2-yl]phosphan (**XVb**), wird bei 0 °C unter Rühren tropfenweise mit 4 ml (41 mmol) einer 30 %-igen Wasserstoffperoxid-Lösung bis zur vollständigen Entfärbung der Reaktionslösung versetzt und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird mit Diethylether extrahiert, die Lösung vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand erneut in Diethylether aufgenommen. Nach dem Entfernen des Diethylethers wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute (bezogen auf **(XVb)**): 0,94 g (56 %)

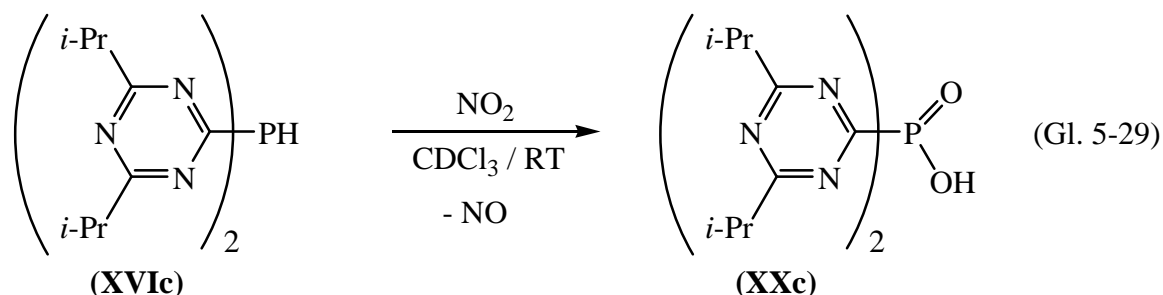
Tabelle 5-75: Elementaranalytische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2\text{PO}_2\text{Na}$  (**XXb**).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	13,17	26,35	1,26
gefunden	13,57	28,77	2,18

Tabelle 5-76: NMR-spektroskopische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2\text{PO}_2\text{Na}$  (**XXc**) in Aceton- $d_6$ , AC 200.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^{19}\text{F}$	-75,2	t	$^3J(\text{F},\text{H}) = 8$	$[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2\text{PO}_2\text{Na}$
$^{31}\text{P}$	4,6	s		$[\text{C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2\text{PO}_2\text{Na}$

## 5.28 Herstellung von Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphinsäure (XXc)



Eine Lösung von Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan in  $\text{CDCl}_3$  wird bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Entfärbung in einer  $\text{NO}_2$ -Atmosphäre gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Tabelle 5-77: NMR-spektroskopische Daten des Rohproduktes von  $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2]_2\text{PO}_2\text{H}$  (XXc) in  $\text{CDCl}_3$ , Avance II 300.

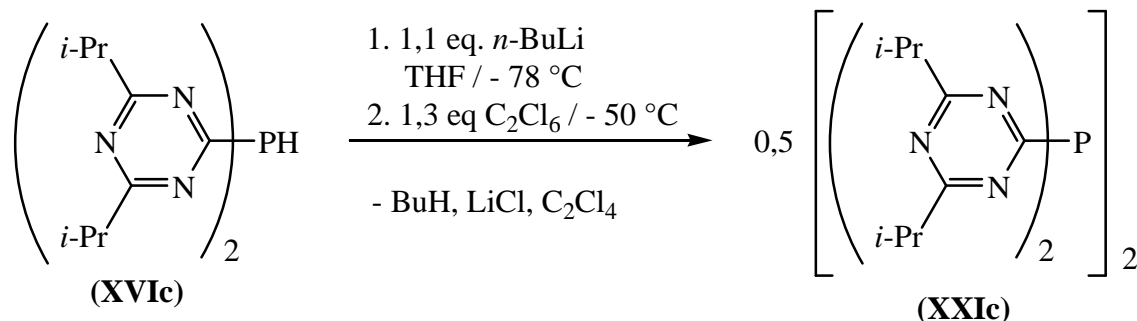
Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	1,24	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	- $\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	3,24	sept	$^3J(\text{H,H}) = 7$	-CH
$^1\text{H}$	17,20	s		$[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2]_2\text{PO}_2\text{H}$
$^{31}\text{P}$	3,1	s		$[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2]_2\text{PO}_2\text{H}$

Tabelle 5-78:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Bestandteile des Rohproduktes von  $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2]_2\text{PO}_2\text{H}$  (XXc) in  $\text{CDCl}_3$ , Avance II 300.

$\delta$ [ppm]	Integral [%]	Zuordnung
13,1	0,7	
5,8	6,1	
3,1	93,2	$[\text{C}_3\text{N}_3(\text{i-Pr})_2]_2\text{PO}_2\text{H}$

## 5.29 Darstellung von Tetrakis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)diphosphan (XXIc)

(Gl. 5-30)



0,37 g (1,0 mmol) Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan (**XVIc**) werden in 50 ml THF gelöst, auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und bei intensivem Rühren tropfenweise mit 0,72 ml (1,15 mmol) einer 1,6-molaren Lösung von *n*-Buthyllithium in *n*-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 15 Minuten gerührt, auf  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und mit 0,30 g (1,27 mmol) Hexachlorethan versetzt. Die Reaktionslösung wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Pentan gelöst, über Celite filtriert, eingengt und das Produkt bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute (bezogen auf **XVIc**): 0,25 g (66 %)

Schmelzpunkt: 70-72  $^\circ\text{C}$

Tabelle 5-79: Elementaranalytische Daten von  $[\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2\text{P}]_2$  (**XXIc**).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	23,38	60,15	7,85
gefunden	22,63	59,45	8,10

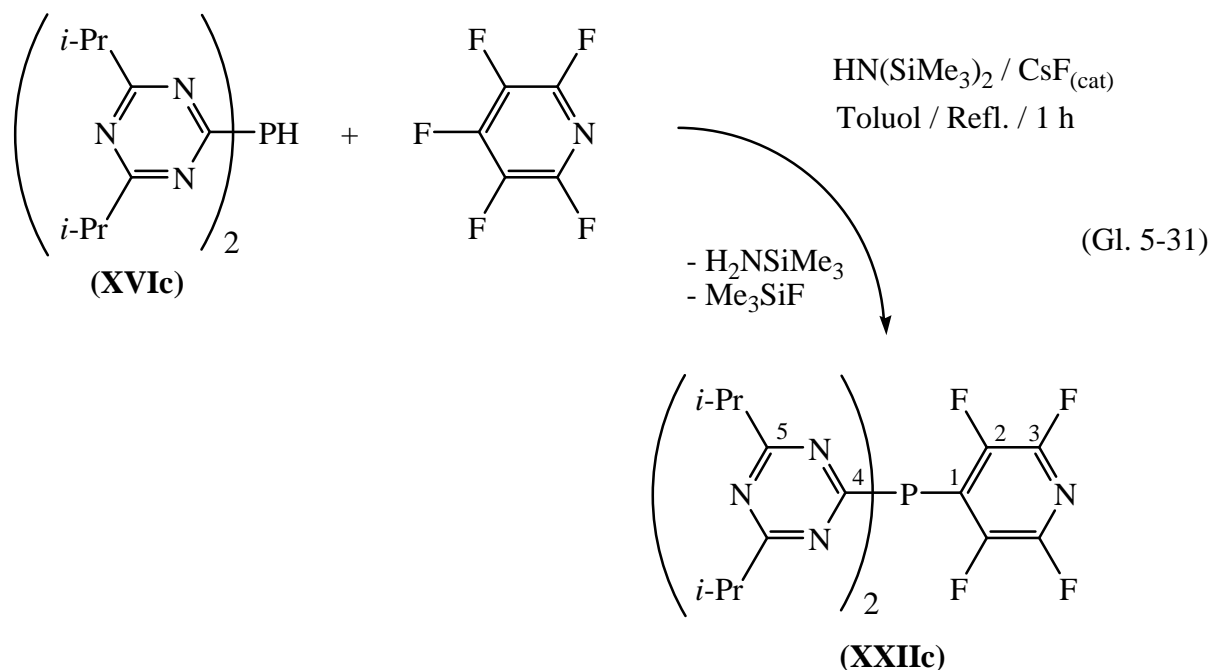
Tabelle 5-80: NMR-spektroskopische Daten von  $[\{C_3N_3(i-Pr)_2\}_2P]_2$  (**XXIc**) in  $C_6D_6$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1H$	1,27	d	$^3J(H,H) = 7$	-CH <sub>3</sub>
$^1H$	1,29	d	$^3J(H,H) = 7$	-CH <sub>3</sub> '
$^1H$	3,07	sept	$^3J(H,H) = 7$	-CH
$^{13}C\{^1H\}$	20,6	s		-CH <sub>3</sub>
$^{13}C\{^1H\}$	20,8	s		-CH <sub>3</sub> '
$^{13}C\{^1H\}$	37,2	s		-CH
$^{13}C\{^1H\}$	181,6	m		4-C, 6-C
$^{13}C\{^1H\}$	184,7	m		2-C
$^{31}P$	-6,8	s		$[\{C_3N_3(i-Pr)_2\}_2P]_2$

Tabelle 5-81: Massenspektrometrische Daten von  $[\{C_3N_3(i-Pr)_2\}_2P]_2$  (**XXIc**).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
718	5	$[\{C_3N_3(i-Pr)_2\}_2P]_2^+$
554	74	$[C_3N_3(i-Pr)_2]_2P-P[C_3N_3(i-Pr)_2]^+$
359	100	$[C_3N_3(i-Pr)_2]_2P^+$
290	57	$[C_3N_3(i-Pr)_2](CH_3)(C_3N_3H_2)P^+$

### 5.30 Darstellung von Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)tetrafluorpyridin-4-yl-phosphan (**XXIIc**)



0,33 g (0,9 mmol) Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan (**XVIc**), 0,34 g (2,0 mmol) Pentafluorpyridin und 0,30 g (1,8 mmol) Hexamethyldisilazan werden in 30 ml Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 0,07 g (0,4 mmol) CsF wird eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt als ein hellgelbes klares Öl erhalten.

Ausbeute (bezogen auf **XVIc**): 0,42 g (90 %)

Tabelle 5-82: Elementaranalytische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(\textit{i}\text{-Pr})_2]_2\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)$  (**XXIIc**).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	19,24	54,22	5,54
gefunden	18,62	53,56	6,04

Tabelle 5-83: NMR-spektroskopische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)$  (**XXIIc**) in Aceton- $\text{d}_6$ , Avance II 300.

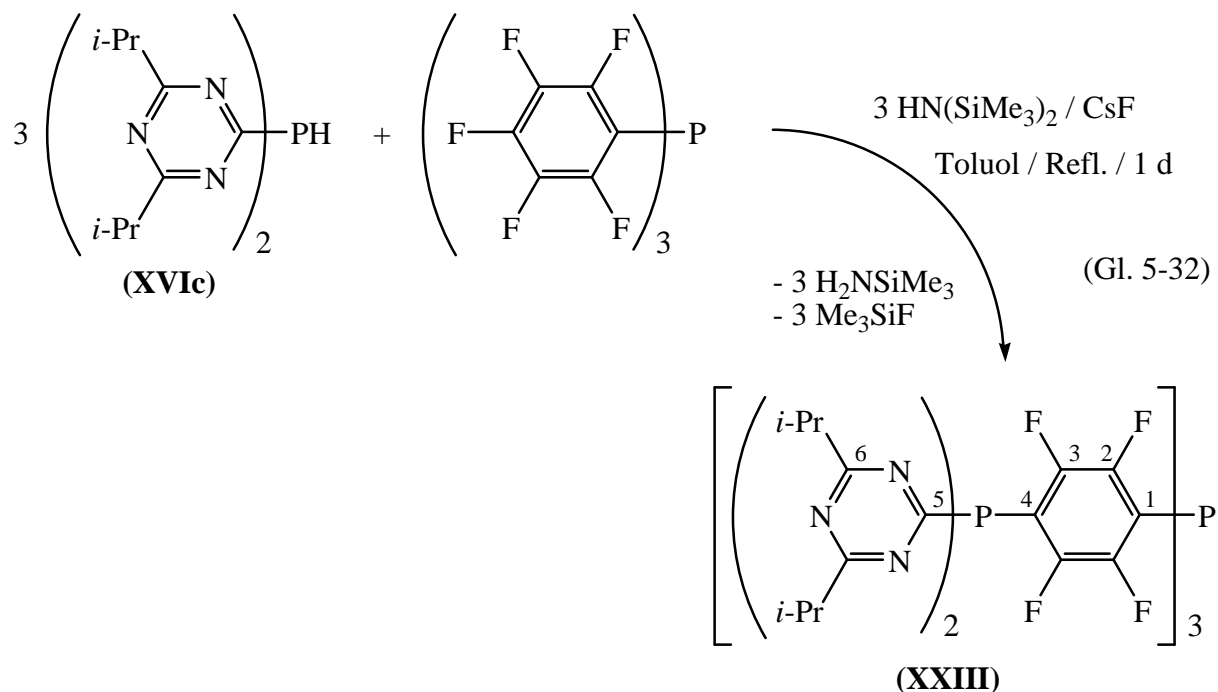
Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	1,23	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	1,24	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}_3'$
$^1\text{H}$	3,04	sept	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}$
$^{19}\text{F}$	-93,5	m		F-3
$^{19}\text{F}$	-130,2	m		F-2
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	19,6	s		$-\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	19,7	s		$-\text{CH}_3'$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	36,5	s		$-\text{CH}$
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	127,0	d	$^1J(\text{P,C}) = 27$	C-1
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	143,0	d	$^2J(\text{P,C}) = 2$	C-3
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	143,6	d	$^3J(\text{P,C}) = 9$	C-2
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	178,7	d	$^1J(\text{P,C}) = 18$	C-4
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	181,9	d	$^3J(\text{P,C}) = 6$	C-5
$^{31}\text{P}$	-29,1	t	$^3J(\text{P,F}) = 25$	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)$

Tabelle 5-84: Massenspektrometrische Daten von  $[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)$  (**XXIIc**).

m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
509	100	$\text{M}^+ = [\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)^+$
494	72	$\text{M}^+ - \text{CH}_3$
440	10	$\text{M}^+ - (i\text{-Pr})\text{CN}$
371	85	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2](\text{C}_5\text{NF}_4)\text{PCN}^+$
328	15	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2^+$
315	7	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2](\text{C}_5\text{NF}_4)\text{H}^+$
219	10	$(\text{C}_5\text{NF}_4)\text{CN}(i\text{-Pr})^+$
164	10	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]^+$



### 5.31 Darstellung von Tris[*p*-{bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphanyl}tetrafluorphenylen]phosphan (XXIII)



0,44 g (0,8 mmol) Tris(pentafluorphenyl)phosphan und 1,00 g (2,8 mmol) Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphan gelöst in 50 ml Toluol werden mit 0,11 g (0,7 mmol) CsF und 0,64 g (4,0 mmol) Hexamethyldisilazan versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Nach 24 Stunden werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und das Produkt nach zweimaliger Umkristallisation aus Pentan bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  als hellbeiger Feststoff erhalten.

Ausbeute (bezogen auf  $\text{P(C}_6\text{F}_5)_3$ ): 1,05 g (80 %)

Schmelzpunkt: 141  $^\circ\text{C}$

Tabelle 5-85: Elementaranalytische Daten von  $\text{P[C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(\textit{i-Pr})_2\}_2\}_3$  (XXIII).

Element	N [%]	C [%]	H [%]
berechnet	16,23	55,67	5,45
gefunden	15,98	55,14	5,86

Tabelle 5-86: NMR-spektroskopische Daten von  $\text{P}[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2]_3$  (**XXIII**) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Avance II 300.

Kern	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	Zuordnung
$^1\text{H}$	1,29	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}_3$
$^1\text{H}$	1,30	d	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}_3'$
$^1\text{H}$	3,07	sept	$^3J(\text{H,H}) = 7$	$-\text{CH}$
$^{19}\text{F}$	-125,5	m		F-3
$^{19}\text{F}$	-130,9	m		F-2
$^{13}\text{C}$	20,4	quart,m	$^1J(\text{C,H}) = 128$	$-\text{CH}_3$
$^{13}\text{C}$	20,6	quart,m	$^1J(\text{C,H}) = 128$	$-\text{CH}_3'$
$^{13}\text{C}$	37,2	d,sept	$^1J(\text{C,H}) = 130$ $^2J(\text{C,H}) = 4$	$-\text{CH}$
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	114,1	d,d	$^1J(\text{P,C}) = 33$ $^4J(\text{P,C}) = 1$	C-1
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	116,5	d,d	$^1J(\text{P,C}) = 23$ $^4J(\text{P,C}) = 1$	C-4
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/\{^{19}\text{F}\}$	147,6	d,m/d,d	$^1J(\text{F,C}) = 250$ $^2J^3J(\text{P,C}) = 2/11$	C-2
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}/\{^{19}\text{F}\}$	149,0	d,m/d,d	$^1J(\text{F,C}) = 250$ $^2J^3J(\text{P,C}) = 1/9$	C-3
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	180,5	d,t	$^1J(\text{P,C}) = 16$ $^4J(\text{F,C}) = 2$	C-5
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	182,3	d	$^3J(\text{P,C}) = 6$	C-6
$^{31}\text{P}$	-28,3	t	$^3J(\text{P,F}) = 28$	$\text{P}[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2]_3$
$^{31}\text{P}$	-70,2	sept	$^3J(\text{P,F}) = 33$	$\text{P}[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2]_3$

Tabelle 5-87: Massenspektrometrische Daten von  $\text{P}[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2]_3$  (**XXIII**).

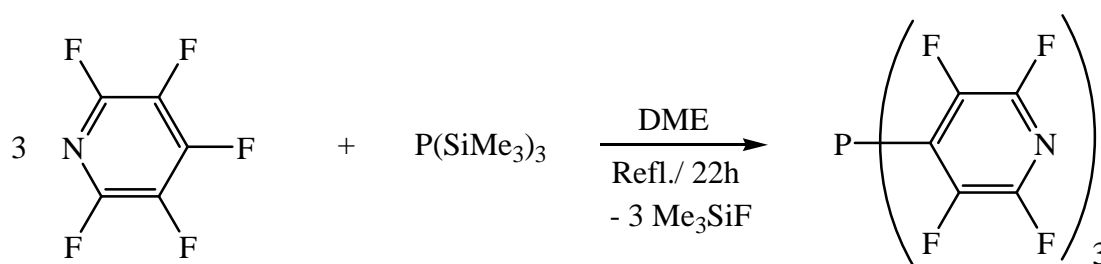
m/z	relative Intensität [%]	Zuordnung
1553	100	$\text{P}[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2]_3^+$
1389	6	$\text{P}[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2]_2[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}]^+$
1195	7	$\text{P}[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2]_2[\text{C}_6\text{F}_4\text{H}]^+$
777	6	$\text{P}[\text{C}_6\text{F}_4\text{P}\{\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2\}_2]_3^{2+}$
329	8	$[\text{C}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_2]_2^+$

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

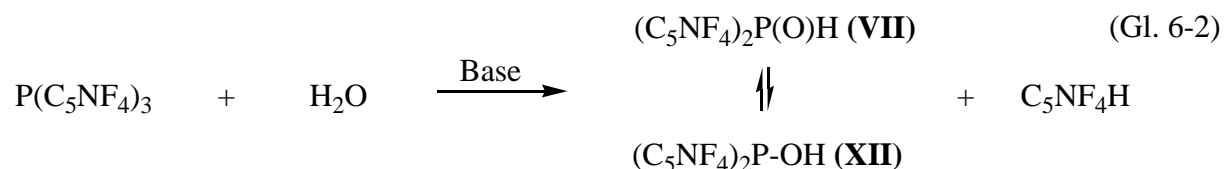
Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Darstellung von Phosphor(III)-Verbindungen mit stark elektronenziehenden 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. in 4,6-Position verschiedenartig substituierten *s*-Triazin-2-yl-Gruppen, die im Folgenden als Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. *s*-Triazinyl-Gruppen bezeichnet werden. Die Struktur und Eigenschaften dieser Phosphane sollten untersucht sowie Konzepte zur Synthese weiterer tetrafluorpyridyl- und *s*-triazinyl-substituierter Phosphor-Verbindungen erarbeitet werden. Untersuchungen des Einflusses von Tetrafluorpyridin-4-yl-Gruppen auf die Stabilisierung von Diarylphosphinigsäure-Tautomeren sowie der Darstellbarkeit von Bis(*s*-triazin-2-yl)phosphinigen Säuren sollten neue Kenntnisse über das bisher wenig erforschte Gebiet der Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. *s*-Triazinyl-Phosphan-Chemie erbringen.

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die bereits literaturbekannte Reaktion von Pentafluorpyridin mit Tris(trimethylsilyl)phosphan,  $P(SiMe_3)_3$  [25]. Hierbei hat sich gezeigt, dass Tris(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan,  $P(C_5NF_4)_3$ , quantitativ gebildet wird (Gl. 6-1). Die Bildung von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan-Derivaten konnte dagegen NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden.

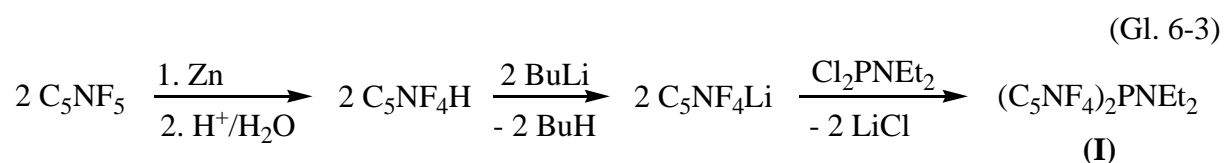
(Gl. 6-1)



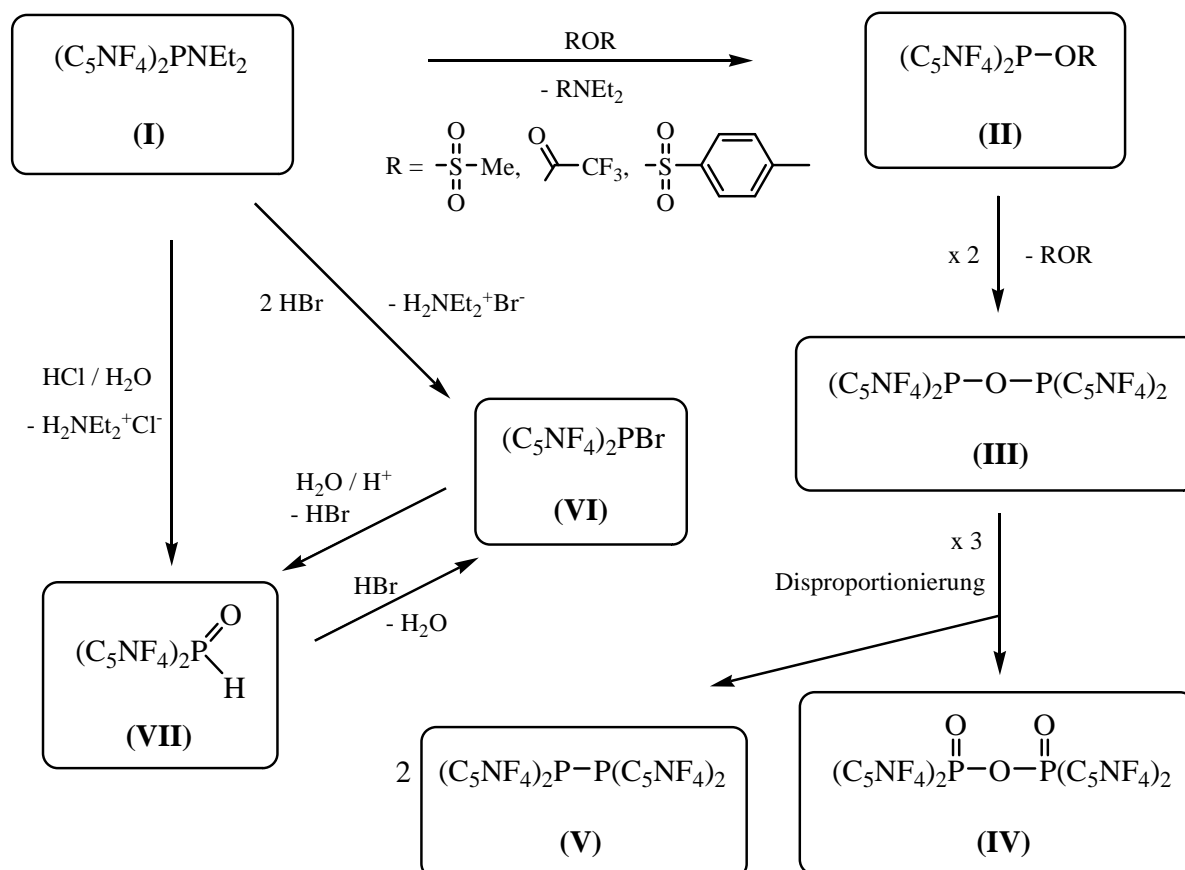
Um Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphor-Verbindungen zu synthetisieren, wurde zunächst die alkalische Hydrolyse von  $P(C_5NF_4)_3$  untersucht (Gl. 6-2). Dabei gelang die erstmalige NMR-spektroskopische Beobachtung eines lösungsmittelabhängigen Gleichgewichts zwischen der Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphinigen Säure (**XII**) und dem tautomeren Phosphanoxid (**VII**) (vgl. Gl. 6-4).



Für den präparativen Zugang zu Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphor-Verbindungen erweist sich eine alternative Route ausgehend von Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)diethylaminophosphan **(I)**,  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$ , als günstiger. Die Synthese (vgl. Gl. 6-3) wurde optimiert und die Verbindung erstmalig eindeutig charakterisiert.

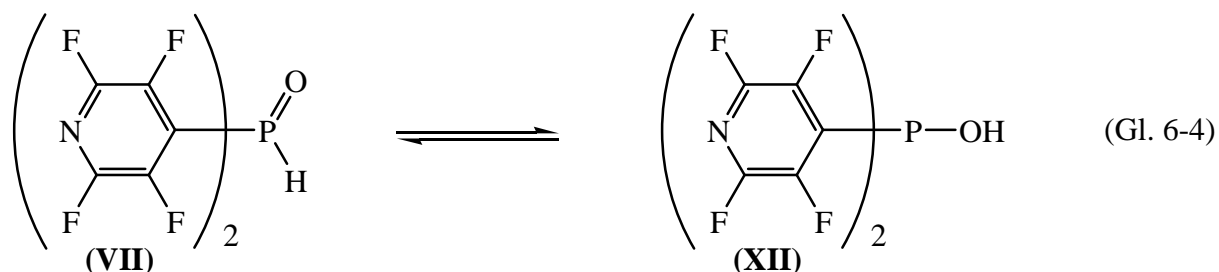


Das Aminophosphan **(I)** erweist sich aufgrund seiner relativ einfachen Zugänglichkeit und Beständigkeit als ein geeignetes Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphan-Synthon. Es eröffnet den Zugang zu weiteren Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphor-Verbindungen (Schema 6-1):



Schema 6-1: Durchgeführte Transformationen ausgehend von  $(\text{C}_5\text{NF}_4)_2\text{PNEt}_2$  (**I**).

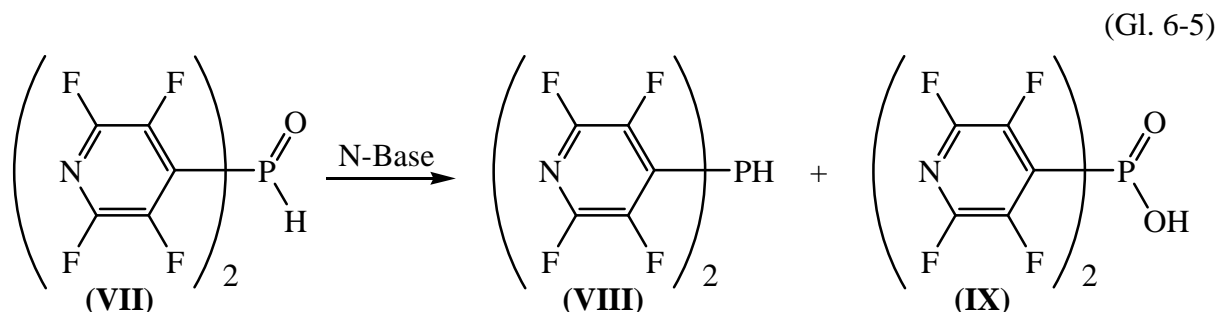
Durch salzsaure Hydrolyse des Aminophosphans **(I)** (vgl. Schema 6-1) gelang die Synthese des Bis(tetrafluorpyridin-4-yl)phosphanoxids **(VII)**. Die im Festkörper in Form eines Phosphanoxids **(VII)** vorliegende Verbindung weist in Lösung ein Gleichgewicht mit dem Phosphinigsäure-Tautomer **(XII)** auf (Gl. 6-4).



Aufgrund der stärker elektronenziehenden Wirkung der  $\text{C}_5\text{NF}_4$ -Gruppe im Vergleich mit der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe (siehe auch Kap. 1 bzw. Kap. 2.1.5) [12] ist die Lage des Gleichgewichts stärker zur Seite des Säuretautomers verschoben. Des Weiteren scheint die Gleichgewichtslage prinzipiell von der Donatorzahl des Lösungsmittels abzuhängen. Bei dem Gleichgewicht handelt es sich NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge um einen dynamischen Prozess, der eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist.

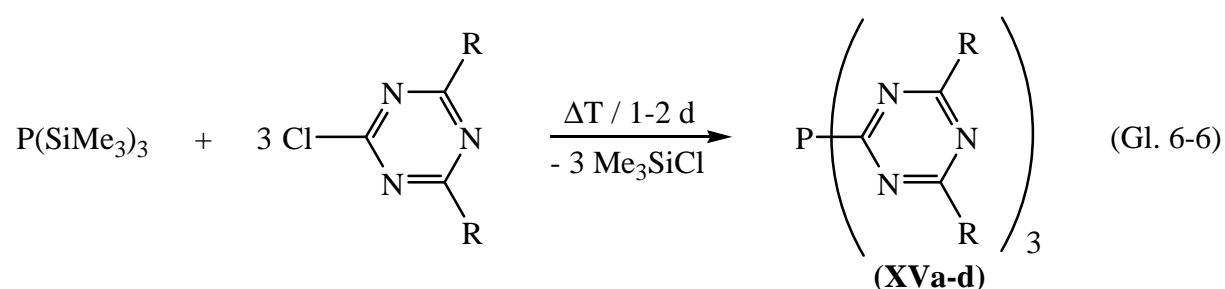
Die geringe Temperaturabhängigkeit des Tautomerengleichgewichts und die daraus resultierende geringe Enthalpiedifferenz der Tautomere im Bereich von 1-3 kJ/mol (siehe Kap. 2.1.5) verdeutlicht, dass die Lage des Tautomerengleichgewichts im Wesentlichen durch entropische Faktoren bestimmt wird.

Das Phosphanoxid **(VII)** neigt in Anwesenheit von Stickstoff-Basen wie z. B. Pyridin oder Acetonitril zur Disproportionierung zum sekundären Phosphan **(VIII)** und zur entsprechenden Phosphinsäure **(IX)** (Gl. 6-5), was zur Isolierung und vollständigen Charakterisierung dieser Verbindungen genutzt wurde.



Um die Chemie von *s*-Triazinyl-Phosphan-Derivaten zu untersuchen, wurden zunächst die 2-Chlor-*s*-triazinyl-Derivate, ClC<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R<sub>2</sub> (R = OMe (**a**), OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**b**), *i*-Pr (**c**), Ph (**d**)), synthetisiert, wobei die Derivate (**b**) und (**c**) bisher unbekannt waren. Diese wurden vollständig charakterisiert.

Die Untersuchungen der Reaktion von P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit den 2-Chlor-*s*-triazinyl-Derivaten (**a**) – (**d**) (Gl. 6-6) zeigen auf, dass diese Methode zur präparativen Darstellung von bisher unbekanntem tertiären *s*-Triazinylphosphanen (**XVa-d**) hervorragend geeignet ist. Dies ermöglichte die Darstellung der *s*-Triazinylphosphan-Derivate (**XVb**) und (**XVc**) in Ausbeuten von über 80 %.

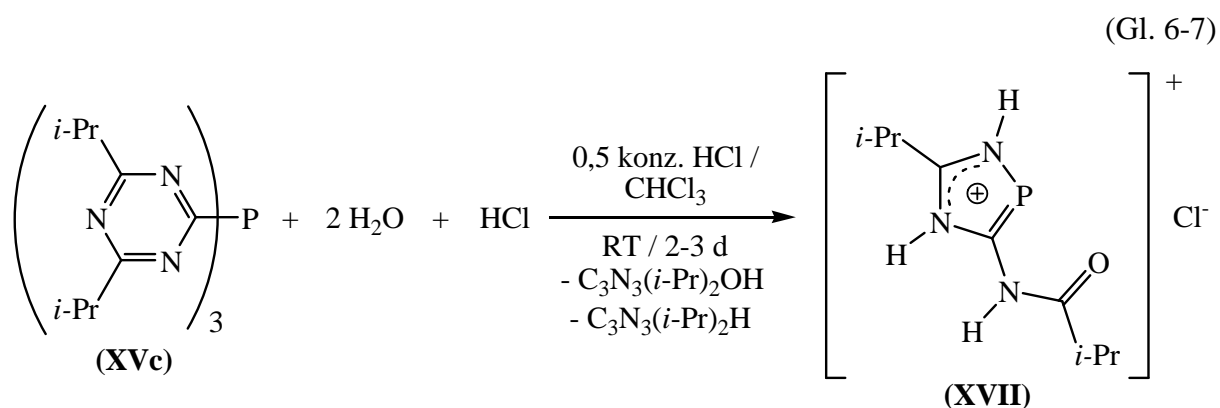


R = OMe (**a**), OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**b**), *i*-Pr (**c**), Ph (**d**)

Weiterhin konnte bestätigt werden, dass die Chloratome der 2-Chlor-*s*-triazinyl-Derivate (**a**) – (**d**) mit elektronenziehenden Substituenten in 4,6-Position bereitwilliger nucleophil substituiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung (Gl. 6-6) steigt mit der Erhöhung der elektronenziehenden Wirkung der in 4,6-Position befindlichen Substituenten der 2-Chlor-*s*-triazinyl-Derivate: *i*-Pr < Ph < OCH<sub>3</sub> < OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

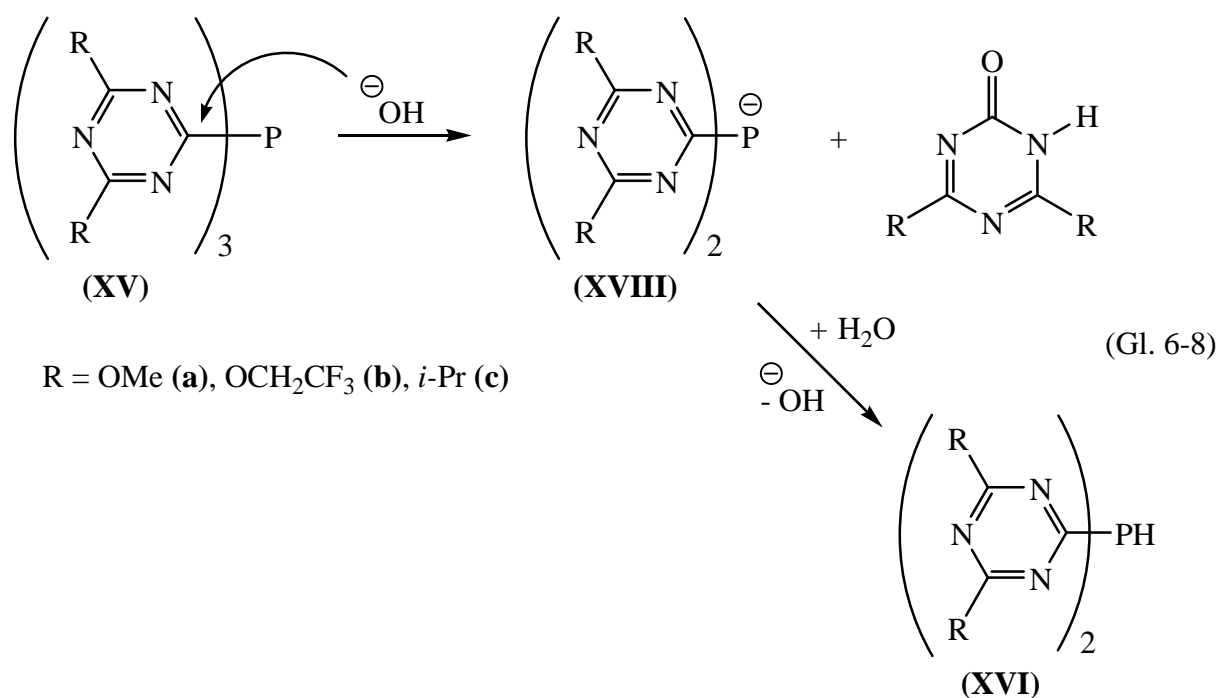
Die *s*-Triazinylphosphan-Derivate (**XVa-c**) erweisen sich sowohl im basischen als auch im sauren Medium als hydrolyseempfindlich. Bei der Hydrolyse wird jeweils eine Abspaltung von *s*-Triazinyl-Gruppen beobachtet.

In der salzsauren Hydrolyse von (**XVc**) wird nach der Abspaltung zweier *s*-Triazinyl-Gruppen und einer Umlagerung das 1,4,2-Diazaphosphol-Kation (**XVII**) in 74 %-iger Ausbeute erhalten (Gl. 6-7).



Der ionische Charakter der Verbindung (XVII)Cl wird durch Überführung in das Tetraphenylborat-Salz (XVII)BPh<sub>4</sub> experimentell belegt, wobei die Struktur von (XVII) durch intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen eindeutig bestimmt worden ist.

Im Unterschied zur alkalischen Hydrolyse von P(C<sub>5</sub>NF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (vgl. Gl. 6-2) erfolgt der nucleophile Angriff der Hydroxid-Ionen nicht am P-Atom, sondern an einem *ipso*-C-Atom eines *s*-Triazinyl-Rings. Es wird somit nicht eine Phosphinige Säure, sondern ein Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivat (XVIa), (XVIc) bzw. (XVIIIb) (Gl. 6-8) erhalten.

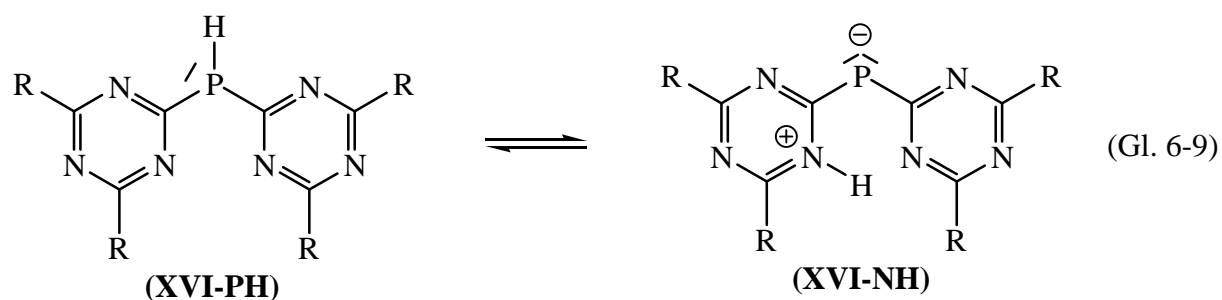


Interessanterweise weist die alkalische Hydrolyse der *s*-Triazinylphosphan-Derivate (XVa-c) (Gl. 6-8) Unterschiede auf. Zum Einen weisen die Derivate mit weniger stark elektronenziehenden Substituenten in 4,6-Position der *s*-Triazinyl-Gruppen (entsprechend den Hammett-Konstanten [62] in *meta*-Position) (XVa) und (XVc) eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse auf, wobei das Isopropyl-Derivat (XVc) am

langsamsten hydrolysiert. Zum Anderen wird bei gleichen Hydrolysebedingungen für das stärker elektronenziehende Trifluorethoxy-Derivat ausschließlich die Bildung des Phosphanids (**XVIIIb**) beobachtet. Die zunächst gebildeten Methoxy- und Isopropyl-substituierten Phosphanid-Derivate (**XVIIIa**) und (**XVIIIc**) reagieren mit Wasser weiter zu sekundären Phosphanen (**XVIa**) und (**XVIc**) unter Rückbildung von Hydroxid-Anionen.

Auf diesem Syntheseweg (Gl. 6-8) gelingt die Generierung von bisher unbekanntem sekundären Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivaten. Im Falle vom Isopropyl-Derivat (**XVIc**) wird das Produkt in analysenreiner Form erhalten.

Die sekundären Phosphan-Derivate (**XVIa**) und (**XVIc**) liegen im Festkörper in einer ungewöhnlichen (**NH**)-Konstitution vor, während in Lösung für die Derivate (**XVIb-d**) ein Gleichgewicht mit dem (**PH**)-Tautomer vorgefunden wird (Gl. 6-9).



R = OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**b**), *i*-Pr (**c**), Ph (**d**)

NMR-spektroskopische Untersuchungen von (**XVIc**) zeigen, dass dieses Gleichgewicht lösungsmittel- und temperaturabhängig ist. Die Lage des Gleichgewichts wird mit Erhöhung der Lösungsmittelpolarität zur Seite des energetisch günstigeren (**NH**)-Tautomers verschoben. Weiterhin erlaubt die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts eine experimentelle Bestimmung der Enthalpiedifferenz ( $\Delta H^0$ ) zwischen dem (**PH**)- und (**NH**)-Tautomer zu -24 kJ/mol in Toluol-Lösung. Quantenmechanische Rechnungen auf DFT-Niveau (B3PW91/6-311G(d,p)) bestätigen dieses Ergebnis und führen zu einem Enthalpieunterschied ( $\Delta H^0$ ) von -15 kJ/mol für isolierte Moleküle in der Gasphase.

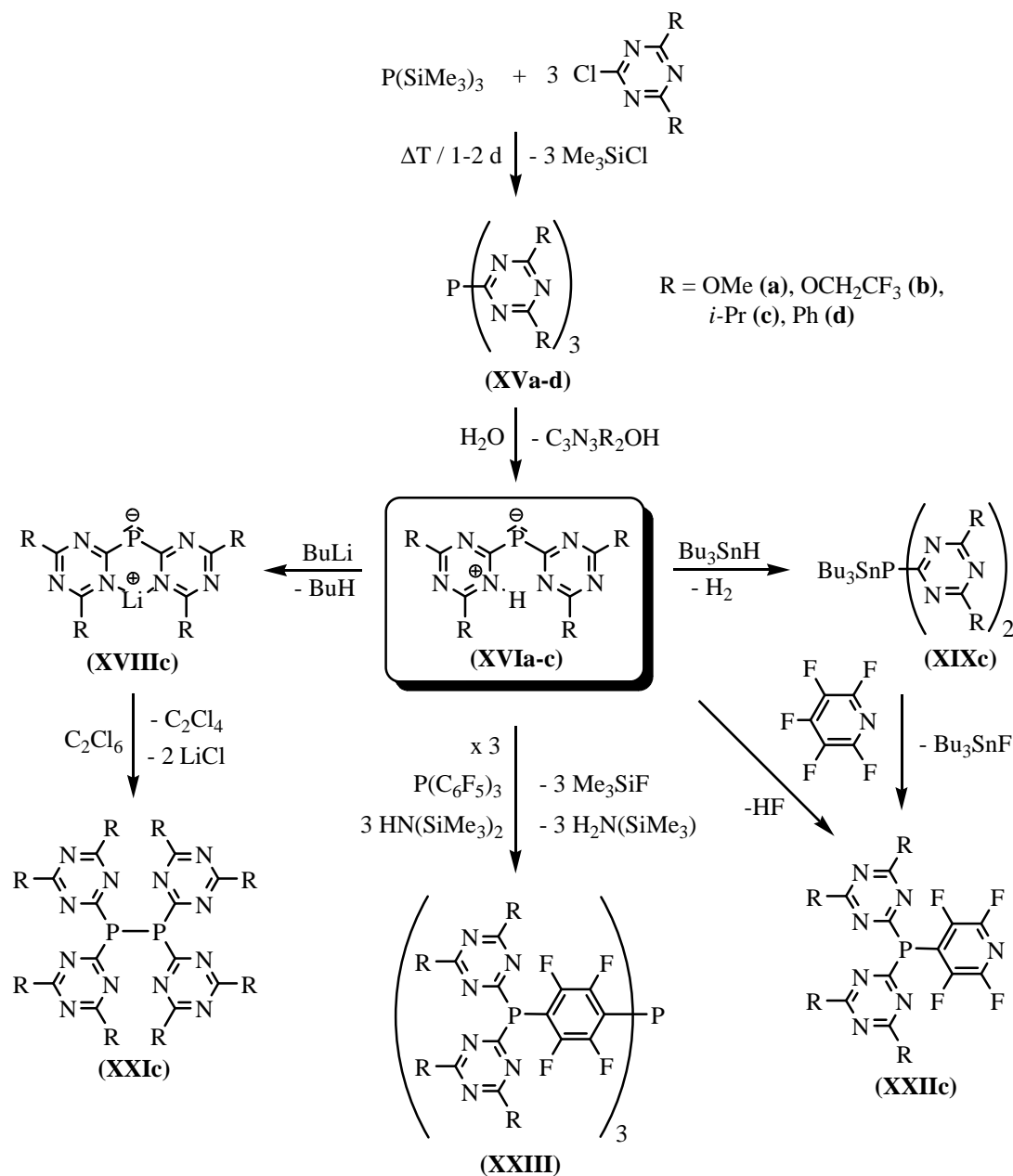
Das Tautomerengleichgewicht (Gl. 6-9) erweist sich als ein dynamischer Prozess, es bleibt zu klären, ob es sich dabei um einen intra- oder intermolekularen Austausch handelt.

Das Phosphan (**XVIc**) weist eine vielseitige Reaktivität auf (vgl. Kap. 2.2.6) und kann quantitativ in weitere funktionelle Bis(*s*-triazinyl)phosphan-Derivate R<sub>2</sub>PLi, (**XVIIIc**), und R<sub>2</sub>PSnBu<sub>3</sub> (R = C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>), (**XIXc**), überführt werden. Damit wird die Tür zu der bisher unbekanntem Klasse der Bis(*s*-triazinyl)phosphor-Verbindungen aufgestoßen. Dies wird durch



die Synthese vom Diphosphan (**XXIc**), des gemischt substituierten Tetrafluorpyridin-4-yl-Derivats (**XXIIc**) und vom Tetraphosphan (**XXIII**) untermauert (vgl. Schema 6-2).

Bemerkenswert ist, dass in allen bisher synthetisierten Bis(4,6-diisopropyl-*s*-triazin-2-yl)phosphor-Verbindungen - (**XVIc-PH**), (**XXIc**), (**XXIIc**) und (**XXIII**) - die prinzipiell zu erwartende Diastereotopie der Methylgruppen auch experimentell (NMR-spektroskopisch) wiedergefunden wird.



Schema 6-2: Durchgeführte Synthesen ausgehend von Tris(trimethylsilyl)phosphan.

Durch die Darstellung des gemischt substituierten tertiären Phosphans (**XXIIc**) und anschließende alkalische Hydrolyse konnten NMR-spektroskopische Hinweise für die Bildung einer Bis(*s*-triazinyl)phosphinigen Säure, R<sub>2</sub>POH, erbracht werden.

Die in der Einleitung (Kap. 1) formulierten Überlegungen zur Absenkung der Grenzorbitale durch die Verwendung stark elektronenziehender Substituenten, was zu n-leitenden Materialien führen könnte, sind nun durch die präparative Darstellung des Tetraphosphans (**XXIII**) überprüfbar. Die mögliche Eignung dieser Verbindung als elektronenleitendes Material ist Gegenstand aktueller Arbeiten.

Auch wenn einige Aspekte zum Einfluss elektronenziehender Substituenten, wie Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. *s*-Triazinyl-Gruppen, auf die Chemie des Phosphors untersucht und etliche Verbindungen synthetisiert werden konnten, bleibt als zukünftige Herausforderung die Synthese von Bis(*s*-triazinyl)halogenphosphanen und der Bis(*s*-triazinyl)phosphinigen Säure sowie die Untersuchung der Koordinationseigenschaften von Tetrafluorpyridin-4-yl- bzw. *s*-Triazinyl-Phosphor-Verbindungen.

## Literaturverzeichnis

---

- [1] S.G. Bratch, *J. Chem. Educ.*, 65 (1988) 223.
- [2] J.E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3284.
- [3] J. Apel, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 453 (1979) 53.
- [4] S. Elbel, H.T. Dieck, *J. Fluorine Chem.*, 19 (1982) 349.
- [5] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus; An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses*, Fünfte Auflage, 1995, Elsevier Science B. V., Amsterdam, Holland, S. 336 ff.
- [6] J. Chatt, B.T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* (1968) 2745.
- [7] M. Stankevič, G. Andrijewski, K.M. Pietrusiewicz, *Synlett*, 2 (2004) 311.
- [8] J.E. Griffith, A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1507.
- [9] B. Hoge, P. Garcia, H. Willner, H. Oberhammer, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 3567.
- [10] D.D. Magnelli, G. Tesi, J.U. Lowe, W.E. McQuiston, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 457.
- [11] B. Hoge, S. Neufeind, S. Hettel, W. Wiebe, C. Thösen, *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005) 2382.
- [12] B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, P. Panne, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.*, 125 (2004) 831.
- [13] A. Kolomeitsev, M. Görg, U. Dieckbreder, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, 109, 1-4 (1996) 597.
- [14] K.B. Dillon, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 1441.
- [15] L. Manojlovic-Muir, D. Millington, K.W. Muir, D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 999.
- [16] C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- [17] B. Hoge, C. Thösen, I. Pantenburg, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 9019.
- [18] E.P. Kündig, C. Dupré, B. Bourdin, A. Cunningham, D. Pons, *Helv. Chim. Acta*, 77 (1994) 421.
- [19] B. Hoge, P. Panne, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 9025.
- [20] B. Hoge, S. Hettel, N. Rehm, K. Meerholz, persönliche Mitteilung.
- [21] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 8138.
- [22] S.A. van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2160.
- [23] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 423 (1976) 243.

- 
- [24] S.E. Tunney, J.K. Stille, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 748.
- [25] Yu.A. Veits, N.B. Karlstedt, A.V. Chuchuryukin, I.P. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.*, 36 (2000) 750.
- [26] R.E. Banks, J.E. Burgess, W.M. Cheng, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1965) 575.
- [27] R.D. Chambers, J. Hutchinson, W.K.R. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5040.
- [28] L.N. Markovskii, G.G. Furin, Yu.G. Shermolovich, G.G. Yakobson, *Zh. Obshch. Khim.*, 49 (1979) 531.
- [29] W. Boenigk, G. Hägele, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2418.
- [30] L.N. Markovskii, G.G. Furin, Yu.G. Shermolovich, G.G. Yakobson, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 4 (1981) 867.
- [31] N.N. Demik, M.M. Kabachnik, Z.S. Novikova, I.P. Beletskaya, *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 10 (1992) 2432.
- [32] L.I. Goryunov, J. Grobe, V.D. Shteingarts, B. Krebs, A. Lindemann, E.-U. Würthwein, C. Mück-Lichtenfeld, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000) 4612.
- [33] W. Tyrra, S. Aboukacem, B. Hoge, W. Wiebe, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.*, 127 (2006) 213.
- [34] A. Karipides, C. Miller Cosio, *Acta Cryst. C*45 (1989) 1743.
- [35] L. Ackermann, *Synthesis*, 10 (2006) 1557.
- [36] H.R. Hanna, J.M. Miller, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1011.
- [37] S. Hettel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [38] A.O. Miller, V.I. Krasnov, D. Peters, V.E. Platonov, R. Mietchen, *Tetrahedron Lett.*, 41 (2000) 3817.
- [39] R.D. Chambers, F.G. Drakesmith, J. Hutchinson, W.K.R. Musgrave, *Tetrahedron Lett.*, 8 (1967) 1705.
- [40] X. Wu, J. Wu, Y. Liu, A.K.-Y. Jen, *Chem. Commun.*, (1999) 2391.
- [41] A. Abo-Amer, N.Yu. Adonin, V.V. Bardin, P. Fritzen, H.-J. Frohn, C. Steinberg, *J. Fluorine Chem.*, 125 (2004) 1771.
- [42] M.I. Kabachnik, T.A. Mastrjukova, A.E. Shipov, *Zh. Obshch. Khim.*, 33 (1963) 320.
- [43] V.P. Evdakov, K.A. Bilevich, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 365.
- [44] V.P. Evdakov, E.K. Shlenkova, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 739.
- [45] L.K. Peterson, A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2587.
- [46] W. Dabkowski, J. Michalski, W. Qing, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 565.
- [47] E. Lindner, J.C. Wuhrmann, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2272.

- 
- [48] P. Sartori, M. Thomzik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 394 (1972) 157.
- [49] J.A. Miller, D. Stewart, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (1977) 1898.
- [50] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, 1978.
- [51] B. Hoge, persönliche Mitteilung.
- [52] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3-te Auflage, Weinheim, New York, NY: VCH, 1987, S. 351.
- [53] S.C. Nyburg, C.H. Faerman, *Acta Cryst. B* 44 (1985) 274.
- [54] B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, I. Pantenburg, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 3623.
- [55] E. Schaumann, in *Houben-Weyl*, Vol. E9 c, Thieme Stuttgart, New York, 1998, S. 667.
- [56] D.C. Morrison, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 444.
- [57] W. Hewertson, R.A. Shaw, B.C. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3267.
- [58] W. Hewertson, R.A. Shaw, B.C. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1670.
- [59] H. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5658.
- [60] W. Hewertson, R.A. Shaw, B.C. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1020.
- [61] J. McMurrin, J. Kouvetakis, D.C. Nesting, J.L. Hubbard, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 590.
- [62] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 165.
- [63] J.R. Dudley, J.T. Thurston, F.C. Schaefer, D. Holm-Hansen, C.J. Hull, P. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2484.
- [64] R. Hirt, H. Nidecker, R. Berchtold, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 1365.
- [65] F. Uhlig, R. Hummeltenberg, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) C9.
- [66] M. Kurabayashi, C. Grundmann, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51 (1978) 1484.
- [67] B.A. Korolev, M.A. Mal'tseva, *Zh. Org. Khim.*, 11 (1975) 2613.
- [68] A. Albert, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 913.
- [69] W.W. Simons, *The Sadtler Handbook of Infrared Spectra*, Sadtler Research Laboratories Inc., 1978.
- [70] G. Becker, H.P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 430 (1977) 77.
- [71] G. Becker, M. Rössler, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 495 (1982) 73.
- [72] T. Stey, J. Henn, D. Stalke, *Chem. Commun.*, (2007) 413.
- [73] T. Stey, M. Pfeiffer, J. Henn, S.K. Pandey, D. Stalke, *Chem., Eur. J.*, 13 (2007) 3636.
- [74] B. Hoge, unveröffentlichte Ergebnisse.

- 
- [75] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.*, 115 (2003) 1244.
- [76] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1993, S. 23 ff.
- [77] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2002, S. 5 ff.
- [78] A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 444.
- [79] A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625 (1999) 954.
- [80] A.O. Miller, G.G. Furin, *J. Fluorine Chem.*, 75 (1995) 169.
- [81] G. Becker, W. Hölderich, *Chem.Ber.*, 108 (1975) 2484.
- [82] L.A. Wall, R.E. Donadio, W.J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4846.
- [83] A.B. Burg, J. Slota, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1107.