

DIE STRUKTURABHÄNGIGKEIT DER FESTKÖRPERFLUORESZENZ BEI PHOSPHANYLANTHRACENEN

Dissertation zur Erlangung des
mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Gerald Harald Schwab
aus Würzburg

Göttingen 2008

Eingereicht am: 19.03.2008

Referent: Prof. Dr. D. Stalke

Co-Referent: Prof. Dr. H. W. Roesky

Datum der mündlichen Prüfung: 30.04.2008

Prüfer Anorganische Chemie: Prof. Dr. D. Stalke

Prüfer Organische Chemie: Prof. Dr. Dr. h. c. L. F. Tietze

Prüfer Kristallographie: Prof. Dr. W. Kuhs

Erweiterte Prüfungskommission: Prof. Dr. L. Ackermann

Prof. Dr. U. Klingebiel

"Nur wer weiß wo er herkommt, der weiß auch wo er war."

Erwin Pelzig

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2004 bis März 2008 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dietmar Stalke an den Instituten für Anorganische Chemie der Universitäten Würzburg und Göttingen angefertigt.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Dietmar Stalke für die interessante Themenstellung mit allen mir gewährten wissenschaftlichen Freiheiten und die Möglichkeit, meine Promotion im niedersächsischen Ausland anzufertigen.

Ein ganz besonderer Dank geht an Herrn Dr. Dirk Leußer für die vielen Einführungsstunden in die Kristallographie, für zahlreiche Geschichten aus 1001 Urlaub und dafür, dass er aus einem Sportmuffel einen begeisterten Läufer gemacht hat.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. Daniel Stern für ein erfolgreiches F-Praktikum und die nachfolgende glückliche Anthracen-Zusammenarbeit. Ein großer Dank auch für die zahlreichen Spätschichten zum Messen von NMRs!

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Stephan Deuerlein bedanken, der auf alle Computer- und Laborfragen eine passende Antwort wusste oder besorgen konnte. Außerdem danke ich Herrn Daniel Kratzert für die nahtlose Übernahme von Stephans Admin-Amt und der Computerfragen-Hotline.

Ein großes Dankeschön geht an meine Mit-Heimatvertriebenen: Herrn Dipl.-Chem. Holger Ott für kompetente Hilfe am Refraktometer und außeruniversitäre Entspannung sowie Frau Ulrike Flierler für zahlreiche halb viers auf der richtigen Seite.

Bei Herrn Dipl.-Chem. Andreas Oechsner sowie Herrn Dipl.-Chem. Thomas Schulz und Frau Dipl.-Chem. Ina Objartel möchte ich mich für die stets angenehme und entspannte Laboratmosphäre bedanken.

Ich danke Herrn Dipl.-Chem. Christian Kling für aufmunternde "Moin"s und "Loift"s sowie für den Shuttle-Service zum Zug. Der gleiche Dank gilt Frau Dipl.-Chem. Margret Meinholz für ein sehr ertragreiches F-Praktikum und dafür, dass sie sich zum AK Stalke bekehren ließ.

Meinen weiteren Abteilungs-Praktikanten vom AC-Fortgeschrittenen-Praktikum möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit danken.

Unseren beiden Füchsen Nils Finkelmeier und Markus Granitzka danke ich dafür, dass ich die Anthracenbiester bzw. das LöMi-Amt in gute Hände weitergeben kann.

Bei unserem wandelnden Gmelin Herrn Dr. Michael "Guschdl" Witt bedanke ich mich für hilfreiche Ratschläge im Laboralltag. Außerdem danke ich ihm sowie Daniel* und Frau Dipl.-Chem. Katrin Gruß für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Maj. d. R. Hans-Georg Schmidt für Service-Montagen und IPDS-Messungen während den obligatorischen Bruker-Stillstandzeiten und bei Herrn Martin Schlote für die lückenlose Versorgung mit Chemikalien sowie bei beiden für wertvolle Urlaubstipps im und um den Harz.

Dem gesamten Werkstatt-Team unter Leitung von Herrn Hans-Joachim Heymel danke ich für diverse Reparaturen und Neubauten sowie für das Organisieren unvergesslicher Wandertage. Des Weiteren bedanke ich mich bei den Glasbläsern Herrn Berthold Fertig und Herrn Hans-Joachim Schlette für das Flickern und Umbauen von Glasgeräten sowie für die Diskussionen über die aktuelle Lage.

Ich danke Herrn Dr. Rüdiger Bertermann, Herrn Wolfgang Zolke und Herrn Dr. Michael John für die Messung der NMR-Spektren. Der gleiche Dank gilt auch den Damen und Herren aus den Analytik-Abteilungen sowie den Hausmeistern und Sekretärinnen. Allen voran danke ich Frau Heike Tappe dafür, dass sie mir in den letzten Monaten eine Oase des Asyls geboten hat.

Ein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Dipl.-Chem. Marco Kellert für unsere wunderbare Freundschaft und dafür, dass er unser gemeinsames Studium durch Kaffee und Späßchen sehr viel erträglicher gemacht hat.

Meiner Freundin Katrin danke ich dafür, dass ich mich immer auf sie verlassen kann und dass unsere Auslandsaufenthalte unserer Liebe kein bisschen geschadet haben. Und schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die immer für mich da sind und ohne deren Unterstützung es nie zu dieser Arbeit gekommen wäre.

INHALTSVERZEICHNIS

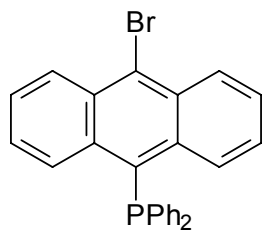
1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	9-BROM-10-PHOSPHANYLANTHRACENE.....	13
2.1	Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (1)	13
2.2	Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (2).....	15
2.3	Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (3)	17
2.4	Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (4)	19
2.5	Synthese, Tieftemperatur-Verhalten und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (5).....	21
2.6	Synthese von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})^i\text{Pr}_2$ (6).....	25
2.7	Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})^i\text{Pr}_2$ (7)	25
2.8	Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})^i\text{Pr}_2$ (8)	27
3	SYMMETRISCH SUBSTITUIERTE 9,10-DIPHOSPHANYLANTHRACENE....	29
3.1	Wirt/Gast-Komplexe von $(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$	29
3.2	Synthese, Tieftemperatur-Verhalten und Struktur von $(^i\text{Pr}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (13)...	38
3.3	Synthese und Struktur von $(^i\text{Pr}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (14).....	42
4	ASYMMETRISCH SUBSTITUIERTE 9,10-DIPHOSPHANYLANTHRACENE .	45
4.1	Synthese und Struktur von $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (15)	45
4.2	Synthese und Struktur von $[2 \text{ C}_7\text{H}_8 @ \{\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$ (16).....	47
4.3	Synthese und Struktur von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (17)	49
4.4	Synthesen und Strukturen der Oxidationsprodukte $\text{Ph}_2(\text{E})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{E})^i\text{Pr}_2$, E = O (18), S (19) und Se (20).....	51
4.5	Synthese und Struktur von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PCy}_2$ (21).....	54
4.6	Synthese und Struktur von $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Cy}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8]$ (22)	55

5	STICKSTOFF-FUNKTIONALISIERTE PHOSPHANYLANTHRACENE.....	58
5.1	Synthese und Struktur von $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{NH}_2$ (24) und $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\{\text{HNLi}(\text{thf})_3\}]$ (23)	58
5.2	Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (25)	61
5.3	Synthese und Struktur von $\text{Py}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (28)	63
6	UNERWARTETE REAKTIONEN.....	66
6.1	$[\text{S}\{(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ (29)	66
6.2	$\{(\text{thf})_4\text{NaS}\}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (30)	68
6.3	$\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ (31)	69
6.4	$[\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})\text{P}(\text{OH})\text{Ph}_2]^+[\text{HSO}_4]^-$ (32)	71
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	74
7.1	9-Brom-10-phosphanylanthracene.....	74
7.2	Wirt/Gast-Komplexe von $(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$	75
7.3	Asymmetrische 9,10-Diphosphanylanthracene	77
7.4	Stickstoff-funktionalisierte Phosphanylanthracene	78
7.5	Substituentenhängigkeit der Struktur des Anthracengerüstes.....	79
8	EXPERIMENTELLER TEIL	83
8.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Analytische Methoden	83
8.2	Synthesen und Charakterisierungen	84
9	KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL.....	106
9.1	Kristallapplikation und Datensammlung	106
9.2	Strukturlösung und Verfeinerung.....	108
9.3	Verfeinerung der Verbindungen 2 - 5, 7 - 8, 10 - 25, 28 - 32	110
9.4	Kristallographische Servicemessungen.....	137
10	LITERATURVERZEICHNIS.....	164

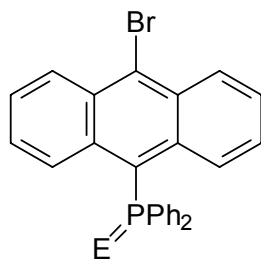
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

a	Jahr(e)	GoF	goodness of fit
Abb.	Abbildung	h	Stunde(n)
Abs. korr.	Absorptionskorrektur	i. Vak.	im Vakuum
ADP	anisotropic displacement parameter	M	molar
An	Anthryl / 9,10-Anthracendiyl	Me	Methyl
Ar	Aromat(isch)	min	Minute(n)
ber.	berechnet	MS	Massenspektrometrie
bipy	4,4'-Bipyridyl	Naph	Naphthalin / Naphthyl
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl	n. b.	nicht bestimmt
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
CCD	charge coupled device	NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre	OTf ⁻	Triflat (CF ₃ SO ₃ ⁻)
COSY	correlated spectroscopy	PAnP	9,10-Bis(diphenylphosphanyl)-anthracen
Cp	Cyclopentadienyl	Ph	Phenyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	Pic	Picolyl
Cy	Cyclohexyl	ppm	parts per million
d	Tag(e)	ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
dest.	destilliert	Py	2-Pyridyl
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	RT	Raumtemperatur
dppm	Bis(diphenylphosphanyl)methan	SPAnPS	9,10-Bis(diphenylthiophosphoryl)-anthracen
El	Elektronenstoßionisation	Tab.	Tabelle
Et	Ethyl	THF / thf	Tetrahydrofuran
ex	Anregung ("excitation")	Tripp	2,4,6-Triisopropylphenyl
F_{calc}	berechneter Strukturfaktor	UV	ultraviolett
F_{obs}	beobachteter Strukturfaktor	w	Wichtungsfaktor
g	gasförmig		
gef.	gefunden		
Gl.	Gleichung		

IN DIESER ARBEIT DARGESTELLTE VERBINDUNGEN:

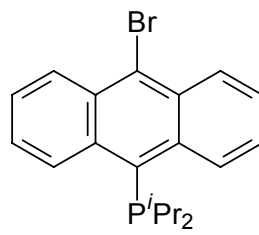


1

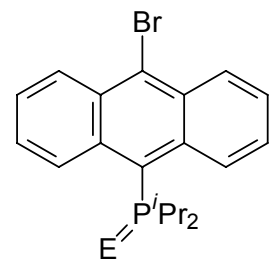


2 / 3 / 4

(E = O / S / Se)

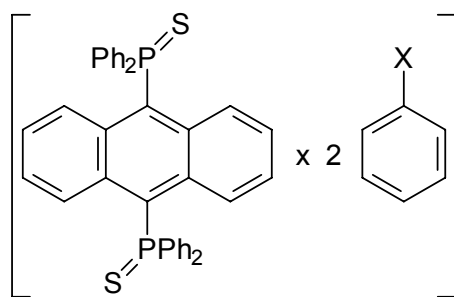


5



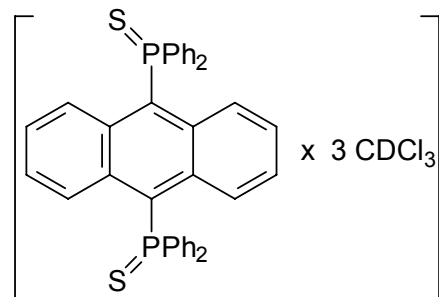
6 / 7 / 8

(E = O / S / Se)

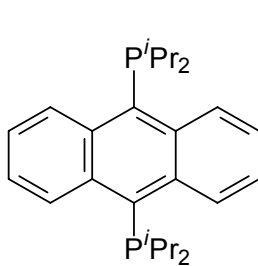


9 / 10 / 11

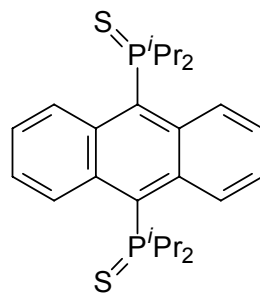
(X = Me / H / C≡CH)



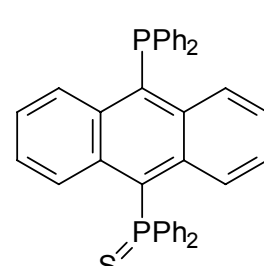
12



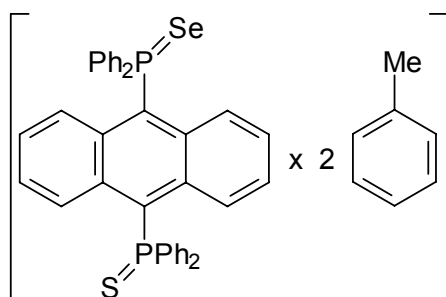
13



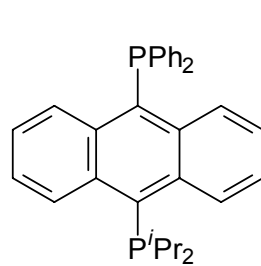
14



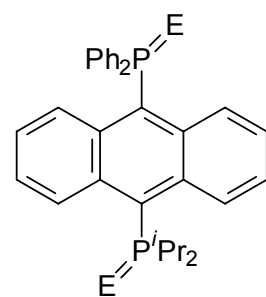
15



16

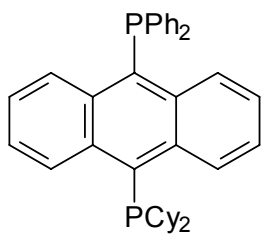


17

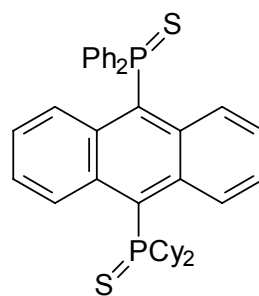


18 / 19 / 20

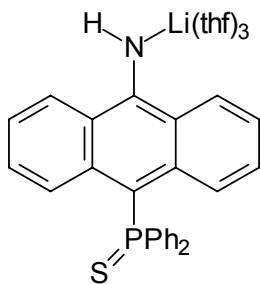
(E = O / S / Se)



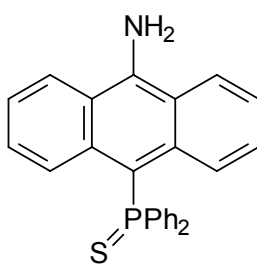
21



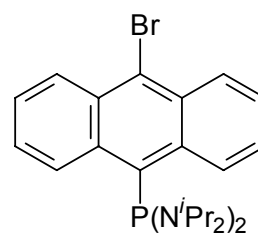
22



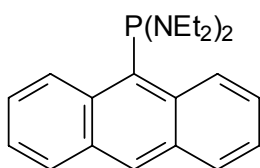
23



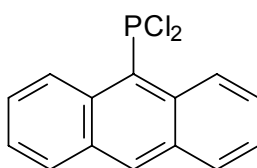
24



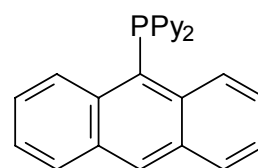
25



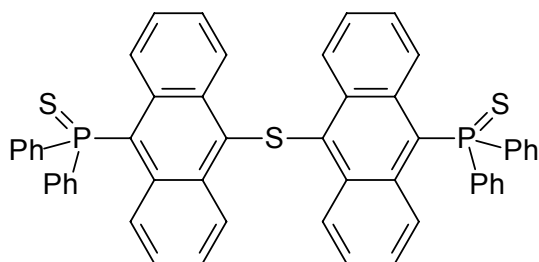
26



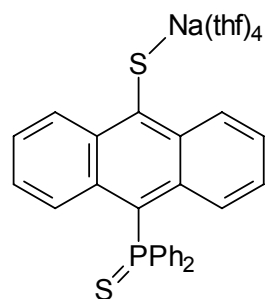
27



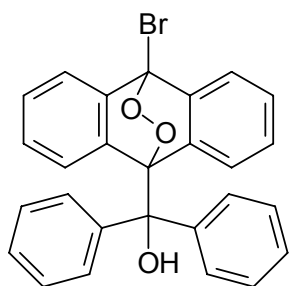
28



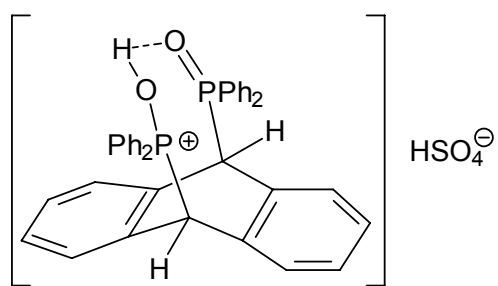
29



30



31



32

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Entdeckung und Verwendung des Phosphors

Im 17. Jahrhundert stieß der Hamburger Alchimist *Hennig Brand* auf der Suche nach dem Stein der Weisen auf eine Versuchsvorschrift, nach der angeblich Silber in Gold verwandelt werden konnte.^[1] Als er zu diesem Zwecke Urin faulen ließ, bis zur Trockene eindampfte und den Rückstand unter Luftabschluss glühte, erhielt er ein "im Dunkeln leuchtendes Produkt" (Abb. 1-1).

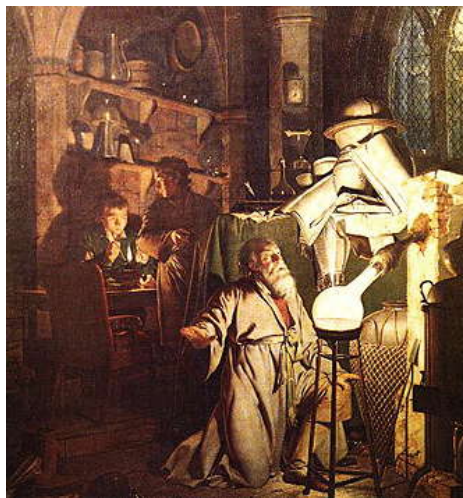


Abb. 1-1: Entdeckung des Phosphors durch *Hennig Brand* (Öl auf Leinwand, Joseph Wright, 1771).

Brand nannte den von ihm entdeckten Stoff "kaltes Feuer" oder "mein Feuer" und verwendete in seinen nachfolgenden Briefen dafür häufig das Zeichen Δ , das in der alchemistischen Literatur für das Element Feuer üblich war. 1676 wurde die *Brand'sche* Erfindung von *Elsholz*^[2] erstmalig als Phosphor bezeichnet (griech.: φωσφόρος "Lichtträger"), ein Ausdruck, der zur damaligen Zeit bereits für verschiedenartigste Leuchtstoffe wie etwa den Bologneser Leuchtstein (BaS) gebräuchlich war. Die von *Brand* beschriebene Methode, bei der das im Harn enthaltene Phosphorsalz $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ beim Glühen von dem durch Verkohlungs organischer Substanzen entstandenem Kohlenstoff zu weißem P_4 reduziert wurde, blieb für lange Zeit der einzige Darstellungsweg für Phosphor. 1867 gelang es schließlich *Aubertin* und *Boblique* das Element durch Erhitzen von Phosphatmineralien mit Sand und Koks im Ofen zu erzeugen.^[3] Dieses Verfahren wird auch heute noch unter Verwendung von elektrischen Lichtbogenöfen zur großindustriellen Reduktion von Apatiten $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ zu weißem Phosphor angewendet, welcher anschließend noch durch Destillation gereinigt und in Stangenform

gegossen wird. Mehr als 90 % des erzeugten elementaren Phosphors werden zu Phosphorpentaoxid verbrannt, das als Ausgangsmaterial für die Phosphorsäureherstellung sowie für die Darstellung verschiedener Phosphate verwendet wird. Der weitaus kleinere Teil findet in der Produktion von Phosphorchloriden und phosphororganischen Verbindungen sowie in der Zündholzfabrikation Verwendung.^[4-6]

Entdeckung und Verwendung des Anthracens

Im Jahr 1832 isolierten *Dumas* und *Laurent* aus Steinkohleteer durch Destillation einen bis dahin unbekanntes Kohlenwasserstoff und bezeichneten diesen zunächst als "Paranaphthalin", da sie ihn für isomer mit Naphthalin hielten.^[7,8] Nach weiteren Untersuchungen sah sich *Laurent* fünf Jahre später gezwungen, den Namen in "Anthracen" (griech.: anthrax "Kohle") zu ändern.^[9,10]

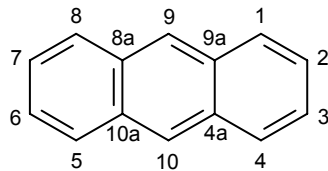


Abb. 1-2: Nummerierung des Anthracenkohlenstoffgerüsts.

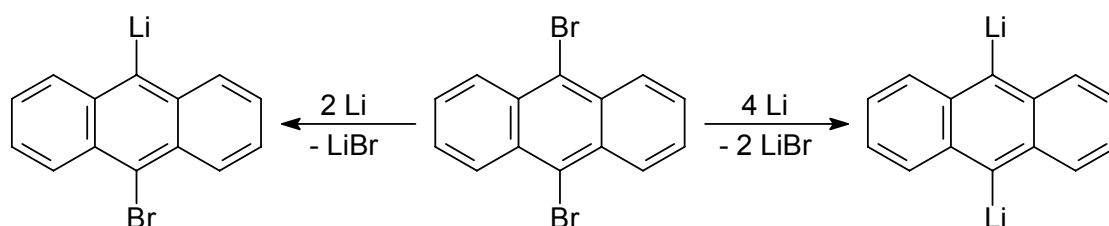
1840 stellte *Laurent* durch Umsetzungen von Anthracen mit Salpetersäure einige Derivate wie beispielsweise Anthrachinon dar,^[11] dennoch geriet die Entdeckung zunächst wieder in Vergessenheit. In den 1860er Jahren wurde die gleiche Substanz von *Fritzsche* erneut entdeckt und als eine Mischung zweier neuer Kohlenwasserstoffe beschrieben, die er als "Photen" und "Phosen" bezeichnete.^[12-14] Mit diesen Namen wollte er deren "Verhalten gegen das Licht" andeuten und bereits 1892 konnte *Linebarger* das Dimer von Anthracen als das Belichtungsprodukt identifizieren.^[15] Die ausführlichsten Untersuchungen des neuen Kohlenwasserstoffes im 19. Jahrhundert gehen auf *Anderson* zurück, der sich unter anderem mit der Nitrierung, Bromierung und Chlorierung des Aromaten beschäftigte.^[16] Die erste chemische Anthracensynthese wurde 1866 von *Limpricht* beschrieben, wobei Benzylchlorid und Wasser für acht Stunden auf 190 °C erhitzt wurden.^[17] 1871 veröffentlichten *Graebe* und *Liebermann* einen Artikel über Anthracenderivate, in dem sie unter anderem die Darstellung von Anthracen aus dem Farbstoff Alizarin und Zinkstaub beschrieben.^[18] *Anschütz* und *Eltzbacher* stellten 1883 "eine neue Synthese des Anthracens" vor, bei der Benzol unter AlCl_3 -Katalyse mit Tetrabrommethan umgesetzt wurde.^[19]

Heute wird Anthracen industriell aus Steinkohleteer gewonnen und fast ausschließlich zu Anthrachinon weiterverarbeitet, das zur Synthese von Wasserstoffperoxid ("Anthrachinonverfahren" der BASF) sowie als Edukt zur Synthese von Farbstoffen wie z. B. Alizarinrot verwendet wird. Eine weitere Verwendung findet Anthracen bei der Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Gerbstoffen.^[20,21]

Mittlerweile wurde eine große Zahl an Anthracenderivaten synthetisiert und die Effekte unterschiedlicher Substituenten, vor allem Halogen-, Alkyl-, Aryl-, Cyano-, Oxy- und Silylgruppen, untersucht.^[22] Dabei zeigte sich, dass vor allem Substituenten in den Positionen 9 und 10 den größten sterischen, elektronischen und elektrostatischen Einfluss haben.^[23]

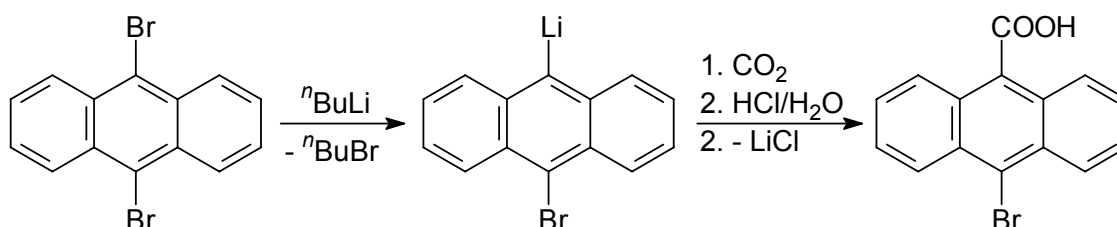
Phosphanylanthracene

Bereits 1948 untersuchte *Mikhailov* Reaktionen zur Metallierung von Bromanthracenen.^[24] Dabei zeigte sich, dass die Lithiierung von 9,10-Dibromanthracen mit elementarem Lithium je nach eingesetztem Stoffmengenverhältnis zum Austausch eines oder beider Bromatome durch Li führt (Gl. 1-1).



Gl. 1-1: Lithiierungsreaktionen von 9,10-Dibromanthracen nach *Mikhailov*.^[24]

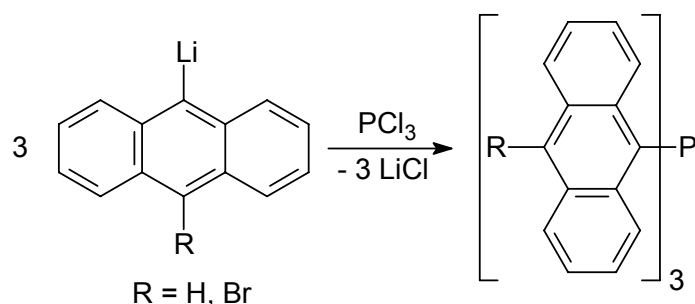
Die so erhaltenen lithiierten Anthracene wurden anschließend mit Trockeneis umgesetzt und so die entsprechenden Anthrylcarbonsäuren erhalten. Es stellte sich heraus, dass die Verwendung von *n*-Butyllithium als Lithiierungsreagenz zu besseren Selektivitäten und höheren Ausbeuten führte (Gl. 1-2).



Gl. 1-2: Mono-Lithiierung von 9,10-Dibromanthracen und anschließende Umsetzung mit CO₂.

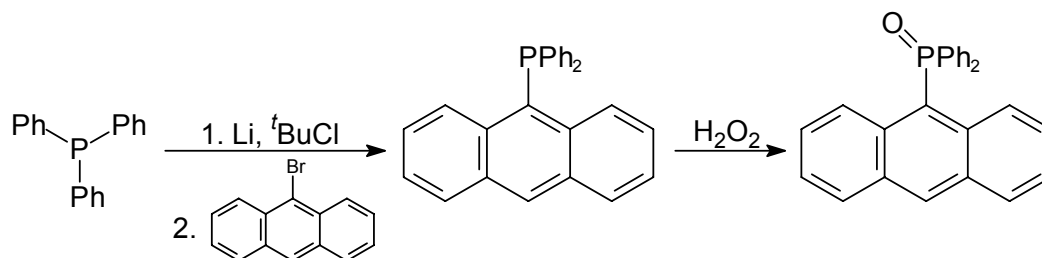
Die ersten Anthracenderivate mit Phosphorsubstituenten in Position 9 wurden 1950 von *Mikhailov* und *Kucherova* beschrieben.^[25,26] Dabei wurden 9-Lithiumanthracenide

mit Trichlorphosphan umgesetzt und unter Lithiumchlorid-Eliminierung die entsprechenden Tris(anthryl)phosphane erhalten (Gl. 1-3).



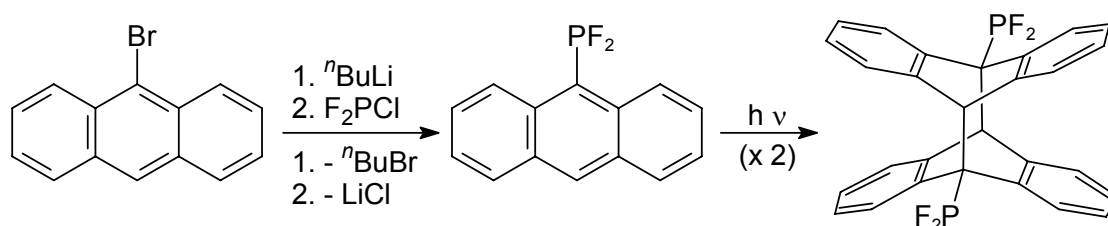
Gl. 1-3: Darstellung der ersten Phosphanylanthracene.^[25]

Auf der Suche nach einem Chemosensor für Hydroperoxide synthetisierte die Arbeitsgruppe *Akasaka* im Jahr 1987 aus Triphenylphosphan, *tert*-Butyllithium und 9-Bromanthracen das entsprechende 9-Phosphanylanthracenderivat in einer Ausbeute von 9 % (Gl. 1-4).^[27] Während das Anthrylphosphan keinerlei Fluoreszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht zeigte, führte die Oxidation durch Wasserstoffperoxid zum Auftreten von blauer Lumineszenz in Lösung.



Gl. 1-4: Synthese von 9-Diphenylphosphorylanthracen nach *Akasaka et al.*^[27]

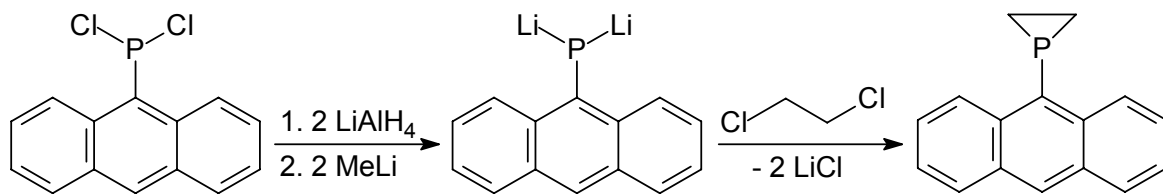
Ab 1989 beschäftigte sich die Arbeitsgruppe *Schmutzler* mit phosphanylsubstituierten Naphthalin- und Anthracenderivaten. So wurde beispielsweise 9-Difluorphosphanylanthracen synthetisiert (Gl. 1-5), ein Organodifluorphosphan, das stabil gegenüber Redox-Disproportionierung ist und durch Sublimation bei 160 °C (10^{-3} Torr) gereinigt werden konnte. Durch photochemische Anregung wurde anschließend das entsprechende Kopf-Schwanz-Dimer erhalten.^[28]



Gl. 1-5: Darstellung von 9-Difluorphosphanylanthracen mit anschließender Dimerisierung.^[28]

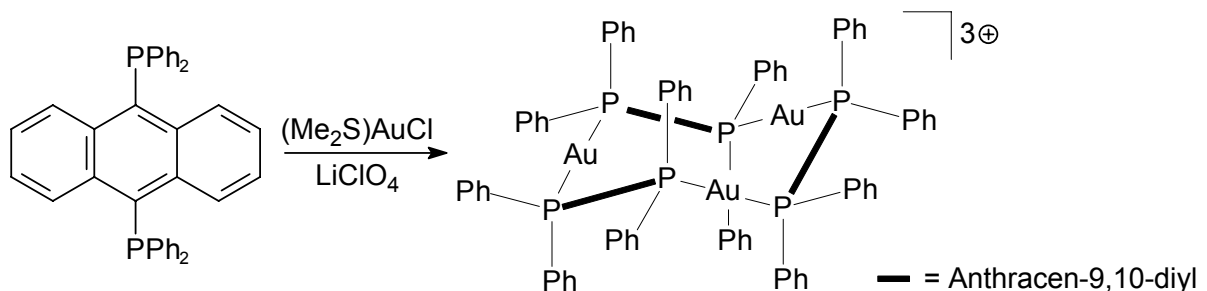
Analog stellten *Schmutzler et al.* kurze Zeit später das bereits von *Akasaka* beschriebene 9-Diphenylphosphanyl-anthracen aus Lithiumanthracenid und Chlordiphenylphosphan dar und steigerten die Ausbeute der Synthese damit auf 71 %. Durch Bestrahlung der Verbindung in Gegenwart von $(\eta^2\text{-1-Cycloocten})\text{penta-carbonylwolfram}$ wurde der entsprechende $(\text{OC})_5\text{W}$ -Komplex erhalten und strukturell charakterisiert.^[29] In den folgenden Jahren wurden von der Arbeitsgruppe *Schmutzler* noch zahlreiche weitere mono-, bis- und trisanthrylsubstituierte Phosphane sowie entsprechende Naphthalinderivate synthetisiert.^[30-35]

Kubiak et al. gelang 1999 die Synthese von 1-(9-Anthryl)phosphiran durch Umsetzung eines dilithiierten Phosphanyl-anthracens mit 1,2-Dichlorethan (Gl. 1-6). Durch Reaktion des Phosphirans mit $(\eta^2\text{-1,5-Dicyclooctadien})\text{dichloroplatin}$ wurde außerdem ein quadratisch-planarer Pt(II)-Komplex erhalten, in dem das Metall *cis*-ständig von zwei Phosphiranliganden koordiniert ist, die eine koplanare Anordnung der Anthracengerüste mit einem Abstand von 340 pm aufweisen.^[36,37]



Gl. 1-6: Synthese von 1-(9-Anthryl)phosphiran nach *Kubiak*.^[36]

2001 berichteten *Yip und Prabhavathy* über die Synthese von 9,10-Bis(diphenylphosphanyl)anthracen (PAnP), das durch die Umsetzung von 9,10-Dibromanthracen mit jeweils zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ und $\text{Ph}_2\text{P}\text{Cl}$ erhalten wurde. Bei der Reaktion von PAnP mit $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ wurde ein dreikerniger Gold(I)-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Au}_3(\text{PAnP})_3][\text{ClO}_4]_3$ isoliert (Gl. 1-7) und durch NMR- und Röntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert.^[38]



Gl. 1-7: Umsetzung von PAnP und $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ zu einem Gold(I)-Komplex.^[38]

Demnach liegt das Kation als ein Heterozyklus vor, der aus drei Au(I)-Ionen und drei verbrückenden PAnP-Liganden mit nahezu linearen P–Au–P-Anordnungen besteht. Das Molekül liegt in einer cyclohexanartigen Sesselkonformation vor und im ^1H -NMR-Spektrum werden bei 228 K zwei unterschiedliche Signalsätze für die axial und äquatorial angeordneten Phenylgruppen beobachtet.

In den folgenden Jahren wurden noch zwei weitere Gold- und Rutheniumkomplexe von PAnP untersucht.^[39,40] Darauf basierend synthetisierten *Yip et al.* 2004 den bipyridylverbrückten Komplex $[\text{Au}_4(\mu\text{-PAnP})_2(\mu\text{-bipy})_2]^{4+}$ (Abb. 1-3), der eine rechteckige Molekülstruktur aufweist. Ferner wurde eine ganze Reihe von Einschluss-Verbindungen dieses Moleküls mit aromatischen Gästen wie Naphthalin, Phenanthren und unterschiedlich substituierten Anthracenen erhalten. Die Wirt/Gast-Komplexe zeichnen sich dadurch aus, dass die Gastmoleküle zwischen den beiden parallel angeordneten Bipyridyl-Liganden eingelagert werden und dass die Fluoreszenzeigenschaften der Verbindung in Lösung durch die Komplexbildung beeinflusst werden.^[41]

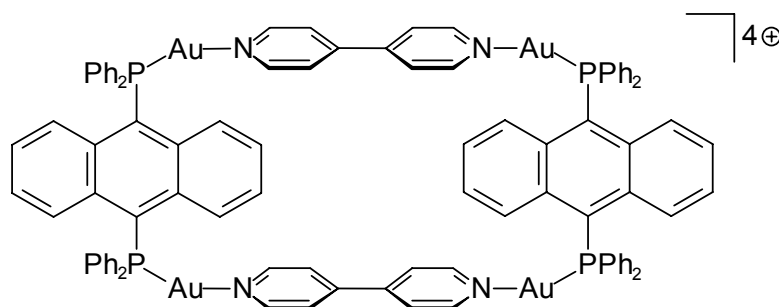


Abb. 1-3: $[\text{Au}_4(\mu\text{-PAnP})_2(\mu\text{-bipy})_2]^{4+}$ nach *Yip et al.*^[41]

2006 und 2007 berichteten *Yip et al.* von weiteren Silber(I)- und Platin(II)-Komplexen mit dem PAnP-Liganden, die eine große strukturelle Vielfalt zeigen. So konnten durch Umsetzungen von PAnP mit AgX -Salzen ($\text{X} = \text{OTf}^-$, ClO_4^- , PF_6^- und BF_4^-) sowohl polymere als auch bi-, tri- und tetranukleare Metallacyklen erhalten werden, die aus Gleichgewichten der verschiedenen Komplexe in Lösung hervorgehen.^[42] Durch Metallierung von PAnP mit zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{dppm})(\text{OTf})_2]$ wurde ein Gemisch aus den *anti*- und *syn*-Isomeren erhalten (Metallierung in den Positionen 1, 5 bzw. 1, 4), die durch fraktionierte Kristallisation getrennt und röntgenkristallographisch untersucht werden konnten.^[43]

Weniger etabliert als die Chemie der 9-Phosphanyl-anthracene ist die der 1,8-disubstituierten Derivate, die seit 1991 untersucht wurden.^[44,45] In Abb. 1-4 sind drei Beispiele von bisher bekannten 1,8-Diphosphanyl-anthracenen dargestellt.

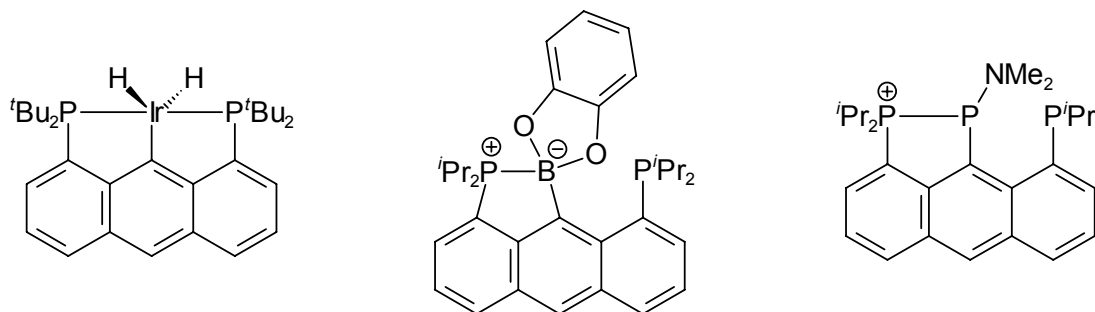
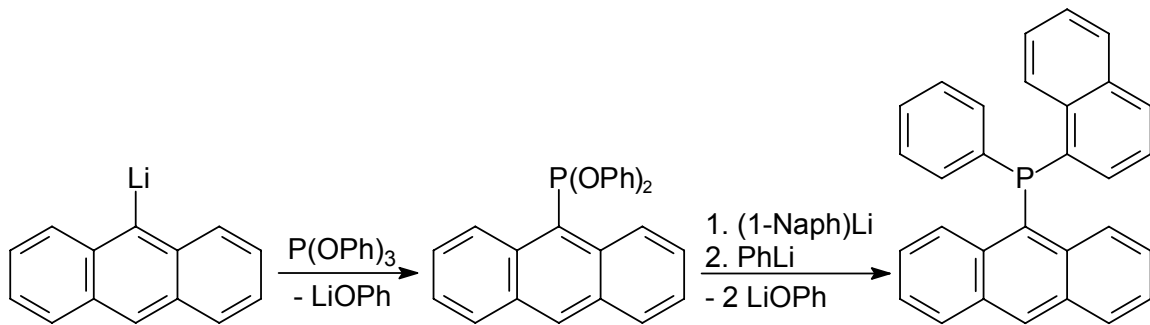


Abb. 1-4: Beispiele für 1,8-di- und 1,8,9-triphosphanylsubstituierte Anthracene.^[46-48]

Bisherige Untersuchungen zeigten, dass die Verbindungen als PCP-Pincer-Liganden Metallfragmente in Position 9 stabilisieren können. Derartige Iridium-, Nickel- und Palladiumkomplexe wurden bereits erfolgreich als Katalysatoren für die Dehydrogenierung von Alkanen^[46] sowie für die Allylierung von Aldehyden und Iminen untersucht.^[49] 2007 berichteten *Kilian et al.* über interessante Molekülstrukturen von 1,8,9-triphosphanylsubstituierten Anthracenen.^[48]

Alkylsubstituierte Phosphane werden üblicherweise durch Umsetzung von Chlorphosphanen mit metallorganischen Reagenzien dargestellt. Dabei kommen insbesondere Phenylsubstituenten zum Einsatz, da Triphenylphosphan leicht aus Chlorbenzol, Natrium und PCl_3 erhalten werden kann. Die thermische Synproportionierung von PPh_3 und PCl_3 führt zu Ph_2PCl und PhPCl_2 und wird industriell im großen Maßstab genutzt.^[50] Der Einsatz von Chlorphosphanen ist allerdings häufig mühsam, da sich diese oft durch unangenehmen Geruch, niedrige Schmelzpunkte und Toxizität auszeichnen und hydrolyseunbeständig sind. Bei der Suche nach alternativen Phosphansynthesen gelang es der Arbeitsgruppe *Straub* im Jahr 2006 tertiäre Phosphane mit jeweils drei unterschiedlichen Resten ausgehend vom preisgünstigen und leicht handhabbaren P(OPh)_3 ("Triphenylphosphit") darzustellen.^[51] Voraussetzung dabei ist jedoch, dass im ersten Substitutionsschritt ein sterisch anspruchsvolles Metallorganyl verwendet wird, um Mehrfachsubstitution zu vermeiden. Gl. 1-8 zeigt den schrittweisen Aufbau von 9-Anthryl-1-naphthylphenylphosphan.



Gl. 1-8: Synthese eines tertiären Phosphans ausgehend von Triphenylphosphit.^[51]

C–N-Bindungsknüpfungen

Die Synthese von Arylaminen über C–N-Bindungsknüpfungsreaktionen hat in den letzten Jahren auch im Bereich der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Bereits 1967 wurde die Umsetzung von 9-Bromphenanthren mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak beschrieben, bei der das entsprechende 9-Phenanthrylamin erhalten wurde.^[52] In der Folgezeit wurde an verschiedenen Arylhalogeniden gezeigt, dass die Ausbeuten und Selektivitäten der Aminierungsreaktionen durch Zugabe katalytischer Mengen Eisen- oder Kupfersalze erhöht werden können.^[53-55]

Buchwald et al. entwickelten 1996 ein verbessertes katalytisches System für die Knüpfung von aromatischen C–N-Bindungen, bei dem der Katalysator aus einer Mischung von Pd(0) und BINAP [2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl] besteht.^[56] Im Katalysezyklus kommt es zu einer oxidativen Addition des Arylbromids an den gebildeten BINAP-Pd-Komplex mit anschließender Bildung eines Amin-Adduktes. Nach Salzeliminierung kommt es zu einer Umlagerung und schließlich unter reduktiver Eliminierung des Arylamins zur Rückbildung der aktiven BINAP-Pd-Spezies. Diese Methode hat sich seitdem an einer Vielzahl von Substraten bewährt und ist mittlerweile fester Bestandteil der präparativen Chemie.^[57,58] Auch sekundäre 9-Anthrylamine konnten so unter milden Bedingungen synthetisiert werden.^[59-61]

Bis vor Kurzem war die Palladium-katalysierte Umsetzung von Ammoniak zu primären aromatischen Aminen noch unbekannt, diese Lücke konnte jedoch 2006 von *Shen* und *Hartwig* durch die Verwendung eines Diphosphanliganden mit Ferrocenylgerüst ("Josiphos-Ligand")^[62] geschlossen werden.^[63] Auch Lithiumamid kann mit Arylhalogeniden unter Zusatz dieses Katalysators zu Arylaminen gekuppelt werden.

Leuchtstoffe und Chemosensoren

Anorganische Feststoffe lassen sich allgemein in Licht absorbierende Pigmente und Licht emittierende Leuchtstoffe unterteilen. Dabei besteht ein typischer anorganischer Leuchtstoff aus einem Wirt und einem sogenannten Aktivator, welcher den Wirt zum Leuchten aktiviert. Der wichtigste Vorteil dieser Kombination ist, dass die Art und die Menge des Aktivators genau eingestellt werden kann. Da konjugierte organische Moleküle wie Anthracene, Pyrene und Perylene sehr hohe Quantenausbeuten aufweisen, werden häufig anorganische und organische Bestandteile in einem Leuchtstoff vereint.^[64] In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von phosphorhaltigen Chromophoren synthetisiert,^[65] speziell funktionalisierte Anthracenderivate können für Anwendungen im Bereich der Feldeffekttransistoren sowie Leuchtdioden (LED = light emitting diode) eingesetzt werden.^[66] Zur Lichtemission kommt es, wenn ein Elektronen-Übergang von einem angeregten zu einem energieärmeren Zustand unter Freiwerden von Energie im sichtbaren Spektralbereich abläuft. Dieser Prozess wird allgemein als Lumineszenz bezeichnet und abhängig von der Art der Anregung wird zwischen Photolumineszenz, Radio-lumineszenz, Chemilumineszenz, Elektrolumineszenz, Tribolumineszenz usw. unterschieden.^[67] Unter Fluoreszenz versteht man eine Lumineszenz im sichtbaren Emissionsbereich, wobei der Übergang zwischen Elektronenzuständen gleicher Spinmultiplizität und somit sehr schnell (Lebensdauer: 10^{-9} bis 10^{-3} s) erfolgt. Phosphoreszenz erfolgt ebenfalls im sichtbaren Spektralbereich, allerdings zwischen elektronischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität ($T_1 \rightarrow S_0$). Da dieser Übergang spinverboten ist und nur durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht wird, erfolgt er sehr langsam (Lebensdauer: 10^{-3} bis 100 s), sodass die Phosphoreszenz auch noch nach dem Abschalten der Strahlungsquelle zu beobachten ist.^[68,69]

Unter einem Sensor versteht man eine Einheit, die mit Materie oder Energie unter Erzeugung eines messbaren Signals wechselwirkt. In diesem Zusammenhang unterscheidet man zwischen Chemosensoren als Moleküle abiotischer Herkunft und Biosensoren als Verbindungen biotischen Ursprungs.^[70] Ein wichtiges Prinzip beim Design neuartiger Chemosensoren ist, dass die Erkennung des Zielmoleküls mit einem leicht zu messenden Signal verbunden sein muss. Beispielsweise wurden Wirtsmoleküle synthetisiert, die die Anwesenheit eines bestimmten Gastes durch Änderungen der Farbe oder der spektroskopischen (UV, NMR) bzw. elektrochemischen Eigenschaften (Redoxpotential) anzeigen. Ändern sich bei der Target-

Erkennung die Fluoreszenzeigenschaften des Sensors spricht man von fluoreszierenden Chemosensoren.^[71]

In den letzten Jahren wurden zahlreiche derartige Chemosensoren untersucht, die hauptsächlich der Detektion von Alkali-, Erdalkali-^[72,73] und Übergangsmetallkationen des d-^[74,75] und f-Blocks dienen.^[76] Mit neueren Entwicklungen können auch Anionen wie Halogenide, Acetat oder Dihydrogenphosphat^[77] sowie neutrale Moleküle wie Schwefeldioxid nachgewiesen werden.^[78] Viele der untersuchten Erkennungsreaktionen erfolgen in Lösung und basieren auf dem sogenannten PET-Effekt (photoinduzierter Elektronentransfer).^[79] Ein fluoreszierender Chemosensor muss einerseits über einen Rezeptor verfügen, der mit dem Gastmolekül chemisch reagieren kann, und andererseits über einen Fluorophor, welcher mit Photonen geeigneter Wellenlänge wechselwirkt. Diese beiden Elemente sind üblicherweise über einen Spacer miteinander verbunden. Durch die Anlagerung des Gastmoleküls an den Rezeptor ändert sich die elektronische Situation des Komplexes, was zum Verschieben der Fluoreszenzwellenlänge in den sichtbaren Bereich führt.^[80]

Es ist sehr wenig bekannt über den Einfluss der Kristallpackung von Fluorophoren auf deren Fluoreszenzeigenschaften im Festkörper.^[81] Ein wesentlicher Faktor dabei sind intermolekulare Desaktivierungsmechanismen, bei denen die Anregungsenergie von einem Molekül auf ein anderes, den sog. Quencher oder Löscher, übertragen wird. Dieser Vorgang wird allgemein als Quenching (Anregungslöschung) bezeichnet, wobei speziell die Unterdrückung der Lichtemission durch Energieübertragungsprozesse als Strahlungs- bzw. Fluoreszenzlöschung bezeichnet wird.^[69] Häufig werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Fluorophoren^[82] oder intermolekulare π - π -Wechselwirkungen als Ursachen des Quenchings im Festkörper genannt.^[83-85] Durch den Einbau von Gastmolekülen in ein Kristallwirtsgitter kann die An- und Abwesenheit dieser zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die daraus resultierenden Lumineszenzeigenschaften beeinflusst werden. Eine andere Möglichkeit ist das Auftreten von mehreren Kristallmodifikationen einer Verbindung, bei denen eine unterschiedliche räumliche Anordnung der Fluorophore eine Änderung des Fluoreszenzverhaltens bewirkt.^[86-89] So stellten *Tohnai, Miyata et al.* bei der Synthese primärer Ammoniumsalze der Anthracen-2,6-disulfonsäure fest, dass die Fluoreszenzeigenschaften im Festkörper von der unterschiedlichen Packung der Anthraceneinheiten im Kristallgitter

abhängen.^[90] Bei einer zweidimensionalen, Fischgrät-Anordnung der Fluorophore (Abb. 1-5 links) tritt eine intensive Festkörperfluoreszenz auf, während Kristalle mit einer koplanaren Molekülpackung keinerlei Fluoreszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht zeigen.

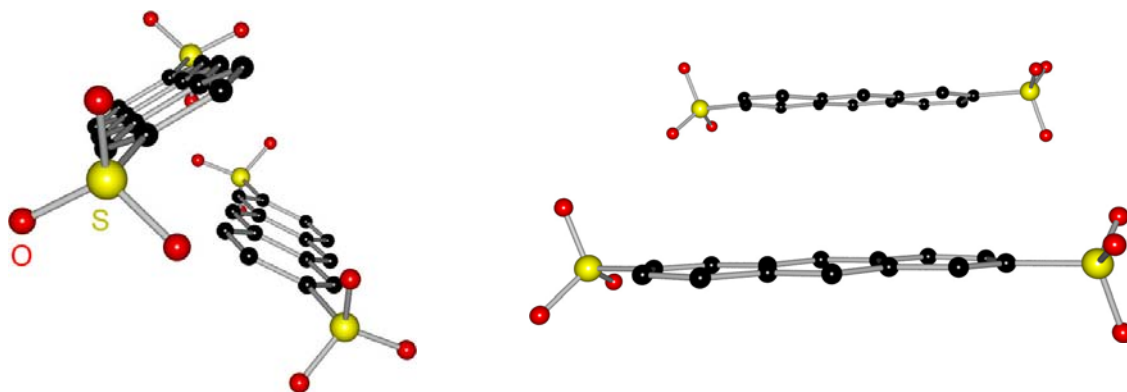


Abb. 1-5: Unterschiedliche Kristallpackungen von Anthracen-2,6-disulfonaten.^[90]

Die strukturellen Veränderungen in Kristallgittern beim Einschluss von Gastmolekülen und die daraus resultierenden Änderungen der Festkörperfluoreszenz wurden in den letzten Jahren an etlichen Beispielen gezeigt.^[91-98] Beispielsweise bewirkt der Einbau von Toluolmolekülen in das polymere $[\text{CuI}(4\text{-pic})]_{\infty}$ eine Stabilisierung des tetrameren Komplexes $[\{\text{CuI}(4\text{-pic})\}_4 \cdot 2 \text{Toluol}]$, was mit einer Änderung der Fluoreszenzwellenlänge verbunden ist.^[99,100] Ein weiteres Beispiel stammt von *Che, Wong et al.*, die Wirt/Gast-Komplexe von quadratisch-planaren Platin(II)-bipyridyl-dialkynylkomplexen untersuchten.^[101] Dabei zeigte sich, dass die Festkörperfluoreszenz erheblich von der Kristallinität sowie vom Lösungsmittel abhängt, aus dem die Verbindungen kristallisiert wurden.

Ein in den letzten Jahren zunehmend geprägter Begriff in diesem Zusammenhang ist der sogenannte Vapochromismus. Darunter versteht man die Fähigkeit eines Stoffes, Moleküle aus der Gasphase reversibel unter Änderung der Absorptions- und Emissionswellenlänge zu sorbieren.^[102] Beispielsweise wurden einige Gold(I)-,^[103-105] Platin(II)-^[102,106,107] und Zink(II)-Komplexe^[97] untersucht, die vapochromes Verhalten gegenüber leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC = volatile organic compound) zeigten. Eine mögliche Anwendung ist die Entwicklung von Sensoren zum Aufspüren von Nitroaromaten wie TNT (2,4,6-Trinitrotoluol). Diese sind Bestandteil von weltweit ca. 120 Millionen nicht explodierten Landminen und die bisher einzige praktikable Alternative zum Auffinden ist der Einsatz von Spürhunden, die jedoch erst kostenintensiv trainiert werden müssen und schnell ermüden.^[108-111]

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Stalke *et al.* berichteten 2003 von der Oxidation von PAnP mit zwei Äquivalenten Schwefel zu 9,10-Bis(diphenylthiophosphoryl)anthracen (SPAnPS). Die Einlagerung von Toluolmolekülen in das Kristallgitter war mit einer intensiven Festkörperfluoreszenz verbunden, die Verbindung zeigte somit vapochromes Verhalten.^[112]

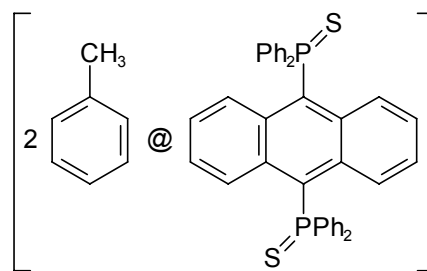


Abb. 1-6: [2 Toluol @ SPAnPS]

In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit^[113] wurden bereits erste Hinweise dafür gefunden, dass SPAnPS mit einer Vielzahl weiterer aromatischer Lösungsmittelmoleküle Einlagerungsverbindungen ausbildet, von denen ein Großteil ebenfalls Lumineszenz im Festkörper aufweist. Ein Ziel war es daher, weitere fluoreszierende und nichtfluoreszierende Wirt/Gast-Komplexe von SPAnPS strukturell zu charakterisieren, um somit mögliche Packungseffekte auf die Festkörperfluoreszenz zu untersuchen.

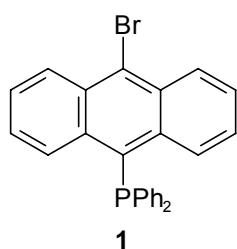


Abb. 1-7: Br(C₁₄H₈)PPh₂

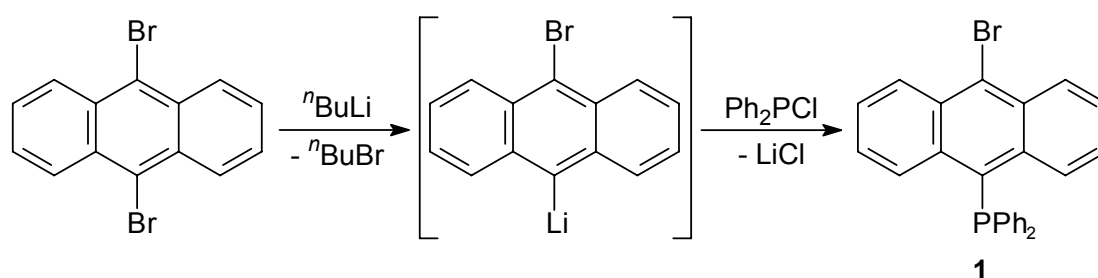
Dabei gelang es auch, das erste 9-Brom-10-phosphanyl-anthracen (Abb. 1-7) zu synthetisieren und die Struktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu bestimmen. Br(C₁₄H₈)PPh₂ ist durch Umsetzung von 9,10-Dibrom-anthracen mit jeweils einem Äquivalent *n*-Butyllithium und Chlordiphenylphosphan in fast quantitativer Ausbeute zugänglich.^[114]

In der nun vorliegenden Arbeit sollten die Oxidationsreaktionen von **1** mit Chalkogenen untersucht und mit den 9,10-symmetrisch substituierten Diphosphorylanthracenen verglichen werden. Darüber hinaus sollte überprüft werden, ob durch Lithiierung der 9-Brom-10-phosphanyl-anthracene und anschließender Umsetzung mit Chlorphosphanen gemischt substituierte 9,10-Diphosphanyl-anthracene zugänglich sind. Ein weiteres Ziel war die spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von diisopropylsubstituierten Phosphanyl-anthracenen, deren Naphthalinanaloga bereits erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt werden.^[115,116] Desweiteren sollten Möglichkeiten untersucht werden, um Phosphanyl-anthracene zusätzlich mit stickstoffhaltigen Gruppen zu substituieren, die als Donoratome in Metallkomplexen fungieren könnten.

2 9-BROM-10-PHOSPHANYLANTHRACENE

2.1 Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**1**)

Die Umsetzung von 9,10-Dibromanthracen mit einem Äquivalent ${}^n\text{BuLi}$ ergab das einfach lithiierte Bromanthracen,^[117] welches *in situ* mit einer stöchiometrischen Menge Chlordiphenylphosphan zu 9-Brom-10-(diphenylphosphanyl)anthracen (**1**) umgesetzt werden kann (Gl. 2-1).



Gl. 2-1: Synthese von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**1**) über die Zwischenstufe 9-Brom-10-lithioanthracenid.

Die Lithiierung sowie die nachfolgende Reaktion mit Ph_2PCl wurden in Diethylether bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Im Gegensatz zum symmetrisch substituierten 9,10-diphosphanylsubstituierten Analogon^[38] ist die Löslichkeit von **1** in Diethylether sehr gut, sodass unlösliche Nebenprodukte durch Filtration abgetrennt werden konnten. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Diethylether wurde **1** in Form gelber Kristalle erhalten.

Die Synthese sowie die Molekülstruktur von **1** wurden bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit beschrieben und mittlerweile publiziert.^[113,114] In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese optimiert (Erhöhung der Ausbeute von 79 auf 89 %) sowie die mit Sauerstoff, Schwefel und Selen oxidierten Derivate **2**, **3** und **4** dargestellt und charakterisiert. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Molekülstruktur von **1** in Abb. 2-1 erneut dargestellt, Tab. 2-1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. **1** kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ und die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. Das zentrale Anthracengerüst ist planar (Faltungswinkel zwischen den idealisierten Ebenen durch C1 - C4 und C5 - C8: 177.4°) und entspricht in Bindungslängen und -winkeln dem unsubstituierten Anthracen.^[118] Die Brom- und Phosphoratome sind näherungsweise in der Anthracen-Ebene angeordnet, ihr Abstand zur idealisierten Aromatenebene beträgt 6.12 (Br1) bzw. 13.0 pm (P1).

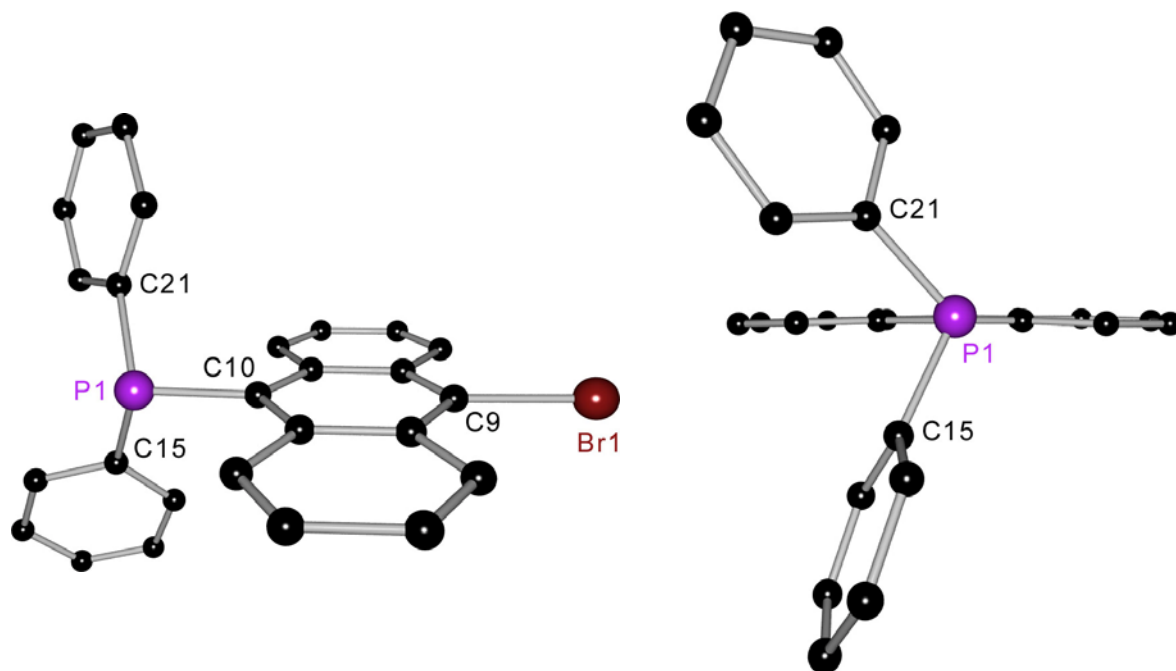


Abb. 2-1: Molekülstruktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**1**) (rechts: Blick entlang der P1–C10-Bindung).

Tab. 2-1: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **1**.

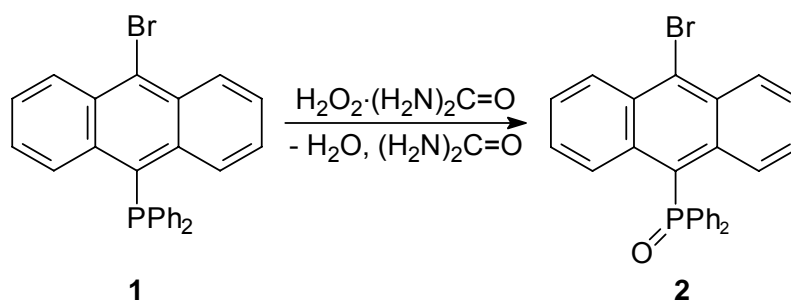
C9–Br1	190.40(17)	C10–P1–C15	106.07(8)
P1–C10	184.50(17)	C10–P1–C21	103.76(8)
P1–C15	182.73(18)	C15–P1–C21	106.34(8)
P1–C21	183.20(18)	P1–C10...C9	175.02(10)

Das sp^3 -hybridisierte Phosphoratom P1 ist pyramidal koordiniert und die Bindungswinkel sind aufgrund des erhöhten Raumbedarfs des freien Elektronenpaars kleiner als der ideale Tetraederwinkel. Der Blick entlang der P1–C10-Bindung (Abb. 2-1, rechts) zeigt die gestaffelte Anordnung der drei aromatischen Substituenten, das Anthracengerüst halbiert den C15–P1–C21-Bindungswinkel. Dies entspricht auch den geometrischen Verhältnissen der Molekülstruktur des disubstituierten 9,10-Bis(diphenylphosphanyl)anthracens.

Die Längen der C9–Br1-Bindung und der drei P–C-Bindungen liegen im Bereich der Bindungslängen vergleichbarer Verbindungen wie 9,10-Dibromanthracen,^[119] 1,4-Dibromnaphthalin^[120] sowie weiterer Phosphanylanthracene.^[29,121,122]

2.2 Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**2**)

Die Oxidationen von **1** mit Sauerstoff, Schwefel bzw. Selen wurden analog literaturbekannter Methoden durchgeführt.^[123] 9-Brom-10-(diphenylphosphoryl)-anthracen (**2**) konnte mittels $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ als relativ mildem Oxidationsmittel (Gl. 2-2) erhalten werden.



Gl. 2-2: Darstellung von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**2**).

Die Umsetzung wurde bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt. Nach 1 h wurde die Reaktionsmischung mit Wasser extrahiert und die organische Phase i. Vak. eingeeengt. Durch Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol wurde **2** in einer Ausbeute von 91 % als gelbe Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abb. 2-2 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2-2 aufgeführt.

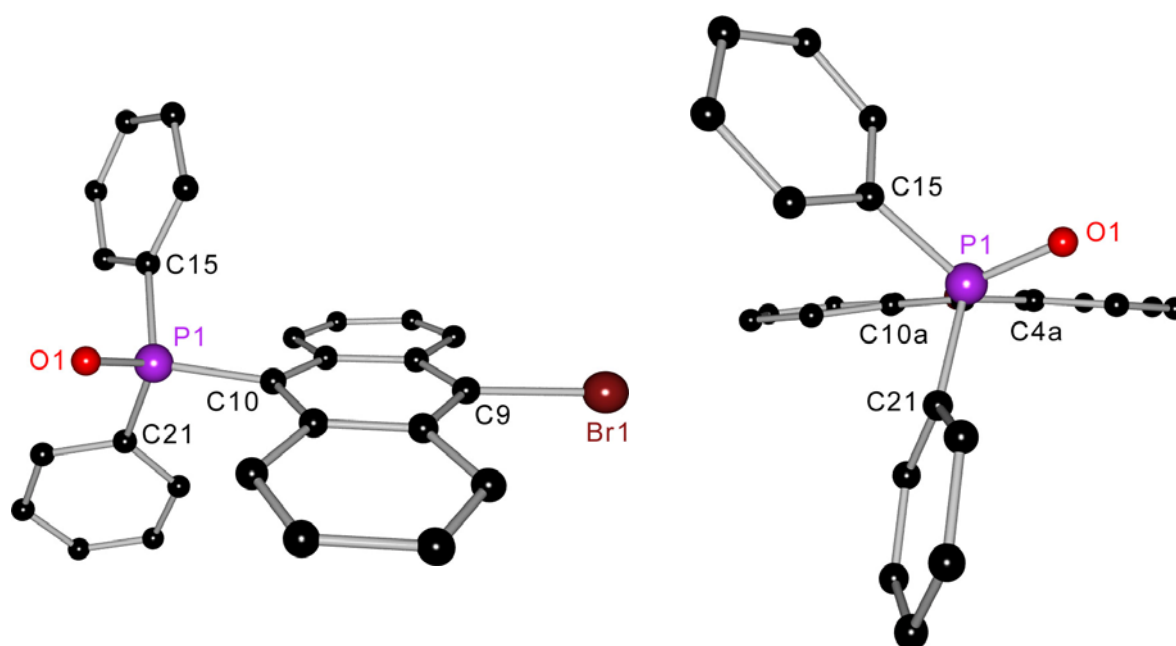


Abb. 2-2: Molekülstruktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**2**) (rechts: Blick entlang $\text{C9}\cdots\text{C10}$).

Tab. 2-2: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **2**.

C9–Br1	189.9(2)	O1–P1–C10	115.27(11)
P1–O1	148.93(18)	C10–P1–C15	106.09(11)
P1–C10	183.8(2)	C10–P1–C21	106.89(11)
P1–C15	181.1(3)	C15–P1–C21	109.90(12)
P1–C21	181.0(3)	P1–C10···C9	173.59(13)

2 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Im Vergleich zu **1** ist das Anthracengerüst nicht mehr völlig planar, der Faltungswinkel zwischen den idealisierten Ebenen durch C1 - C4 und C5 - C8 beträgt 170.1° . Beim Blick entlang der C9···C10-Achse (Abb. 2-2, rechts) ist zu erkennen, dass P1 nicht in der Ebene des Anthracen-Perimeters angeordnet ist. Der Abstand zu der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene beträgt 29.1 pm (Br1: 8.59 pm).

Die Längen der P1–O1- sowie der drei P–C-Bindungen entsprechen den Bindungslängen in vergleichbaren Verbindungen wie z. B. Triphenylphosphanoxid.^[124] Die drei aromatischen Substituenten sind analog zu **1** derart um das Phosphoratom angeordnet, dass sich jeweils ein Phenylring ober- und unterhalb der Anthracen-Ebene befindet (*transoid*). Der Torsionswinkel P1–O1–C10–C4a beträgt 18.1° , der Diederwinkel zwischen den Bindungen P1–C15 und C10–C10a 41.3° .

Die Anordnung der Phenylgruppen in **1** und **2** entspricht den Orientierungen der Substituenten in analogen 1-Phosphanylnaphthalinen (Abb. 2-3). Während die P–C_{ipso}-Bindung bei unsubstituierter Position 2 in der Ebene des Naphthalin-Gerüsts angeordnet ist,^[125] bewirkt eine 2-Substitution die gleiche Orientierung wie in **1** und **2**.^[126]

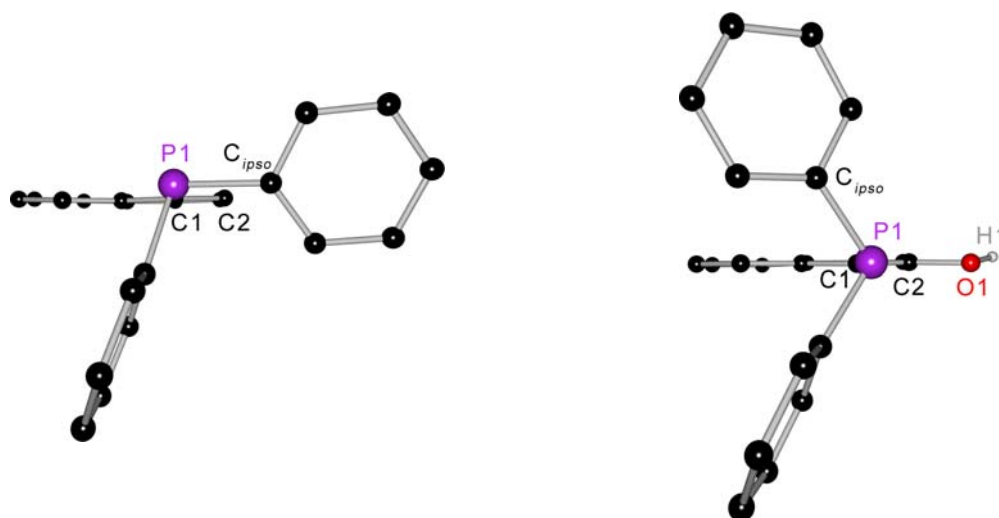
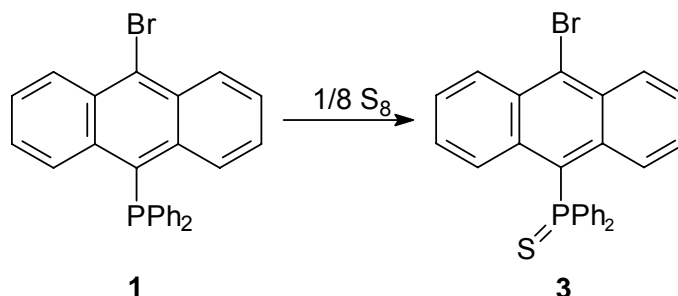


Abb. 2-3: Molekülstrukturen von 1-(Diphenylphosphanyl)naphthalin^[125] (links) und 1-(Diphenylphosphanyl)naphth-2-ol^[126] (rechts); Blick jeweils entlang C1···C4.

2.3 Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**3**)

Die Oxidation von **1** mit elementarem Schwefel lieferte 9-Brom-10-(diphenylthio-phosphoryl)anthracen (**3**) in annähernd quantitativer Ausbeute (Gl. 2-3).



Gl. 2-3: Darstellung von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**3**).

Die Umsetzung erfolgte in Toluol in der Siedehitze. Kristalle, die für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet sind, wurden aus einer gesättigten Toluollösung erhalten. Abb. 2-4 zeigt die Molekülstruktur von **3**, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2-3 aufgeführt.

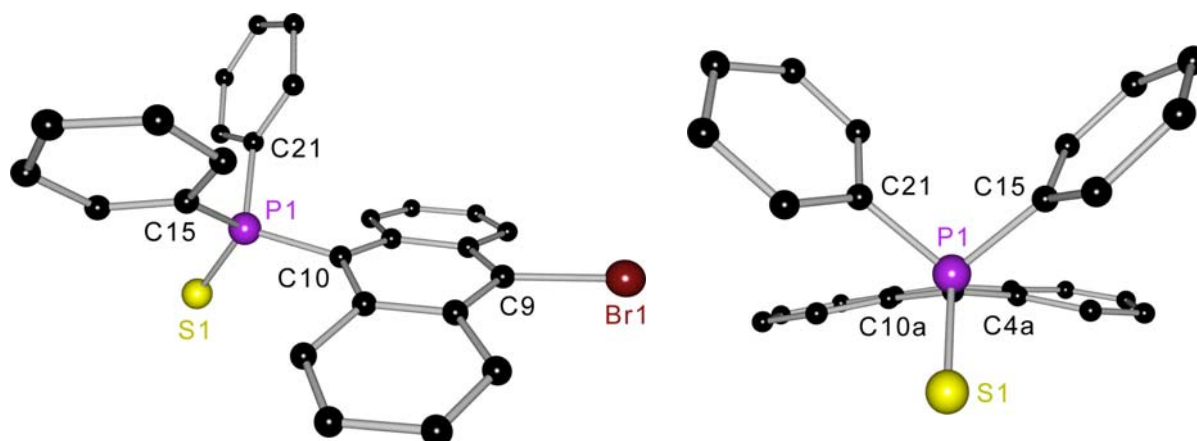


Abb. 2-4: Molekülstruktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**3**) (rechts: Blick entlang $\text{C9}\cdots\text{C10}$).

Tab. 2-3: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **3**.

C9–Br1	190.1(2)	S1–P1–C10	114.51(8)
P1–S1	195.46(9)	C10–P1–C15	108.02(11)
P1–C10	182.7(2)	C10–P1–C21	105.95(11)
P1–C15	182.7(2)	C15–P1–C21	99.19(11)
P1–C21	183.1(2)	P1–C10 \cdots C9	169.56(13)

Wie auch **1** und **2** kristallisiert **3** in der Raumgruppe $P2_1/n$, allerdings sind in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle. Alle Bindungslängen liegen im Bereich vergleichbarer Verbindungen wie beispielsweise Triphenylphosphansulfid (P–S: 195.0 pm).^[127]

Die Anordnung der beiden Phenylsubstituenten relativ zur Anthracen-Einheit unterscheidet sich deutlich von **1** und **2**. Zur besseren Verdeutlichung zeigt Abb. 2-5 eine Superposition der beiden mit Sauerstoff (**2**) und Schwefel oxidierten (**3**) Derivate aus zwei unterschiedlichen Ansichten.

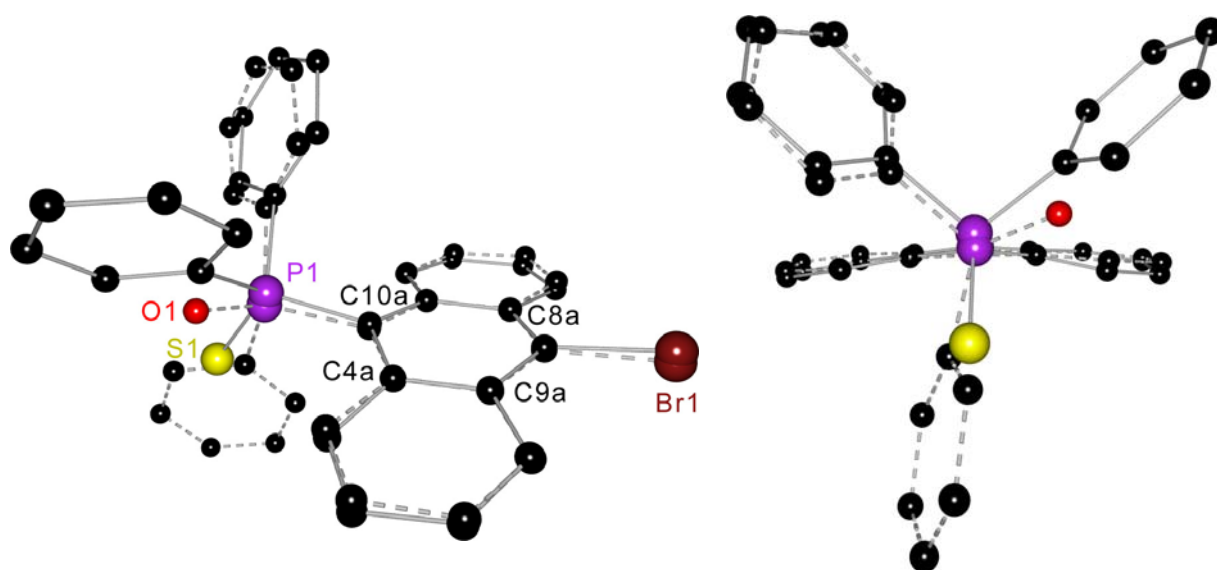
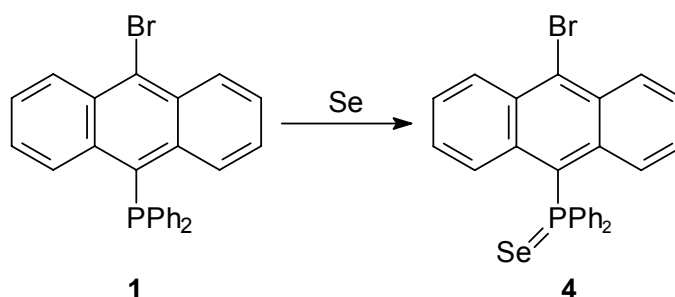


Abb. 2-5: Superposition von **2** (gestrichelte Bindungen) und **3** (durchgezogene Bindungen), erzeugt durch Überlagerung von C4a, C8a, C9a und C10a (rechts: Blick entlang C9···C10).

Die beiden Phenylringe sind in **3** zur gleichen Seite des Anthracen-Perimeters orientiert (*cisoid*), während die P=S-Bindung fast rechtwinklig dazu angeordnet ist (Torsionswinkel zwischen den idealisierten Ebenen durch S1, P1, C10 und C4a, C8a, C9a, C10a: 86.4°). Der Übergang von der *transoiden* (**2**) zur *cisoiden* Konfiguration (**3**) bewirkt eine noch stärkere Abwinkelung des Anthracengerüsts, der Faltungswinkel zwischen den beiden durch C1 - C4 und C5 - C8 aufgespannten Ebenen beträgt 162.1°. Des Weiteren vergrößert sich dadurch der Abstand des Phosphoratoms von der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene um 24 pm auf 53.1 pm, das Bromatom ist 26.8 pm von dieser entfernt (8.59 pm in **2**). Eine analoge Orientierung der P(S)Ph₂-Substituenten bezüglich der Anthracen-Einheit findet sich auch in dem von *Stalke et al.* beschriebenen symmetrischen 9,10-Bis(diphenylthiophosphoryl)anthracen.^[112]

2.4 Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (**4**)

Analog der Oxidation mit Schwefel ließ sich 9-Brom-10-(diphenylselenophosphoryl)-anthracen (**4**) durch Umsetzung von **1** mit grauem Selen darstellen (Gl. 2-4).



Gl. 2-4: Synthese von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (**4**).

Die Reaktion erfolgte in siedendem Toluol mit einem Überschuss an grauem Selen. Nach der Umsetzung wurde das überschüssige Selen abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand konnten aus Toluol Kristalle in einer Ausbeute von 81 % erhalten werden, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren (Abb. 2-6 und Tab. 2-4).

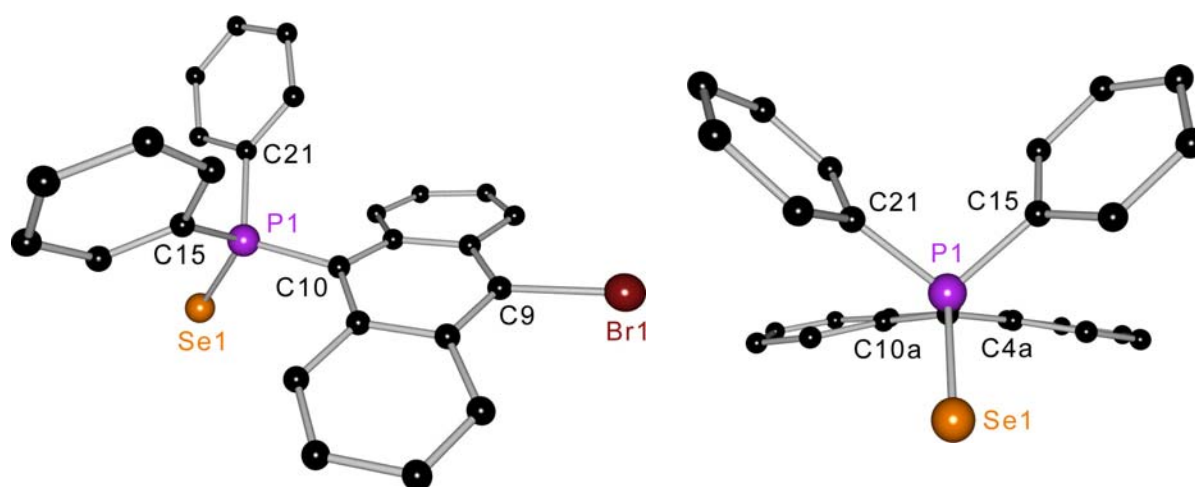


Abb. 2-6: Molekülstruktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (**4**) (rechts: Blick entlang $\text{C9}\cdots\text{C10}$).

Tab. 2-4: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **4**.

C9–Br1	190.2(4)	Se1–P1–C10	113.95(12)
P1–Se1	211.23(11)	C10–P1–C15	106.47(16)
P1–C10	183.3(3)	C10–P1–C21	108.16(17)
P1–C15	183.0(4)	C15–P1–C21	99.12(16)
P1–C21	183.0(4)	P1–C10 \cdots C9	169.65(19)

4 kristallisiert isostrukturell zu dem mit Schwefel oxidiertem Derivat **3** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Auch hier entsprechen alle Bindungslängen und -winkel den erwarteten Werten, beispielsweise beträgt der P–Se-Abstand in Triphenylphosphanselenid 210.6 pm.^[128]

Die Orientierung des P(Se)Ph₂-Substituenten bezüglich des Anthracengerüsts ist analog dem räumlichen Aufbau von **3**. Der Torsionswinkel zwischen den idealisierten Ebenen durch Se1, P1, C10 und C4a, C8a, C9a, C10a beträgt in **4** 87.3°, die Phosphor- und Bromatome sind 50.3 bzw. 29.3 pm von letzterer entfernt. Auch der Faltungswinkel zwischen den durch C1 - C4 und C5 - C8 aufgespannten Ebenen hat trotz des größeren sterischen Anspruchs des Selenatoms den gleichen Wert (162.3°) wie in **3**.

Im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum wird für **4** in CDCl₃ ein Dublett bei -281.1 ppm mit einer ¹J_{SeP}-Kopplungskonstante von 734.9 Hz beobachtet. Die chemischen ³¹P-NMR-Verschiebungen von **1** - **4** sind in Tab. 2-5 aufgelistet; alle Signale erscheinen als scharfe Singulets.

Tab. 2-5: Vergleich der chemischen ³¹P-NMR-Verschiebungen von **1** - **4** in CDCl₃.

	Br(C ₁₄ H ₈)PPh ₂ (1)	Br(C ₁₄ H ₈)P(O)Ph ₂ (2)	Br(C ₁₄ H ₈)P(S)Ph ₂ (3)	Br(C ₁₄ H ₈)P(Se)Ph ₂ (4)
δ / ppm	-22.7	31.6	34.7	25.9

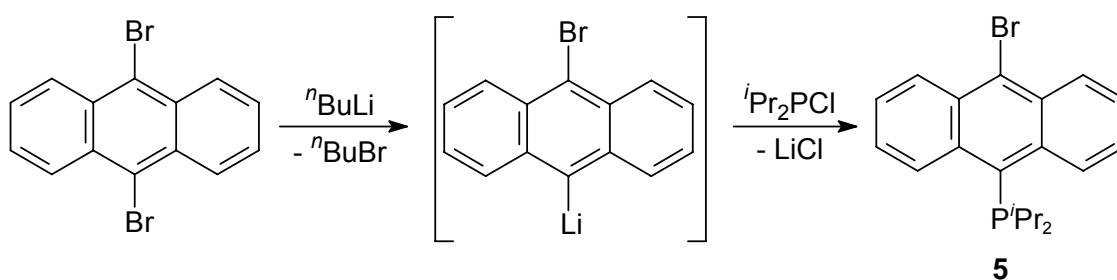
Die Molekülstrukturen und NMR-spektroskopischen Eigenschaften der beschriebenen 9-Brom-10-(diphenylphosphanyl)anthracene **1** - **4** stimmen weitgehend mit den symmetrischen 9,10-substituierten Diphosphanylana-loga überein,^[112] allerdings kristallisieren sie nicht als Wirt-Gast-Systeme, bei denen Toluol-Moleküle im Kristallgitter eingebaut sind, und zeigen keinerlei Festkörperlumineszenz im sichtbaren Bereich. Lösungen des mit Sauerstoff oxidierten Derivats **2** in gängigen organischen Lösungsmitteln zeigen starke Fluoreszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$), was auch bereits 1987 von *Akasaka* für 9-(Diphenylphosphanyl)anthracen beobachtet wurde.^[27]



Abb. 2-7: Lösung von **2** in CH₂Cl₂ unter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$)

2.5 Synthese, Tieftemperatur-Verhalten und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**5**)

Wie bereits beschrieben kann durch Reaktion von 9,10-Dibromanthracen mit einem Äquivalent $n\text{BuLi}$ das monolithierte 9-Brom-10-lithiumanthracenid erhalten werden, welches wie in Kap. 2.1 dargestellt mit Chlordiphenylphosphan *in situ* umgesetzt wurde. Um die Übertragbarkeit der Reaktion auf andere phosphorhaltige Elektrophile zu überprüfen, wurde Chlordiisopropylphosphan verwendet und damit das entsprechende 9-Brom-10-(diisopropylphosphanyl)anthracen (**5**) dargestellt (Gl. 2-5).^[113,129]



Gl. 2-5: Synthese von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**5**) über die Zwischenstufe 9-Brom-10-lithiumanthracenid.

Analog zur Darstellung von **1** wurden die Lithiierung sowie die unmittelbar folgende Umsetzung mit Chlordiisopropylphosphan bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether durchgeführt. Nach Abtrennen von unlöslichen Nebenprodukten wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und **5** in einer Ausbeute von 86 % erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** in CDCl_3 zeigt im Alkylbereich gut aufgelöste Signale. Für die CH-Protonen der ^iPr -Substituenten wird ein Dublett von Septetts bei 2.92 ppm beobachtet, das aufgrund identischer $^2J_{\text{HP}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten (6.90 Hz) als Pseudo-Oktett erscheint. Die CH_3 -Gruppen eines ^iPr -Substituenten sind diastereotop, was in Abb. 2-8 verdeutlicht werden soll.

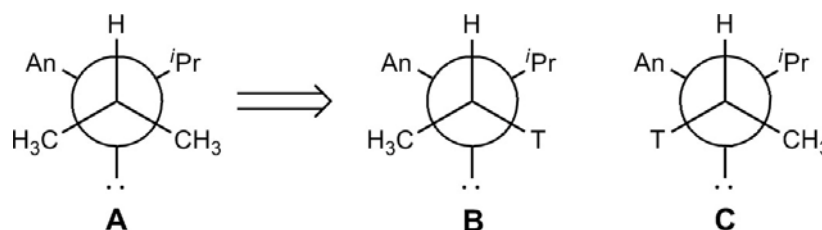


Abb. 2-8: Feststellung der Diastereotopie der Methylgruppen in **5**.

Zur Feststellung der Diastereotopie der Methylgruppen wird jeweils ein CH_3 -Substituent durch eine achirale Testgruppe T ersetzt und dann die beiden neu entstandenen Moleküle verglichen.^[130] **A** in Abb. 2-8 zeigt die *Newman*-Projektion von **5** bei Blick entlang einer C–P-Bindung, in **B** und **C** ist jeweils eine der beiden

Methylgruppen durch eine Testgruppe T ersetzt. Bei **B** und **C** handelt es sich um Diastereomere, somit sind die beiden CH₃-Substituenten diastereotop und damit chemisch nicht äquivalent. Im ¹H-NMR-Spektrum werden entsprechend zwei Dubletts von Dubletts bei 1.44 und 0.70 ppm beobachtet, die jeweils durch ³J_{HP}- und ³J_{HH}-Kopplungen zustande kommen.

Die Integration der Signale im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums bei Raumtemperatur führt jedoch nur zu sechs Protonen anstatt der erwarteten acht des Anthracengerüsts. Die Verbreiterung von Arylsignalen legt die Vermutung nahe, dass es sich um einen dynamischen Effekt handelt, der daher durch die Aufnahme von NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht wurde. Abb. 2-9 zeigt ¹H-NMR-Spektren von **5** bei Temperaturen zwischen 243 und 323 K.

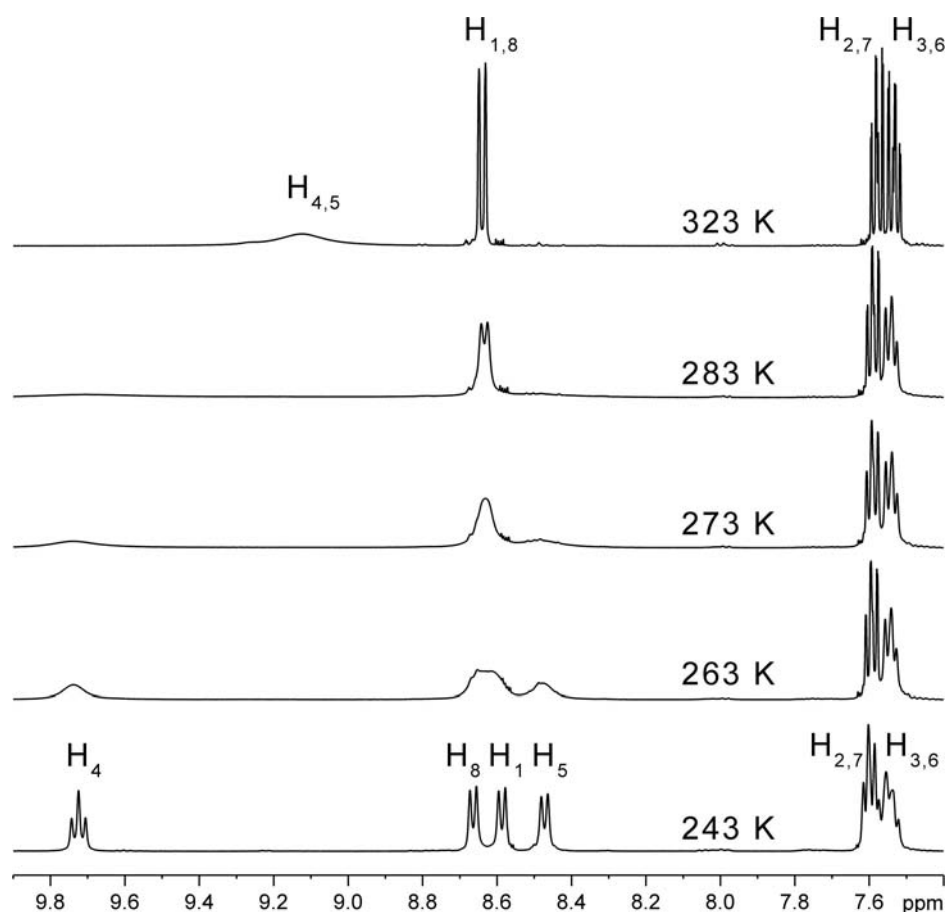


Abb. 2-9: ¹H-NMR-Spektren von **5** in CDCl₃ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Beim Erwärmen auf 323 K wird das Aufkommen eines breiten Singulettts bei etwa 9.1 ppm beobachtet, das durch HH-COSY-Experimente H₄ und H₅ zugeordnet werden kann. Im Gegensatz dazu erscheint dieses Signal bei 283 K stark verbreitert und wird bei noch weiterer Abkühlung in zwei neue Resonanzen bei 9.73 und 8.48 ppm aufgespaltet, die bei 243 K gut aufgelöst sind. Bei H₅ resultiert die

beobachtete Multiplizität aus der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung (8.66 Hz) mit dem benachbarten H_6 , die zu einem Dublett führt. Das NMR-Signal von H_4 erscheint als Dublett von Dubletts, somit muss neben der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit H_3 noch eine weitere Spin-Spin-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Hierbei handelt es sich um eine Fernkopplung mit dem Phosphoratom, dessen nichtbindendes Elektronenpaar in die Richtung von H_4 orientiert ist. Abb. 2-10 zeigt die bevorzugten Konformationen von **5** bei 323 und 243 K.

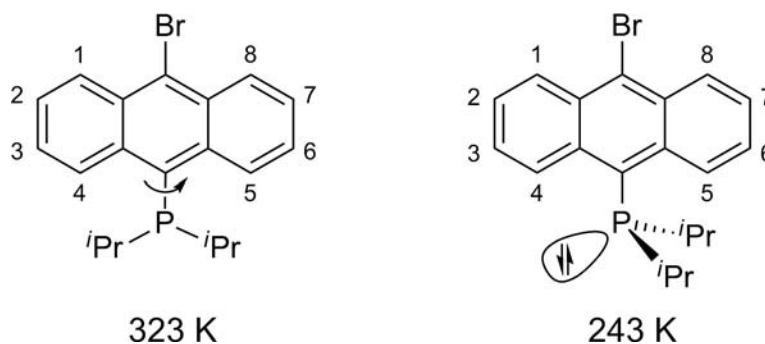


Abb. 2-10: Temperaturabhängige Konformationen von **5**.

Durch die schnelle Rotation des $^i\text{Pr}_2\text{P}$ -Substituenten um die $\text{P}-\text{C}_{\text{An}}$ -Bindung sind bei 323 K die Wasserstoffpaare H_1/H_8 , H_2/H_7 , H_3/H_6 und H_4/H_5 jeweils chemisch äquivalent und führen zum Auftreten von vier Signalsätzen im ^1H -NMR-Spektrum. Durch das Abkühlen auf 243 K wird der dynamische Prozess verlangsamt und die in Abb. 2-10 auf der rechten Seite dargestellte gestaffelte Konformation liegt bevorzugt vor. Dies erklärt die Nicht-Äquivalenz der aromatischen Wasserstoffatome bei tiefer Temperatur.

Auch für H_1 und H_8 ist die Auswirkung der Temperaturänderung gut beobachtbar: Während die beiden Atome bei RT isochrone Resonanz bei 8.68 ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.53 Hz zeigen, verlieren sie beim Abkühlen ihre magnetische Äquivalenz und das Signal wird in zwei separate Dubletts bei 8.67 und 8.59 ppm aufgespalten.

Um die Konformation von **5** im Festkörper zu untersuchen wurde die Molekülstruktur bestimmt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung ist in Abb. 2-11 dargestellt, Tab. 2-6 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

5 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Anthracengerüst ist planar (Faltungswinkel zwischen den Ebenen durch $\text{C}_1 - \text{C}_4$ und $\text{C}_5 - \text{C}_8$: 174.7°), P1 ist näherungsweise in der idealisierten Anthracen-Ebene angeordnet (Abstand: 4.89 pm), Br1 ist 18.1 pm von dieser entfernt.

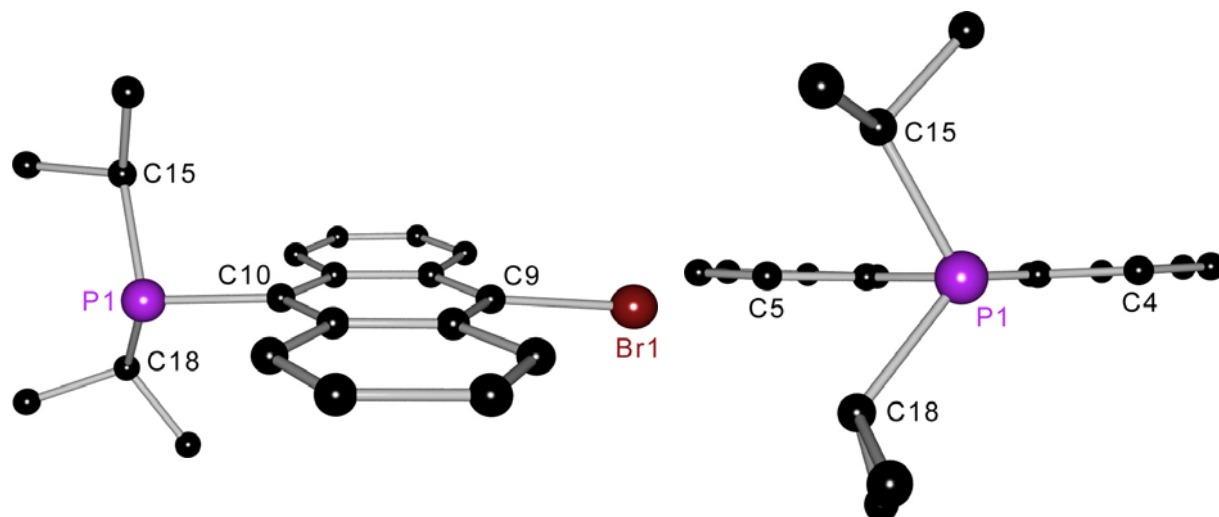


Abb. 2-11: Molekülstruktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**5**) (rechts: Blick entlang der P1–C10-Bindung).

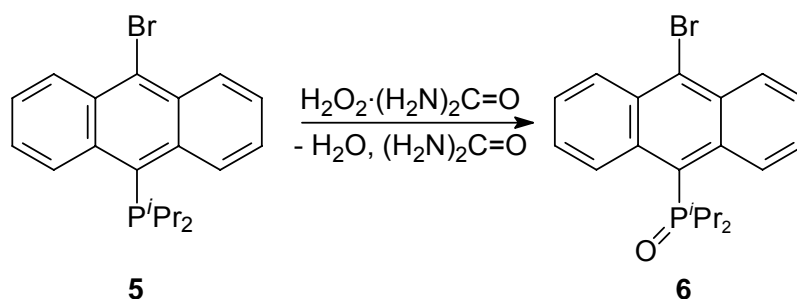
Tab. 2-6: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **5**.

C9–Br1	191.3(2)	C10–P1–C15	100.38(12)
P1–C10	186.3(3)	C10–P1–C18	106.31(12)
P1–C15	187.2(3)	C15–P1–C18	107.43(12)
P1–C18	187.2(3)	P1–C10...C9	175.70(14)

Beim Blick entlang der P1–C10-Bindung ist zu erkennen, dass die ^iPr -Substituenten in einer gestaffelten Anordnung relativ zum Anthracengerüst orientiert sind und dass der C15–P1–C18-Winkel durch die Aromatenebene halbiert wird. Somit befindet sich das nichtbindende Elektronenpaar des Phosphoratoms in der Anthracenebene und ist in Richtung von H₄ angeordnet, während H₅ zwischen den beiden Isopropylgruppen "eingeklemmt" ist. Die im Festkörper beobachtete Konformation von **5** entspricht exakt den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei tiefer Temperatur. Durch die räumliche Nähe des freien Elektronenpaars zu H₄ lässt sich die zusätzlich beobachtete Kopplung im eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrum erklären. Außerdem würde im 2D-NOESY-Spektrum ein Kreuzsignal von H₄ und den ^iPr -Gruppen auftreten, das die räumliche Nachbarschaft dieser Gruppen anzeigt. Für die 9,10-symmetrisch substituierte Verbindung $(^i\text{Pr}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (**13**) wurde das 2D-NOESY-Spektrum auch tatsächlich gemessen (Abb. 3-12, Seite 40).

2.6 Synthese von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})^i\text{Pr}_2$ (**6**)

Die Oxidation von **5** mit einem Überschuss $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ lieferte 9-Brom-10-(diisopropylphosphoryl)anthracen (**6**) in einer Ausbeute von 85 % (Gl. 2-6).



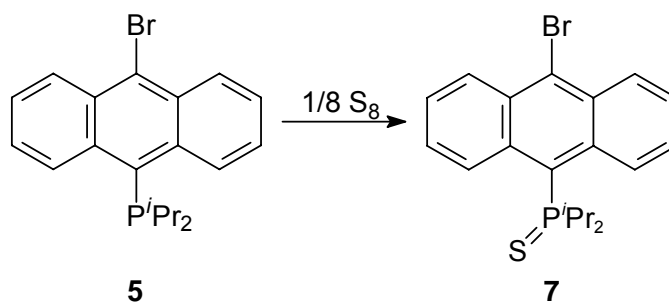
Gl. 2-6: Darstellung von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})^i\text{Pr}_2$ (**6**).

Analog zur Synthese des Phenylanalogons **2** erfolgte die Reaktion in Dichlormethan. Nach beendeter Umsetzung wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Leider waren bislang alle Kristallisationsversuche erfolglos, sodass noch keine Molekülstruktur der Verbindung vorliegt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erfolgt während der Reaktion ein Tieffeldshift von δ 1.37 ppm (**5**) nach 59.4 ppm (**6**). Die Wasserstoffatome H_4 und H_5 , die sich in räumlicher Nähe der Isopropylgruppen befinden, zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Singulett bei δ 9.2 ppm. Dies lässt auf ein ähnliches Tieftemperaturverhalten schließen wie bereits für **5** beschrieben.

2.7 Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})^i\text{Pr}_2$ (**7**)

Gl. 2-7 zeigt die Oxidation von **5** mit elementarem Schwefel, die zu 9-Brom-10-(diisopropylthiophosphoryl)anthracen (**7**) führte.



Gl. 2-7: Darstellung von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})^i\text{Pr}_2$ (**7**).

Analog zur Darstellung von **3** erfolgte die Synthese in Toluol in der Siedehitze. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde **7** in einer Ausbeute von 91 % erhalten. Abb. 2-12 zeigt die Molekülstruktur aus zwei verschiedenen Ansichten, in Tab. 2-7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

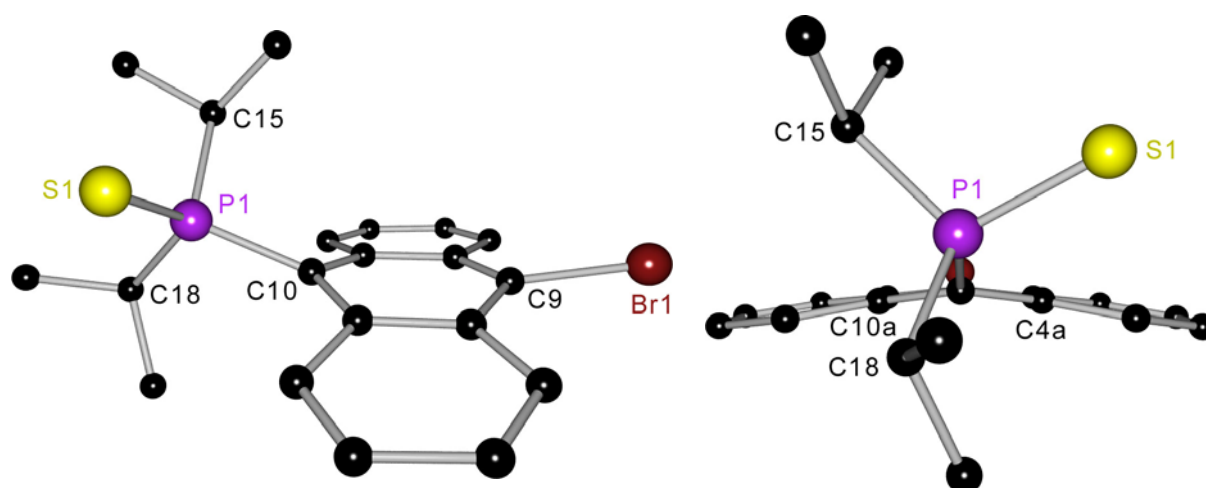


Abb. 2-12: Molekülstruktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Pr}_2$ (**7**) (rechts: Blick entlang $\text{C9}\cdots\text{C10}$).

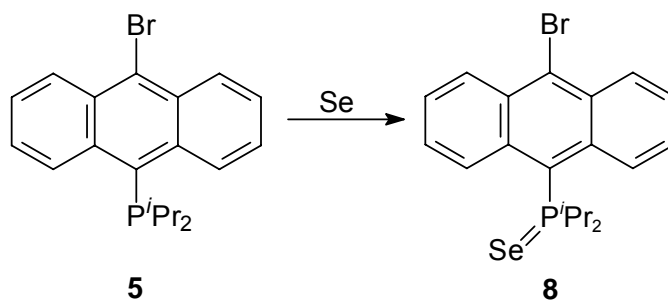
Tab. 2-7: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **7**.

C9–Br1	190.00(16)	S1–P1–C10	115.30(5)
P1–S1	196.89(6)	C10–P1–C15	103.65(7)
P1–C10	185.42(16)	C10–P1–C18	107.70(7)
P1–C15	184.69(16)	C15–P1–C18	109.09(7)
P1–C18	184.96(16)	P1–C10 \cdots C9	158.22(8)

7 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Einführung des Chalkogensubstituenten bringt eine deutliche Änderung in der Molekülstruktur im Vergleich zur nicht-oxidierten Stammverbindung **5** mit sich. So ist das Anthracengerüst nicht mehr planar, sondern weist einen Faltungswinkel zwischen den durch C1 - C4 und C5 - C8 aufgespannten Ebenen von 162.7° auf. Die beiden Isopropylgruppen sind *transoid* bezüglich der Aromatenebene angeordnet und die P=S-Bindung bildet mit der C10a \cdots C4a-Verbindungsline einen Torsionswinkel von 32.0° . Das Bromatom ist 42.1 pm und das Phosphoratom sogar 89.6 pm von der idealisierten Ebene durch C4a, C8a, C9a und C10a entfernt.

2.8 Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Pr}_2$ (**8**)

Analog zur Oxidation mit Schwefel lieferte die Umsetzung von **5** mit grauem Selen 9-Brom-10-(diisopropylselenophosphoryl)anthracen (**8**) in einer Ausbeute von 91 % (Gl. 2-8).



Gl. 2-8: Darstellung von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Pr}_2$ (**8**).

Durch Kristallisation aus heißem Toluol werden Kristalle erhalten, die für eine röntgenkristallographische Strukturbestimmung geeignet sind. In Abb. 2-13 ist die Molekülstruktur dargestellt, Tab. 2-8 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

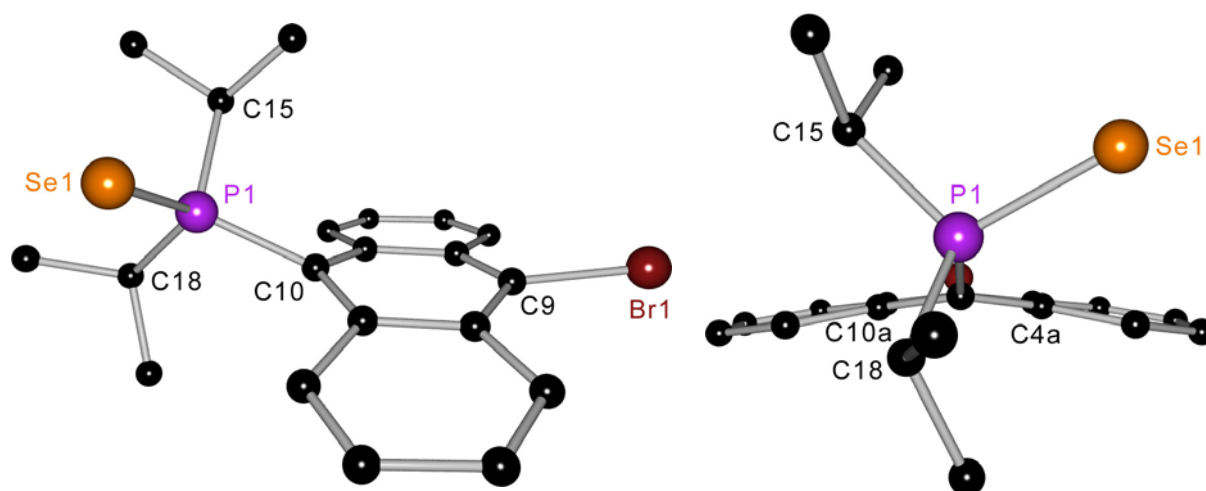


Abb. 2-13: Molekülstruktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Pr}_2$ (**8**) (rechts: Blick entlang $\text{C9}\cdots\text{C10}$).

Tab. 2-8: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **8**.

C9–Br1	190.04(19)	Se1–P1–C10	116.82(6)
P1–Se1	212.26(5)	C10–P1–C15	107.37(9)
P1–C10	185.76(19)	C10–P1–C18	103.17(9)
P1–C15	185.6(2)	C15–P1–C18	109.62(9)
P1–C18	185.6(2)	P1–C10⋯C9	160.57(10)

8 kristallisiert isostrukturell zu dem mit Schwefel oxidierten Derivat **7** in der Raumgruppe $P2_1/c$ und zeigt auch einen analogen Aufbau der Molekülstruktur. Die beiden Isopropylgruppen sind relativ zum Anthracengerüst in *transoide* Weise orientiert. Das Bromatom ist 42.2 pm von der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene entfernt, der Abstand des Phosphoratoms von dieser Ebene beträgt 93.3 pm und ist somit durch das größere Selenatom um fast 4 pm größer als in **7**. Der Faltungswinkel zwischen den idealisierten Ebenen durch C1, C2, C3, C4 und C5, C6, C7, C8 beträgt wie in **7** 162.7°.

Um die strukturellen Auswirkungen der Chalkogen-Oxidationen zu verdeutlichen, zeigt Abb. 2-14 eine Überlagerung der Molekülstruktur von **8** mit der nicht-oxidierten Stammverbindung **5**.

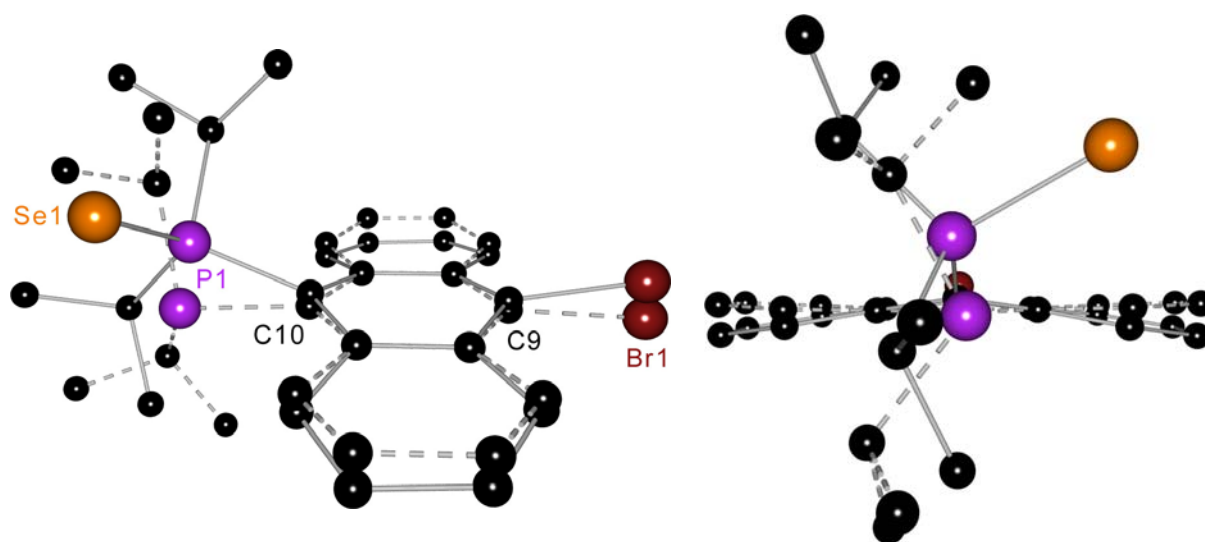


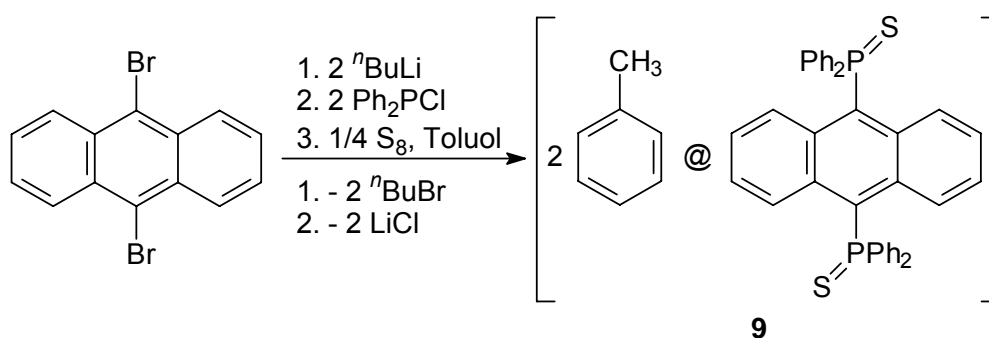
Abb. 2-14: Superposition von **5** (gestrichelte Bindungen) und **8** (durchgezogene Bindungen), erzeugt durch Überlagerung von C4a, C8a, C9a und C10a (rechts: Blick entlang C9···C10).

Interessanterweise bleibt bei der Umsetzung mit Schwefel bzw. Selen die *transoide* Anordnung der beiden Isopropylsubstituenten relativ zum Anthracengerüst erhalten, während bei den phenylsubstituierten Analoga **3** und **4** durch die Oxidation ein Übergang zur *cisoide* Konfiguration erfolgt (Kap. 2.3 und 2.4). Dies ist höchstwahrscheinlich auf den erhöhten Raumbedarf der Isopropylgruppen zurückzuführen, sodass bei **7** und **8** eine *cisoide* Anordnung sterisch nicht möglich ist.

3 SYMMETRISCH SUBSTITUIERTE 9,10-DIPHOSPHANYLANTHRACENE

3.1 Wirt/Gast-Komplexe von $(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$

Durch zweifache Lithiierung von 9,10-Dibromanthracen und anschließender Reaktion mit zwei Äquivalenten Chlordiphenylphosphan wird 9,10-Bis(diphenylphosphanyl)-anthracen erhalten.^[38] *Stalke et al.* berichteten 2003 von der nachfolgenden Umsetzung der Verbindung mit elementarem Schwefel, die in 88%iger Ausbeute das Oxidationsprodukt 9,10-Bis(diphenylthiophosphoryl)anthracen (SPANPS) liefert (Gl. 3-1).^[112]



Gl. 3-1: Synthese des Wirt/Gast-Komplexes $[2 \text{ C}_7\text{H}_8 @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (**9**).^[112]

Bei der Reaktion entsteht das Produkt in Form gelber luftstabiler Kristalle, das Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung ist in Abb. 3-1 dargestellt, Tab. 3-1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

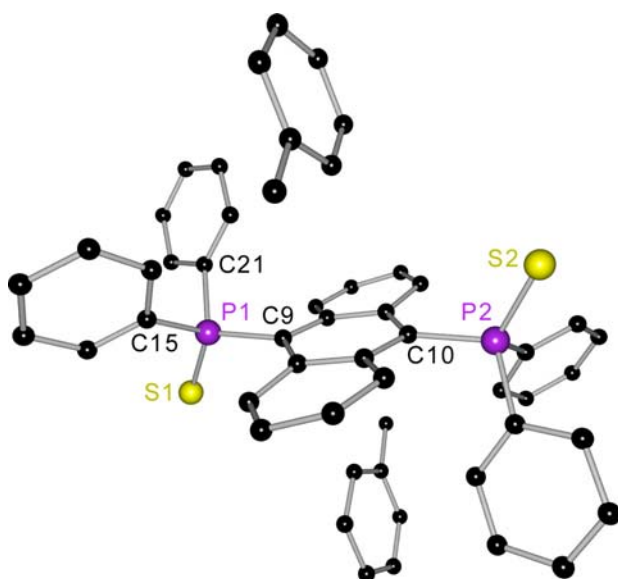


Abb. 3-1: Molekülstruktur von **9**

Tab. 3-1: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **9**.

P1–S1	193.78(8)
P1–C9	183.39(19)
P1–C15	182.5(2)
P1–C21	182.0(2)
S1–P1–C9	113.44(7)
C15–P1–C21	97.91(9)

9 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Die beiden P=S-Bindungen sind *transoid* orientiert und befinden sich in einer Ebene, die senkrecht zum Anthracengerüst angeordnet ist. Während die durch C1 - C4 und C5 - C8 aufgespannten Ebenen koplanar sind, betragen die Abstände von C9 und P1 zu diesen Ebenen 24.3 bzw. 75.8 pm.

Wie aus der Molekülstruktur ersichtlich ist, sind Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter eingebaut, das Verhältnis Wirt (SPAnPS) : Gast (Toluol) beträgt 1 : 2. Die toluolhaltigen Kristalle weisen bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung eine intensive Festkörperfluoreszenz auf. Wird das Toluol bei etwa 100 °C im Vakuum aus dem Kristallgitter entfernt, so verliert SPAnPS diese Fähigkeit der Lumineszenz im Festkörper. Versetzt man hingegen das so erhaltene Pulver erneut mit wenig Toluol, so stellt sich kurz darauf die Festkörperfluoreszenz wieder ein. Dieser Prozess ist beliebig oft wiederholbar. Aus diesen Beobachtungen wurde zunächst gefolgert, dass SPAnPS selektiv und reversibel auf Toluol durch Änderung der Fluoreszenzeigenschaften reagiert.

3.1.1 Fluoreszierende Wirt/Gast-Komplexe von SPAnPS

Im Verlauf weiterer Untersuchungen wurde jedoch gezeigt, dass SPAnPS auch mit anderen Lösungsmitteln Wirt/Gast-Komplexe bildet.^[113] Beispielsweise werden durch Umkristallisation von toluolfreiem SPAnPS aus Brombenzol, *p*-Chlortoluol, Styrol oder den drei Xylolisomeren Kristalle erhalten, die intensive Festkörperfluoreszenz mit annähernd identischen Emissionsmaxima um 510 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) aufweisen. Alle fluoreszierenden Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der Raumgruppe $P2_1/n$ und enthalten jeweils pro Wirtsmolekül SPAnPS zwei Lösungsmittelmoleküle. Die Gastmoleküle können in der Hitze i. Vak. entfernt werden, was stets zum Erlöschen der Festkörperfluoreszenz führt.

SPAnPS reagiert somit neben Toluol noch auf eine Vielzahl anderer aromatischer Gäste durch Ausbildung von Wirt/Gast-Systemen mit gleichen Fluoreszenzeigenschaften. Daher sollte neben möglichen Wirt/Gast-Wechselwirkungen auch die Anordnung der Wirtsmoleküle im Kristallgitter untersucht werden. Abb. 3-2 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des SPAnPS/Toluol-Komplexes (**9**), wobei die Toluolmoleküle sowie die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen (außer C_{ipso}) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anthracengerüste zickzackartig in zwei unterschiedlichen Ebenen angeordnet

sind, die einen Winkel von 70.5° miteinander einschließen. Da alle bisher erhaltenen fluoreszierenden Wirt/Gast-Systeme von SPAnPS isostrukturell kristallisieren, ist diese molekulare Anordnung möglicherweise essentiell für die Festkörperlumineszenz.

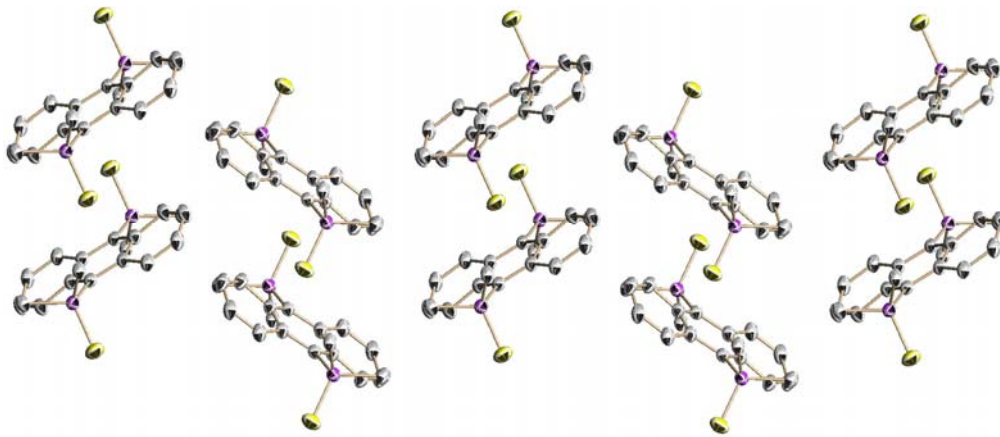


Abb. 3-2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **9**; Blickrichtung entlang \bar{c} (die Toluolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei weitere fluoreszierende Komplexe von SPAnPS untersucht, die in einem anderen Kristallsystem als die bisherigen kristallisieren und eine unterschiedliche Anordnung der Moleküle im Kristallgitter zeigen. Durch Umkristallisation aus Benzol bzw. Phenylacetylen werden die Wirt/Gast-Systeme $[2 \text{ C}_6\text{H}_6 @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (**10**) bzw. $[2 \text{ C}_8\text{H}_6 @ \{(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (**11**) erhalten. Abb. 3-3 zeigt die beiden Molekülstrukturen und in Tab. 3-2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

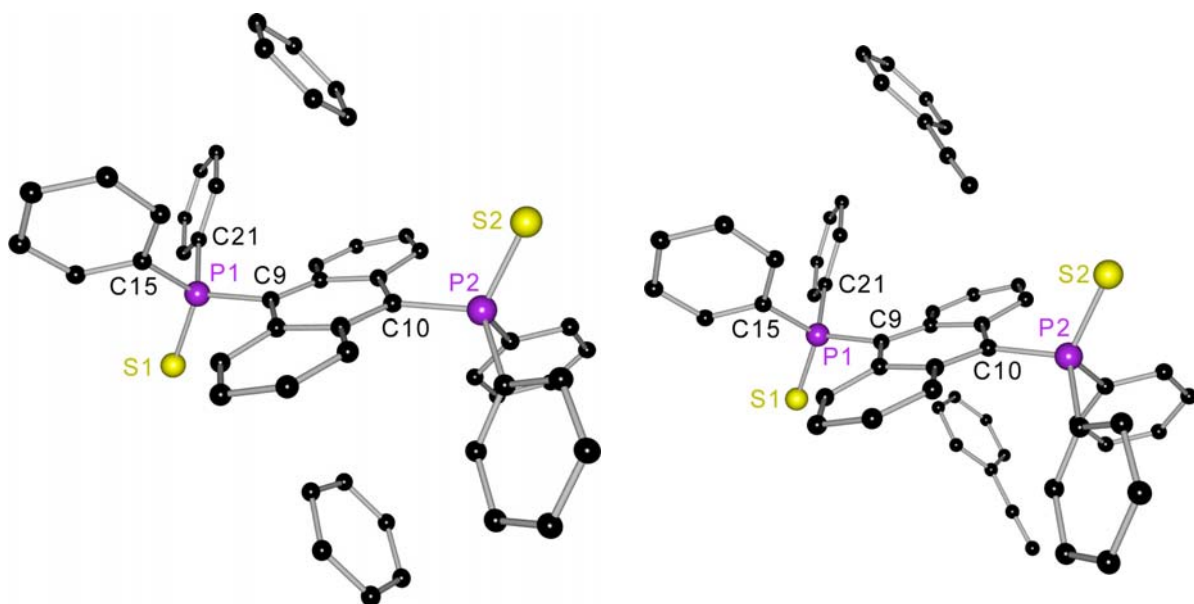


Abb. 3-3: Molekülstrukturen von $[2 \text{ C}_6\text{H}_6 @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (**10**, links) und $[2 \text{ C}_8\text{H}_6 @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (**11**, rechts).

Tab. 3-2: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **10** und **11**.

	10	11
P1-S1	196.24(7)	197.02(8)
P2-S2	196.05(7)	197.02(8)
P1-C9	184.07(17)	184.44(18)
P2-C10	184.02(18)	184.44(18)
P1-C15	181.96(19)	183.06(18)
P1-C21	181.70(18)	183.77(18)
S1-P1-C9	112.47(7)	112.92(6)
S2-P2-C10	112.71(6)	112.92(6)
C15-P1-C21	100.20(8)	100.05(8)

Genau wie bei dem Toluol-Komplex von SPAnPS (**9**) sind auch in den Molekülstrukturen von **10** und **11** die beiden P=S-Bindungen jeweils *transoid* orientiert und befinden sich in einer Ebene, die senkrecht zum Anthracengerüst angeordnet ist. Auch die Bindungslängen und -winkel der Wirtsmoleküle in den drei Komplexen stimmen weitgehend überein und die Kristalle zeichnen sich durch intensive Festkörperfluoreszenz aus. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Wirt/Gast-Komplexen kristallisieren die beiden neuen Verbindungen jedoch in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Einheit von **10** umfasst neben einem kompletten Molekül SPAnPS noch zwei Benzolmoleküle, in der asymmetrischen Einheit von **11** sind ein halbes Wirtsmolekül und ein Molekül Phenylacetylen enthalten. Insgesamt beträgt das Verhältnis Wirt : Gast in beiden Kristallstrukturen somit 1 : 2 und entspricht damit dem der Stammverbindung **9**.

Zum Vergleich der Wirt/Gast-Komplexe **9** - **11** ist in Abb. 3-4 eine Überlagerung der drei Molekülstrukturen aus zwei unterschiedlichen Ansichten dargestellt. Es fällt auf, dass sich sämtliche Anthracen-Kohlenstoffatome der drei Strukturen exakt überlagern und die Abweichung von der idealen Planarität folglich gleichermaßen ausgeprägt ist. Während die Thiophosphorylsubstituenten der triklin kristallisierenden Verbindungen **10** und **11** die gleiche Orientierung aufweisen, weicht das monokline Derivat **9** leicht von dieser ab und die jeweiligen P=S-Bindungen schließen einen Winkel von 17.3° ein. Am auffälligsten sind die unterschiedlichen Positionen der Lösungsmittelmoleküle relativ zum Wirtsmolekül SPAnPS. Jedes Toluolmolekül bildet mit der idealisierten Ebene durch C4a, C8a, C9a und C10a einen Winkel von

74.5° und der Abstand des jeweils näheren *meta*-Kohlenstoffatoms zu dieser Ebene beträgt 304.4 pm. Diese Wirt/Gast-Anordnung liegt auch in allen bisher untersuchten monoklin kristallisierenden Solvat-Komplexen von SPAnPS vor. Im Gegensatz dazu beträgt der Winkel zwischen besagter Ebene und den Lösungsmittelmolekülen 54.3° in **10** und 54.2° in **11**. Auch die Positionen der Toluol-, Benzol- und Phenylacetylenmoleküle variieren beträchtlich, wie aus Abb. 3-4 ersichtlich ist. Somit scheint der molekulare Aufbau des SPAnPS-Wirtes (*transoide* Konformation, Verdrillung des Anthracengerüsts) für die resultierenden Fluoreszenzeigenschaften wichtiger zu sein als die relative Anordnung der aromatischen Gäste.

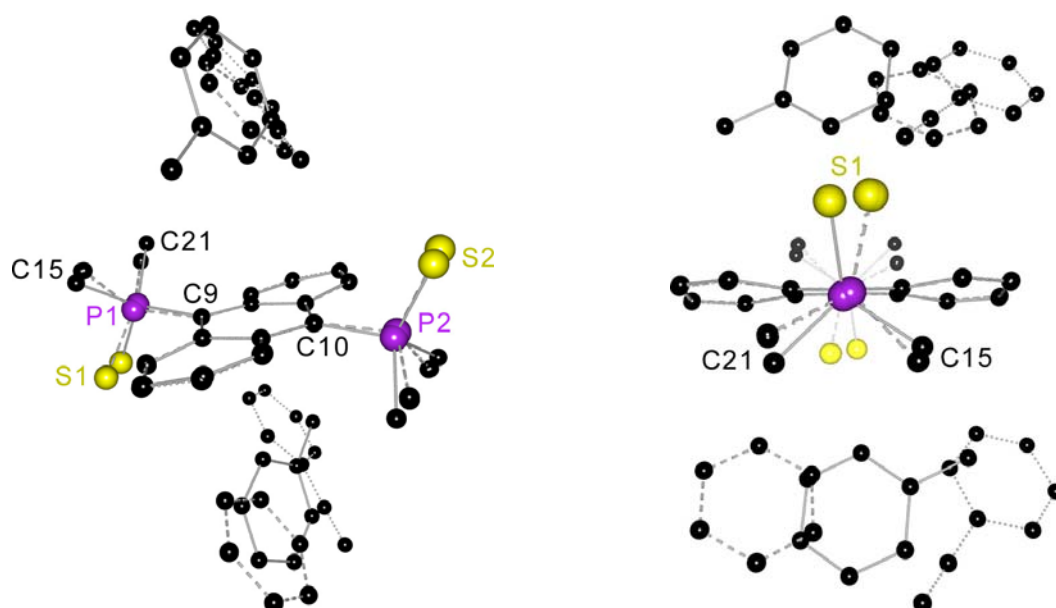


Abb. 3-4: Superposition von **9** (durchgezogene Bindungen), **10** (gestrichelte Bindungen) und **11** (gepunktete Bindungen), erzeugt durch Überlagerung von C4a, C8a, C9a und C10a (Phenylgruppen außer C_{ipso} nicht dargestellt; rechts: Blick entlang P1...C9).

Abb. 3-5 und Abb. 3-6 zeigen Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **10** und **11**, um die Molekülpackungen der SPAnPS-Wirtsmoleküle zu verdeutlichen. Die Lösungsmittelmoleküle sowie die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen (außer C_{ipso}) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. In beiden Strukturen sind die Anthracengerüste ausschließlich in koplanaren Ebenen angeordnet, es liegt keine Zickzack-Orientierung wie in den monoklin kristallisierenden Wirt/Gast-Komplexen vor. Im Fall der Benzol-Einlagerungsverbindung **10** beträgt der Abstand zwischen zwei direkt übereinander angeordneten Fluorophor-Gerüsten 886 pm, bei der Struktur mit dem Gast Phenylacetylen (**11**) sind die Einheiten 1014 pm voneinander entfernt.

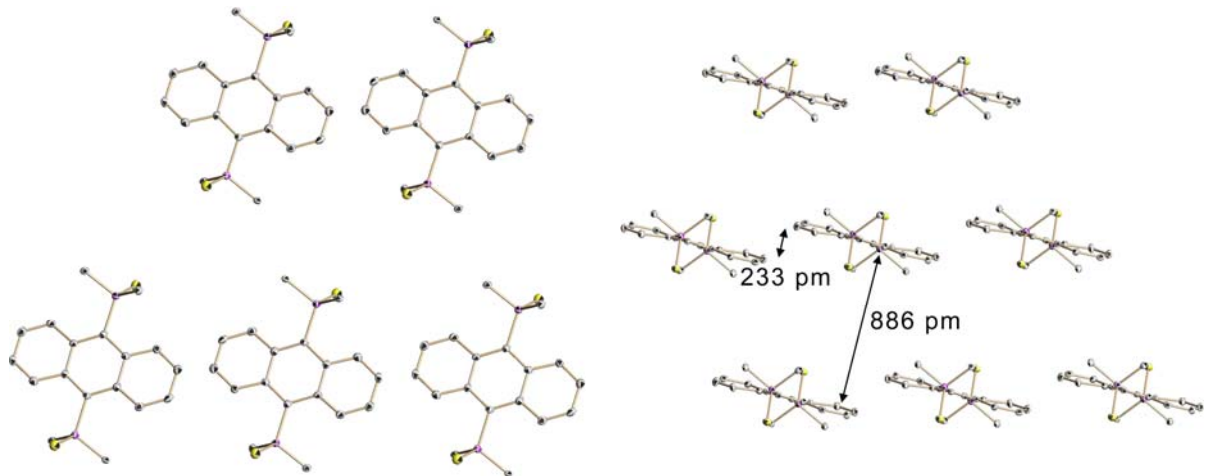


Abb. 3-5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **10**; Blickrichtung entlang \bar{a} (links) bzw. \bar{b} (rechts) (die Benzolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

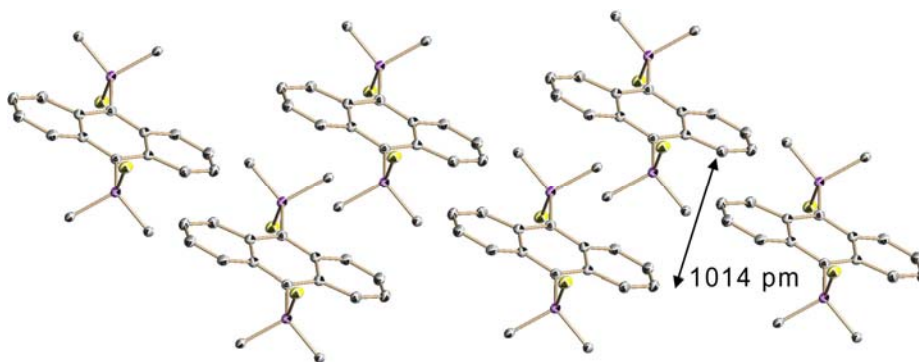


Abb. 3-6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **11**; Blickrichtung entlang \bar{c} (die Phenylacetylenmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass alle fluoreszierenden SPAnPS/Gast-Komplexe die gleiche Konformation des Anthracengerüsts sowie dasselbe Verhältnis von Wirt zu Gast (1 : 2) aufweisen. Der Großteil der bisher untersuchten Verbindungen kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, mit **10** und **11** liegen allerdings auch triklin kristallisierende Systeme ($P\bar{1}$) vor. Somit kann die isostrukturelle Anordnung der Moleküle im Festkörper als Voraussetzung für die Festkörperfluoreszenz ausgeschlossen werden. Da als Gäste sowohl polare (z. B. Halogenbenzole) als auch unpolare Aromaten (Benzol) eingelagert wurden und deren relative Orientierungen zum Wirtsmolekül deutlich variieren, deutet alles darauf hin, dass ausschließlich die *transoide* Anordnung der P=S-Bindungen sowie die Verdrillung des Anthracengrundgerüsts für die Lumineszenz im Festkörper verantwortlich sind.

3.1.2 Nichtfluoreszierende Wirt/Gast-Komplexe von SPAnPS

Neben den bisher gezeigten fluoreszierenden SPAnPS/Gast-Komplexen existieren auch Einlagerungsverbindungen von aromatischen Gästen und SPAnPS, die keine Lumineszenz im Festkörper zeigen. So konnten bereits während der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit durch Kristallisation von SPAnPS mit Anisol, Benzylalkohol bzw. Benzonitril Kristalle erhalten werden, die keine Festkörperfluoreszenz im sichtbaren Bereich aufwiesen. Durch Röntgenstrukturuntersuchung konnte gezeigt werden, dass den drei Verbindungen eine *cisoid*e Anordnung der jeweiligen P=S-Bindungen sowie eine wannenartige Faltung des Anthracengerüsts, bei der die beiden äußeren sechsgliedrigen Ringe Faltungswinkel zwischen 152° und 157° miteinander bilden, gemeinsam ist. Das Verhältnis SPAnPS : Gast beträgt 2 : 1 (Anisol, Benzylalkohol) bzw. 2 : 3 (Benzonitril) und unterscheidet sich somit vom 1 : 2-Verhältnis der untersuchten fluoreszierenden Komplexe.^[113]

Im Laufe der vorliegenden Arbeit konnte durch Kristallisation von SPAnPS in CDCl_3 ein weiterer Wirt/Gast-Komplex (**12**) erhalten werden, der keine Fluoreszenz im Festkörper zeigt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung ist in Abb. 3-7 aus zwei unterschiedlichen Ansichten dargestellt, Tab. 3-3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

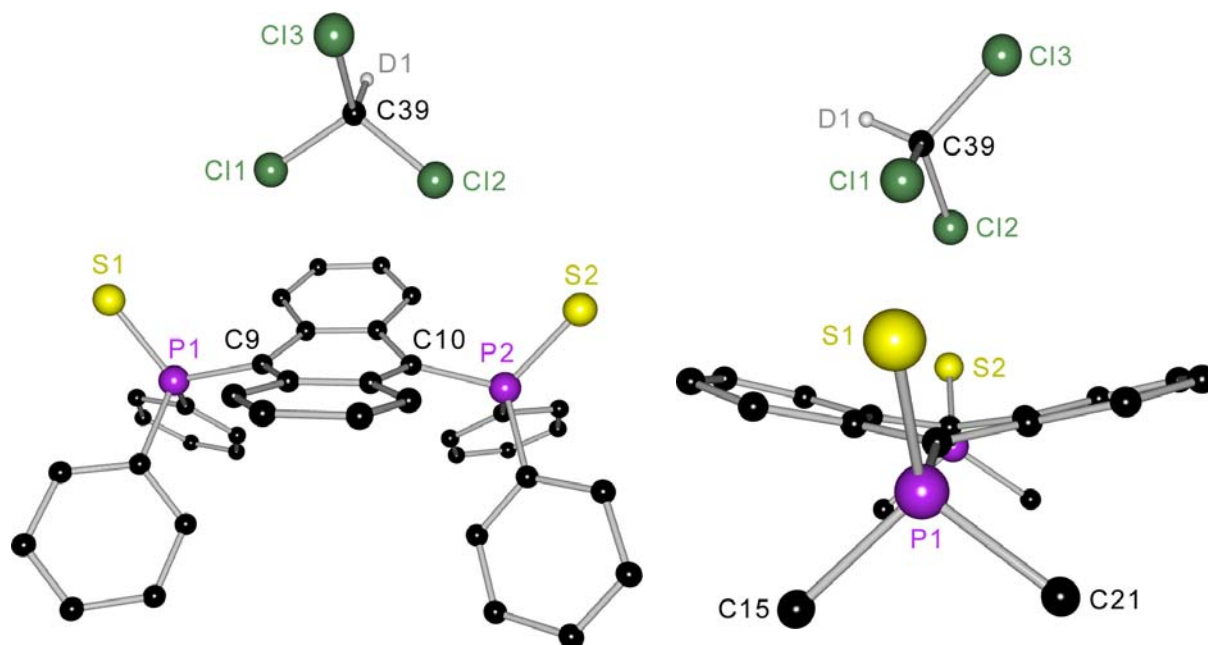


Abb. 3-7: Molekülstruktur von $[3 \text{ CDCl}_3 @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (**12**), von den drei CDCl_3 -Molekülen ist nur dasjenige dargestellt, welches sich in räumlicher Nähe des SPAnPS-Moleküls befindet (rechts: Blick entlang $\text{C9}\cdots\text{C10}$, von den Phenylkohlenstoffatomen ist jeweils nur C_{ipso} dargestellt).

Tab. 3-3: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **12**.

P1–S1	195.35(6)	S1–P1–C9	112.34(6)
P2–S2	196.36(6)	S2–P2–C10	114.67(6)
P1–C9	181.78(17)	C9–P1–C15	107.44(8)
P2–C10	182.22(17)	C9–P1–C21	107.59(8)
P1–C15	182.23(18)	P1–C9...C10	167.95(9)
P1–C21	182.01(17)	Cl1–C39–Cl2	110.87(10)
Cl1...S1	395.78(8)	Cl1–C39–Cl3	110.82(10)
Cl2...S2	354.68(7)	Cl2–C39–Cl3	109.45(11)

12 kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Einheit enthält neben einem Molekül SPAnPS noch drei CDCl_3 -Moleküle, von denen sich eines in räumlicher Nähe des Wirtsmoleküls befindet. Die beiden P=S-Bindungen zeigen eine *cisoid*e Orientierung, dies entspricht auch den Molekülkonformationen der bereits untersuchten nichtfluoreszierenden Wirt/Gast-Komplexe. Der Faltungswinkel zwischen den durch C1 - C4 und C5 - C8 aufgespannten Ebenen beträgt 149.2° , was aus der *cisoid*en Anordnung der sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten resultiert. Ein CDCl_3 -Molekül befindet sich auf der konkaven Seite des Anthracengerüsts, die Abstände zwischen den jeweils nächsten Chlor- und Schwefelatomen betragen 395.8 bzw. 354.7 pm, letzterer Wert entspricht genau der Summe der beiden van-der-Waals-Radien (355 pm).^[131] C39 ist 427.9 pm vom Mittelpunkt des mittleren sechsgliedrigen Ringes entfernt.

Um die Molekülstruktur von **12** mit der eines anderen nicht-fluoreszierenden SPAnPS-Komplexes zu vergleichen, ist in Abb. 3-8 eine Überlagerung mit der Benzonitril-Einschlussverbindung $[1.5 \text{ C}_7\text{H}_5\text{N} @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]^{[131]}$ dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass in den beiden Wirtsmolekülen die Anthracengerüste sowie die Phosphoratome exakt übereinander liegen. Die P=S-Bindungen sind in beiden Molekülstrukturen jeweils *cisoid* orientiert, allerdings sind die P(S)Ph₂-Substituenten um die P1–C9- bzw. P2–C10-Bindungen leicht gedreht, sodass der Winkel zwischen den beiden P1–S1- bzw. P2–S2-Bindungen 10.0 bzw. 9.9° beträgt. Auch die jeweils entsprechenden Phenylgruppen sind nicht koplanar angeordnet, sondern schließen Winkel zwischen 0.4 und 20.5° ein.

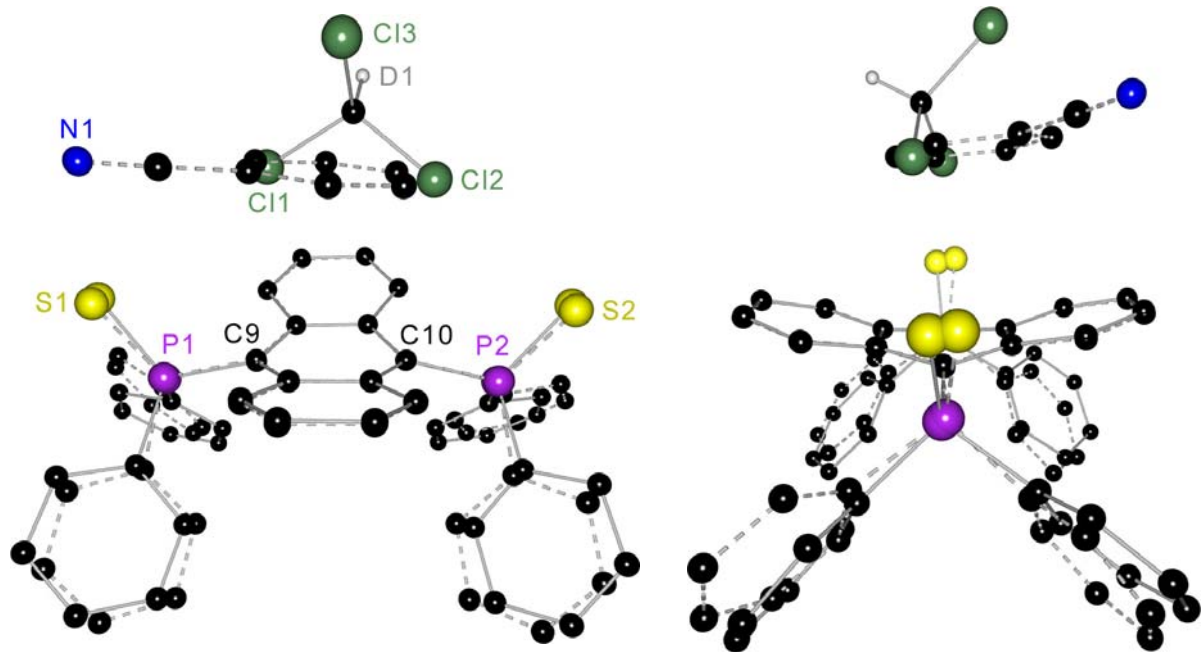


Abb. 3-8: Superposition von **12** mit $[1.5 \text{ C}_7\text{H}_5\text{N} @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (gestrichelte Bindungen), erzeugt durch Überlagerung von C4a, C8a, C9a und C10a.

Zum direkten Vergleich der *trans*- und *cis*-Konformationen der fluoreszierenden bzw. nicht-fluoreszierenden SPAnPS-Komplexe ist in Abb. 3-9 eine Überlagerung der Wirtsmoleküle von **10** und **12** abgebildet, dabei sind von den Phenylsubstituenten nur die C_{ipso} -Atome dargestellt.

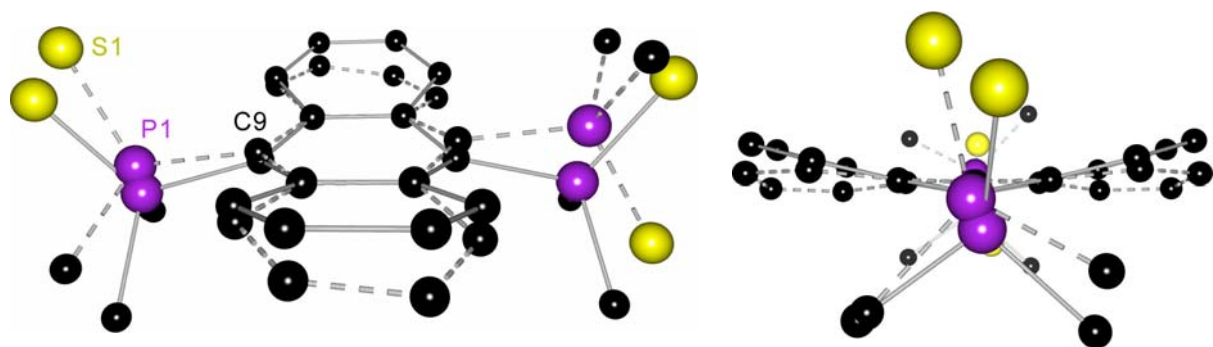
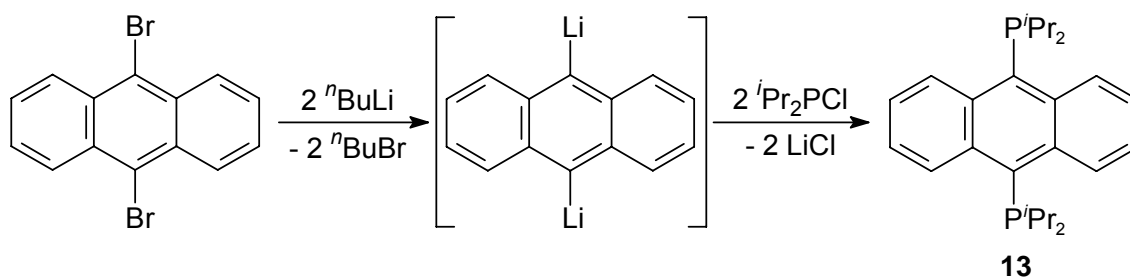


Abb. 3-9: Superposition von **10** (gestrichelte Bindungen) und **12** (durchgezogene Bindungen), erzeugt durch Überlagerung von C4a, C8a, C9a und C10a (rechts: Blick entlang P1...C9).

3.2 Synthese, Tieftemperatur-Verhalten und Struktur von $(i\text{Pr}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (**13**)

Die Umsetzung von 9,10-Dibromanthracen mit jeweils zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ und Chlordiisopropylphosphan lieferte das symmetrisch 9,10-substituierte Bis(diisopropylphosphanyl)anthracen (**13**). Die zweifache Lithiierung wurde in Diethylether bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Während die Löslichkeit von 9,10-Dibromanthracen in diesem Lösungsmittel sehr gering ist, lag die Reaktionsmischung nach der Zugabe einer äquimolaren Menge $n\text{BuLi}$ als orange Lösung vor. Beim Zutropfen des zweiten Äquivalents an Lithiierungsreagenz fiel die Zwischenstufe 9,10-Dilithiumanthracendiid als orange-gelber Niederschlag aus und wurde direkt *in situ* mit $i\text{Pr}_2\text{P}\text{Cl}$ weiter umgesetzt (Gl. 3-2).



Gl. 3-2: Synthese von $(i\text{Pr}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (**13**) über die Zwischenstufe 9,10-Dilithiumanthracendiid.

Die Darstellung von **13** wurde bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit beschrieben.^[113] Im Rahmen der nun vorliegenden Arbeit konnte die Synthese optimiert (Steigerung der Ausbeute von 82 auf 95 %) sowie die Produktverbindung spektroskopisch und strukturell charakterisiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **13** in Toluol- D_8 zeigt scharfe Signale im Alkylbereich. Die Methinprotonen der $i\text{Pr}$ -Substituenten ergeben ein Dublett von Septetts bei 2.77 ppm, das aufgrund identischer $^2J_{\text{HP}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten (7.04 Hz) als Pseudo-Oktett erscheint. Wie schon für 9-Brom-10-(diisopropylphosphanyl)anthracen (**5**) beschrieben, stehen die beiden Methylgruppen eines Isopropylsubstituenten in diastereotoper Beziehung zueinander und sind damit chemisch und magnetisch nicht äquivalent. Dementsprechend werden im ^1H -Spektrum zwei Dubletts von Dubletts bei 1.32 und 0.65 ppm mit jeweils charakteristischen $^3J_{\text{HP}}$ - und $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten beobachtet.

Die Integration der NMR-Signale im aromatischen Bereich bei Raumtemperatur führt zu lediglich vier Protonen, die H_2 , H_3 , H_6 und H_7 zugeordnet werden können. Somit sind die Signale für die Protonen H_1 , H_4 , H_5 und H_8 , die sich in räumlicher Nähe zu

den ^iPr -Gruppen befinden, nicht aufgelöst. Um mögliche dynamische Effekte zu untersuchen, wurden ^1H -NMR-Spektren von **13** in Toluol- D_8 bei Temperaturen zwischen 183 und 353 K aufgenommen (Abb. 3-10).

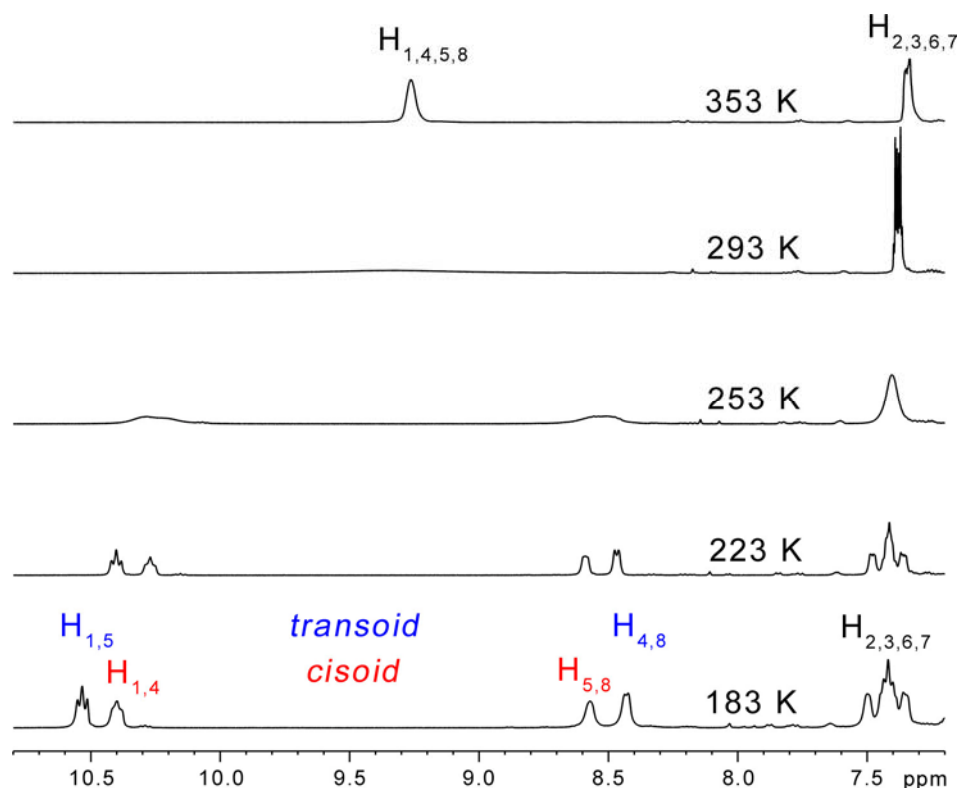


Abb. 3-10: ^1H -NMR-Spektren von **13** in Toluol- D_8 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Beim Erwärmen auf 353 K ist das Auftreten eines neuen Singulets bei 9.3 ppm zu beobachten. Wie für **5** beschrieben, führt bei Erhöhung der Temperatur die schnelle Rotation der $^i\text{Pr}_2\text{P}$ -Substituenten um die $\text{P}-\text{C}_{\text{An}}$ -Bindungen dazu, dass H_1 , H_4 , H_5 und H_8 chemisch äquivalent sind, was im Auftreten eines breiten Singulets im ^1H -NMR-Spektrum resultiert.

Die bei tiefer Temperatur gemessenen NMR-Spektren von **13** unterscheiden sich allerdings deutlich von dem monophosphanylsubstituierten Derivat **5**. Das zu H_1 , H_4 , H_5 und H_8 gehörige Signal wird in vier neue Resonanzen bei 10.5, 10.4, 8.6 und 8.4 ppm aufgespalten, die sich auch in der Höhe der entsprechenden Integrale unterscheiden. Trotz schlechter Auflösung lassen sich zwei der vier Signale als Dubletts und die beiden anderen als Dubletts von Dubletts interpretieren. Um die beobachteten Multiplizitäten zu spezifizieren wurde neben dem regulären ^1H -NMR-Spektrum ein phosphorentkoppeltes ^1H -Spektrum bei 213 K gemessen (Abb. 3-11). Wie deutlich zu erkennen ist, werden die Pseudo-Triplett-Aufspaltungen der beiden Signale bei 10.5 und 10.4 ppm im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum zu zwei Dubletts reduziert,

somit basieren die Multiplizitäten unter anderem auf Spin-Spin-Wechselwirkungen mit den Phosphoratomen. Die Aufspaltungen der Signale bei 8.6 und 8.4 ppm bleiben dagegen von der Phosphorkopplung unberührt.

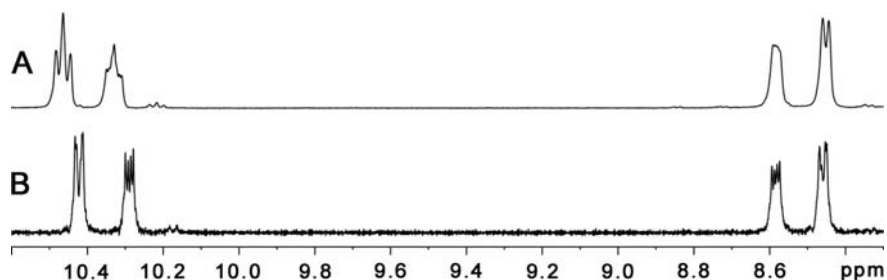


Abb. 3-11: Ausschnitte aus den ^1H - (A) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren (B) von **13** in Toluol- D_8 bei 213 K.

Um mögliche H-H-Fernkopplungen zu untersuchen, wurde zusätzlich ein NOESY-Experiment bei 213 K durchgeführt (Abb. 3-12). Während bei herkömmlichen HH-COSY-Experimenten die Korrelation von Signalen auf Konnektivitäten durch Bindungen beruht, signalisieren Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum die räumliche Nachbarschaft von Kernen.^[130] Abb. 3-12 zeigt solche Korrelationspeaks zwischen den CH-Protonen der ^iPr -Gruppen und den aromatischen Signalen bei 8.6 und 8.4 ppm, was auf die räumliche Nähe der entsprechenden Kerne hinweist.

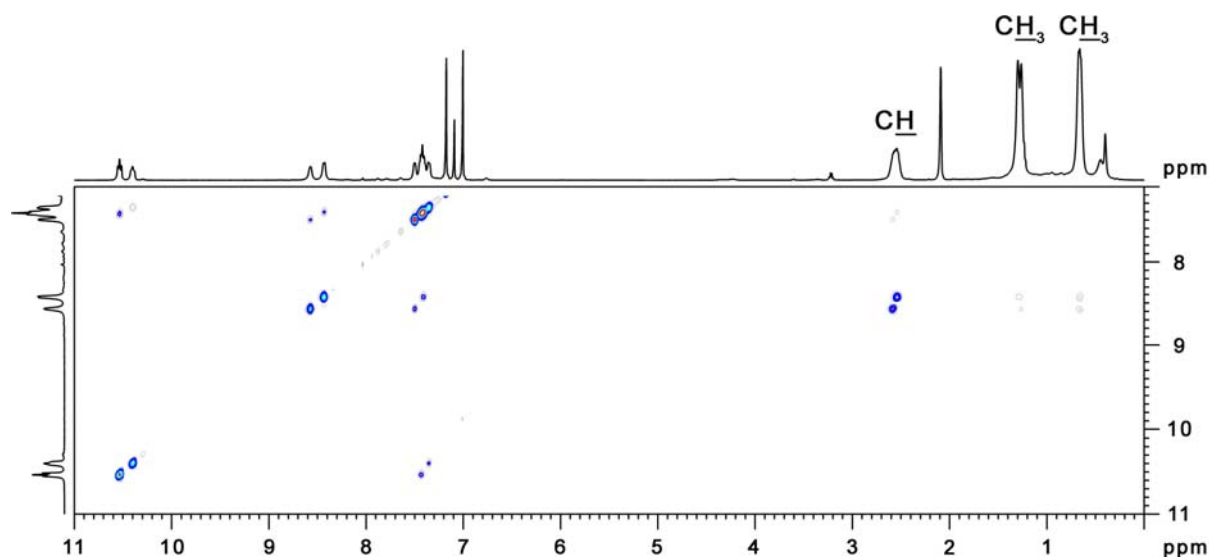


Abb. 3-12: Ausschnitt aus dem 2D-NOESY-Experiment von **13** in Toluol- D_8 bei 183 K.

Die vorangegangenen Beobachtungen lassen sich verstehen, indem man die möglichen Konformationen betrachtet, die **13** einnehmen kann. Bei höherer Temperatur sind die Wasserstoffatome H_1 , H_4 , H_5 , H_8 sowie H_2 , H_3 , H_6 , H_7 durch schnelle Rotation der $^i\text{Pr}_2\text{P}$ -Gruppen jeweils chemisch äquivalent (A in Abb. 3-13) und im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei Signale beobachtet.

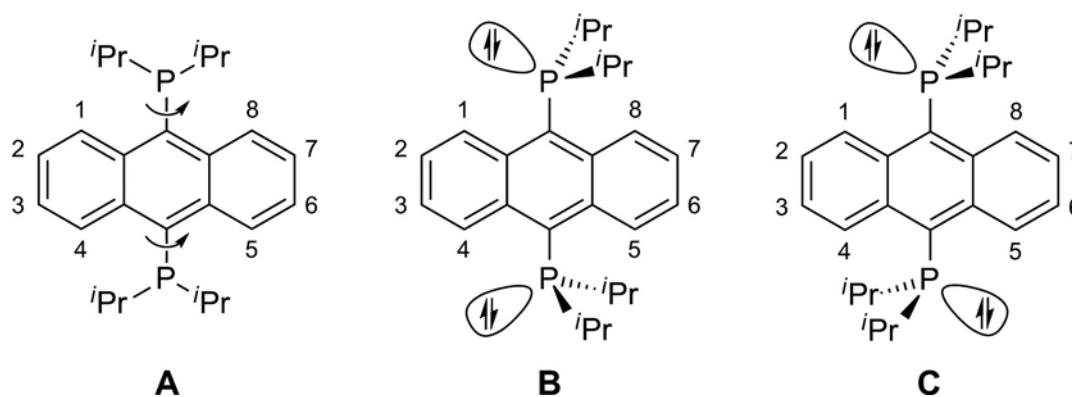


Abb. 3-13: Mögliche Konformationen von **13**.

Durch Abkühlen auf 183 K wird der dynamische Prozess verlangsamt und eine gestaffelte Anordnung der Isopropylsubstituenten bezüglich des Anthracengerüsts bevorzugt. Die nichtbindenden Elektronenpaare der beiden Phosphoratome können dabei *cisoid* (**B**) oder *transoid* (**C**) zueinander angeordnet sein. Nun lassen sich alle $^1\text{H-NMR}$ -Signale den beiden unterschiedlichen Tieftemperatur-Konformeren zuordnen (Abb. 3-10): magnetische Äquivalenz liegt jeweils für die Wasserstoffpaare H_1 / H_4 und H_5 / H_8 des *cisoiden* Isomers (**B**) sowie für H_1 / H_5 und H_4 / H_8 der *transoiden* Konformation (**C**) vor, sodass vier Signalsätze im entsprechenden Bereich resultieren.

Die Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale ergibt, dass das Verhältnis der beiden Konformationsisomere 57 : 43 zugunsten des *transoiden* Rotamers beträgt, was auch aus Gründen der Sterik und der Symmetrie plausibel erscheint.

Um die Konformation von **13** im Festkörper zu untersuchen, wurde die Molekülstruktur bestimmt. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 3-14 dargestellt, Tab. 3-4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

13 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Durch Anwendung eines Inversionszentrums wird der Rest des Moleküls erzeugt, dadurch sind entsprechende Bindungsparameter in den beiden $i\text{Pr}_2\text{P}$ -Substituenten identisch. Das zentrale Anthracengerüst ist exakt planar und die beiden Phosphoratome befinden sich genau in der Aromatenebene.

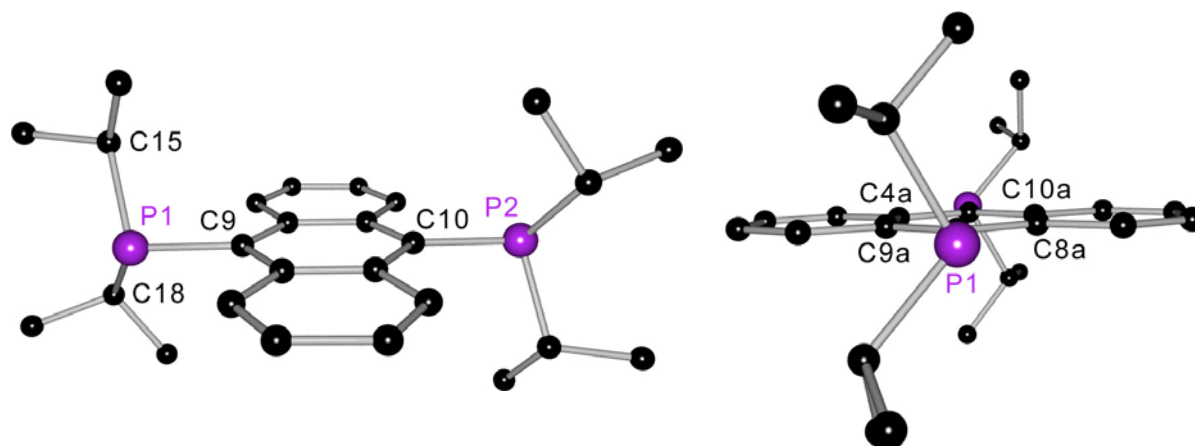


Abb. 3-14: Molekülstruktur von $(i\text{Pr}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (**13**) (rechts: Blick entlang P1–C9).

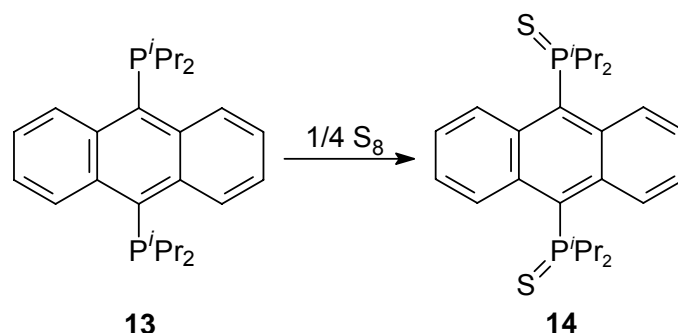
Tab. 3-4: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **13**.

P1–C9	186.41(14)	C9–P1–C15	107.71(7)
P1–C15	187.55(15)	C9–P1–C18	101.38(6)
P1–C18	186.57(15)	C15–P1–C18	105.41(7)

Analog zur monophosphanlysubstituierten Verbindung **5** sind die $i\text{Pr}$ -Substituenten in einer gestaffelten Anordnung relativ zum Anthracengerüst orientiert. Beim Blick entlang der P1–C9-Bindung ist zu erkennen, dass das Molekül in der *transoiden* Konformation vorliegt (**C** in Abb. 3-13), was somit auch die Ergebnisse der Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen widerspiegelt.

3.3 Synthese und Struktur von $(i\text{Pr}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (**14**)

Die Oxidation von **13** mit zwei Äquivalenten elementarem Schwefel lieferte 9,10-Bis-(diisopropylthiophosphoryl)anthracen (**14**) in einer Ausbeute von 87 % (Gl. 3-3). Bei **14** handelt es sich um das Isopropylanalogon von SPAnPS, welches mit Toluol den im Festkörper fluoreszierenden Wirt/Gast-Komplex $[2 \text{C}_7\text{H}_8 @ \text{SPAnPS}]$ (**9**) ausbildet. Somit sind die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von **14** von besonderem Interesse.



Gl. 3-3: Oxidation von **13** zu $(^i\text{Pr}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ **14**.

Durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Toluol und THF (1 : 1) wurden nach einiger Zeit Kristalle erhalten, die für eine röntgenkristallographische Strukturbestimmung geeignet waren. Abb. 3-15 zeigt die Molekülstruktur von **14**, in Tab. 3-5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

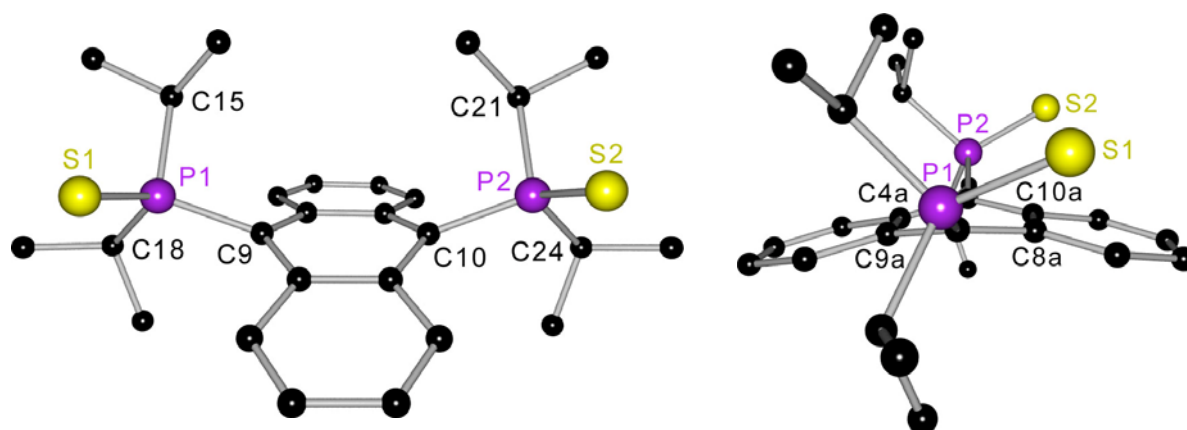


Abb. 3-15: Molekülstruktur von $(^i\text{Pr}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (**14**) (rechts: Blick entlang P1–C9).

Tab. 3-5: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **14**.

P1–S1	196.53(6)	C9–P1–S1	116.14(5)
P1–C9	186.42(16)	C9–P1–C15	103.30(7)
P1–C15	184.74(16)	C9–P1–C18	108.53(7)
P1–C18	185.90(16)	C15–P1–C18	107.29(8)
P2–S2	196.63(6)	P1–C9...C10	158.93(8)
P2–C10	186.66(15)	P2–C10...C9	157.97(8)

14 kristallisiert in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Anthracengerüst ist stark abgewinkelt, der Faltungswinkel zwischen den durch C1 - C4 und C5 - C8 aufgespannten Ebenen beträgt 155.9° . Die beiden Phosphoratome sind 90.9 (P1) bzw. 85.5 pm (P2) von der

idealisierten Ebene durch C4a, C8a, C9a und C10a entfernt. Somit sind die Abweichungen von der exakten Planarität noch ausgeprägter als in 9-Brom-10-(diisopropylthiophosphoryl)anthracen (**7**, Kap. 2.7), was durch die Einführung des zweiten sperrigen Phosphorylsubstituenten bedingt ist. Die beiden Isopropylgruppen einer P(S)Pr₂-Einheit sind wie in **7** *transoid* bezüglich des Anthracengerüsts orientiert und die S1=P1-Bindung bildet mit der C8a–C9a-Verbindungsline einen Torsionswinkel von 31.8°.

Bemerkenswerterweise zeigen die S1=P1- und S2=P2-Bindungen in die gleiche Richtung, die beiden P(S)Pr₂-Substituenten sind somit *cisoid* zueinander angeordnet. Diese Konformation unterscheidet sich deutlich von der der Stammverbindung **13**, die eine *transoide* Molekülstruktur aufweist (Kap. 3.2). Um alle Unterschiede zu verdeutlichen ist in Abb. 3-16 eine Überlagerung der Molekülstrukturen von **13** und **14** dargestellt.

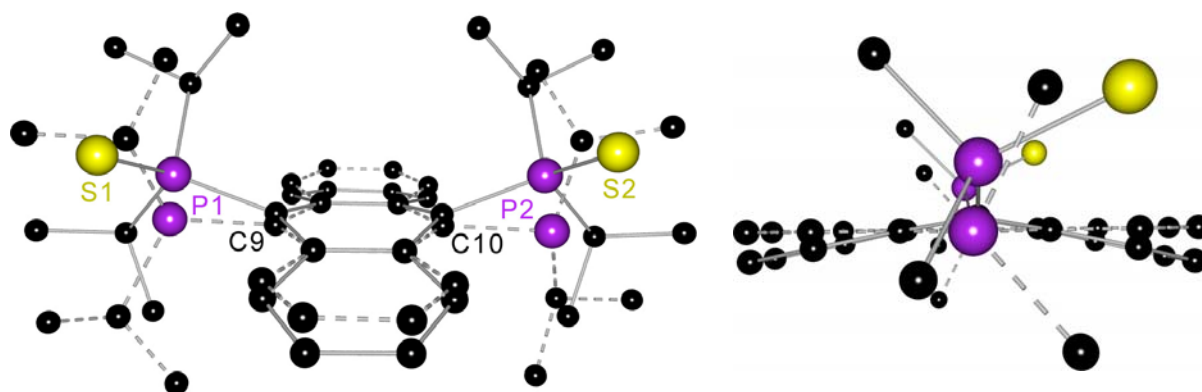


Abb. 3-16: Superposition von **13** (gestrichelte Bindungen) und **14** (durchgezogene Bindungen), erzeugt durch Überlagerung von C4a, C8a, C9a und C10a (rechts: Methylgruppen nicht dargestellt; Blick entlang C9···C10).

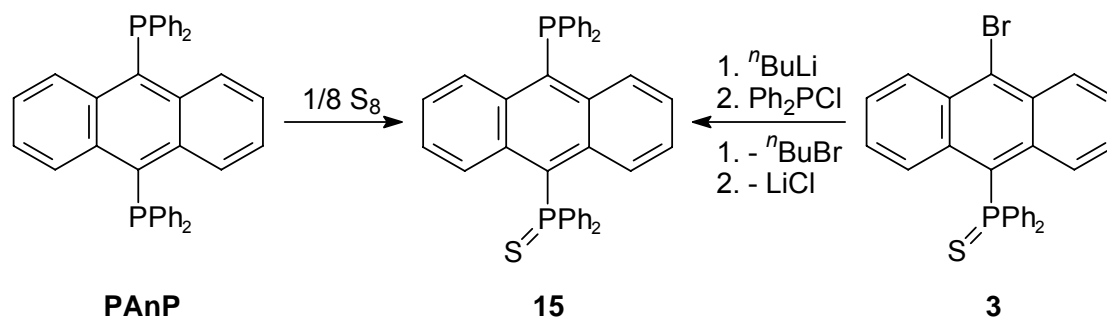
Im Gegensatz zum Wirt/Gast-Komplex [2 C₇H₈ @ SPAnPS] (**9**) sind im Kristallgitter von **14** keine Lösungsmittelmoleküle eingebaut, obwohl die Verbindung ebenfalls aus Toluol kristallisiert wurde. Außerdem zeigt das Isopropylderivat beim Bestrahlen mit UV-Licht keine Festkörperfluoreszenz im sichtbaren Bereich.

4 ASYMMETRISCH SUBSTITUIERTE 9,10-DIPHOSPHANYLANTHRACENE

4.1 Synthese und Struktur von $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**15**)

Bei der Synthese des fluoreszierenden Wirt/Gast-Komplexes [2 C_7H_8 @ SPAnPS] (**9**) wird bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ mit elementarem Schwefel ausschließlich die Bildung des zweifach oxidierten Derivates SPAnPS beobachtet. Die mögliche Zwischenstufe $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**15**), bei der im gleichen Molekül ein Phosphor(III)- sowie ein Phosphor(V)atom vorliegt, konnte bisher im Verlauf der Reaktion NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.^[112]

Mögliche Wege zur Darstellung von **15** sind auf der einen Seite die Oxidation von $(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ mit der stöchiometrischen Menge Schwefel und auf der anderen Seite die Lithiierung von 9-Brom-10-(diphenylthiophosphoryl)anthracen (**3**) mit nachfolgender Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan (Gl. 4-1). Da für die vorliegende Arbeit unter anderem Lithiierungsreaktionen von Bromanthracenen untersucht werden sollten, wurde der zweite Weg gewählt.



Gl. 4-1: Denkbare Synthesen von $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**15**).

Die Umsetzungen von **3** mit $n\text{BuLi}$ und Ph_2PCl wurden in Diethylether bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Nach Abtrennen von unlöslichen Nebenprodukten wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und **15** als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 64 % erhalten. Lagerung einer gesättigten Lösung in Toluol lieferte nach einigen Tagen Kristalle, die für eine röntgenkristallographische Strukturbestimmung geeignet waren. Abb. 4-1 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung, in Tab. 4-1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. **15** kristallisiert in der orthorhombischen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbca$, die asymmetrische Einheit umfasst ein Molekül des Phosphanylanthracens, es sind keine Toluol-Lösungsmittelmoleküle enthalten.

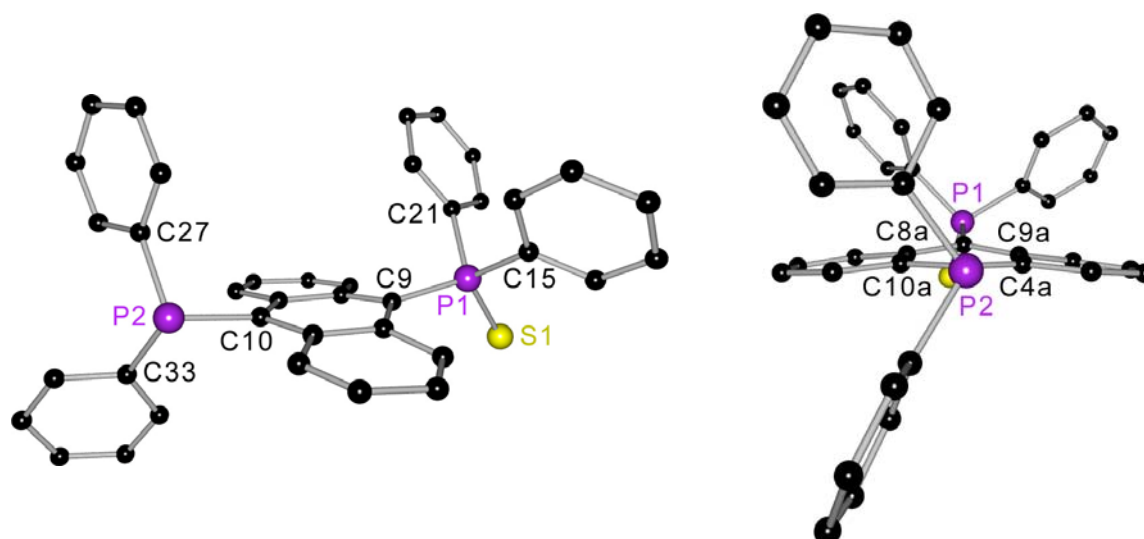


Abb. 4-1: Molekülstruktur von $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**15**) (rechts: Blick entlang $\text{P2}\cdots\text{C10}$).

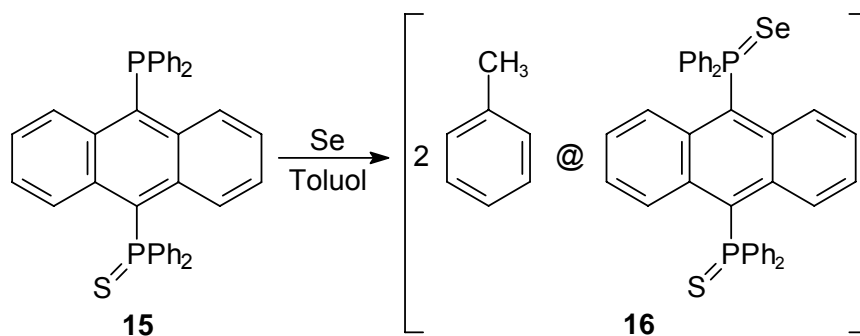
Tab. 4-1: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **15**.

P1–C9	183.9(2)	C9–P1–S1	114.54(7)
P2–C10	185.4(2)	C9–P1–C15	109.47(10)
P1–S1	195.49(8)	C9–P1–C21	105.41(9)
P1–C15	182.3(2)	C15–P1–C21	101.11(10)
P1–C21	182.9(2)	C10–P2–C27	103.60(9)
P2–C27	184.1(2)	C10–P2–C33	107.76(10)
P2–C33	182.9(2)	C27–P2–C33	105.28(10)

Die beiden Phenylgruppen des $\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ -Substituenten sind relativ zum Anthracen-Gerüst *cisoid* angeordnet und die Ebene durch C9, P1 und S1 bildet mit der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene einen Winkel von 79.9° . Der Abstand von letzterer Ebene zu P1 beträgt 49.8 pm, während P2 nur 23.8 pm davon entfernt ist. Im Fall des PPh_2 -Substituenten liegt eine *transoide* Orientierung der beiden Phenylgruppen hinsichtlich der Anthracen-Einheit vor. Somit sind die beiden phosphorhaltigen Substituenten genauso angeordnet wie in den entsprechenden 9-Brom-10-phosphanthracenen **1** und **3**. Durch den sterischen Einfluss des Schwefelatoms ist der Winkel C15–P1–C21 etwa 4° kleiner als C27–P2–C33. Der Faltungswinkel zwischen den durch C1 - C4 und C5 - C8 aufgespannten Ebenen beträgt 168.6° und liegt damit zwischen den entsprechenden Werten in **1** (177.4°) und **3** (162.1°).

4.2 Synthese und Struktur von $[2 \text{ C}_7\text{H}_8 @ \{\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$ (**16**)

Die Oxidation von **15** mit grauem Selen in Toluol lieferte 9-(Diphenylselenophosphoryl)-10-(diphenylthiophosphoryl)anthracen (**16**) in einer Ausbeute von 90 % (Gl. 4-2).



Gl. 4-2: Darstellung von $[2 \text{ C}_7\text{H}_8 @ \{\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$ (**16**).

Bei der Reaktion entstand das Produkt in Form gelber, luftstabiler Kristalle. Das Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung ist in Abb. 4-2 aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen dargestellt, Tab. 4-2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

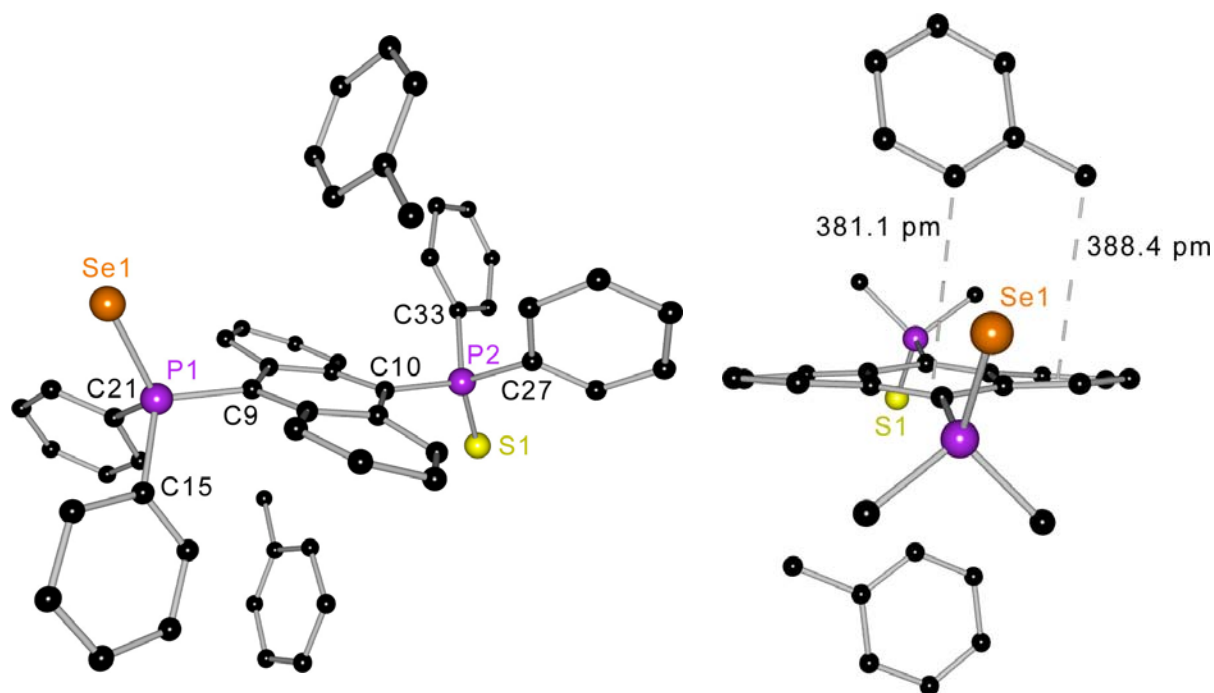


Abb. 4-2: Molekülstruktur von $[2 \text{ C}_7\text{H}_8 @ \{\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$ (**16**) (Se/S-Fehlordnung nicht dargestellt).

Tab. 4-2: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **16**.

P1–C9	183.3(2)	C9–P1–Se1	112.6(3)
P1–Se1	208.9(4)	C9–P1–C15	109.37(11)
P1–C15	182.4(2)	C9–P1–C21	106.71(11)
P1–C21	182.8(2)	C15–P1–C21	97.78(10)
P2–S1	196.2(9)	C10–P2–S1	114.5(7)

16 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ als Wirt/Gast-Komplex mit Toluol-Lösungsmittelmolekülen im Kristallgitter. Die Kristallstruktur ist isostrukturell zu der von $[2 C_7H_8 @ \{(Ph_2(S)P)_2(C_{14}H_8)\}]$ (**9**) und die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Wirts- sowie ein komplettes Toluolmolekül. Die Position des Chalkogensubstituenten umfasst daher sowohl ein Selen- als auch ein Schwefelatom mit je 50%iger Besetzung. Durch Anwendung eines Inversionszentrums im Mittelpunkt des Anthracengerüsts wird die zweite Hälfte des Wirtsmoleküls erhalten.

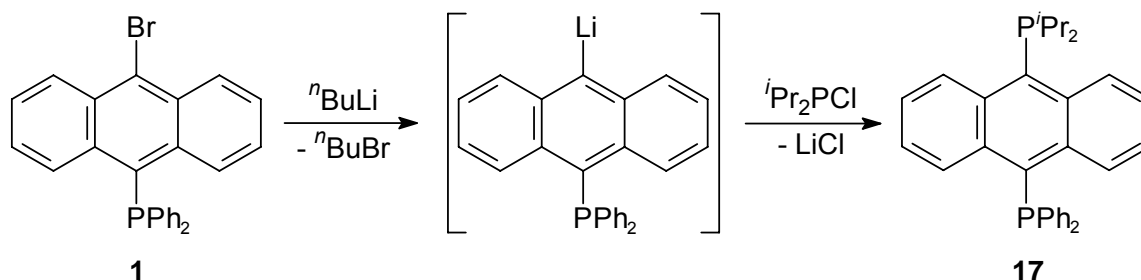
Die P=Se- und P=S-Bindungen sind *transoid* orientiert und das Verhältnis Wirt : Gast beträgt 1 : 2. Die Anthracen-Kohlenstoffatome C1 - C8 befinden sich in einer Ebene, während sich C9 und C10 25.2 bzw. -26.7 pm außerhalb dieser Ebene befinden. Die Abstände der beiden Phosphoratome von dieser Ebene betragen 77.0 (P1) bzw. 78.6 pm (P2). Auch die Anordnung der beiden Toluolmoleküle ist analog zu der in **9**. Jedes Lösungsmittelmolekül bildet mit der idealisierten Ebene durch C4a, C8a, C9a und C10a einen Winkel von 76.1° (74.5° in **9**) und das Methylkohlenstoffatom des Toluolmoleküls ist vom Mittelpunkt des äußeren sechsgliedrigen Ringes des Anthracengerüsts 388.4 pm entfernt (387.3 pm in **9**).

Die Molekülstrukturen von **9** und **16** unterscheiden sich somit lediglich durch den Austausch eines Schwefelatoms durch ein Selenatom. Ansonsten sind beide Verbindungen isostrukturell und weisen dasselbe Wirt : Gast-Verhältnis auf. Trotzdem zeigen nur die Kristalle von **9** intensive Festkörperfluoreszenz, bei Bestrahlung von **16** mit UV-Licht ($\lambda_{ex} = 366$ nm) ist keinerlei Lumineszenz im sichtbaren Bereich beobachtbar. Somit ist der elektronische Einfluss beider Schwefelatome sowie die *transoide* Anordnung der P=S-Bindungen eine unabdingbare Voraussetzung für das Auftreten der Fluoreszenz im Festkörper.

4.3 Synthese und Struktur von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**17**)

In Kap. 4.1 wurde die Synthese eines asymmetrisch substituierten 9,10-Diphosphanylanthracens beschrieben, das ausgehend von 9-Brom-10-(diphenylthio-phosphoryl)anthracen (**3**) erhalten wurde. Allerdings erweist sich die Lithiierung von **3** mit $n\text{BuLi}$ als problematisch, da die Reaktion weder in Diethylether noch in THF quantitativ erfolgt. Auch unterschiedliche Reaktionstemperaturen sowie die Verwendung von $t\text{BuLi}$ als Lithierungsreagenz liefern ähnliche Ergebnisse und bei den nachfolgenden Umsetzungen mit Chlorphosphanen wird stets die Bildung unerwünschter Nebenprodukte beobachtet, die im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Eine alternative Darstellungsmöglichkeit für Anthracenderivate, die in den Positionen 9 und 10 zwei unterschiedliche Phosphanylsubstituenten aufweisen, geht von 9-Brom-10-(diphenylphosphanyl)anthracen (**1**) aus (Gl. 4-3). Nach Lithiierung und nachfolgender Reaktion mit Chlordiisopropylphosphan wurde 9-Diphenylphosphanyl-10-(diisopropylphosphanyl)anthracen (**17**) erhalten.



Gl. 4-3: Darstellung von **17** über die Zwischenstufe 9-Diphenylphosphanyl-10-lithiumanthracenid.

Der Brom/Lithium-Austausch von **1** erfolgte bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether mit $n\text{BuLi}$. Nach der anschließenden Umsetzung mit $i\text{Pr}_2\text{PCl}$ wurden unlösliche Nebenprodukte abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Dabei wurde **17** in einer Ausbeute von 66 % und weitestgehend frei von Nebenprodukten erhalten. Die Lithiierung von **1** verläuft somit selektiver als die von **3** und ist für die Synthese von asymmetrisch substituierten 9,10-Diphosphanylanthracenen besser geeignet.

Durch Lagerung einer gesättigten Lösung von **17** in einer Mischung von THF und *n*-Pentan (1 : 1) wurden nach einigen Tagen Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abb. 4-3 dargestellt, Tab. 4-3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

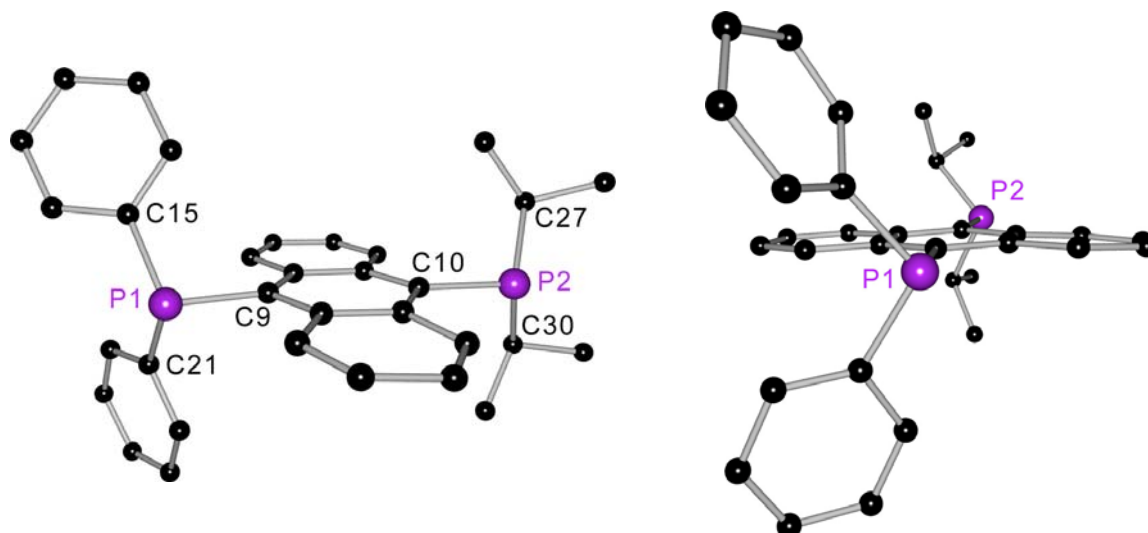


Abb. 4-3: Molekülstruktur von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**17**) aus zwei unterschiedlichen Ansichten.

Tab. 4-3: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **17**.

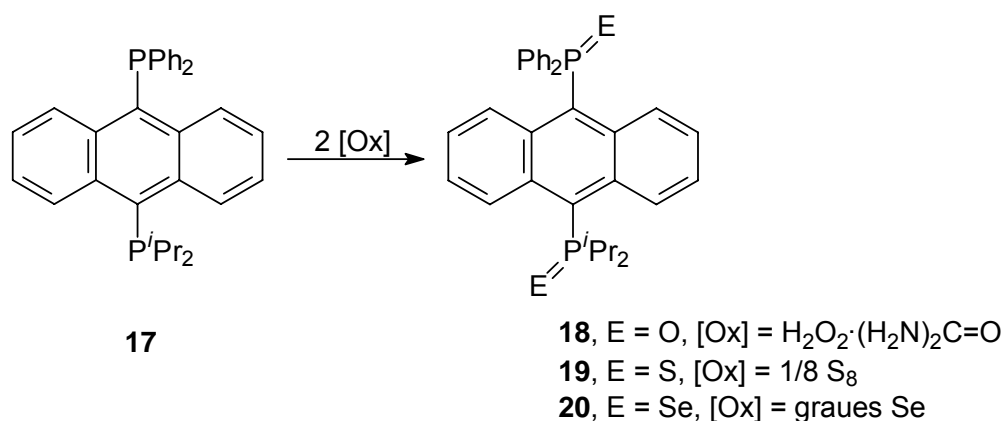
P1–C9	185.08(14)	C9–P1–C15	104.51(6)
P2–C10	186.57(14)	C9–P1–C21	100.82(6)
P1–C15	182.67(14)	C15–P1–C21	107.46(6)
P1–C21	183.72(14)	C10–P2–C27	107.49(6)
P2–C27	187.65(15)	C10–P2–C30	103.39(6)
P2–C30	186.58(15)	C27–P2–C30	104.40(7)

17 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Anthracengerüst ist planar und der Faltungswinkel zwischen den beiden äußeren sechsgliedrigen Ringen beträgt 176.6° . Die Abstände zwischen den beiden Phosphoratomen und der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene betragen 12.3 (P1) bzw. -10.2 pm (P2).

Die Ph_2P - und $^i\text{Pr}_2\text{P}$ -Substituenten sind bezüglich der Anthracen-Einheit ebenso orientiert wie die Phosphanlysubstituenten in den entsprechenden 9-Brom-10-phosphanlyderivaten $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**1**) und $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (**5**) und es liegt jeweils eine gestaffelte Konformation vor. Anders als in den symmetrischen Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ und $(^i\text{Pr}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (**13**) sind die Phosphanlysubstituenten in **17** jedoch ekliptisch zueinander angeordnet (Abb. 4-3 rechts).

4.4 Synthesen und Strukturen der Oxidationsprodukte $\text{Ph}_2(\text{E})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{E})\text{Pr}_2$, E = O (18), S (19) und Se (20)

Um die strukturellen Auswirkungen der Oxidation der beiden Phosphoratome in $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (17) zu untersuchen, wurden durch Umsetzung von 17 mit $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$, elementarem Schwefel bzw. grauem Selen die Oxidationsprodukte 18 - 20 synthetisiert (Gl. 4-4).



Gl. 4-4: Oxidation von 17 zu $\text{Ph}_2(\text{E})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{E})\text{Pr}_2$, E = O (18), S (19), Se (20).

Die Molekülstruktur des mit Sauerstoff oxidierten Derivates 18 ist in Abb. 4-4 dargestellt, Abb. 4-5 zeigt die Strukturen der entsprechenden Schwefel- und Selen-Oxidationsprodukte. Tab. 4-4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

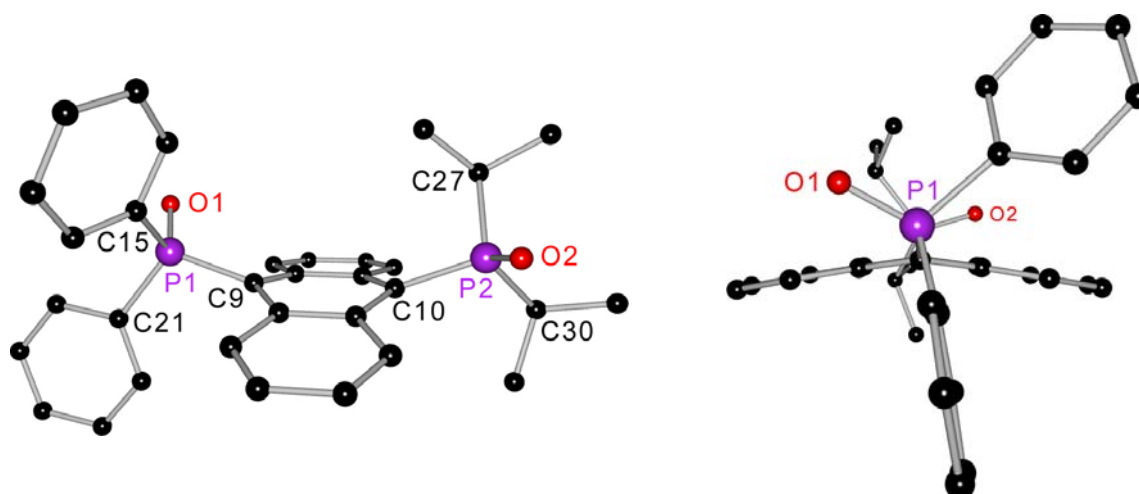


Abb. 4-4: Molekülstruktur von $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Pr}_2$ (18) (rechts: Blick entlang C9...C10).

18 kristallisiert in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$, was auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. So weist die Kristallstruktur beispielsweise H-Brücken zwischen O1-Atomen unterschiedlicher

Moleküle und C–H_{meta}(Ph)- sowie C–H(ⁱPr)-Wasserstoffatomen von benachbarten Molekülen mit Bindungslängen von 239.1 bzw. 242.4 pm auf.

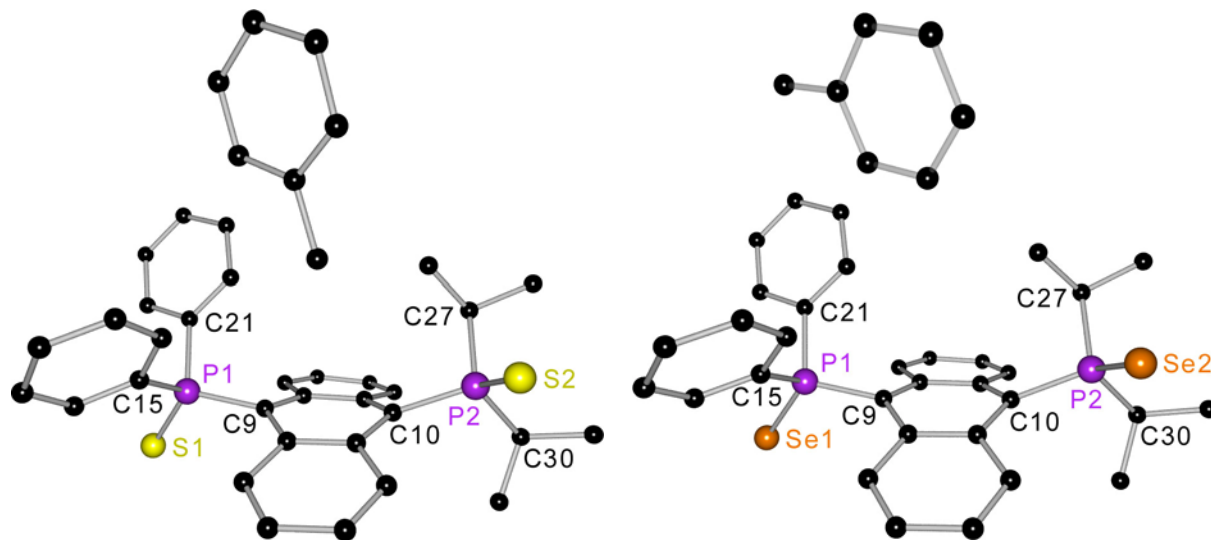


Abb. 4-5: Molekülstrukturen von $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})^i\text{Pr}_2 \cdot 1.5 \text{C}_7\text{H}_8]$ (**19**) und $[\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})^i\text{Pr}_2 \cdot 1.5 \text{C}_7\text{H}_8]$ (**20**).

Tab. 4-4: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **18** - **20**.

	18 (E = O)	19 (E = S)	20 (E = Se)
P1–E1	148.72(15)	195.59(6)	211.34(6)
P2–E2	149.28(14)	196.47(6)	212.00(6)
P1–C9	183.6(2)	182.77(16)	182.6(2)
P1–C15	181.9(2)	181.67(18)	181.9(2)
P1–C21	180.1(2)	182.51(17)	182.6(2)
P2–C10	184.94(19)	185.80(16)	186.2(2)
P2–C27	182.7(2)	184.67(17)	185.4(2)
P2–C30	183.9(2)	185.31(17)	185.8(2)
out-of-plane ^a P	75.90 / 85.44	49.95 / 85.37	55.99 / 92.70
E1–P1–C9	111.90(9)	113.73(5)	113.34(7)
E2–P2–C10	112.98(9)	116.03(5)	116.23(7)
C15–P1–C21	108.11(9)	100.30(8)	100.03(10)
C27–P2–C30	111.58(9)	110.65(8)	110.48(11)
Faltungswinkel ^b	159.3	153.2	152.7

^a Abstände von P1 / P2 zur idealisierten Ebene durch C4a, C8a, C9a, C10a

^b Winkel zwischen den Ebenen durch C1 - C4 und C5 - C8 des An-Gerüsts

Die beiden mit Schwefel und Selen oxidierten Derivate **19** und **20** kristallisieren isostrukturell in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Beide enthalten in der asymmetrischen Einheit jeweils neben einem Molekül Diphosphanyl-anthracen noch 1.5 Lösungsmittelmoleküle Toluol. Wie aus Abb. 4-5 erkennbar ist, befindet sich jeweils ein Toluolmolekül in räumlicher Nähe des Wirtsmoleküls, die Orientierung der Methylgruppen ist jedoch unterschiedlich. So beträgt der Abstand zwischen dem Methylkohlenstoffatom und C4a in **19** 405.6 pm, während die $C_{ipso}-C_{Me}$ -Bindung in **20** nicht in Richtung des Anthracengerüsts weist. Die Entfernungen zwischen C4a und C_{ipso} (**19**) bzw. C_{meta} (**20**) sind mit 550.6 bzw. 551.3 pm identisch.

In Abb. 4-6 ist eine Überlagerung der Molekülstrukturen von **19** und dem Toluol-Komplex von SPAnPS (**9**) dargestellt, um die unterschiedliche Anordnung der Toluolmoleküle zu verdeutlichen. Im Gegensatz zu **9** zeigen **19** und **20** keine Festkörperfluoreszenz im sichtbaren Bereich.

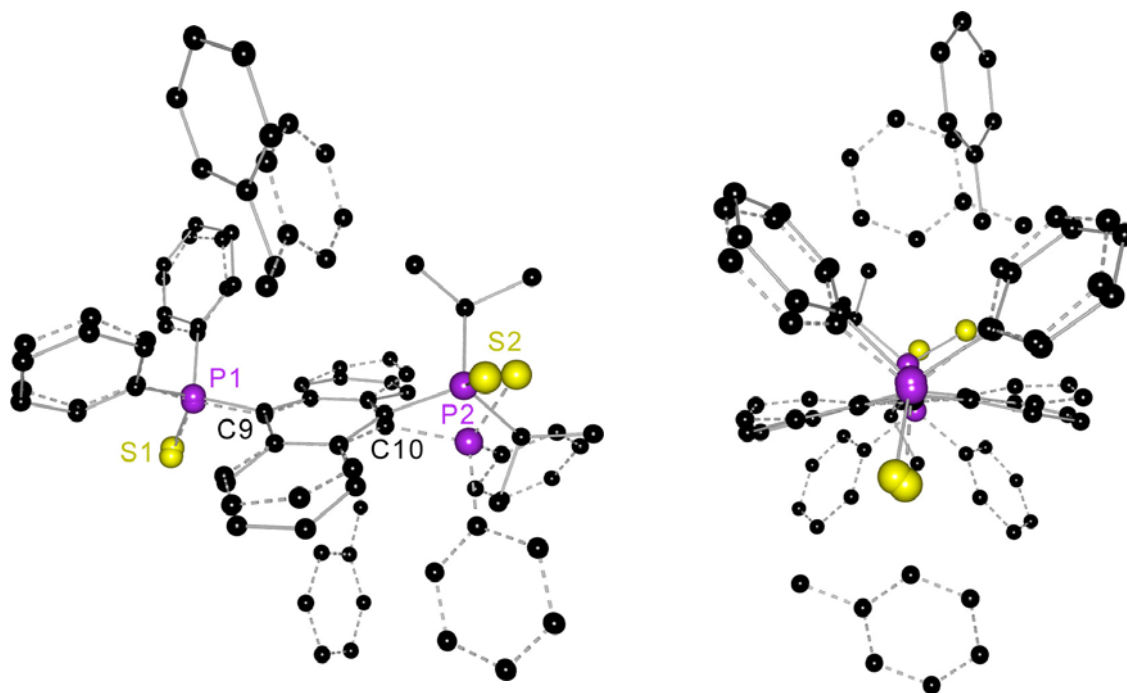
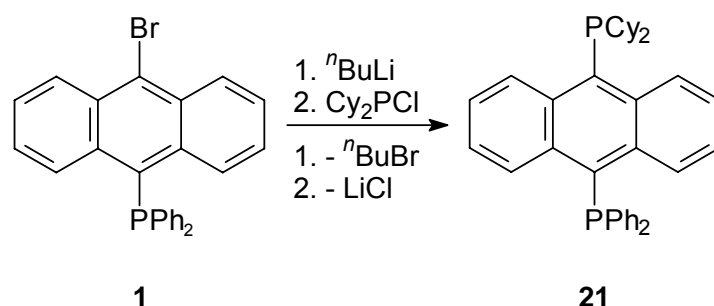


Abb. 4-6: Superposition von **9** (gestrichelte Bindungen) und **19** (durchgezogene Bindungen), erzeugt durch Überlagerung von C4a, C8a, C9a und C10a (rechts: Blick entlang P1...C9).

Die Orientierungen der $P(E)R_2$ -Substituenten von **18** - **20** in Bezug auf das Anthracengerüst sind analog denen der bereits beschriebenen 9-Brom-10-phosphorylderivate **2** - **4**, **7** und **8** und sollen daher nicht erneut diskutiert werden. Die beiden Isopropylgruppen in **18** sind relativ zur Anthracen-Einheit *transoid* angeordnet und die Ebene durch C10, P2 und O2 bildet mit der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene einen Winkel von 23.6°.

4.5 Synthese und Struktur von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PCy}_2$ (**21**)

In Kap. 4.3 wurde beschrieben, dass aus $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**1**) durch Umsetzung mit $n\text{BuLi}$ und $i\text{Pr}_2\text{PCl}$ das asymmetrisch substituierte 9,10-Diphosphananthracen **17** zugänglich ist. Um die Übertragbarkeit der Synthese auf andere phosphorhaltige Elektrophile zu überprüfen, wurde das sterisch ebenfalls anspruchsvolle Chlordicyclohexylphosphan gewählt. Nach Lithiierung von **1** und nachfolgender Reaktion mit Cy_2PCl wurde 9-Diphenylphosphanyl-10-(dicyclohexylphosphanyl)-anthracen (**21**) in einer Ausbeute von 40 % erhalten (Gl. 4-5).



Gl. 4-5: Synthese von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PCy}_2$ (**21**).

Abb. 4-7 zeigt die Molekülstruktur von **21**, in Tab. 4-5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

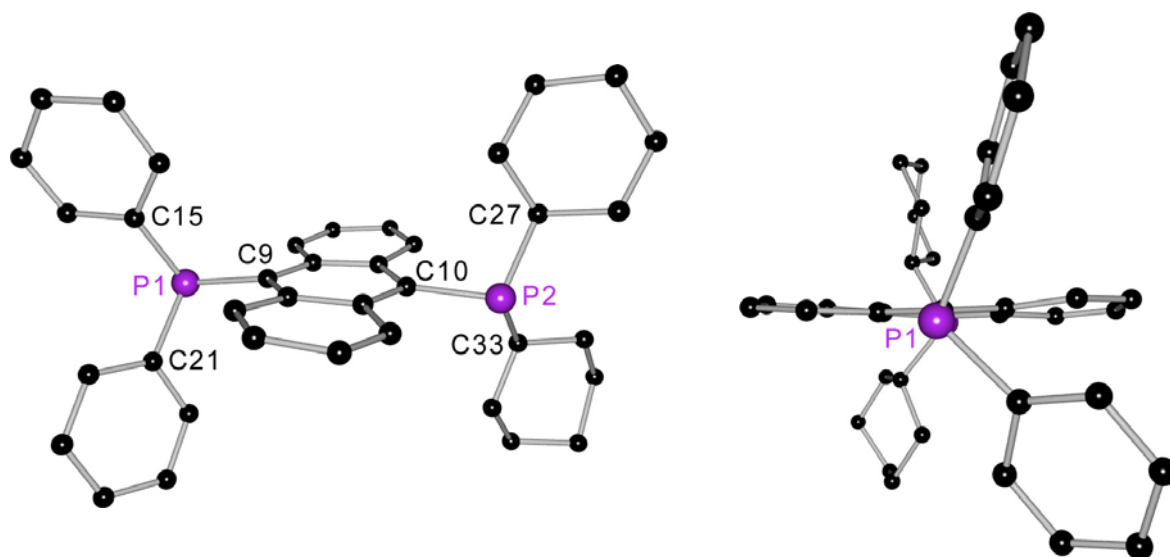


Abb. 4-7: Molekülstruktur von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PCy}_2$ (**21**) (rechts: Blick entlang P1–C9).

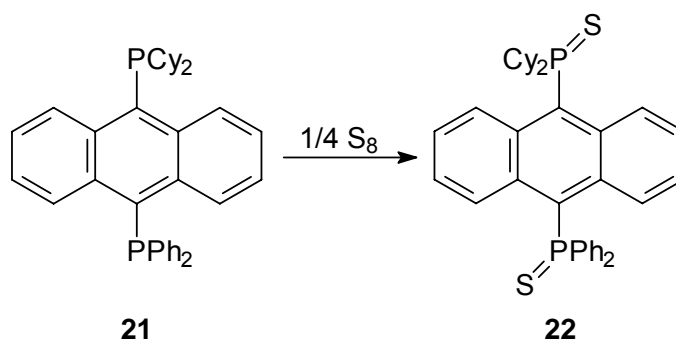
Tab. 4-5: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **21**.

P1–C9	185.1(3)	C9–P1–C15	106.06(13)
P2–C10	186.7(3)	C9–P1–C21	102.68(14)
P1–C15	182.3(3)	C15–P1–C21	106.27(14)
P1–C21	183.4(3)	C10–P2–C27	106.16(15)
P2–C27	185.4(3)	C10–P2–C33	104.45(16)
P2–C33	185.0(4)	C27–P2–C33	105.05(16)

21 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Jeweils ein Phenyl- und Cyclohexylsubstituent befindet sich in einer gestaffelten Anordnung ober- und unterhalb des Anthracengerüsts, was auch der Orientierung der Phenylgruppen im symmetrisch 9,10-substituierten $(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ entspricht. Ebenfalls analog ist die *transoide* Ausrichtung der nichtbindenden Elektronenpaare der beiden Phosphoratome. Die Anthracen-Einheit in $(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ ist exakt planar, während der Faltungswinkel zwischen den beiden Ebenen durch C1 - C4 und C5 - C8 in **21** 169.4° beträgt, was den größeren Raumbedarf der Cyclohexylgruppen widerspiegelt.

4.6 Synthese und Struktur von $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Cy}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8]$ (**22**)

Die Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PCy}_2$ (**21**) mit zwei Äquivalenten Schwefel in Toluol ergab das Oxidationsprodukt 9-Diphenylthiophosphoryl-10-(dicyclohexylthiophosphoryl)anthracen (**22**) in einer Ausbeute von 71 % (Gl. 4-6).

**Gl. 4-6:** Oxidation von **21** zu $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Cy}_2$ **22**.

Durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Toluol bei RT wurden nach einigen Tagen Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. In Abb. 4-8 ist die Molekülstruktur dargestellt, in Tab. 4-6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

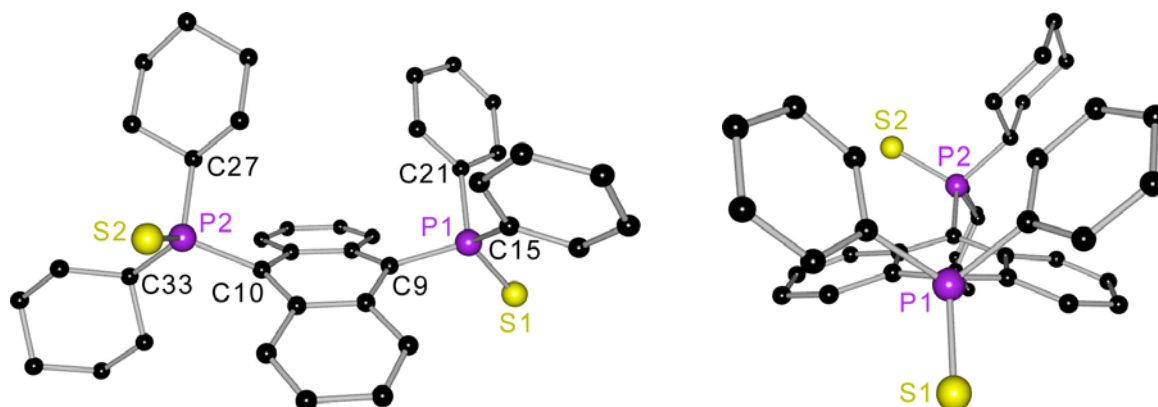


Abb. 4-8: Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Cy}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8]$ (**22**) (rechts: Blick entlang P1–C9), die Toluolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tab. 4-6: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **22**.

P1–S1	194.70(7)	C9–P1–S1	115.42(6)
P2–S2	196.15(7)	C15–P1–C21	100.35(8)
P2–C27	184.55(18)	C10–P2–S2	113.97(6)
P2–C33	185.22(18)	C27–P2–C33	109.33(8)

22 kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält je ein Diphosphanthracen- und ein Toluolmolekül. **22** unterscheidet sich von dem in Kap. 3.1 gezeigten Wirtsmolekül SPAnPS lediglich durch den Austausch von zwei Phenyl- durch zwei Cyclohexylgruppen. Dennoch weisen beide Verbindungen deutliche Unterschiede in den Molekülstrukturen auf. So ist die P1–S1-Bindung in **22** zwar auch senkrecht zum Anthracengerüst angeordnet, die P=S-Bindung des P(S)Cy₂-Substituenten ist allerdings nicht *transoid* zu dieser orientiert, sondern es befindet sich jeweils eine Cyclohexylgruppe ober- und unterhalb der Anthracen-Einheit. Unter der Annahme einer Verbindungslinie zwischen P1 und P2 beträgt der *Newman*-Winkel zwischen den beiden P=S-Bindungen 121.7°. Das zentrale Anthracengerüst ist stark abgewinkelt und der Faltungswinkel zwischen den Ebenen durch C1 - C4 und C5 - C8 beträgt 151.7°. Die

beiden Phosphoratome sind mit 69.0 (P1) bzw. 105.1 pm (P2) deutlich von der idealisierten Ebene durch C4a, C8a, C9a und C10a entfernt.

Nach der Kristallisation aus Toluol sind Gitterlösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter von **22** eingebaut. Im Gegensatz zu den fluoreszierenden Komplexen von SPAnPS (**9** - **11**) befinden sich die Toluolmoleküle jedoch nicht in direkter räumlicher Nähe des Phosphanylanthracens (Abb. 4-9). Das Wirt/Gast-Verhältnis in **22** beträgt 1 : 1 und es ist keine Festkörperfluoreszenz im sichtbaren Bereich beobachtbar.

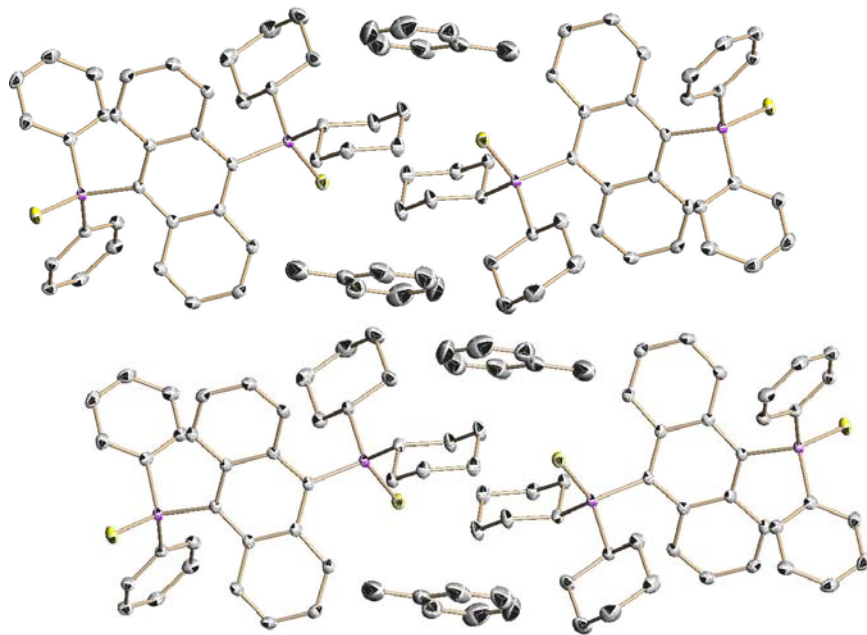


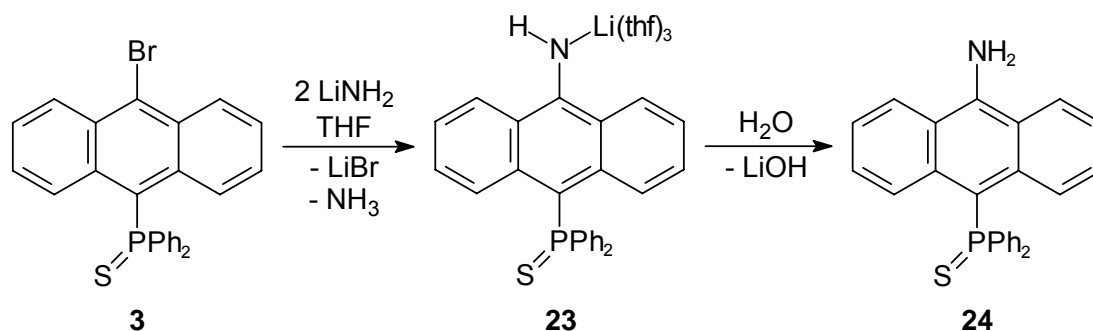
Abb. 4-9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **22**, Blickrichtung entlang \bar{b} .

5 STICKSTOFF-FUNKTIONALISIERTE PHOSPHANYL-ANTHRACENE

5.1 Synthese und Struktur von $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{NH}_2$ (**24**) und $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\{\text{HNLi}(\text{thf})_3\}]$ (**23**)

Der Einbau eines Stickstoffatoms in ein Phosphanyl-anthracen ist von besonderem Interesse, da hierdurch neben einem eher weichen (P) noch ein hartes Donoratom (N) zur Komplexierung von Metallen zur Verfügung steht. Somit wäre auch die Verwendung als Januskopf-Liganden^[132,133] durch Koordination von zwei unterschiedlichen Metallfragmenten denkbar. Im vorliegenden Kapitel soll die direkte Funktionalisierung von C10 (An) mit einem Aminsubstituenten beschrieben werden.

Gl. 5-1 zeigt die Reaktion von 9-Brom-10-(diphenylthiophosphoryl)anthracen (**3**) mit Lithiumamid, die nach anschließender Hydrolyse das primäre Amin **24** lieferte.



Gl. 5-1: Umsetzung von **3** mit LiNH_2 zu **23** und anschließende Hydrolyse zu **24**.

Die Umsetzung von **3** mit einem etwa sechsfachen Überschuss LiNH_2 wurde in THF ohne Zusatz eines Katalysators durchgeführt. Nach neun Tagen Rühren bei Raumtemperatur lag eine tiefrote Reaktionsmischung vor. Bisherige Versuche, die Reaktionsdauer durch Erhöhung der Temperatur zu verkürzen, zeigten keinen Erfolg. Nach Abtrennen von ausgefallenem LiBr wurde das Filtrat aufkonzentriert und mit *n*-Hexan überschichtet. Durch Lagerung bei 6 °C wurden nach einigen Tagen Kristalle des Lithiumamids **23** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Abb. 5-1 ist die Molekülstruktur dargestellt, Tab. 5-1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

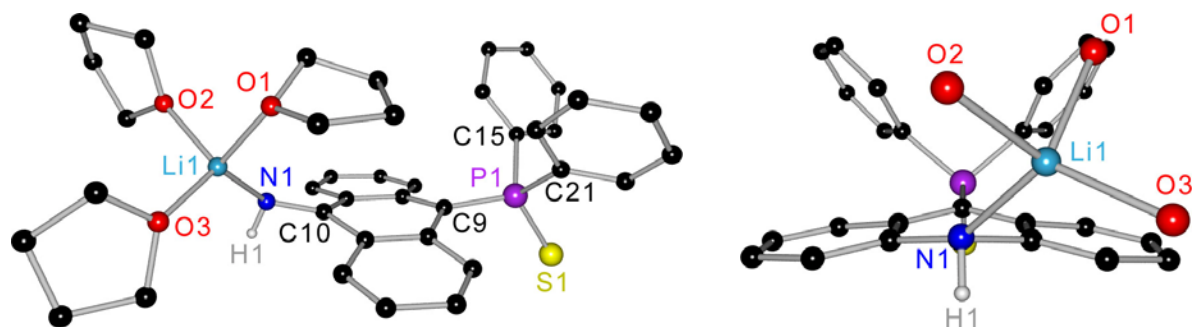


Abb. 5-1: Molekülstruktur von $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\{\text{HNLi}(\text{thf})_3\}]$ (**23**)
(rechts: Blick entlang N1–C10; THF-Kohlenstoffatome nicht dargestellt).

Tab. 5-1: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **23**.

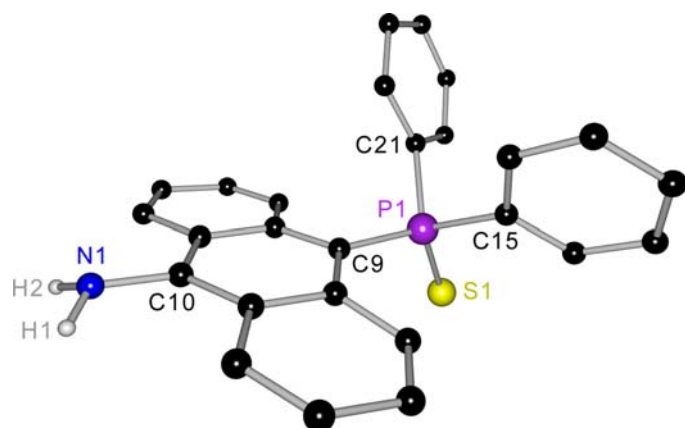
C10–N1	135.4(3)	C10–N1–Li1	132.9(2)
N1–Li1	201.8(5)	C10–N1–H1	100.17
Li1–O1	195.3(4)	N1–Li1–O1	114.4(2)
Li1–O2	195.9(4)	N1–Li1–O2	104.0(2)
Li1–O3	190.5(4)	N1–Li1–O3	123.7(2)

23 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Position des amidischen Wasserstoffatoms H1 konnte frei verfeinert werden, die N1–H1-Bindungslänge beträgt 83.1 pm. Zur Vervollständigung seiner Koordinationssphäre wird Li1 neben N1 noch von drei THF-Molekülen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Während die N1–H1-Bindung senkrecht zum Anthracengerüst angeordnet ist, bildet die Ebene durch C10, N1 und Li1 einen Winkel von 47.3° mit der idealisierten Ebene durch C4a, C8a, C9a und C10a. Der Abstand von N1 zu letzterer Ebene beträgt 52.0 pm und P1 ist 39.8 pm davon entfernt. Die Orientierung der Phosphorylgruppe entspricht der Anordnung der $\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ -Substituenten in den bisher diskutierten Verbindungen, die beiden Phenylringe befinden sich auf der gleichen Seite der Anthracen-Einheit wie die $(\text{thf})_3\text{Li}$ -Gruppe. Der Faltungswinkel zwischen den durch C1 - C4 und C5 - C8 aufgespannten Ebenen beträgt 165.7° .

Bislang ist nur eine vergleichbare Molekülstruktur mit einer $(\text{thf})_3\text{Li}-\text{N}(\text{H})-\text{Ar}$ -Einheit bekannt, bei dieser bildet das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms allerdings zusätzlich eine dative Bindung zu einem Aluminiumfragment aus. Bei der Verbindung handelt es sich um $[\text{Me}_2^t\text{BuAl}-\text{N}(\text{H})(\text{Dipp})-\text{Li}(\text{thf})_3]$ (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl), das von der Arbeitsgruppe Atwood durch Alkylierung von $[\text{Me}_2\text{AlNHDipp}]_2$ mit $^t\text{BuLi}$

erhalten wurde.^[134,135] Mit 217.1 bzw. 139.6 pm sind die Li–N- bzw. Li–C_{Ar}-Bindungen in der Vergleichsstruktur deutlich länger als in **23** (201.9 bzw. 135.4), was auf die zusätzliche Wechselwirkung mit dem Aluminiumatom zurückzuführen ist. Der C_{Ar}–N–Li-Winkel in **23** ist mit 132.9° erheblich größer als in [Me₂^tBuAl–N(H)(Dipp)–Li(thf)₃] (113.4°), was durch den sterisch anspruchsvollen Anthrylsubstituenten sowie durch das Fehlen der AlR₃-Einheit begründet ist.

Nach der Hydrolyse des Lithiumamids **23** mit anschließender Aufarbeitung wurde das Amin **24** erhalten. Abb. 5-2 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung, in Tab. 5-2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.



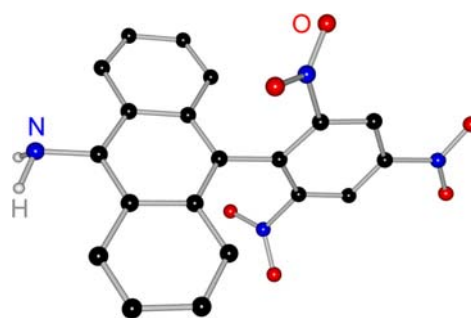
Tab. 5-2: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **24**.

P1–C9	181.0(2)
C10–N1	136.8(3)
H1–N1–H2	112.02
N1–C10...C9	177.60(18)

Abb. 5-2: Molekülstruktur von Ph₂(S)P(C₁₄H₈)NH₂ (**24**).

24 kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* und die asymmetrische Einheit enthält neben einem Aminmolekül noch ein Gitterlösungsmittelmolekül THF. Die Positionen der beiden aminischen Wasserstoffatome wurden auch hier frei gefunden, die Bindungen zu N1 haben Längen von 90.3 (H1) bzw. 89.9 pm (H2). Der Faltungswinkel des Anthracengerüsts beträgt 172°, N1 befindet sich in der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene, während P1 25.3 pm davon entfernt ist.

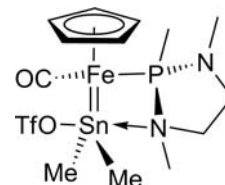
Bislang ist nur die Molekülstruktur eines weiteren 9-Anthrylamins bekannt (siehe rechts). Die Verbindung trägt in Position 10 noch einen 2,4,6-Trinitrophenylsubstituenten und wurde von *Struchkov et al.* strukturell charakterisiert.^[136] Die C–N-Bindung zeigt mit 138.1 pm gute Übereinstimmung mit der entsprechenden Bindungslänge in **24** und auch die beiden Amin-Wasserstoffatome sind in ähnlicher Weise orientiert.



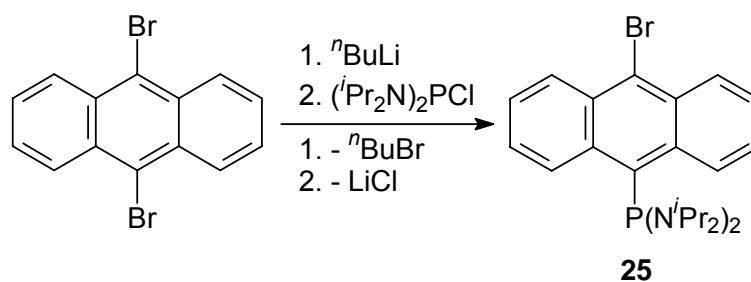
5.2 Synthese und Struktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (**25**)

Neben der NH_2 -Funktionalisierung eines 9-Phosphanylanthracens ist der Austausch der Alkyl- oder Arylsubstituenten am Phosphoratom durch NR_2 -Einheiten denkbar, um zusätzliche Donoratome im Molekül zu erhalten.

Ein Beispiel für einen $\text{P}(\text{NR}_2)_2$ -Januskopf-Liganden stammt von der Arbeitsgruppe *Nakazawa*, die einen Halbsandwich-Komplex mit einer $\text{Fe}=\text{Sn}$ -Bindung synthetisierte, bei dem ein Ligand mit $\text{P}(\text{NR}_2)_2$ -Gerüst sowohl das Eisen- als auch das Zinnatom über zwei unterschiedliche Donoratome koordiniert (siehe rechts).^[137]



Gl. 5-2 zeigt die Monolithierung von 9,10-Dibromanthracen mit anschließender Umsetzung mit einem Bis(amino)chlorphosphan, die zu 9-Brom-10-[bis(diisopropylamino)phosphanyl]anthracen (**25**) in 90%iger Ausbeute führte. Durch Umkristallisation aus Toluol wurden Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, die Molekülstruktur ist in Abb. 5-3 dargestellt, Tab. 5-3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.



Gl. 5-2: Synthese von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (**25**).

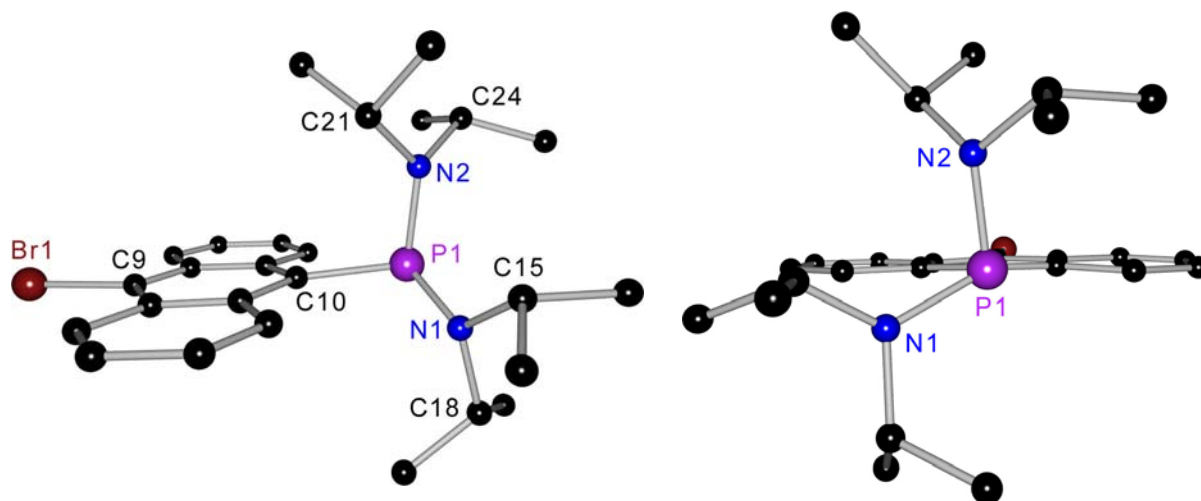
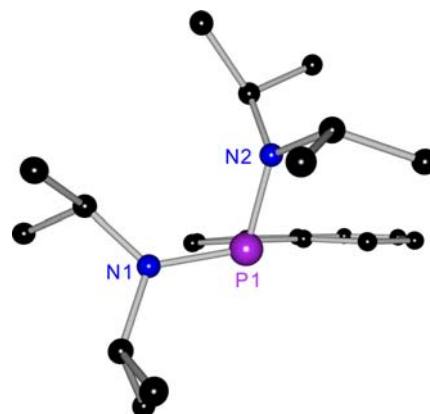


Abb. 5-3: Molekülstruktur von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (**25**) (rechts: Blick entlang P1–C10).

Tab. 5-3: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **25**.

P1–C10	189.55(18)	C10–P1–N1	108.88(7)
P1–N1	171.77(13)	C10–P1–N2	101.06(7)
P1–N2	169.60(13)	N1–P1–N2	106.73(6)
N1–C15	147.7(2)	P1–N1–C15	124.49(10)
N1–C18	148.4(2)	P1–N1–C18	117.27(11)
N2–C21	148.2(2)	C15–N1–C18	115.08(12)
N2–C24	148.8(2)	P1–C10...C9	172.24(9)

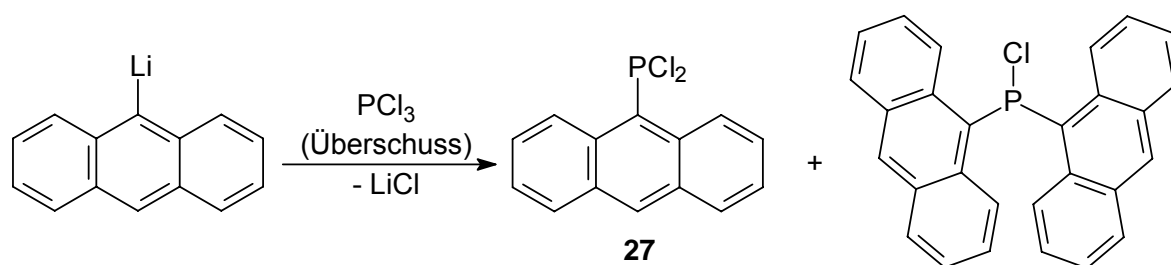
25 kristallisiert in der monoklinen, polaren Raumgruppe *Cc*. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. Das Anthracengerüst ist planar (Faltungswinkel: 178.3°) während Br1 und P1 10.4 bzw. 14.7 pm von der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene entfernt sind. Diese schließt mit den Ebenen durch C10, P1, N1 und C10, P1, N2 Winkel von 27.9 bzw. -84.4° ein. Eine ähnliche Anordnung der P(NⁱPr₂)₂-Substituenten findet sich in 1-[Bis(diisopropylamino)phosphanyl]naphthalin (Abb. 5-4).^[34] Durch den geringeren sterischen Anspruch des Naphthylrestes sind die entsprechenden Winkel dort allerdings auf 7.0 bzw. -72.9° verkleinert. Die P–N-Bindungslängen stimmen mit 170.6 (N1) und 169.7 pm (N2) gut mit den in **25** gefundenen Werten überein, die P–C-Bindung der Vergleichsverbindung ist mit 185.7 pm etwas kürzer. In den zwei Verbindungen sind die beiden Stickstoffatome jeweils trigonal planar koordiniert.

**Abb. 5-4:** Molekülstruktur von (iPr₂N)₂P(1-Naph).^[34]

Mit der Synthese von **25** wurde gezeigt, dass die Umsetzung von Lithiumanthraceniden mit Amino-funktionalisierten Chlorphosphanen eine Möglichkeit darstellt, um Phosphanylthracene mit zusätzlichen Stickstoffatomen zu synthetisieren, die als Donoren für die Koordination von Metallen fungieren könnten. Ziel weiterer Studien wird unter anderem die Verwendung solcher Anthracen-Derivate als Januskopf-Liganden sein.

5.3 Synthese und Struktur von $\text{Py}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (**28**)

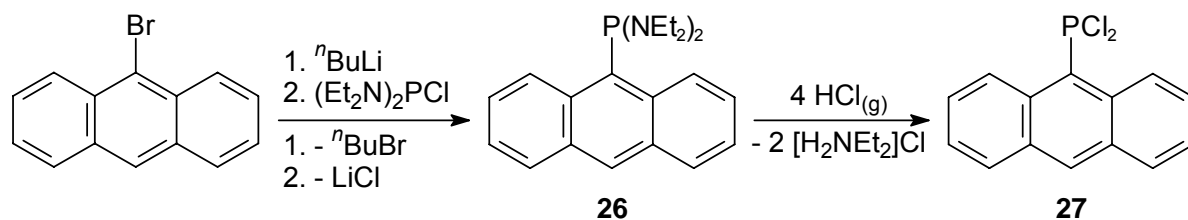
9-(Dichlorphosphanyl)anthracen (**27**) stellt ein mögliches Edukt für die Synthese von Stickstoff-funktionalisierten Phosphanyl-anthracenen dar, da sich die beiden Chloratome durch eine Vielzahl stickstoffhaltiger Substituenten wie etwa Pyridyl- oder Picolylgruppen austauschen lassen sollte. 1992 gelang es der Arbeitsgruppe *Schmutzler*, **27** zu synthetisieren und spektroskopisch zu charakterisieren.^[29] Dazu wurde 9-Lithiumanthracenid langsam zu einem großen Überschuss von Trichlorphosphan in Diethylether getropft (Gl. 5-3). Trotz kontrollierter Reaktionsführung entstand bei der Umsetzung neben dem gewünschten Dichlorphosphan **27** (δ_{P} 159 ppm) auch stets Chlorbis(9-anthryl)phosphan (δ_{P} 80 ppm) als Nebenprodukt, das sich nur mühsam durch Sublimation abtrennen lässt. Für eine einfache und gezielte Darstellung von **27** erschien dieser Weg somit eher ungeeignet zu sein und deshalb wurde nach einer alternativen Methode gesucht.



Gl. 5-3: Synthese von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (**27**) nach *Schmutzler et al.*^[29]

Duff und *Shaw* berichteten bereits 1972 von der Synthese des Naphthalinderivats $\text{Cl}_2\text{P}(1\text{-Naph})$.^[138] Dabei wurde zunächst aus der entsprechenden 1-Naphthyl-Grignardverbindung und $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ ein Diaminophosphanyl-naphthalin dargestellt. Durch Umsetzung mit etherischer HCl-Lösung wurden anschließend die beiden P–N-Bindungen unter Abspaltung von Diethylammoniumchlorid chloriert und somit Dichlor(1-naphthyl)phosphan in einer Ausbeute von 50 % erhalten. *Schmidbauer et al.* konnten 2004 die Ausbeute der Chlorierungsreaktion durch Verwendung von gasförmigem HCl auf 83 % erhöhen.^[139]

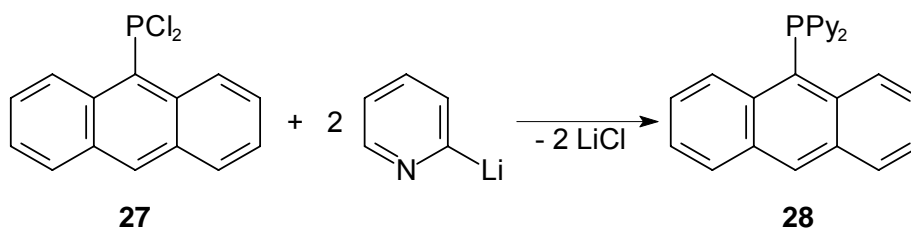
Gl. 5-4 zeigt die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Umsetzungen, um aus 9-Bromanthracen selektiv 9-(Dichlorphosphanyl)anthracen (**27**) zu erhalten. Im Jahr 2006 wurde eine fast identische Synthesevorschrift bereits von der Arbeitsgruppe *Tokito* veröffentlicht,^[140] die **27** allerdings direkt weiter zu einem Diphosphen umsetzten, ohne auf das hohe synthetische Potential als Ausgangsstoff für verschiedenste Phosphanyl-anthracene hinzuweisen.



Gl. 5-4: Darstellung von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (**27**) über $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (**26**).

Die Zwischenstufe **26** wurde aus 9-Bromanthracen, ${}^n\text{BuLi}$ und Chlorbis(diethylamino)phosphan in einer Ausbeute von 93 % erhalten. Das Produkt fiel als rotes Öl an, bisherige Kristallisationsversuche blieben bisher erfolglos. Zur weiteren Umsetzung wurde **26** in *n*-Hexan gelöst und HCl-Gas durch die Reaktionsmischung geleitet. Dabei fiel **27** zusammen mit Diethylammoniumchlorid als gelber Niederschlag aus und konnte abfiltriert werden. Da die Löslichkeit von **27** in Toluol sehr gut ist, wurde der Niederschlag mit Toluol gewaschen und das Dichlorphosphan **27** somit in sehr reiner Form erhalten. Leider konnten auch von der Produktverbindung bislang keine Kristalle zur Bestimmung der Molekülstruktur gewonnen werden.

Die Synthese von 9-[Di(2-pyridyl)phosphanyl]anthracen (**28**) wurde analog literaturbekannter Darstellungsmethoden von Dipyridylphosphanen des Typs Py_2PR ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-Tolyl, *p*-Anisyl)^[141,142] durchgeführt (Gl. 5-5).



Gl. 5-5: Darstellung von $\text{Py}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (**28**).

Die Lithiierung von 2-Brompyridin mit ${}^n\text{BuLi}$ erfolgte in Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Anschließend wurde eine Lösung des Dichlorphosphans **27** in Toluol langsam zu der 2-Lithiopyridinlösung getropft. Nach saurer Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit Natronlauge auf einen alkalischen pH-Wert gebracht, wobei **28** als brauner Feststoff ausfiel. Durch Lagerung einer gesättigten Lösung des Produktes in THF / *n*-Hexan wurden nach einigen Tagen bei RT Kristalle erhalten, die für eine röntgenkristallographische Strukturuntersuchung geeignet waren. In Abb. 5-5 (links) ist die Molekülstruktur von **28** dargestellt, Tab. 5-4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

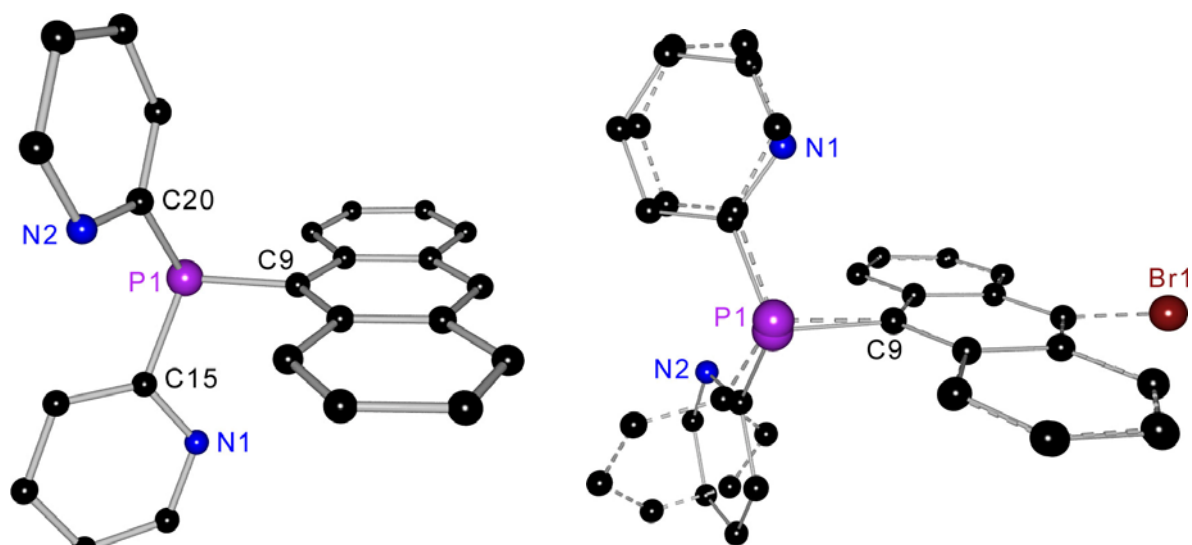


Abb. 5-5: links: Molekülstruktur von $\text{Py}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (**28**), rechts: Superposition von **28** und **1** (gestrichelte Bindungen), erzeugt durch Überlagerung von C4a, C8a, C9a und C10a.

Tab. 5-4: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **28**.

P1–C9	184.29(19)	C9–P1–C15	103.48(8)
P1–C15	182.81(19)	C9–P1–C20	101.12(8)
P1–C20	184.7(2)	C15–P1–C20	106.84(9)
C15–N1	135.3(2)	P1–C9...C10	176.33(10)
C20–N2	135.0(2)		

28 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. Das Anthracengerüst ist planar, während der Abstand von P1 zu der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene 7.38 pm beträgt. Die Bindungslängen und -winkel des Py_2P -Substituenten entsprechen denen bereits bekannter Aryldi(2-pyridyl)phosphanen.^[141]

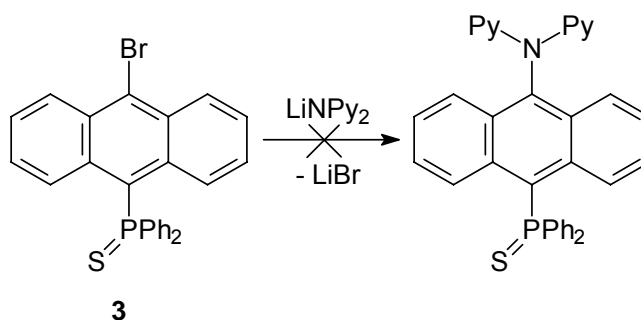
In Abb. 5-5 (rechts) ist eine Überlagerung der Molekülstrukturen von **28** und 9-Brom-10-(diphenylphosphanyl)anthracen (**1**) dargestellt. Die PPy_2 - bzw. PPh_2 -Substituenten sind jeweils in einer gestaffelten Anordnung relativ zur Anthracen-Einheit orientiert. Während jedoch ein Phenyl- und Pyridylring fast koplanar angeordnet sind, schließen die beiden anderen einen Winkel von 85.7° miteinander ein.

6 UNERWARTETE REAKTIONEN

In diesem Kapitel werden die vier Verbindungen **29** - **32** diskutiert, deren Synthesen nicht unmittelbar beabsichtigt waren und die größtenteils lediglich über Röntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert wurden. Da **29** - **32** sehr ungewöhnliche Molekülstrukturen aufweisen, wurden diese Verbindungen in die vorliegende Arbeit mit aufgenommen.

6.1 [S{(C₁₄H₈)P(S)Ph₂}₂] (**29**)

Gl. 6-1 zeigt die geplante Umsetzung von **3** mit Lithiumdi(2-pyridyl)amid, die analog zur Synthese von **24** zur Bildung eines Anthracenylamins führen sollte.



Gl. 6-1: Geplante Umsetzung von **3** mit LiNPy₂.

Dazu wurde eine Lösung von **3** in THF mit einem zweifachen Überschuss LiNPy₂ versetzt und für 20 d bei RT gerührt. Nach Abtrennen von unlöslichen Bestandteilen wurde die Reaktionsmischung auf etwa die Hälfte aufkonzentriert und bei 4 °C gelagert. Nach einigen Tagen bildeten sich nadelförmige Kristalle, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren (Abb. 6-1 und Tab. 6-1).

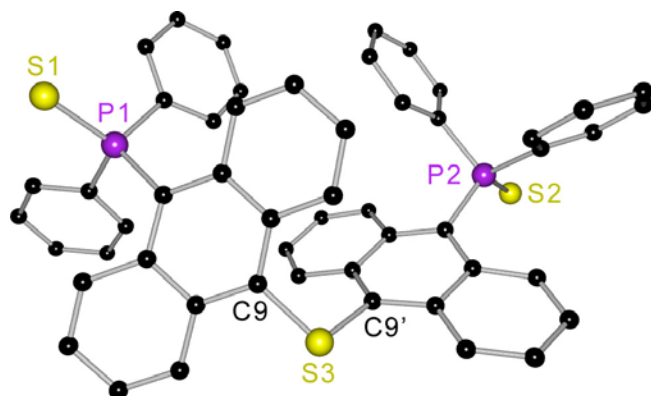


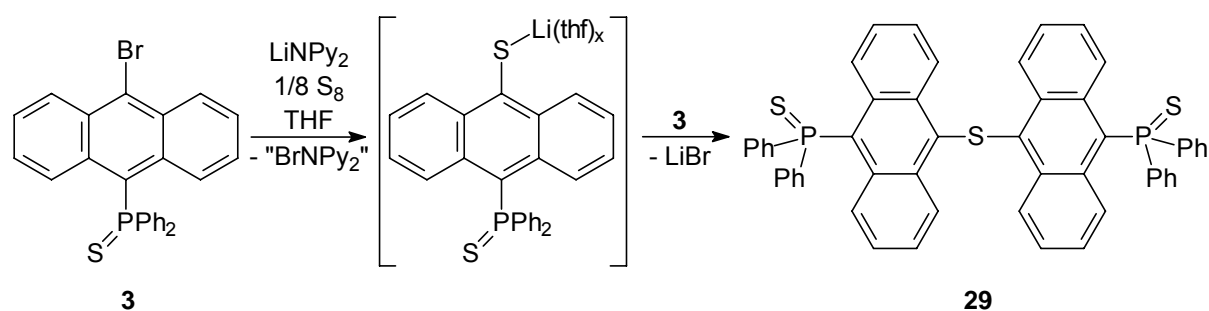
Abb. 6-1: Molekülstruktur von **29**.

Tab. 6-1: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **29**.

S3–C9	178.0(3)
S3–C9'	178.2(3)
C9–S3–C9'	102.26(15)
C9···C10–P1	165.07(17)
C10···C9–S3	169.31(17)

Das Ergebnis der Strukturuntersuchung zeigt, dass nicht das gewünschte Anthracenylamin entstanden ist, sondern ein Bis(9-anthracenyl)sulfid (**29**). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält neben einem Sulfidmolekül noch drei nichtkoordinierende THF-Moleküle. Der Faltungswinkel der beiden Anthracengerüste beträgt etwa 162° und die beiden Phosphoratome sind 64.7 (P1) bzw. 68.6 pm (P2) von der durch C4a, C8a, C9a und C10a aufgespannten Ebene entfernt. Die Bindungslängen und -winkel um das verbrückende Schwefelatom S3 entsprechen denen bekannter Bis(1,1'-naphthyl)sulfide.^[143]

Die Entstehung von **29** lässt sich nur dadurch erklären, dass das Edukt **3** noch mit elementarem Schwefel aus der Oxidationsreaktion verunreinigt war. In Gl. 6-2 ist eine mögliche Reaktionsfolge dargestellt, die zur Bildung von **29** führt.



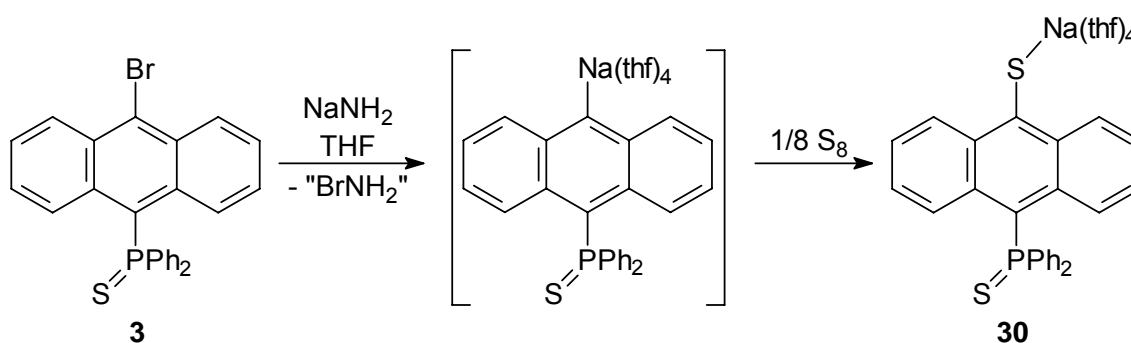
Gl. 6-2: Reaktion von **3** mit LiNPy_2 und S_8 unter Bildung von **29**.

Im ersten Schritt erfolgt durch das verwendete Lithiumamid eine Lithiierung des Anthracengerüsts unter Bromidabspaltung. Anschließend wird ein Schwefelatom in die $\text{C}_{\text{An}}\text{-Li}$ -Bindung insertiert und es kommt zur Bildung der in Gl. 6-2 dargestellten Zwischenstufe. Derartige Insertionsreaktionen von Chalkogenatomen in $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Li}$ -Bindungen wurden bereits für elementaren Schwefel sowie für rotes Selen beobachtet.^[144,145] Die Stabilisierung des dabei entstehenden Lithiumthiolats erfolgt durch die Koordination von (vermutlich drei) THF-Molekülen.

Durch die nachfolgende Reaktion mit einem weiteren Eduktmolekül **3** kommt es schließlich unter Abspaltung von Lithiumbromid zur Bildung von **29**. Bei der Verbindung handelt es sich um das erste bekannte Bis(9-anthracenyl)sulfid.

6.2 $[(\text{thf})_4\text{NaS}](\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**30**)

In Kap. 5.1 wurde gezeigt, dass durch die Reaktion von **3** mit LiNH_2 das Lithium-anthracenylamid **23** erhalten werden kann. Um das entsprechende Natriumamid zu synthetisieren, wurde **3** unter analogen Reaktionsbedingungen mit NaNH_2 in THF umgesetzt. Nach 5 d Rühren bei RT wurden unlösliche Bestandteile abgetrennt und die Reaktionsmischung mit *n*-Hexan überschichtet. Einige Tage später hatten sich rote Kristalle gebildet, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt allerdings, dass bei der Reaktion nicht das erwartete Natriumamid, sondern ein Natrium(anthracenyl)thiolat (**30**) entstand (Gl. 6-3). Dies lässt sich analog Kap. 6.1 dadurch erklären, dass das Edukt **3** noch mit elementarem Schwefel verunreinigt war, welcher in die $\text{C}_{\text{An}}\text{-Na}$ -Bindung der metallierten Zwischenstufe insertiert wurde.



Gl. 6-3: Reaktion von **3** mit NaNH_2 und S_8 unter Bildung von **30**.

Die Molekülstruktur von **30** ist in Abb. 6-2 dargestellt, Tab. 6-2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

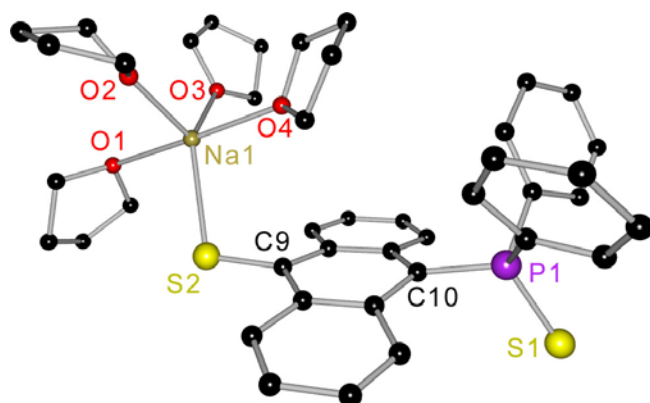


Abb. 6-2: Molekülstruktur von **30** (Fehlorderungen der THF-Moleküle nicht dargestellt).

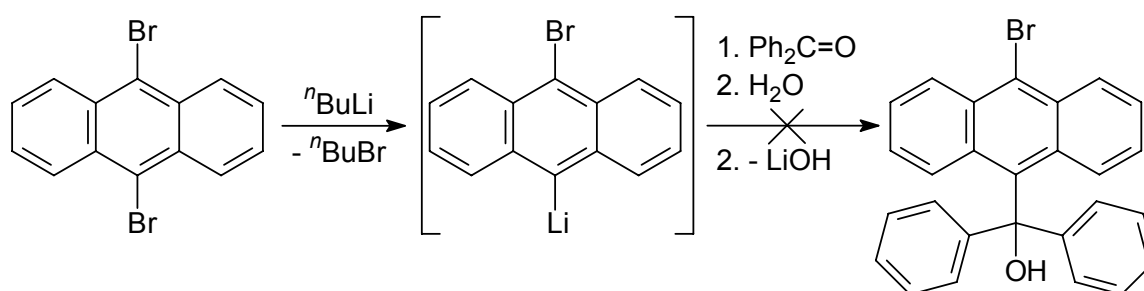
Tab. 6-2: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **30**.

S2–C9	172.8(3)
S2–Na1	275.76(15)
C9–S2–Na1	108.63(10)
C9⋯C10–P1	171.68(14)
C10⋯C9–S2	173.40(16)

30 kristallisiert in der orthorhombischen, polaren Raumgruppe $Pna2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Na1 wird neben dem sulfidischen S2 noch von vier THF-Molekülen koordiniert, sodass eine trigonal-bipyramidale Atom-anordnung vorliegt. Dieses Koordinationsmuster ist äußerst ungewöhnlich, da sich Alkalimetallarylthiolate bei Anwesenheit einzähniger Liganden meist durch Aggregation stabilisieren. Die Bindungslängen und -winkel um S2 liegen im Bereich derartiger dimerer oder polymerer Verbindungen.^[146,147] Der Faltungswinkel des Anthracengerüsts in **30** beträgt 164.9° und der $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}$ -Substituent weist die gleiche Orientierung auf wie in allen bisher beschriebenen Verbindungen, die diese Thiophosphoryl-Gruppe beinhalten.

6.3 $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ (**31**)

Um die Reaktivität von 9-Brom-10-lithiumanthracenid gegenüber unterschiedlichen Elektrophilen zu untersuchen, wurde die Verbindung mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen umgesetzt, um nach anschließender Hydrolyse die entsprechenden sekundären bzw. tertiären Alkohole zu erhalten. Gl. 6-4 zeigt die geplante Umsetzung von 9-Brom-10-lithiumanthracenid mit Benzophenon, die das dargestellte 9-Anthryldiphenylmethanolderivat liefern sollte.



Gl. 6-4: Lithiierung von 9,10-Dibromanthracen und *in situ* geplante Umsetzung mit Benzophenon.

Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde das entstandene Produkt mit Diethylether extrahiert und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende gelbe Rückstand erwies sich unerwartet als sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Diethylether wurden nach einigen Tagen Kristalle erhalten, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren. Abb. 6-3 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, ausgewählte Bindungslängen und -winkel der entstandenen Verbindung sind in Tab. 6-3 aufgeführt.

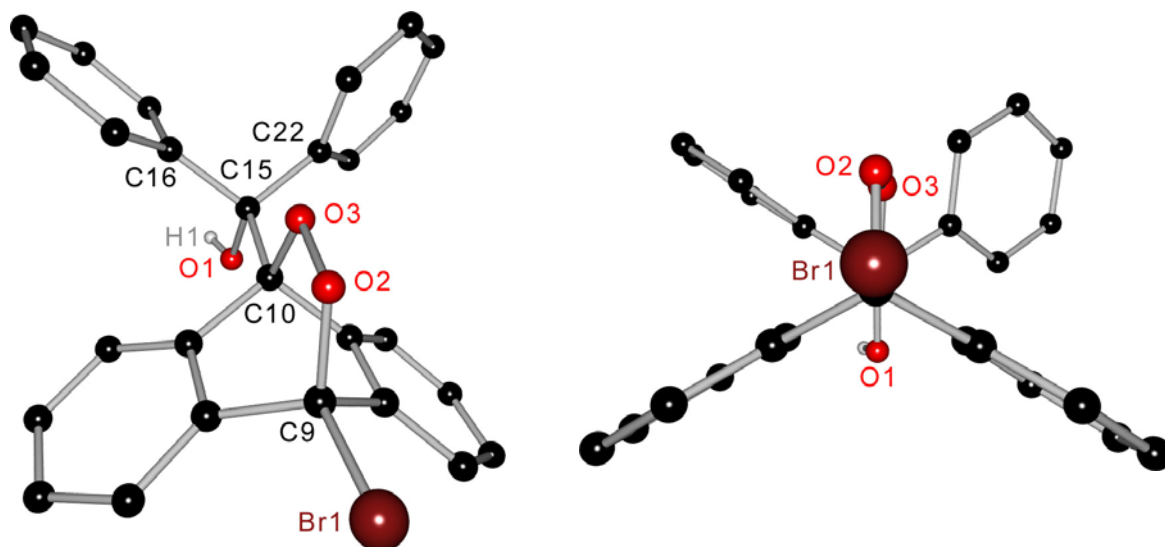
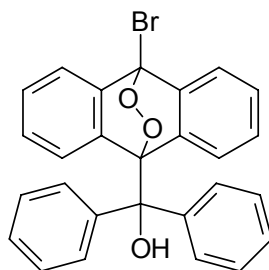


Abb. 6-3: Molekülstruktur von **31** (rechts: Blick entlang C9···C10).

Tab. 6-3: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **31**.

C9–Br1	192.85(15)	Br1–C9–O2	102.20(9)
C9–O2	145.93(19)	C15–C10–O3	103.53(11)
O2–O3	149.42(15)	C9–O2–O3	109.24(10)
C10–O3	147.76(17)	C10–O3–O2	112.22(10)
C10–C15	156.4(2)	C10–C15–O1	101.74(11)
C15–O1	143.48(17)	C16–C15–C22	106.07(12)

Die Molekülstruktur zeigt, dass der Ph₂(OH)C-Substituent wie beabsichtigt in Position 10 eingeführt wurde. Darüber hinaus sind allerdings C9 und C10 durch ein Sauerstoffmolekül verbrückt; es hat sich das endo-Peroxid **31** gebildet.



31

31 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Durch die O₂-Addition sind C9 und C10 jetzt sp³-hybridisiert und weisen jeweils eine verzerrt tetraedrische Koordination auf.

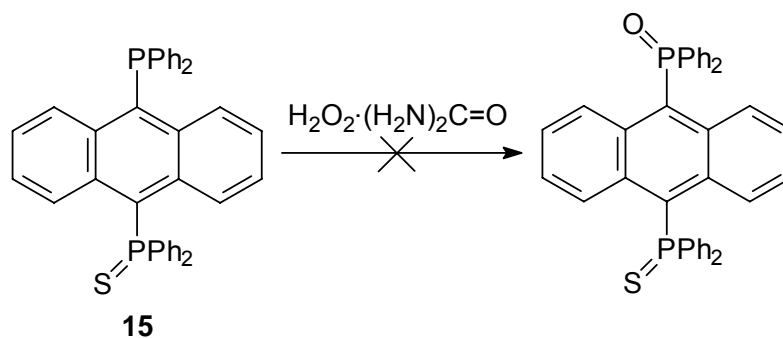
Dadurch ist die Aromatizität des mittleren sechsgliedrigen Ringes aufgehoben und das 9,10-Epidioxyanthracengerüst ist stark gefaltet (Faltungswinkel zwischen den beiden äußeren Phenylenringen: 116.9°). Die Bindungslängen und -winkel von **31** stimmen mit den entsprechenden Werten ähnlicher Verbindungen wie 9,10-Dihydro-9,10-epidioxyanthracen^[148] oder 9,10-Diphenyl-9,10-epidioxyanthracen^[149] überein.

Die Sauerstoffbrücke muss durch eine Diels-Alder-Reaktion des Anthracengerüsts mit Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) entstanden sein.^[22,150] Derartige Insertionsreaktionen wurden bereits für zahlreiche Acene beschrieben. Die Bildung von Singulett-Sauerstoff (Termsymbol: $^1\Delta_g$) ist sowohl chemisch aus anderen Sauerstoffverbindungen als auch photochemisch aus Triplett-Sauerstoff möglich. So kann aus Wasserstoffperoxid mit Hilfe geeigneter Metallkatalysatoren (z. B. Na_2MoO_4) $^1\text{O}_2$ freigesetzt werden.^[151,152] Eine direkte Gewinnung aus dem Triplett-Sauerstoff der Luft durch Bestrahlung ist aus quantenmechanischen Gründen verboten, es muss zusätzlich ein Photokatalysator vorhanden sein.^[153-155]

Da bei oben beschriebener Reaktionsführung die Anwesenheit von H_2O_2 ausgeschlossen werden kann, muss der insertierte Sauerstoff aus den nicht entgasten Lösungsmitteln stammen. Allerdings wird es wohl für immer ein Rätsel bleiben, woher die Energie für die Anregung des Triplett-Grundzustandes von O_2 kam und welche Verbindung als Photokatalysator reagierte. Möglicherweise fungierte die Zielverbindung selbst als intermolekularer Photokatalysator.

6.4 $[\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})\text{P}(\text{OH})\text{Ph}_2]^+[\text{HSO}_4]^-$ (**32**)

Gl. 6-5 zeigt die geplante Oxidation von **15**, die das dargestellte SPAnPS-ähnliche Molekül liefern sollte.



Gl. 6-5: Geplante Oxidation von **15**.

Analog zu den Synthesen der mit Sauerstoff oxidierten Derivate **2**, **6** und **18** wurde dazu eine Lösung von **15** in Dichlormethan mit $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ versetzt und die Reaktionsmischung nach beendeter Reaktion hydrolysiert und aufgearbeitet. Durch Umkristallisation des erhaltenen Produktes aus Toluol wurden Kristalle erhalten, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren. Abb. 6-4 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, in Tab. 6-4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel dargestellt.

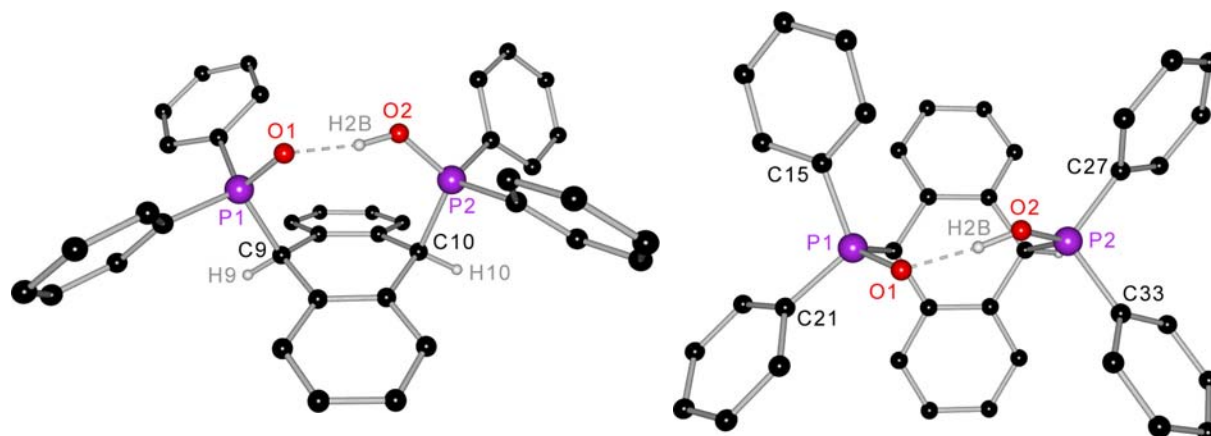


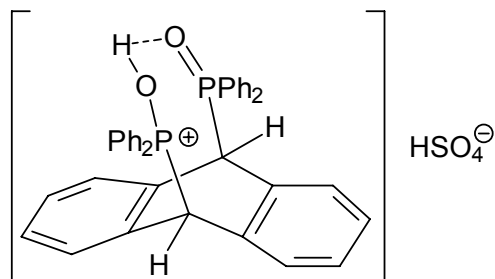
Abb. 6-4: Molekülstruktur von **32** aus zwei unterschiedlichen Ansichten, das Hydrogensulfat-Gegenion ist nicht dargestellt.

Tab. 6-4: Ausgewählte Bindungslängen / pm und -winkel / ° in **32**.

P1–C9	184.9(2)	C9–P1–O1	111.44(9)
P2–C10	184.2(2)	C10–P2–O2	113.14(9)
P1–O1	152.51(16)	P2–O2–H2B	125.43
P2–O2	151.25(16)	P1–C9–H9	100.42
O2–H2B	87.4	P2–C10–H10	99.27
O1···H2B	151.9	C15–P1–C21	111.98(10)
O1···O2	238.6	C27–P2–C33	107.93(10)

Die Molekülstruktur zeigt, dass beide Phosphoratome der entstandenen Verbindung mit Sauerstoff oxidiert sind, es ist kein Schwefel im Molekül enthalten. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass das Edukt (**15**) noch mit nicht-oxidiertem $(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (PAnP) verunreinigt war, welches mit dem H_2O_2 -Derivat unter Bildung von Verbindung **32** reagierte. Überraschenderweise fand zusätzlich am Anthracen-Kohlenstoffgerüst eine Reaktion statt, bei dem gebildeten Produkt handelt es sich um ein 9,10-Dihydroanthracen. Desweiteren wurde eine P=O-Bindung protoniert und die

Verbindung trägt insgesamt eine positive Ladung. Möglicherweise war an der Bildung ein Phosphadioxiran als Zwischenstufe beteiligt, das durch eine Umlagerungsreaktion schließlich **32** lieferte.^[156]



32 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält neben einem Molekül Dihydroanthracen noch ein Hydrogensulfatanion als Gegenion. Dieses wurde in die Reaktionsmischung gebracht, als die etherische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Das Anthracengerüst ist stark abgewinkelt, der Faltungswinkel zwischen den beiden äußeren Phenylenringen beträgt 150.9° . Das Wasserstoffatom H1B ist durch Wasserstoffbrückenbindungen an beide Sauerstoffatome gebunden. Sämtliche P–O- und P–C-Bindungslängen entsprechen denen der bisher diskutierten Molekülstrukturen. Die Bindungslängen und -winkel des Dihydroanthracengerüsts stimmen mit denen vergleichbarer Verbindungen überein.^[157-159]

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

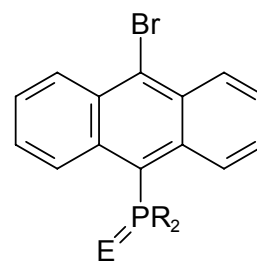
Im Rahmen dieser Dissertation wurden im Wesentlichen vier Ziele verfolgt:

1. Synthese und Charakterisierung von 9-Brom-10-phosphanylanthracenen
2. Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Kristallstruktur und Fluoreszenzverhalten von SPAnPS/Gast-Komplexen
3. Möglichkeiten zur Lithiierung von 9-Brom-10-phosphanylanthracenen und nachfolgende Umsetzung mit Chlorphosphanen
4. Darstellung von phosphanylsubstituierten Anthracenderivaten, die außerdem über Stickstoffatome als potentielle Donoren für Metall-Komplexe verfügen

7.1 9-Brom-10-phosphanylanthracene

Im Rahmen der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit wurde bereits das 9-Brom-10-phosphanylanthracen **1** dargestellt und strukturell charakterisiert.^[113]

Da es sich hierbei um ein potentielles Edukt für die Synthese von asymmetrisch 9,10-substituierten Anthracenderivaten handelt, die interessante Fluoreszenzeigenschaften aufweisen könnten, wurde die Verbindung im Verlauf dieser Dissertation intensiver untersucht. So konnten die Chalkogen-Oxidationsprodukte **2 - 4** in hohen Ausbeuten dargestellt und charakterisiert werden.^[114]



E =	-	O	S	Se
R = Ph	1	2	3	4
R = ⁱ Pr	5	6	7	8

Abb. 7-1: 9-Brom-10-phosphanylanthracene.

Die Molekülstrukturen von **2 - 4** entsprechen denen der von *Stalke et al.* beschriebenen symmetrisch 9,10-substituierten Diphosphananaloge.^[112] Allerdings kristallisieren **2 - 4** nicht als Wirt/Gast-Komplexe mit Lösungsmittelmolekülen im Kristallgitter und das mit Schwefel oxidierte Derivat **3** zeigt keine Fluoreszenz im Festkörper.

Die Synthese von **1** erfolgte durch Monolithiierung von 9,10-Dibromanthracen und nachfolgende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan. Um die Übertragbarkeit der Reaktion auf andere phosphorhaltige Elektrophile zu überprüfen, wurde Chlordiisopropylphosphan eingesetzt und das entsprechende 9-Brom-10-(diisopropylphosphanyl)anthracen (**5**) dargestellt. Durch Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$, elementarem Schwefel bzw. grauem Selen wurden außerdem die entsprechenden Oxidationsprodukte **6 - 8** erhalten (Abb. 7-1).

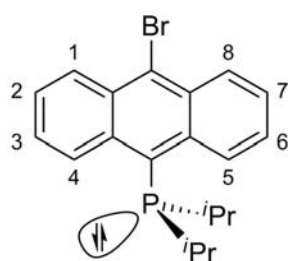


Abb. 7-2: Konformation von **5** bei 243 K.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** zeigt bei Raumtemperatur eine deutlich Verbreiterung der Signale im Arylbereich, was auf ein dynamisches Verhalten hindeutet. Durch Messungen von NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass das Molekül bei tiefen Temperaturen die in Abb. 7-2 gezeigte Konformation einnimmt, die auch bei der Bestimmung der Molekülstruktur gefunden wurde.

7.2 Wirt/Gast-Komplexe von $(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$

Stalke et al. berichteten 2003 über die Synthese von 9,10-Bis-(diphenylthiophosphoryl)anthracen (SPAnPS), das sich durch eine intensive Festkörperfluoreszenz auszeichnet. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass die Verbindung in Form eines Wirt/Gast-Komplexes vorliegt, wobei jedes Wirtsmolekül von zwei Toluolmolekülen umgeben ist. Durch Entfernen der Lösungsmittelmoleküle i. Vak. bei etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$ geht auch die Fähigkeit zur Festkörperfluoreszenz verloren.^[112]

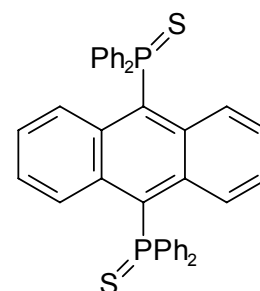


Abb. 7-3: SPAnPS

In der vorangegangenen Diplomarbeit wurde beschrieben, dass SPAnPS noch mit einer Vielzahl anderer aromatischen Lösungsmitteln sowohl im Festkörper fluoreszierende als auch nicht-fluoreszierende Wirt/Gast-Komplexe ausbildet.^[113] Allen fluoreszierenden Verbindungen ist gemeinsam, dass die beiden $\text{P}=\text{S}$ -Bindungen *transoid* angeordnet sind und dass die Komplexe isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit jeweils zwei Lösungsmittel-Gastmolekülen pro Molekül SPAnPS kristallisieren. Dabei sind die Anthracengerüste zickzack-artig in zwei unterschiedlichen Ebenen angeordnet, die einen Winkel von 70.5° miteinander einschließen. Bei den nicht-fluoreszierenden Wirt/Gast-Komplexen sind dagegen die beiden $\text{P}=\text{S}$ -Bindungen *cisoid* auf einer Seite des Anthracengerüsts angeordnet und das Verhältnis Wirt : Gast beträgt 2 : 1 (Gäste: Anisol, Benzylalkohol) bzw. 2 : 3 (Benzonitril).

Im Verlauf dieser Dissertation konnten weitere SPAnPS/Gast-Komplexe mit den Gästen Benzol (**10**), Phenylacetylen (**11**) sowie Deuteriochloroform (**12**) erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden. Dabei zeigen Kristalle von **10** und **11** eine intensive Festkörperfluoreszenz, während sich **12** als nicht-fluoreszierend

erwies. In Abb. 7-4 sind die Molekülstrukturen von **10** und **12** dargestellt, die Konformation des SPAnPS-Wirtsmoleküls in **11** sowie die Anordnung der aromatischen Gäste entsprechen weitestgehend der Struktur von **10**.

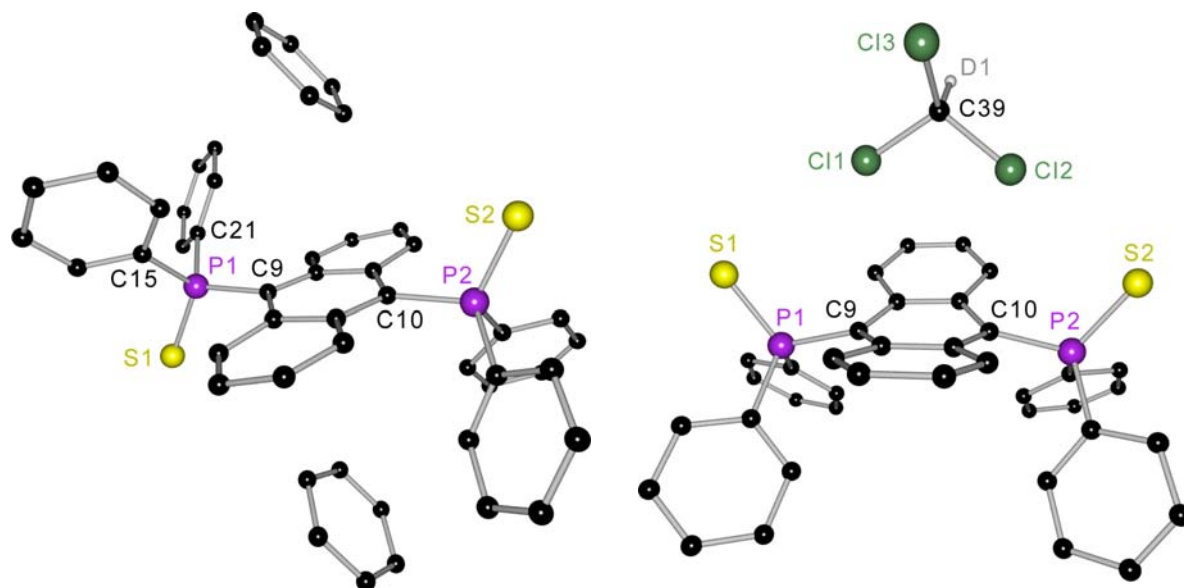


Abb. 7-4: Molekülstrukturen von $[2 \text{ C}_6\text{H}_6 @ \text{SPAnPS}]$ (**10**, links) und $[3 \text{ CDCl}_3 @ \text{SPAnPS}]$ (**12**, rechts).

Wie bei allen bisher untersuchten fluoreszierenden SPAnPS/Gast-Komplexen weisen die P=S-Bindungen in **10** und **11** eine *transoide* Orientierung auf und das Wirt : Gast-Verhältnis beträgt 1 : 2. Allerdings kristallisieren die beiden neuen Verbindungen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und alle Anthracengerüste sind in koplanaren Ebenen angeordnet. Somit kann die isostrukturelle Anordnung der Moleküle im Festkörper als Voraussetzung für die Festkörperfluoreszenz ausgeschlossen werden. Da als Gäste sowohl polare (z. B. Halogenbenzole) als auch unpolare Aromaten (Benzol) beobachtet wurden und deren relative Orientierungen zum Wirtsmolekül deutlich variieren, deutet alles darauf hin, dass ausschließlich die *transoide* Anordnung der P=S-Bindungen sowie die Verdrillung des Anthracengrundgerüsts für die Lumineszenz im Festkörper verantwortlich sind.

Die beiden P=S-Bindungen des nicht-fluoreszierenden SPAnPS/ CDCl_3 -Komplexes **12** sind bezüglich des Anthracengerüsts *cisoid* orientiert und die beiden äußeren sechsgliedrigen Ringe schließen einen Faltungswinkel von 149.2° ein. Eines der drei Lösungsmittelmoleküle befindet sich in räumlicher Nähe des Fluorophors, die beiden anderen sind weiter entfernt im Kristallgitter angeordnet.

Um den Einfluss der Phenylsubstituenten auf das Fluoreszenzverhalten zu untersuchen, wurden das Bis(diisopropylphosphanyl)substituierte Anthracenderivat **13** sowie das entsprechende Oxidationsprodukt mit Schwefel (**14**) synthetisiert. Durch Messungen von NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass **13** bei tiefen Temperaturen die in Abb. 7-5 gezeigte Konformation einnimmt, die auch bei der Bestimmung der Molekülstruktur gefunden wurde.

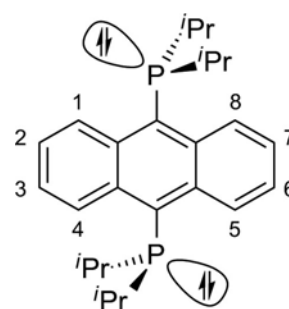
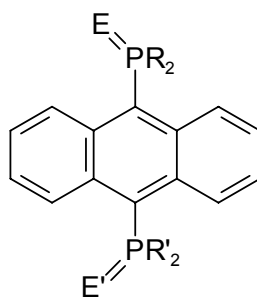


Abb. 7-5: Konformation von **13** bei 183 K.

Im Gegensatz zum Phenylanalogon SPAnPS kristallisiert **14** nicht als Wirt/Gast-Komplex mit Lösungsmittelmolekülen im Kristallgitter und zeigt auch keinerlei Festkörperfluoreszenz.

7.3 Asymmetrische 9,10-Diphosphanylanthracene

Um Möglichkeiten zur Lithiierung von 10-phosphanylsubstituierten 9-Bromanthracenen zu untersuchen, wurden die in Abb. 7-6 dargestellten asymmetrisch substituierten 9,10-Diphosphanylanthracene **15** - **22** synthetisiert.



	15	16	17	18	19	20	21	22
R	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
R'	Ph	Ph	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	Cy	Cy
E	S	Se	-	O	S	Se	-	S
E'	-	S	-	O	S	Se	-	S

Abb. 7-6: Asymmetrisch substituierte 9,10-Diphosphanylanthracene.

Dabei erfolgte die Darstellung von **15** und **16** durch Lithiierung der mit Schwefel oxidierten Verbindung $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**3**) und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan, während **17** - **22** ausgehend von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (**1**) erhalten wurden. Allerdings erwies sich die Lithiierung von **3** mit ${}^n\text{BuLi}$ als problematisch, da

die Reaktion weder in Diethylether noch in THF quantitativ erfolgt. Die Lithiierung von **1** verläuft deutlich selektiver als die von **3** und ist für die Synthese von asymmetrisch substituierten 9,10-Diphosphanthracenen besser geeignet.

7.4 Stickstoff-funktionalisierte Phosphanthracene

Der Einbau eines Stickstoffatoms in ein Phosphanthracen ist von besonderem Interesse, da hierdurch neben einem eher weichen (P) noch ein hartes Donoratom (N) zur Komplexierung von Metallen zur Verfügung steht. Im Verlauf dieser Doktorarbeit wurden die in Abb. 7-7 dargestellten Stickstoff-funktionalisierten Phosphanthracene synthetisiert und charakterisiert.

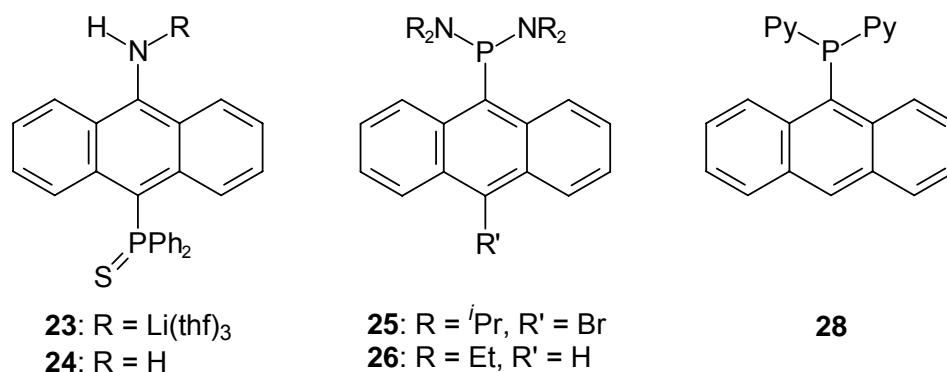


Abb. 7-7: Stickstoff-funktionalisierte Phosphanthracene.

Das Lithiumamid **23** wurde durch Umsetzung von Br(C₁₄H₈)P(S)Ph₂ (**3**) mit einem sechsfachen Überschuss LiNH₂ in THF erhalten. In zukünftigen Untersuchungen sollte versucht werden, die lange Reaktionszeit von 9 d zu verkürzen. Dies könnte beispielsweise durch die Verwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel oder durch Zugabe eines BINAP-Pd-Katalysators erfolgen (vgl. Kap. 1). Ist ein alternativer Syntheseweg gefunden, könnten durch anschließende Ummetallierungsreaktionen verschiedene Metall-Amid-Komplexe erhalten werden.

Die beiden Bis(dialkylamino)phosphanthracene **25** und **26** wurden durch Umsetzungen der entsprechenden Lithiumanthracenide mit (R₂N)₂PCl erhalten. Durch Reaktion von **26** mit HCl-Gas erfolgte unter Ammoniumchlorid-Abspaltung eine Chlorierung der beiden P–N-Bindungen unter Bildung von Cl₂P(C₁₄H₉) (**27**), das ansonsten nur schwierig quantitativ zugänglich ist. Schließlich konnte durch

Umsetzung von **27** mit lithiiertem 2-Brompyridin 9-[Di(2-pyridyl)phosphanyl]anthracen (**28**) dargestellt und röntgenkristallographisch untersucht werden.

Ein Ziel zukünftiger Studien sollte es sein, das Koordinationsverhalten der Stickstoff-funktionalisierten Phosphanylanthracene **25**, **26** und **28** in Metall-Komplexen zu untersuchen. Erst kürzlich berichteten *Dyer* und *Kemmitt* über die Koordinationschemie von Dialkylamino- und Bis(dialkylamino)phosphanen sowie deren Alkoxy-Analoga, die durch saure Umsetzung der Aminophosphate in alkoholischen Lösungen zugänglich sind.^[160]

Besonders vielversprechend und interessant erscheint die Synthese von homo- sowie bimetalischen Koordinationsverbindungen des pyridylsubstituierten Phosphanylanthracens **28**. In Abb. 7-8 - Abb. 7-10 sind vergleichbare *d*-Metall-Komplexe aus der Arbeitsgruppe *Espinet* dargestellt, die die unterschiedlichen Koordinationsmodi dieser Ligandklasse zeigen.

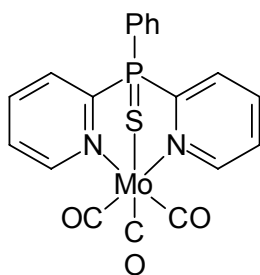


Abb. 7-8: Mo(CO)₃-Komplex von *Espinet et al.*^[161]

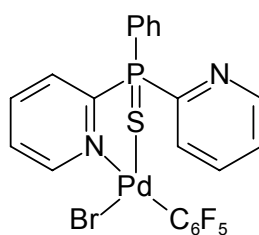


Abb. 7-9: PdBr(C₆F₅)-Komplex von *Espinet et al.*^[162]

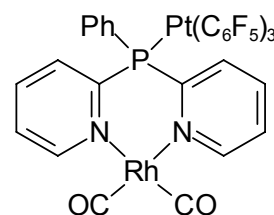


Abb. 7-10: Januskopf-Komplex von *Espinet et al.*^[163]

7.5 Substituentenhängigkeit der Struktur des Anthracengerüsts

Die in dieser Arbeit beschriebenen Molekülstrukturen lassen sich abhängig vom Aufbau ihrer Anthracengrundgerüste in drei Kategorien unterteilen:

- Verbindungen mit Anthracengerüst in Twistkonformation
- Verbindungen mit planarem Anthracengerüst
- Verbindungen mit gefaltetem Anthracengerüst

a) Twistform des Anthracengerüstes

Bei dieser Form sind die beiden äußeren sechsgliedrigen Ringe des Anthracengerüstes koplanar orientiert und die entsprechenden Kohlenstoffatome befinden sich mit einer mittleren Abweichung von 4.54 pm in einer Ebene. C9 und C10 sind deutlich außerhalb der idealisierten Ebene durch die übrigen Kohlenstoffatome angeordnet (siehe Abb. 7-11). Darüber hinaus weist die Twistform im Zentrum des mittleren Ringes ein Inversionszentrum auf.

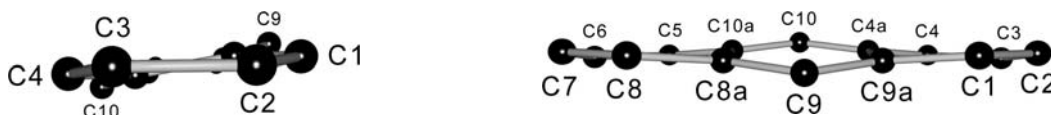


Abb. 7-11: Twistform des Anthracengerüstes.

Die Twistform tritt immer dann auf, wenn das Anthracengerüst mit zwei $\text{Ph}_2(\text{E})\text{P}$ -Gruppen ($\text{E} = \text{S}$ oder Se) substituiert ist und die beiden $\text{P}=\text{E}$ -Bindungen *transoid* angeordnet sind. Diese Voraussetzung erfüllen die fluoreszierenden Wirt/Gast-Komplexe von $(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$ (**9** - **11**) sowie die Toluol-Einschlussverbindung des 9,10-*asymmetrisch* substituierten $\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**16**). Der out-of-plane-Abstand von C9 und C10 liegt im Bereich von 20.62 (**11**) und 28.23 pm (**9**), die beiden Phosphoratome sind zwischen 64.85 (**10**) und 79.74 pm (**9**) von den idealisierten Ebenen durch C1 - C4 und C5 - C8 entfernt. Die C9–C8a- und C9–C9a-Bindungslängen betragen 141.3 bzw. 141.4 pm.

Die Twistform scheint zusammen mit zwei *transoid* angeordneten $\text{P}=\text{S}$ -Bindungen eine unabdingbare Voraussetzung für das Auftreten von Festkörperfluoreszenz im sichtbaren Bereich zu sein.

b) Planare und gefaltete Anthracengerüste

Beim unsubstituierten Anthracen befinden sich alle Kohlenstoffatome in einer Ebene, die C9–C8a- und C9–C9a-Bindungslängen betragen 140.2 bzw. 141.1 pm.^[118] Wie in Abb. 7-12 dargestellt führt die Faltung des Anthracengerüstes entlang der C9...C10-Verbindungsline dazu, dass der Faltungswinkel φ kleiner als 180° wird.

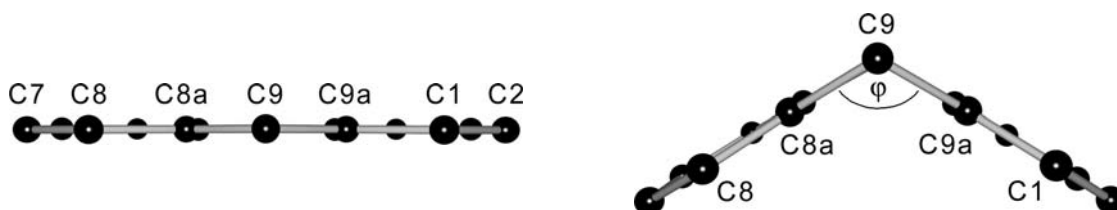


Abb. 7-12: Planares (links) und gefaltetes Anthracengerüst (rechts).

Den Extremfall eines gefalteten Anthracengerüsts stellt das Epidioxyanthracen **31** dar ($\varphi = 116.9^\circ$). Durch die O₂-Insertion ist C9 sp³-hybridisiert, was sich auch in einer Verlängerung der Bindungen zu C8a und C9a auf 153 pm widerspiegelt.

Die restlichen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen liegen zwischen den beiden Grenzfällen des unsubstituierten Anthracens und des Epidioxyanthracens **31**. Dabei lassen sich abhängig vom Substitutionsmuster folgende Trends feststellen:

- Faltungswinkel φ zwischen 180 und 175°:

Ein derartiges fast planares Grundgerüst liegt immer dann vor, wenn die Phosphoratome der Phosphanylsubstituenten nicht oxidiert sind, Phosphor also die Oxidationsstufe +III aufweist (**1**, **5**, **13**, **17**, **25**, **28**). Dabei kann das Anthracengerüst in den Positionen 9 und 10 sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch substituiert sein. Beispiele sind Br(C₁₄H₈)PPh₂ (**1**) und (iPr₂P)₂(C₁₄H₈) (**13**) mit Faltungswinkeln von 178.3 bzw. 180°. Die out-of-plane-Abstände der Phosphoratome sind bei diesem Strukturmotiv mit Werten zwischen 0.16 (**13**) und 14.7 pm (**25**) sehr klein.

Die einzige Ausnahme stellt Ph₂P(C₁₄H₈)PCy₂ (**21**) dar, bei dem φ auf 169.4° verkleinert ist und sich eines der beiden Phosphoratome 29.08 pm von der Anthracenebene entfernt befindet. Diese Abweichung beruht vermutlich auf dem Vorliegen von Besetzungsfehlordnungen der Phenyl- und Cyclohexylgruppen sowie des Anthracengerüsts, die in der Strukturverfeinerung nur unzureichend beschrieben werden konnten.

- Faltungswinkel φ zwischen 172 und 162°:

Die Verbindungen **2** - **4**, **7**, **8**, **15**, **23**, **24**, **29** und **30** weisen jeweils einen oxidierten Phosphorylsubstituenten pro Anthracengerüst auf, was eine Verkleinerung von φ mit sich bringt. So liegen die Faltungswinkel der entsprechenden Molekülstrukturen zwischen 172° in Ph₂(S)P(C₁₄H₈)NH₂ (**24**) und 162° in S{(C₁₄H₈)P(S)Ph₂}₂ (**29**). Die Abstände der Phosphoratome von den idealisierten Anthracenebenen sind dabei erheblich von den Substituenten abhängig: So schwanken die Werte für Ph₂(E)P-Gruppen zwischen 25.3 (**24**) und 64.7 pm (**29**), bei Isopropylsubstituenten werden Abstände bis 93.3 pm (**8**) erreicht.

- Faltungswinkel φ zwischen 159 und 149°:

Die Substitution des Anthracengerüsts mit zwei oxidierten Phosphorylgruppen in den Positionen 9 und 10 (**12**, **14**, **18**, **19**, **20** und **22**) bewirkt eine weitere Verklei-

nerung des Faltungswinkels. So liegt φ in den entsprechenden Molekülstrukturen im Bereich zwischen 159.3° bei $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Pr}_2$ (**18**) und 149.2° bei $[\text{3 CDCl}_3 @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (**12**).

Während die C9–C8a- und C9–C9a-Bindungslängen bei allen Verbindungen mit Ausnahme des Epidioxyanthracens **31** zwischen 140 und 143 pm liegen, zeigt sich bei $[\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})\{(\text{HO})\text{PPh}_2\}]^+$ (**32**) die sp^3 -Hybridisierung von C9 und C10 in einer Verlängerung der C9–C8a-, C9–C9a-, C10–C4a- und C10–C10a-Bindungen auf durchschnittlich 151.8 pm. Der Faltungswinkel φ beträgt hier 150.9° .

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch die Ausbildung der Twistform eine geringe Störung der Konjugation im Anthracen- π -Gerüst erfolgt. Diese führt dazu, dass die Festkörperfluoreszenz in den sichtbaren Bereich verschoben wird. Zusätzlich müssen dazu allerdings zwei $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}$ -Substituenten mit *transoid* angeordneten P=S-Bindungen vorhanden sein.

Die Abweichung von der idealen Planarität in Form einer Faltung der beiden äußeren sechsgliedrigen Ringe entlang der C9...C10-Verbindungsline bringt keine Festkörperlumineszenz im sichtbaren Bereich mit sich. Wenn die Aromatizität des mittleren sechsgliedrigen Ringes des Anthracengerüsts durch sp^3 -Hybridisierung von C9 und C10 zerstört wird, verringert sich der Faltungswinkel φ auf bis zu 116.9° und die C9–C8a- und C9–C9a-Bindungen verlängern sich auf bis zu 153 pm.

8 EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Analytische Methoden

Alle Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in trockener, nachgereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch mehrere Stunden bei 120 °C ausgeheizt, heiß zusammengesetzt und unter Hochvakuum abgekühlt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden mittels *Schlenk*-Technik^[164-166] oder in einer Argontrockenbox gehandhabt. Die Lösungsmittel wurden über Natrium-Kalium-Legierung (Et₂O, *n*-Pentan), Kalium (THF, *n*-Hexan) oder Natrium (Toluol) getrocknet und frisch destilliert eingesetzt. Die verwendeten Reagenzien waren käuflich erhältlich oder wurden gemäß publizierter Synthesen hergestellt ($[(Et_2N)_2PCl]^{[167]}$).

8.1.1 Schmelz- und Zersetzungspunkte

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B-540 in abgeschmolzenen Glaskapillaren ($\varnothing = 1.4 \text{ mm}$) mit Heizraten von 5 °C/min bestimmt.

8.1.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mittels Elektronenstoßionisation (EI-MS: 70 eV) mit einem Finnigan MAT 95 Spektrometer aufgenommen. Den *m/z*-Werten der Molekülionen und den angegebenen Fragmentationen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit den größten natürlichen Häufigkeiten zugrunde.

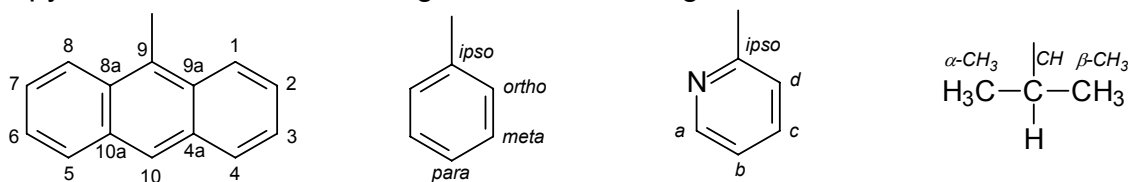
8.1.3 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit den Bruker Avance Spektrometern DPX 300 und DRX 500, die Messfrequenzen sind bei den jeweiligen Spektren angegeben. Wenn nicht anders angegeben wurden die Messungen bei Raumtemperatur mit 5-10%igen Lösungen durchgeführt.

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Als externe Standards dienten Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C), 85%ige Phosphorsäure (^{31}P), Dimethylselenid (^{77}Se), Nitromethan (^{15}N) und Lithiumchlorid (^7Li). Als interner Standard wurden die Restprotonensignale des deuterierten Lösungsmittels verwendet.

Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: (br) s = (breites) Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, ddd = Dublett von Dublett von Dubletts, dq = Dublett von Quartetts, dsept = Dublett von Septetts, t = Triplett, m = Multipllett.

Zur Signalzuordnung der Anthracengerüste sowie der Phenyl-, 2-Pyridyl- und *iso*-Propylsubstituenten werden folgende Bezeichnungen verwendet:



8.1.4 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen mit einem Vario EL3 Gerät durchgeführt.

8.2 Synthesen und Charakterisierungen

8.2.1 9-Brom-10-(diphenylphosphanyl)anthracen (1)

Eine Suspension von 1.00 g (2.98 mmol) 9,10-Dibromanthracen in 25 mL Diethylether wurde bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.37 mL (3.04 mmol) $^n\text{BuLi}$ in *n*-Hexan (2.22 M) versetzt. Nach 30 min wurden 0.660 g (2.99 mmol) Chlordiphenylphosphan zugegeben, die Reaktionsmischung für weitere 30 min gerührt und unlösliche Bestandteile über Celite abgetrennt. Durch Einengen des Filtrats i. Vak. wurde **1** als gelbes Pulver erhalten. Lagerung einer gesättigten Lösung in Diethylether lieferte nach einigen Tagen Kristalle, die zur röntgenkristallographischen Untersuchung geeignet waren.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{BrP}$

Molare Masse: 441.30 g/mol

Ausbeute: 1.17 g (2.65 mmol), 89 %

Schmelzpunkt: $156\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (500.130 MHz, CDCl_3): δ 8.84 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.00$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 5.33$ Hz, 2 H, $\text{H}_{4,5}$, An), 8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.85$ Hz, 2 H, $\text{H}_{1,8}$, An), 7.54 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.88$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.88$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.50$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.09$ Hz, 2 H, $\text{H}_{2,7}$, An), 7.41 - 7.37 (m, 4 H, H_{ortho} , Ph), 7.33 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 9.00$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.50$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.20$ Hz, 2 H, $\text{H}_{3,6}$, An), 7.27 - 7.22 ppm (m, 6 H, $\text{H}_{meta/para}$, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl_3): δ 136.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 102.3$ Hz, 2 C, C_{ipso} , Ph), 131.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.4$ Hz, 4 C, C_{ortho} , Ph), 130.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.21$ Hz, 2 C, $\text{C}_{8a,9a}$, An), 130.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, 2 C, $\text{C}_{4a,10a}$, An), 129.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 21.7$ Hz, 1 C, C_9 , An), 128.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 25.5$ Hz, 1 C, C_{10} , An) 129.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.85$ Hz, 2 C, $\text{C}_{4,5}$, An), 128.8 (s, 2 C, $\text{C}_{1,8}$, An), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.51$ Hz, 4 C, C_{meta} , Ph), 127.7 (s, 2 C, C_{para} , Ph), 126.9 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.53$ Hz, 2 C, $\text{C}_{2,7}$, An), 126.1 ppm (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.75$ Hz, 2 C, $\text{C}_{3,6}$, An).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl_3): δ -22.7 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 442 (100) $[\text{M}]^+$, 361 (35) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 207 (10) $[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{P}]^+$, 176 (24) $[\text{C}_{14}\text{H}_8]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 70.71 (70.76), H 4.73 (4.11).

8.2.2 9-Brom-10-(diphenylphosphoryl)anthracen (2)

Eine Lösung von 0.330 g (0.748 mmol) **1** in 40 mL Dichlormethan wurde mit einem Überschuss von 0.300 g (3.19 mmol) $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h gerührt und gefiltert. Das Filtrat wurde zweimal mit je 10 mL Wasser gewaschen und über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Toluol lieferte **2** als gelbe Kristalle, die zur röntgenkristallographischen Untersuchung geeignet waren.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{BrOP}$ **Molare Masse:** 457.28 g/mol

Ausbeute: 0.310 g (6.78 mmol), 91 % **Schmelzpunkt:** 164 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500.130 MHz, CDCl_3): δ 8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.93$ Hz, 2 H, $\text{H}_{1,8}$, An), 8.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.92$ Hz, 2 H, $\text{H}_{4,5}$, An), 7.68 - 7.63 (m, 4 H, H_{ortho} , Ph), 7.52 - 7.46 (m, 4 H, $\text{H}_{2,7}$, An / H_{para} , Ph), 7.40 - 7.36 (m, 4 H, H_{meta} , Ph), 7.23 ppm (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.92$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.66$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.20$ Hz, 2 H, $\text{H}_{3,6}$, An).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl_3): δ 135.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 74.0$ Hz, 2 C, C_{ipso} , Ph), 131.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.79$ Hz, 2 C, C_{para} , Ph), 131.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, 4 C, C_{ortho} , Ph), 131.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, 2 C, $\text{C}_{8a,9a}$, An), 130.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, 2 C, $\text{C}_{4a,10a}$, An),

130.4 (d, $^4J_{CP} = 10.9$ Hz, 1 C, C₉, An), 128.8 (d, $^3J_{CP} = 6.34$ Hz, 4 C, C_{meta}, Ph), 128.7 (s, 2 C, C_{1,8}, An), 127.7 (d, $^3J_{CP} = 7.43$ Hz, 2 C, C_{4,5}, An), 126.8 (s, 2 C, C_{2,7}, An), 126.4 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 122.7 ppm (d, $^1J_{CP} = 99.0$ Hz, 1 C, C₁₀, An).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ 31.6 ppm (s).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 457 (100) [M]⁺, 377 (26) [M - Br]⁺, 201 (8) [Ph₂PO]⁺, 185 (21) [PPh₂]⁺, 176 (17) [C₁₄H₈]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 68.04 (68.29), H 4.05 (3.97).

8.2.3 9-Brom-10-(diphenylthiophosphoryl)anthracen (3)

Eine Suspension von 1.10 g (2.49 mmol) **1** in 30 mL Toluol wurde mit 80 mg (2.50 mmol) Schwefel versetzt und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisation des Rückstandes aus Diethylether lieferte nach einigen Tagen **3** als gelbe Kristalle, die zur röntgenkristallographischen Untersuchung geeignet waren.

Summenformel: C₂₆H₁₈BrPS **Molare Masse:** 473.34 g/mol

Ausbeute: 1.10 g (2.32 mmol), 93 % **Schmelzpunkt:** 181 °C

^1H -NMR (500.130 MHz, CDCl₃): δ 8.55 (d, $^3J_{HH} = 8.90$ Hz, 2 H, H_{1,8}, An), 8.04 (d, $^3J_{HH} = 8.84$ Hz, 2 H, H_{4,5}, An), 7.72 - 7.67 (m, 4 H, H_{ortho}, Ph), 7.40 (ddd, $^3J_{HH} = 8.90$ Hz, $^3J_{HH} = 6.54$ Hz, $^4J_{HH} = 0.70$ Hz, 2 H, H_{2,7}, An), 7.29 - 7.26 (m, 2 H, H_{para}, Ph), 7.23 - 7.20 (m, 4 H, H_{meta}, Ph), 7.01 ppm (ddd, $^3J_{HH} = 8.84$ Hz, $^3J_{HH} = 6.54$ Hz, $^4J_{HH} = 1.03$ Hz, 2 H, H_{3,6}, An).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl₃): δ 136.9 (d, $^1J_{CP} = 83.2$ Hz, 2 C, C_{ipso}, Ph), 133.5 (d, $^4J_{CP} = 8.04$ Hz, 1 C, C₉, An), 131.1 (d, $^2J_{CP} = 11.2$ Hz, 2 C, C_{4a,10a}, An), 130.8 (d, $^3J_{CP} = 10.3$ Hz, 2 C, C_{8a,9a}, An), 130.7 (d, $^2J_{CP} = 10.3$ Hz, 4 C, C_{ortho}, Ph), 130.6 (d, $^4J_{CP} = 2.43$ Hz, 2 C, C_{para}, Ph), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 12.6$ Hz, 4 C, C_{meta}, Ph), 128.4 (s, 2 C, C_{1,8}, An), 127.6 (d, $^3J_{CP} = 10.4$ Hz, 2 C, C_{4,5}, An), 126.9 (s, 2 C, C_{2,7}, An), 125.7 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 123.7 ppm (d, $^1J_{CP} = 88.8$ Hz, 1 C, C₁₀, An).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ 34.7 ppm (s).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 474 (100) [M]⁺, 363 (25) [M - SPh]⁺, 286 (17) [M - SPh₂]⁺, 185 (86) [PPh₂]⁺, 176 (12) [C₁₄H₈]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 64.54 (65.97), H 4.08 (3.83).

8.2.4 9-Brom-10-(diphenylselenophosphoryl)anthracen (4)

Eine Suspension von 0.240 g (0.544 mmol) **1** in 30 mL Toluol wurde mit einem Überschuss von 0.120 g (1.52 mmol) grauem Selen versetzt und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Umkristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Toluol lieferte nach einigen Tagen **4** als gelbe Kristalle, die zur röntgenkristallographischen Strukturbestimmung geeignet waren.

Summenformel: C₂₆H₁₈BrPSe **Molare Masse:** 520.24 g/mol

Ausbeute: 0.230 g (0.442 mmol), 81 % **Schmelzpunkt:** 235 °C

¹H-NMR (500.130 MHz, CDCl₃): δ 8.59 (d, ³J_{HH} = 8.92 Hz, 2 H, H_{1,8}, An), 8.08 (d, ³J_{HH} = 8.92 Hz, 2 H, H_{4,5}, An), 7.79 - 7.74 (m, 4 H, H_{ortho}, Ph), 7.44 (ddd, ³J_{HH} = 8.92 Hz, ³J_{HH} = 6.70 Hz, ⁴J_{HH} = 0.72 Hz, 2 H, H_{2,7}, An), 7.33 - 7.29 (m, 2 H, H_{para}, Ph), 7.26 - 7.22 (m, 4 H, H_{meta}, Ph), 7.07 ppm (ddd, ³J_{HH} = 8.92 Hz, ³J_{HH} = 6.70 Hz, ⁴J_{HH} = 1.06 Hz, 2 H, H_{3,6}, An).

¹³C{¹H}-NMR (125.756 MHz, CDCl₃): δ 135.2 (d, ¹J_{CP} = 74.7 Hz, 2 C, C_{ipso}, Ph), 133.3 (d, ⁴J_{CP} = 7.69 Hz, 1 C, C₉, An), 131.3 (d, ²J_{CP} = 10.7 Hz, 4 C, C_{ortho}, Ph), 130.7 (d, ²J_{CP} = 6.48 Hz, 2 C, C_{4a,10a}, An), 130.6 (s, 2 C, C_{para}, Ph), 130.3 (d, ³J_{CP} = 5.02 Hz, 2 C, C_{8a,9a}, An), 128.5 (d, ³J_{CP} = 12.7 Hz, 4 C, C_{meta}, Ph), 128.4 (s, 2 C, C_{1,8}, An), 127.6 (d, ³J_{CP} = 7.43 Hz, 2 C, C_{4,5}, An), 127.0 (s, 2 C, C_{2,7}, An), 125.5 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 122.4 ppm (d, ¹J_{CP} = 80.8 Hz, 1 C, C₁₀, An)

³¹P{¹H}-NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ 25.9 ppm (s).

⁷⁷Se{¹H}-NMR (95.382 MHz, CDCl₃): δ -281.1 (d, ¹J_{SeP} = 734.9 Hz).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 520 (59) [M]⁺, 442 (100) [M - Se]⁺, 363 (62) [M - SePh]⁺, 185 (57) [PPh₂]⁺, 176 (32) [C₁₄H₈]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 60.19 (60.02), H 3.64 (3.49).

8.2.5 9-Brom-10-(diisopropylphosphanyl)anthracen (5)

Eine Suspension von 2.00 g (5.95 mmol) 9,10-Dibromanthracen in 50 mL Diethylether wurde bei -15 °C mit 2.56 mL (5.96 mmol) ⁿBuLi in *n*-Hexan (2.33 M) versetzt. Nach 15 min wurden 0.910 g (5.96 mmol) Chlordiisopropylphosphan zugegeben, die Reaktionsmischung für 1 h gerührt und anschließend unlösliche Bestandteile über Celite abgetrennt. Durch Einengen des Filtrats i. Vak. wurde **5** als gelbes Pulver erhalten. Lagerung einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan bei RT lieferte nach einigen

Tagen Kristalle, die zur röntgenkristallographischen Strukturbestimmung geeignet waren.

Summenformel: $C_{20}H_{22}BrP$ **Molare Masse:** 373.26 g/mol

Ausbeute: 1.92 g (5.14 mmol), 86 % **Schmelzpunkt:** 148 °C

1H -NMR (500.130 MHz, $CDCl_3$, RT): δ 9.60 - 8.90 (br s, 2 H, $H_{4,5}$, An), 8.68 (d, $^3J_{HH} = 8.53$ Hz, 2 H, $H_{1,8}$, An), 7.58 (ddd, $^3J_{HH} = 8.68$ Hz, $^3J_{HH} = 6.49$ Hz, $^4J_{HH} = 1.29$ Hz, 2 H, $H_{2,7}$, An), 7.54 (ddd, $^3J_{HH} = 8.88$ Hz, $^3J_{HH} = 6.49$ Hz, $^4J_{HH} = 1.38$ Hz, 2 H, $H_{3,6}$, An), 2.92 (dsept, $^2J_{HP} = ^3J_{HH} = 6.90$ Hz, 2 H, \underline{CH} , iPr), 1.44 (dd, $^3J_{HP} = 17.8$ Hz, $^3J_{HH} = 6.75$ Hz, 6 H, $\alpha\text{-}\underline{CH}_3$, iPr), 0.70 ppm (dd, $^3J_{HP} = 13.8$ Hz, $^3J_{HH} = 6.98$ Hz, 6 H, $\beta\text{-}\underline{CH}_3$, iPr).

1H -NMR (500.130 MHz, $CDCl_3$, 248 K): δ 9.73 (dd, $^0J_{HP} = ^3J_{HH} = 9.34$ Hz, 1 H, H_4 , An), 8.67 (d, $^3J_{HH} = 8.58$ Hz, 1 H, H_8 , An), 8.59 (d, $^3J_{HH} = 8.86$ Hz, 1 H, H_1 , An), 8.48 (d, $^3J_{HH} = 8.66$ Hz, 1 H, H_5 , An), 7.62 - 7.58 (m, 2 H, $H_{2,7}$, An), 7.57 - 7.52 (m, 2 H, $H_{3,6}$, An), 2.88 (dsept, $^2J_{HP} = ^3J_{HH} = 7.26$ Hz, 2 H, \underline{CH} , iPr), 1.39 (dd, $^3J_{HP} = 18.1$ Hz, $^3J_{HH} = 6.72$ Hz, 6 H, $\alpha\text{-}\underline{CH}_3$, iPr), 0.61 ppm (dd, $^3J_{HP} = 14.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.95$ Hz, 6 H, $\beta\text{-}\underline{CH}_3$, iPr).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.756 MHz, $CDCl_3$): δ 138 - 136 (br s, 2 C, $C_{4a,10a}$, An), 133.5 (d, $^3J_{CP} = 30.6$ Hz, 2 C, $C_{8a,9a}$, An), 130.3 (s, 1 C, C_{10} , An), 128.8 (s, 2 C, $C_{1,8}$, An), 128.3 (s, 2 C, $C_{4,5}$, An), 127.4 (s, 1 C, C_9 , An), 126.6 (s, 2 C, $C_{2,7}$, An), 125.6 (s, 2 C, $C_{3,6}$, An), 26.3 (d, $^1J_{CP} = 13.4$ Hz, 2 C, \underline{CH} , iPr), 23.1 (d, $^2J_{CP} = 29.2$ Hz, 2 C, $\alpha\text{-}\underline{CH}_3$, iPr), 21.2 ppm (d, $^2J_{CP} = 12.9$ Hz, 2 C, $\beta\text{-}\underline{CH}_3$, iPr).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.456 MHz, $CDCl_3$): δ 1.37 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 372 (58) $[M]^+$, 330 (9) $[M - iPr]^+$, 287 (100) $[M - 2 iPr]^+$, 207 (60) $[M - Br - 2 iPr]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 63.91 (64.36), H 6.30 (5.94).

8.2.6 9-Brom-10-(diisopropylphosphoryl)anthracen (6)

Eine Lösung von 1.46 g (3.91 mmol) **5** in 40 mL Dichlormethan wurde mit einem Überschuss von 700 mg (7.44 mmol) $H_2O_2 \cdot (H_2N)_2C=O$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h gerührt und anschließend zweimal mit je 10 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; **6** wurde als gelbes Pulver erhalten.

Summenformel: $C_{20}H_{22}BrOP$ **Molare Masse:** 389.27 g/mol

Ausbeute: 1.30 g (3.34 mmol), 85 % **Schmelzpunkt:** 170 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500.130 MHz, CDCl_3): δ 9.30 - 9.10 (br s, 2 H, $\text{H}_{4,5}$, An), 8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.61$ Hz, 2 H, $\text{H}_{1,8}$, An), 7.57 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.61$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.68$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.36$ Hz, 2 H, $\text{H}_{2,7}$, An), 7.54 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.86$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.68$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.88$ Hz, 2 H, $\text{H}_{3,6}$, An), 2.77 (dsept, $^2J_{\text{HP}} = 1.35$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.05$ Hz, 2 H, CH , $i\text{Pr}$), 1.48 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz, 6 H, $\alpha\text{-CH}_3$, $i\text{Pr}$), 0.88 ppm (dd, $^3J_{\text{HP}} = 16.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz, 6 H, $\beta\text{-CH}_3$, $i\text{Pr}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.756 MHz, CDCl_3): δ 135.4 (br s, 2 C, $\text{C}_{4a,10a}$, An), 130.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.11$ Hz, 2 C, $\text{C}_{8a,9a}$, An), 130.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 19.5$ Hz, 1 C, C_9 , An), 128.9 (s, 2 C, $\text{C}_{4,5}$, An), 126.7 (s, 2 C, $\text{C}_{3,6}$, An), 126.6 (s, 2 C, $\text{C}_{2,7}$, An), 126.3 (s, 2 C, $\text{C}_{1,8}$, An), 124.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 75.6$ Hz, 1 C, C_{10} , An), 31.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 64.3$ Hz, 2 C, CH , $i\text{Pr}$), 17.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.9$ Hz, 2 C, $\alpha\text{-CH}_3$, $i\text{Pr}$), 17.0 ppm (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.9$ Hz, 2 C, $\beta\text{-CH}_3$, $i\text{Pr}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (202.456 MHz, CDCl_3): δ 59.4 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 388 (100) $[\text{M}]^+$, 345 (68) $[\text{M} - i\text{Pr}]^+$, 303 (89) $[\text{M} - 2 i\text{Pr}]^+$, 256 (44) $[\text{M} - i\text{Pr}_2\text{PO}]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 62.82 (61.71), H 6.02 (5.70).

8.2.7 9-Brom-10-(diisopropylthiophosphoryl)anthracen (7)

Eine Lösung von 1.49 g (3.99 mmol) **5** in 30 mL Toluol wurde mit 150 mg (4.68 mmol) Schwefel versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Umkristallisation aus heißem Toluol wurden gelbe Kristalle erhalten, die zur röntgenkristallographischen Strukturbestimmung geeignet waren.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrPS}$ **Molare Masse:** 405.32 g/mol

Ausbeute: 1.47 g (3.63 mmol), 91 % **Schmelzpunkt:** 190 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500.130 MHz, CDCl_3): δ 9.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.58$ Hz, 2 H, $\text{H}_{4,5}$, An), 8.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.39$ Hz, 2 H, $\text{H}_{1,8}$, An), 7.55 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.39$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.63$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.30$ Hz, 2 H, $\text{H}_{2,7}$, An), 7.52 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.58$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.63$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.65$ Hz, 2 H, $\text{H}_{3,6}$, An), 3.25 (dsept, $^2J_{\text{HP}} = 3.92$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 2 H, CH , $i\text{Pr}$), 1.45 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 17.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 6 H, $\alpha\text{-CH}_3$, $i\text{Pr}$), 0.86 ppm (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.80$ Hz, 6 H, $\beta\text{-CH}_3$, $i\text{Pr}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.756 MHz, CDCl_3): δ 134.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.90$ Hz, 2 C, $\text{C}_{4a,10a}$, An), 130.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 9.83$ Hz, 1 C, C_9 , An), 130.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.55$ Hz, 2 C, $\text{C}_{8a,9a}$, An), 128.6 (s, 2 C, $\text{C}_{1,8}$, An), 126.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 0.87$ Hz, 2 C, $\text{C}_{3,6}$, An), 126.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.61$ Hz, 2 C, $\text{C}_{4,5}$, An), 125.4 (d, $^5J_{\text{CP}} = 0.80$ Hz, 2 C, $\text{C}_{2,7}$, An), 122.9 (d, $^1J_{\text{CP}} =$

60.0 Hz, 1 C, C₁₀, An), 32.3 (d, ¹J_{CP} = 48.0 Hz, 2 C, CH, ⁱPr), 18.2 (d, ²J_{CP} = 1.17 Hz, 2 C, α-CH₃, ⁱPr), 17.9 ppm (d, ²J_{CP} = 1.76 Hz, 2 C, β-CH₃, ⁱPr).

³¹P{¹H}-NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ 72.6 ppm (s).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 406 (64) [M]⁺, 363 (20) [M - ⁱPr]⁺, 320 (46) [M - 2 ⁱPr]⁺, 256 (21) [M - ⁱPr₂PS]⁺, 239 (100) [M - Br - 2 ⁱPr]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 59.83 (59.26), H 5.63 (5.47).

8.2.8 9-Brom-10-(diisopropylselenophosphoryl)anthracen (8)

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von **7** aus 580 mg (1.55 mmol) **5** und 150 mg (1.90 mmol) grauem Selen in 30 mL Toluol und anschließender Kristallisation aus heißem Toluol durchgeführt.

Summenformel: C₂₀H₂₂BrPSe **Molare Masse:** 452.22 g/mol

Ausbeute: 640 mg (1.42 mmol), 91 % **Schmelzpunkt:** 202 °C

¹H-NMR (500.130 MHz, CDCl₃): δ 9.30 (d, ³J_{HH} = 8.66 Hz, 2 H, H_{4,5}, An), 8.61 (d, ³J_{HH} = 8.14 Hz, 2 H, H_{1,8}, An), 7.56 (ddd, ³J_{HH} = 8.14 Hz, ³J_{HH} = 6.58 Hz, ⁴J_{HH} = 1.30 Hz, 2 H, H_{2,7}, An), 7.53 (ddd, ³J_{HH} = 8.66 Hz, ³J_{HH} = 6.58 Hz, ⁴J_{HH} = 1.55 Hz, 2 H, H_{3,6}, An), 3.31 (dsept, ²J_{HP} = 5.28 Hz, ³J_{HH} = 6.75 Hz, 2 H, CH, ⁱPr), 1.43 (dd, ³J_{HP} = 18.6 Hz, ³J_{HH} = 6.63 Hz, 6 H, α-CH₃, ⁱPr), 0.86 ppm (dd, ³J_{HP} = 19.0 Hz, ³J_{HH} = 6.93 Hz, 6 H, β-CH₃, ⁱPr).

¹³C{¹H}-NMR (125.756 MHz, CDCl₃): δ 134.7 (d, ²J_{CP} = 6.48 Hz, 2 C, C_{4a,10a}, An), 130.5 (d, ⁴J_{CP} = 9.65 Hz, 1 C, C₉, An), 130.3 (d, ³J_{CP} = 4.61 Hz, 2 C, C_{8a,9a}, An), 128.5 (s, 2 C, C_{1,8}, An), 127.0 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 126.9 (d, ³J_{CP} = 6.00 Hz, 2 C, C_{4,5}, An), 125.2 (s, 2 C, C_{2,7}, An), 120.5 (d, ¹J_{CP} = 52.5 Hz, 1 C, C₁₀, An), 31.7 (d, ¹J_{CP} = 40.5 Hz, 2 C, CH, ⁱPr), 19.5 (s, 2 C, α-CH₃, ⁱPr), 18.5 ppm (s, 2 C, β-CH₃, ⁱPr).

³¹P{¹H}-NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ 66.3 ppm (s).

⁷⁷Se{¹H}-NMR (95.382 MHz, CDCl₃): δ -354.2 ppm (d, ¹J_{SeP} = 715.0 Hz).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 452 (42) [M]⁺, 409 (12) [M - ⁱPr]⁺, 374 (37) [M - Se]⁺, 287 (100) [M - Br - 2 ⁱPr]⁺, 256 (32) [M - ⁱPr₂PSe]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 53.58 (53.12), H 5.07 (4.90).

8.2.9 Wirt/Gast-Komplexe von 9,10-Bis(diphenylthiophosphoryl)-anthracen (9-12)

Die Darstellung des Toluol-Komplexes $[2 \text{ C}_7\text{H}_8 @ \{(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)\}]$ (**9**) erfolgte gemäß den publizierten Vorschriften.^[112,113] Die toluolfreie Verbindung wurde durch mehrstündiges Erhitzen i. Vak. auf 100 °C erhalten. Die anschließende Kristallisation aus Benzol, Phenylacetylen bzw. Deuteriochloroform lieferte die Wirt/Gast-Komplexe **10-12**, deren Charakterisierungen mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erfolgten.

Bisher nicht publizierte analytische Daten für $(\text{Ph}_2(\text{S})\text{P})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8)$:

Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_2$ **Molare Masse:** 610.70 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500.130 MHz, CDCl_3): δ 8.13 - 8.10 (m, 4 H, $\text{H}_{1,4,5,8}$, An), 7.76 - 7.71 (m, 8 H, H_{ortho} , Ph), 7.39 - 7.34 (m, 4 H, H_{para} , Ph), 7.33 - 7.24 (m, 8 H, H_{meta} , Ph), 6.91 - 6.87 ppm (m, 4 H, $\text{H}_{1,4,5,8}$, An).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl_3): δ 136.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.9$ Hz, 4 C, C_{ipso} , Ph), 132.9 (dd, $^2J_{\text{CP}} = ^3J_{\text{CP}} = 8.80$ Hz, 4 C, $\text{C}_{4a,8a,9a,10a}$, An), 130.9 (s, 4 C, C_{para} , Ph), 130.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, 8 C, C_{ortho} , Ph), 129.7 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 86.0$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 4.71$ Hz, 2 C, $\text{C}_{9,10}$, An), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, 8 C, C_{meta} , Ph), 127.3 - 127.1 (m, 4 C, $\text{C}_{1,4,5,8}$, An), 125.2 ppm (s, 4 C, $\text{C}_{1,4,5,8}$, An).

8.2.10 9,10-Bis(diisopropylphosphanyl)anthracen (13)

Eine Suspension von 710 mg (2.11 mmol) 9,10-Dibromanthracen in 40 mL Diethylether wurde bei -15 °C mit 2.52 mL (4.23 mmol) $n\text{-BuLi}$ in $n\text{-Hexan}$ (1.68 M) versetzt. Nach Erwärmen auf RT (ca. 1 h) wurde eine Lösung von 650 mg (4.26 mmol) Chlor-diisopropylphosphan in 10 mL Diethylether innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 4 h wurde die Reaktionsmischung über Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Toluol bei RT wurden nach einigen Tagen Kristalle erhalten, die zur kristallographischen Strukturbestimmung geeignet waren.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{P}_2$ **Molare Masse:** 410.49 g/mol

Ausbeute: 820 mg (2.00 mmol), 95 % **Schmelzpunkt:** 152 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500.130 MHz, CDCl_3): δ 9.80 - 8.80 (br s, 4 H, $\text{H}_{1,4,5,8}$, An), 7.39 - 7.36 (m, 4 H, $\text{H}_{2,3,6,7}$, An), 2.77 (dsept, $^2J_{\text{HP}} = ^3J_{\text{HH}} = 7.04$ Hz, 4 H, CH_2 , $i\text{-Pr}$), 1.32 (dd, $^3J_{\text{HP}} =$

17.6 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.73$ Hz, 12 H, $\alpha\text{-CH}_3$, ^iPr), 0.65 ppm (dd, $^3J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.98$ Hz, 12 H, $\beta\text{-CH}_3$, ^iPr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl_3): δ 136.2 - 135.9 (m, 4 C, $\text{C}_{4\text{a},8\text{a},9\text{a},10\text{a}}$, An), 129.0 - 128.6 (m, 8 C, $\text{C}_{1,2,3,4,5,6,7,8}$, An), 124.6 (s, 2 C, $\text{C}_{9,10}$, An), 26.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.06$ Hz, 4 C, $\underline{\text{C}}\text{H}$, ^iPr), 23.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 29.2$ Hz, 4 C, $\alpha\text{-C}\underline{\text{H}}_3$, ^iPr), 21.2 ppm (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz, 4 C, $\beta\text{-C}\underline{\text{H}}_3$, ^iPr).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl_3): δ 1.72 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 410 (91) $[\text{M}]^+$, 367 (49) $[\text{M} - ^i\text{Pr}]^+$, 325 (100) $[\text{M} - 2 ^i\text{Pr} + \text{H}]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 75.80 (76.07), H 8.87 (8.84).

8.2.11 9,10-Bis(diisopropylthiophosphoryl)anthracen (14)

Eine Lösung von 200 mg (0.487 mmol) **13** in 15 mL Toluol wurde mit 32 mg (1.00 mmol) Schwefel versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Lagerung einer gesättigten Lösung in Toluol / THF (1 : 1) bei RT wurden nach 1.5 a Kristalle erhalten, die zur röntgenkristallographischen Strukturuntersuchung geeignet waren.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_2$ **Molare Masse:** 474.61 g/mol

Ausbeute: 200 mg (0.421 mmol), 87 % **Schmelzpunkt:** 196 °C

^1H -NMR (500.130 MHz, CDCl_3): δ 9.05 - 8.98 (br s, 4 H, $\text{H}_{1,4,5,8}$, An), 7.48 - 7.44 (m, 4 H, $\text{H}_{2,3,6,7}$, An), 3.17 (dsept, $^2J_{\text{HP}} = 4.04$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz, 4 H, $\underline{\text{C}}\text{H}$, ^iPr), 1.42 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 17.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.65$ Hz, 12 H, $\alpha\text{-CH}_3$, ^iPr), 0.82 ppm (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.96$ Hz, 12 H, $\beta\text{-CH}_3$, ^iPr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl_3): δ 134 - 124 (m, C_{An}), 32.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 48.6$ Hz, 4 C, $\alpha\text{-C}\underline{\text{H}}_3$, ^iPr), 18.3 (s, 4 C, $\alpha\text{-C}\underline{\text{H}}_3$, ^iPr), 17.9 ppm (s, 4 C, $\beta\text{-C}\underline{\text{H}}_3$, ^iPr).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl_3): δ 73.0 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 474 (16) $[\text{M}]^+$, 431 (100) $[\text{M} - ^i\text{Pr}]^+$, 388 (5) $[\text{M} - 2 ^i\text{Pr}]^+$, 239 (29) $[\text{M} - \text{Br} - 2 ^i\text{Pr}]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 63.49 (65.79), H 7.24 (7.64).

8.2.12 9-Diphenylthiophosphoryl-10-(diphenylphosphanyl)-anthracen (15)

Eine Suspension von 410 mg (0.866 mmol) 9-Brom-10-(diphenylthiophosphoryl)-anthracen (**3**) in 30 mL Diethylether wurde bei -10 °C mit 0.60 mL (0.960 mmol) ⁿBuLi in *n*-Hexan (1.60 M) versetzt. Nach 15 min wurden 200 mg (0.906 mmol) Chlor-diphenylphosphan zugegeben und anschließend die Reaktionsmischung auf RT erwärmt. Nach 30 min wurde über Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Durch Umkristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Toluol wurde **15** in Form gelber Kristalle erhalten, die zur röntgenkristallographischen Untersuchung geeignet waren.

Es soll erwähnt werden, dass es trotz mehrerer Versuche nicht gelang, die Verbindung erneut zu synthetisieren, um fehlende Analytik nachzuholen.

Summenformel: C₃₈H₂₈P₂S **Molare Masse:** 578.60 g/mol

Ausbeute: 320 mg (0.553 mmol), 64 % **Schmelzpunkt:** n. b.

¹H-NMR (500.130 MHz, CDCl₃): δ 8.69 - 8.63 (m, 2 H, H_{4,5}, An), 8.07 (d, ³J_{HH} = 8.99 Hz, 2 H, H_{1,8}, An), 7.77 - 7.71 (m, 4 H, H_{ortho}, Ph), 7.42 - 7.37 (m, 4 H, H_{ortho}, Ph), 7.33 - 7.25 (m, 12 H, H_{meta/para}, Ph), 7.06 (ddd, ³J_{HH} = 8.99 Hz, ³J_{HH} = 6.52 Hz, ⁴J_{HH} = 1.14 Hz, 2 H, H_{2,7}, An), 6.91 ppm (ddd, ³J_{HH} = 8.95 Hz, ³J_{HH} = 6.58 Hz, ⁴J_{HH} = 1.10 Hz, 2 H, H_{3,6}, An).

¹³C{¹H}-NMR (125.756 MHz, CDCl₃): δ 137.0 (d, ¹J_{CP} = 103.4 Hz), 136.2 - 135.9 (m), 133.1 - 132.9 (m), 131.8 (s), 131.7 (s), 131.6 (s), 130.8 (s), 130.6 (s), 128.8 - 128.4 (m), 128.3 (s), 128.1 - 127.7 (m), 125.4 (s), 125.2 ppm (s).

³¹P{¹H}-NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ 34.8 (s, P(S)Ph₂), -19.7 ppm (s, PPh₂).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 578 (71) [M]⁺, 546 (100) [M - S]⁺, 393 (42) [M - PPh₂]⁺.

8.2.13 9-Diphenylselenophosphoryl-10-(diphenylthiophosphoryl)-anthracen (16)

Eine Suspension von 110 mg (0.190 mmol) **15** in 15 mL Toluol wurde mit 15 mg grauem Selen versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Suspension über Celite filtriert. Durch Einengen des Filtrats i. Vak. wurde **16** als gelbes Pulver erhalten. Lagerung einer gesättigten Lösung in Toluol bei RT lieferte nach einigen Tagen Kristalle, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren.

Summenformel: $C_{38}H_{28}P_2SSe$ **Molare Masse:** 657.60 g/mol
Ausbeute: 113 mg (0.172 mmol), 90 % **Schmelzpunkt:** 228 °C
 1H -NMR (500.130 MHz, $CDCl_3$): δ 8.17 - 8.14 (m, 4 H, $H_{1,4,5,8}$, An), 7.83 - 7.74 (m, 8 H, H_{ortho} , Ph), 7.40 - 7.32 (m, 12 H, $H_{meta/para}$, Ph), 6.94 - 6.91 ppm (m, 4 H, $H_{2,3,6,7}$, An).
 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.756 MHz, $CDCl_3$): δ 136.6 (d, $^1J_{CP} = 83.6$ Hz, 2 C, C_{ipso} , Ph), 135.0 (d, $^1J_{CP} = 75.0$ Hz, 2 C, C_{ipso} , Ph), 133.1 - 132.6 (m, 4 C, $C_{4a,8a,9a,10a}$, An), 131.5 (d, $^2J_{CP} = 10.7$ Hz, 8 C, C_{ortho} , Ph), 131.0 - 130.9 (m, 12 C, $C_{meta/para}$, Ph), 128.6 (d, $^3J_{CP} = 7.81$ Hz, 4 C, $C_{1,4,5,8}$, An), 127.4 - 127.2 (m, 4 C, $C_{2,3,6,7}$, An), 125.2 ppm (d, $^1J_{CP} = 31.6$ Hz, 2 C, $C_{9,10}$, An).
 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.456 MHz, $CDCl_3$): δ 35.7 (d, $^5J_{PP} = 4.51$ Hz, P(S)Ph₂), 25.9 ppm (d, $^5J_{PP} = 4.51$ Hz, P(Se)Ph₂).
 $^{77}Se\{^1H\}$ -NMR (95.382 MHz, $CDCl_3$): δ -260.1 (d, $^1J_{SeP} = 740.2$ Hz).
EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 658 (21) [M]⁺, 626 (8) [M - S]⁺, 578 (100) [M - Se]⁺, 546 (43) [M - S - Se]⁺, 393 (73) [M - Ph₂PSe]⁺, 185 (87) [PPh₂]⁺.
Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 70.68 (69.41), H 5.04 (4.29).

8.2.14 9-Diphenylphosphanyl-10-(diisopropylphosphanyl)-anthracen (17)

Eine Suspension von 1.40 g (3.17 mmol) 9-Brom-10-(diphenylphosphanyl)anthracen (1) in 40 mL Diethylether wurde bei -15 °C mit 1.36 mL (3.17 mmol) ⁿBuLi in *n*-Hexan (2.33 M) versetzt. Nach 20 min wurden 0.48 g (3.16 mmol) Chlordiisopropylphosphan zugetropft und anschließend die Reaktionsmischung für 1.5 h gerührt, dabei erwärmte sie sich auf RT. Nach Filtration über Celite und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde 17 als gelbes Pulver erhalten. Durch Lagerung einer gesättigten Lösung in THF/*n*-Pentan (1 : 1) wurden nach einigen Tagen Kristalle erhalten, die für eine röntgenkristallographische Strukturbestimmung geeignet waren.

Summenformel: $C_{32}H_{32}P_2$ **Molare Masse:** 478.52 g/mol
Ausbeute: 1.00 g (2.09 mmol), 66 % **Schmelzpunkt:** 184 °C
 1H -NMR (500.130 MHz, $CDCl_3$): δ 8.90 (br s, 2 H, $H_{4,5}$, An), 8.90 (dd, $^3J_{HH} = 8.49$ Hz, $^4J_{HP} = 5.53$ Hz, 2 H, $H_{1,8}$, An), 7.49 - 7.46 (m (~dd), 2 H, $H_{3,6}$, An), 7.45 - 7.41 (m, 4 H, H_{ortho} , Ph), 7.30 (dd, $^3J_{HH} = 8.26$ Hz, $^3J_{HH} = 7.01$ Hz, 2 H, $H_{2,7}$, An), 7.27 - 7.21 (m, 6 H, $H_{meta/para}$, Ph), 2.97 (dsept, $^2J_{HP} = ^3J_{HH} = 7.02$ Hz, 2 H, $\underline{C}H$, ⁱPr), 1.47 (dd,

$^3J_{HP} = 17.7$ Hz, $^3J_{HH} = 6.72$ Hz, 6 H, α -CH₃, ⁱPr), 0.76 ppm (dd, $^3J_{HP} = 13.8$ Hz, $^3J_{HH} = 6.94$ Hz, 6 H, β -CH₃, ⁱPr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl₃): δ 138.4 (d, $^1J_{CP} = 32.3$ Hz, 2 C, C_{ipso}, Ph), 136.1 - 135.9 (m, 4 C, C_{4a,8a,9a,10a}, An), 132.0 (d, $^3J_{CP} = 21.6$ Hz, 2 C, C_{4,5}, An), 131.5 (d, $^2J_{CP} = 18.4$ Hz, 4 C, C_{ortho}, Ph), 129.4 (d, $^3J_{CP} = 26.1$ Hz, 2 C, H_{1,8}, An), 128.4 (d, $^3J_{CP} = 5.50$ Hz, 4 C, C_{meta}, Ph), 127.5 (s, 2 C, C_{para}, Ph), 125.5 (d, $^1J_{CP} = 63.2$ Hz, 2 C, C_{9,10}, An), 125.1 (s, 2 C, C_{2,7}, An), 124.9 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 26.5 (d, $^1J_{CP} = 14.1$ Hz, 2 C, CH, ⁱPr), 23.2 (d, $^2J_{CP} = 29.2$ Hz, 2 C, α -CH₃, ⁱPr), 21.3 ppm (d, $^2J_{CP} = 13.6$ Hz, 2 C, β -CH₃, ⁱPr).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ 2.65 (s, PⁱPr₂), -21.6 ppm (s, PPh₂).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 478 (100) [M]⁺, 435 (33) [M - ⁱPr]⁺, 393 (72) [M - 2 ⁱPr + H]⁺, 315 (33) [M - Ph - 2 ⁱPr]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 79.60 (80.32), H 6.63 (6.74).

8.2.15 9-Diphenylphosphoryl-10-(diisopropylphosphoryl)anthracen (18)

Eine Lösung von 1.00 g (2.09 mmol) **17** in 30 mL Dichlormethan wurde bei -15 °C mit 0.50 g (5.32 mmol) H₂O₂·(H₂N)₂C=O versetzt. Nach 1 h wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen (2 x 10 mL) und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde **18** als gelbes, schaumiger Rückstand erhalten. Beim langsamen Abkühlen einer in Toluol gesättigten Lösung bildeten sich Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Summenformel: C₃₂H₃₂O₂P₂ **Molare Masse:** 510.52 g/mol

Ausbeute: 940 mg (1.84 mmol), 88 % **Schmelzpunkt:** 226 °C

^1H -NMR (500.130 MHz, CDCl₃): δ 9.03 (br s, 2 H, H_{4,5}, An), 8.45 (d, $^3J_{HH} = 8.04$ Hz, 2 H, H_{1,8}, An), 7.62 - 7.58 (m, 4 H, H_{ortho}, Ph), 7.49 - 7.45 (m, 2 H, H_{para}, Ph), 7.44 - 7.41 (m (~dd), 2 H, H_{3,6}, An), 7.39 - 7.35 (m, 4 H, H_{meta}, Ph), 7.18 (dd, $^3J_{HH} = 8.63$ Hz, $^3J_{HH} = 6.79$ Hz, 2 H, H_{2,7}, An), 2.86 - 2.80 (m, 2 H, CH, ⁱPr), 1.54 (dd, $^3J_{HP} = 15.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.90$ Hz, 6 H, α -CH₃, ⁱPr), 0.97 ppm (dd, $^3J_{HP} = 16.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.17$ Hz, 6 H, β -CH₃, ⁱPr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl₃): δ 135.7 (d, $^1J_{CP} = 104.2$ Hz, 2 C, C_{ipso}, Ph), 134.1 (dd, $^2J_{CP} = 9.36$ Hz, $^3J_{CP} = 7.50$ Hz, 4 C, C_{4a,8a,9a,10a}, An), 131.6 (d, $^4J_{CP} = 2.76$ Hz, 2 C, C_{para}, Ph), 131.3 (d, $^2J_{CP} = 9.98$ Hz, 4 C, C_{ortho}, Ph), 128.9 (d, $^1J_{CP} =$

97.9 Hz, 1 C, C₉, An), 128.8 (d, $^1J_{CP} = 97.8$ Hz, 1 C, C₁₀, An), 128.7 (d, $^3J_{CP} = 12.4$ Hz, 4 C, C_{meta}, Ph), 127.9 (d, $^3J_{CP} = 7.99$ Hz, 2 C, C_{1,8}, An), 126.3 (s, 2 C, C_{4,5}, An), 125.9 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 125.5 (s, 2 C, C_{2,7}, An), 31.3 (d, $^1J_{CP} = 64.2$ Hz, 2 C, $\underline{C}H$, iPr), 17.4 (d, $^2J_{CP} = 3.26$ Hz, 2 C, $\alpha\text{-}\underline{C}H_3$, iPr), 17.1 ppm (d, $^2J_{CP} = 3.31$ Hz, 2 C, $\beta\text{-}\underline{C}H_3$, iPr).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ 58.8 (d, $^5J_{PP} = 3.98$ Hz, P(O) iPr_2), 30.3 ppm (d, $^5J_{PP} = 3.98$ Hz, P(O)Ph₂).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 510 (100) [M]⁺, 467 (26) [M - iPr]⁺, 377 (90) [M - iPr_2PO]⁺, 309 (7) [M - Ph₂PO]⁺, 201 (23) [Ph₂PO]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 75.08 (75.28), H 6.31 (6.32).

8.2.16 9-Diphenylthiophosphoryl-10-(diisopropylthiophosphoryl)-anthracen (19)

Eine Suspension von 790 mg (1.65 mmol) **17** in 30 mL Toluol wurde mit 110 mg (3.43 mmol) Schwefel versetzt und für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Suspension über Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Durch Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol wurden gelbe Kristalle erhalten, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren.

Summenformel: C₃₂H₃₂P₂S₂ **Molare Masse:** 542.67 g/mol

Ausbeute: 590 mg (1.09 mmol), 66 % **Schmelzpunkt:** 253 °C

1H -NMR (500.130 MHz, CDCl₃): δ 9.06 (br d, $^3J_{HH} = 6.97$ Hz, 2 H, H_{4,5}, An), 8.18 (d, $^3J_{HH} = 8.87$ Hz, 2 H, H_{1,8}, An), 7.64 (dd, $^3J_{HH} = 13.1$ Hz, $^4J_{HH} = 7.52$ Hz, 4 H, H_{ortho}, Ph), 7.35 - 7.29 (m, 4 H, H_{3,6}, An / H_{para}, Ph), 7.26 - 7.22 (m, 4 H, H_{meta}, Ph), 7.03 (dd, $^3J_{HH} = 8.69$ Hz, $^3J_{HH} = 6.71$ Hz, 2 H, H_{2,7}, An), 3.25 (dsept, $^3J_{HH} = 6.77$ Hz, $^2J_{HP} = 4.00$ Hz, 2 H, $\underline{C}H$, iPr), 1.48 (dd, $^3J_{HP} = 18.0$ Hz, $^3J_{HH} = 6.62$ Hz, 6 H, $\alpha\text{-}\underline{C}H_3$, iPr), 0.93 ppm (dd, $^3J_{HP} = 18.6$ Hz, $^3J_{HH} = 6.91$ Hz, 6 H, $\beta\text{-}\underline{C}H_3$, iPr).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl₃): δ 136.3 (d, $^1J_{CP} = 83.7$ Hz, 2 C, C_{ipso}, Ph), 133.0 (dd, $^2J_{CP} = 9.44$ Hz, $^3J_{CP} = 6.77$ Hz, 4 C, C_{4a,8a,9a,10a}, An), 130.7 (d, $^4J_{CP} = 3.02$ Hz, 2 C, C_{para}, Ph), 130.6 (d, $^2J_{CP} = 10.4$ Hz, 4 C, C_{ortho}, Ph), 129.6 (dd, $^1J_{CP} = 71.7$ Hz, $^4J_{CP} = 4.31$ Hz, 1 C, C₉, An), 129.4 (dd, $^1J_{CP} = 73.6$ Hz, $^4J_{CP} = 4.31$ Hz, 1 C, C₁₀, An), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 12.6$ Hz, 4 C, C_{meta}, Ph), 127.2 (d, $^3J_{CP} = 10.6$ Hz, 2 C, C_{1,8}, An), 126.2 (d, $^3J_{CP} = 4.68$ Hz, 2 C, C_{4,5}, An), 125.3 (s, 2 C, C_{2,7}, An), 125.1 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 32.4 (d, $^1J_{CP} = 48.2$ Hz, 2 C, $\underline{C}H$, iPr), 18.3 (br s, 2 C, $\alpha\text{-}\underline{C}H_3$, iPr), 17.7 ppm (br s, 2 C, $\beta\text{-}\underline{C}H_3$, iPr).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl_3): δ 73.0 (d, $^5J_{\text{PP}} = 4.51$ Hz, $\text{P}(\text{S})^i\text{Pr}_2$), 34.7 ppm (d, $^5J_{\text{PP}} = 4.51$ Hz, $\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 542 (100) $[\text{M}]^+$, 499 (89) $[\text{M} - ^i\text{Pr}]^+$, 393 (13) $[\text{M} - ^i\text{Pr}_2\text{PS}]^+$, 357 (71) $[\text{PPh}_2]^+$, 217 (18) $[\text{Ph}_2\text{PS}]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 71.28 (70.83), H 6.07 (5.94).

8.2.17 9-Diphenylselenophosphoryl-10-(diisopropylselenophosphoryl)anthracen (20)

Die Darstellung erfolgte analog **19** (Kap. 8.2.16) aus 900 mg (1.88 mmol) **17** und einem Überschuss von 400 mg (5.07 mmol) grauem Selen in 30 mL Toluol. Orange Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Lösung in Toluol erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Se}_2$ **Molare Masse:** 636.47 g/mol

Ausbeute: 1.06 mg (1.67 mmol), 89 % **Schmelzpunkt:** 243 °C

^1H -NMR (500.130 MHz, CDCl_3): δ 9.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.87$ Hz, 2 H, $\text{H}_{4,5}$, An), 8.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.63$ Hz, 2 H, $\text{H}_{1,8}$, An), 7.69 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 7.79$ Hz, 4 H, H_{ortho} , Ph), 7.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.87$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.60$ Hz, 2 H, $\text{H}_{3,6}$, An), 7.26 - 7.22 (m, 6 H, $\text{H}_{meta/para}$, Ph), 7.06 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.63$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.60$ Hz, 2 H, $\text{H}_{2,7}$, An), 3.32 (dsept, $^2J_{\text{HP}} = ^3J_{\text{HH}} = 5.40$ Hz, 2 H, CH , ^iPr), 1.47 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.58$ Hz, 6 H, $\alpha\text{-CH}_3$, ^iPr), 0.93 ppm (dd, $^3J_{\text{HP}} = 19.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.87$ Hz, 6 H, $\beta\text{-CH}_3$, ^iPr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl_3): δ 134.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 57.3$ Hz, 2 C, C_{ipso} , Ph), 132.7 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 9.21$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 6.23$ Hz, 4 C, $\text{C}_{4a,8a,9a,10a}$, An), 131.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, 4 C, C_{ortho} , Ph), 130.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.07$ Hz, 2 C, C_{para} , Ph), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, 4 C, C_{meta} , Ph), 127.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, 2 C, $\text{C}_{1,8}$, An), 126.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 50.3$ Hz, 1 C, C_9 , An), 126.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 50.2$ Hz, 1 C, C_{10} , An), 126.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.62$ Hz, 2 C, $\text{C}_{4,5}$, An), 125.2 (s, 2 C, $\text{C}_{2,7}$, An), 124.8 (s, 2 C, $\text{C}_{3,6}$, An), 31.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 40.6$ Hz, 2 C, CH , ^iPr), 19.5 (s, 2 C, $\alpha\text{-CH}_3$, ^iPr), 18.2 ppm (s, 2 C, $\beta\text{-CH}_3$, ^iPr).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl_3): δ 68.0 (d, $^5J_{\text{PP}} = 4.61$ Hz, $\text{P}(\text{Se})^i\text{Pr}_2$), 25.6 ppm (d, $^5J_{\text{PP}} = 4.61$ Hz, $\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$).

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (95.382 MHz, CDCl_3): δ -276.6 (d, $^1J_{\text{SeP}} = 736$ Hz, $\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$), -367.1 ppm (d, $^1J_{\text{SeP}} = 722$ Hz, $\text{P}(\text{Se})^i\text{Pr}_2$).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 638 (37) $[\text{M}]^+$, 595 (13) $[\text{M} - ^i\text{Pr}]^+$, 558 (91) $[\text{M} - \text{Se}]^+$, 478 (92) $[\text{M} - 2 \text{Se}]^+$, 441 (43) $[\text{M} - ^i\text{Pr}_2\text{PSe}]^+$, 393 (67) $[\text{M} - 2 \text{Se} - 2 ^i\text{Pr}]^+$, 183 (100).

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 61.72 (60.39), H 5.14 (5.07).

8.2.18 9-Diphenylphosphanyl-10-(dicyclohexylphosphanyl)-anthracen (21)

Eine Suspension von 470 mg (1.07 mmol) 9-Brom-10-(diphenylphosphanyl)-anthracen (**1**) in 20 mL Diethylether wurde bei -15 °C mit 0.82 mL (1.38 mmol) ⁿBuLi in *n*-Hexan (1.68 M) versetzt. Nach 15 min wurden 250 mg (1.07 mmol) Chlordicyclohexylphosphan zugetropft und die Reaktionsmischung für 2 h gerührt, dabei erwärmte sie sich auf RT. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und mit Diethylether gewaschen (2 x 2 mL). Nach Trocknen i. Vak. wurde **21** mit leichten Verunreinigungen erhalten, Umkristallisation aus *n*-Pentan lieferte gelbe Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Summenformel: C₃₈H₄₀P₂ **Molare Masse:** 558.64 g/mol

Ausbeute: 240 mg (0.430 mmol), 40 % **Schmelzpunkt:** 270 °C

¹H-NMR (500.130 MHz, CDCl₃): δ 9.70 (br s, 1 H, H₄, An), 8.70 (br s, 2 H, H_{1,8}, An), 8.50 (br s, 1 H, H₅, An), 7.51 - 7.40 (m, 4 H, H_{ortho}, Ph), 7.39 - 7.33 (m, 4 H, H_{2,3,6,7}, An), 7.27 - 7.19 (m, 6 H, H_{meta/para}, Ph), 2.57 - 2.44 (m, 2 H, CH, Cy), 2.07 - 1.98 (m, 2 H, CH₂, Cy), 1.73 - 1.65 (m, 2 H, CH₂, Cy), 1.48 - 1.37 (m, 4 H, CH₂, Cy), 1.29 - 1.18 (m, 4 H, CH₂, Cy), 1.10 - 0.98 (m, 2 H, CH₂, Cy), 0.93 - 0.79 ppm (m, 6 H, CH₂, Cy).

¹³C{¹H}-NMR (125.756 MHz, CDCl₃): δ 136.6 (d, *J* = 14.7 Hz), 131.6 (d, *J* = 18.5 Hz), 128.4 (d, *J* = 5.38 Hz), 127.6 (s), 125.1 (s), 124.9 (s), 36.7 (d, *J* = 14.9 Hz), 33.8 (d, *J* = 25.9 Hz), 30.5 (d, *J* = 11.2 Hz), 30.3 (s), 26.9 (d, *J* = 5.17 Hz), 26.8 (d, *J* = 10.8 Hz), 26.2 (d, *J* = 1.08 Hz), 25.6 ppm (s).

³¹P{¹H}-NMR (202.456 MHz, CDCl₃): δ -10.2 (s, PCy₂), -22.3 ppm (s, PPh₂).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 558.2 (100) [M]⁺, 476 (38) [M - Cy]⁺, 393 (35) [M - 2 Cy]⁺, 361 (21) [M - PCy₂]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 66.91 (81.70), H 6.05 (7.22).

8.2.19 9-Diphenylthiophosphoryl-10-(dicyclohexylthiophosphoryl)-anthracen (22)

Eine Suspension von 820 mg (1.47 mmol) **21** in 50 mL Toluol wurde mit 100 mg (3.12 mmol) Schwefel versetzt und 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Feststoff abgetrennt und mit Toluol gewaschen (2 x 10 mL). Nach Trocknen i. Vak. wurde **22** als gelbes Pulver erhalten, durch

Lagerung einer gesättigten Lösung in Toluol bei RT wurden Kristalle gewonnen, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren.

Summenformel: $C_{38}H_{40}P_2S_2$ **Molare Masse:** 622.80 g/mol

Ausbeute: 650 mg (1.04 mmol), 71 % **Schmelzpunkt:** 285 °C

1H -NMR (500.130 MHz, $CDCl_3$): δ 8.98 (br s, 2 H, $H_{4,5}$, An), 8.15 (d, $^3J_{HH} = 8.61$ Hz, 2 H, $H_{1,8}$), 7.60 (dd, $^3J_{HH} = 12.8$ Hz, $^4J_{HH} = 7.67$ Hz, 4 H, H_{ortho} , Ph), 7.36 - 7.33 (m, 2 H, $H_{3,6}$, An), 7.31 - 7.28 (m, 2 H, H_{para} , Ph), 7.24 - 7.21 (m, 4 H, H_{meta} , Ph), 7.03 (dd, $^3J_{HH} = 8.61$ Hz, $^3J_{HH} = 6.91$ Hz, 2 H, $H_{2,7}$, An), 2.95 - 2.90 (m, 2 H, CH , Cy), 2.05 - 1.96 (m, 4 H, CH_2 , Cy), 1.93 - 1.91 (m, 2 H, CH_2 , Cy), 1.66 - 1.63 (m, 6 H, CH_2 , Cy), 1.46 - 1.38 (m, 2 H, CH_2 , Cy), 1.28 - 1.20 (m, 2 H, CH_2 , Cy), 1.14 - 1.02 ppm (m, 4 H, CH_2 , Cy).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.756 MHz, $CDCl_3$): δ 137.9 - 125.0 (m), 42.7 (d), 28.4 - 25.6 ppm (m).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.456 MHz, $CDCl_3$): δ 65.7 (d, $^5J_{PP} = 5.95$ Hz, $P(S)Cy_2$), 34.2 ppm (d, $^5J_{PP} = 5.95$ Hz, $P(S)Ph_2$).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 622 (100) $[M]^+$, 590 (25) $[M - S]^+$, 558 (3) $[M - 2 S]^+$, 405 (24) $[M - Ph_2PS]^+$, 394 (11) $[M - ^iPr_2PS]^+$, 217 (27) $[Ph_2PS]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 62.02 (73.28), H 6.09 (6.47).

8.2.20 [9-Diphenylthiophosphoryl-10-(lithioamino)anthracen · 3 thf] (23)

Eine Suspension von 500 mg (1.06 mmol) 9-Brom-10-(diphenylthiophosphoryl)-anthracen (**3**) in 20 mL THF wurde mit einem Überschuss von 155 mg (6.75 mmol) $LiNH_2$ versetzt und für 9 d bei RT gerührt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, das Filtrat auf etwa die Hälfte i. Vak. aufkonzentriert und mit 10 mL Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen bei 6 °C bildeten sich Kristalle, die zur röntgenkristallographischen Untersuchung geeignet waren.

Summenformel: $C_{38}H_{43}LiNO_3PS$ **Molare Masse:** 631.73 g/mol

Ausbeute: 500 mg (0.791 mmol), 75 % **Schmelzpunkt:** 218 °C

1H -NMR (500.130 MHz, $THF-D_8$): δ 8.19 (d, $^3J_{HH} = 8.71$ Hz, 2 H, $H_{4,5}$, An), 7.87 (d, $^3J_{HH} = 8.86$ Hz, 2 H, $H_{1,8}$, An), 7.82 - 7.77 (m, 4 H, H_{ortho} , Ph), 7.25 - 7.23 (m, 2 H, H_{para} , Ph), 7.21 - 7.17 (m, 4 H, H_{meta} , Ph), 7.15 (ddd, $^3J_{HH} = 8.71$ Hz, $^3J_{HH} = 6.51$ Hz, $^4J_{HH} = 1.07$ Hz, 2 H, $H_{3,6}$, An), 6.91 (ddd, $^3J_{HH} = 8.86$ Hz, $^3J_{HH} = 6.51$ Hz, $^4J_{HH} = 1.22$ Hz, 2 H, $H_{2,7}$, An), 3.64 - 3.58 ppm (m, thf), 1.79 - 1.73 (m, thf).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, THF- D_8): δ 148.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.04$ Hz, 1 C, C_{10} , An), 140.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 82.3$ Hz, 2 C, C_{ipso} , Ph), 135.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.98$ Hz, 2 C, $\text{C}_{4\text{a},10\text{a}}$, An), 131.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, 4 C, C_{ortho} , Ph), 130.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.87$ Hz, 2 C, C_{para} , Ph), 128.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, 2 C, $\text{C}_{1,8}$, An), 128.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, 4 C, C_{meta} , Ph), 125.9 (s, 2 C, $\text{C}_{2,7}$, An), 123.3 (s, 2 C, $\text{C}_{4,5}$, An), 122.8 (s, 2 C, $\text{C}_{3,6}$, An), 118.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, 2 C, $\text{C}_{8\text{a},9\text{a}}$, An), 106.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 101.5$ Hz, 1 C, C_9 , An), 68.2 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$, thf), 26.4 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$, thf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.495 MHz, CDCl_3): δ 33.6 ppm (s).

^7Li -NMR (116.642 MHz, THF- D_8): δ 0.30 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 409 (61) $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{NH}_2]^+$, 217 (100) $[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 70.19 (72.25), H 6.13 (6.86), N 2.26 (2.22).

8.2.21 9-Diphenylthiophosphoryl-10-(amino)anthracen (24)

Eine Lösung von 200 mg (0.317 mmol) **23** in 10 mL THF wurde mit 0.05 mL dest. Wasser versetzt und für 2 d bei RT gerührt. Die rote Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Lagerung einer gesättigten Lösung des rotbraunen Rückstandes in THF lieferte nach einigen Tagen braune Kristalle, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{NPS}$ **Molare Masse:** 409.48 g/mol

Ausbeute: 110 mg (0.269 mmol), 85 % **Schmelzpunkt:** n. b.

^1H -NMR (500.130 MHz, CDCl_3): δ 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.94$ Hz, 2 H, $\text{H}_{1,8}$, An), 7.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.65$ Hz, 2 H, $\text{H}_{4,5}$, An), 7.79 - 7.75 (m, 4 H, H_{ortho} , Ph), 7.30 - 7.27 (m, 2 H, H_{para} , Ph), 7.25 - 7.21 (m, 6 H, $\text{H}_{3,6}$, An / H_{meta} , Ph), 6.99 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.94$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.51$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.11$ Hz, 2 H, $\text{H}_{2,7}$, An), 5.42 ppm (br s, 2 H, NH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, THF- D_8): δ 144.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.43$ Hz, 1 C, C_{10} , An), 137.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.3$ Hz, 2 C, C_{ipso} , Ph), 134.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.84$ Hz, 2 C, $\text{C}_{4\text{a},10\text{a}}$, An), 131.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, 4 C, C_{ortho} , Ph), 130.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.93$ Hz, 2 C, C_{para} , Ph), 128.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, 4 C, C_{meta} , Ph), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, 2 C, $\text{C}_{1,8}$, An), 125.7 (s, 2 C, $\text{C}_{2,7}$, An), 123.4 (s, 2 C, $\text{C}_{3,6}$, An), 121.2 (s, 2 C, $\text{C}_{4,5}$, An), 117.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, 2 C, $\text{C}_{8\text{a},9\text{a}}$, An), 107.8 ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 98.6$ Hz, 1 C, C_9 , An).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl_3): δ 34.7 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 409 (63) $[\text{M}]^+$, 217 (100) $[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]$.

8.2.22 9-Brom-10-[bis(diisopropylamino)phosphanyl]anthracen (25)

Eine Suspension von 1.00 g (2.98 mmol) 9,10-Dibromanthracen in 25 mL Diethylether wurde bei -15 °C mit 1.30 mL (3.03 mmol) ⁿBuLi in *n*-Hexan (2.33 M) versetzt. Nach 10 min wurde eine Lösung von 800 mg (3.00 mmol) Chlorbis(diisopropylamino)phosphan in 10 mL THF zugetropft, dabei färbte sich die Reaktionsmischung rot-braun. Nach weiteren 30 min wurde die Suspension über Celite filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und **25** als rot-braunes Pulver erhalten. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse bildeten sich aus einer gesättigten Lösung in Toluol nach einigen Tagen bei RT.

Summenformel: C₂₆H₃₆BrN₂P

Molare Masse: 487.45 g/mol

Ausbeute: 1.31 g (2.69 mmol), 90 %

Schmelzpunkt: 144 °C

¹H-NMR (500.130 MHz, Toluol-D₈): δ 9.89 - 9.85 (m, 2 H, H_{4,5}, An), 8.67 - 8.65 (m, 2 H, H_{1,8}, An), 7.32 - 7.28 (m, 4 H, H_{2,3,6,7}, An), 3.61 (dsept, ³J_{HP} = 11.9 Hz, ³J_{HH} = 6.70 Hz, 4 H, CH, ⁱPr), 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.70 Hz, 12 H, α-CH₃, ⁱPr), 0.79 ppm (d, ³J_{HH} = 6.70 Hz, 12 H, β-CH₃, ⁱPr).

¹³C{¹H}-NMR (125.756 MHz, Toluol-D₈): δ 140.3 (d, ¹J_{CP} = 60.9 Hz, 1 C, C₁₀, An), 136.0 (d, ²J_{CP} = 14.7 Hz, 2 C, C_{4a,10a}, An), 130.0 (d, ³J_{CP} = 1.22 Hz, 2 C, C_{8a,9a}, An), 128.7 (s, 2 C, C_{1,8}, An), 128.5 (s, 2 C, C_{4,5}, An), 126.9 (s, 2 C, C_{2,7}, An), 126.0 (s, 1 C, C₉, An), 124.4 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 48.0 (d, ²J_{CP} = 15.2 Hz, 4 C, CH, ⁱPr), 24.1 (d, ³J_{CP} = 6.15 Hz, 4 C, α-CH₃, ⁱPr), 23.6 ppm (d, ³J_{CP} = 7.01 Hz, 4 C, β-CH₃, ⁱPr).

³¹P{¹H}-NMR (202.456 MHz, Toluol-D₈): δ 72.6 ppm (s).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 488 (20) [M]⁺, 386 (85) [M - NⁱPr₂]⁺, 287 (100) [M - 2 NⁱPr₂]⁺, 100 (19) [NⁱPr]⁺.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 64.19 (64.06), H 7.38 (7.44), N 5.46 (5.75).

8.2.23 9-[Bis(diethylamino)phosphanyl]anthracen (26)

Eine Lösung von 2.00 g (7.78 mmol) 9-Bromanthracen in 40 mL Diethylether wurde bei -15 °C mit 3.85 mL (7.82 mmol) ⁿBuLi in *n*-Hexan (2.03 M) versetzt. Nach 15 min wurden 1.64 g (7.78 mmol) Chlorbis(diethylamino)phosphan zu der Reaktionsmischung getropft. Nach 45 min Rühren wurde das Kältebad entfernt und nach weiteren 15 min wurde die orange Suspension über Celite filtriert. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde **26** als rotes Öl erhalten.

Eine ähnliche Vorschrift zur Darstellung der Verbindung wurde 2006 von *Tokitoh et al.* publiziert, allerdings ohne Zuordnung der NMR-Signale.^[140]

Summenformel: $C_{22}H_{29}N_2P$ **Molare Masse:** 352.45 g/mol

Ausbeute: 2.54 g (7.21 mmol), 93 % **Schmelzpunkt:** n. b.

1H -NMR (500.130 MHz, C_6D_6): δ 9.44 (d, $^3J_{HH} = 9.07$ Hz, 2 H, $H_{1,8}$, An), 8.17 (s, 1 H, H_{10} , An), 7.80 (d, $^3J_{HH} = 8.43$ Hz, 2 H, $H_{4,5}$, An), 7.35 (ddd, $^3J_{HH} = 9.07$ Hz, $^3J_{HH} = 6.47$ Hz, $^4J_{HH} = 1.42$ Hz, 2 H, $H_{2,7}$, An), 7.27 (dd, $^3J_{HH} = 8.43$ Hz, $^3J_{HH} = 6.47$ Hz, 2 H, $H_{3,6}$, An), 2.98 (dq, $^3J_{HP} = 8.97$ Hz, $^3J_{HH} = 7.09$ Hz, 8 H, \underline{CH}_2 , Et), 0.92 ppm (t, $^3J_{HH} = 7.09$ Hz, 12 H, \underline{CH}_3 , Et).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.756 MHz, Toluol- D_8): δ 135.0 (d, $^1J_{CP} = 40.1$ Hz, 1 C, C_9 , An), 134.8 (d, $^2J_{CP} = 12.9$ Hz, 2 C, $C_{8a,9a}$, An), 132.0 (s, 2 C, $C_{4a,10a}$, An), 129.5 (d, $^4J_{CP} = 1.91$ Hz, 1 C, C_{10} , An), 129.3 (d, $^4J_{CP} = 1.50$ Hz, 2 C, $C_{4,5}$, An), 127.5 (d, $^3J_{CP} = 20.0$ Hz, 2 C, $C_{1,8}$, An), 124.9 (s, 2 C, $C_{3,6}$, An), 124.7 (d, $^4J_{CP} = 2.95$ Hz, 2 C, $C_{2,7}$, An), 44.3 (d, $^2J_{CP} = 18.9$ Hz, 4 C, \underline{CH}_2 , An), 14.3 ppm (d, $^3J_{CP} = 3.88$ Hz, 4 C, \underline{CH}_3 , An).

^{15}N -NMR (50.697 MHz, C_6D_6): δ -330.6 ppm (d, $^1J_{NP} = 65.0$ Hz).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (202.456 MHz, $CDCl_3$): δ 103.2 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 352 (31) $[M]^+$, 280 (77) $[M - NEt_2]^+$, 209 (100) $[M - 2 NEt_2]^+$.

8.2.24 9-(Dichlorphosphanyl)anthracen (27)

Eine Lösung von 2.54 g (7.21 mmol) **26** in 100 mL *n*-Hexan wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend zweimal für jeweils ca. 5 min HCl-Gas (durch konz. H_2SO_4 getrocknet) durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach 1 h Rühren bei RT wurde die gelbe Suspension auf etwa die Hälfte aufkonzentriert und der produktthaltige gelbe Niederschlag abgetrennt. Anschließend wurde dieser portionsweise mit Toluol (insgesamt 50 mL) in einen anderen Kolben gewaschen. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde **27** als gelbes Pulver erhalten.

Die Verbindung wurde erstmals 1992 von *Schmutzler* beschrieben, allerdings führte die damalige Synthese stets zum Auftreten unerwünschter Nebenprodukte.^[29]

Summenformel: $C_{14}H_9Cl_2P$ **Molare Masse:** 279.10 g/mol

Ausbeute: 1.40 g (5.02 mmol), 70 % **Schmelzpunkt:** 138 °C

1H -NMR (500.130 MHz, C_6D_6): δ 9.16 (d, $^3J_{HH} = 9.03$ Hz, 2 H, $H_{1,8}$, An), 8.04 (s, 1 H, C_{10} , An), 7.59 (d, $^3J_{HH} = 8.44$ Hz, 2 H, $H_{4,5}$, An), 7.23 (ddd, $^3J_{HH} = 9.03$ Hz, $^3J_{HH} =$

6.58 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.43$ Hz, 2 H, H_{2,7}, An), 7.11 ppm (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.44$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.58$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.99$ Hz, 2 H, H_{3,6}, An).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl_3): δ 135.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 0.49$ Hz, 1 C, C₁₀, An), 134.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.6$ Hz, 2 C, C_{8a,9a}, An), 131.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.80$ Hz, 2 C, C_{4a,10a}, An), 129.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.29$ Hz, 2 C, C_{4,5}, An), 129.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 73.9$ Hz, 1 C, C₉, An), 127.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.68$ Hz, 2 C, C_{2,7}, An), 125.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 34.2$ Hz, 2 C, C_{1,8}, An), 125.5 ppm (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.83$ Hz, 2 C, C_{3,6}, An).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl_3): δ 159.3 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 278 (100) $[\text{M}]^+$, 243 (78) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 207 (73) $[\text{M} - 2 \text{Cl}]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 61.34 (60.25), H 3.77 (3.25), P 9.50 (11.10).

8.2.25 9-[Di(2-pyridyl)phosphanyl]anthracen (28)

3.77 mL (7.65 mmol) $n\text{-BuLi}$ in $n\text{-Hexan}$ (2.03 M) wurden in 20 mL Diethylether gelöst und bei -78 °C langsam mit 1.21 g (7.66 mmol, ca. 0.73 mL) 2-Brompyridin versetzt. Nach 1 h Rühren bei -78 °C wurde eine Lösung von 1.07 g (3.83 mmol) **27** in 15 mL Toluol innerhalb 1 h zugetropft. Nach 2 h Rühren wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für weitere 16 h bei RT gerührt. Die ockerfarbene Suspension wurde mit 30 mL Schwefelsäure (1 M) extrahiert und anschließend die saure Phase mit Natronlauge (1 M) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Der dabei ausfallende braune Feststoff wurde abgetrennt, mit 15 mL $n\text{-Hexan}$ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Durch Lagerung einer gesättigten Lösung in THF / $n\text{-Hexan}$ (1 : 1) wurden nach einigen Tagen Kristalle erhalten, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren.

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ **Molare Masse:** 364.37 g/mol

Ausbeute: 270 mg (0.741 mmol), 19 % **Schmelzpunkt:** n. b.

^1H -NMR (500.130 MHz, CDCl_3): δ 8.66 - 8.63 (m, 3 H, H_{1,8,10}, An), 8.60 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.82$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.73$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.97$ Hz, 2 H, H_a, Py), 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.45$ Hz, 2 H, H_{4,5}, An), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.93$ Hz, 2 H, H_d, Py), 7.42 - 7.38 (m, 4 H, H_{3,6}, An / H_c, Py), 7.29 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.90$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.50$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.31$ Hz, 2 H, H_{2,7}, An), 7.04 ppm (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.52$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.84$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.18$ Hz, 2 H, H_b, An).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.756 MHz, CDCl_3): δ 163.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 2.57$ Hz, 2 C, C_{ipso}, Py), 149.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, 2 C, C_a, Py), 136.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz, 2 C, C_{8a,9a}, An), 135.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.17$ Hz, 2 C, C_c, Py), 132.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.79$ Hz, 1 C, C₁₀, An), 132.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.94$ Hz, 2 C, C_{4a,10a}, An), 130.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 109.1$ Hz, 1 C, C₉, An), 129.4 (s,

2 C, C_{4,5}, An), 128.3 (d, $^3J_{CP} = 22.8$ Hz, 2 C, C_{1,8}, An), 126.6 (d, $^2J_{CP} = 18.4$ Hz, 2 C, C_d, Py), 126.3 (d, $^4J_{CP} = 1.53$ Hz, 2 C, C_{2,7}, An), 125.0 (s, 2 C, C_{3,6}, An), 121.5 ppm (d, $^4J_{CP} = 1.41$ Hz, 2 C, C_b, An).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.456 MHz, CDCl_3): δ -24.8 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 364 (40) $[\text{M}]^+$, 285 (100) $[\text{M} - \text{HPy}]^+$, 187 (4) $[\text{PPy}_2]^+$.

Elementaranalyse (gef. (ber.) [%]): C 72.04 (79.11), H 4.85 (4.70), N 6.84 (7.69).

8.2.26 Bis[10-(diphenylthiophosphoryl)anthracen-9-yl]sulfid (29)

200 mg (0.423 mmol) **3** (vermutlich mit Schwefel verunreinigt) und 150 mg (0.847 mmol) Lithiumdi(2-pyridyl)amid wurden in 30 mL THF suspendiert und für 20 d bei RT gerührt. Die braune Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und das Filtrat auf etwa die Hälfte aufkonzentriert. Durch Lagerung der Lösung bei 4 °C bildeten sich gelbe, nadelförmige Kristalle von **29**, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren.

Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_3$

Molare Masse: 818.98 g/mol

Ausbeute: n. b.

Schmelzpunkt: n. b.

^1H -NMR (300.130 MHz, CDCl_3): δ 8.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.00$ Hz, 4 H, H_{1,8}, An), 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.00$ Hz, 4 H, H_{4,5}, An), 7.53 - 7.46 (m, 8 H, H_{ortho}, Ph), 7.29 - 7.18 (m, 8 H, H_{2,7}, An / H_{para}, Ph), 7.11 - 7.05 (m, 8 H, H_{meta}, Ph), 7.06 - 6.98 ppm (m, 4 H, H_{3,6}, An).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.495 MHz, CDCl_3): δ 34.4 ppm (s).

EI-MS (70 eV): m/z (%): 818 (5) $[\text{M}]^+$, 786 (19) $[\text{M} - \text{S}]^+$, 633 (100) $[\text{M} - \text{PPh}_2]^+$, 601 (29) $[\text{M} - \text{Ph}_2\text{PS}]^+$, 447 (52) $[\text{M} - \text{Ph}_2\text{PS} - 2 \text{Ph}]^+$, 217 (61) $[\text{Ph}_2\text{PS}]^+$.

8.2.27 Natrium-[10-(diphenylthiophosphoryl)anthracen-9-yl]thiolat (30)

200 mg (0.423 mmol) **3** (vermutlich mit Schwefel verunreinigt) und 150 mg (3.85 mmol) Natriumamid wurden in 20 mL THF suspendiert und für 5 d bei RT gerührt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, das Filtrat auf etwa die Hälfte aufkonzentriert und mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen Lagerung bei 6 °C bildeten sich rote Kristalle, die für eine Röntgenstruktur-

untersuchung geeignet waren. **30** wurde ausschließlich durch Bestimmung der Molekülstruktur charakterisiert.

Summenformel: $C_{42}H_{50}NaO_4PS_2$

Molare Masse: 736.90 g/mol

8.2.28 9-Brom-10-hydroxydiphenylmethyl-9,10-epidioxyanthracen (31)

Eine Suspension von 1.00 g (2.98 mmol) 9,10-Dibromanthracen in 25 mL Diethylether wurde bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.30 mL (3.03 mmol) $n\text{-BuLi}$ in *n*-Hexan (2.33 M) versetzt. Nach 10 min wurde eine Lösung von 540 mg (2.96 mmol) Benzophenon in 10 mL Diethylether zugetropft und nach weiteren 15 min wurde das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT fiel ein blassgelber Niederschlag aus. Nach 16 h Rühren wurde mit 30 mL Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wässrige mit 10 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Lagerung einer Lösung des Rückstandes in Diethylether bei RT wurden nach einigen Tagen gelbe Kristalle von **31** erhalten, die zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignet waren. Die Verbindung wurde ausschließlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Summenformel: $C_{27}H_{19}BrO_3$

Molare Masse: 471.33 g/mol

Ausbeute: 820 mg (1.74 mmol), (59 %)

Schmelzpunkt: n. b.

8.2.29 [9-Diphenylphosphoryl-10-diphenylhydroxyphosphoryl-9,10-dihydroanthracen]hydrogensulfat (32)

Eine Lösung von 500 mg (0.864 mmol) **15** (vermutlich mit PAnP verunreinigt) in 20 mL Dichlormethan wurde bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 100 mg (1.06 mmol) $H_2O_2 \cdot (H_2N)_2C=O$ versetzt. Nach 30 min wurde das Kältebad entfernt und nach weiteren 45 min die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen (2 x 20 mL) und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde **32** als oranger Schaum erhalten. Lagerung einer gesättigten Lösung in Toluol bei RT lieferte nach einigen Tagen Kristalle, die für eine röntgenkristallographische Strukturbestimmung geeignet waren. Die Verbindung wurde ausschließlich durch Bestimmung der Molekülstruktur charakterisiert.

Summenformel: $C_{38}H_{32}O_6P_2S$

Molare Masse: 678.64 g/mol

9 KRISTALLOGRAPHISCHER TEIL

9.1 Kristallapplikation und Datensammlung

Luftempfindliche Kristalle wurden mittels *Schlenk*-Technik^[164-166] im Argongegenstrom aus Kolben entnommen und auf einem Objektträger in perfluoriertes Polyetheröl gegeben, bei temperaturempfindlichen Kristallen wurde das Öl zusätzlich mit einer X-TEMP2-Kühleinheit gekühlt.^[168,169] Das Öl hat den Vorteil, dass alle bisher untersuchten Verbindungen darin unlöslich waren. So war gewährleistet, dass die Kristalle sich weder auflösten noch Lösungsmittelmoleküle verloren. Ein geeigneter Kristall hoher Qualität wurde mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgewählt und so auf der Spitze eines Glasfadens positioniert, dass ein Öltropfen den Kristall vollständig umschloss.^[170] Dieser wurde sofort im Stickstoff-Kaltgasstrom der Tieftemperaturanlage am Diffraktometer schockgefroren. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass das Öl glasartig erstarrt und der Kristall während der Datensammlung auf dem Glasfaden fixiert bleibt.

Bruker Diffraktometer:

Die Verbindungen **2**, **3**, **11**, **15**, **19**, **22** und **29** wurden unter Verwendung graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) vermessen. Die Sammlung der Daten erfolgte auf einem Bruker D8 Goniometer mit einem SMART APEX I CCD-Flächenzähler. In der zweiten Hälfte dieser Arbeit wurde das Diffraktometer mit einem SMART APEX II CCD-Flächenzähler bestückt und mit diesem Aufbau die Verbindungen **7**, **8**, **10**, **12**, **14**, **17**, **18**, **20**, **23**, **25**, **28**, **30** - **32** gemessen.

5, **13** und **21** wurden mit einer Bruker TXS Drehanode vermessen. Diese war ausgestattet mit einem Dreikreis D8 Goniometer und einem SMART APEX II CCD-Flächenzähler. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgte mittels INCOATEC Helios Spiegeln, die eine sehr intensive Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) liefern.

Alle Kristalle wurden nach der Applikation mit Hilfe einer Videokamera vor Beginn der Datensammlung zentriert.

Die Sammlung der Daten erfolgte je nach verwendetem Detektor und Goniometer mit Hilfe der SMART^[171] oder APEX2^[172] Programmpakete. Um die Kristallqualität bewerten zu können und einen ersten Wert für die Gitterkonstanten der Elementarzelle zu bekommen, wurden etwa 50 Bilder im ω -scan-Modus bei $\phi = 0^\circ$

mit einer Schrittbreite von 0.3° aufgenommen. Entsprechend der Ergebnisse dieses Prescans wurden für die nachfolgenden Datensammlungen passende Belichtungszeiten gewählt. Die Reflexe wurden im ω -scan-Modus mit einer Schrittbreite von 0.3° unter festem φ -Winkel detektiert.

Die Bestimmungen und Verfeinerungen der Elementarzellen wurden mit den SMART und APEX2 Programmpaketen durchgeführt. Die Datenintegration erfolgte mit SAINT^[173,174] unter Verwendung der 3d-profiling Methode nach Kabsch.^[175]

Alle Datensätze mit Ausnahme von **11** und **16** wurden mittels SADABS^[176,177] absorptionskorrigiert und skaliert. Vor der Absorptionskorrektur wurde mit XPREP^[178] die Raumgruppe bestimmt, da diese bekannt sein muss, um mit SADABS eine empirische Modell-Funktion durch den Vergleich symmetrie-äquivalenter Reflexe zu verfeinern.

Die Daten wurden gemäß der ermittelten Symmetrie gemerged und die Dateien für die Strukturlösung und -verfeinerung mit XPREP erstellt.

Stoe Diffraktometer:

Die Verbindungen **4**, **16** und **24** wurden mit einem Stoe IPDS II Diffraktometer mit einem Bildplatten-Detektor ("image plate") unter Verwendung graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gemessen.

Nach der Applikation wurde der Kristall mit Hilfe einer Videokamera vor Beginn der Datensammlung zentriert.

Alle Schritte von der Datensammlung bis zur Integration wurden mit dem X-AREA Programmpaket von Stoe & Cie durchgeführt.^[179] Vor der Messung wurden 20 Bilder im ω -scan-Modus bei $\varphi = 0^\circ$ aufgenommen, um die Kristallqualität bewerten zu können, einen ersten Wert für die Gitterkonstanten der Elementarzelle zu bekommen und die optimale Belichtungszeit abschätzen zu können. Die Reflexe wurden im ω -scan-Modus mit einer Schrittbreite von 1.0° unter festem φ -Winkel detektiert. Die Strategie der Datensammlung wurde so gewählt, dass 100 % der Reflexe bis zu einer Auflösung von $\sin\theta/\lambda = 0.8 \text{ \AA}$ mit einer Gesamtredundanz von mindestens 5 gesammelt wurden.

9.2 Strukturlösung und Verfeinerung

Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS).^[180] Die Strukturverfeinerungen erfolgten gegen F^2 mit SHELXL.^[181,182]

Sofern nicht anders angegeben wurden die Wasserstoffatome nach dem Reitermodell geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung einbezogen. Dabei wurden die U_{iso} -Werte für Wasserstoffatome in CH_3 -Gruppen auf das 1.5-fache, für alle anderen Wasserstoffatome auf das 1.2-fache der U_{eq} -Werte der dazugehörigen Kohlenstoffatome gesetzt. In allen Verfeinerungen wurde die Funktion $M(\rho_i, k)$ (Gl. 9-1) über das Gewichtungsschema (Gl. 9-2) minimiert. Die Werte g_1 und g_2 sind in den kristallographischen Tabellen aufgeführt.

$$\text{Gl. 9-1:} \quad M(\rho_i, k) = \sum_{\mathbf{H}} w_{\mathbf{H}} \left[k |F_{\text{obs}}(\mathbf{H})|^2 - |F_{\text{calc}}(\mathbf{H})|^2 \right]^2 = \min$$

$$\text{Gl. 9-2:} \quad w_{\mathbf{H}}^{-1} = \sigma_{\mathbf{H}}^2 F_{\text{obs}}^2 + (g_1 \cdot P)^2 + g_2 \cdot P \quad \text{mit} \quad P = \left(\frac{F_{\text{obs}}^2 + 2F_{\text{calc}}^2}{3} \right)$$

Um die Ergebnisse der Verfeinerungen bewerten zu können wurden die berechneten mit den beobachteten Struktur Faktoren verglichen. Gebräuchliche Gütekriterien sind die Residualwerte $R1$ (Gl. 9-3) und $wR2$ (Gl. 9-4). Der $wR2$ ist aussagekräftiger, weil das Modell gegen F^2 verfeinert wird.

$$\text{Gl. 9-3:} \quad R1 = \frac{\sum_{\mathbf{H}} w_{\mathbf{H}} (|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)}{\sum_{\mathbf{H}} w_{\mathbf{H}} |F_{\text{obs}}|} \quad \text{Gl. 9-4:} \quad wR2 = \frac{\sum_{\mathbf{H}} w_{\mathbf{H}} (|F_{\text{obs}}|^2 - |F_{\text{calc}}|^2)^2}{\sum_{\mathbf{H}} w_{\mathbf{H}} |F_{\text{obs}}|^4}$$

Zusätzlich wurde der GoF (goodness of fit, Gl. 9-5) berechnet, der Abweichungen von F_{calc} gegenüber F_{obs} sowie die Überbewertung von verfeinerten Parametern widerspiegelt.

$$\text{Gl. 9-5:} \quad \text{GoF} = \sqrt{\frac{\sum_{\mathbf{H}} w_{\mathbf{H}} (|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)^2}{N - n}}$$

Die Residualdichten der Differenzfourieranalyse sollten möglichst niedrig sein und werden gemäß dem verwendeten Modell in den Bindungsregionen zwischen Atomen gefunden. Höhere Differenzdichten für stark streuende Atome sind akzeptabel, da sie vorwiegend aus Absorptionseffekten sowie dem begrenzten Auflösungsbereich während der Messung resultieren. Die maximalen und minimalen Differenzelektronendichten sind in den kristallographischen Tabellen angegeben.

Darüber hinaus zeigen die Größe, Orientierung und Elliptizität der anisotropen Auslenkungsellipsoide die Qualität des Modells. Im Idealfall sollten die ADPs senkrecht zu den Bindungen angeordnet sein, ähnliche Größen aufweisen und geringe Elliptizität zeigen. Die ADPs aller Atome der asymmetrischen Einheiten der Verbindungen sind in Kap. 9.3 und 9.4 gezeigt und stellen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte der Atome dar. Nicht frei verfeinerte Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Alle Strukturbilder wurden mit dem Programm XSHLL erstellt.^[183]

Verfeinerung von Fehlordnungen:

Strukturen mit Fehlordnungen wurden mit Hilfe von constraints und restraints aufgelöst und verfeinert. Ein constraint ist eine mathematische Operation, die Parameter auf einen exakten Wert setzt, beispielsweise die Berechnung der Wasserstoffpositionen nach geometrischen Gesichtspunkten.

Restraints sind zusätzliche chemische oder kristallographische Informationen über die Struktur einer Verbindung, die mit einer Standardabweichung versehen sind. Diese restraints gehen als zusätzliche Daten in die Verfeinerung ein. Die Standardabweichung hat dabei die Funktion einer Gewichtung.

Wenn in einer Struktur chemisch gleiche, aber kristallographisch unabhängige Strukturelemente vorkommen, ist die Anwendung von Abstands-restraints sinnvoll. Hier können vor allem 1,2-Abstände (Bindungslängen) und 1,3-Abstände (Winkel) innerhalb einer Standardabweichung zu einem ähnlichen Wert verfeinert werden. Vor allem bei der Verfeinerung fehlgeordneter Positionen kann durch diese restraints eine erhebliche Verbesserung des Strukturmodells erfolgen, da über Mittelung äquivalenter Strukturfragmente chemische Informationen genutzt werden können.

Um auch fehlgeordnete Atompositionen mit Hilfe eines anisotropen Modells verfeinern zu können, sind häufig restraints nötig, die die ADPs betreffen. Mittels rigid bond restraints (DELU) werden die Komponenten der ADPs entlang der Bindungen innerhalb einer Standardabweichung angeglichen. Similarity restraints (SIMU) sind schwache restraints, welche die Auslenkungsparameter benachbarter Atome in einem bestimmten Radius einander annähern. ISOR restraints zwingen ADP's in eine eher sphärische, isotrope Form.^[182]

9.3 Verfeinerung der Verbindungen 2 - 5, 7 - 8, 10 - 25, 28 - 32

9.3.1 Br(C₁₄H₈)P(O)Ph₂ (2), CCDC: 610421

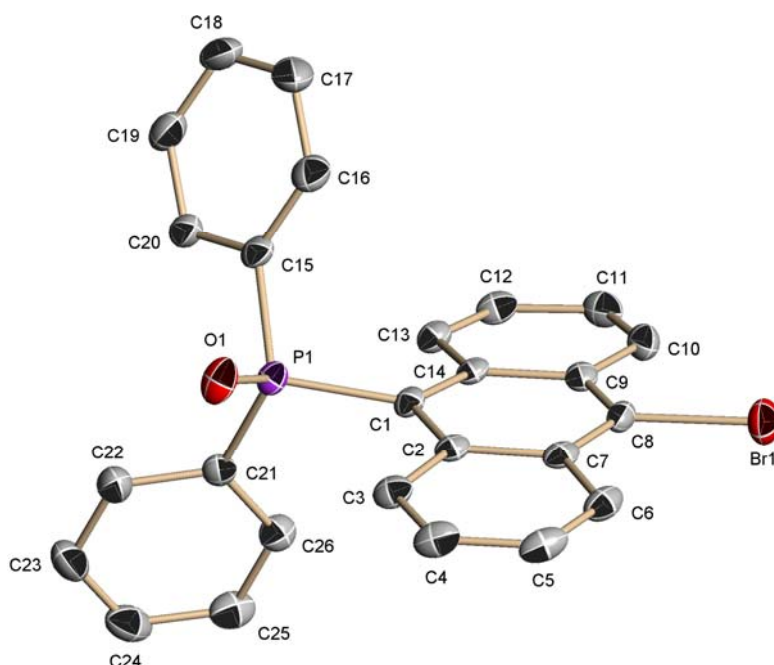


Abb. 9-1: Asymmetrische Einheit von Br(C₁₄H₈)P(O)Ph₂ (2).

Tab. 9-1: Kristallographische Daten für Br(C₁₄H₈)P(O)Ph₂ (2).

Strukturcode	OPAnBr	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.512
Summenformel	C ₂₆ H ₁₈ BrOP	μ / mm^{-1}	2.141
Molmasse / g·mol ⁻¹	457.28	$F(000)$	928
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.15 x 0.15	θ -Bereich / °	2.01 - 26.39
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	16414 / 4108
Raumgruppe	$P2_1/n$	Daten/Restraints/Parameter	4108 / 0 / 262
a / pm	944.01(5)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0381
b / pm	1682.77(9)	$wR2$ (alle Daten)	0.1050
c / pm	1265.86(7)	$g1 / g2$	0.0575 / 1.8977
$\beta / ^\circ$	92.7740(10)	GoF	1.097
V / nm ³	2.00853(19)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.519 / -0.349
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.85

9.3.2 Br(C₁₄H₈)P(S)Ph₂ (3), CCDC: 610422

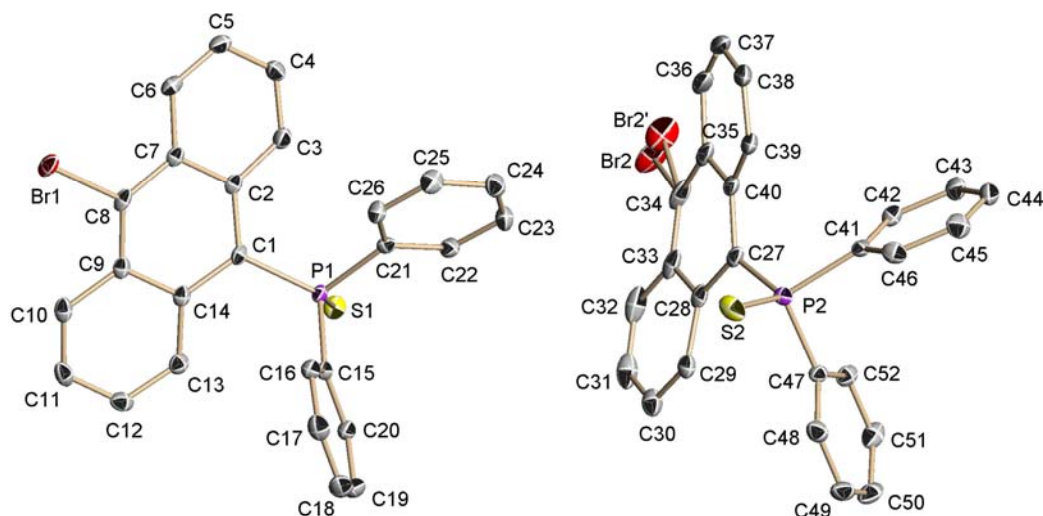


Abb. 9-2: Asymmetrische Einheit von Br(C₁₄H₈)P(S)Ph₂ (3).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle, von denen eines ein zweifach fehlgeordnetes Bromatom aufweist. Mit den Besetzungsfaktoren 0.88 / 0.12 konnte eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden.

Tab. 9-2: Kristallographische Daten für Br(C₁₄H₈)P(S)Ph₂ (3).

Strukturcode	SPAnBr	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.512
Summenformel	C ₂₆ H ₁₈ BrPS	μ / mm^{-1}	2.164
Molmasse / g·mol ⁻¹	473.34	$F(000)$	1920
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.15 x 0.05	θ -Bereich / °	1.67 - 26.37
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	51924 / 8512
Raumgruppe	$P2_1/n$	Daten/Restraints/Parameter	8512 / 0 / 533
a / pm	1723.27(11)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0391
b / pm	1392.49(9)	$wR2$ (alle Daten)	0.0870
c / pm	1733.47(11)	$g1 / g2$	0.0365 / 4.4777
$\beta / ^\circ$	90.4330(10)	GoF	1.118
V / nm ³	4.1596(5)	Differenzelektronendichte:	
Z	8	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.565 / -0.269
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.67

9.3.3 Br(C₁₄H₈)P(Se)Ph₂ (4), CCDC: 610423

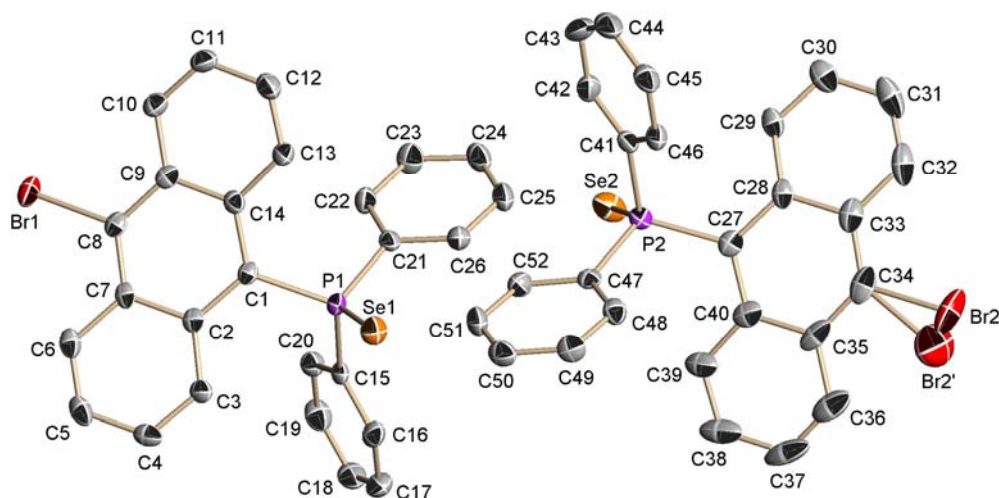


Abb. 9-3: Asymmetrische Einheit von Br(C₁₄H₈)P(Se)Ph₂ (4).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle, von denen eines ein zweifach fehlgeordnetes Bromatom aufweist. Mit den Besetzungsfaktoren 0.90 / 0.10 konnte eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden.

Tab. 9-3: Kristallographische Daten für Br(C₁₄H₈)P(Se)Ph₂ (4).

Strukturcode	SePAnBr	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.638
Summenformel	C ₂₆ H ₁₈ BrPSe	μ / mm^{-1}	3.759
Molmasse / g · mol ⁻¹	520.24	$F(000)$	2064
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.2 x 0.2	θ -Bereich / °	1.65 - 24.77
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	63532 / 7213
Raumgruppe	$P2_1/n$	Daten/Restriants/Parameter	7213 / 0 / 533
a / pm	1717.1(3)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0379
b / pm	1414.5(3)	wR2 (alle Daten)	0.0712
c / pm	1737.8(4)	$g1 / g2$	0.0339 / 0
$\beta / ^\circ$	90.90(3)	GoF	0.964
V / nm ³	4.2203(15)	Differenzelektronendichte:	
Z	8	max. / min. / (10 ⁻⁶ e · pm ⁻³)	0.348 / -0.516
Messtemperatur / K	133(2)	max. / min. Transmission	0.6697 / 0.3966

9.3.4 $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (5), CCDC: 667523

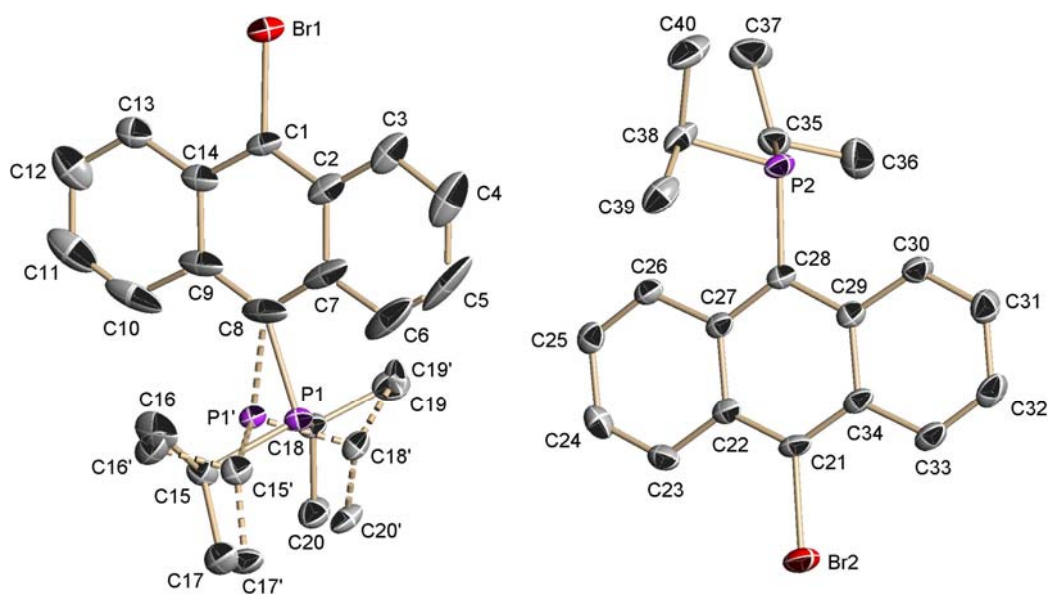


Abb. 9-4: Asymmetrische Einheit von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (5).

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle, von denen eines eine zweifach fehlgeordnete $^i\text{Pr}_2\text{P}$ -Gruppe aufweist. Mit Hilfe von Abstands-restraints (SADI) konnte eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden, die Besetzungsfaktoren verfeinerten zu 0.58 / 0.42.

Tab. 9-4: Kristallographische Daten für $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}^i\text{Pr}_2$ (5).

Strukturcode	Elli2	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.408
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrP}$	μ / mm^{-1}	2.421
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	373.26	$F(000)$	1536
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.2 x 0.05	θ -Bereich / °	1.50 - 26.34
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	20298 / 7113
Raumgruppe	$P2_1/n$	Daten/Restraints/Parameter	7113 / 75 / 473
a / pm	833.27(7)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0373
b / pm	1555.70(13)	wR2 (alle Daten)	0.0961
c / pm	2719.7(2)	$g1 / g2$	0.0475 / 2.5647
$\beta / ^\circ$	93.059(2)	GoF	1.064
V / nm^3	3.5206(5)	Differenzelektronendichte:	
Z	8	max. / min. / ($10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.710 / -0.626
Messtemperatur / K	173(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.87

9.3.5 Br(C₁₄H₈)P(S)ⁱPr₂ (7), CCDC: 667524

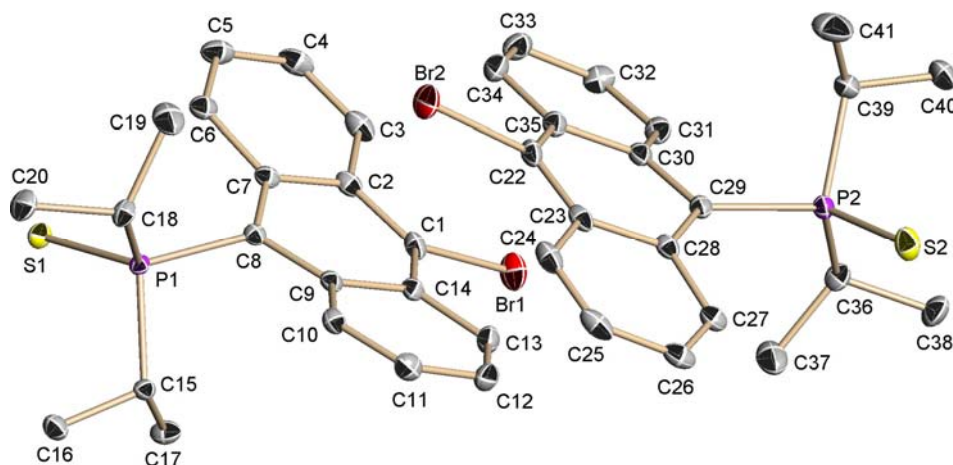


Abb. 9-5: Asymmetrische Einheit von Br(C₁₄H₈)P(S)ⁱPr₂ (7).

Tab. 9-5: Kristallographische Daten für Br(C₁₄H₈)P(S)ⁱPr₂ (7).

Strukturcode	Hilde	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.484
Summenformel	C ₂₀ H ₂₂ BrPS	μ / mm^{-1}	2.466
Molmasse / g·mol ⁻¹	405.32	$F(000)$	1664
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.3 x 0.1	θ -Bereich / °	2.32 - 26.42
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	65575 / 7452
Raumgruppe	$P2_1/c$	Daten/Restriants/Parameter	7452 / 0 / 419
a / pm	2259.51(12)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0232
b / pm	1105.27(6)	$wR2$ (alle Daten)	0.0634
c / pm	1454.79(8)	$g1 / g2$	0.0360 / 2.5749
$\beta / ^\circ$	93.0230(10)	GoF	1.034
V / nm ³	3.6281(3)	Differenzelektronendichte:	
Z	8	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.404 / -0.468
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.73

9.3.6 Br(C₁₄H₈)P(Se)ⁱPr₂ (8), CCDC: 667525

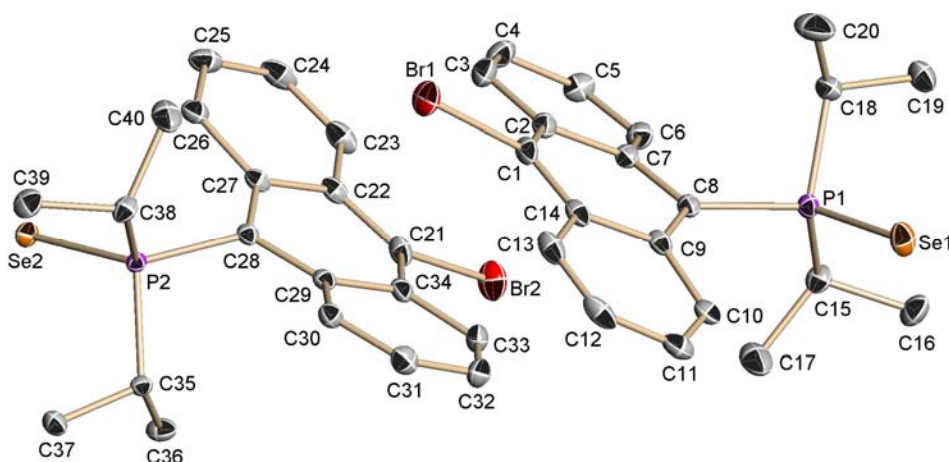


Abb. 9-6: Asymmetrische Einheit von Br(C₁₄H₈)P(Se)ⁱPr₂ (8).

Tab. 9-6: Kristallographische Daten für Br(C₁₄H₈)P(Se)ⁱPr₂ (8).

Strukturcode	Singani	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.631
Summenformel	C ₂₀ H ₂₂ BrPSe	μ / mm^{-1}	4.292
Molmasse / g · mol ⁻¹	452.22	$F(000)$	1808
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.25 x 0.2	θ -Bereich / °	2.03 - 26.41
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	77880 / 7556
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Daten/Restraints/Parameter	7556 / 0 / 419
<i>a</i> / pm	2261.34(14)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0212
<i>b</i> / pm	1119.67(7)	$wR2$ (alle Daten)	0.0553
<i>c</i> / pm	1457.51(9)	$g1 / g2$	0.0242 / 4.2764
β / °	93.4680(10)	GoF	1.084
<i>V</i> / nm ³	3.6836(4)	Differenzelektronendichte:	
<i>Z</i>	8	max. / min. / (10 ⁻⁶ e · pm ⁻³)	0.416 / -0.699
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.65

9.3.7 [2 C₆H₆ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (10)

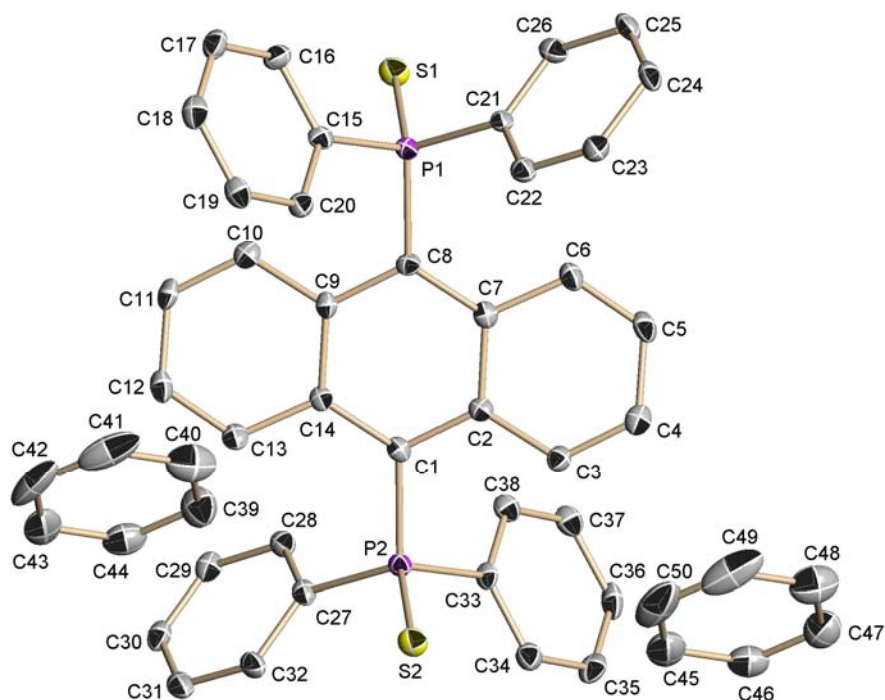
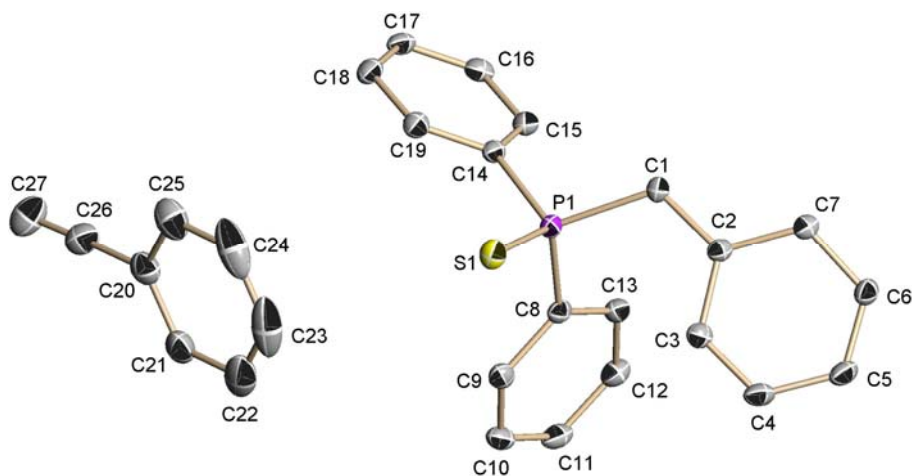


Abb. 9-7: Asymmetrische Einheit von [2 C₆H₆ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (10).

Tab. 9-7: Kristallographische Daten für [2 C₆H₆ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (10).

Strukturcode	Müller-Thurgau	Messtemperatur / K	100(2)
Summenformel	C ₅₀ H ₄₀ P ₂ S ₂	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.297
Molmasse / g·mol ⁻¹	766.88	μ / mm^{-1}	0.253
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.25 x 0.2	$F(000)$	804
Kristallsystem	triklin	θ -Bereich / °	1.58 - 27.88
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	26690 / 8818
a / pm	918.19(5)	Daten/Restriants/Parameter	8818 / 0 / 463
b / pm	1350.05(8)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0330
c / pm	1661.48(10)	wR2 (alle Daten)	0.1407
$\alpha / ^\circ$	107.0040(10)	$g1 / g2$	0.0690 / 0.1370
$\beta / ^\circ$	90.8860(10)	GoF	1.222
$\gamma / ^\circ$	93.8300(10)	Differenzelektronendichte:	
V / nm ³	1.9638(2)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.433 / -0.318
Z	2	max. / min. Transmission	0.99 / 0.92

9.3.8 [2 C₈H₆ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (11)Abb. 9-8: Asymmetrische Einheit von [2 C₈H₆ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (11).Tab. 9-8: Kristallographische Daten für [2 C₈H₆ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (11).

Strukturcode	Phenylacetylen	Messtemperatur / K	100(2)
Summenformel	C ₅₄ H ₄₀ P ₂ S ₂	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.269
Molmasse / g·mol ⁻¹	814.92	μ / mm^{-1}	0.237
Kristallgröße / mm	0.25 x 0.2 x 0.15	<i>F</i> (000)	426
Kristallsystem	triklin	θ -Bereich / °	1.82 - 26.40
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	4269 / 4269
<i>a</i> / pm	974.6(3)	Daten/Restriants/Parameter	4269 / 0 / 262
<i>b</i> / pm	1015.1(3)	<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0412
<i>c</i> / pm	1196.6(3)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1103
α / °	72.340(4)	<i>g</i> 1 / <i>g</i> 2	0.0634 / 0.1968
β / °	74.660(4)	GoF	1.047
γ / °	74.847(4)	Differenzelektronendichte:	
<i>V</i> / nm ³	1.0664(5)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.726 / -0.311
<i>Z</i>	1	max. / min. Transmission	ohne Abs.korr.

9.3.9 [3 CDCl₃ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (12)

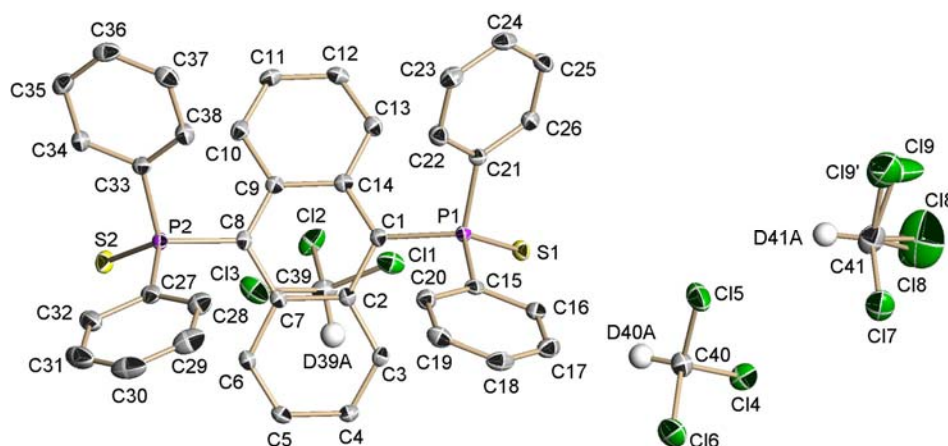
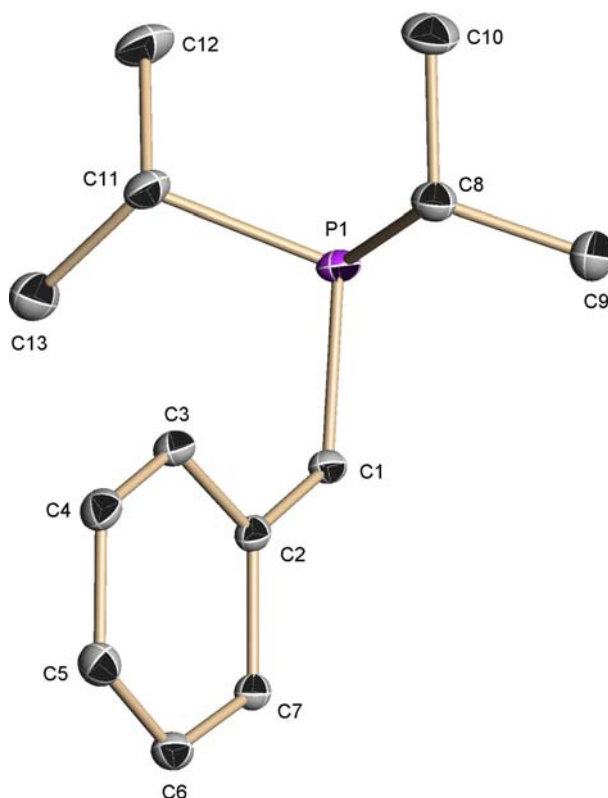


Abb. 9-9: Asymmetrische Einheit von [3 CDCl₃ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (12).

Die asymmetrische Einheit enthält neben einem Molekül SPAnPS drei Lösungsmittelmoleküle CDCl₃, von denen eines zwei über zwei Positionen fehlgeordnete Chloratome aufweist. Ohne Hilfe von restraints konnte eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden, die Besetzungsfaktoren verfeinerten zu 0.65 / 0.35.

Tab. 9-9: Kristallographische Daten für [3 CDCl₃ @ {(Ph₂(S)P)₂(C₁₄H₈)}] (12).

Strukturcode	Michel	Messtemperatur / K	100(2)
Summenformel	C ₄₁ H ₃₁ Cl ₉ P ₂ S ₂	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.490
Molmasse / g·mol ⁻¹	968.77	μ / mm^{-1}	0.785
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.15 x 0.1	$F(000)$	984
Kristallsystem	triklin	θ -Bereich / °	2.25 - 26.03
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	41071 / 8481
a / pm	978.46(11)	Daten/Restraints/Parameter	8481 / 0 / 505
b / pm	1228.44(13)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0287
c / pm	1869.9(2)	wR2 (alle Daten)	0.0698
$\alpha / ^\circ$	102.8520(10)	$g1 / g2$	0.0295 / 1.3439
$\beta / ^\circ$	99.2540(10)	GoF	1.036
$\gamma / ^\circ$	91.3000(10)	Differenzelektronendichte:	
V / nm ³	2.1588(4)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.421 / -0.316
Z	2	max. / min. Transmission	0.99 / 0.92

9.3.10 (*i*-Pr₂P)₂(C₁₄H₈) (13), CCDC: 667526Abb. 9-10: Asymmetrische Einheit von (*i*-Pr₂P)₂(C₁₄H₈) (13).Tab. 9-10: Kristallographische Daten für (*i*-Pr₂P)₂(C₁₄H₈) (13).

Strukturcode	Frieda	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.194
Summenformel	C ₂₆ H ₃₆ P ₂	μ / mm^{-1}	0.200
Molmasse / g·mol ⁻¹	410.49	$F(000)$	444
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.25 x 0.08	θ -Bereich / °	1.77 - 27.13
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	10878 / 2529
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Daten/Restraints/Parameter	2529 / 0 / 131
<i>a</i> / pm	1156.37(17)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0352
<i>b</i> / pm	829.11(12)	$wR2$ (alle Daten)	0.0906
<i>c</i> / pm	1194.97(18)	$g1 / g2$	0.0413 / 0.6717
β / °	94.953(2)	GoF	1.049
<i>V</i> / nm ³	1.1414(3)	Differenzelektronendichte:	
<i>Z</i>	2	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.415 / -0.194
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.94

9.3.11 (*i*-Pr₂(S)P)₂(C₁₄H₈) (14), CCDC: 667527

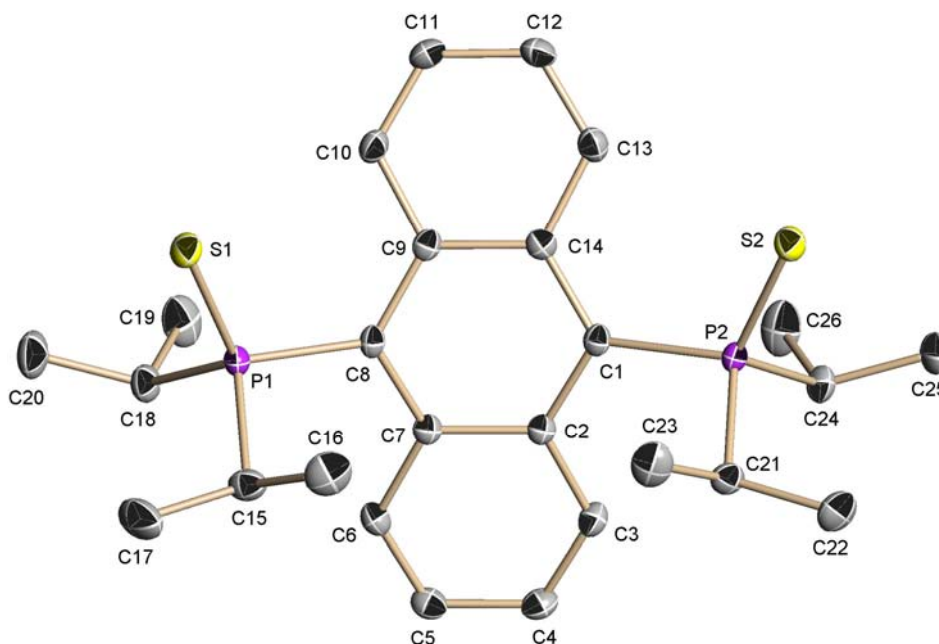
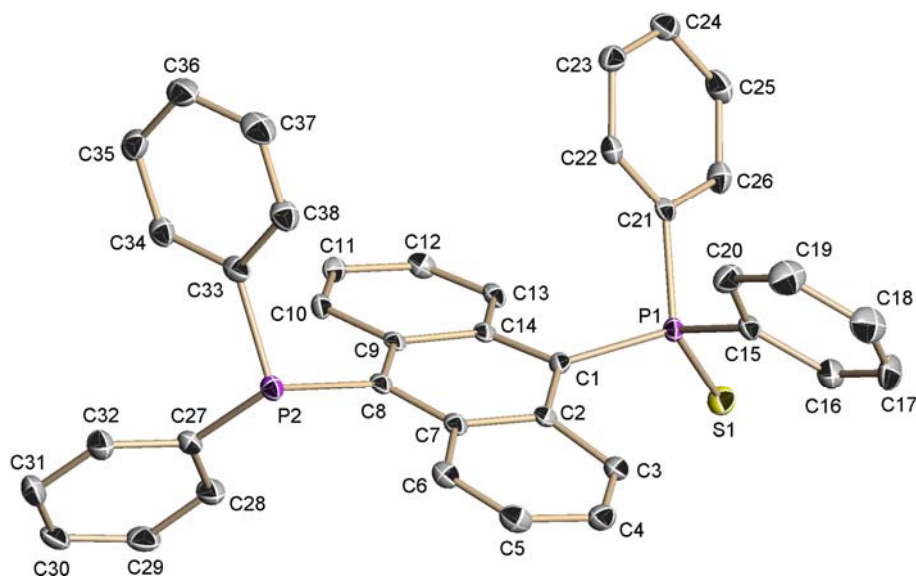


Abb. 9-11: Asymmetrische Einheit von (*i*-Pr₂(S)P)₂(C₁₄H₈) (14).

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Der Flack-Parameter^[184,185] verfeinerte zu -0.0067 mit einer Standardabweichung von 0.0496, die absolute Struktur ist somit korrekt bestimmt.

Tab. 9-11: Kristallographische Daten für (*i*-Pr₂(S)P)₂(C₁₄H₈) (14).

Strukturcode	Friedox	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.259
Summenformel	C ₂₆ H ₃₆ P ₂ S ₂	μ / mm^{-1}	0.352
Molmasse / g·mol ⁻¹	474.61	$F(000)$	1016
Kristallgröße / mm	0.40 x 0.20 x 0.05	θ -Bereich / °	2.27 - 26.37
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe gesamt/unabhängig	34356 / 5114
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	Daten/Restraints/Parameter	5114 / 0 / 271
a / pm	733.33(12)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0245
b / pm	1552.2(3)	$wR2$ (alle Daten)	0.0615
c / pm	2199.7(4)	$g1 / g2$	0.0344 / 0.6095
Flack x	-0.0067(496)	GoF	1.043
V / nm ³	2.5038(7)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.275 / -0.158
Messtemperatur / K	153(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.90

9.3.12 $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (15)Abb. 9-12: Asymmetrische Einheit von $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (15).Tab. 9-12: Kristallographische Daten für $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ (15).

Strukturcode	Jim Beam	μ / mm^{-1}	0.246
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}$	$F(000)$	2416
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	578.60	θ -Bereich / °	2.15 - 26.42
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.25 x 0.2	Reflexe gesamt/unabhängig	63755 / 6023
Kristallsystem	orthorhombisch	Daten/Restraints/Parameter	6023 / 0 / 370
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0489
a / pm	1635.06(7)	wR2 (alle Daten)	0.1136
b / pm	1275.26(6)	g1 / g2	0.0530 / 3.7060
c / pm	2819.96(13)	GoF	1.107
V / nm^3	5.8800(5)	Differenzelektronendichte:	
Z	8	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.525 / -0.288
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.83
$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.307		

9.3.13 [2 C₇H₈ @ {Ph₂(Se)P(C₁₄H₈)P(S)Ph₂}] (16)

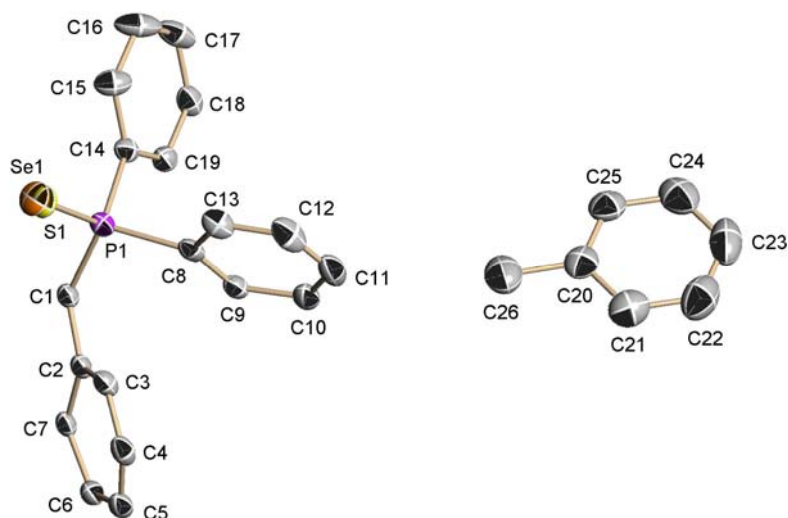
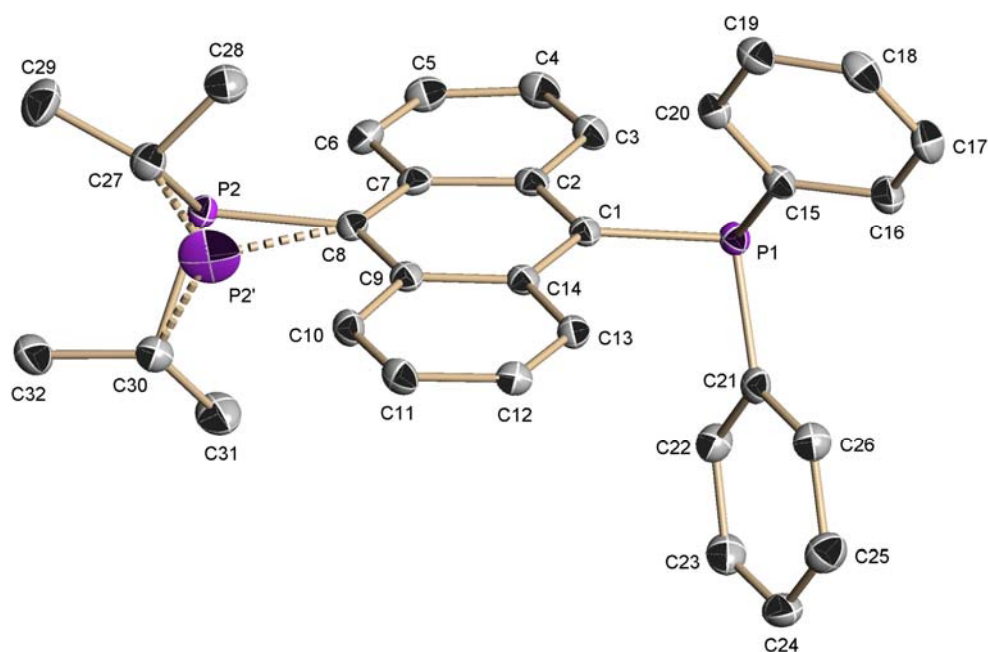


Abb. 9-13: Asymmetrische Einheit von [2 C₇H₈ @ {Ph₂(Se)P(C₁₄H₈)P(S)Ph₂}] (16).

Die Verbindung kristallisiert isostrukturell zu **9** in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$, die Position des Chalkogens ist jeweils zur Hälfte mit Selen und Schwefel besetzt. Mit Hilfe von Abstands-restraints (DFIX) konnte eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden.

Tab. 9-13: Kristallographische Daten für [2 C₇H₈ @ {Ph₂(Se)P(C₁₄H₈)P(S)Ph₂}] (16).

Strukturcode	Goldkrone	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.332
Summenformel	C ₅₂ H ₄₄ P ₂ SSe	μ / mm^{-1}	1.057
Molmasse / g·mol ⁻¹	841.83	$F(000)$	872
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.2 x 0.2	θ -Bereich / °	2.08 - 24.70
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	20810 / 3562
Raumgruppe	$P2_1/n$	Daten/Restraints/Parameter	3562 / 2 / 263
a / pm	1086.8(2)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0355
b / pm	1479.6(3)	wR2 (alle Daten)	0.0738
c / pm	1346.0(3)	$g1 / g2$	0.0364 / 0.0000
β / °	104.12(3)	GoF	0.962
V / nm ³	2.0989(7)	Differenzelektronendichte:	
Z	2	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.246 / -0.224
Messtemperatur / K	133(2)	max. / min. Transmission	ohne Abs.korr.

9.3.14 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}'\text{Pr}_2$ (17)Abb. 9-14: Asymmetrische Einheit von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}'\text{Pr}_2$ (17).

Die Beschreibung der Struktur ohne eine Fehlordnung von P2 weist eine Restelektronendichte von $0.83 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ auf. Durch die Einführung von P2' mit einem Besetzungsfaktor von 3.5 % sowie durch Verwendung von Abstands-restraints (DFIX) wird diese auf $0.36 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ reduziert.

Tab. 9-14: Kristallographische Daten für $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}'\text{Pr}_2$ (17).

Strukturcode	Cuba	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.235
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{P}_2$	μ / mm^{-1}	0.188
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	478.52	$F(000)$	1016
Kristallgröße / mm	0.20 x 0.20 x 0.10	θ -Bereich / °	2.25 - 26.43
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	36909 / 5287
Raumgruppe	$P2_1/c$	Daten/Restraints/Parameter	5287 / 1 / 320
a / pm	1789.2(2)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0335
b / pm	1051.58(12)	wR2 (alle Daten)	0.0868
c / pm	1378.80(16)	$g1 / g2$	0.0423 / 1.0384
β / °	97.313(2)	GoF	1.068
V / nm^3	2.5731(5)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / ($10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.358 / -0.243
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.95

9.3.15 $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Pr}_2$ (**18**)

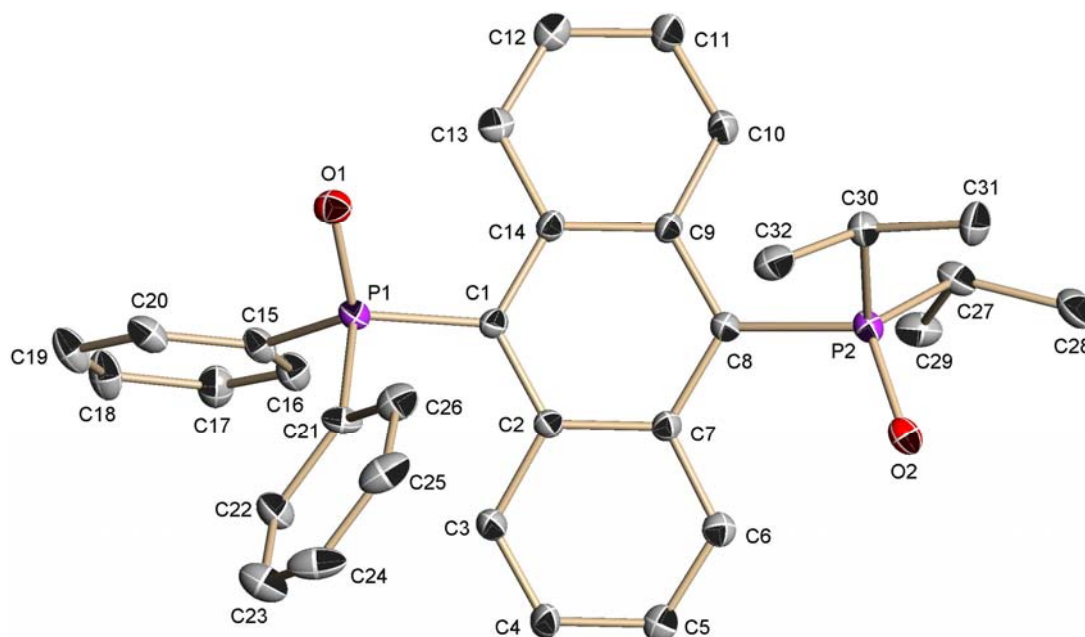


Abb. 9-15: Asymmetrische Einheit von $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Pr}_2$ (**18**).

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Der Flack-Parameter^[184,185] verfeinerte zu -0.069 mit einer Standardabweichung von 0.070, die absolute Struktur ist somit korrekt bestimmt.

Tab. 9-15: Kristallographische Daten für $\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{O})\text{Pr}_2$ (**18**).

Strukturcode	Pitu	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.284
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2$	μ / mm^{-1}	0.193
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	510.52	$F(000)$	1080
Kristallgröße / mm	0.40 x 0.40 x 0.40	θ -Bereich / °	2.01 - 26.02
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe gesamt/unabhängig	5210 / 5210
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	Daten/Restraints/Parameter	5210 / 0 / 329
a / pm	1278.39(11)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0370
b / pm	1336.61(12)	wR2 (alle Daten)	0.1011
c / pm	1545.27(14)	$g1 / g2$	0.0609 / 0.1584
Flack x	-0.0690(703)	GoF	1.070
V / nm^3	2.6404(4)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / ($10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.293 / -0.276
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.84

9.3.16 [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)P(S)Pr₂ · 1.5 C₇H₈] (19)

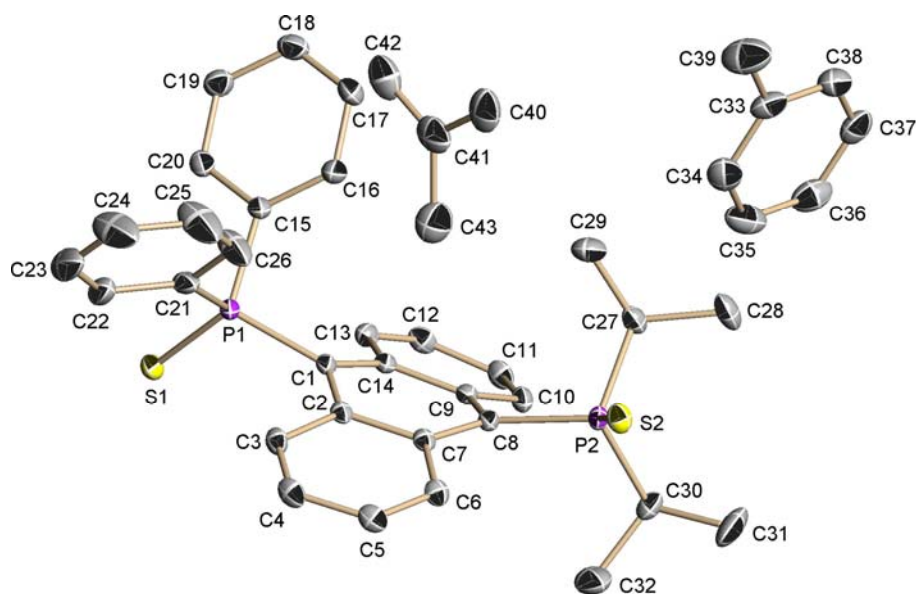


Abb. 9-16: Asymmetrische Einheit von [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)P(S)Pr₂ · 1.5 C₇H₈] (19).

Die asymmetrische Einheit enthält neben einem Molekül Diphosphorylanthracen noch 1.5 Toluolmoleküle. Der Rest des halben Toluolmoleküls wird durch ein Inversionszentrum im Mittelpunkt des Phenylringes erzeugt. Daher wurden die Besetzungsfaktoren der Methylgruppe sowie von H41' auf jeweils 0.50 gesetzt.

Tab. 9-16: Kristallographische Daten für [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)P(S)Pr₂ · 1.5 C₇H₈] (19).

Strukturcode	Havana	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.234
Summenformel	C _{42.5} H ₄₄ P ₂ S ₂	μ / mm^{-1}	0.262
Molmasse / g·mol ⁻¹	680.84	$F(000)$	1442
Kristallgröße / mm	0.30 x 0.25 x 0.20	θ -Bereich / °	2.00 - 26.40
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	64355 / 7514
Raumgruppe	$P2_1/c$	Daten/Restraints/Parameter	7514 / 0 / 430
a / pm	1304.05(7)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0391
b / pm	925.46(5)	$wR2$ (alle Daten)	0.0991
c / pm	3039.76(17)	$g1 / g2$	0.0472 / 2.5673
$\beta / ^\circ$	93.1330(10)	GoF	1.044
V / nm ³	3.6630(3)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.562 / -0.337
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.92

9.3.17 $[\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Pr}_2 \cdot 1.5 \text{C}_7\text{H}_8]$ (20)

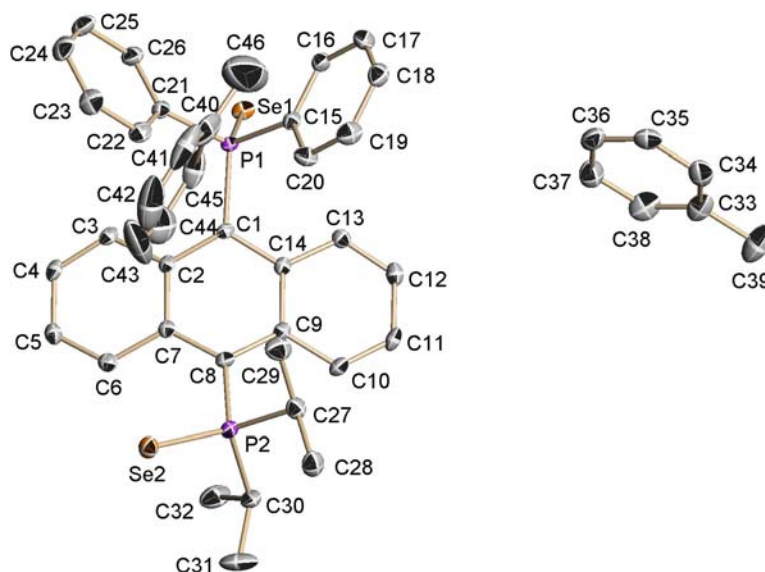
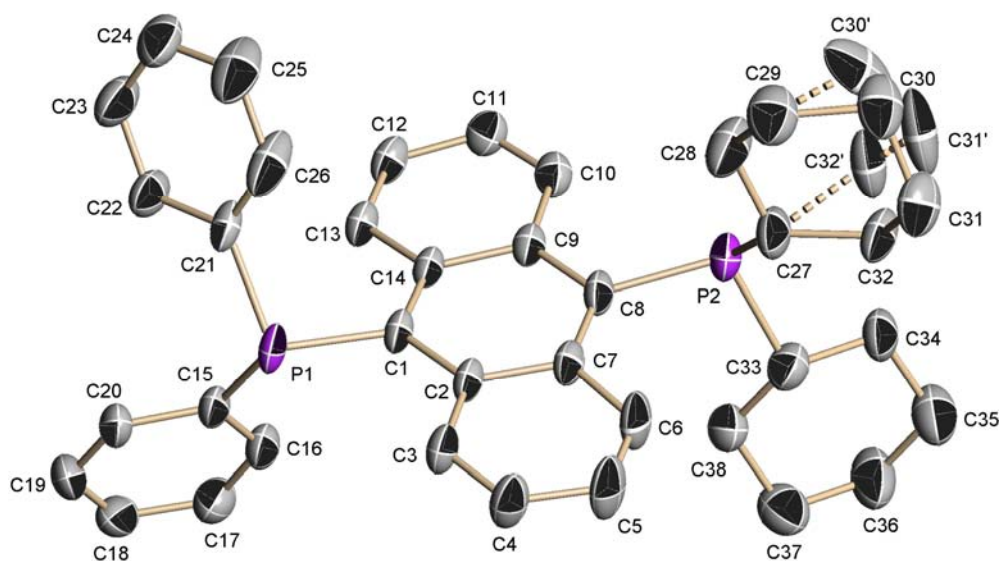


Abb. 9-17: Asymmetrische Einheit von $[\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Pr}_2 \cdot 1.5 \text{C}_7\text{H}_8]$ (20).

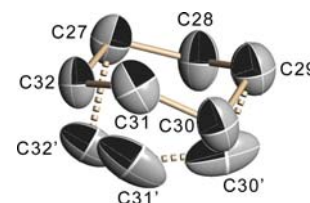
In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben einem Molekül Diphenylphosphorylanthracen noch Toluolmoleküle, von denen sich eines (C40 bis C46) in der Nähe eines Inversionszentrums befindet und dadurch auf zwei Positionen fehlgeordnet ist (Besetzungsfaktoren: 0.50).

Tab. 9-17: Kristallographische Daten für $[\text{Ph}_2(\text{Se})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{Se})\text{Pr}_2 \cdot 1.5 \text{C}_7\text{H}_8]$ (20).

Strukturcode	Martini	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.380
Summenformel	$\text{C}_{42.5}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Se}_2$	μ / mm^{-1}	2.098
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	774.64	$F(000)$	1588
Kristallgröße / mm	0.40 x 0.30 x 0.20	θ -Bereich / °	2.09 - 26.39
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	39126 / 7617
Raumgruppe	$P2_1/c$	Daten/Restriants/Parameter	7617 / 57 / 440
a / pm	1299.15(9)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0316
b / pm	948.38(7)	$wR2$ (alle Daten)	0.0799
c / pm	3026.4(2)	$g1 / g2$	0.0390 / 4.1791
$\beta / ^\circ$	91.0610(10)	GoF	1.033
V / nm^3	3.7282(5)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / ($10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.600 / -0.496
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.71

9.3.18 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PCy}_2$ (21)Abb. 9-18: Asymmetrische Einheit von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PCy}_2$ (21).

Ein Cyclohexylsubstituent weist drei über jeweils zwei Positionen fehlgeordnete CH_2 -Gruppen auf (siehe rechts). Mit Hilfe von Schwingungs-restraints (SIMU, DELU) konnte eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden (Besetzungsfaktoren: 0.77 / 0.23).

Tab. 9-18: Kristallographische Daten für $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{PCy}_2$ (21).

Strukturcode	Wodka	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.247
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{P}_2$	μ / mm^{-1}	0.172
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	558.64	$F(000)$	1192
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.2 x 0.08	θ -Bereich / °	1.36 - 26.37
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	29095 / 6076
Raumgruppe	$P2_1/n$	Daten/Restraints/Parameter	6076 / 32 / 379
a / pm	1830.3(2)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0720
b / pm	909.04(11)	wR2 (alle Daten)	0.2043
c / pm	1874.0(2)	$g1 / g2$	0.0994 / 4.7450
$\beta / ^\circ$	107.413(2)	GoF	1.037
V / nm^3	2.9751(6)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.634 / -0.791
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.90

9.3.19 [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)P(S)Cy₂ · C₇H₈] (22)

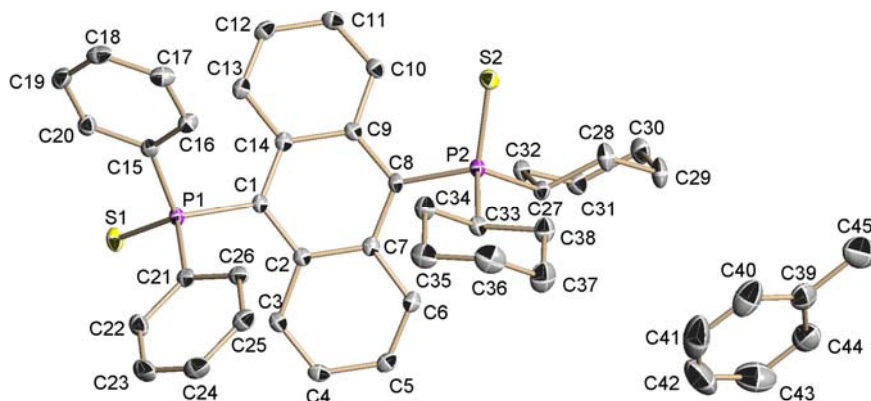


Abb. 9-19: Asymmetrische Einheit von [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)P(S)Cy₂ · C₇H₈] (22).

Tab. 9-19: Kristallographische Daten für [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)P(S)Cy₂ · C₇H₈] (22).

Strukturcode	Bacardi	Messtemperatur / K	100(2)
Summenformel	C ₄₅ H ₄₈ P ₂ S ₂	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.275
Molmasse / g·mol ⁻¹	714.89	μ / mm^{-1}	0.261
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.25 x 0.2	$F(000)$	760
Kristallsystem	triklin	θ -Bereich / °	2.23 / 26.39
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	39858 / 7594
a / pm	960.49(8)	Daten/Restraints/Parameter	7594 / 0 / 443
b / pm	1398.05(12)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0400
c / pm	1593.79(14)	wR2 (alle Daten)	0.0981
$\alpha / ^\circ$	66.0840(10)	$g1 / g2$	0.1015 / 5.2023
$\beta / ^\circ$	73.1670(10)	GoF	1.054
$\gamma / ^\circ$	77.9340(10)	Differenzelektronendichte:	
V / nm ³	1.8623(3)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.635 / -0.411
Z	2	max. / min. Transmission	0.99 / 0.95

9.3.20 [Ph₂(S)P(C₁₄H₈){HNLi(thf)₃} · THF] (23)

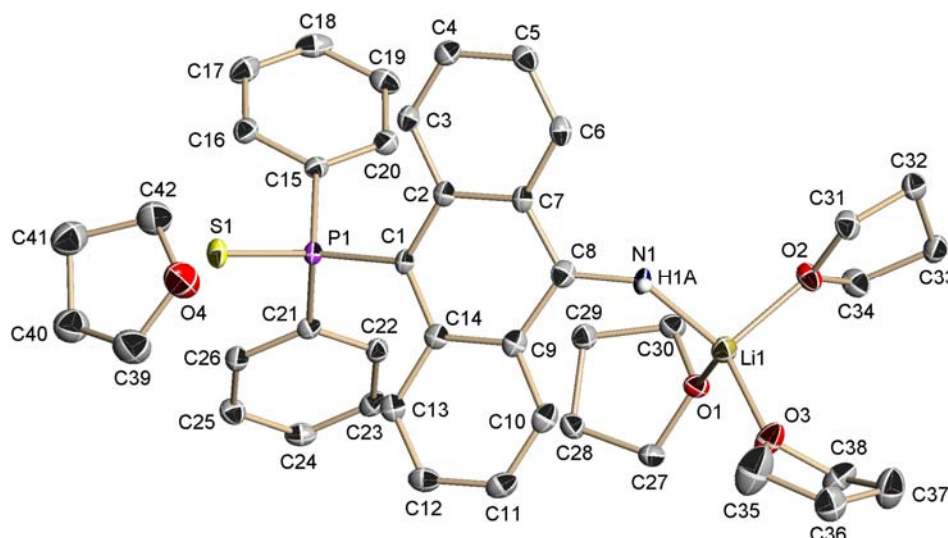


Abb. 9-20: Asymmetrische Einheit von [Ph₂(S)P(C₁₄H₈){HNLi(thf)₃} · THF] (23).

Die asymmetrische Einheit enthält insgesamt vier THF-Moleküle, davon sind drei an das Lithiumatom koordiniert. Die Position des Wasserstoffatoms H1A konnte ohne Verwendung von restraints frei verfeinert werden, die N1–H1A-Bindungslänge beträgt 0.836 pm.

Tab. 9-20: Kristallographische Daten für [Ph₂(S)P(C₁₄H₈){HNLi(thf)₃} · THF] (23).

Strukturcode	Irish2	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.274
Summenformel	C ₄₂ H ₅₁ LiNO ₄ PS	μ / mm^{-1}	0.175
Molmasse / g · mol ⁻¹	703.81	$F(000)$	1504
Kristallgröße / mm	0.6 x 0.4 x 0.1	θ -Bereich / °	2.07 - 26.37
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	31840 / 7445
Raumgruppe	$P2_1/c$	Daten/Restraints/Parameter	7445 / 0 / 454
a / pm	1556.4(2)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0530
b / pm	957.70(12)	$wR2$ (alle Daten)	0.1284
c / pm	2463.9(3)	$g1 / g2$	0.0464 / 6.1294
β / °	92.246(2)	GoF	1.047
V / nm ³	3.6697(8)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / (10 ⁻⁶ e · pm ⁻³)	0.95 / -0.559
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.80

9.3.21 [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)NH₂ · THF] (24)

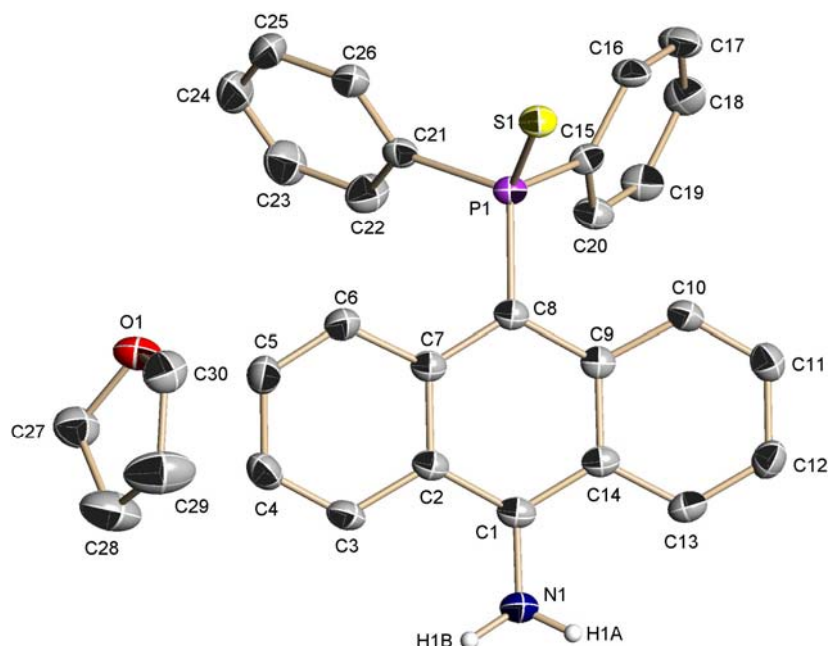
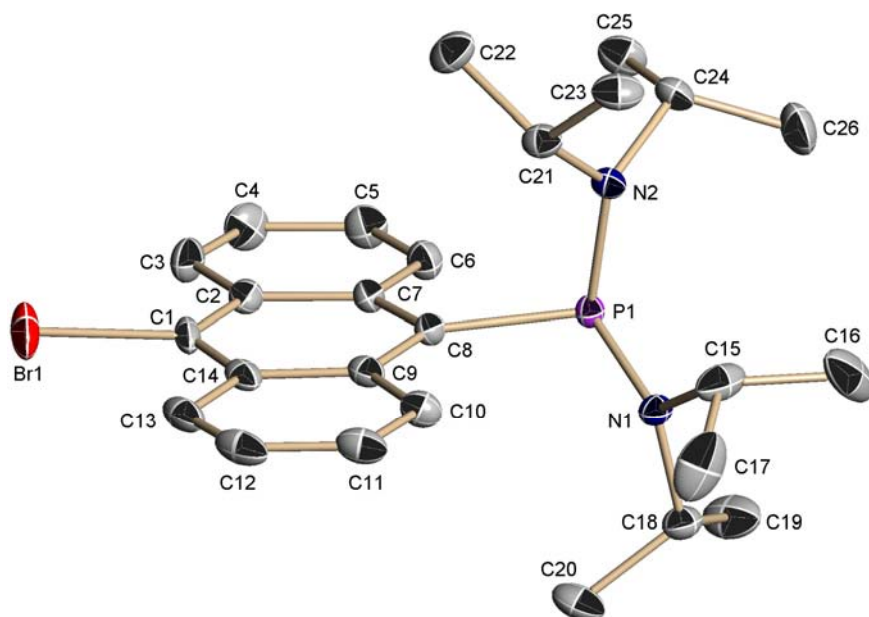


Abb. 9-21: Asymmetrische Einheit von [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)NH₂ · THF] (24).

Die asymmetrische Einheit enthält neben einem Molekül Thiophosphorylanthracen noch ein nicht-kordinierendes THF-Molekül. Die Positionen der beiden Amin-Wasserstoffatome H1A und H1B können mit Hilfe von Abstands-restraints (SADI) frei verfeinert werden.

Tab. 9-21: Kristallographische Daten für [Ph₂(S)P(C₁₄H₈)NH₂ · THF] (24).

Strukturcode	Asbach	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.302
Summenformel	C ₃₀ H ₂₈ NOPS	μ / mm^{-1}	0.221
Molmasse / g · mol ⁻¹	481.56	$F(000)$	1016
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.2 x 0.2	θ -Bereich / °	1.87 - 24.67
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	38122 / 4143
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Daten/Restraints/Parameter	4143 / 1 / 313
<i>a</i> / pm	1106.1(2)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0471
<i>b</i> / pm	1880.2(4)	$wR2$ (alle Daten)	0.0990
<i>c</i> / pm	1199.1(2)	$g1 / g2$	0.0504 / 0.0196
β / °	99.83(3)	GoF	1.029
V / nm^3	2.4571(9)	Differenzelektronendichte:	
<i>Z</i>	4	max. / min. / (10 ⁻⁶ e · pm ⁻³)	0.356 / -0.263
Messtemperatur / K	133(2)	max. / min. Transmission	ohne Abs.korr.

9.3.22 $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (25)Abb. 9-22: Asymmetrische Einheit von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (25).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen, polaren Raumgruppe Cc . Der Flack-Parameter^[184,185] verfeinerte zu -0.0056 mit einer Standardabweichung von 0.0037 , die absolute Struktur ist somit korrekt bestimmt.

Tab. 9-22: Kristallographische Daten für $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{P}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ (25).

Strukturcode	Jägermeister	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.331
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BrN}_2\text{P}$	μ / mm^{-1}	1.771
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	487.45	$F(000)$	1024
Kristallgröße / mm	0.35 x 0.2 x 0.1	θ -Bereich / °	2.30 - 26.38
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	18153 / 4948
Raumgruppe	Cc	Daten/Restriktions/Parameter	4948 / 2 / 271
a / pm	1180.50(7)	$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0208
b / pm	1517.39(9)	$wR2$ (alle Daten)	0.0552
c / pm	1466.64(8)	$g1 / g2$	0.0368 / 1.0084
β / °	112.1560(10)	GoF	1.039
Flack x	$-0.0056(37)$	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	2.4332(2)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.454 / -0.199
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.69
Messtemperatur / K	100(2)		

9.3.23 $\text{Py}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (28)

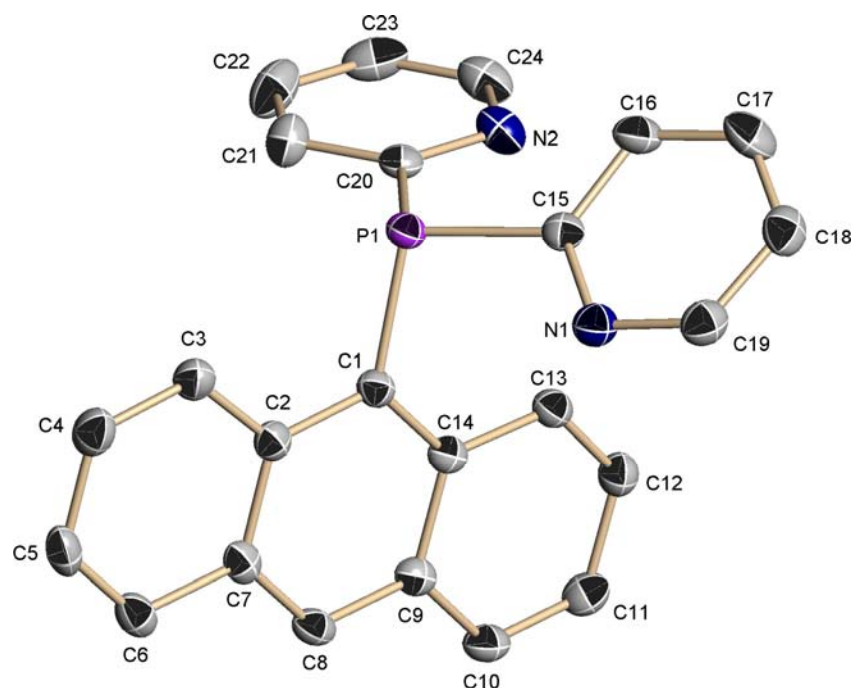
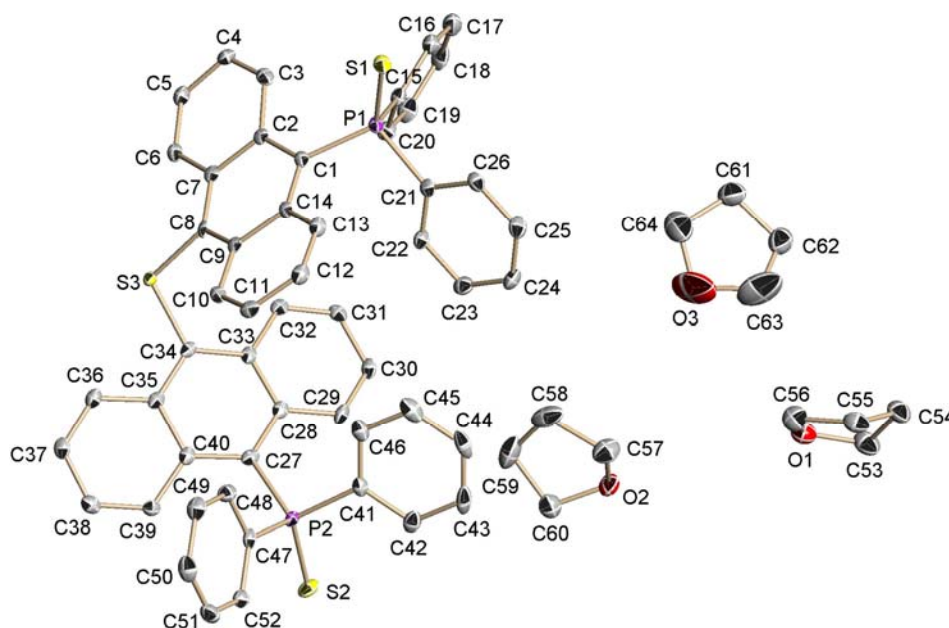


Abb. 9-23: Asymmetrische Einheit von $\text{Py}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (28).

Tab. 9-23: Kristallographische Daten für $\text{Py}_2\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_9)$ (28).

Strukturcode	Avena	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.386
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$	μ / mm^{-1}	0.169
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	364.37	$F(000)$	760
Kristallgröße / mm	0.30 x 0.20 x 0.20	θ -Bereich / °	2.35 - 25.70
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	12973 / 3308
Raumgruppe	$P2_1/n$	Daten/Restraints/Parameter	3308 / 0 / 244
a / pm	1025.89(14)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0406
b / pm	1684.4(2)	wR2 (alle Daten)	0.1086
c / pm	1028.47(15)	$g1 / g2$	0.0528 / 0.9700
$\beta / ^\circ$	100.691(2)	GoF	1.043
V / nm^3	1.7464(4)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.483 / -0.330
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.87

9.3.24 [S{(C₁₄H₈)P(S)Ph₂}₂ · 3 THF] (29)Abb. 9-24: Asymmetrische Einheit von [S{(C₁₄H₈)P(S)Ph₂}₂ · 3 THF] (29).Tab. 9-24: Kristallographische Daten für [S{(C₁₄H₈)P(S)Ph₂}₂ · 3 THF] (29).

Strukturcode	Doppelkorn	Messtemperatur / K	100(2)
Summenformel	C ₆₄ H ₆₀ O ₃ P ₂ S ₃	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.311
Molmasse / g · mol ⁻¹	1035.24	μ / mm^{-1}	0.251
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.2 x 0.03	<i>F</i> (000)	1092
Kristallsystem	triklin	θ -Bereich / °	1.95 - 26.13
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	Reflexe gesamt/unabhängig	52061 / 10435
<i>a</i> / pm	934.28(6)	Daten/Restriktions/Parameter	10435 / 0 / 634
<i>b</i> / pm	1732.81(11)	<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0732
<i>c</i> / pm	1765.99(11)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1612
α / °	73.4690(10)	<i>g</i> 1 / <i>g</i> 2	0.0522 / 6.6967
β / °	77.5220(10)	GoF	1.166
γ / °	75.5740(10)	Differenzelektronendichte:	
<i>V</i> / nm ³	2.6218(3)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e · pm ⁻³)	0.615 / -0.530
<i>Z</i>	2	max. / min. Transmission	0.99 / 0.81

9.3.25 $[\{(thf)_4NaS\}(C_{14}H_8)P(S)Ph_2]$ (30)

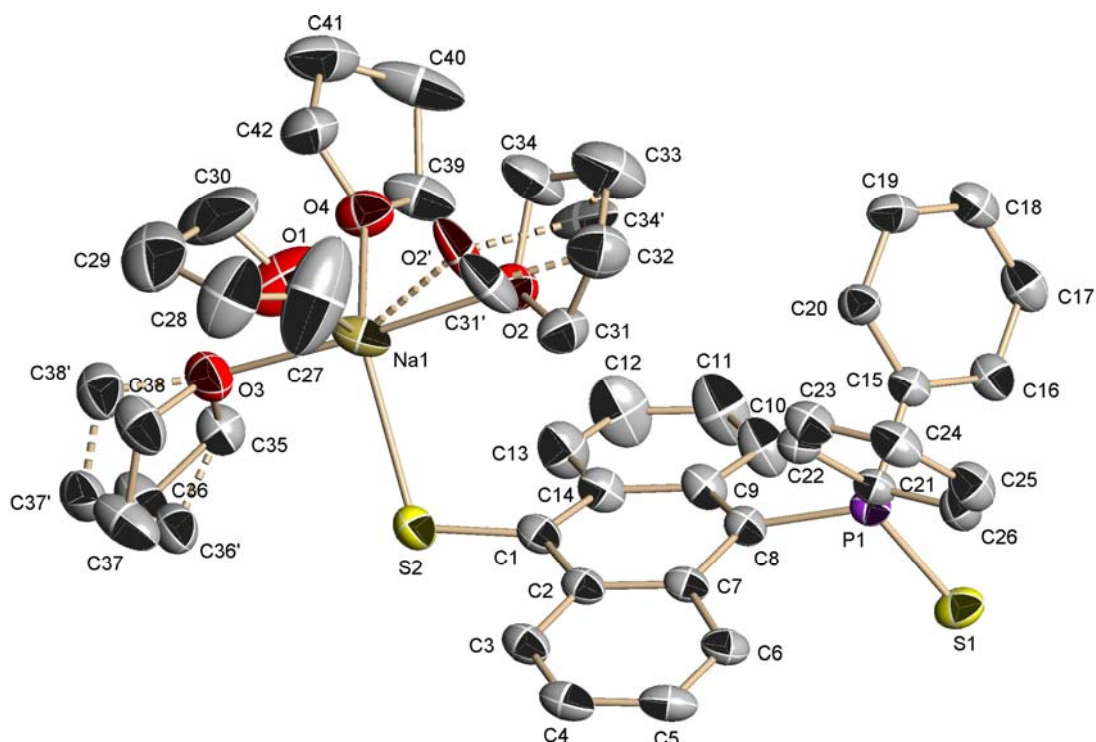
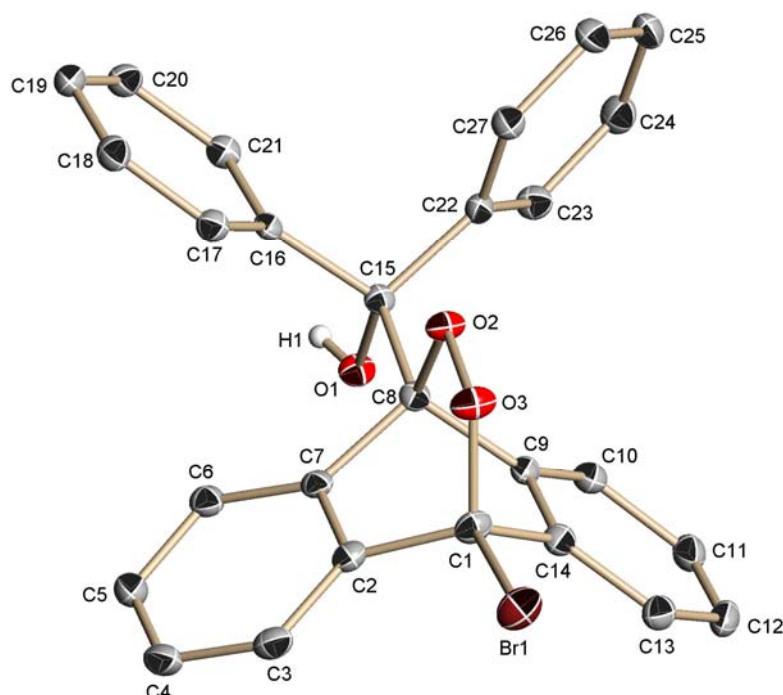


Abb. 9-25: Asymmetrische Einheit von $[\{(thf)_4NaS\}(C_{14}H_8)P(S)Ph_2]$ (30).

Unter Verwendung von Schwingungs-restraints (ISOR) konnte eine anisotrope Verfeinerung der fehlgeordneten THF-Atompositionen durchgeführt werden.

Tab. 9-25: Kristallographische Daten für $[\{(thf)_4NaS\}(C_{14}H_8)P(S)Ph_2]$ (30).

Strukturcode	Ramazotti	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.265
Summenformel	$C_{42}H_{50}NaO_4PS_2$	μ / mm^{-1}	0.231
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	736.90	$F(000)$	1568
Kristallgröße / mm	0.60 x 0.50 x 0.30	θ -Bereich / °	2.07 - 27.10
Kristallsystem	orthorhombisch	Reflexe gesamt/unabhängig	64637 / 8523
Raumgruppe	$Pna2_1$	Daten/Restraints/Parameter	8523 / 19 / 508
a / pm	2500.55(18)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0524
b / pm	1603.08(12)	$wR2$ (alle Daten)	0.1440
c / pm	965.38(7)	$g1 / g2$	0.0850 / 2.5824
Flack x	0.0096(733)	GoF	1.036
V / nm^3	3.8698(5)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / ($10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.982 / -0.464
Messtemperatur / K	143(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.92

9.3.26 $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ (31)Abb. 9-26: Asymmetrische Einheit von $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ (31).

Die Position des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe wurde frei verfeinert, die Bindungslänge O1–H1 beträgt 73.8 pm.

Tab. 9-26: Kristallographische Daten für $\text{Br}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2$ (31).

Strukturcode	Küstenebel	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.557
Summenformel	$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{BrO}_3$	μ / mm^{-1}	2.073
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	471.33	$F(000)$	960
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.3 x 0.1	θ -Bereich / °	2.03 to 27.10
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	63320 / 4429
Raumgruppe	$P2_1/c$	Daten/Restraints/Parameter	4429 / 0 / 284
a / pm	864.79(2)	R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0272
b / pm	2003.70(4)	wR2 (alle Daten)	0.0765
c / pm	1212.77(2)	g_1 / g_2	0.0443 / 1.5686
$\beta / ^\circ$	106.9050(10)	GoF	1.066
V / nm^3	2.01066(7)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / ($10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.443 / -0.554
Messtemperatur / K	100(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.75

9.3.27 $[\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})\text{P}(\text{OH})\text{Ph}_2]^+[\text{HSO}_4]^-$ (32)

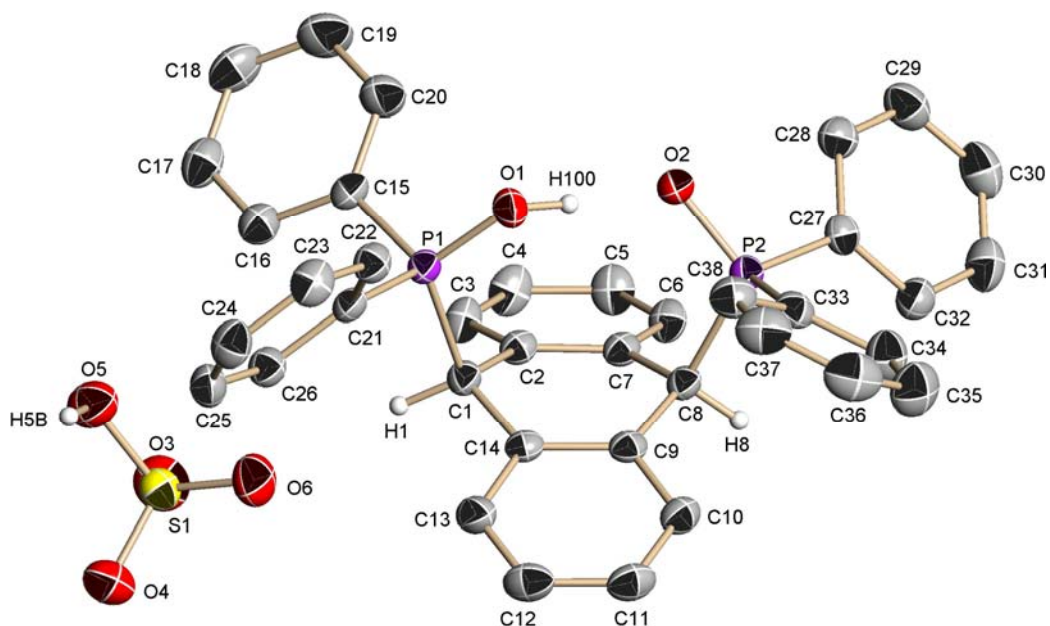


Abb. 9-27: Asymmetrische Einheit von $[\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})\text{P}(\text{OH})\text{Ph}_2]^+[\text{HSO}_4]^-$ (32).

Die Positionen der vier in Abb. 9-27 abgebildeten Wasserstoffatome wurden frei verfeinert, die Bindungslängen betragen 98.2 (C1–H1), 93.9 (C8–H8), 87.4 (O1–H100) bzw. 96.9 pm (O5–H5B). Die beiden Sauerstoffatome O1 und O2 sind 238.6 pm voneinander entfernt.

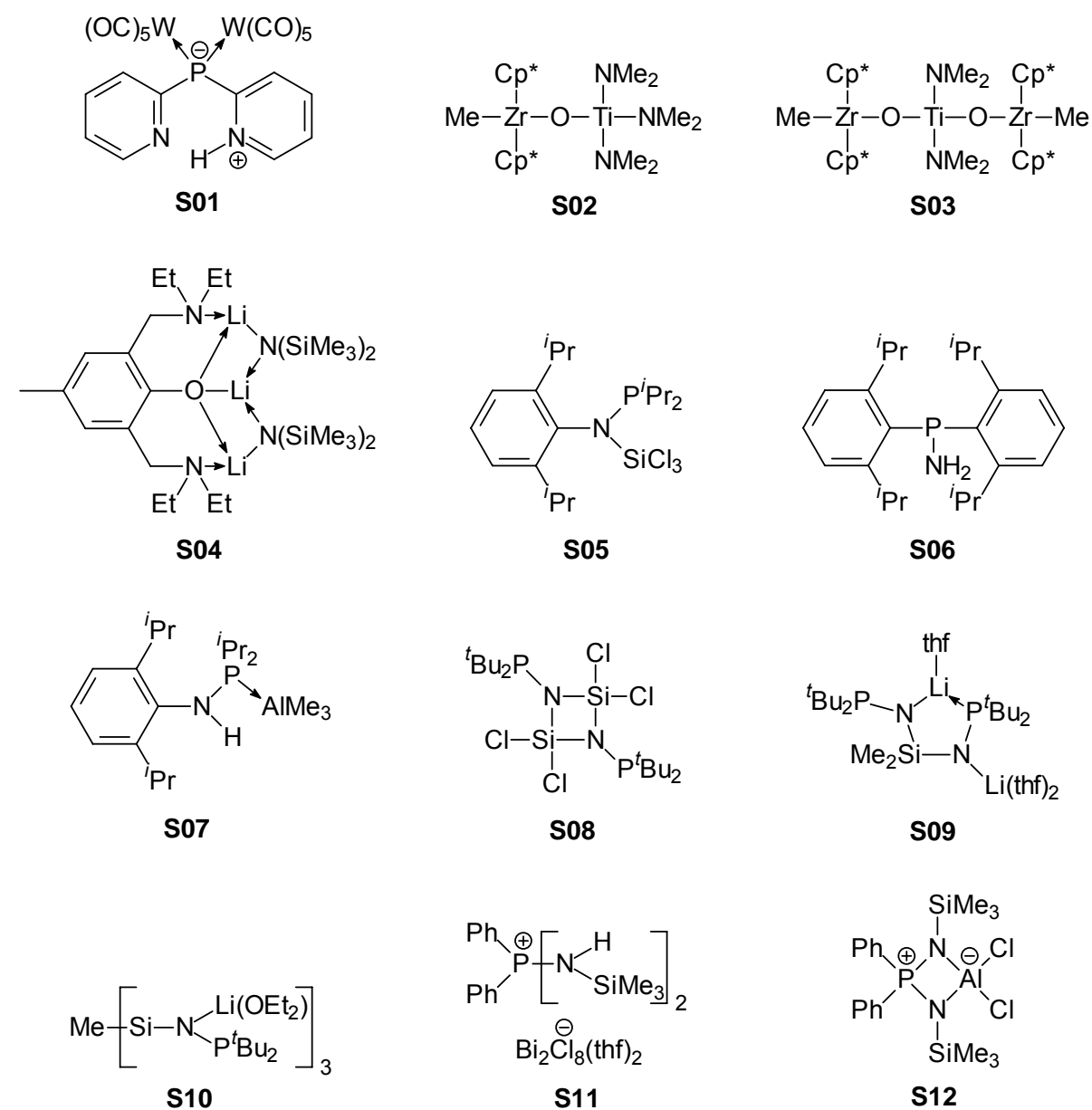
Tab. 9-27: Kristallographische Daten für $[\text{Ph}_2(\text{O})\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})\text{P}(\text{OH})\text{Ph}_2]^+[\text{HSO}_4]^-$ (32).

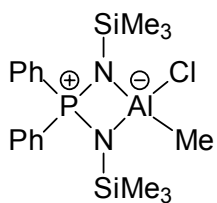
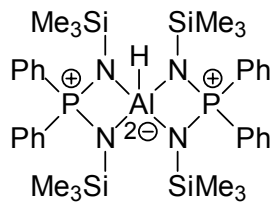
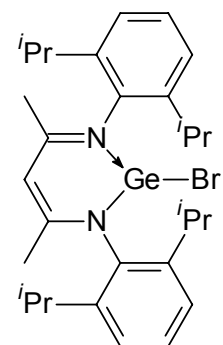
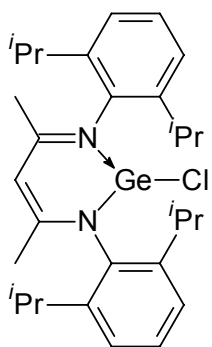
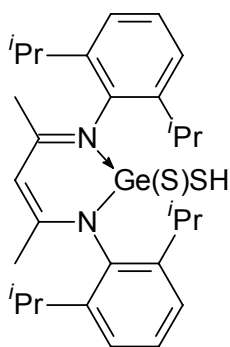
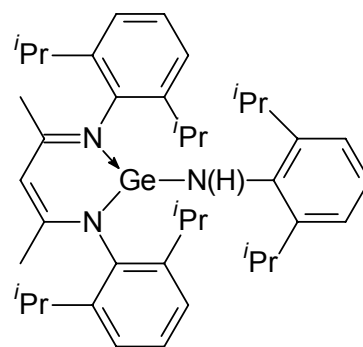
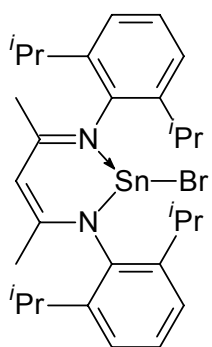
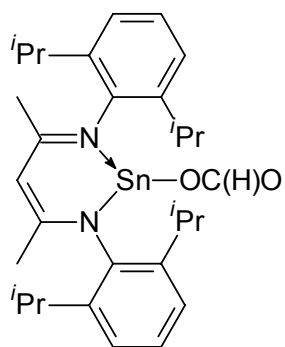
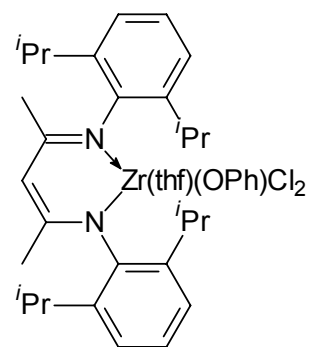
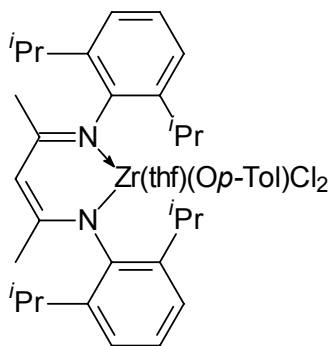
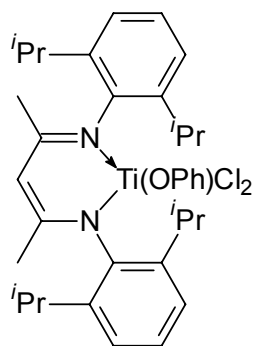
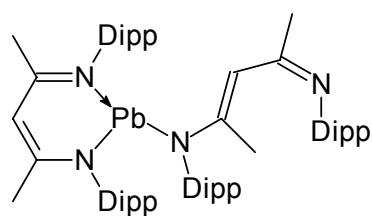
Strukturcode	Mariacron	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.387
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}$	μ / mm^{-1}	0.247
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	678.64	$F(000)$	1416
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.2 x 0.1	θ -Bereich / °	1.59 - 26.41
Kristallsystem	monoklin	Reflexe gesamt/unabhängig	39342 / 6677
Raumgruppe	$P2_1/c$	Daten/Restraints/Parameter	6677 / 0 / 436
a / pm	983.73(5)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0454
b / pm	1718.34(9)	wR2 (alle Daten)	0.1216
c / pm	1955.26(10)	$g1 / g2$	0.0624 / 1.8683
$\beta / ^\circ$	100.5840(10)	GoF	1.046
V / nm^3	3.2489(3)	Differenzelektronendichte:	
Z	4	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.437 / -0.319
Messtemperatur / K	173(2)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.89

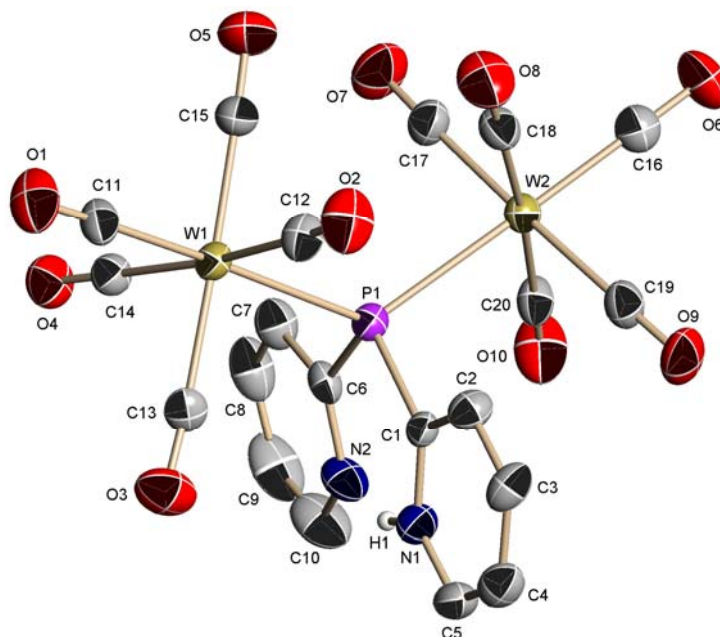
9.4 Kristallographische Servicemessungen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden 24 Molekülstrukturen in Kooperation mit anderen Arbeitskreisen bestimmt (Tab. 9-28). Die Diskussion dieser Strukturen ist in Kap. 9.4 auf die kristallographischen Informationen beschränkt, da alle weiteren Angaben in den entsprechenden Veröffentlichungen zu finden sind bzw. sein werden.

Tab. 9-28: Übersicht über die während dieser Arbeit bestimmten Servicestrukturen.



**S13****S14****S15****S16****S17****S18****S19****S20****S21****S22****S23****S24**

9.4.1 $[\{(OC)_5W\}_2PPy(HPy)]$ (S01)Abb. 9-28: Asymmetrische Einheit von $[\{(OC)_5W\}_2PPy(HPy)]$ (S01).Tab. 9-29: Kristallographische Daten für $[\{(OC)_5W\}_2PPy(HPy)]$ (S01).

Strukturcode	Doppelwolle	Z	2
Servicepartner	A. Oechsner	Messtemperatur / K	173(2)
CCDC-Nummer	611064	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	2.314
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2$	μ / mm^{-1}	9.703
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	835.96	$F(000)$	772
Kristallgröße / mm	0.1 x 0.05 x 0.01	θ -Bereich / °	1.57 - 26.10
Kristallsystem	triklin	Reflexe gesamt/unabhängig	20962 / 4768
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Daten/Restraints/Parameter	4768 / 0 / 320
a / pm	936.60(14)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0280
b / pm	1072.47(16)	wR2 (alle Daten)	0.0651
c / pm	1320.8(2)	$g1 / g2$	0.0311 / 1.1744
$\alpha / ^\circ$	79.317(3)	GoF	1.040
$\beta / ^\circ$	87.413(3)	Differenzelektronendichte:	
$\gamma / ^\circ$	67.030(3)	max. / min. / ($10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	1.619 / -0.562
V / nm^3	1.1998(3)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.59

9.4.2 [Cp*₂(Me)Zr(μ-O)Ti(NMe₂)₃] (S02)

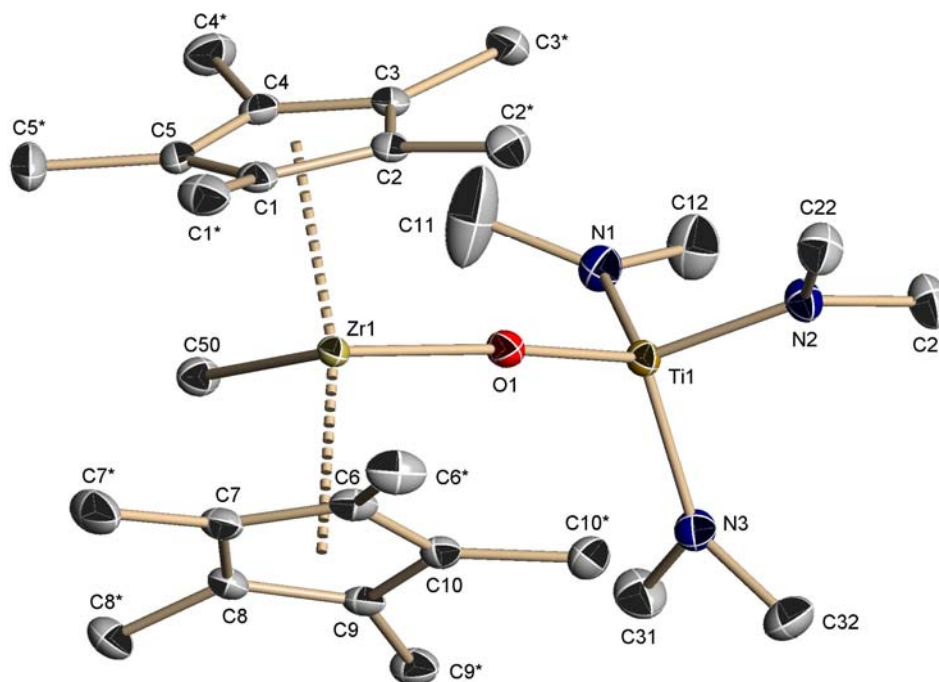
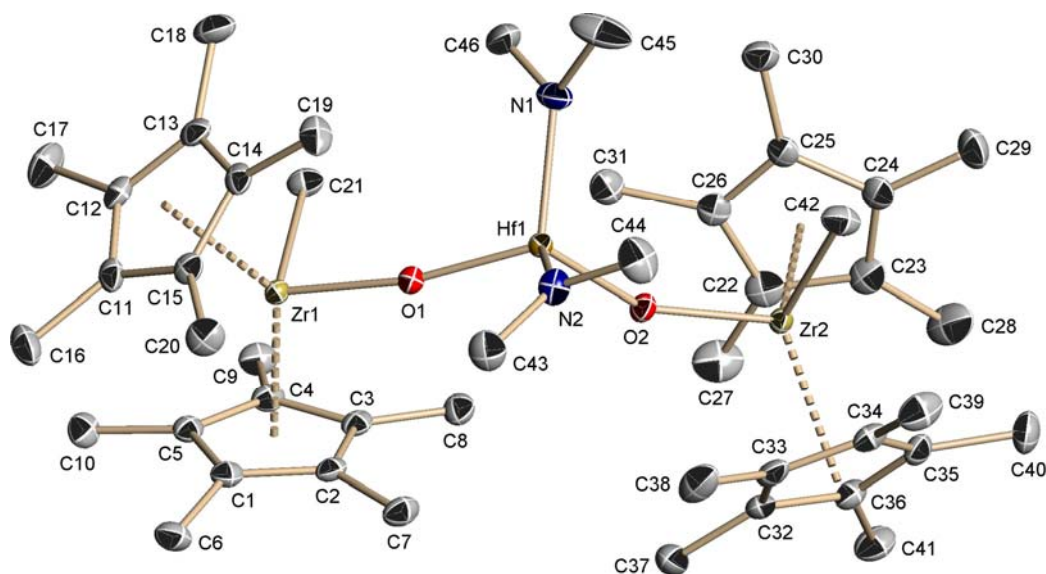


Abb. 9-29: Asymmetrische Einheit von [Cp*₂(Me)Zr(μ-O)Ti(NMe₂)₃] (S02).

Tab. 9-30: Kristallographische Daten für [Cp*₂(Me)Zr(μ-O)Ti(NMe₂)₃] (S02).

Strukturcode	R1230	Z	2
Servicepartner	S. Mandal	Messtemperatur / K	100(2)
CCDC-Nummer	642715 ^[186]	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.301
Summenformel	C ₂₇ H ₅₁ N ₃ OTiZr	μ / mm^{-1}	0.651
Molmasse / g·mol ⁻¹	572.83	F(000)	608
Kristallgröße / mm	0.25 x 0.20 x 0.10	θ -Bereich / °	2.09 - 26.39
Kristallsystem	triklin	Reflexe gesamt/unabhängig	26990 / 5981
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Daten/Restriants/Parameter	5981 / 0 / 315
a / pm	1066.44(5)	R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0226
b / pm	1163.10(5)	wR2 (alle Daten)	0.0637
c / pm	1290.48(6)	g1 / g2	0.0368 / 0.4719
$\alpha / ^\circ$	89.4060(10)	GoF	1.088
$\beta / ^\circ$	89.3900(10)	Differenzelektronendichte:	
$\gamma / ^\circ$	66.0210(10)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.609 / -0.503
V / nm ³	1.46242(12)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.90

9.4.3 $[\{\text{Cp}^*_2(\text{Me})\text{Zr}(\mu\text{-O})\}_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2]$ (S03)Abb. 9-30: Asymmetrische Einheit von $[\{\text{Cp}^*_2(\text{Me})\text{Zr}(\mu\text{-O})\}_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2]$ (S03).Tab. 9-31: Kristallographische Daten für $[\{\text{Cp}^*_2(\text{Me})\text{Zr}(\mu\text{-O})\}_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2]$ (S03).

Strukturcode	SKM5	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	S. Mandal	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.514
CCDC-Nummer	642716 ^[186]	μ / mm^{-1}	2.724
Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{HfN}_2\text{O}_2\text{Zr}_2$	$F(000)$	2144
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1052.03	θ -Bereich / °	1.54 to 26.37
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.2 x 0.15	Reflexe gesamt/unabhängig	76389 / 9408
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	9408 / 0 / 478
Raumgruppe	$P2_1/n$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0220
a / pm	1483.18(8)	wR2 (alle Daten)	0.0613
b / pm	1877.43(10)	$g1 / g2$	0.0312 / 10.4730
c / pm	1775.62(9)	GoF	1.037
$\beta / ^\circ$	111.0510(10)	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	4.6144(4)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.821 / -0.705
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.68

9.4.4 [Me(C₆H₂)(μ₄-O)Li{CH₂NEt₂LiN(SiMe₃)₂}₂] (S04)

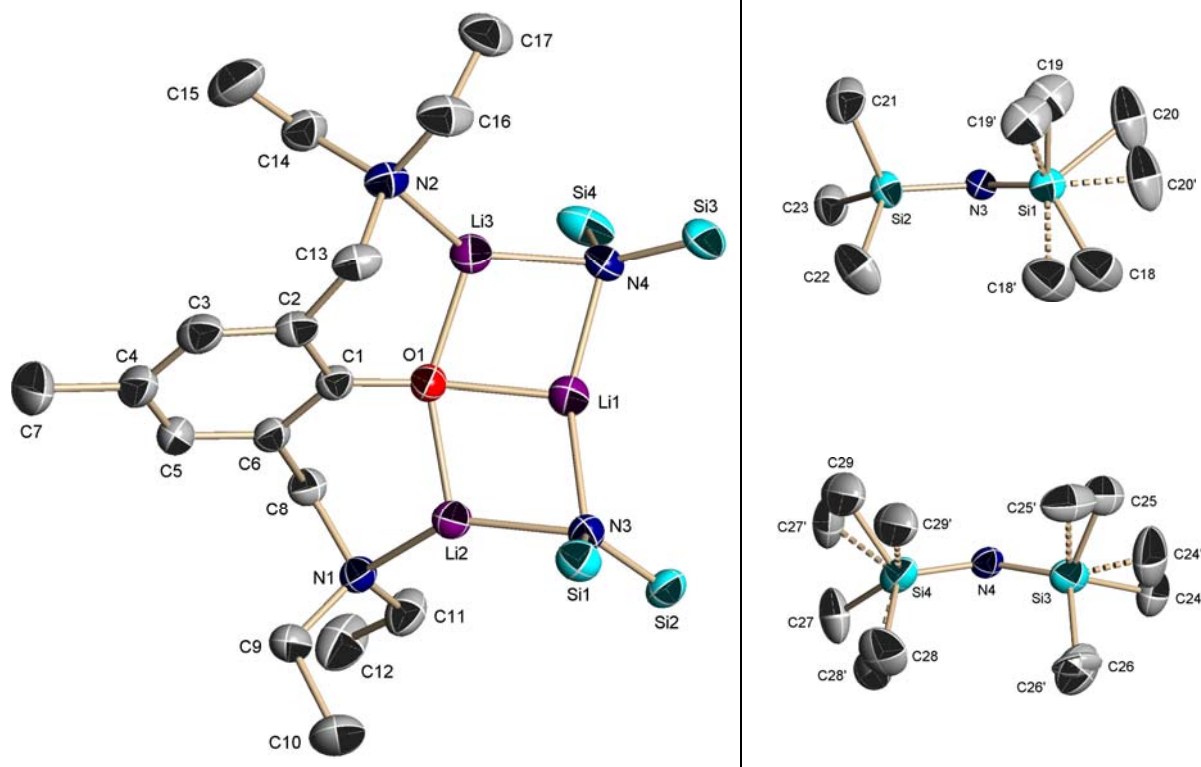
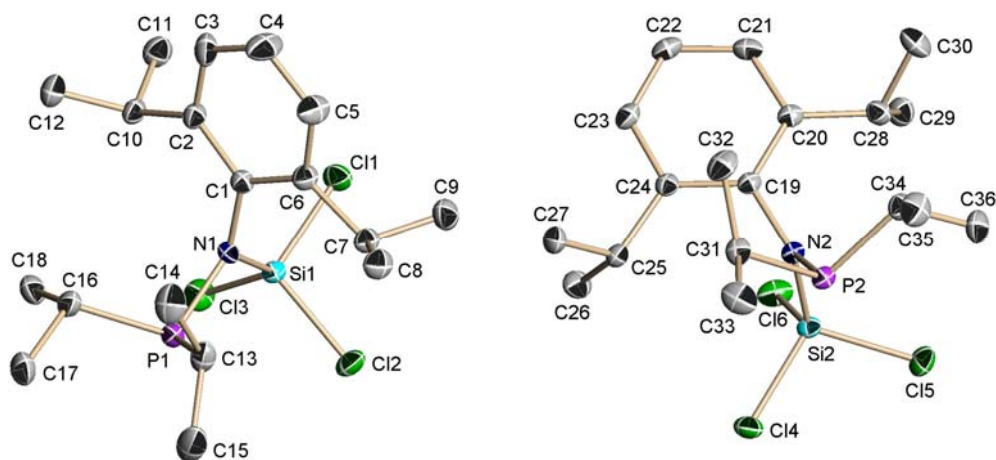


Abb. 9-31: Links: asymmetrische Einheit von [Me(C₆H₂)(μ₄-O)Li{CH₂NEt₂LiN(SiMe₃)₂}₂] (**S04**) ohne Darstellung der SiMe₃-Kohlenstoffatome; rechts: Fehlordnung der SiMe₃-Kohlenstoffatome, Besetzungsfaktoren: 0.24 (C18 - C20), 0.52 (C24 - C29).

Tab. 9-32: Kristallographische Daten für [Me(C₆H₂)(μ₄-O)Li{CH₂NEt₂LiN(SiMe₃)₂}₂] (**S04**).

Strukturcode	BiNNO	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.023
Servicepartner	N. Bijan	μ / mm^{-1}	0.172
CCDC-Nummer	–	$F(000)$	2720
Summenformel	C ₂₉ H ₆₅ Li ₃ N ₄ OSi ₄	θ -Bereich / °	2.09 / 27.12
Molmasse / g·mol ⁻¹	619.03	Reflexe gesamt/unabhängig	65956 / 8707
Kristallgröße / mm	0.5 x 0.4 x 0.2	Daten/Restraints/Parameter	8707 / 0 / 457
Kristallsystem	orthorhombisch	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0428
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	$wR2$ (alle Daten)	0.1173
<i>a</i> / pm	1982.61(10)	$g1 / g2$	0.0566 / 2.9273
<i>b</i> / pm	1953.22(10)	GoF	1.052
<i>c</i> / pm	2074.99(11)	Differenzelektronendichte:	
<i>V</i> / nm ³	8.0353(7)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.294 / -0.330
<i>Z</i>	8	max. / min. Transmission	0.99 / 0.85
Messtemperatur / K	173(2)		

9.4.5 [DippN(SiCl₃)PⁱPr₂] (S05)Abb. 9-32: Asymmetrische Einheit von [DippN(SiCl₃)PⁱPr₂] (S05).Tab. 9-33: Kristallographische Daten für [DippN(SiCl₃)PⁱPr₂] (S05).

Strukturcode	AJ6	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.258
Servicepartner	A. Jana	μ / mm^{-1}	0.533
CCDC-Nummer	–	$F(000)$	3616
Summenformel	C ₁₈ H ₃₁ Cl ₃ NPSi	θ -Bereich / °	1.75 / 26.37
Molmasse / g·mol ⁻¹	426.85	Reflexe gesamt/unabhängig	47748 / 9210
Kristallgröße / mm	0.45 x 0.40 x 0.35	Daten/Restraints/Parameter	9210 / 0 / 449
Kristallsystem	orthorhombisch	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0339
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	$wR2$ (alle Daten)	0.1158
<i>a</i> / pm	1853.0(2)	$g1 / g2$	0.0650 / 1.7874
<i>b</i> / pm	1631.68(19)	GoF	1.193
<i>c</i> / pm	2980.9(3)	Differenzelektronendichte:	
<i>V</i> / nm ³	9.0128(18)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.634 / -0.498
<i>Z</i>	16	max. / min. Transmission	0.99 / 0.82
Messtemperatur / K	100(2)		

9.4.6 [Tripp₂PNH₂] (S06)

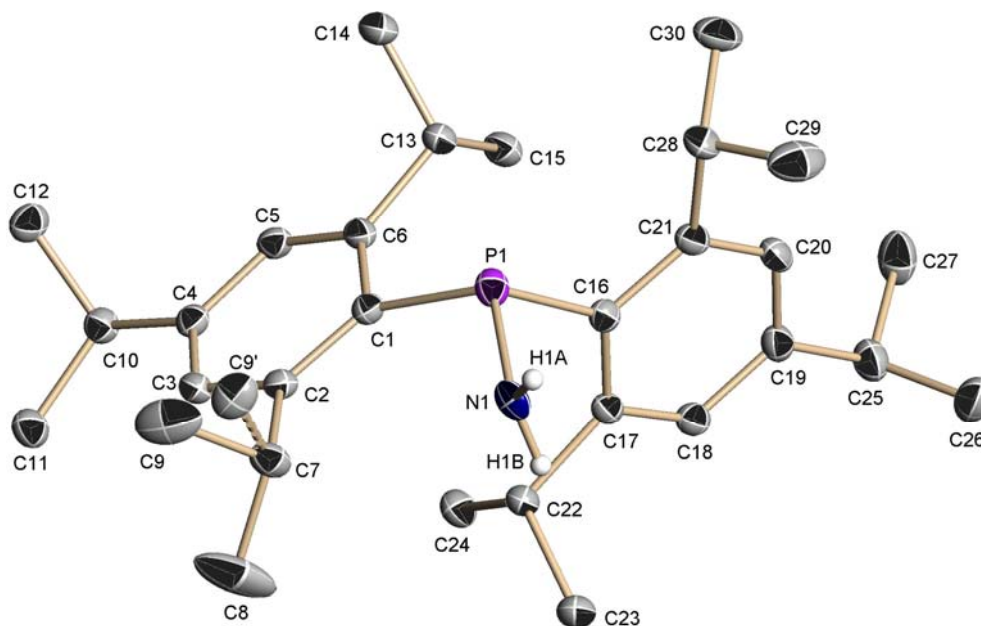
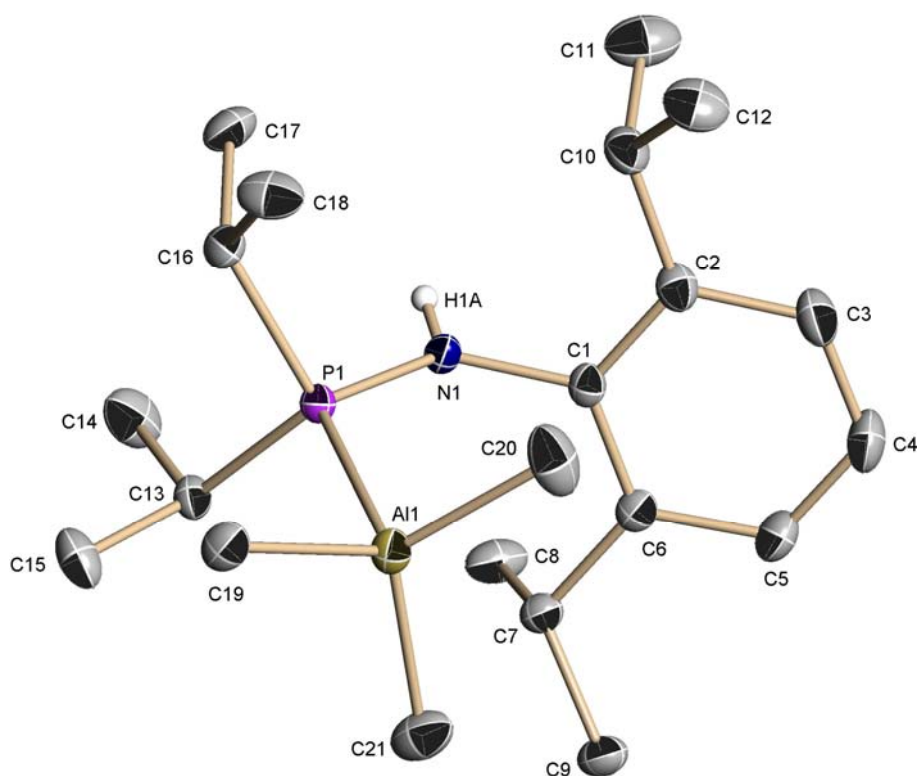


Abb. 9-33: Asymmetrische Einheit von [Tripp₂PNH₂] (S06).

Die Verbindung weist eine über zwei Positionen fehlgeordnete Methylgruppe auf (C9 / C9'). Unter Verwendung von Abstands-restraints (SADI) konnte eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden (Besetzungsfaktoren: 0.60 / 0.40).

Tab. 9-34: Kristallographische Daten für [Tripp₂PNH₂] (S06).

Strukturcode	AJ9	Z	2
Servicepartner	A. Jana	Messtemperatur / K	100(2)
CCDC-Nummer	679028	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.067
Summenformel	C ₃₀ H ₄₈ NP	μ / mm^{-1}	0.114
Molmasse / g·mol ⁻¹	453.66	F(000)	500
Kristallgröße / mm	0.5 x 0.45 x 0.4	θ -Bereich / °	1.48 to 26.07
Kristallsystem	triklin	Reflexe gesamt/unabhängig	28805 / 5572
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Daten/Restraints/Parameter	5572 / 4 / 318
a / pm	963.1(3)	R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0466
b / pm	1077.9(3)	wR2 (alle Daten)	0.1281
c / pm	1448.4(5)	g1 / g2	0.0618 / 1.1681
$\alpha / ^\circ$	106.199(3)	GoF	1.025
$\beta / ^\circ$	95.848(4)	Differenzelektronendichte:	
$\gamma / ^\circ$	98.495(3)	max. / min. / ($10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.593 / -0.476
V / nm ³	1.4119(8)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.84

9.4.7 [DippN(H)ⁱPr₂P–AlMe₃] (S07)Abb. 9-34: Asymmetrische Einheit von [DippN(H)ⁱPr₂P–AlMe₃] (S07).Tab. 9-35: Kristallographische Daten für [DippN(H)ⁱPr₂P–AlMe₃] (S07).

Strukturcode	AJ15	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	A. Jana	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.055
CCDC-Nummer	–	μ / mm^{-1}	0.161
Summenformel	C ₂₁ H ₄₁ AlNP	$F(000)$	808
Molmasse / g·mol ⁻¹	365.50	θ -Bereich / °	2.47 - 27.96
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.2 x 0.1	Reflexe gesamt/unabhängig	53652 / 5500
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	5500 / 0 / 231
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0321
<i>a</i> / pm	1735.3(2)	$wR2$ (alle Daten)	00877
<i>b</i> / pm	891.23(13)	$g1 / g2$	0.0410 / 0.8991
<i>c</i> / pm	1568.6(2)	GoF	1.061
β / °	108.438(2)	Differenzelektronendichte:	
<i>V</i> / nm ³	2.3013(6)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.421 / -0.201
<i>Z</i>	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.80

9.4.8 [^tBu₂PNSiCl₂]₂ (S08)

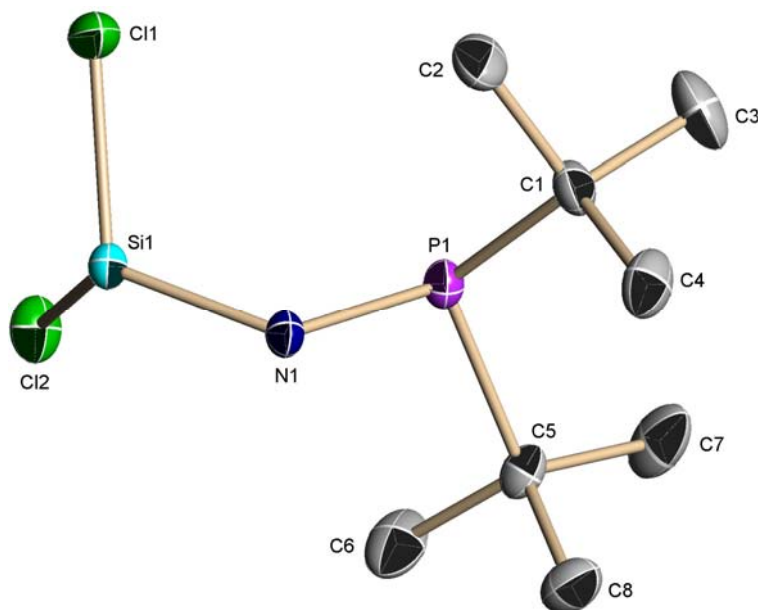
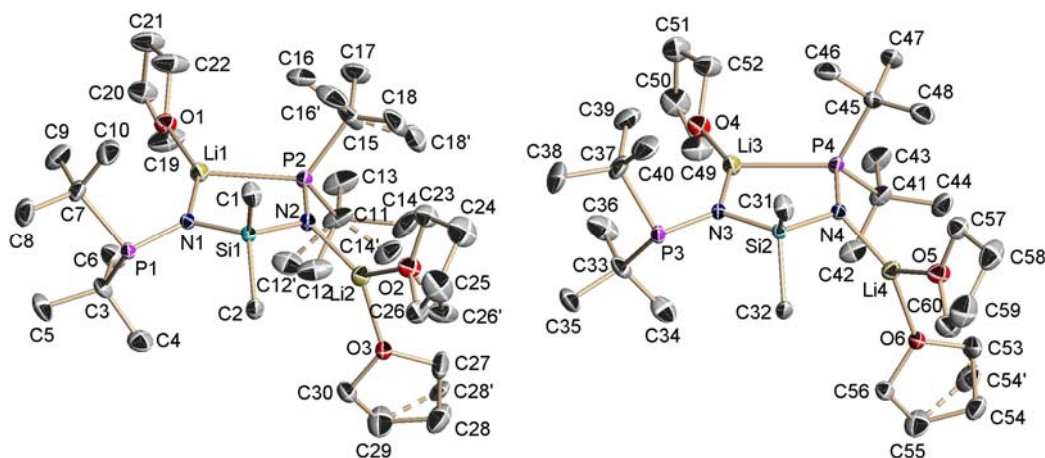


Abb. 9-35: Asymmetrische Einheit von [^tBu₂PNSiCl₂]₂ (S08).

Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül des Dimers, die zweite Hälfte wird durch Anwendung eines Inversionszentrums erzeugt.

Tab. 9-36: Kristallographische Daten für [^tBu₂PNSiCl₂]₂ (S08).

Strukturcode	AJ7	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	A. Jana	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.353
CCDC-Nummer	–	μ / mm^{-1}	0.694
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ Cl ₄ N ₂ P ₂ Si ₂	<i>F</i> (000)	544
Molmasse / g·mol ⁻¹	516.39	θ -Bereich / °	3.00 - 27.84
Kristallgröße / mm	0.35 x 0.20 x 0.15	Reflexe gesamt/unabhängig	7032 / 2809
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	2809 / 0 / 124
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0330
<i>a</i> / pm	867.74(10)	<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0880
<i>b</i> / pm	1218.38(14)	<i>g</i> 1 / <i>g</i> 2	0.0473 / 0.6106
<i>c</i> / pm	1274.11(14)	GoF	1.045
β / °	109.7470(10)	Differenzelektronendichte:	
<i>V</i> / nm ³	1.2678(2)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.841 / -0.281
<i>Z</i>	2	max. / min. Transmission	0.99 / 0.80

9.4.9 [$(^t\text{Bu}_2\text{P})_2\text{N}_2\text{Li}_2(\text{thf})_3\text{SiMe}_2$] (S09)Abb. 9-36: Asymmetrische Einheit von [$(^t\text{Bu}_2\text{P})_2\text{N}_2\text{Li}_2(\text{thf})_3\text{SiMe}_2$] (S09).

Unter Verwendung eines Schwingungs-restraints (ISOR) konnte eine anisotrope Verfeinerung sämtlicher Atome durchgeführt werden. Die Besetzungsfaktoren verfeinerten wie folgt:

C12, C14	C12', C14'	C16, C18	C16', C18'	C25, C26	C25', C26'	C27-C29	C27'-C29'	C53-C55	C53'-C55'
0.44	0.56	0.40	0.60	0.80	0.20	0.85	0.15	0.75	0.25

Tab. 9-37: Kristallographische Daten für [$(^t\text{Bu}_2\text{P})_2\text{N}_2\text{Li}_2(\text{thf})_3\text{SiMe}_2$] (S09).

Strukturcode	AJ4	Z	4
Servicepartner	A. Jana	Messtemperatur / K	100(2)
CCDC-Nummer	679029	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.076
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}$	μ / mm^{-1}	0.177
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	606.76	$F(000)$	1336
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.32 x 0.3	θ -Bereich / °	1.66 / 27.92
Kristallsystem	triklin	Reflexe gesamt/unabhängig	59281 / 16997
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Daten/Restraints/Parameter	16997 / 6 / 818
a / pm	1175.83(6)	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0426
b / pm	1800.55(9)	wR2 (alle Daten)	0.1197
c / pm	1932.88(10)	$g1 / g2$	0.0603 / 1.6032
$\alpha / ^\circ$	87.7880(10)	GoF	1.058
$\beta / ^\circ$	72.9230(10)	Differenzelektronendichte:	
$\gamma / ^\circ$	73.4670(10)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.716 / -0.374
V / nm^3	3.7455(3)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.94

9.4.10 [MeSi{NLi(OEt₂)P^tBu₂}₃] (S10)

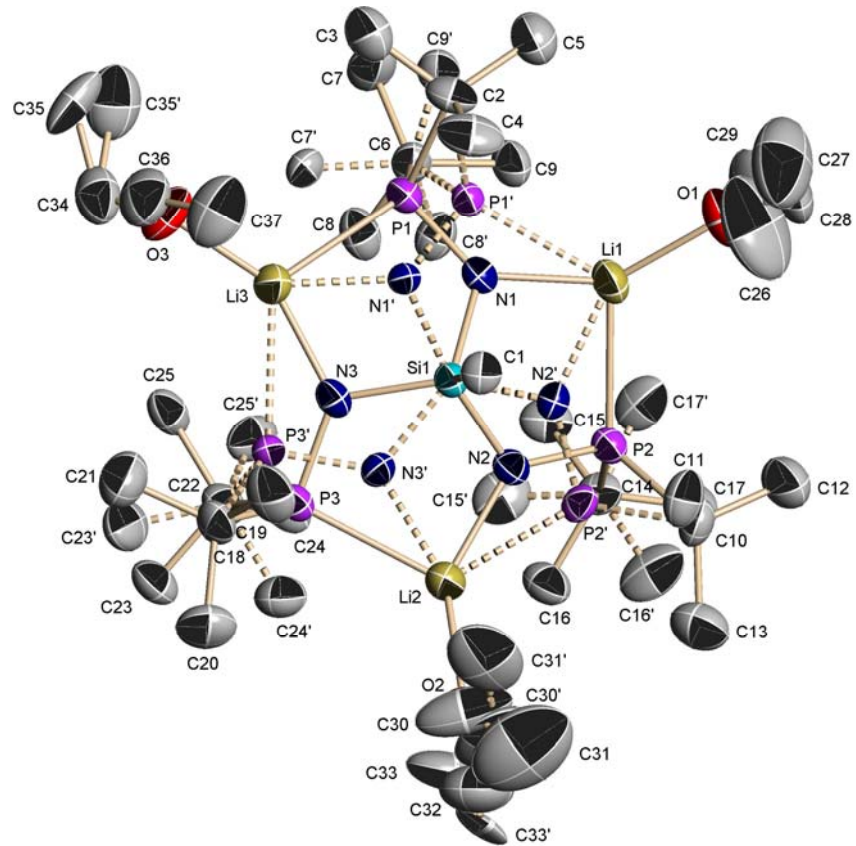


Abb. 9-37: Asymmetrische Einheit von [MeSi{NLi(OEt₂)P^tBu₂}₃] (S10).

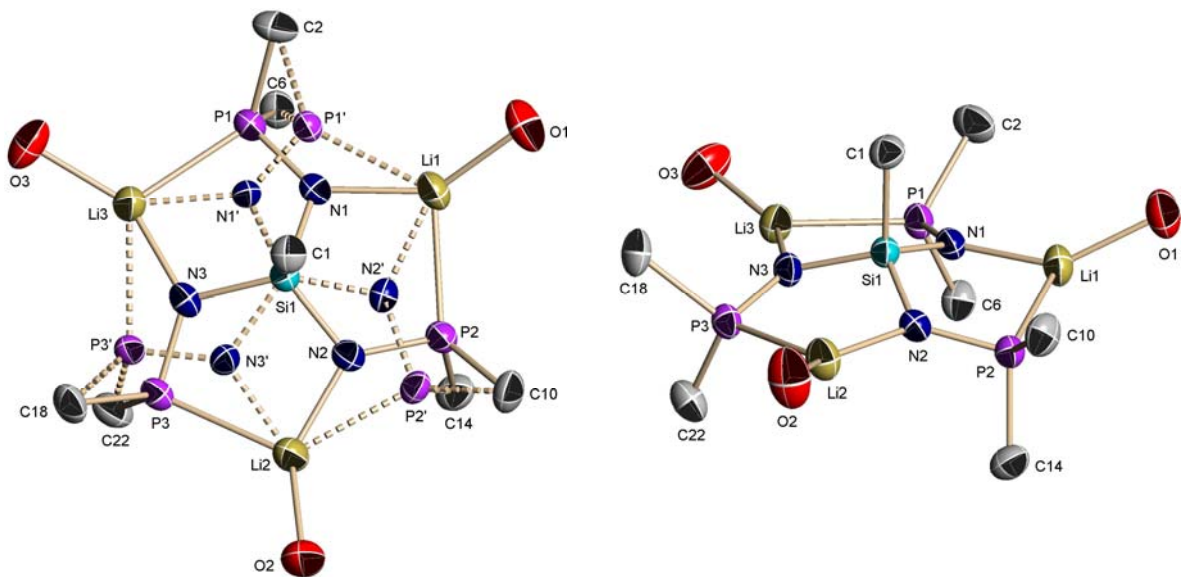


Abb. 9-38: Molekülstruktur von [MeSi{NLi(thf)P^tBu₂}₃] (S10),
CH₃(^tBu)- und OEt₂-Kohlenstoffatome nicht dargestellt;
rechts ist außerdem nur jeweils eine Position der fehlgeordneten Atome dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Der Flack-Parameter^[184,185] verfeinerte zu 0.0072 mit einer Standardabweichung von 0.0972, die absolute Struktur ist somit korrekt bestimmt. Die Stickstoff- und Phosphoratome der $\text{Si}(\text{N}-\text{P})_3$ -Einheit sind jeweils auf zwei Positionen fehlgeordnet, die Besetzungsfaktoren verfeinerten zu 0.57 (N1, N2, N3, P1, P2, P3) und 0.43 (N1', N2', N3', P1', P2', P3'). Des Weiteren weist die Verbindung fehlgeordnete Methyl- und OEt_2 -Gruppen auf. Mit Hilfe von Abstands- (SADI) und Schwingungs-restraints (SIMU, DELU) konnte eine anisotrope Verfeinerung sämtlicher Atome durchgeführt werden, die Besetzungsfaktoren verfeinerten wie folgt:

C7-C9, C15-C17, C23-C25	C7'-C9', C15'-C17', C23'-C25'	C30, C31	C30', C31'	C33	C33'	C34, C35	C34', C35'
0.57	0.43	0.39	0.61	0.81	0.19	0.45	0.55

Tab. 9-38: Kristallographische Daten für $[\text{MeSi}\{\text{N}(\text{Li}(\text{OEt}_2)\text{P}^t\text{Bu}_2)_3\}]$ (**S10**).

Strukturcode	Jana1-AJ3	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	A. Jana	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.038
CCDC-Nummer	668449	μ / mm^{-1}	0.179
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{87}\text{Li}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3\text{Si}$	$F(000)$	1688
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	763.92	θ -Bereich / °	1.43 - 26.02
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.2 x 0.2	Reflexe gesamt/unabhängig	46209 / 9632
Kristallsystem	orthorhombisch	Daten/Restraints/Parameter	9632 / 44 / 662
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0492
a / pm	1113.71(7)	wR2 (alle Daten)	0.1573
b / pm	1700.11(10)	g1 / g2	0.1150 / 0.3242
c / pm	2582.04(16)	GoF	1.088
Flack x	0.0072(972)	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	4.8889(5)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.503 / -0.607
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.92

9.4.11 $[\text{Ph}_2\text{P}\{\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}_2]^+[\text{Bi}_2\text{Cl}_8(\text{thf})_2]^-$ (S11)

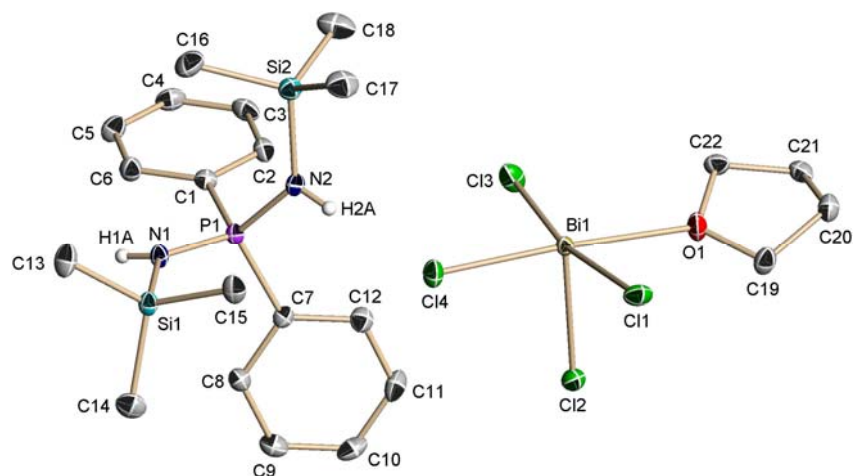
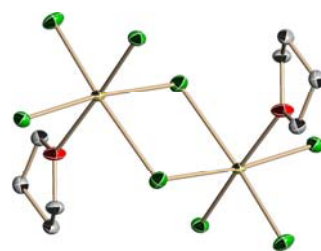


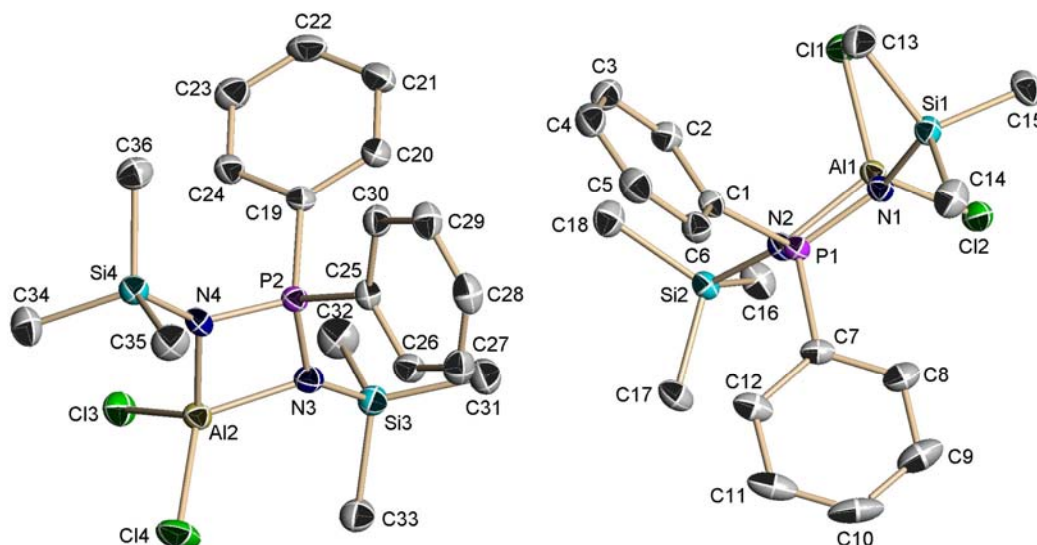
Abb. 9-39: Asymmetrische Einheit von $[\text{Ph}_2\text{P}\{\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}_2]^+[\text{Bi}_2\text{Cl}_8(\text{thf})_2]^-$ (S11).

Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Phosphonium-Kation die Hälfte des bismuthaltigen Gegenions. Der Rest des Anions wird durch Anwendung eines Inversionszentrums erzeugt (rechts).



Tab. 9-39: Kristallographische Daten für $[\text{Ph}_2\text{P}\{\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3\}_2]^+[\text{Bi}_2\text{Cl}_8(\text{thf})_2]^-$ (S11).

Strukturcode	BN02	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	N. Bijan	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.664
CCDC-Nummer	–	μ / mm^{-1}	6.117
Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{BiCl}_4\text{N}_2\text{OPSi}_2$	$F(000)$	1544
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	784.47	θ -Bereich / °	2.32 - 27.89
Kristallgröße / mm	0.15 x 0.10 x 0.10	Reflexe gesamt/unabhängig	33581 / 7250
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	7250 / 0 / 306
Raumgruppe	$P2_1/n$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0187
a / pm	1020.48(5)	wR2 (alle Daten)	0.0382
b / pm	1748.49(9)	g1 / g2	0.0163 / 1.6415
c / pm	1761.40(9)	GoF	1.024
$\beta / ^\circ$	94.8160(10)	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	3.1318(3)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.547 / -0.417
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.81

9.4.12 [Ph₂P(μ-NSiMe₃)₂AlCl₂] (S12)Abb. 9-40: Asymmetrische Einheit von [Ph₂P(μ-NSiMe₃)₂AlCl₂] (S12).Tab. 9-40: Kristallographische Daten für [Ph₂P(μ-NSiMe₃)₂AlCl₂] (S12).

Strukturcode	BN05	Z	4
Servicepartner	N. Bijan	Messtemperatur / K	100(2)
CCDC-Nummer	681331	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.248
Summenformel	C ₁₈ H ₂₈ AlCl ₂ N ₂ PSi ₂	μ / mm^{-1}	0.473
Molmasse / g·mol ⁻¹	457.45	F(000)	960
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.2 x 0.15	θ -Bereich / °	2.68 - 26.36
Kristallsystem	triklin	Reflexe gesamt/unabhängig	53683 / 9866
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Daten/Restraints/Parameter	9866 / 0 / 481
a / pm	984.45(7)	R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0341
b / pm	1012.46(7)	wR2 (alle Daten)	0.0771
c / pm	2809.0(2)	g1 / g2	0.0252 / 2.0663
$\alpha / ^\circ$	81.2820(10)	GoF	1.057
$\beta / ^\circ$	89.0870(10)	Differenzelektronendichte:	
$\gamma / ^\circ$	61.8080(10)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.660 / -0.326
V / nm ³	2.4342(3)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.90

9.4.13 $[\text{Ph}_2\text{P}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\text{Al}(\text{Cl})\text{Me} \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8]$ (S13)

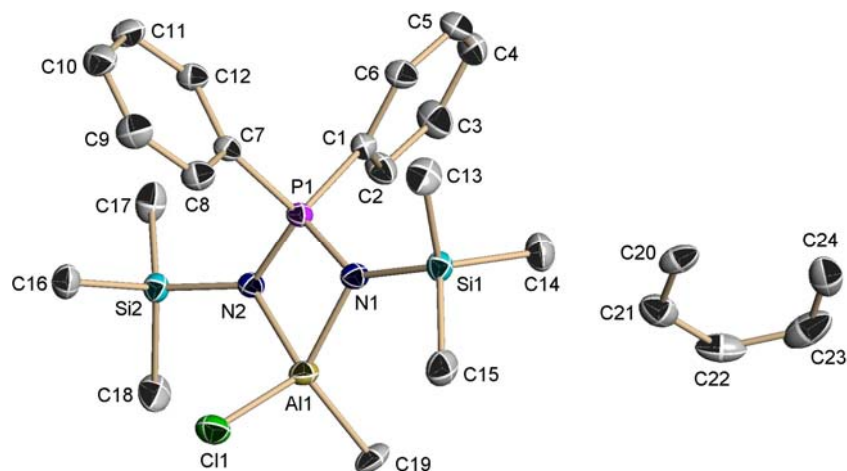
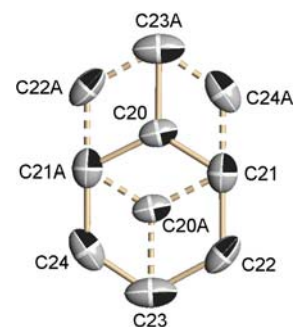


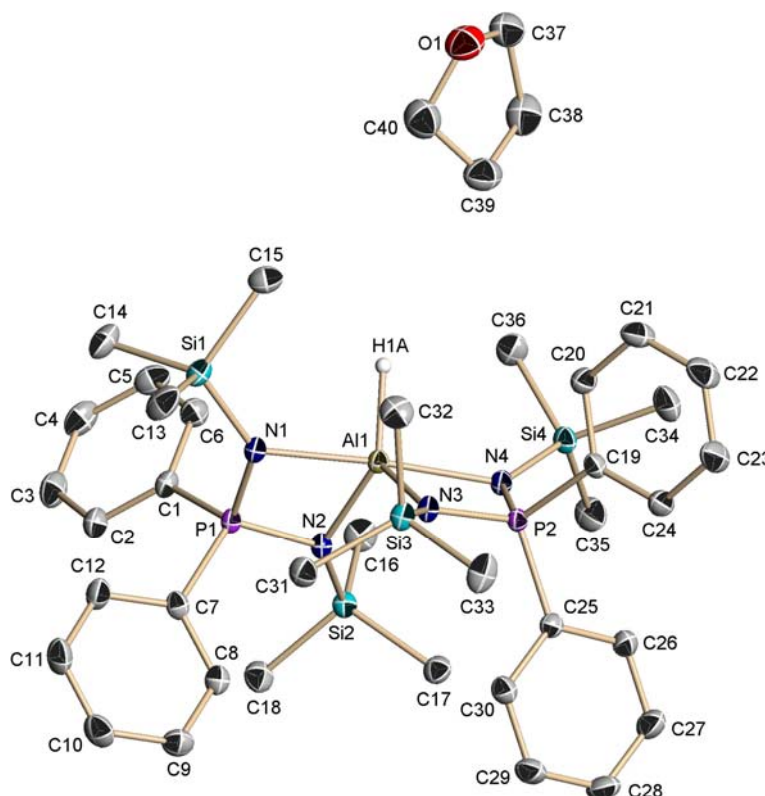
Abb. 9-41: Asymmetrische Einheit von $[\text{Ph}_2\text{P}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\text{Al}(\text{Cl})\text{Me} \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8]$ (S13).

Die asymmetrische Einheit enthält neben einem Molekül des Aluminiumkomplexes noch die Hälfte eines fehlgeordneten Toluolmoleküls. Es konnte eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden, indem die Besetzungsfaktoren von C20, C22 und C24 jeweils auf 0.5 gesetzt wurden (Abb. rechts: Toluolmolekül nach Anwendung des Inversionszentrums).



Tab. 9-41: Kristallographische Daten für $[\text{Ph}_2\text{P}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\text{Al}(\text{Cl})\text{Me} \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8]$ (S13).

Strukturcode	BN06	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	N. Bijan	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.171
CCDC-Nummer	681332	μ / mm^{-1}	0.329
Summenformel	$\text{C}_{22.50}\text{H}_{35}\text{AlClN}_2\text{PSi}_2$	$F(000)$	1028
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	483.11	θ -Bereich / °	1.74 - 26.05
Kristallgröße / mm	0.15 x 0.15 x 0.1	Reflexe gesamt/unabhängig	52109 / 5405
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	5405 / 0 / 288
Raumgruppe	$P2_1/c$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0298
a / pm	1086.67(10)	wR2 (alle Daten)	0.0818
b / pm	1080.34(10)	g1 / g2	0.0417 / 1.4381
c / pm	2391.5(2)	GoF	1.068
$\beta / ^\circ$	102.5070(10)	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	2.7409(4)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.409 / -0.364
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.90

9.4.14 $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\}_2\text{AlH} \cdot \text{THF}] (\text{S14})$ 9-42: Asymmetrische Einheit von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\}_2\text{AlH} \cdot \text{THF}] (\text{S14})$.Tab. 9-42: Kristallographische Daten für $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\}_2\text{AlH} \cdot \text{THF}] (\text{S14})$.

Strukturcode	BN07	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	N. Bijan	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.161
CCDC-Nummer	681333	μ / mm^{-1}	0.248
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{65}\text{AlN}_4\text{OP}_2\text{Si}_4$	$F(000)$	1760
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	819.24	θ -Bereich / °	1.50 - 26.74
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.25 x 0.2	Reflexe gesamt/unabhängig	41456 / 9929
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	9929 / 0 / 484
Raumgruppe	$P2_1/n$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0318
a / pm	1276.03(12)	wR2 (alle Daten)	0.0842
b / pm	1902.26(18)	$g1 / g2$	0.0400 / 2.1930
c / pm	1941.2(2)	GoF	1.047
$\beta / ^\circ$	96.103(2)	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	4.6853(8)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.441 / -0.254
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.89

9.4.15 [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeBr] (S15)

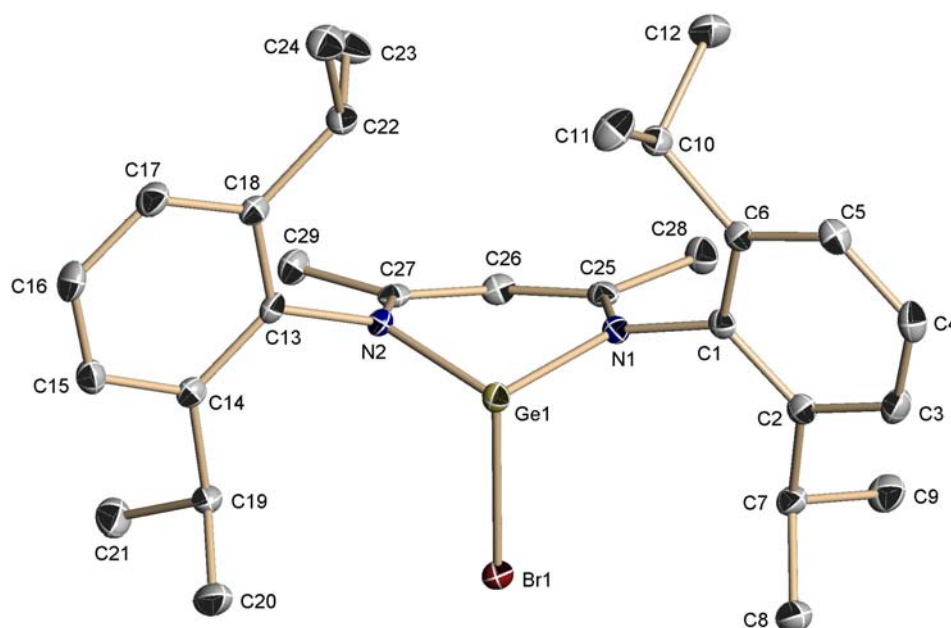
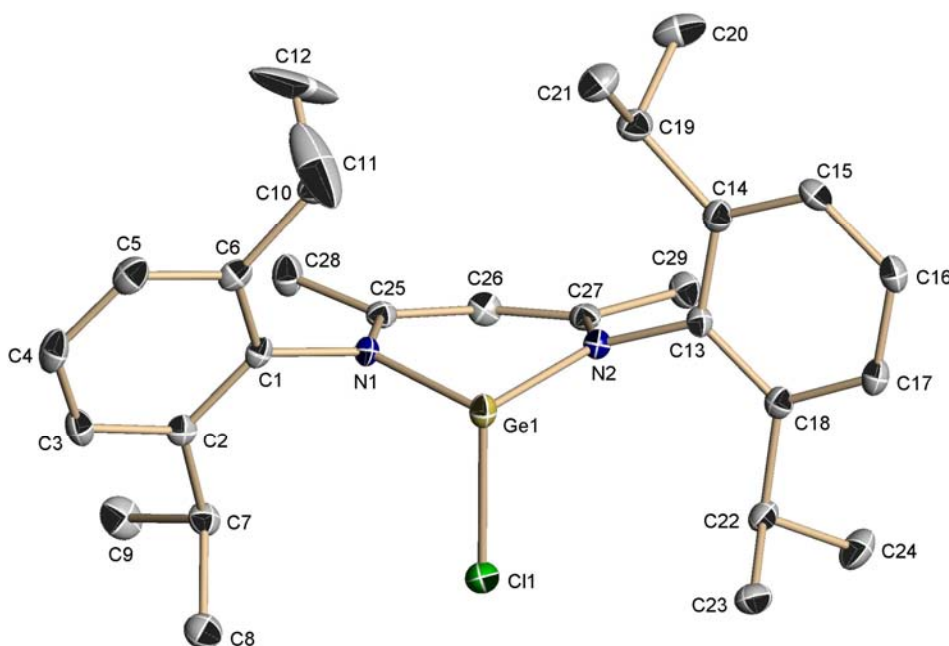


Abb. 9-43: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeBr] (S15).

Tab. 9-43: Kristallographische Daten für [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeBr] (S15).

Strukturcode	AJ17	Z	2
Servicepartner	A. Jana	Messtemperatur / K	100(2)
CCDC-Nummer	–	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.388
Summenformel	C ₂₉ H ₄₁ BrGeN ₂	μ / mm^{-1}	2.606
Molmasse / g·mol ⁻¹	570.14	F(000)	592
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.3 x 0.1	θ -Bereich / °	1.76 - 26.37
Kristallsystem	triklin	Reflexe gesamt/unabhängig	32510 / 5574
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Daten/Restraints/Parameter	5574 / 0 / 308
a / pm	1026.07(7)	R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0213
b / pm	1221.77(9)	wR2 (alle Daten)	0.0557
c / pm	1223.14(9)	g1 / g2	0.0251 / 1.2861
$\alpha / ^\circ$	88.5760(10)	GoF	1.046
$\beta / ^\circ$	69.8670(10)	Differenzelektronendichte:	
$\gamma / ^\circ$	72.0860(10)	max. / min. / ($10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$)	0.424 / -0.287
V / nm ³	1.36422(17)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.83

9.4.16 [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeCl] (S16)Abb. 9-44: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeCl] (S16).Tab. 9-44: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeCl] (S16).

Strukturcode	AJ22	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	A. Jana	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.250
CCDC-Nummer	–	μ / mm^{-1}	1.211
Summenformel	C ₂₉ H ₄₁ ClGeN ₂	$F(000)$	1112
Molmasse / g·mol ⁻¹	525.68	θ -Bereich / °	2.00 - 28.02
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.2 x 0.15	Reflexe gesamt/unabhängig	12002 / 6087
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	6087 / 0 / 308
Raumgruppe	$P2_1/c$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0436
a / pm	1712.5(6)	wR2 (alle Daten)	0.1176
b / pm	1314.8(5)	g1 / g2	0.0554 / 0.0000
c / pm	1311.4(4)	GoF	1.062
β / °	108.950(5)	Differenzelektronendichte:	
V / nm ³	2.7927(17)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.617 / -0.439
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.52

9.4.17 [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Ge(S)SH · C₇H₈] (S17)

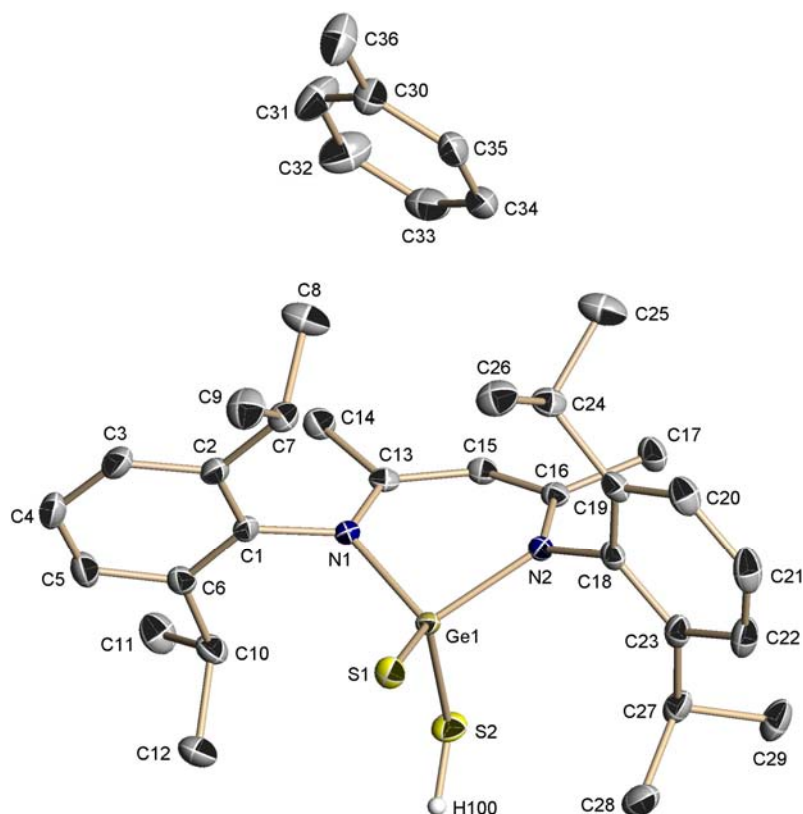
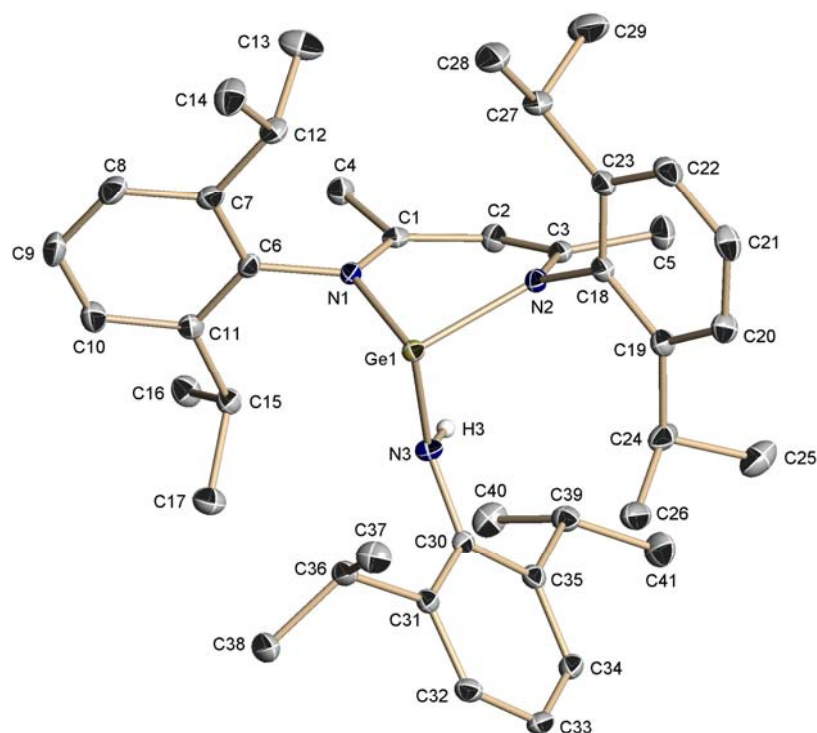


Abb. 9-45: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Ge(S)SH · C₇H₈] (S17).

Tab. 9-45: Kristallographische Daten für [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Ge(S)SH · C₇H₈] (S17).

Strukturcode	AJ12	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	A. Jana	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.242
CCDC-Nummer	667925	μ / mm^{-1}	1.031
Summenformel	C ₃₆ H ₅₀ GeN ₂ S ₂	$F(000)$	1376
Molmasse / g · mol ⁻¹	647.49	θ -Bereich / °	1.75 - 27.90
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.2 x 0.1	Reflexe gesamt/unabhängig	65843 / 8257
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	8257 / 0 / 377
Raumgruppe	$P2_1/n$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0238
a / pm	1274.26(10)	wR2 (alle Daten)	0.0642
b / pm	1565.50(12)	$g1 / g2$	0.0290 / 2.1773
c / pm	1809.31(14)	GoF	1.056
$\beta / ^\circ$	106.3350(10)	Differenzelektronendichte:	
V / nm ³	3.4636(5)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e · pm ⁻³)	0.520 / -0.519
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.89

9.4.18 [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeN(H)Dipp] (S18)Abb. 9-46: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeN(H)Dipp] (S18).Tab. 9-46: Kristallographische Daten für [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂GeN(H)Dipp] (S18).

Strukturcode	AJ25	Z	2
Servicepartner	A. Jana	Messtemperatur / K	100(2)
CCDC-Nummer	–	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.203
Summenformel	C ₄₁ H ₅₉ GeN ₃	μ / mm^{-1}	0.864
Molmasse / g·mol ⁻¹	666.50	F(000)	716
Kristallgröße / mm	0.25 x 0.2 x 0.05	θ -Bereich / °	1.86 - 27.17
Kristallsystem	triklin	Reflexe gesamt/unabhängig	25667 / 8108
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Daten/Restraints/Parameter	8108 / 0 / 423
a / pm	906.01(10)	R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0276
b / pm	1132.19(13)	wR2 (alle Daten)	0.0676
c / pm	1897.4(2)	g1 / g2	0.0314 / 0.9274
$\alpha / ^\circ$	100.494(2)	GoF	1.057
$\beta / ^\circ$	101.773(2)	Differenzelektronendichte:	
$\gamma / ^\circ$	98.346(2)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	0.477 / -0.297
V / nm ³	1.8396(4)	max. / min. Transmission	0.75 / 0.67

9.4.19 [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂SnBr] (S19)

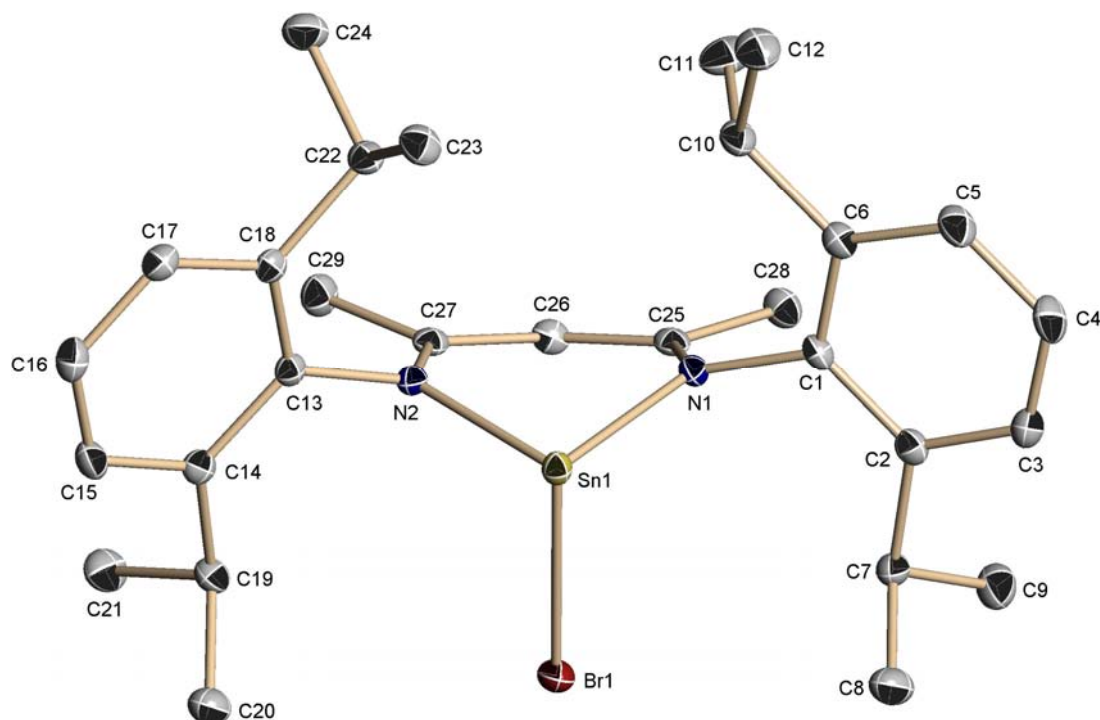


Abb. 9-47: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂SnBr] (S19).

Tab. 9-47: Kristallographische Daten für [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂SnBr] (S19).

Strukturcode	AJ14	Z	2
Servicepartner	A. Jana	Messtemperatur / K	100(2)
CCDC-Nummer	–	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.479
Summenformel	C ₂₉ H ₄₁ BrN ₂ Sn	μ / mm^{-1}	2.387
Molmasse / g·mol ⁻¹	616.24	F(000)	628
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.3 x 0.2	θ -Bereich / °	1.74 - 26.37
Kristallsystem	triklin	Reflexe gesamt/unabhängig	16293 / 5617
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Daten/Restraints/Parameter	5617 / 0 / 308
a / pm	1034.47(8)	R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0170
b / pm	1206.01(9)	wR2 (alle Daten)	0.0405
c / pm	1236.28(9)	g1 / g2	0.0165 / 1.0565
α / °	89.9690(10)	GoF	1.036
β / °	72.4870(10)	Differenzelektronendichte:	
γ / °	71.0940(10)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.363 / -0.286
V / nm ³	1.38346(18)	max. / min. Transmission	0.99 / 0.74

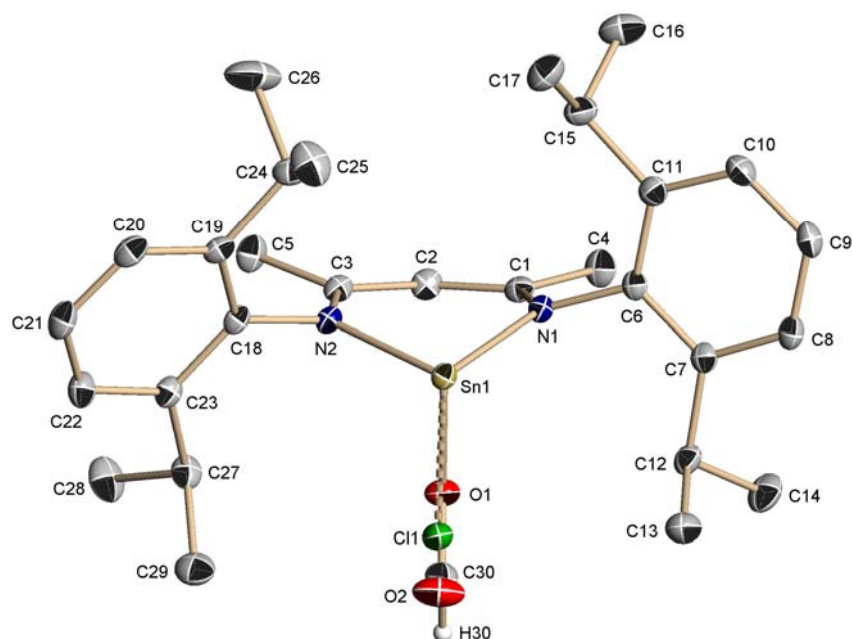
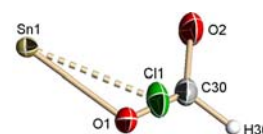
9.4.20 [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂SnOC(H)O] (S20)

Abb. 9-48: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂SnOC(H)O] (S20).

Die Molekülstruktur weist eine Fehlordnung der OC(H)O-Gruppe und einem Chloratom auf, die Besetzungsfaktoren verfeinerten zu 0.75 (OCHO) und 0.25 (Cl).



Tab. 9-48: Kristallographische Daten für [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂SnOC(H)O] (S20).

Strukturcode	AJ23	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	A. Jana	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.332
CCDC-Nummer	–	μ / mm^{-1}	0.935
Summenformel	C _{29.75} H _{41.75} Cl _{0.25} N ₂ O _{1.50} Sn	$F(000)$	1199
Molmasse / g·mol ⁻¹	578.95	θ -Bereich / °	1.99 - 27.90
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.25 x 0.15	Reflexe gesamt/unabhängig	49424 / 6851
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restraints/Parameter	6851 / 0 / 338
Raumgruppe	$P2_1/c$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0183
a / pm	1706.90(15)	wR2 (alle Daten)	0.0465
b / pm	1308.81(11)	$g1 / g2$	0.0190 / 2.0550
c / pm	1341.68(12)	GoF	1.066
β / °	105.9190(10)	Differenzelektronendichte:	
V / nm ³	2.8824(4)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.639 / -0.417
Z	4	max. / min. Transmission	0.75 / 0.68

9.4.21 [CH $\{\mu$ -C(Me)N(Dipp)}₂Zr(thf)(OPh)Cl₂] (S21)

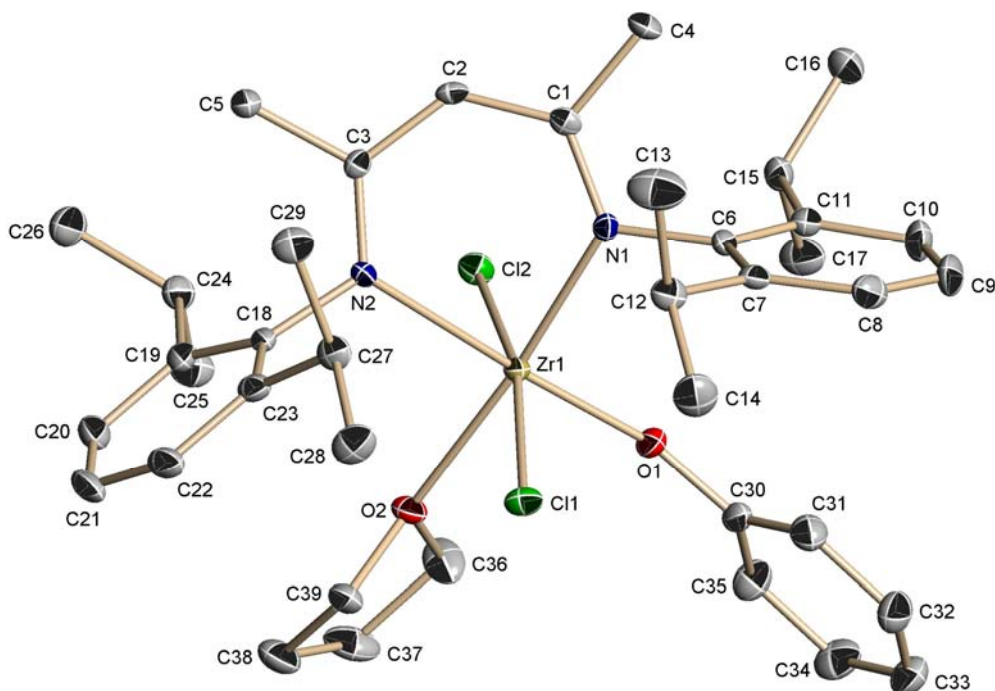
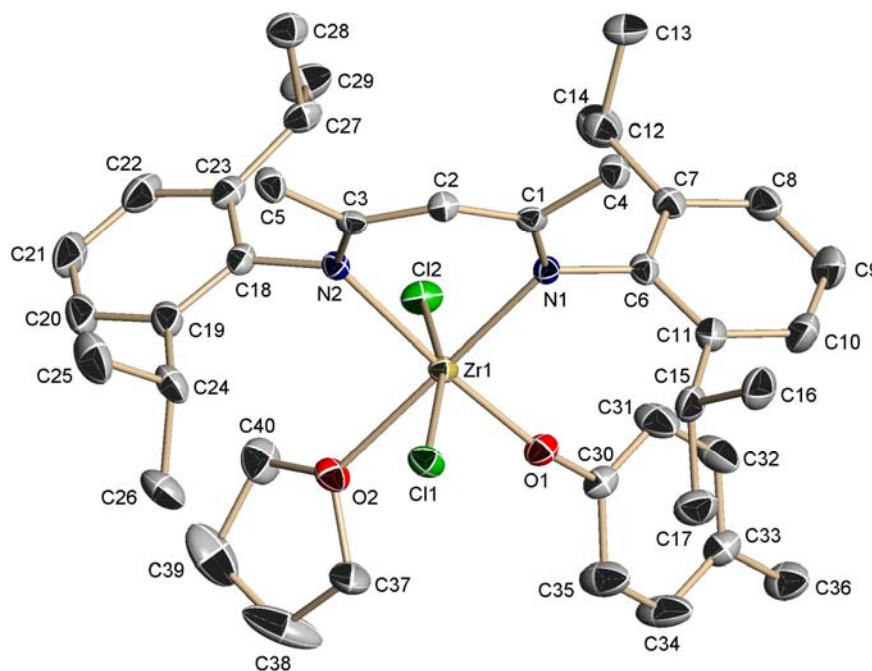


Abb. 9-49: Asymmetrische Einheit von [CH $\{\mu$ -C(Me)N(Dipp)}₂Zr(thf)(OPh)Cl₂] (S21).

Tab. 9-49: Kristallographische Daten für [CH $\{\mu$ -C(Me)N(Dipp)}₂Zr(thf)(OPh)Cl₂] (S21).

Strukturcode	BN09	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.335
Servicepartner	N. Bijan	μ / mm^{-1}	0.476
CCDC-Nummer	–	$F(000)$	3136
Summenformel	C ₃₉ H ₅₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ Zr	θ -Bereich / °	1.81 - 26.46
Molmasse / g·mol ⁻¹	744.96	Reflexe gesamt/unabhängig	86686 / 7584
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.2 x 0.15	Daten/Restriants/Parameter	7584 / 0 / 425
Kristallsystem	orthorhombisch	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0353
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	$wR2$ (alle Daten)	0.0905
a / pm	1915.7(0)	$g1 / g2$	0.0422 / 3.0684
b / pm	1915.7(5)	GoF	1.076
c / pm	2020.2(5)	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	7.41(1)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.418 / -0.727
Z	8	max. / min. Transmission	0.99 / 0.66
Messtemperatur / K	100(2)		

9.4.22 [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Zr(thf)(*Op*-Tol)Cl₂] (S22)Abb. 9-50: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Zr(thf)(*Op*-Tol)Cl₂] (S22).Tab. 9-50: Kristallographische Daten für [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Zr(thf)(*Op*-Tol)Cl₂] (S22).

Strukturcode	BZ2	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.284
Servicepartner	N. Bijan	μ / mm^{-1}	0.451
CCDC-Nummer	–	$F(000)$	3200
Summenformel	C ₄₀ H ₅₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ Zr	θ -Bereich / °	2.09 - 26.37
Molmasse / g·mol ⁻¹	758.99	Reflexe gesamt/unabhängig	43581 / 8017
Kristallgröße / mm	0.20 x 0.20 x 0.20	Daten/Restraints/Parameter	8017 / 0 / 435
Kristallsystem	orthorhombisch	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0343
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	$wR2$ (alle Daten)	0.0830
a / pm	1885.14(19)	$g1 / g2$	0.0345 / 4.5450
b / pm	1950.3(2)	GoF	1.062
c / pm	2136.0(2)	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	7.8533(14)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.434 / -0.329
Z	8	max. / min. Transmission	0.99 / 0.75
Messtemperatur / K	100(2)		

9.4.23 [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Ti(OPh)Cl₂] (S23)

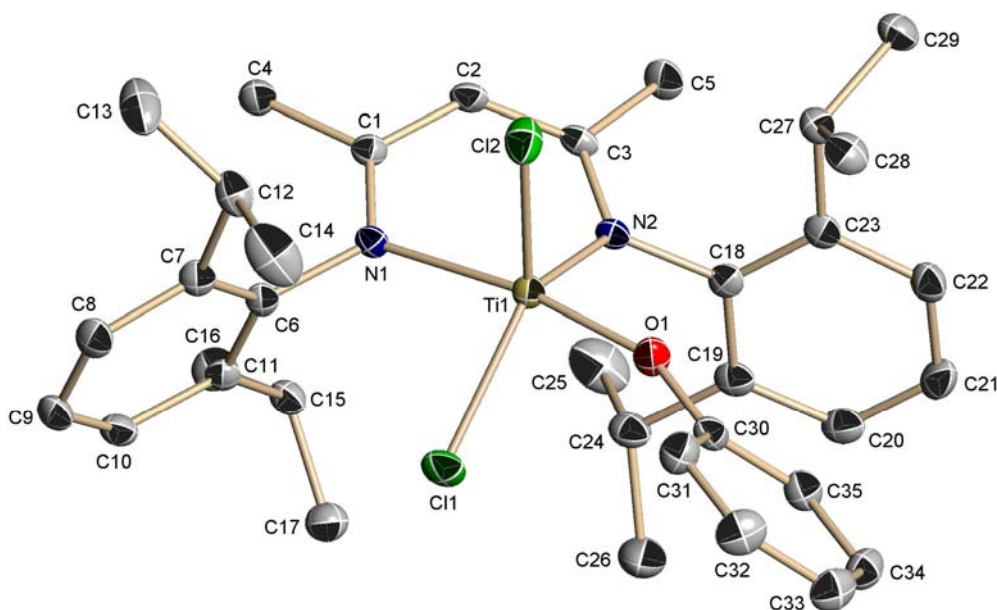


Abb. 9-51: Asymmetrische Einheit von [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Ti(OPh)Cl₂] (S23).

Tab. 9-51: Kristallographische Daten für [CH{ μ -C(Me)N(Dipp)}₂Ti(OPh)Cl₂] (S23).

Strukturcode	BT1	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	N. Bijan	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.239
CCDC-Nummer	–	μ / mm^{-1}	0.441
Summenformel	C ₃₅ H ₄₆ Cl ₂ N ₂ OTi	$F(000)$	1336
Molmasse / g·mol ⁻¹	629.54	θ -Bereich / °	2.09 - 26.37
Kristallgröße / mm	0.2 x 0.15 x 0.1	Reflexe gesamt/unabhängig	50157 / 6904
Kristallsystem	monoklin	Daten/Restriants/Parameter	6904 / 0 / 380
Raumgruppe	$P2_1/n$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0388
a / pm	1214.46(15)	wR2 (alle Daten)	0.1032
b / pm	2210.7(3)	g1 / g2	0.0511 / 2.2225
c / pm	1389.35(17)	GoF	1.086
β / °	115.188(2)	Differenzelektronendichte:	
V / nm ³	3.3754(7)	max. / min. / (10 ⁻⁶ e·pm ⁻³)	0.628 / -0.527
Z	4	max. / min. Transmission	0.99 / 0.59

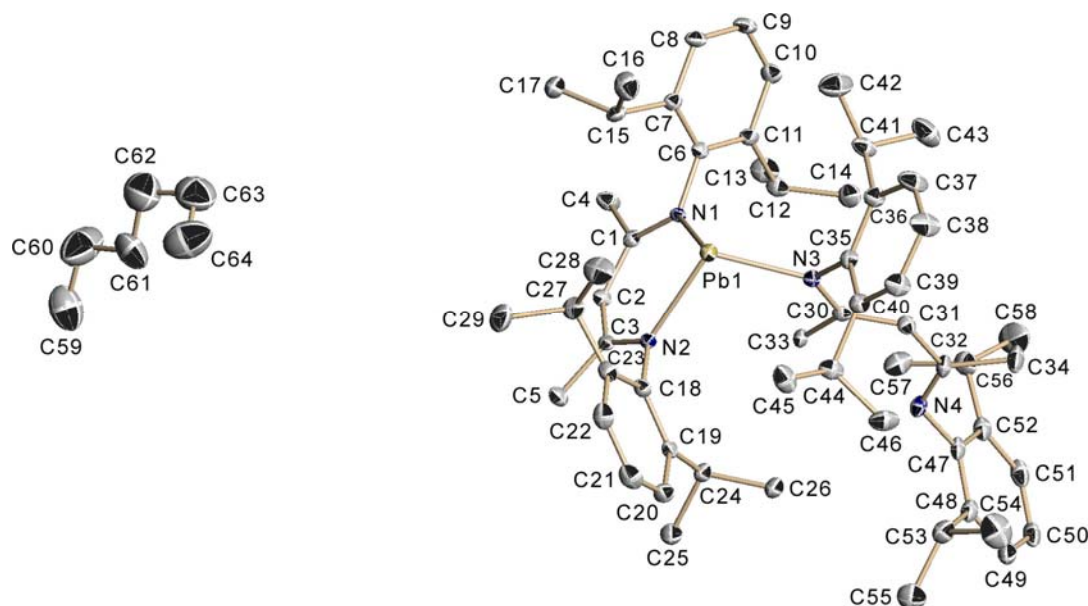
9.4.24 $[(\text{CH}\{\mu\text{-C}(\text{Me})\text{N}(\text{Dipp})\})_2\text{Pb} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}]$ (S24)

Abb. 9-52: Asymmetrische Einheit von $[(\text{CH}\{\mu\text{-C}(\text{Me})\text{N}(\text{Dipp})\})_2\text{Pb} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}]$ (S24).

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Der Flack-Parameter^[184,185] verfeinerte zu -0.0100 mit einer Standardabweichung von 0.0032, die absolute Struktur wurde somit korrekt bestimmt.

Tab. 9-52: Kristallographische Daten für $[(\text{CH}\{\mu\text{-C}(\text{Me})\text{N}(\text{Dipp})\})_2\text{Pb} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}]$ (S24).

Strukturcode	AJ24	Messtemperatur / K	100(2)
Servicepartner	A. Jana	$\rho_{\text{calc}} / \text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.240
CCDC-Nummer	–	μ / mm^{-1}	2.829
Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{Pb}$	$F(000)$	2360
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1128.64	θ -Bereich / °	1.49 - 27.51
Kristallgröße / mm	0.3 x 0.25 x 0.2	Reflexe gesamt/unabhängig	79870 / 13862
Kristallsystem	orthorhombisch	Daten/Restraints/Parameter	13862 / 0 / 644
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0240
a / pm	1561.45(13)	wR2 (alle Daten)	0.0618
b / pm	1711.34(14)	g1 / g2	0.0347 / 5.3645
c / pm	2263.20(19)	GoF	1.086
Flack x	-0.0100(32)	Differenzelektronendichte:	
V / nm^3	6.0477(9)	max. / min. / ($10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$)	1.918 / -0.635
Z	4	max. / min. Transmission	0.75 / 0.66

10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Binelli, *Alchimia Nova, das ist die güldene Kunst*, Frankfurt a. M., **1603**, S. 3 ff.
- [2] J. C. Elsholz, *De Phosphoris quatuor observatio*, Berlin, **1676**.
- [3] E. Aubertin, L. Boblique, *Bull. Soc. Chim. Paris* **1868**, 2, 335.
- [4] R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Systemnummer 16: Phosphor; Teil A*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., **1965**.
- [5] F. Krafft, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 660.
- [6] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, S. 743 ff.
- [7] M. J. Dumas, *Ann. Chim. Phys.* **1832**, 50, 182.
- [8] J. Dumas, *Liebigs Ann. Chem.* **1833**, 5, 5.
- [9] A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.* **1837**, 66, 149.
- [10] C. Wiegand, *Angew. Chem.* **1948**, 60, 127.
- [11] A. Laurent, *Liebigs Ann. Chem.* **1840**, 34, 287.
- [12] J. Fritzsche, *Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 109, 247.
- [13] J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.* **1867**, 101, 333.
- [14] J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.* **1869**, 106, 274.
- [15] C. Linebarger, *Am. Chem. J.* **1892**, 14, 597.
- [16] T. Anderson, *Liebigs Ann. Chem.* **1862**, 122, 294.
- [17] H. Limpricht, *Liebigs Ann. Chem.* **1866**, 139, 303.
- [18] C. Graebe, C. Liebermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1871**, 160, 121.
- [19] R. Anschütz, F. Eltzbacher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, 623.
- [20] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1964**, S. 288 ff.
- [21] P. Garrigues, M. Lamotte, *Polycyclic Aromatic Compounds: Synthesis, Properties, Analytical Measurements, Occurrence and Biological Effects, Proceedings of the 13th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, Gordon and Breach, Bordeaux, Frankreich, **1991**.
- [22] D. O. Cowan, R. L. Drisko, *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum, New York, London, **1976**.
- [23] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2633.
- [24] B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1948**, 4, 420.
- [25] B. M. Mikhailov, N. F. Kucherova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1950**, 74, 501.

- [26] B. M. Mikhailov, N. F. Kucherova, *Zh. Obshch. Khim.* **1952**, 22, 792; *J. Gen. Chem. USSR* **1952**, 22, 855.
- [27] K. Akasaka, T. Suzuki, H. Ohruji, H. Meguro, *Anal. Lett.* **1987**, 20, 731.
- [28] L. Heuer, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1473.
- [29] J. Wesemann, P. G. Jones, D. Schomburg, L. Heuer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2187.
- [30] T. G. Meyer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 875.
- [31] A. Karacar, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Heteroat. Chem.* **1997**, 8, 539.
- [32] A. Karacar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omelanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2361.
- [33] A. Karacar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omelanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Heteroat. Chem.* **2001**, 12, 102.
- [34] A. Karacar, M. Freytag, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 68.
- [35] J. Omelanczuk, A. Karacar, M. Freytag, P. G. Jones, R. Bartsch, M. Mikolajczyk, R. Schmutzler, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 583.
- [36] F. Yang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* **1999**, 18, 4222.
- [37] F. Yang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4805.
- [38] J. H. K. Yip, J. Prabhavathy, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2159.
- [39] K. Zhang, J. Prabhavathy, J. H. K. Yip, L. L. Koh, G. K. Tan, J. J. Vittal, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8452.
- [40] J.-L. Chen, L.-Y. Zhang, L.-X. Shi, H.-Y. Ye, Z.-N. Chen, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 859.
- [41] R. Lin, J. H. K. Yip, K. Zhang, L. L. Koh, K.-Y. Wong, K. P. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15852.
- [42] R. Lin, J. H. K. Yip, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4423.
- [43] J. Hu, R. Lin, J. H. K. Yip, K.-Y. Wong, D.-L. Ma, J. J. Vittal, *Organometallics* **2007**, 26, 6533.
- [44] M. W. Haenel, D. Jakubik, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 333.
- [45] M. W. Haenel, S. Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk, C. Krüger, *Synlett* **1998**, 301.
- [46] M. W. Haenel, S. Oevers, K. Angermund, W. C. Kaska, H.-J. Fan, M. B. Hall, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3596.
- [47] M. Yamashita, K. Watanabe, Y. Yamamoto, K.-y. Akiba, *Chem. Lett.* **2001**, 30, 1104.
- [48] P. Kilian, A. M. Z. Slawin, *Dalton Trans.* **2007**, 3289.
- [49] N. Solin, J. Kjellgren, K. J. Szabó, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7026.

- [50] K. A. Petrov, S. V. Agafonov, V. P. Pokatun, V. M. Chizov, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 299.
- [51] J. Keller, C. Schlierf, C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Synthesis* **2006**, 354.
- [52] R. H. Altiparmakian, R. S. W. Braithwaite, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1818.
- [53] T. C. Tempesti, A. B. Pierini, M. T. Baumgartner, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6508.
- [54] S. Mirsadeghi, G. K. B. Prasad, N. Whittaker, D. R. Thakker, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3091.
- [55] F. Lang, D. Zewge, I. N. Houpis, R. P. Volante, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3251.
- [56] J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215.
- [57] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046.
- [58] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
- [59] D. Chakraborti, L. Colis, R. Schneider, A. K. Basu, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2861.
- [60] A. Sanyal, Q. Yuan, J. K. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2475.
- [61] W. Cui, R. N. Loepky, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2953.
- [62] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
- [63] Q. Shen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10028.
- [64] R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- [65] M. Hissler, P. W. Dyer, R. Reau, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 127.
- [66] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
- [67] B. M. Krasovickij, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [68] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**.
- [69] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, New York, **1990**.
- [70] A. W. Czarnik, *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, ACS Symp. Ser. 538, Am. Chem. Soc., Washington (DC), **1992**.
- [71] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.
- [72] B. Witulski, M. Weber, U. Bergsträsser, J.-P. Desvergne, D. M. Bassani, H. Bouas-Laurent, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1467.
- [73] M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *J. Fluoresc.* **2000**, *10*, 71.
- [74] L. Zang, R. Liu, M. W. Holman, K. T. Nguyen, D. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10640.
- [75] S. Alves, F. Pina, M. T. Albelda, E. García-España, C. Soriano, S. V. Luis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 405.
- [76] T. Gunnlaugsson, J. P. Leonard, *Chem. Commun.* **2005**, 3114.
- [77] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2556.

- [78] M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. v. Koten, *Nature* **2000**, 406, 970.
- [79] J. F. Callan, A. P. de Silva, D. C. Magri, *Tetrahedron* **2005**, 61, 8551.
- [80] R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake in *Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) Sensors in Top. in Curr. Chem.: Photoinduced Electron Transfer V*, 168 (Hrsg.: J. Mattay), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, **1993**, S. 224 ff.
- [81] Y. Ooyama, T. Nakamura, K. Yoshida, *New J. Chem.* **2005**, 29, 447.
- [82] M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, 6, 130.
- [83] K. Yoshida, Y. Ooyama, H. Miyazaki, K. Watanabe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 700.
- [84] Y. Ooyama, S. Yoshikawa, S. Watanabe, K. Yoshida, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 3406.
- [85] Y. Ooyama, T. Okamoto, T. Yamaguchi, T. Suzuki, A. Hayashi, K. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7827.
- [86] H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 478.
- [87] E. Horiguchi, S. Matsumoto, K. Funabiki, M. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1167.
- [88] Y. Mizobe, I. Hiromichi, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Hasegawa, N. Tohnai, *Chem. Commun.* **2006**, 2126.
- [89] G. Zhang, G. Yang, S. Wang, Q. Chen, J.-S. Ma, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3630.
- [90] Y. Mizobe, N. Tohnai, M. Miyata, Y. Hasegawa, *Chem. Commun.* **2005**, 1839.
- [91] B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14410.
- [92] K. Yoshida, Y. Ooyama, S. Tanikawa, K. Watanabe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 708.
- [93] J. L. Scott, T. Yamada, K. Tanaka, *New J. Chem.* **2004**, 28, 447.
- [94] J. L. Scott, T. Yamada, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 1697.
- [95] G.-q. Zhang, G.-q. Yang, L.-y. Yang, Q.-q. Chen, J.-S. Ma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1919.
- [96] Y. Ooyama, K. Yoshida, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1204.
- [97] S. Das, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5257.
- [98] Y. Mizobe, M. Miyata, I. Hisaki, Y. Hasegawa, N. Tohnai, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4295.
- [99] E. Cariati, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Commun.* **1998**, 1623.
- [100] E. Cariati, X. Bu, P. C. Ford, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3385.
- [101] W. Lu, M. C. W. Chan, N. Zhu, C.-M. Che, Z. He, K.-Y. Wong, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6155.
- [102] C. E. Buss, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1031.
- [103] J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1179.

- [104] M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329.
- [105] E. J. Fernández, J. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2022.
- [106] C. A. Daws, C. L. Exstrom, J. R. Sowa Jr., K. R. Mann, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 363.
- [107] S. M. Drew, D. E. Janzen, C. E. Buss, D. I. MacEwan, K. M. Dublin, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8414.
- [108] J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321.
- [109] A. W. Czarnik, *Nature* **1998**, *394*, 417.
- [110] J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864.
- [111] S. Content, W. C. Trogler, M. J. Sailor, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2205.
- [112] Z. Fei, N. Kocher, C. J. Mohrschladt, H. Ihmels, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 783.
- [113] G. Schwab, *Diplomarbeit*, Würzburg, **2004**.
- [114] G. Schwab, D. Stern, D. Leusser, D. Stalke, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 711.
- [115] A. Herrbach, A. Marinetti, O. Baudoin, D. Guénard, F. Guéritte, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4897.
- [116] T. J. Geldbach, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **2003**, *22*, 1443.
- [117] H. Lehmkuhl, K. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 389.
- [118] R. Mason, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 547.
- [119] J. Trotter, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 862.
- [120] J. C. Bellows, E. D. Stevens, P. N. Prasad, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1978**, *34*, 3256.
- [121] R. H. Laitinen, V. Heikkinen, M. Haukka, A. M. P. Koskinen, J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 235.
- [122] T. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, T. M. Woodroffe, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 313.
- [123] R. F. De Ketelaere, G. P. Van der Kelen, Z. Eeckhaut, *Phosphorus Relat. Gr. V Elem.* **1974**, *5*, 43.
- [124] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43*, 1233.
- [125] D. van Allen, D. Venkataraman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4590.
- [126] J. Heinicke, R. Kadyrov, M. K. Kindermann, M. Kloss, A. Fischer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1061.
- [127] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1978**, *34*, 3785.
- [128] P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, *35*, 1261.

- [129] G. Schwab, D. Stern, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2008**, eingereicht.
- [130] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, New York, **1995**.
- [131] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [132] M. Veith, S. Weidner, K. Kunze, D. Käfer, J. Hans, V. Huch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 297.
- [133] F. Baier, Z. Fei, H. Gornitzka, A. Murso, S. Neufeld, M. Pfeiffer, I. Rüdener, A. Steiner, T. Stey, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 111.
- [134] D. Atwood, D. Rutherford, *Chem. Commun.* **1996**, 1251.
- [135] D. Rutherford, D. A. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11535.
- [136] G. V. Gridunova, V. N. Petrov, Y. T. Struchkov, I. G. Il'ina, O. V. Mikhalev, *Crystallogr. Rep.* **1990**, *35*, 54.
- [137] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, *15*, 1337.
- [138] J. M. Duff, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2219.
- [139] S. A. Reiter, S. D. Nogai, K. Karaghiosoff, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15833.
- [140] T. Sasamori, A. Tsurusaki, N. Nagahora, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, Y. Watanabe, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1382.
- [141] R. H. Laitinen, H. Riihimäki, M. Haukka, S. Jääskeläinen, T. A. Pakkanen, J. Pursiainen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1253.
- [142] Y. Uchida, K. Onoue, N. Tada, F. Nagao, H. Kozawa, S. Oae, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 295.
- [143] P. L. Arnold, L. S. Natrajan, J. J. Hall, S. J. Bird, C. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 205.
- [144] K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 594.
- [145] N. Bertel, H. W. Roesky, F. T. Edelman, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 7.
- [146] U. Englich, S. Chadwick, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 283.
- [147] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7264.
- [148] C. J. Brown, M. Ehrenberg, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 1059.
- [149] A. Usman, H.-K. Fun, Y. Li, J.-H. Xu, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, o308.
- [150] S.-H. Chien, M.-F. Cheng, K.-C. Lau, W.-K. Li, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7509.
- [151] N. Nardello, J.-M. Aubry, P. Johnston, I. Bulduk, A. H. M. de Vries, P. L. Alsters, *Synlett* **2005**, *17*, 2667.
- [152] J.-M. Aubry, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5844.
- [153] H. Kotani, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15999.

- [154] E. Zadok, S. Rubinraut, F. Frolow, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2489.
- [155] M. J. Fuchter, B. M. Hoffman, A. G. M. Barrett, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 724.
- [156] D. G. Ho, R. Gao, J. Celaje, H.-Y. Chung, M. Selke, *Science* **2003**, *302*, 259.
- [157] G. Bartoli, M. Bosco, R. D. Pozzo, P. Sgarabotto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 929.
- [158] G. L. Squadrito, F. R. Fronczek, S. F. Watkins, D. F. Church, W. A. Pryor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4322.
- [159] N.-u.-d. Ahmad, R. J. Goddard, I. K. Hatton, J. A. K. Howard, N. J. Lewis, J. MacMillan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1859.
- [160] P. W. Dyer, J. Fawcett, M. J. Hanton, R. D. W. Kemmitt, R. Padda, N. Singh, *Dalton Trans.* **2003**, 104.
- [161] J. A. Casares, P. Espinet, R. Hernando, G. Iturbe, F. Villafane, D. D. Ellis, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 44.
- [162] J. A. Casares, S. Coco, P. Espinet, Y.-S. Lin, *Organometallics* **1995**, *14*, 3058.
- [163] J. A. Casares, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez, V. Santos, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 189.
- [164] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840.
- [165] W. Schlenk in *Die Methoden der Organischen Chemie* (Hrsg.: J. Houben), 2. Aufl., G. Thieme, Leipzig, **1924**, S. 720 ff.
- [166] T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 331.
- [167] P. G. Chantrell, C. A. Pearce, C. R. Toyer, R. Twaits, *J. Appl. Chem.* **1964**, *14*, 563.
- [168] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [169] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171.
- [170] H. Hope, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1988**, *44*, 22.
- [171] G. M. Sheldrick, SMART-NT V5.6, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.
- [172] Bruker APEX v2.1-0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2007**.
- [173] SAINT v7.34A in Bruker APEX v2.1-0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2005**.
- [174] G. M. Sheldrick, SAINT-NT in SAINTPLUS v6/6.0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.
- [175] W. Kabsch, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 916.
- [176] G. M. Sheldrick, SADABS 2.0 in SAINTPLUS v6/6.0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.
- [177] G. M. Sheldrick, SADABS 2004/1, Göttingen, **2004**.
- [178] G. M. Sheldrick, XPREP in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.
- [179] X-Area, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2002**.
- [180] G. M. Sheldrick, SHELXS in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.
- [181] G. M. Sheldrick, SHELXL in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.

-
- [182] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [183] XSHLL v4.02, Bruker AXS Inst. Inc., Madison (WI, USA), **2000**.
- [184] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1983**, *39*, 876.
- [185] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1985**, *41*, 500.
- [186] S. K. Mandal, P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, G. Schwab, D. Stalke, R. B. Oswald, V. Dolle, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10158.

PUBLIKATIONEN UND POSTERBEITRÄGE

- [1.] **Fluoreszenz von Wirt/Gast-Komplexen der (Di-)Phosphinylanthracene**
Gerald Schwab, *Diplomarbeit*, Würzburg **2004**.
- [2.] **9,10-Bis(diphenylthiophosphanyl)anthracene as a Solid-State Fluorescent Chemosensor**
Gerald Schwab, Dirk Leusser, Kathrin Meindl, Dietmar Stalke, *Poster auf dem IV European Charge Density Meeting in Brandenburg*, **2006**.
- [3.] **Experimental Charge Density and Theoretical Studies on Me₂Al(μ-Py)₂P – Evidence for P–C Single Bonding**
Kathrin C. Götz, Julian Henn, Dirk Leusser, Andreas Oechsner, Gerald Schwab, Bernd Engels, Dietmar Stalke, *Poster auf dem IV European Charge Density Meeting in Brandenburg*, **2006**.
- [4.] **Syntheses and Structures of 9-Bromo-10-diphenylphosphanylanthracene and its Oxidation Products**
Gerald Schwab, Daniel Stern, Dirk Leusser, Dietmar Stalke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2007**, 62b, 711.
- [5.] **Festkörperfluoreszenz von Phosphanylanthracenen**
Daniel Stern, Gerald Schwab, Dietmar Stalke, *Poster auf dem Jahresforum der GdCh in Ulm*, **2007**.
- [6.] **Synthese und Strukturen neuer picolinsubstituierter Phosphane**
Christian Kling, Holger Ott, Gerald Schwab, Dietmar Stalke, *Poster auf dem Jahresforum der GdCh in Ulm*, **2007**.
- [7.] **Oxygen-Bridged Hybrid Metallocene-Nonmetallocene Polymetallic Catalysts of Group 4 Metals for Bimodal Activity in Olefin Polymerization: Synthesis, Characterization, and Theoretical Investigation**
Swadhin K. Mandal, Prabhuodeyara M. Gurubasavaraj, Herbert W. Roesky, Gerald Schwab, Dietmar Stalke, Rainer B. Oswald, Volker Dolle, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10158.
- [8.] **Structural and Variable Temperature NMR Studies of 9-Diisopropylphosphanylanthracenes and 9,10-Bis(diisopropylphosphanyl)anthracenes and their Oxidation Products**
Gerald Schwab, Daniel Stern, Dietmar Stalke, *J. Org. Chem.* **2008**, im Druck.

- [9.] **Heteroaromatic Substituted Phosporanes with Enhanced Hemilabile Character**
Christian Kling, Holger Ott, Gerald Schwab, Dietmar Stalke, *Organometallics* **2008**, zur Publikation angenommen.
- [10.] **Functionalization of an Aminophosphine: Synthesis and X-ray Crystal Structure of Novel Dilithium and Trilithium Complexes Containing Silicon Caped Hetero-Nuclear SiN₂PLi Five-Membered Rings**
Anukul Jana, Gerald Schwab, Herbert W. Roesky, Dietmar Stalke, *Inorg. Chem.* **2008**, eingereicht.
- [11.] **A Germanium Analogue of a Dithiocarboxylic Acid**
Anukul Jana, Gerald Schwab, Herbert W. Roesky, Dietmar Stalke, *in Bearbeitung*.
- [12.] **Synthesis and Structural Characterization of Chloride, Hydride and Methylchloride Aluminium Complexes Based on Iminophosponamide Ligand**
Nekoueishahraki Bijan, Prabhuodeyara M. Gurubasavaraj, Herbert W. Roesky, Gerald Schwab, Dietmar Stalke, *in Bearbeitung*.

CURRICULUM VITAE

Persönliche Daten

Name: Gerald Harald Schwab
Geburtsdatum: 24.05.1979
Geburtsort: Würzburg
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

1985 - 1989 Arthur-Knorr-Grundschule in Altertheim
1989 - 1998 Deutschhaus-Gymnasium in Würzburg,
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1998 - 1999 Grundwehrdienst in Wildflecken und Veitshöchheim

Studium

1999 - 2004 Studium der Chemie (Diplom) an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
12/2003 - 09/2004 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Stalke am Institut für Anorganische Chemie zum Thema: "Fluoreszenz von Wirt/Gast-Komplexen der (Di-)Phosphinylanthracene"
10/2004 Abschluss des Studiums der Chemie als Dipl.-Chem. Univ.
10/2004 - 03/2005 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Stalke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg zum Thema "Die Strukturabhängigkeit der Festkörperfluoreszenz bei Phosphanylanthracenen"
seit 04/2005 Fortsetzung der Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Stalke an der Georg-August-Universität Göttingen
seit 04/2005 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen