
Entwicklung von Push-Push- und Push-Pull-Liganden und Anwendung in der Synthese

Inauguraldissertation zum Erreichen des Hochschulgrades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
eingereicht
im Fachbereich 2 Biologie / Chemie
der Universität Bremen

vorgelegt von
Felix Hendrik Kutter

2020

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. Jens Beckmann zwischen Mai 2014 und Oktober 2017 am Institut für Chemie und Biologie an der Universität Bremen angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann
2. Gutachterin: Prof. Dr. Anne Staubitz

Datum der Verteidigung: 02.09.2020

Zusammenfassung

Frustrierte Lewispaare (FLP) können zur Aktivierung einer Vielzahl kleiner Moleküle eingesetzt werden, die in Folgereaktionen auf geeignete Substrate übertragbar sind. Als erste Substanzklasse zur reversiblen Fixierung von Wasserstoff, in nicht metallischen System, wurden FLP erfolgreich in katalytischen Hydrierungen eingesetzt.

In der folgenden Arbeit werden intramolekulare FLP mit unterschiedlichen *peri*-Abständen dargestellt, basierend auf den *peri*-substituierten 9,9-Dimethylxanthen-, Dibenzofuran- und Biphenylen-Grundgerüsten. Als Lewisbasen werden substituierte Phosphine und Ether, als Lewissäuren bororganische Verbindungen und Silane beschrieben.

Im Rahmen der Arbeit wird eine invers homopolare Diwasserstoffbindung in dem 1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen-tetrakis(pentafluorphenyl)borat entdeckt. Der Einfluss des *peri*-Abstandes wird anhand des Dibenzofuranderivats der Verbindung besprochen.

Darüber hinaus wird der zweizählige Ligand 1,8-Bis(diphenylphosphin)biphenylen als Komplexbildner für die späten Übergangsmetalle vorgestellt.

Des Weiteren wird das 1-Diphenylphosphin-8-dimesitylborylbiphenylen als erstes FLP auf Grundlage dieses Gerüstmotivs diskutiert.

Daneben werden weitere unsymmetrisch *peri*-substituierte Biphenylene, sowie Versuche zur Darstellung von FLP durch Zinn-Bor- und Silizium-Bor-Austausch, beschrieben.

Abstract

Frustrated Lewis pairs (FLP) can be used to activate a large number of small molecules that can be transferred to suitable substrates in subsequent reactions. Such FLP were successfully used in catalytic hydrogenations as the first class of substances for the reversible fixation of hydrogen in non-metallic systems.

In the following work, intramolecular FLP with different *peri*-distances are shown, based on the *peri*-substituted 9,9-dimethylxanthene, dibenzofurane and biphenylene frameworks. Substituted phosphines and ethers are described as Lewis bases, organoboron compounds and silanes are described as Lewis acids.

An inverse homopolar dihydrogen bond in 1-diphenylphosphonium-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthene-tetrakis-(pentafluorophenyl)borate is discovered in the course of the work. The influence of the *peri*-distance is discussed using the dibenzofuran derivative

of the compound.

In addition, the bidentate ligand 1,8-bis(diphenylphosphine)biphenylene is presented as a complexing agent for late transition metals.

Furthermore, 1-diphenylphosphine-8-dimesitylborylbiphenylene is discussed as the first FLP based on this motif.

In addition, further asymmetrical *peri*-substituted biphenylenes as well as attempts to prepare FLP by tin-boron and silicon-boron exchange are described.

Danksagung

Die Danksagung ist aus Gründen des Datenschutzes in der elektronischen Version nicht enthalten.

Erklärung

Ich versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 161 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Felix Hendrik Kutter

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung1

1.1. Entwicklung der Begriffe Säure und Base	1
1.2. Moderne Entwicklungen in der FLP-Chemie	4
1.3. Die Gestaltung eines FLP	5
1.3.1. Mechanistische Betrachtung der katalytischen Hydrierung durch FLP	5
1.3.2. Kombinatorische Stärke	7
1.3.3. Lewissäuren	9
1.3.4. Lewisbasen	12
1.3.5. Sterischer Anspruch	14
1.3.6. Intramolekulare FLP	15

2. Zielsetzung17

3. Ergebnisse20

3.1. Dibenzofuran- und Xanthenderivate	20
3.2. Intramolecular P-H · · · H-Si Dihydrogen Bonding in the 5-Dimethylsilyl- 9,9-dimethylxanthen-4-yl-diphenylphosphonium Cation	26
3.2.1. Declaration on the contribution of the candidate to a multi- author article/manuscript which is included as a chapter in the submitted doctoral thesis	27
3.3. Synthese der Biphenylene	29
3.4. 1,8-Bis(diphenylphosphino)biphenylene. A new ligand for late transition metal complexes	31
3.4.1. Declaration on the contribution of the candidate to a multi- author article/manuscript which is included as a chapter in the submitted doctoral thesis	32

3.5. Unsymmetrisch substituierte Biphenylene 35

3.6. Frustrated Lewis Pair based on a *peri*-Substituted Biphenylene Scaffold .36

3.6.1. Declaration on the contribution of the candidate to a multi- author article/manuscript which is included as a chapter in the submitted doctoral thesis 37

3.7. Versuche zur Darstellung der Bis(pentafluorphenyl)borylbiphenylene . . 39

4. Zusammenfassung42

5. Experimentalteil46

5.1. Dibenzofurane 47

5.1.1. Darstellung von 1-Brom-8-diphenylphosphindibenzofuran 47

5.1.2. Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilyldibenzofuran 48

5.1.3. Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilyldibenzofuran .49

5.1.4. Darstellung von 1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilyldibenzo- furan-tetrakis(pentafluorphenyl)borat 51

5.1.5. Darstellung von 1-Diisopropylphosphoboran-8-dimethylsilyldibenzo- furan 52

5.1.6. Darstellung von 1-Bis(pentafluorphenyl)phosphin-8-dimethylsilyl- dibenzofuran 53

5.1.7. Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilyldibenzofuran54

5.1.8. Darstellung von 1,8-Bis(trimethylsilyl)dibenzofuran 55

5.2. Xanthene 57

5.2.1. Darstellung von 1-Brom-8-diphenylphosphin-9,9-dimethylxanthen57

5.2.2. Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen . . 58

5.2.3. Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethyl- xanthen 59

5.2.4. Darstellung von 1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilyl-9,9-dimethyl- xanthen-tetrakis(pentafluorphenyl)borat 61

5.2.5. Darstellung von 1-Dimesitylphosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethyl- xanthen 62

5.2.6. Darstellung von 1-Bis(pentafluorphenyl)phosphin-8-dimethylsilyl- 9,9-dimethylxanthen 63

Inhaltsverzeichnis

5.2.7.	Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen64
5.2.8.	Darstellung von Kalium-1-diphenylphosphin-8-trifluorborat-9,9--dimethylxanthen65
5.2.9.	Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-boronsäure-9,9-dimethylxanthen66
5.3.	Biphenylene67
5.3.1.	Darstellung von 2,2',6-Tribrom-6'-methoxy-1,1'-biphenyl67
5.3.2.	Darstellung von 2,2',6-Tribrom-6'-trimethylsilyl-1,1'-biphenyl68
5.3.3.	Darstellung von 1,8-Dibrombiphenylen69
5.3.4.	Darstellung von 1-Brom-8-diphenylphosphinbiphenylen70
5.3.5.	Darstellung von 1-Brom-8-trimethylsilylbiphenylen71
5.3.6.	Darstellung von 1-Brom-8-Dimesitylphosphinbiphenylen72
5.3.7.	Darstellung von 1-Brom-8-methoxybiphenylen73
5.3.8.	Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphin)biphenylen74
5.3.9.	Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-dimesitylborylbiphenylen75
5.3.10.	Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen76
5.3.11.	Darstellung von 1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilylbiphenylen-tetrakis(pentafluorphenyl)borat77
5.3.12.	Darstellung von 1-Dimesitylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen78
5.3.13.	Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilylbiphenylen79
5.3.14.	Darstellung von 1-Methoxy-8-dimesitylborylbiphenylen80
5.3.15.	Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-methoxybiphenylen81
5.3.16.	Darstellung von 1-Trimethylsilyl-8-methoxybiphenylen82
5.3.17.	Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-methoxybiphenylen83
5.3.18.	Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-trimethylstannylbiphenylen84
5.3.19.	Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-chlordimethylstannylbiphenylen85
5.3.20.	Darstellung von 1,8-Dibrom-3,6-dimethylbiphenylen86
5.3.21.	Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphin)-3,6-dimethylbiphenylen87
5.3.22.	Darstellung von 2,6-Dibrom-4-isopropylanilin88
5.3.23.	Darstellung von 2,6-Dibrom-1-iod-4-isopropylbenzol89
5.3.24.	Darstellung von 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-diisopropyl-1,1'-biphenyl90
5.3.25.	Darstellung von 1,8-Dibrom-3,6-diisopropylbiphenylen91

5.4. Benzole93
5.4.1. Darstellung von 1-Trimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol93
5.4.2. Darstellung von 1-Chlordimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol	94

Abkürzungsverzeichnis95

Tabellenverzeichnis96

Abbildungsverzeichnis97

Verzeichnis der Schemata98

Literaturverzeichnis100

A. Supplementary Information110

A.1. Intramolecular P-H · · · H-Si Dihydrogen Bonding in the 5-Dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen-4-yl- diphenylphosphonium Cation110
A.2. Frustrated Lewis Pair based on a <i>peri</i> -Substituted Biphenylene Scaffold112

B. NMR-Spektren114

B.1. Dibenzofurane114
B.1.1. 1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilyldibenzofuran114
B.1.2. 1-Bis(pentafluorphenyl)phosphonium-8-dimethylsilandibenzofuran	119
B.1.3. 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilyldibenzofuran124
B.1.4. 1,8-Bis(trimethylsilyl)dibenzofuran127
B.2. Xanthen129
B.2.1. 1-Dimesitylphosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethyl-xanthen129
B.2.2. 1-Bis(pentafluorphenyl)phosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen132
B.2.3. 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilyl-9,9-dimethyl-xanthen137
B.2.4. Kalium-1-diphenylphosphin-8-trifluorborat-9,9-dimethyl-xanthen141
B.2.5. 1-Diphenylphosphin-8-boronsäure-9,9-dimethyl-xanthen144
B.3. Biphenylene147
B.3.1. 2,2',6-Tribrom-6'-methoxy-1,1'-biphenyl147
B.3.2. 2,2',6-Tribrom-6'-trimethylsilyl-1,1'-biphenyl149
B.3.3. 1,8-Dibrombiphenylen151

Inhaltsverzeichnis

B.3.4.	1-Brom-8-diphenylphosphinbiphenylen153
B.3.5.	1-Brom-8-trimethylsilylbiphenylen157
B.3.6.	1-Brom-8-Dimesitylphosphinbiphenylen159
B.3.7.	1-Brom-8-methoxybiphenylen161
B.3.8.	1,8-Bis(diphenylphosphin)biphenylen164
B.3.9.	1-Diphenylphosphin-8-dimesitylborylbiphenylen167
B.3.10.	1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen171
B.3.11.	1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilylbiphenylen-tetrakis(pentafluorphenyl)borat175
B.3.12.	1-Dimesitylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen178
B.3.13.	1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilylbiphenylen181
B.3.14.	1-Methoxy-8-dimesitylborylbiphenylen185
B.3.15.	1-Dimethylsilyl-8-methoxybiphenylen188
B.3.16.	1-Trimethylsilyl-8-methoxybiphenylen192
B.3.17.	1-Diphenylphosphin-8-methoxybiphenylen196
B.3.18.	1-Diphenylphosphin-8-trimethylstannylbiphenylen200
B.3.19.	1-Diphenylphosphin-8-chlordimethylstannylbiphenylen204
B.3.20.	1,8-Dibrom-3,6-dimethylbiphenylen208
B.3.21.	1,8-Bis(diphenylphosphin)-3,6-dimethylbiphenylen210
B.3.22.	2,6-Dibrom-5-iso-propylanilin212
B.3.23.	2,6-Dibrom-1-iod-5-iso-propylbenzol214
B.3.24.	2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-di-iso-propyl-1,1'-biphenyl216
B.3.25.	1,8-Dibrom-3,6-di-propylbiphenylene218
B.4.	Benzole221
B.4.1.	1-Trimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol221
B.4.2.	1-Chlordimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol224

1. Einleitung

„WE ARE SEPARATED, SPLIT ASUNDER-ORGANIC, INORGANIC, PHYSICAL, BIOLOGICAL, ANALYTICAL CHEMISTS-BY THE VERY LARGESSE OF OUR CREATION. THE VARIETY OF MOLECULES WE CREATE, AND THE METHODS WE USE TO STUDY THEM BREED JARGON AND SPECIALIZATION. YET UNDERNEATH THE SEEMING COMPLEXITY THERE MUST BE A DEEP UNITY.“

PROF. DR. ROALD HOFFMANN^[1]

Auch schon innerhalb der Chemie der kondensierten Phase gibt es antagonistische Reaktivitäten, wie Nukleophilie und Elektrophilie oder Reduktans und Oxidans. Doch während sich organische, anorganische, physikalische, biologische und analytische Chemiker einig sind zur Chemie zu gehören und in friedlicher Koexistenz auch zusammen zu forschen, erleben die Moleküle mit antagonistischen Reaktivitäten in Lösung ihre Auslöschung. Zur Stabilisierung zuvor synthetisch nicht handhabbarer, weil zu reaktiver Kationen hat sich das Forschungsgebiet der schwach koordinierenden Anionen entwickelt.^[2] Die Koexistenz von zwei Extremen in räumlicher Nähe kann dabei zu unerwarteten Reaktionen führen, aus denen ein Nutzen und eine Quelle der Schaffung neuer Fragestellungen entsteht. Während es in kondensierter Phase unwahrscheinlich ist ein wirklich freies „Proton“ als Archetyp der Elektrophilie zu generieren, so können wir doch andere Säure-Base-Konzepte nutzen, um uns in anderer Form der räumlichen Separation zweier Extrema anzunähern.^[3]

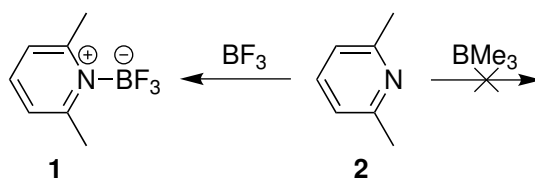
1.1. Entwicklung der Begriffe Säure und Base

Die erste Klassifikation von Molekülen in die Begriffe Säure und Base, ohne Bezugnahme auf die Protondonor oder -akzeptor Eigenschaften wie bei BRØNSTED, führte

1. Einleitung

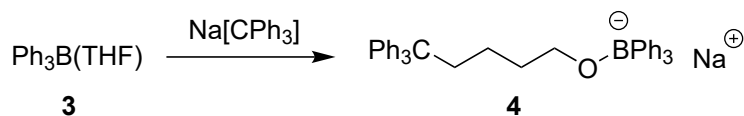
GILBERT NEWTON LEWIS im Jahr 1923 ein.^[4,5] Indem er Substanzen als Elektronendonoren und -akzeptoren bezeichnete, verbreitete er die heute gebräuchlichen Bezeichnungen „Lewissäure“ (LS) und „Lewisbase“ (LB). Kommen beide Formen in Lösung zusammen, bilden sich klassische Lewis-Säure-Base-Addukte. Im Laufe der Zeit haben sich für LS zahlreiche Anwendungsgebiete herausgebildet, sowohl in der Synthese als auch in der Katalyse, wie zum Beispiel der Friedel-Crafts-Alkylierung.^[6] LB finden dagegen unter anderem Nutzen als Liganden für Übergangsmetalle.^[7]

Einen Bruch mit den traditionellen Reaktionen dieser Substanzklasse konnte erstmals BROWN im Jahr 1942 feststellen.^[8] Er untersuchte die Reaktion zwischen BMe_3 und 2,6-Lutidin **2**, die im Gegensatz zu BF_3 kein Addukt **1** formten (Schema 1.1). Dies wurde dem sterischen Anspruch, sowohl der LB als auch der LS, zugeschrieben.



Schema 1.1.: Reaktion unterschiedlicher Borane mit 2,6-Lutidin.

Weitere Untersuchungen von WITTIG und RUCKERT zeigten 1950, dass es bei der Reaktion zwischen dem Tritylkation $\text{Na}[\text{CPh}_3]$ und $(\text{THF})\text{BPh}_3$ **3** zu einer Ringöffnung des THF zu **4** statt zu einem klassischen LB-LS-Addukt kommt (Schema 1.2).^[9] In den Siebzigerjahren wurde dieses Phänomen bei der Untersuchung von Polymerisationen des 1,3-Butadiens von TOCHTERMANN als „antagonistisches Paar“ bezeichnet, um die ungewöhnliche Reaktivität eines Lewispaars mit „nicht klassischen“ Eigenschaften zu unterstreichen.^[10]

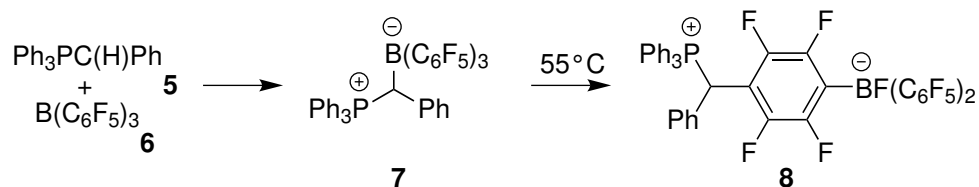


Schema 1.2.: Ringöffnungsreaktion statt klassischer Adduktbildung durch das Triphenylmethylkation.

Doch erst später sollte es zu weitergehenden Untersuchungen kommen. ERKER ET AL. stellten in den 1990ern fest, dass sich ein klassisches Addukt **7** zwischen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

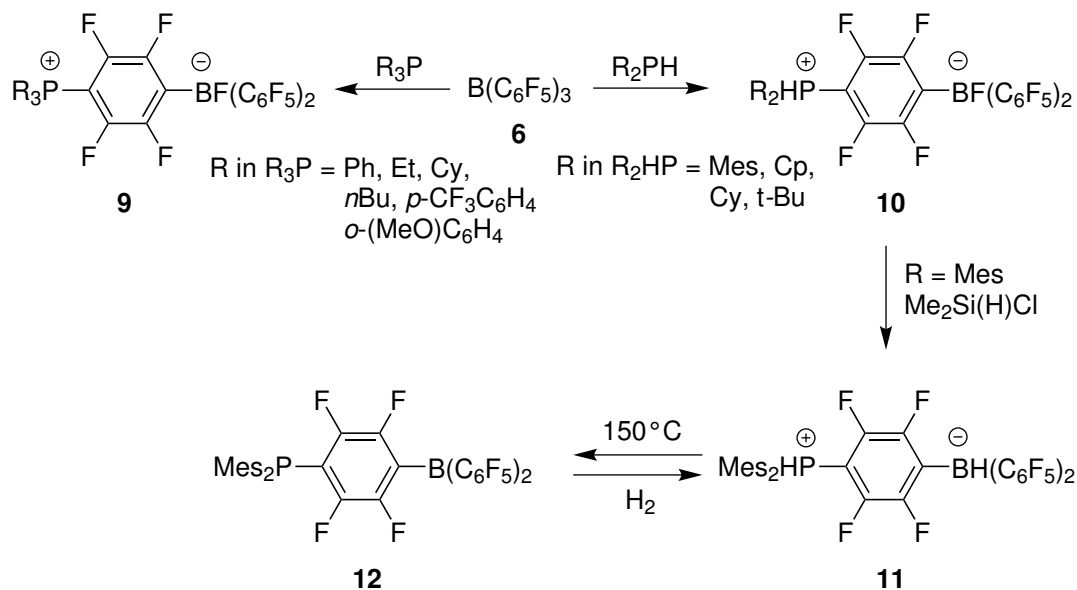
1.1. Entwicklung der Begriffe Säure und Base

(BCF) **6** und dem Ylid $\text{Ph}_3\text{PC(H)Ph}$ **5** bei Raumtemperatur bildet.^[11] Erhitzt man diese Verbindung kommt es jedoch zur Dissoziation mit anschließender nukleophilen Substitution in *para*-Position und Ausbildung eines zwitterionischen Salzes **8** (Schema 1.3). Weitere



Schema 1.3.: Nukleophiler Angriff von Yliden nach dem Erhitzen.

Untersuchungen an BCF **6** und sterisch anspruchsvollen sekundären und tertiären Phosphinen zu den zwitterionischen Salzen des allgemeinen Typs $[\text{R}_2\text{PH(C}_6\text{F}_4)\text{BF(C}_6\text{F}_5)_2]$ **9** und $[\text{R}_3\text{P(C}_6\text{F}_4)\text{BF(C}_6\text{F}_5)_2]$ **10** folgten (Schema 1.4).^[12–14] Im Rahmen von Reaktivitätsstudien wurde $[\text{Mes}_2\text{PH(C}_6\text{F}_5)\text{BF(C}_6\text{F}_5)_2]$ **10**(Mes) mit $\text{Me}_2\text{Si(H)Cl}$ behandelt.^[15]



Schema 1.4.: Reaktion tertiärer und sekundärer Phosphinen mit BCF **6**.

Dabei entstand $[\text{Mes}_2\text{PH(C}_6\text{F}_4)\text{BH(C}_6\text{F}_5)_2]$ **11**, trotz sowohl protischem, als auch hydridischem Wasserstoff im Molekül. Es wurde der Verlust von H_2 mit anschließender

1. Einleitung

Oligomerisierung antizipiert, wie es zuvor in der Literatur bei den verwandten Spezies $R_2PH(BH_3)$ beobachtet wurde.^[16] Doch erst nach dem Erhitzen auf 150 °C kam es zur Abspaltung des Wasserstoffes und, noch erstaunlicher, dem Beibehalten einer monomeren Spezies **12**, die sogar nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wieder H_2 spalten konnte. Diese Entdeckung war die erste reversible Aktivierung von Wasserstoff in einem nicht metallischen System und der Begriff des „frustrierten Lewis-Paares“ (FLP) wurde geprägt.^[17]

1.2. Moderne Entwicklungen in der FLP-Chemie

Nach der Entdeckung der reversiblen metallfreien Wasserstoffaktivierung durch Verbindung **12** begann die Untersuchung der Chemie von FLP und ihrer Anwendung in chemischen Transformationen. In nur einem Jahrzehnt kam es dabei zu solch zahlreichen und unterschiedlichen Entwicklungen, dass eine umfassende Beschreibung unmöglich erscheint. Dies spiegelt sich auch in der Anzahl unterschiedlicher Review-Artikel wider.^[18–27] So wurde früh entdeckt, dass sich Imine, Aziridine, geschützte Nitrile, Enamine und Silylenolether katalytisch mit FLP hydrieren lassen.^[28–31] Dabei wurden in Serie immer neue Donoren und Akzeptoren eingesetzt.^[31–43] Neben den intermolekularen wurden zudem auch intramolekulare FLP erforscht, meist mit *p*- C_6F_4 oder Ethylenbrücken zwischen den reaktiven Zentren.^[44–47] Als LB kommen dabei vor allem Phosphinderivate zum Einsatz, wie zum Beispiel 1,8-Bis(diphenylphosphin)naphthalen oder mono- und diphosphinsubstituierte Ferrocene.^[30,36] Aber auch Amine, Imine und Carbene können verwendet werden.^[39,40,48,49]

Während die katalytische Hydrierung zu den am meisten erforschten Gebieten der FLP-Chemie gehört, können dennoch auch weitere kleine Moleküle aktiviert werden. Dazu gehören zum Beispiel CO_2 , N_2O , NO , Olefine oder Alkine.^[21,50–52]

Unter dieser Vielzahl an praktischen Anwendungen, unterschiedlichen Atomen als LS oder LB, intermolekularen und intramolekularen Systemen eine zusammenfassende Auswahl zu treffen überlasse ich dem Leser. In den nachfolgenden Kapiteln soll es stattdessen um die methodische Gestaltung eines FLP gehen, sowohl von einem theoretischen als auch anwendungsbezogenen Standpunkt aus.

1.3. Die Gestaltung eines FLP

1.3.1. Mechanistische Betrachtung der katalytischen Hydrierung durch FLP

Die theoretische Betrachtung eines funktionalen Nutzen der FLP, namentlich im Folgenden der Spaltung von molekularem Wasserstoff in ein Proton und ein Hydrid zur weiteren katalytischen Hydrierung von polaren Doppelbindungen, bietet die Grundlage zur Entwicklung effizienter Systeme. Erste kombinierte *ab initio* und DFT Berechnungen von ROKOB ET AL. an dem System $t\text{-Bu}_3\text{P} + \text{BCF} + \text{H}_2$ führten zu dem Schluss, dass eine seitliche oder endständige Annäherung von H_2 an LS und LB aufgrund von Austauschwechselwirkung ungünstig ist.^[53] Eine trimolekulare Reaktion ist statistisch unwahrscheinlich. Deshalb wurde von einer präorganisierten Struktur zwischen LS und LB ausgegangen, einem Begegnungskomplex, der auf schwachen, nicht kovalenten Wechselwirkungen wie C-H \cdots F Interaktionen und van-der-Waals-Kräften beruht.

Diese bewegliche, offene Struktur erlaubt dem H_2 in das reaktive Zentrum der beiden Moleküle zu diffundieren.^[54,55] In einem nächsten Schritt kommt es zum simultanen Elektronentransfer zwischen dem freien Ionenpaar des $t\text{-Bu}_3\text{P}$ zu dem antibindenden σ^* Orbital des H_2 und einer Elektronendonation des σ Orbitals des H_2 zum BCF (Abb. 1.1(a)). Die dadurch geschwächte H–H-Bindung wird dabei letztendlich gebrochen.^[56]

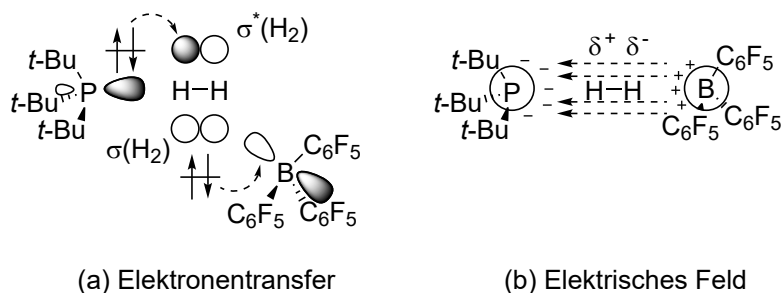


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung des Elektronentransfer- (a) und elektrischen Feld-Modell (b).

Ein konzeptionell anderes Modell wurde dagegen von GRIMME ET AL. vorgeschlagen, in dem die Spaltung des H_2 von einem starken homogenen elektrischen Feld innerhalb der reaktiven Tasche des präorganisierten Komplexes ausgeht (Abb. 1.1(b)).^[54] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dieser Betrachtung wäre das Eindringen von H_2

1. Einleitung

in den Begegnungskomplex.

Eine abschließende Antwort auf den genauen Reaktionsmechanismus gibt es nicht. Wahrscheinlich spiegeln beide Modelle, je nach gewähltem FLP, die Wirklichkeit wider. Die Präorganisation eines FLP zwischen PMes_3 und BCF könnte jedoch schon durch ^{19}F , ^1H HOESY (Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy), diffusions- und temperaturabhängige ^1H und ^{19}F NMR Experimente nachgewiesen werden (Abb. 1.2).^[57] Im HOESY wird dabei ein umso stärkeres Signal erwartet, je näher sich zwei heteronukleare Spins im Raum befinden.

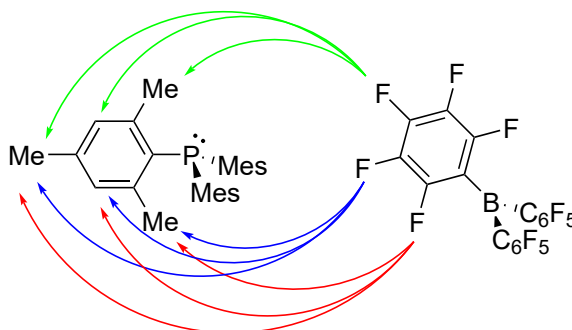


Abbildung 1.2.: ^{19}F , ^1H HOESY Korrelationen.

Um den Katalysezyklus zu schließen müssen abschließend sowohl Proton als auch Hydrid auf ein geeignetes Substrat übertragen werden. Dabei wird von einer Aktivierung der Doppelbindung durch vorherige Protonierung ausgegangen, da das als LB eingesetzte $[\text{HBCF}]^-$ oftmals als alleiniges Reduktionsmittel nicht ausreichend stark ist. Die stark elektronenziehenden Substituenten am Bor stabilisieren in diesem Fall die Ladung zu sehr. Am Beispiel der Iminreduktion durch das intramolekulare FLP **12** konnte die Protonierung zu Beginn des Zyklus nachgewiesen werden (Abb. 1.3).^[58,59]

Andere Mechanismen der katalytischen Hydrierung sind dabei durch unterschiedliche FLP und Substrate auch möglich. So kann bei hinreichender Elektrophilie des Substrats zuerst das Hydrid übertragen werden. Auch Hydroelementierung oder Substrataktivierung durch die LS sind denkbar.^[60,61] Im Einzelfall sollten alle Mechanismen überprüft und bedacht werden.

1.3. Die Gestaltung eines FLP

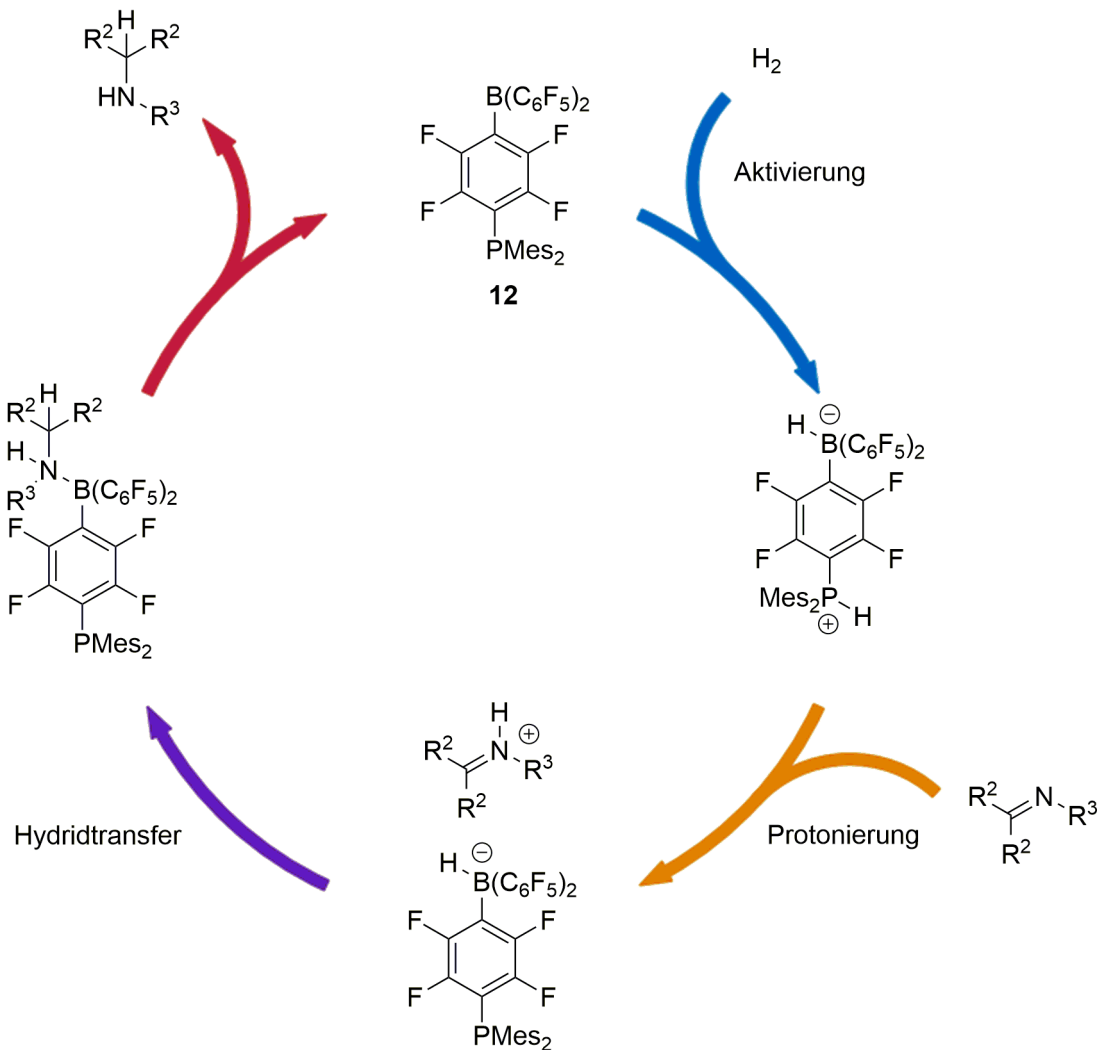


Abbildung 1.3.: Katalysezyklus der Hydrierung eines Imins mit **12**.

1.3.2. Kombinatorische Stärke

Bevor die Vor- und Nachteile bestimmter LS und LB besprochen werden, sollte die Bedeutung ihrer kombinatorischen Stärke hervorgehoben sein.

Nachschlagbare Kennzahlen für die Stärke einer LB und LS zu finden sind für Einschätzung der Aktivität eines FLP hilfreich. Tabellierte Werte für eine LB sind dabei in erster Näherung die experimentell ermittelten $\text{p}K_s$ -Werte, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln zugänglich sind.^[62] Ebenso kann für eine gegebene Brønstedsäure ein Absolutwert mit Referenzpunkt durch die pH-Skala angegeben werden, da hier nur eine

1. Einleitung

einzigste LS (das Proton) mit einer definierten LB (wie Wasser) reagiert. Dagegen ist die Stärke anderer LS schwerer zu definieren, da sie von der Bildung eines bestimmten LB-LS-Paares abhängig ist.

Um einen Referenzpunkt zu schaffen wurde die Fluoridionenaffinität (FIA) eingeführt, die eine LS anhand der freigegebenen Enthalpie durch Bindung an ein Fluoridion klassifiziert (Abb. 1.4).^[63]

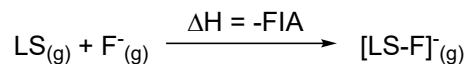


Abbildung 1.4.: Berechnung der FIA.

Da F^{-} eine harte Base nach dem HSAB-Konzept darstellt, können die Werte für schwache LS jedoch irreführend sein.^[64] Deshalb werden, im gleichen Prinzip wie bei der FIA, die LS auch nach Affinität zu Ionen mit sich unterscheidender Härte (Cl^{-} , H^{-} , Me^{-}) skaliert.^[65-67]

Experimentell hat sich zur Bestimmung der Stärke einer LS die Gutmann-Beckett-Methode bewährt, die anhand einer Veränderung der ^{31}P -NMR Verschiebung zwischen freiem Et_3PO und an LS gebundenem Et_3PO einen Anhaltspunkt zur Azidität liefert.^[12] Eine neuere Entwicklung in diesem Bereich bietet die Fluoreszenzanalyse zur Bestimmung der Lewisazidität.^[68]

Die erfolgreiche Aktivierung von H_2 mit FLP umspannt ein System von LB über einen $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert von 20 und LS mit einer Hydridionenaffinität in der Gasphase über etwa 120 kcal mol^{-1} .^[69,70] Eine ausreichend starke LB kann eine schwache LS ausgleichen und *vice versa*.

Insgesamt ist die Thermodynamik der Wasserstoffaktivierung durch FLP von PÁPAI ET AL. in fünf Schritte unterteilt worden (Abb. 1.5):^[71]

- (1) Heterolytische Spaltung von H_2 in H^{+} und H^{-}
- (2) Separierung von LS und LB
- (3+4) Anlagerung von H^{+} und H^{-} an die LS respektive LB
- (5) Stabilisierung durch Ionenpaarung oder Diwasserstoffbindung

Die entscheidenden Schritte zur Modifikation eines FLP liegen hier in den Energiegewinnen der Punkte (3+4). Sowohl die Energien der Separierung (2), als auch der Stabilisierung (5), sollten durch nur schwache Adduktbildung eher gering sein. Bei intramolekularen Lewispaaren hingegen sollte (5) größer sein als bei intermolekularen, da eine

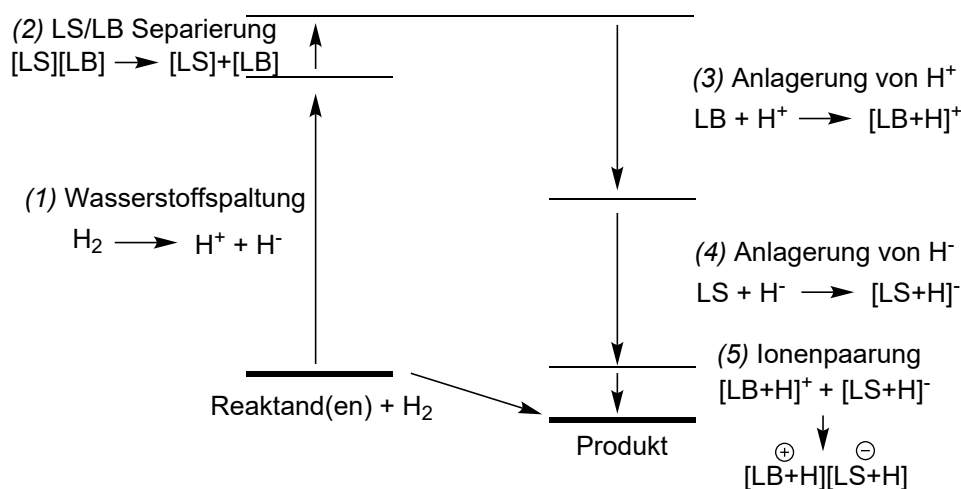


Abbildung 1.5.: Auftrennung der freien Energien einer Reaktion zwischen FLP und H_2 .

enthalpisch bevorzugte Ionenpaarung ohne größere entropische Beugünstigung durch nur zwei statt drei Reaktionspartner erfolgt.

Der Vergleich dieser Kennzahlen für ein neues FLP mit bereits bekannten Systemen erlaubt so eine Aussage über mögliche Reaktivität gegenüber H_2 . Bei zu geringen Unterschieden zwischen Protonenaffinität und Hydridionenaffinität wird H_2 nicht effektiv gespalten, bei zu hohen Werten irreversibel. Schwache FLP, deren Wasserstoffaddukt synthetisch und spektroskopisch nicht nachweisbar sind, können dennoch gute Katalysatoren für die Hydrierung sein. Bei reversibler Aktivierung sind die Addukte nur von kurzer Lebenszeit. Bei 100 atm H_2 können zum Beispiel BCF als LS und Diethylether als LB 1,1-Diphenylethylen hydrieren.^[72]

1.3.3. Lewisäuren

Organoborane gehören zu den am meisten genutzten LS in der FLP-Chemie. Sie sind Elektronenmangelverbindungen und können durch Adduktbildung mit einer entsprechenden LB die Oktettregel erfüllen.

Das als LS für die FLP oft benutzte BCF wurde schon Anfang der 1960er Jahre dargestellt.^[73] Die Azidität der Verbindung liegt zwischen BF_3 und BCl_3 , wobei jedoch verschiedene Methoden zur Bestimmung angewandt wurden (Abb. 1.6).^[74–76] Der sterische Anspruch und die elektronenziehenden C_6F_5 -Gruppen machen BCF zum Archetyp

1. Einleitung

der LS für FLP. Es im Gegensatz zu vielen anderen fluorierten Organoboranen auch bei 270 °C über mehrere Tage stabil.

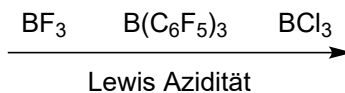


Abbildung 1.6.: Lewisazidität von Boranen.

Da jedoch Nukleophile, wie auch PPh_3 (Schema 1.4), das *p*-Fluoratom im C_6F_5 -Ring angreifen können finden andere perfluorierte Triphenylborane in der Forschung eine Anwendung. Dazu gehören das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$ oder die nach Gutmann-Beckett-Methode noch azideren $(\text{Fmes})_2\text{BH}$ (8% für Et_3PO) und $(\text{Fxyl})_3\text{B}$ (6% für Et_3PO) (Abb. 1.7).^[77-79]

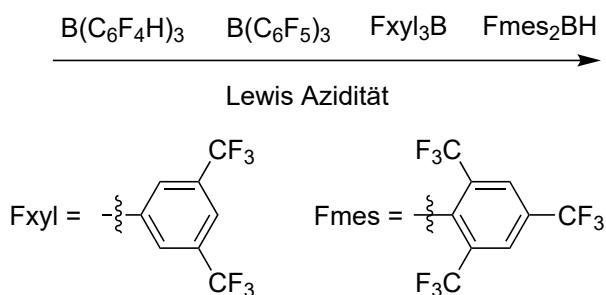
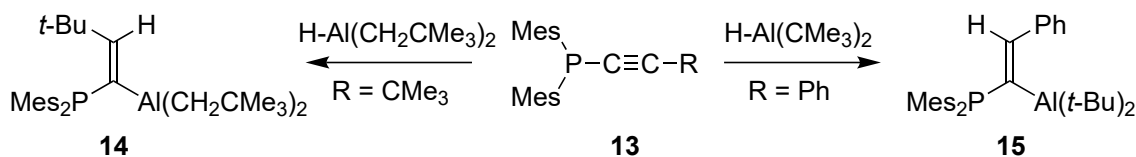


Abbildung 1.7.: Lewisazidität von fluorierten Organoboranen.

Als höheres Homolog des Bors finden auch Aluminiumorganyle Verwendung. Ihr Vorteil liegt in der inhärenten hohen Lewisazidität dieser Verbindungen, weshalb keine Aktivierung durch elektronenziehende Substituenten nötig ist.^[80] Durch Hydroaluminierung wurden die beiden Verbindungen **14** und **15** dargestellt (Schema 1.5). Das kinetisch bevorzugte, durch konzertierte Reaktion entstandene *cis*-Isomer **15** wurde mit einem *t*-Bu-Substituenten am Alkenylkohlenstoff erhalten, während das thermodynamisch bevorzugte *trans*-Isomer **14** mit einem Phenylsubstituenten am Alkenylkohlenstoff entstanden ist.^[81] Die Isomerisierung der C=C-Doppelbindung ist durch intermolekulare Aktivierung möglich, wobei der *t*-Bu-Substituent in Verbindung **14** dies durch seinen hohen sterischen Anspruch verhindert.^[82]

Silyliumionen $[\text{R}_3\text{Si}^+]$ **III** sind als trigonal planare Verbindungen mit einem vakanten *p*-Orbital senkrecht zur R_3Si -Ebene isolobal und isostrukturell zu den Boranen $[\text{R}_3\text{B}]$

1.3. Die Gestaltung eines FLP



Schema 1.5.: Synthese von Al/P-FLP.

I (Schema 1.8). Im Gegensatz zu den Carbeniumionen $[\text{R}_3\text{C}^+]$ konnte das erste stabile Silyliumion erst 100 Jahre später isoliert werden.^[83,84] Eine sehr hohe Lewisazidität und größere Bindungslängen zwischen Si–C im Vergleich zu C–C durch den größeren Atomradius waren dabei die größten Herausforderungen. Dies hat eine geringere Orbitalüberlappung zwischen Silizium und Kohlenstoff zur Folge, weshalb die positive Ladung durch π - und Hyperkonjugation durch die Substituenten weniger stabilisiert wird. Damit sind $[\text{R}_3\text{Si}^+]$ als LS in der Lage auch mit relativ schwachen LB, entsprechend der kumulativen Stärke, kleine Moleküle zu aktivieren.

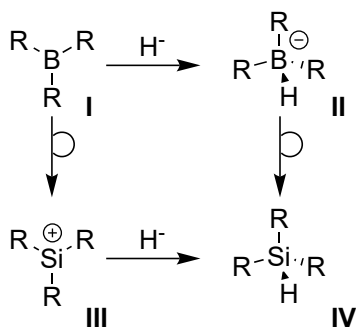
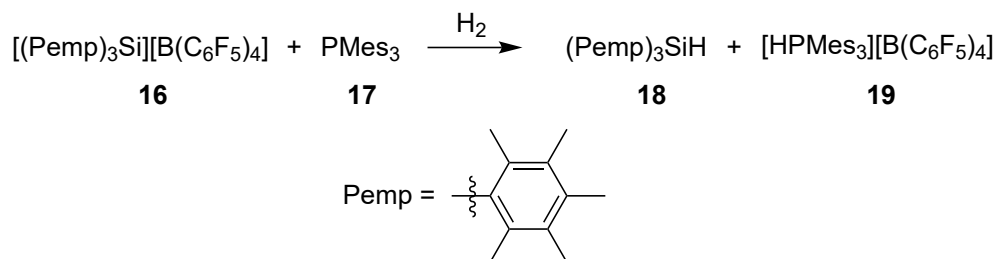


Abbildung 1.8.: Isolobal-Konzept zwischen Bor und Silizium.

Durch die hohe Lewisazidität ergeben sich jedoch auch Probleme. Selbst traditionell „inerte“ Lösungsmittel oder auch schwach koordinierende Anionen interagieren mit Silyliumionen.^[85,86] Das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ Anion zersetzt sich in Anwesenheit von Et_3Si^+ bei höherer Temperatur.^[87] Durch sterisch anspruchsvolle Substituenten kann eine Reaktion der Silyliumionen mit dem Lösungsmittel zwar verlangsamt, nicht jedoch vollständig vermieden werden.^[88] Gleichwohl konnte Verbindung **16** zusammen mit PMes_3 **17** als LB irreversibel H_2 fixieren (Schema 1.6).^[89]

1. Einleitung

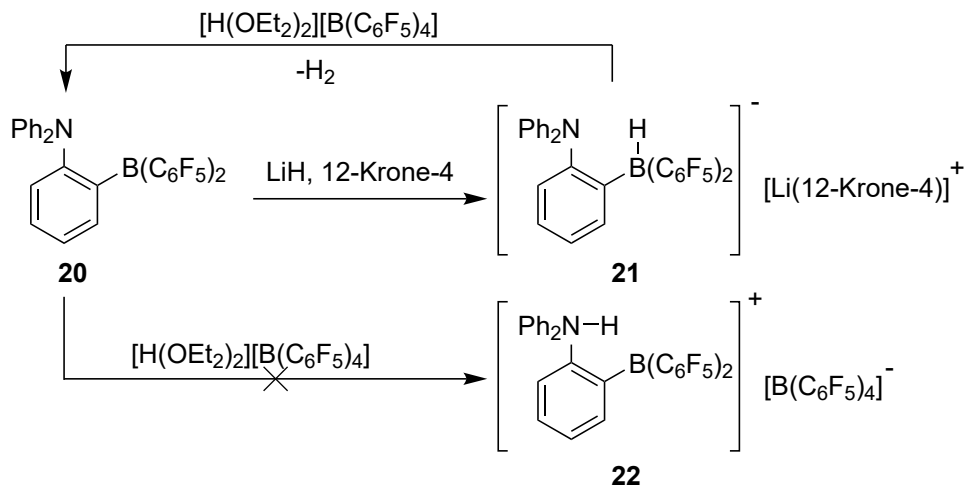


Schema 1.6.: Reaktion eines Silyliumions mit einer LB und H₂.

1.3.4. Lewisbasen

Als Modellverbindungen einer LB haben sich im Laufe der Zeit die sterisch anspruchsvollen tertiären Phosphine bewährt.^[90] Sie sind leicht aus PCl₃ und Alkyl- oder Arylnucleophilen zugänglich und oftmals bereits kommerziell erhältlich.^[91] Ihre Basizität lässt sich durch elektronenziehende oder -donierende, wie auch ihr sterischer Anspruch über mehr oder weniger abschirmende Reste variieren und sind beschrieben (Kapitel **1.2**).

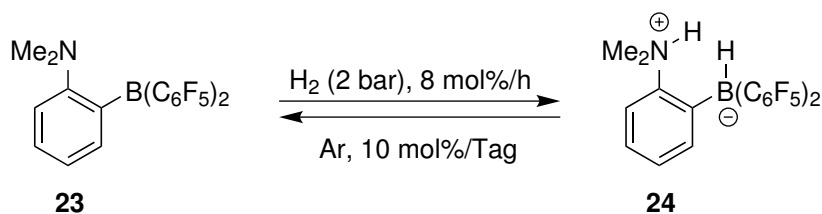
Als leichteres Homolog des Phosphors spielen auch die Stickstoffbasen eine wichtige Rolle in der FLP-Chemie. Sterisch anspruchsvolle Amine sind oft bereits kommerziell erhältlich und im Gegensatz zu vielen Phosphinen luftstabil. Noch vor der Entdeckung des ersten FLP durch STEPHAN ET AL. stellten ROESLER und PIERS das intramolekulare 1-(NPh₂)-2-[B(C₆F₅)₂]C₆H₄ **20** vor und beschrieben den Einfluss der Basizität auf die Aktivierung kleiner Moleküle (Schema 1.7).^[92]



Schema 1.7.: Wasserstoffeliminierung durch eine erste „LS/LB Falle“.

Durch den sterischen Anspruch und die hohe Spannungsenergie des zu formenden Vierrings zwischen dem Bor und Stickstoff kommt es nicht zur Bildung eines klassischen intramolekularen Addukts. Auch intermolekular wurde durch den hohen sterischen Anspruch eine Adduktbildung vermieden. Diese „Lewissäure/Lewisbase Falle“, wie sie statt der späteren Formulierung FLP genannt wurde, sollte prinzipiell in der Lage sein H_2 zu spalten. Die verringerte Basizität der Aminogruppe durch Delokalisation des freien Elektronenpaares in die aromatischen Ringe verhindert jedoch diese Reaktion. Nur nach Hydrierung des Borans zu **21** und anschließender Umsetzung mit einer Säure ließ sich H_2 abspalten.

Erst neun Jahre später konnten an diesem System, im Austausch der Diphenyl- durch Dimethylamingruppen wie bereits in der Originalliteratur vermerkt, durch Verbindung **23** H_2 reversibel fixiert werden (Schema 1.8).^[93]



Schema 1.8.: Wasserstoffaktivierung durch geringe Modifikation von **20** zu **23**.

1. Einleitung

1.3.5. Sterischer Anspruch

Um eine klassische Adduktbildung zu verhindern ist einer der fundamentalen Prinzipien der FLP-Chemie den sterischen Anspruch von LS und LB so zu wählen, dass es nur zu einem Begegnungskomplex kommen kann. Darüber hinaus entscheidet der sterische Anspruch auch über die Substratweite und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen bei der katalytischen Hydrierung.^[20,94]

So kommt es in Toluollösungen zwischen Mes_3P und BPh_3 , $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ und BCF sowie $t\text{-Bu}_3\text{P}$ und BMes_3 zu keiner Reaktion bei 25 °C und einer Atmosphäre H_2 (Tabelle 1.1).^[95] In diesen Beispielen ist die summierte Stärke der LB und LS nicht ausreichend, um eine Aktivierung zu ermöglichen. Unter denselben Bedingungen kommt es auch aufgrund von Adduktbildung zu keiner Aktivierung von H_2 mit den Verbindungen PPh_3 oder PMe_3 und BCF . Erst sterisch anspruchsvollere Phosphine, wie $t\text{-Bu}_3\text{P}$ oder PMes_3 zusammen mit dem elektronenarmen BCF reagieren mit Wasserstoff, ohne dieses jedoch bei höherer Temperatur wieder abspalten zu können.

Tabelle 1.1.: Reaktion unterschiedlicher tertiärer Phosphine mit LS und H_2 .

LB	LS	Reaktand	Produkt
Mes_3P	BPh_3	H_2	Keine Reaktion
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$	BCF	H_2	Keine Reaktion
$t\text{-Bu}_3\text{P}$	BMes_3	H_2	Keine Reaktion
$t\text{-Bu}_3\text{P}$	BCF	H_2	$[t\text{-Bu}_3\text{PH}][\text{HBCF}]$
Mes_3P	BCF	H_2	$[\text{Mes}_3\text{PH}][\text{HBCF}]$
Ph_3P	BCF	$\text{H}_2 / -$	$\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BCF}$
Me_3P	BCF	$\text{H}_2 / -$	$\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BCF}$

Ein Beispiel für klassische Addukte, die zum Trotz der zuvor aufgestellten sterischen Ansprüche dennoch FLP Charakter aufzeigen, ist der Silyliumion-Phosphinkomplex **25**.^[96] Die Verbindung **25** ist bei Raumtemperatur monatelang stabil und zeigt keine Zersetzung bei tagelanger Erhitzung auf 90 °C. Der Abstand zwischen den der LB und LS vergrößert sich nur bei erhöhter Temperatur zu **26**, ohne dass es zur vollständigen Trennung der Bindung und der Bildung des instabilen, freien Silyliumions kommt. Aber auch nur in der Hitze kann eine Aktivierung von H_2 zu **27** bewerkstelligt werden (Schema 1.9).

1. Einleitung

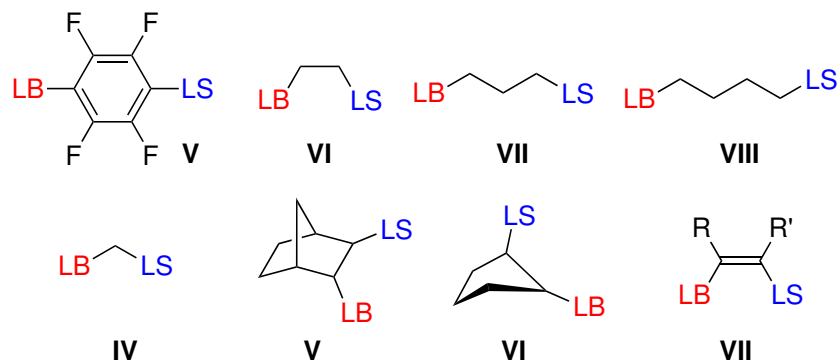
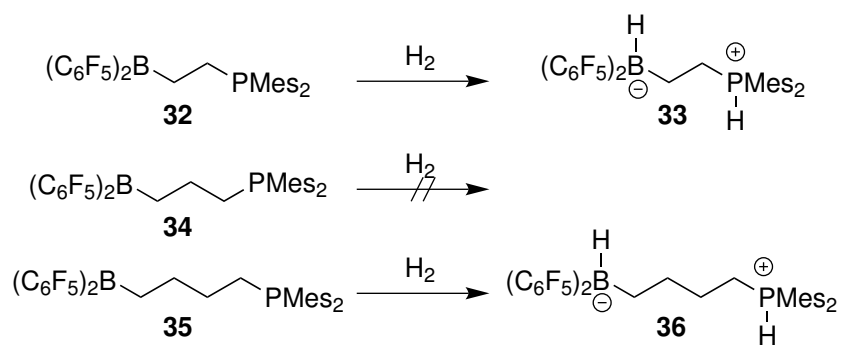


Abbildung 1.9.: Auswahl von intramolekularen FLP.

ERKER ET AL. haben eine Alkylserie unterschiedlich langer Ketten für die Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{CH}_2)_n\text{PMes}_2$ dargestellt.^[100,104,105] Während $n = 2$ **32** und $n = 4$ **35** in der Lage sind H_2 zu spalten verhält sich $n = 3$ **34** unreaktiv (Schema 1.11). DFT Rechnungen zeigen für diese Bindungslänge eine endergonische Reaktion mit Wasserstoff.^[106]



Schema 1.11.: Alkylkettenlängeabhängige FLP-Chemie.

2. Zielsetzung

Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass eine geringe Veränderung am Grundgerüst des Naphthalins **37** hin zum Acenaphthalin **38** einen großen Einfluss auf die Chemie der *peri*-substituierten LS und LB hat (Abb. 2.1).^[107]

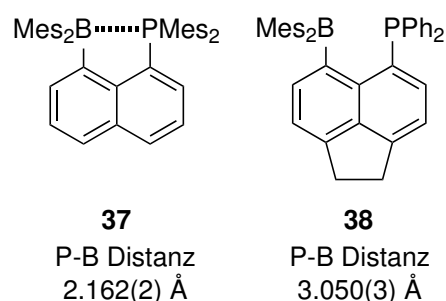


Abbildung 2.1.: Zwischen klassischer Lewis-Addukt-Chemie und FLPs.

Trotz eines identisch aromatischen und starren Grundgerüsts durch zwei anellierte Phenylringe weist **37**, mit wohlbemerkt jeweils sterisch anspruchsvollen Mesitylliganden an LB und LS, die Eigenschaften eines klassischen Lewissäure- und -base-Adduktes auf. Im Acenaphthalin **38** ist trotz des weniger sterisch anspruchsvolleren Diphenylphosphin-substituenten (-PPh₂) eine deutliche Verlängerung des Bindungsabstandes zwischen LB und LS von etwa 0.9 Å im Gegensatz zu **37** in der Kristallstruktur festzustellen.

In dieser Arbeit soll deshalb der Einfluss unterschiedlicher *peri*-Abstände zwischen LS und LB durch die Variation an starren Gerüstbildnern untersucht werden.

Ein allgemeiner Trend des *peri*-Abstandes, auf Grundlage kristallographischer Daten, ist in Abbildung 2.2 zusammengefasst.^[99,108,109] Aufgrund dieser Ergebnisse sollen Biphenylene wie **40**, 9,9-Dimethylxanthene wie **28**(Mes) und Dibenzofurane wie **30**(Mes) als starre Gerüstbildner mit steigender *peri*-Distanz eingesetzt werden.

2. Zielsetzung

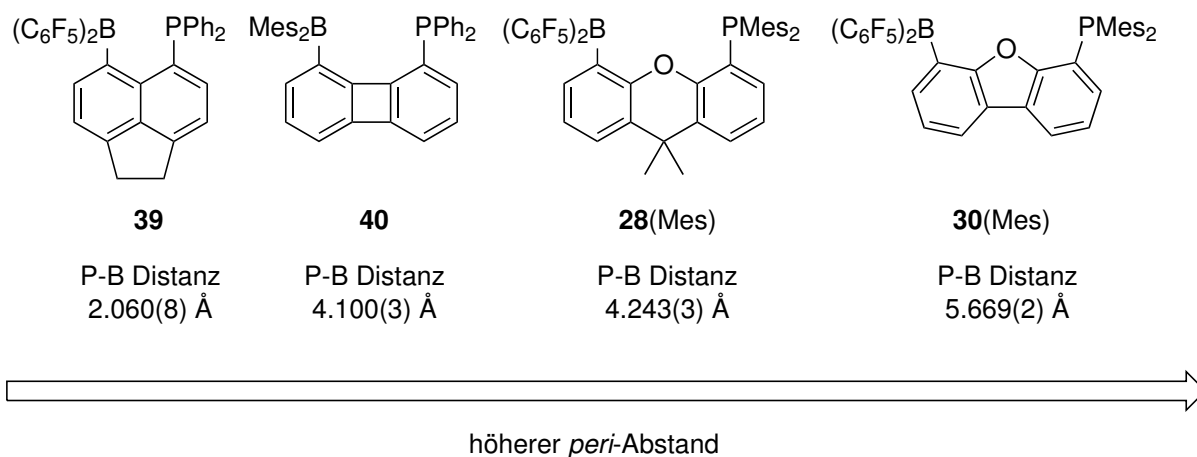


Abbildung 2.2.: In Kristallstrukturen beobachtete *peri*-Abstände und erwartbare Einreihung der Biphénylene.

Die durch ALDRIDGE ET AL. bereits dargestellten Verbindungen **28**(Mes, *i*Pr) sowie **30**(Mes, *i*Pr) (Schema 1.10) sollen dabei durch Dimethylsilan-Substituenten (-SiMe₂H) als LS neben dem Phosphin als LB ergänzt werden (Abb. 2.3). Dabei könnte nach erfolgreicher Hydridabstraktion am Silan ein lewisazides Silyliumion generiert werden, welches als LS zusammen mit dem Phosphin womöglich Wasserstoff spaltet.

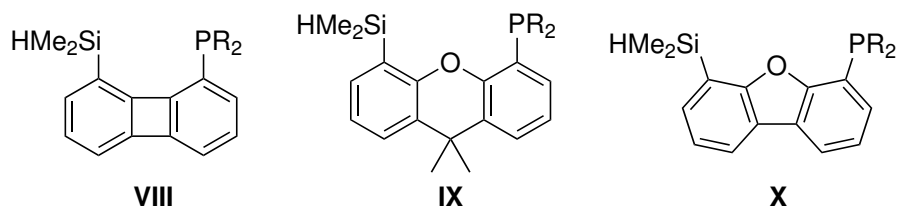


Abbildung 2.3.: Dimethylsilan substituiertes Biphénylen **VIII**, 9,9-Dimethylxanthen **IX** und Dibenzofuran **X**.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit soll die Synthese verschiedener *peri*-substituierter Biphénylene darstellen. Durch Pionierarbeiten von DR. ANDREAS DENHOF war die Isolierung des 1,5-Bis(diphenylphosphin)biphenylene **41** bereits bekannt und sollte auf eine 1,8-Substitution übertragen werden (Abb. 2.4). Das 1,8-Dibrombiphenylene **42**(H) ist bereits beschrieben und soll als Ausgangsmaterial für die Einführung von sowohl LS als auch LB dienen.^[110–112]

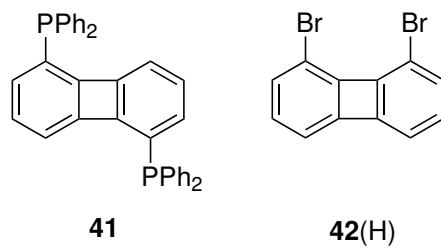


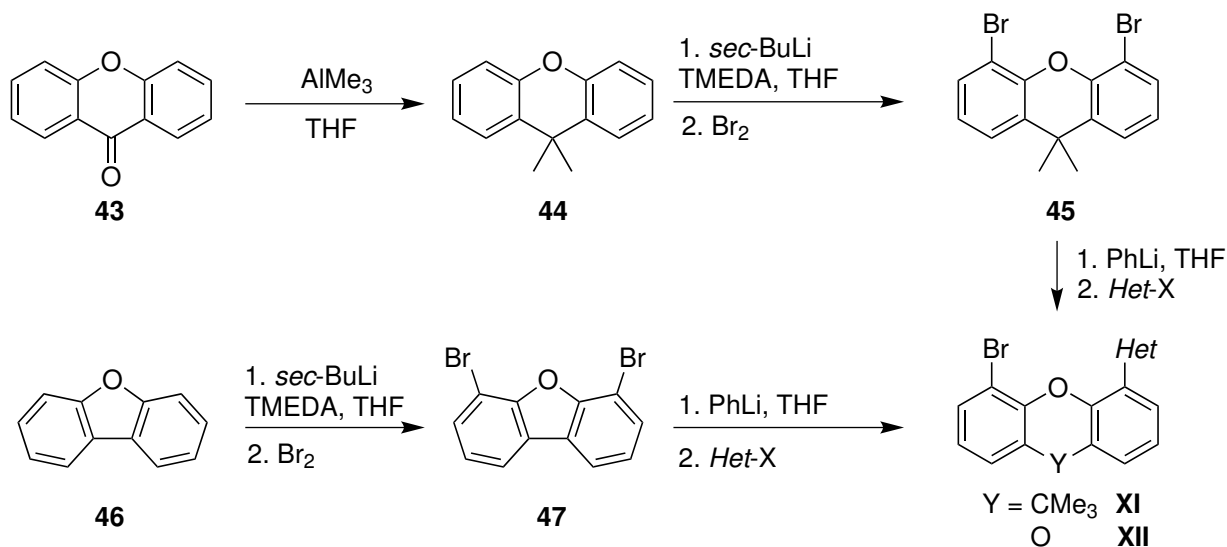
Abbildung 2.4.: 1,5-Bis(diphenylphosphin)biphenylen **41** und 1,8-Dibrombiphenylen **42(H)**.

3. Ergebnisse

3.1. Dibenzofuran- und Xanthenderivate

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese der *peri*-substituierten Dibenzofuran- und Xanthenderivate wurden die Dibromverbindungen **45** und **47** nach literaturbekannter Synthese dargestellt (Schema 3.1).^[113,114] Ausgehend dieser Substanzen können nach einfachem Brom-Lithium-Austausch mit Phenyllithium (PhLi) durch nukleophile Substitution an elektrophilen Heteroatomhalogeniden (*Het*-X, wobei X für Chlor oder Brom und *Het* für substituierte Silane und Phosphine steht) die monosubstituierten Spezies **XI** und **XII** erhalten werden. Die Lithiierung mit einem Äquivalent *n*-BuLi der Verbindungen **45/47** ergeben bis zu 20% Ausbeute an disubstituierten Produkten und dementsprechend nicht umgesetztem Edukt, welche in der Literatur bisher nicht beschrieben sind.^[99] Es handelt sich bei einem Halogen-Lithium-Austausch im Allgemeinen um einen Gleichgewichtsprozess, bei dem in den meisten Fällen das stabilere, weniger basische Organolithiumorganyl gebildet wird.^[115] Dabei ist PhLi mit einem pK_a von etwa 37 für das entsprechende Carbanion weit weniger basisch als das eng zum *n*-BuLi verwandte *n*-Propyllithium mit einem pK_a von etwa 42.^[116] Eine zweifache Substitution kann durch Gleichgewichtseinstellung mit PhLi somit leichter vermieden werden.

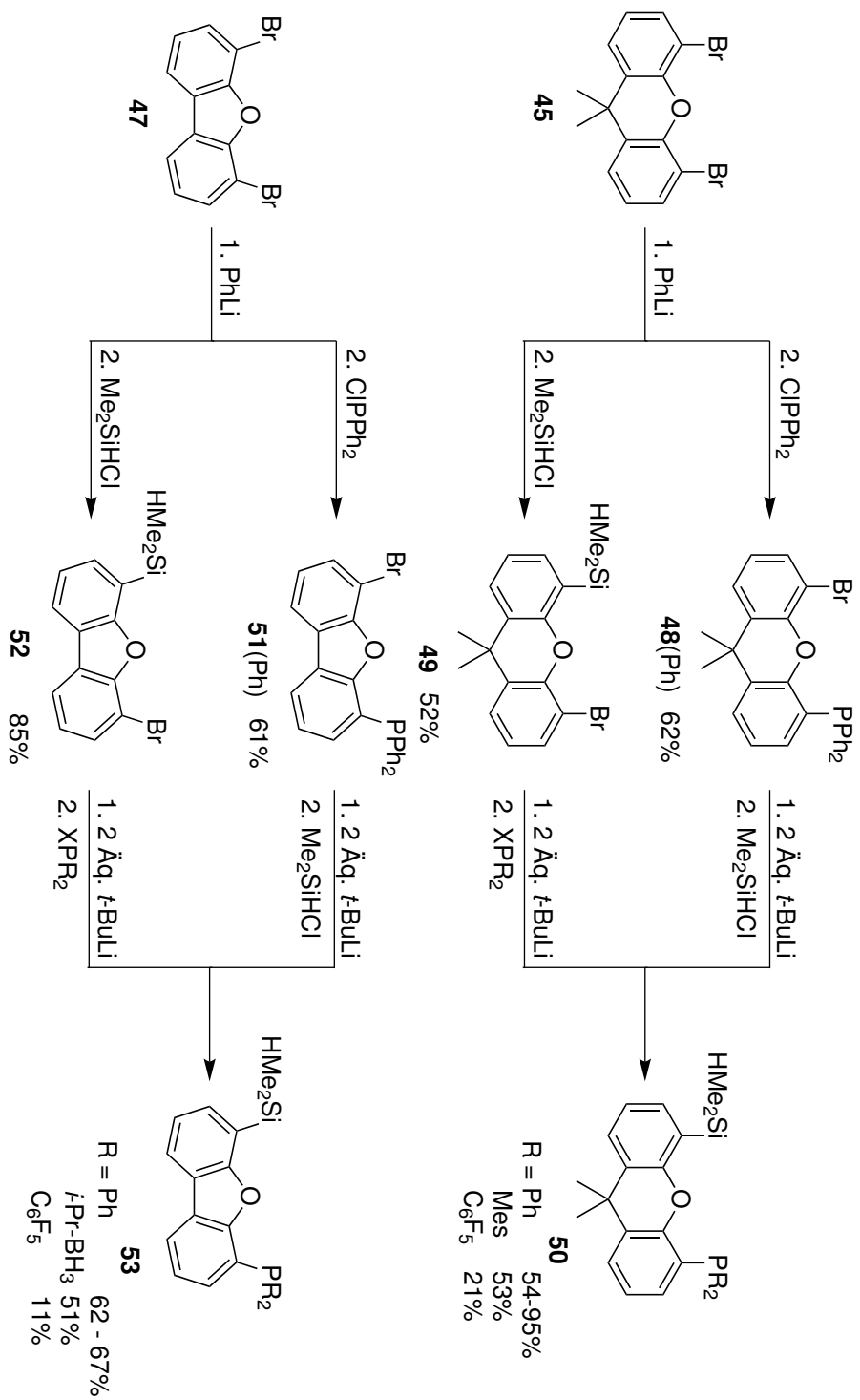
3.1. Dibenzofuran- und Xanthenderivate



Schema 3.1.: Synthese der Edukte für Dibenzofuran- und Xanthenderivate.

Für die Darstellung der silizium- und phosphorsubstituierten Dibenzofuran- und Xanthenderivate **50/53** dienten somit die Dibromsubstanzen **45** und **47** als Ausgangsmaterial (Schema 3.2). Die schrittweise Lithiierung mit einem Äquivalent Phenyllithium und dem anschließenden Umsatz mit dem Silizium- oder Phosphorhalogeniden ergaben die monosubstituierten Spezies **48**, **49**, **51** und **52**.

3. Ergebnisse



Schema 3.2.: Synthese der *peri*-substituierten Xanthenen und Dibenzofurane.

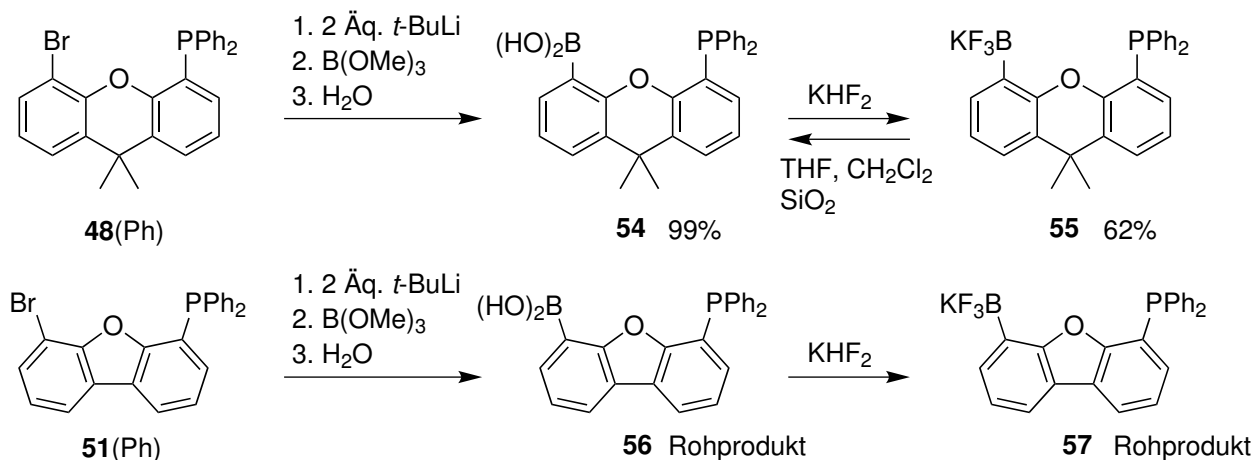
3.1. Dibenzofuran- und Xanthenderivate

Anschließend wurde mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi ein weiterer Brom-Lithium Austausch durchgeführt und der fehlende Substituent mit dem entsprechenden Elektrophil eingeführt. Im Gegensatz zu einem Äquivalent *n*-BuLi können mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi auch Gleichgewichtsreaktionen zwischen Lithiumorganylen irreversibel zur gewünschten Produktseite gesteuert werden. Nach dem ersten Halogen-Lithium-Austausch bewirkt das zweite Äquivalent *t*-BuLi eine Eliminierung des X⁻ aus dem *t*-BuX zu Isobutan und Isobuten.^[117]

Eine erste Substitution zu den Phosphorverbindungen **48**(Ph) und **51**(Ph) ist ungünstig, da sie bei säulenchromatographischer Aufreinigung und auch bei längerer Lagerung an Luft zur Oxidation neigen. Bei den perfluorierten Phenylphosphinen **50**(C₆F₅) und **53**(C₆F₅) ist es dagegen sogar notwendig zuvor die Dimethylsilangruppe einzuführen, da die C₆F₅-Gruppen gegenüber Lithiumorganylen, insbesondere *t*-BuLi, empfindlich sind (siehe Kapitel **3.8**).^[118-125]

Um den Einfluss des *peri*-Abstandes zwischen LB und LS in eigenen Experimenten zu untersuchen wurde für das Xanthen **48**(Ph), mit höherem *peri*-Abstand zwischen den Substituenten als für die qualitativ erhaltene Dibenzofuranderivate **56** und **57**, die Boronsäure **54** isoliert (Schema 3.3). Die Ausbildung einer P · · · B oder P · · · H–O–B Bindung konnte anhand der heteronuklearen NMR-Signale (³¹P δ = -20.6 ppm (s), ¹¹B δ = 29.1 ppm (br)) aufgrund fehlender räumlicher Kopplung nicht festgestellt werden. Beide *peri*-Substituenten sind im hinreichend großen Abstand voneinander entfernt, sodass eine intramolekulare Bindung oder Wechselwirkung nicht auftritt.

3. Ergebnisse

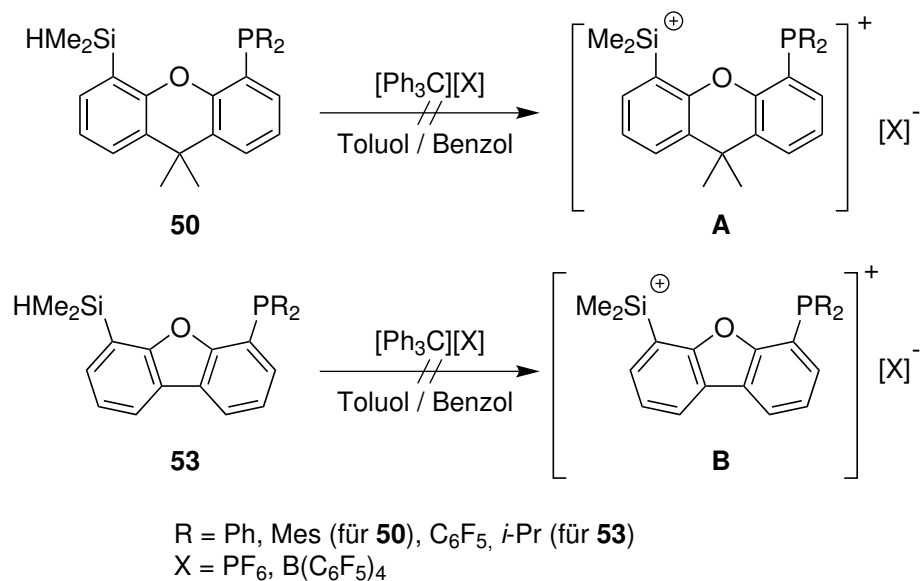


Schema 3.3.: Synthese der B,P-substituierten Xanthe.

Nach dem Umsatz von **54** mit KHF_2 wurde die Xanthenverbindung **55** erhalten. Im ^{31}P -NMR ist eine Kopplungskonstante von **55** zwischen Fluor und Phosphor von $J_{\text{PF}} = 10.9 \text{ Hz}$ feststellbar. Die vergleichbare Dibenzofuranverbindung **57** zeigt dagegen aufgrund des höheren räumlichen Abstandes nur ein Singulett im ^{31}P -NMR auf. Eine direkte Bindung zwischen der LB als Phosphor- und der LS als Boratom mit Hydroxyl- oder Kaliumtrifluorsubstituenten ist durch NMR-Spektroskopie somit für beide *peri*-Abstände nicht nachweisbar. Der im Xanthen **55** geringere *peri*-Abstand zeigt sich nur indirekt durch eine räumliche NMR-Kopplungskonstante zwischen Fluor und Phosphor. Ausgehend dieser Beobachtungen kann, wie zuvor von ALDRIDGE ET AL. beschrieben (siehe Kapitel 1.3.6), von einem negativen Kontrollexperiment intramolekularer FLP-Chemie durch Dibenzofuranderivate, im Gegensatz zu den jeweiligen Xanthenderivaten mit kürzerem *peri*-Abstand, ausgegangen werden.^[99]

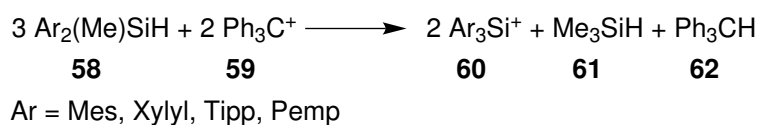
Die Darstellung der Dimethylsilyliumkationen **A** und **B** aus den Verbindungsklassen der Xanthe **50**(Ph, Mes, C_6F_5) und Dibenzofurane **53**(Ph, *i*-Pr, C_6F_5) durch Umsatz mit den Tritylkationen $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ in der BARTLETT-CONDON-SCHNEIDER Silizium-zu-Kohlenstoff Hydridtransferreaktion war erfolglos (Schema 3.4).^[126–128]

3.1. Dibenzofuran- und Xanthenderivate



Schema 3.4.: Umsatz der Dibenzofuran- und Xanthensilane mit Tritylkationen.

Ein spektroskopischer Nachweis der Silyliumkationen **A** und **B** im ²⁹Si-NMR konnte nicht erbracht werden. Der genaue Reaktionsablauf blieb unklar. Die größer als zehn über ³¹P-NMR nachweisbaren Umsetzungen weisen auf eine Zersetzung statt geplanter Reaktionsführung hin. Eine Auftrennung wurde aus diesem Grund nicht durchgeführt. Die theoretisch intermediär gebildeten Dimethylarylsilyliumverbindungen **A** oder **B** scheinen nicht genügend stabilisiert zu sein, sodass es zu einer Substituentenaustauschreaktion am Silizium und/oder zur Ausbildung einer P-Si-Bindung sowie weiteren unbekanntenen Reaktionen kommt. Eine Substituentenaustauschreaktion konnte schon an sterisch anspruchsvollen Diarylmethylsilyliumionen hin zu stabileren Triarylsilyliumionen **60** beobachtet werden (Schema 3.5).^[89,129]



Schema 3.5.: Substituentenaustauschreaktion von Diarylmethylsilanen.

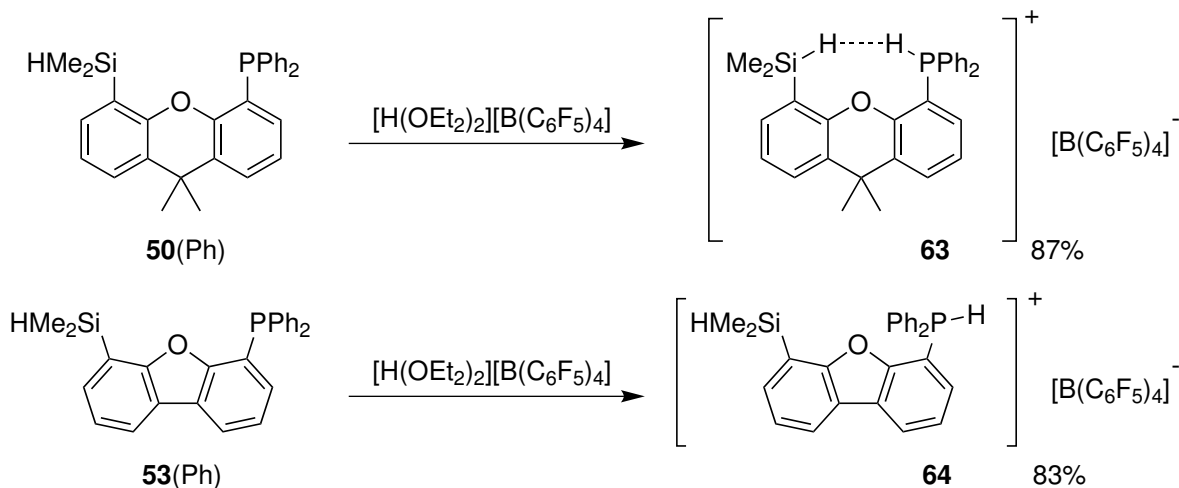
Es wurde dennoch versucht die vermutlich intermediär gebildeten Dimethylarylsilyliumverbindungen **A**(PPh₂) und **B**(PPh) durch Reaktion mit Wasserstoff als protoniertes

3. Ergebnisse

Phosphoniumkation indirekt nachzuweisen. Als auch diese Reaktionsführung erfolglos blieb wurden die Phosphoniumkation des Dibenzofurans und Xanthen zur Untersuchung auf anderem Weg dargestellt.

3.2. Intramolecular P-H · · · H-Si Dihydrogen Bonding in the 5-Dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen-4-yl-diphenylphosphonium Cation

Ausgehend der Verbindungen **50**(Ph) und **53**(Ph) wurden mittels Jutzis Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{[B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ die protonierten Spezies **63** und **64** dargestellt (Schema 3.6).^[130] Während es bei dem Xanthenderivat **63** zu einer intramolekularen Diwasserstoffbindung kommt, ist diese bei dem Dibenzofuranderivat **64** aufgrund des höheren Abstandes nicht zu beobachten. Keine der beiden Verbindungen ist in der Lage molekularen Wasserstoff thermisch abzuspalten.

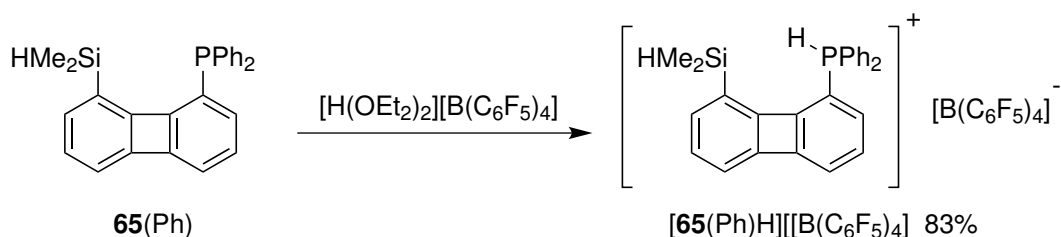


Schema 3.6.: Protonierung des Phosphors an den siliziumsubstituierten Verbindungen **50**(Ph) und **53**(Ph).

Neben den in Schema 3.6 aufgeführten und in der Veröffentlichung diskutierten Verbindungen wurden ebenfalls die *peri*-substituierten Biphenylenderivate **65**(Ph) und

3.2. Intramolecular P-H · · · H-Si Dihydrogen Bonding in the 5-Dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen...

[**65**(Ph)H][B(C₆F₅)₄] dargestellt. Verbindung **65**(Ph) weist aufgrund des geringen Abstandes zwischen den Heteroatomen im ²⁹Si-NMR bei $\delta = -20.8$ ppm eine J_{SiP} Kopplungskonstante von 13.9 Hz auf. Nach der Protonierung mit Jutzis Säure zu [**65**(Ph)H][B(C₆F₅)₄] verschwindet die J_{SiP} -Kopplung, was auf eine höhere Distanz zwischen den Heteroatomen oder auch die geänderte elektronische Umgebung am Phosphor zurückgeführt werden kann.



Schema 3.7.: Protonierung des Phosphors am Biphenylen **65**(Ph).

3.2.1. Declaration on the contribution of the candidate to a multi-author article/manuscript which is included as a chapter in the submitted doctoral thesis

Chapter: Intramolecular P-H · · · H-Si Dihydrogen Bonding in the 5-Dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen-4-yl-diphenylphosphonium Cation

Contribution of the candidate in % of the total work load (up to 100% for each of the following categories):

Experimental concept and design:	50
Experimental work and/or acquisition of (experimental) data:	100
Data analysis and interpretation:	50
Preparation of Figures and Tables:	30
Drafting of the manuscript:	30

Diese Arbeit wurde in *Organometallics* am 9.11.2018 online veröffentlicht.

F. Kutter, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Organometallics* **2018**, *37*, 4287-4296.

DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00616

3. Ergebnisse

The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00616>

DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00616

3.3. Synthese der Biphenylene

Auf eine einheitliche Nomenklatur der Biphenylene konnte sich bisher nicht geeinigt werden.^[131] Das erste und zweite Ringsystem wird ausgehend des schwersten Heteroatoms als C-1, mit dem *peri*-C als C-8, bis auf die Brückenkohlenstoffatome des Cyclopropanrings, im Uhrzeigersinn durchgezählt. In der Reihenfolge der Zählung ergeben die Brückenkohlenstoffe die Bezeichnung 4a, 4b, 8a und 8b. Als Beispiel für die fortlaufende Nomenklatur dieser Arbeit und als Diskussionsgrundlage ist das 1-Brom-8-trimethylsilylbiphenylen **66** aufgeführt (Abb. 3.1).

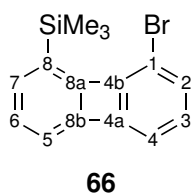
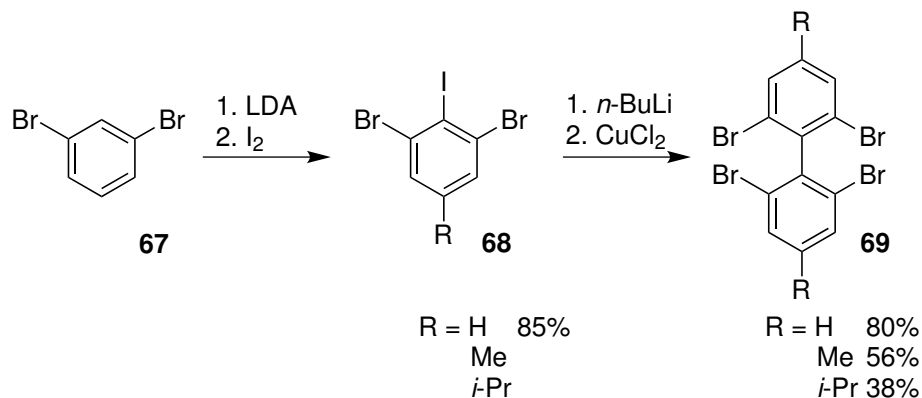


Abbildung 3.1.: Nomenklatur nach IUPAC am Beispiel von 1-Brom-8-trimethylsilylbiphenylen **66**.

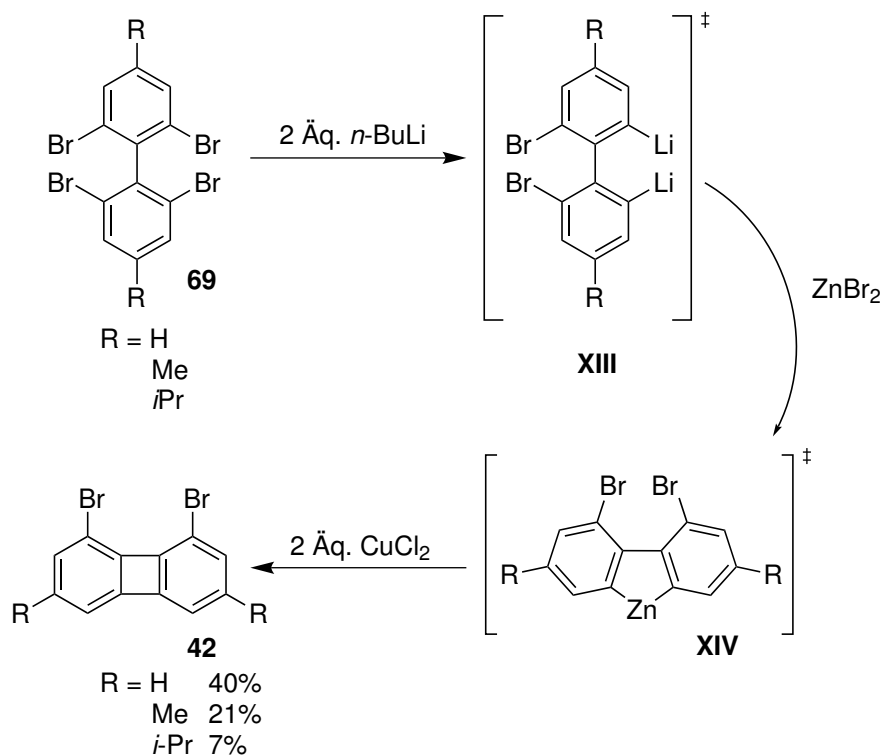
Die Biphenyle **69**(Me, *i*-Pr, H) ließen sich nach Iod-Lithium-Austausch und oxidativer Kupplung mit Kupfer-(II)-chlorid darstellen (Schema 3.8).



Schema 3.8.: Synthese der *para*-substituierten Biphenyle.

Nach zweifacher Lithiierung der Biphenyle **69**(H, Me, *i*-Pr) mit *n*-BuLi zu **XIII** wurde ein intramolekulares Zink-(II)-organyl **XIV** präorganisiert, bevor mit Kupfer-(II)-chlorid die C-C Bindung oxidativ geknüpft wurde (Schema 3.9).

3. Ergebnisse



Schema 3.9.: Synthese der Biphenylene.

Die 3,6-substituierten Biphenylene **42**(Me, *i*-Pr) entstehen in unverhältnismäßig geringerer Ausbeute als das **42**(H), sind jedoch säulenchromatographisch einfacher zu isolieren.^[111] Dies lässt sich durch den positiv induktiven Effekt der gesättigten Kohlenstoffe auf den aromatischen Ring erklären, wodurch es zu einem langsameren und stärker reversiblen Brom-Lithium-Austausch kommt.

Die Aufreinigung des 1,8-Dibrombiphenyls **42**(H) von den Nebenprodukten ist aufgrund ähnlicher Löslichkeit, vergleichbaren R_f -Werten und verwandten Sublimationstemperaturen schwieriger. Ein Wechsel des Oxidations- oder Lösungsmittels führte zu keiner Reaktion oder geringeren Ausbeuten (Tabelle 3.1). Durch fraktionierte Kristallisation in einer mit Hexan überschichteten Dichlormethanolösung kann das Produkt nur sehr zeitaufwendig isoliert werden. Dabei sind die farblosen, orthorhombischen Kristalle von **42**(H), von den meist nadelförmigen Nebenprodukten zu entfernen. Hauptsächlich entstehen neben **42**(H) die zweifach und dreifach bromierten Biphenyle, die über Massenspektrometrie

3.4. 1,8-Bis(diphenylphosphino)biphenylene. A new ligand for late transition metal complexes

nachgewiesen wurden. Verlängerte Reaktionszeiten zum Lithium- oder Zinkorganyl wie auch das längere Trocknen und die Benutzung unterschiedlicher Chargen an Zinkchlorid und Kupferchlorid änderten nichts an der Gesamtausbeute.

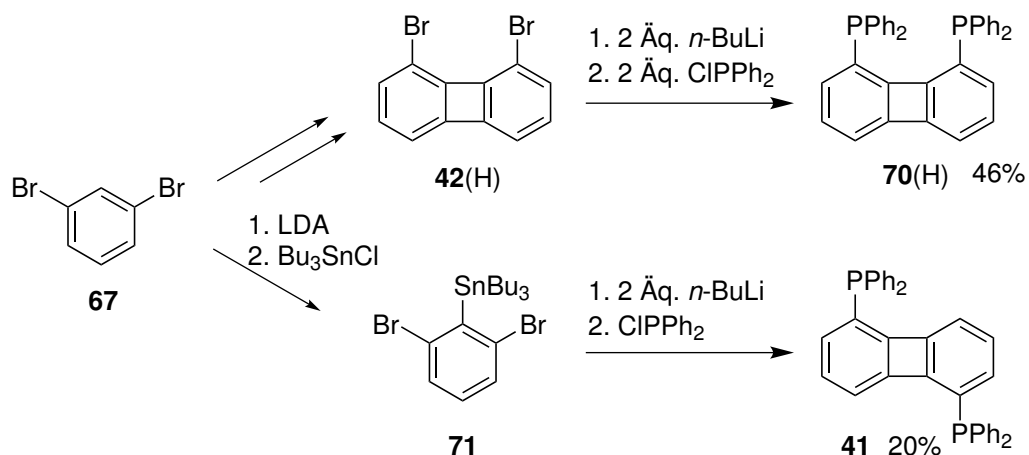
Tabelle 3.1.: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Synthese des 1,8-Dibrombiphenylens **42(H)** (Spuren bedeutet unter 5% $^1\text{H-NMR}$ Signalintegration insgesamt im Rohprodukt).

Oxidationsmittel	Lösungsmittel	(NMR)-Ausbeute
CuCl ₂	THF	40% (isoliert)
CuBr ₂	THF	8% (isoliert)
CuCl ₂ / PhNO ₂	THF	Spuren
CuCl ₂ / O ₂	THF	Spuren
CuCN / O ₂	THF	Spuren
CuCl ₂	Et ₂ O	Spuren
CuBr ₂	Et ₂ O	Spuren
CuCl ₂ / PhNO ₂	Et ₂ O	Spuren
CuCl ₂ / O ₂	Et ₂ O	Spuren
CuCN / O ₂	Et ₂ O	Spuren

3.4. 1,8-Bis(diphenylphosphino)biphenylene. A new ligand for late transition metal complexes

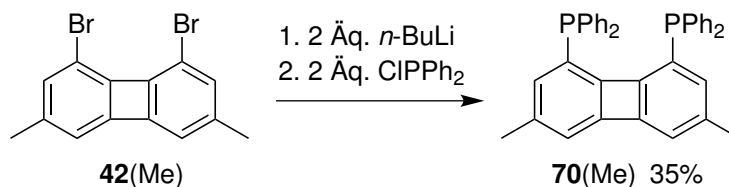
Nach Umsetzungen der Ausgangsverbindung **67** zu **42(H)** und anschließender zweifacher Lithiierung sowie Reaktion mit Diphenylphosphinchlorid ist das 1,8-Bis(diphenylphosphino)biphenylen **70(H)** zugänglich (Schema 3.10). Zuvor hatte schon DR. ANDREAS DENHOF das Isomer 1,5-Bis(diphenylphosphino)biphenylen **41** aus **71** synthetisiert. Verbindung **70(H)** wurde als Ligand für die späten Übergangsmetalle eingesetzt und die Komplexe spektroskopisch sowie kristallographisch untersucht.

3. Ergebnisse



Schema 3.10.: Darstellung des bidentaten Liganden **70(H)** und dessen Isomer **41**.

In einer entsprechenden Reaktion, die nicht in der folgenden Veröffentlichung diskutiert wird, konnte aus **42(Me)** ebenfalls der potentielle Ligand **70(Me)** erhalten werden. Die spektroskopischen Daten unterscheiden sich kaum von **70(H)**.



Schema 3.11.: Darstellung des 3,6-dimethylsubstituierten Biphenylen **70(Me)**.

3.4.1. Declaration on the contribution of the candidate to a multi-author article/manuscript which is included as a chapter in the submitted doctoral thesis

Chapter: 1,8-Bis(diphenylphosphino)biphenylene. A new ligand for late transition metal complexes

Contribution of the candidate in % of the total work load (up to 100% for each of the following categories):

3.4. 1,8-Bis(diphenylphosphino)biphenylene. A new ligand for late transition metal complexes

Experimental concept and design:	30
Experimental work and/or acquisition of (experimental) data:	80
Data analysis and interpretation:	20
Preparation of Figures and Tables:	20
Drafting of the manuscript:	30

Diese Arbeit wurde in Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials am 20.3.2018 online veröffentlicht.

F. Kutter, A. Denhof, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Z. Kristallog. - Cryst. Mater.* **2018**, *233*, 627-639.

DOI: 10.1515/zkri-2018-2053

3. Ergebnisse

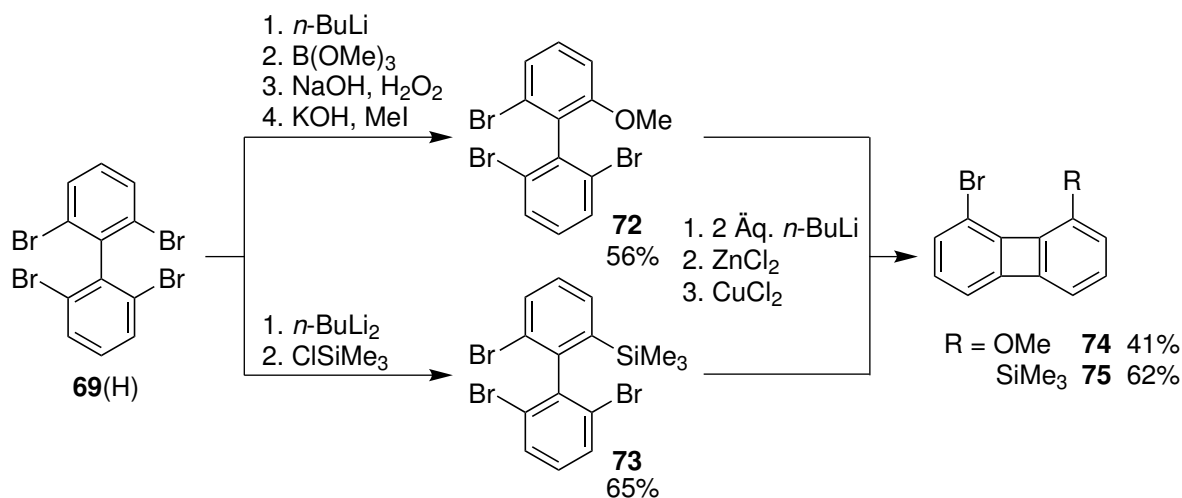
The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

<https://www.degruyter.com/view/journals/zkri/233/9-10/article-p627.xml?language=en>

DOI: 10.1515/zkri-2018-2053

3.5. Unsymmetrisch substituierte Biphenylene

Das sauerstoff- und siliziumsubstituierte Monobrombiphenylen **74** und **75** können durch Funktionalisierung des Biphenyls **69(H)** dargestellt werden (Schema 3.12). Durch die Einführung des Substituenten bereits im Biphenyl zu Verbindung **72** und **73** werden die Schwierigkeiten bei der Aufreinigung der Biphenylene (siehe Kapitel 3.3) umgangen. Verbindung **72** lässt sich in einer Eintopfreaktion durch Lithiierung, nukleophile Substitution, Oxidation und Methylierung direkt aus **69(H)** darstellen.

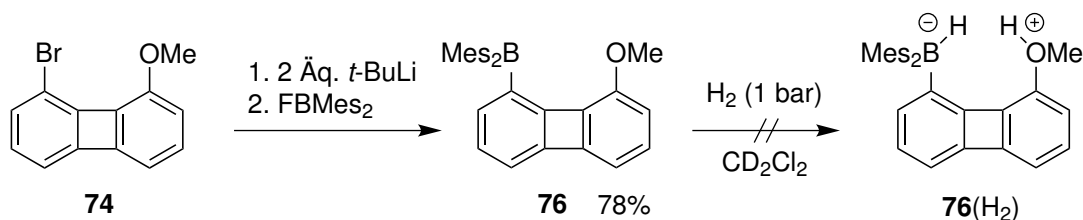


Schema 3.12.: Synthese der mono-O,Si substituierten Brombiphenylene.

In der Literatur finden sich kaum Beispiele für den Einsatz von Ethern als LB für FLP. Dennoch konnten in Diethylether als LB mit BCF schon C-C-Doppelbindungen erfolgreich durch Wasserstoff reduziert werden.^[72]

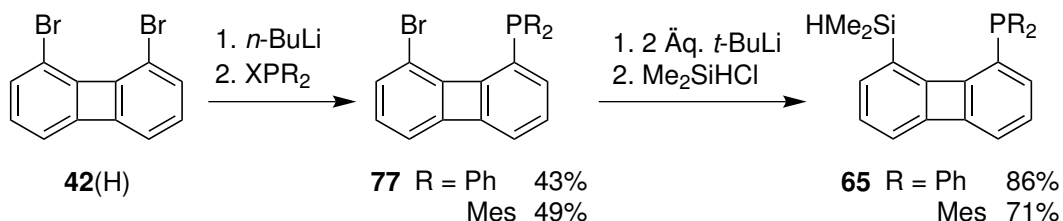
Ausgehend von Methoxybiphenylen **74** kann nach Lithiierung mit *t*-BuLi und der Umsetzung mit Dimesitylborschlorid das Biphenylen **76** erhalten werden (Schema 3.13). Eine über ¹H-NMR nachweisbare Fixierung von Wasserstoff unter 1 bar Druck in CD₂Cl₂ zu **76(H₂)** oder eine katalytische Hydrierung von Aceton oder Cyclohexanon unter diesen Bedingungen findet nicht statt.

3. Ergebnisse



Schema 3.13.: Darstellung des O/B-Biphenylens **76** und versuchte Umsetzung mit Wasserstoff.

Die Biphenylverbindungen **77**(Ph, Mes) wurden aus dem 1,8-Dibrombiphenylen **42**(H) nach Lithiierung mit einem Äquivalent *n*-BuLi erhalten (Schema 3.14). Nach weiterer Lithiierung mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi und dem Umsatz mit Dimethylchlorsilan kommt es zur Bildung der *peri*-P,Si-substituierten Produkte **65**(Ph, Mes). Bei der Umsetzung von **65**(Ph, Mes) mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] kommt es wie bei dem Dibenzofuran- **53** und Xanthenderivaten **50** zu einem komplexen Gemisch verschiedener Spezies im ²⁹Si- und ³¹P-NMR.

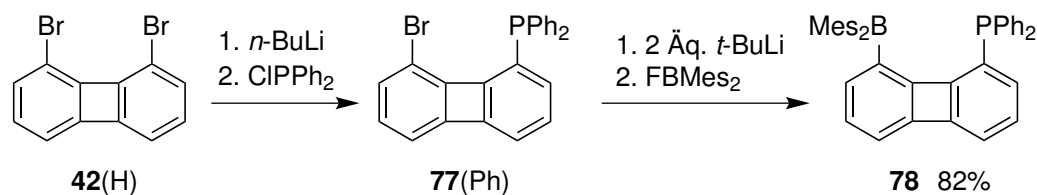


Schema 3.14.: Synthese der P,Si-substituierten Biphenylene.

3.6. Frustrated Lewis Pair based on a *peri*-Substituted Biphenylene Scaffold

1-Brom-8-diaryldiphosphinobiphenylene **77**(Ph, Mes) lassen sich aus dem 1,8-Dibrombiphenylen **41**(H) nach Brom-Lithium Austausch mit *n*-BuLi und darauffolgender Reaktion mit dem entsprechenden Diaryldiphosphinhalogenid herstellen (Schema 3.14). Nach weiterer Lithiierung der Verbindung **77**(Ph) mit zwei Äquivalenten *t*-BuLi und dem Umsatz mit Dimesitylborfluorid ist Verbindungen **78** darstellbar.

3.6. Frustrated Lewis Pair based on a *peri*-Substituted Biphenylene Scaffold



Schema 3.15.: Synthese von P,B-substituierten Biphenylenen über nukleophile Substitution.

3.6.1. Declaration on the contribution of the candidate to a multi-author article/manuscript which is included as a chapter in the submitted doctoral thesis

Chapter: Frustrated Lewis Pair based on a *peri*-Substituted Biphenylene Scaffold

Contribution of the candidate in % of the total work load (up to 100% for each of the following categories):

Experimental concept and design:	50
Experimental work and/or acquisition of (experimental) data:	100
Data analysis and interpretation:	30
Preparation of Figures and Tables:	50
Drafting of the manuscript:	50

Diese Arbeit wurde in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie am 09.05.2018 online veröffentlicht.

F. Kutter, E. Lork, J. Beckmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2018**, *644*, 1234-1237.

DOI: 10.1002/zaac.201800160

3. Ergebnisse

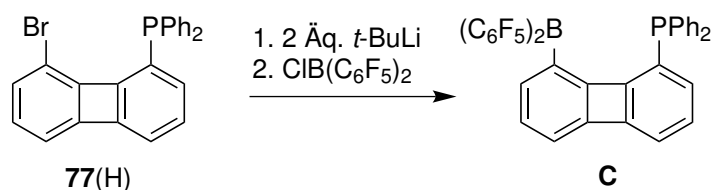
The pdf-document of this publication is not displayed due to copyright reasons. The publication can be accessed at:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.201800160>

DOI: 10.1002/zaac.201800160

3.7. Versuche zur Darstellung der Bis(pentafluorphenyl)borylbiphenylene

Bis(pentafluorphenyl)borane weisen eine höhere Lewisazidität als entsprechende Dimesitylborane auf.^[132] Die Synthese der Verbindung **C** ist ERKER ET AL. gelungen (Schema 3.16).^[133]



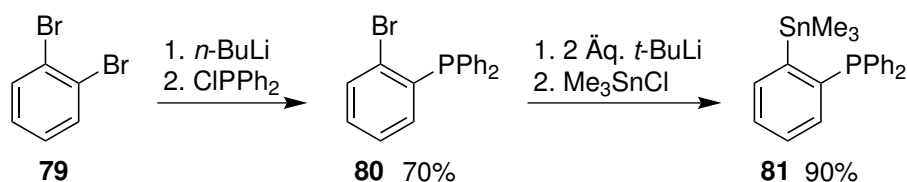
Schema 3.16.: Darstellung des Moleküls **C** von ERKER ET AL. .

Bei der Wiederholung dieser Experimente konnte jedoch festgestellt werden, dass es zu einer Reihe von Nebenreaktionen kommt, wobei der nukleophile Angriff am perfluorierten Phenylring die dominanteste ist.^[118–125] Typisch dafür ist die violette Verfärbung des Reaktionsgemisches nach der Zugabe des $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Im ^{31}P -NMR kann zwar ein Produkt nachgewiesen werden, eine Aufarbeitung wurde jedoch aufgrund der über zehn im Spektrum nachweisbaren Nebenprodukten nicht weiter verfolgt.

Da eine Lithiierung auch großtechnisch, insbesondere bei der Anzahl an Nebenprodukten, nicht sinnvoll erscheint wurden andere Synthesemöglichkeiten untersucht. Aufgrund der C_6F_5 -Gruppen sollte dabei auf den Einsatz stark nukleophiler Reagenzien verzichtet werden.

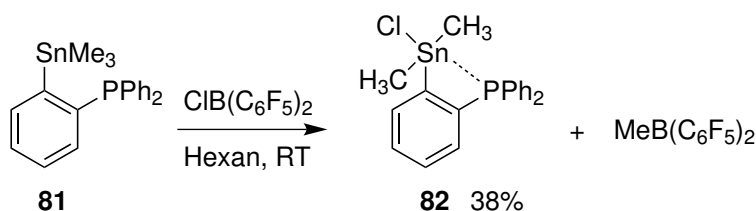
Als alternative Reaktionsführung zur Verbindung **C** wurde deshalb ein Zinn-Bor-Austausch untersucht.^[134,135] Der Einsatz eines starken Nukleophils, wie Lithiumorganyle, kann dabei durch einen Heteroatomaustausch hin zum thermodynamisch günstigeren Produkt umgangen werden. Da bisher noch keine phosphinhaltigen Edukte für eine solche Austauschreaktion in der Literatur gefunden wurden sollten sie zuvor am *ortho*-disubstituierten **79** getestet werden (Schema 3.17).^[136,137]

3. Ergebnisse



Schema 3.17.: Synthese von *ortho*-substituierten Benzols **81**.

Bei der Reaktion von **81** mit Bis(pentafluorphenyl)borchlorid in Hexan bei Raumtemperatur stoppt die Reaktion nach dem Austausch einer Methylgruppe des Zinns mit dem Chloratom des Bors zu **82** (Schema 3.18). Es kommt zur intramolekularen Stabilisierung des Dimethylzinnchlorids durch den Phosphor. Temperaturen bis zu 120 °C unter Druck führen ebenfalls zu **82**.

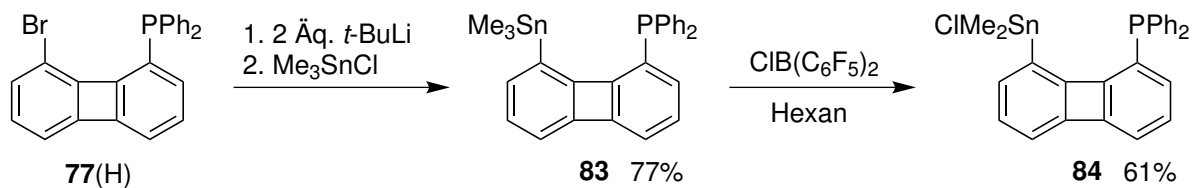


Schema 3.18.: Synthese des Monochlorzinnbenzols **82**.

Verbindung **82** fällt in Hexan dabei als Feststoff aus. Die Analysedaten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[138] $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurde durch die ^{11}B -NMR Verschiebung bei $\delta = 71.5$ ppm (br) als weiteres Produkt identifiziert.

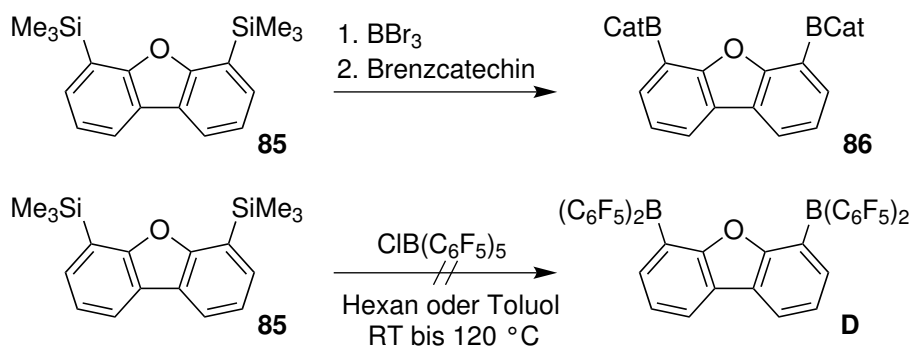
Die Reaktion des Biphenyls **83**, dargestellt aus **77**(H) durch Lithiierung und Umsatz von Trimethylzinnchlorid, mit Bis(pentafluorphenyl)borchlorid endet ebenfalls in Hexan bei Raumtemperatur auf der Stufe des Zinnmonochlorids **84** (Schema 3.19). Die chemischen Verschiebungen liegen bei $\delta = -22.4$ ppm (^{31}P) und $\delta = 29.6$ ppm (^{119}Sn) mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{PSn}} = 17$ Hz. Bei höherer Temperatur, bis zu 120 °C in Toluol oder 60 °C in CD_2Cl_2 unter Druck, kommt es jedoch zur Zersetzung der Verbindung **83** mit Bis(pentafluorphenyl)borchlorid, was an über 10 erhaltenen ^{31}P -NMR-Signalen ersichtlich wurde.

3.7. Versuche zur Darstellung der Bis(pentafluorphenyl)borylbiphenylene



Schema 3.19.: Vergleichbare Darstellung des Monozinnchlorids im Biphenylen **84**

Auch die Trimethylarylsilane ArSiMe_3 können mit Bortrihalogeniden zu den entsprechenden Aryldihalogenboranen umgesetzt werden.^[139] Am Beispiel des Dibenzofurans **85** konnte durch den Silizium-Bor-Austausch nach Umsatz mit Brenzcatechin der Bis(organoboronsäureester) **86** erhalten werden.^[140,141] Eine Austauschreaktion von **85** mit $\text{ClB(C}_6\text{F}_5)_2$ zu Verbindung **D** findet in Toluol oder Hexan bei bis zu 120 °C dagegen nicht statt.



Schema 3.20.: Synthese der Verbindung **86** durch Silizium-Bor-Austauschreaktion

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene *peri*-substituierte Dibenzofuran-, Xanthen- und Biphenylenderivate hergestellt sowie auf ihre Eigenschaft zur Aktivierung kleiner Moleküle untersucht.

An den Grundgerüsten des Biphenylen **65**, Dibenzofuran **53** und 9,9-Dimethylxanthen **50** wurden im ersten Teil der Arbeit die *peri*-Substituenten Dimethylsilan (HMe₂Si-) und Diorganophosphin (R₂P-) besprochen (Abb. 4.1). Die aufgeführten Verbindungen wurden für R = Ph mit Jutzis Säure [H(OEt₂)₂][B(C₆F₅)₄] am Phosphoratom protoniert. Während sich im Dibenzofuran **64** die beiden an den Heteroatomen gebundenen Wasserstoffatome in der Kristallstruktur voneinander wegdrehen, ist im Xanthen **65** eine invers homopolare Diwasserstoffbindung zu finden.

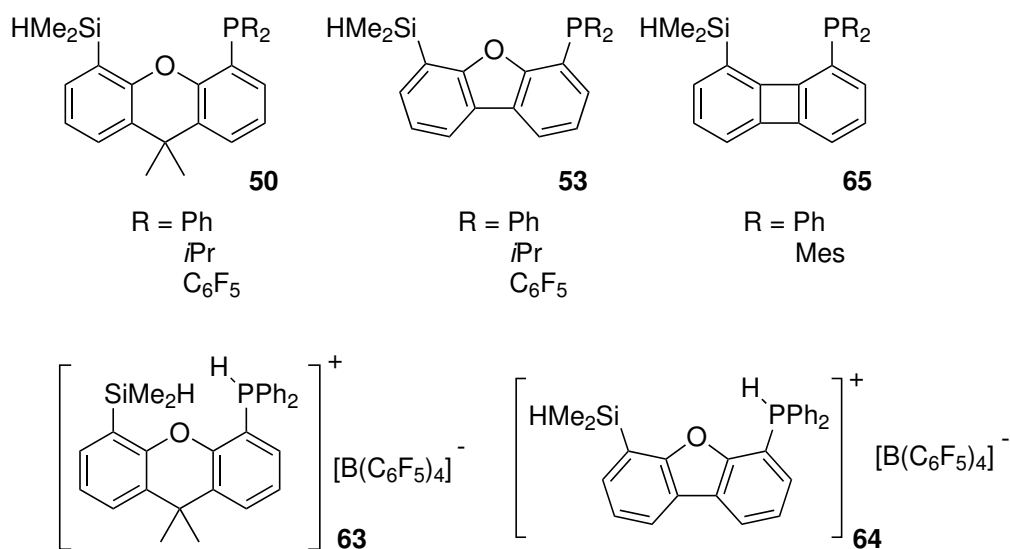


Abbildung 4.1.: Dargestellte Si/P-Organyle.

Neben dem 1,8-Dibrombiphenylen **42(H)** wurden die beiden alkylsubstituierten 3,6-

Dimethyl- **42**(Me) und 3,6-Diisopropyl- **42**(*i*-Pr) vorgestellt (Abb. 4.2).

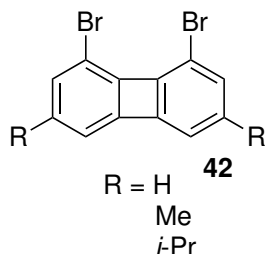
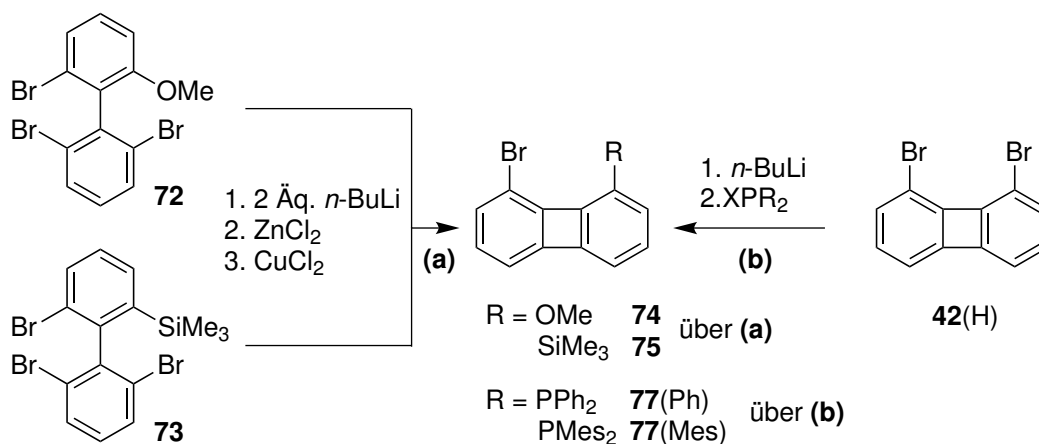


Abbildung 4.2.: 1,8-Dibrombiphenylen **42**(H) sowie die 3,6-alkylsubstituierten Verbindungen.

Zudem konnten die bidentaten Liganden **70**(H, Me) erfolgreich dargestellt und über **70**(H) die späten Übergangsmetalle komplexiert werden (Abb. 4.3). Durch einen *peri*-Abstand von 3.642(1)–3.648(5) Å liegt **70**(H) zwischen den Diphosphinen 1,8-Bis(diphenylphosphin)naphthalen (dppn) mit 3.052(2) Å und 4,5-Bis(diphenylphosphin)xanthen (Xantphos) mit 4.045(1) Å.^[142–144]

Unsymmetrisch *peri*-substituierte Biphenylene wurden durch Substitution am Biphenyl (**a**) oder durch konsekutive Lithierungen mit nukleophiler Substitution an Elektrophilen am 1,8-Dibrombiphenylen (**b**) dargestellt (Schema 4.1).



Schema 4.1.: Unsymmetrische *peri*-substituierte Biphenylene über zwei Reaktionswege.

Erstmals im Biphenylensystem wurde das *peri*-substituierte FLP **78** durch Dimesitylboran-

4. Zusammenfassung

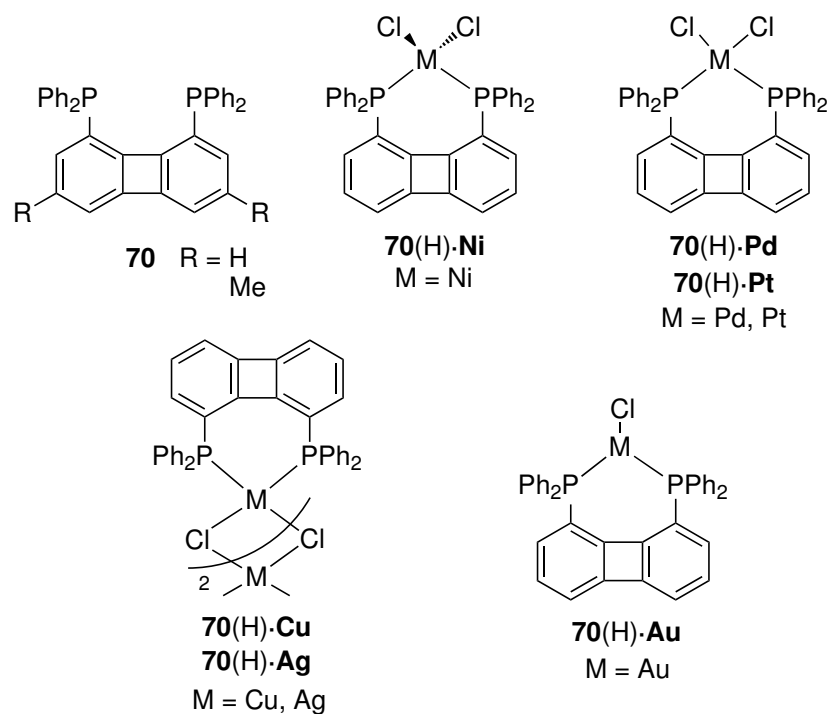


Abbildung 4.3.: Die bidentaten Phosphinliganden **70**(H, Me) mit den dargestellten Komplexen für **70**(H).

(Mes₂B-) und Diphenylphosphinresten (Ph₂P-) verwirklicht (Abb. 4.4).

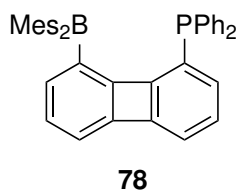
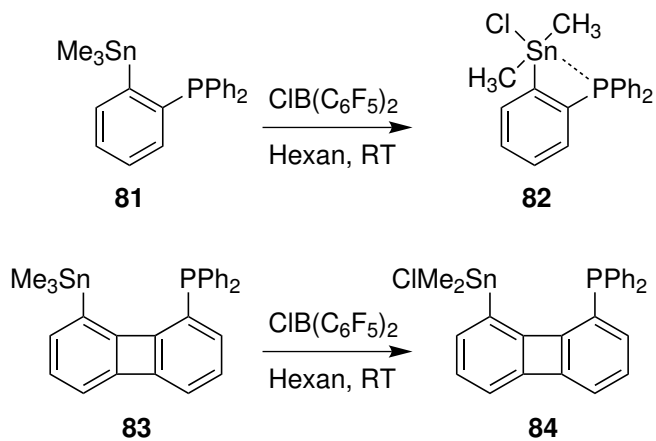


Abbildung 4.4.: Das erste FLP **78** im Biphenylengrundgerüst.

Der Bis(pentafluorphenyl)boran-Substituent (-B(C₆F₅)) ist in *para*-Position der C₆F₅-Gruppen durch Nukleophile in einer Substitutionsreaktion angreifbar. Deshalb wurde der Zinn-Bor-Austausch phosphinhaltiger Edukte mit ClB(C₆F₅)₂ untersucht (Schema 4.2). Im Hexan wird die Methylgruppe des Trimethylarylzinns dabei auf das ClB(C₆F₅)₂ übertragen und das Chlorid ausgetauscht. Der Austausch einer Arylgruppe ist in diesen

Fällen ungünstiger als ein Methyltransfer. Dies konnte sowohl am *ortho*-substituierten Benzol **81** als auch Biphenylen **83** beobachtet werden.



Schema 4.2.: Versuchter Zinn-Bor-Austausch am Benzol **81** und Biphenylen **83**.

5. Experimentaltteil

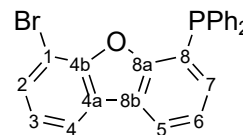
Die Darstellung der hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Substanzen wurde nach gängigen Schlenk-Methoden durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Feinvakuum (10^{-3} mbar) ausgeheizt und mit Argon (Reinheitsgrad 4.6) geflutet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden aus dem Lösungsmittelreinigungssystem SPS-800 von M. Braun entnommen oder nach konventionellen Methoden getrocknet. Diethylether wurde über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und anschließend von Natrium/Benzophenon destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden von Chemotrade Chemiehandels-GmbH, Euriso-Top und Deutero bezogen. CDCl_3 wurde über 4 Å Molsieb getrocknet. CD_2Cl_2 wurde über 3 Å Molsieb getrocknet. Sämtliche NMR-Spektren wurden an einem AVANCE WB-360 oder AVANCE DPX-200 der Firma Bruker aufgenommen. Die Angabe der Kopplungskonstanten J erfolgt in Hz, die der chemischen Verschiebung δ in ppm. Als interne Referenz dienen die Deuteriumsignale des Lösungsmittels bzw. die externen Standards Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B), 85% Phosphorsäure (^{31}P) und Tetramethylzinn (^{119}Sn). Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die ESI-Massenspektren wurden an einem Bruker Esquire-LC Spektrometer mit Ionenfalle gemessen. EI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 95 Spektrometer mit einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV gemessen. Die Schmelzpunktmessungen erfolgten an einem Gallenkamp Melting Point Apparatus.

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert: 1,8-Dibromdibenzofuran^[113], 1,8-Dibromxanthen-9,9-dimethylxanthen^[114], $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ^[145], $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[146], $\text{ClP}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ^[147], $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ^[130], XPMes₂ (Chlor- und Bromgehalt wurden anhand der ^{31}P -NMR Daten berechnet)^[148], 1-Brom-2-diphenyl-phosphinbenzol^[149], 2,6-Dibrom-1-iodbenzol^[150], 2,2',6,6'-Tetrabrom-1,1'-biphenyl^[110], 2,6-Dibrom-5-methylanilin^[151], 2,6-Dibrom-1-iod-5-methylbenzol^[152], 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl^[153].

5.1. Dibenzofurane

5.1.1. Darstellung von 1-Brom-8-diphenylphosphindibenzofuran

1,8-Dibromdibenzofuran (0.93 g, 2.85 mmol) wird in THF (35 mL) gelöst und bei -78 °C Phenyllithium (1.9M, 1.50 mL, 2.85 mmol) hinzugegeben. Es wird für zwei Stunden gerührt bevor Ph₂PCL (0.52 mL, 2.85 mmol) hinzutropft wird.



Danach wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und der Rückstand mit CH₂Cl₂ (20 mL) und entgastem Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige drei Mal mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff (0.75 g, 61% d. Th.).

DC: [Kieselgel, Hexan/CH₂Cl₂ (4:1)]: R_f = 0.34.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.94 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H, C-5), 7.86 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H, C-4), 7.56 (dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H, C-2), 7.49-7.42 (m, 4H, PPh), 7.40-7.34 (m, 6H, PPh), 7.34-7.30 (m, 1H, C-6), 7.22-7.17 (m, 2H, C-3,7).

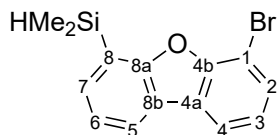
¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 158.0 (d, *J* = 13.1 Hz, C-8a), 153.4 (C-4b), 135.5 (d, *J* = 8.9 Hz, C-7), 134.2 (m-C), 134.0 (p-C), 132.9 (d, *J* = 9.4 Hz, i-C), 130.3 (C-8), 129.1 (C-2), 128.7 (o-C), 128.6 (C-3), 125.4 (C-4a), 124.1 (C-6), 123.7 (d, *J* = 3.2 Hz, C-8b), 122.1 (C-5), 119.7 (C-4), 104.9 (C-1).

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -15.9.

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 430.01221 für C₂₄H₁₆BrOP; gef.: 430.01198.

5. Experimentalteil

5.1.2. Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilyldibenzofuran



1,8-Dibromdibenzofuran (1.56 g, 4.77 mmol) wird in THF (40 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor Phenyllithium (1.9M, 2.76 mL, 5.24 mmol) hinzugegeben wird. Das Gemisch wird für zwei Stunden gerührt und Dimethyldichlorsilan (0.67 mL, 6.20 mmol) hinein getropft. Über Nacht wird auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand mit Diethylether (20 mL) und Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird drei Mal mit Diethylether (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird ein farbloses Öl (1.21 g, 4.00 mmol, 85% d. Th.) in ausreichender Reinheit für weitere Reaktionen erhalten.

DC: [Kieselgel, Hexan]: $R_f = 0.36$.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 8.00$ (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H, C-2), 7.91 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1H, C-5), 7.65 (dd, $J = 7.1, 1.3$ Hz, 1H, C-7), 7.64 (dd, $J = 7.9, 1.0$ Hz, 1H, C-4), 7.41 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, C-6), 7.25 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, C-3), 4.75 (hept, $J = 3.8$ Hz, 1H, SiH), 0.61 (d, $J = 3.8$ Hz, 6H, SiCH_3).

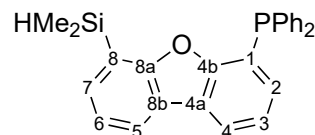
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 160.9$ (C-8a), 153.4 (C-4b), 134.0 (C-7), 130.0 (C-2), 125.7 (C-4a), 123.9 (C-5), 123.2 (C-3), 122.9 (C-8b), 122.5 (C-4), 120.9 (C-8), 119.8 (C-6), 104.8 (C-1), -3.7 (CH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -19.1$.

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 303.99190$ für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrOSi}$; gef.: 303.99009; für $[\text{M}-\text{CH}_3]$ ber.: 288.96843, gef: 288.96760.

5.1.3. Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilyldibenzofuran

Route A: 1-Brom-8-diphenylphosphindibenzofuran (500 mg, 1.16 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst und bei -78 °C *t*-BuLi (1.7M, 1.36 mL, 2.32 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und direkt



auf -78 °C abgekühlt. Nun wird Dimethylchlorsilan (0.14 mL, 1.28 mmol) hinzugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und der Rückstand mit CH₂Cl₂ (20 mL) und entgastem Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wässrige drei Mal mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff (292 mg, 0.71 mmol, 62% d. Th.).

Route B: 1-Brom-8-dimethylsilyldibenzofuran (2.00 g, 6.55 mmol) wird in Diethylether (80 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 7.71 mL, 13.1 mmol) hinzugegeben wird. Das Gemisch wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und auf -78 °C abgekühlt. Nun wird Diphenylphosphinchlorid (1.44 mL, 7.86 mmol) hinzugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand mit CH₂Cl₂ (40 mL) und entgastem Wasser (40 mL) versetzt. Die organische Phase wird drei Mal mit CH₂Cl₂ (40 mL) extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* eingeeengt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als weißer Feststoff (1.79 g, 4.37 mmol, 67% d. Th.) erhalten.

DC: [Kieselgel, Hexan/CH₂Cl₂ (4:1)]: R_f = 0.34.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.96 (m, 2H, C-4,5), 7.53 (dd, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 1H, C-7), 7.46-7.41 (m, 4H, PPh), 7.36-7.30 (m, 7H, PPh, C-3), 7.26 (m, 1H, C-6), 6.97 (ddd, *J* = 7.3, 6.0, 1.2 Hz, 1H, C-2), 4.46 (hept., *J* = 3.8 Hz, 1H, SiH), 0.21 (d, *J* = 3.8 Hz, 6H, SiCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 160.9 (C-8a), 157.5 (d, *J* = 13.2 Hz, C-4b), 135.5 (d, *J* = 9.8 Hz, C-1), 134.2 (d, *J* = 20.5 Hz, i-C), 133.5 (C-7), 131.2 (d, *J* = 7.0 Hz, C-2), 129.1 (o-C), 128.7 (m-C), 128.7 (p-C), 123.6 (d, *J* = 2.1 Hz, C-8b), 123.1 (d, *J* = 2.2 Hz, C-4a), 122.7 (C-6), 122.6 (C-3), 122.1 (C-4), 121.4 (C-5), 120.7 (C-8).

5. *Experimentalteil*

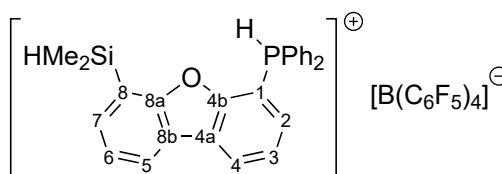
^{29}Si -NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -18.5$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -14.3$.

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 410.12558$ für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{OPSi}$; gef: 410.12627.

5.1.4. Darstellung von 1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilyl-dibenzofuran-tetrakis(pentafluorphenyl)borat

1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilyldibenzofuran (100 mg, 0.24 mmol) und Brookharts Säure (202 mg, 0.24 mmol) wird in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und über Nacht gerührt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* entfernt. Kristalle des Produktes (221 mg, 0.20 mmol, 83% d. Th.) zur Röntgenbeugung werden durch das Überschieben einer konzentrierten CH₂Cl₂ Lösung mit Hexan erhalten.



¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 9.29 (br s, 1H, Proton), 8.57-8.50 (m, 1H, C-5), 8.14 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H, C-4), 7.96-7.92 (m, 2H, C-3,7), 7.88-7.61 (m, 11H, PPh, C-6), 7.51 (m, 1H, C-2), 4.52 (hept, J = 3.8 Hz, 1H, SiH), 0.24 (d, J = 3.8 Hz, 6H, SiCH₃).

¹¹B{¹H}-NMR (146 MHz (116 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -15.4.

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 161.7 (C-8a), 157.5 (d, J = 1.7 Hz, C-4b), 148.8 (br dm, J_{CF} = 239 Hz, C-F Gegenion), 138.8 (br dm, J_{CF} = 245 Hz, C-F Gegenion), 137.3 (d, J = 3.0 Hz, i-C), 136.9 (br dm, J_{CF} = 246 Hz, C-F Gegenion), 136.0 (C-7), 134.4 (d, J = 12.2 Hz, o-C), 132.3 (d, J = 8.2 Hz, C-2), 131.7 (d, J = 14.1 Hz, m-C), 130.4 (d, J = 2.6 Hz, p-C), 127.4 (d, J = 7.0 Hz, C-4a), 125.4 (d, J = 12.7 Hz, C-1), 125.2 (C-8b), 123.5 (C-8), 121.7 (C-3), 121.3 (C-6), 113.6 (d, J = 90.0 Hz, C-5), 97.7 (d, J = 92.3 Hz, C-4), -4.1 (SiCH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -131.9 (d, J = 10.6 Hz), -162.4 (t, J = 20.9 Hz), -166.3 (t, J = 18.5 Hz).

²⁹Si-NMR (DEPT45, 72 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -19.2.

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 3.1.

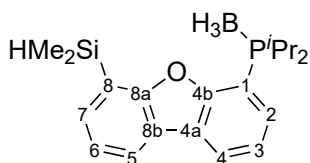
³¹P-NMR (146 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 3.1 (d, J = 493 Hz).

MS [ESI, CH₂Cl₂/MeCN (1:10)]: positiv: m/z = 411 [M]⁺, 449 [M - H + K]⁺; negativ: m/z = 679 [B(C₆F₅)₄]⁻.

5. Experimentalteil

5.1.5. Darstellung von

1-Diisopropylphosphoboran-8-dimethylsilyldibenzofuran



1-Brom-8-dimethylsilyldibenzofuran (487 mg, 1.61 mmol) wird in Diethylether (40 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 1.89 mL, 3.21 mmol) hinzugegeben wird. Das Gemisch wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Diisopropylphosphinchlorid (0.31 mL, 1.93 mmol) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand in THF (10 mL) gelöst. Boran (1M in THF, 3.21 mL, 3.21 mmol) wird hinzugegeben und weitere 12 Stunden gerührt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl (293 mg, 0.82 mmol, 51% d. Th.) erhalten.

DC: [Kieselgel, Hexan/ CH_2Cl_2 (4:1)]: $R_f = 0.34$.

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 8.12$ (dt, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H, C-4), $8.08 - 8.01$ (m, 2H, C-2,5), 7.62 (dd, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 1H, C-7), 7.45 (dt, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H, C-3), 7.41 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H, C-6), 4.76 (hept, $J = 3.8$ Hz, 1H, SiH), $3.04 - 2.87$ (m, 2H, CH), 1.28 (q, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.09 (q, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), BH_3 Signal liegt unter dem Isopropylsignal.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (116 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -43.7$ (d, $J = 61$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 160.3$ (C-8a), 157.07 (d, $J = 3.2$ Hz, C-2), 135.52 (d, $J = 12.0$ Hz, C-2), 133.7 (C-7), 133.3 (C-4a), 124.3 (C-4), 123.4 (C-6), 123.2 (d, $J = 10.3$ Hz, C-3), 122.4 (C-8), 122.2 (C-5), 120.3 (C-8b), 110.02 (d, $J = 45.3$ Hz, C-1), 22.8 (CH_3), 22.5 (CH_3), 17.9 (CH_3), 17.4 (CH_3), 1.8 (CH), -3.9 (SiCH_3).

^{29}Si -NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -20.3$.

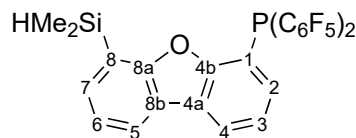
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 40.8$ (br d, $J = 61$ Hz).

MS [ESI, MeCN]: positiv: $m/z = 357$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

5.1.6. Darstellung von

1-Bis(pentafluorphenyl)phosphin-8-dimethylsilyldibenzofuran

1-Brom-8-dimethylsilyldibenzofuran (579 mg, 1.91 mmol) wird in Diethylether (40 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 2.25 mL, 3.82 mmol) hinzugegeben wird. Das Gemisch wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Bis(pentafluorphenyl)phosphorhalogenid (0.38 mL, 2.29 mmol) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt (108 mg, 0.20 mmol, 11% d. Th.) wird als weißer Feststoff erhalten.



Das Gemisch wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Bis(pentafluorphenyl)phosphorhalogenid (0.38 mL, 2.29 mmol) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt (108 mg, 0.20 mmol, 11% d. Th.) wird als weißer Feststoff erhalten.

DC: [Kieselgel, Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1)]: $R_f = 0.26$.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 8.06 - 7.96$ (m, 2H, C-3,6), 7.58 (dd, $J = 7.2$, 1.3 Hz, 1H, C-7), 7.41 – 7.32 (m, 2H, C-4,5), 7.29 – 7.22 (m, 1H, C-2), 4.48 (hept, $J = 3.8$ Hz, 1H, SiH), 0.34 (d, $J = 3.8$ Hz, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (50 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 160.9$ (C-8a), 157.3 (d, $J = 15.9$ Hz, C-4b), 150.7 (br, C-F), 145.6 (br, C-F), 140.4 (br, C-F), 135.3 (br, C-F), 133.9 (C-7), 129.8 (d, $J = 11.6$ Hz, C-2), 124.3 (C-4a), 123.3 (C-4), 123.3 (C-5), 123.1 (C-3), 122.4 (C-6), 122.2 (C-8b), 120.6 (C-8), 112.9 (d, $J = 15.5$ Hz, C-1), -4.3 (CH_3)

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -129.8$ (m, 2F), -150.14 (m, 1F), -161.2 (dt, $J = 22.3$, 6.8 Hz)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -19.8$.

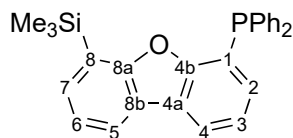
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (81 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -58.6$ (p, $J_{\text{PF}} = 34.0$ Hz)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 590.03136$ für $\text{C}_{26}\text{H}_{13}\text{F}_{10}\text{OPSi}$; gef.: 590.02877.

5. Experimentalteil

5.1.7. Darstellung von

1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilyldibenzofuran



1-Brom-8-diphenylphosphindibenzofuran (300 mg, 0.70 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *t*-BuLi (1.7M, 0.82 mL, 1.39 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Chlortrimethylsilan (0.18 mL, 1.39 mmol) hinzugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 (20 mL) und entgastem Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wässrige drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff (258 mg, 0.61 mmol, 87% d. Th.).

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.98 - 7.94$ (m, 2H, C-4,5), $7.50 - 7.46$ (m, 1H, C-7), $7.46 - 7.41$ (m, 4H, PPh), $7.38 - 7.35$ (m, 6H, PPh), $7.33 - 7.31$ (m, 1H, C-3), 7.26 (td, $J = 7.6, 0.5$ Hz, 1H, C-6), 6.91 (ddd, $J = 7.4, 5.5, 1.2$ Hz, 1H, C-2), 0.20 (s, 9H, SiCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (50 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 160.8$ (C-8a), 157.5 (d, $J = 14.4$ Hz, C-4b), 135.4 (d, $J = 9.9$ Hz, C-1), 134.3 (d, $J = 20.6$ Hz, i-C), 132.5 (C-7), 130.7 (d, $J = 4.0$ Hz, o-C), 129.2 (p-C), 128.7 (d, $J = 7.4$ Hz, m-C), 123.6 (d, $J = 2.4$ Hz, C-2), 123.5 (C-8b), 123.0 (d, $J = 0.5$ Hz, C-4a), 122.7 (C-6), 122.5 (d, $J = 1.2$ Hz, C-3), 121.7 (C-5), 121.4 (C-8), 121.3 (C-4), -1.3 (SiCH_3)

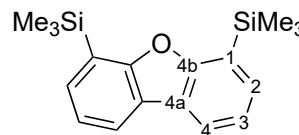
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (81 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -14.8$

^{31}P -NMR (81 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -14.8$ (q, $J = 6.0$ Hz)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 424$ für $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{OPSi}$; gef.: 424.

5.1.8. Darstellung von 1,8-Bis(trimethylsilyl)dibenzofuran

1,8-Dibromdibenzofuran (1.00 g, 3.07 mmol) wird in THF (40 mL) gelöst und bei -78 °C *n*-BuLi (2.70 mL, 6.75 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird zwei Stunden gerührt und Chlortrimethylsilan (1.20 mL, 9.20 mmol) zugetropft. Nach



dem Erwärmen auf Raumtemperatur werden die Lösungsmittel *in vacuo* abgezogen und der Rückstand mit CH₂Cl₂ (20 mL) und entgastem Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wässrige drei Mal mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff (885 mg, 2.83 mmol, 92% d. Th.).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.99 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H, C-4), 7.55 (dd, *J* = 7.1, 1.4 Hz, 1H, C-2), 7.35 (dd, *J* = 7.6, 7.2 Hz, 1H, C-3), 0.50 (s, 18H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (50 MHz), CDCl₃, 25 °C): δ = 160.8 (C-4b), 132.4 (C-2), 122.9 (C-4a), 122.8 (C-1), 122.4 (C-3), 121.8 (C-2), -0.9 (SiCH₃)

²⁹Si-NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -4.9

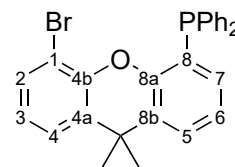
HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 312 für C₁₈H₂₄OSi₂; gef.: 312.

5.2. Xanthene

5.2.1. Darstellung von

1-Brom-8-diphenylphosphin-9,9-dimethylxanthen

1,8-Dibrom-9,9-dimethylxanthen (1.15 g, 3.13 mmol) wird in THF (35 mL) gelöst und bei -78 °C Phenyllithium (1.9M, 1.65 mL, 3.13 mmol) hinzugegeben. Es wird für zwei Stunden gerührt bevor Ph₂PCl (0.58 mL, 3.13 mmol) hinzutropft wird. Danach wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel



werden abgezogen und der Rückstand mit CH₂Cl₂ (20 mL) und entgastem Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige drei Mal mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff (914 mg, 1.93 mmol, 62% d. Th.).

DC: [Kieselgel, Hexan/CH₂Cl₂ (4:1)]: R_f = 0.23.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.37-7.34 (m, 13H, PPh, C-2,4,5), 7.03 (td, *J* = 7.7, 0.7 Hz, 1H, C-6), 6.91 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, C-3), 6.61 (ddd, *J* = 7.5, 4.1, 1.5 Hz, 1H, C-7), 1.64 (s, 6H, CH₃).

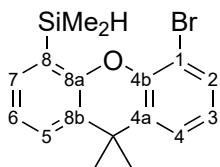
¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 151.7 (d, *J* = 16.0 Hz, C-8a), 147.2 (C-4b), 136.2 (d, *J* = 9.5 Hz, i-C), 134.3 (d, *J* = 20.3 Hz, o-C), 131.8 (C-4a), 131.7 (C-7), 131.3 (C-2), 129.5 (C-8b), 128.9 (p-C), 128.5 (d, *J* = 7.3 Hz, m-C), 126.7 (C-4), 125.8 (d, *J* = 15.5 Hz, C-8), 124.9 (C-5), 123.9 (C-3), 123.9 (C-6), 111.2 (C-1), 34.9 (Cq), 32.3 (CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -13.8.

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 472 für C₂₇H₂₂BrOP; gef.: 472.

5. Experimentalteil

5.2.2. Darstellung von 1-Brom-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen



1,8-Dibrom-9,9-dimethylxanthen (3.53 g, 9.59 mmol) wird in THF (50 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, bevor Phenyllithium (1.9M in Dibutylether, 5.55 mL, 10.6 mmol) zugegeben wird. Nachdem das Gemisch für zwei Stunden gerührt wurde wird Dimethylchlorsilan (1.25 mL, 11.5 mmol) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand in CH_2Cl_2 (40 mL) und Wasser (20 mL) gelöst. Die organische Phase wird drei Mal mit CH_2Cl_2 (40 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* von dem Lösungsmittel befreit. Das gelbe Öl wird über Kugelrohrdestillation (10^{-2} mbar, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl (1.73 g, 4.98 mmol, 52% d. Th.) in ausreichender Reinheit für weitere Reaktionen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.46$ (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, C-2), 7.46 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, C-7), 7.40 (dd, $J = 7.1, 1.6$ Hz, 1H, C-5), 7.36 (dd, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1H, C-4), 7.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, C-6), 6.95 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, C-3), 4.65 (hept., $J = 3.7$ Hz, 1H, SiH), 1.64 (s, 6H, CH_3), 0.53 (d, $J = 3.7$ Hz, SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz), CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 154.0$ (C-8a), 147.1 (C-4b), 133.9 (C-2), 131.6 (C-4a), 131.1 (C-7), 128.3 (C-8b), 127.6 (C-4), 127.1 (C-8), 125.1 (C-5), 123.4 (C-3), 123.3 (C-6), 110.2 (C-1), 34.4 (Cq), 32.4 (CH_3), -4.0 (SiCH_3).

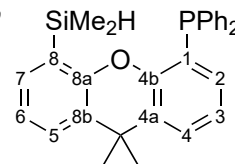
$^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -17.3$.

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 346$ für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BrOSi}$; gef.: 346.

5.2.3. Darstellung von

1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen

Route A: 4-Diphenylphosphin-5-brom-9,9-dimethylxanthen (630 mg, 1.33 mmol) wird in Diethylether (50 mL) gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *t*-BuLi (1.7M, 1.57 mL, 2.66 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Dimethylchlorsilan (0.16 mL, 1.46 mmol)



hinzugegeben und das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 (20 mL) und entgastem Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff (574 mg, 1.27 mmol, 95% d. Th).

Route B: 4-Brom-5-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen (1.45 g, 4.18 mmol) wird in Diethylether (60 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 4.90 mL, 8.35 mmol) hinzugegeben wird. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Diphenylphosphinchlorid (0.92 mL, 5.01 mmol) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (30 mL) und entgastem Wasser (30 mL) gelöst. Die organische Phase wird drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung als weißer Feststoff (1.02 g, 2.25 mmol, 54% d. Th.) erhalten.

DC: [Kieselgel, Hexan/ CH_2Cl_2 (4:1)]: $R_f = 0.31$.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta=7.46\text{--}7.43$ (m, 2H, C-4,5), $7.34\text{--}7.27$ (m, 11H, PPh, C-7), 7.08 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.98 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, C-3), 6.55 (ddd, $J = 7.4, 4.1, 1.5$ Hz, C-2), 4.46 (hept., $J = 3.7$ Hz, 1H, SiH), 1.66 (s, 6H, CH_3), 0.22 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H, SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta=154.6$ (C-8a), 152.6 (d, $J = 17.4$ Hz, C-4b), 137.2 (d, $J = 12.2$ Hz, i-C), 134.2 (d, $J = 20.0$ Hz, o-C), 133.8 (C-7), 132.4 (C-6), 129.8 (C-8b), 129.1 (C-4a), 128.7 (m-C), 128.6 (p-C), 128.5 (C-3), 127.7 (C-5),

5. Experimentalteil

127.2 (c-4), 125.4 (C-8), 124.8 (d, $J = 17.0$ Hz, C-1), 123.3 (d, $J = 4.8$ Hz, C-2), 34.4 (Cq), 32.8 (CH₃), -3.5 (d, $J = 4.8$ Hz, SiCH₃).

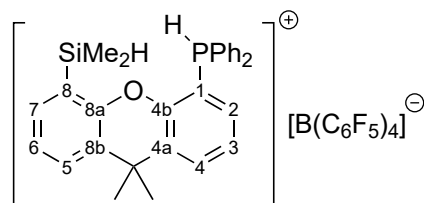
²⁹Si-NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = -20.3$.

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = -15.3$.

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 452.17253$ für C₂₆H₂₃OPSi, gef.: 452.17342.

5.2.4. Darstellung von 1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilyl-9,9--dimethylxanthen-tetrakis(pentafluorphenyl)borat

4-Diphenylphosphin-5-dimethylsilyl-9,9-dimethyl-xanthen (50.0 mg, 0.11 mmol) und Jutzis Säure (91.5 mg, 0.11 mmol) wird in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst und über Nacht gerührt. Danach wird das Gemisch vorsichtig mit Hexan (6 mL) überschichtet. Nach langsamer Verdunstung der Lösungsmittel werden farblose Kristalle des Produktes (108 mg, 0.95 mmol, 87% d. Th.) erhalten.



^1H -NMR (360 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 8.00$ (br d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Proton), 7.96 – 7.84 (m, 2H, C-4,5), 7.81 – 7.49 (m, 10H, PPh), 7.40 – 7.28 (m, 2H, C-6,7), 7.28 – 7.16 (m, 1H, C-3), 7.04 (ddd, $J = 15.0, 7.7, 1.5$ Hz, 1H, C-2), 4.48 (m, 1H, SiCH_3), 1.72 (s, 6H, CH_3), 0.06 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H, SiCH_3).

^{11}B -NMR (116 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -15.8$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 153.8$ (d, $J = 1.1$ Hz, C-4b), 152.9 (C-8a), 148.7 (br dm, $J_{\text{CF}} = 241$ Hz, C-F Gegenion), 138.8 ((br dm, $J_{\text{CF}} = 244$ Hz, C-F Gegenion)), 136.9 (d, $J = 2.9$ Hz, i-C), 136.8 (br dm, $J_{\text{CF}} = 248$ Hz, C-F Gegenion), 136.6 (d, $J = 1.8$ Hz, C-2), 134.6 (C-8b), 134.4 (C-7), 133.8 (d, $J = 8.7$ Hz, o-C), 133.4 (d, $J = 5.9$ Hz, C-4a), 131.5 (d, $J = 13.8$ Hz, m-C), 129.2 (p-C), 128.9 (C-3), 125.8 (C-6), 125.7 (d, $J = 13.9$ Hz, C-1), 124.7 (C-8), 114.2 (d, $J = 90.5$ Hz, C-5), 101.1 (d, $J = 91.2$ Hz, C-4), 35.0 (Cq), 33.1 (CH_3), -3.9 (SiCH_3). Ein C-F Gegenion liegt unter anderen Signalen.

^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -134.24$ (d, $J = 9.9$ Hz), -164.80 (t, $J = 20.5$ Hz), -168.64 (t, $J = 18.1$ Hz).

^{29}Si -NMR (DEPT45, 72 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -22.6$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -2.0$.

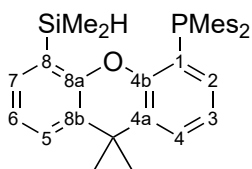
^{31}P -NMR (146 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -1.89$ (d, $J = 513.5$ Hz).

MS [ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (1:10)]: positiv: $m/z = 453$ $[\text{M}]^+$, 467 $[\text{M} - \text{H} + \text{Na}]^+$; negativ: $m/z = 679$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

5. Experimentalteil

5.2.5. Darstellung von

1-Dimesitylphosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen



4-Brom-5-dimethyl-2-silyl-9,9-dimethyl-xanthen (0.73 g, 2.10 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 2.47 mL, 4.20 mmol) hinzugegeben wird. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Dimesitylphosphinhalogenid (0.86 g, 2.73 mmol) in Diethylether (5 mL) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (30 mL) und entgastem Wasser (30 mL) gelöst. Die organische Phase wird drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung als weißer Feststoff (625 mg, 1.10 mmol, 53% d. Th.) erhalten.

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.47$ (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, C-7), 7.43 – 7.27 (m, 2H, C-4,5), 7.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, C-6), 6.94 – 6.87 (m, 1H, C-3), 6.86 – 6.83 (m, 1H, C-2), 6.81 – 6.80 (m, 4H, PMes), 4.18 (hept, $J = 7.5$ Hz, 1H, SiH), 2.26 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.16 (s, 12H, *o*- CH_3), 1.66 (s, 6H, CH_3), 0.19 (d, $J = 3.8$ Hz, 6H, SiCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 155.1$ (C-8a), 153.5 (d, $J = 20.5$ Hz, C-4b), 143.5 (d, $J = 16.6$ Hz, *o*-C), 138.0 (*p*-C), 134.0 (C-7), 131.2 (C-6), 130.3 (J verdeckt, *i*-C), 130.0 (C-9), 130.0 (m-C), 129.8 (C-8b), 129.4 (C-4a), 127.6 (C-4), 126.2 (C-5), 125.6 (C-8), 125.2 (C-1), 123.2 (C-2), 34.4 (Cq), 32.4 (CH_3), 22.65 (d, $J = 16.0$ Hz, *o*- CH_3), 21.1 (*p*- CH_3), -3.84 (d, $J = 5.7$ Hz, SiCH_3).

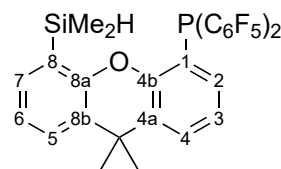
^{29}Si -NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -19.3$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -33.4$

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 536.26643$ für $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{OPSi}$; gef.: 536.26655.

5.2.6. Darstellung von 1-Bis(pentafluorphenyl)phosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen

4-Brom-5-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen (660 mg, 1.90 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 2.24 mL, 3.80 mmol) hinzugegeben wird. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Bis(pentafluorphenyl)phosphinhalogenid



(0.35 mL, 2.09 mmol) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (30 mL) und entgastem Wasser (30 mL) gelöst. Die organische Phase wird drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung als weißer Feststoff (257 mg, 0.41 mmol, 21% d. Th.) erhalten.

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.52$ (dt, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H, C-4), 7.49 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, C-5), 7.29 (dd, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 1H, C-7), 7.14 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, C-10), 7.06 (td, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H, C-2), $6.83 - 6.76$ (m, 1H, C-3), 4.06 (hept, $J = 3.6$ Hz, 1H, SiH), 1.66 (s, 6H, CH_3), 0.31 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H, SiCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 154.3$ (C-8a), 153.2 (d, $J = 19.5$ Hz, C-4b), 149.6 (br, C-F), 147.0 (br, C-F), 144.2 (br, C-F), 141.4 (br, C-F), 139.2 (br, C-F), 136.5 (br, C-F), 133.7 (C-7), 130.5 (C-4a), 129.8 (C-3), 129.3 (C-8b), 128.5 (C-4), 128.0 (C-5), 124.6 (C-8), 123.9 (C-6), 123.6 (C-2), 116.4 (C-1), 34.4 (Cq), 32.3 (CH_3), -3.7 (d, $J = 5.1$ Hz, SiCH_3). ^{19}F -NMR (188 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -130.5 - -131.2$ (m, 2F), -150.6 (t, $J = 20.6$ Hz, 1F), -161.4 (dt, $J = 22.3, 7.5$ Hz, 2F)

^{29}Si -NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -22.4$.

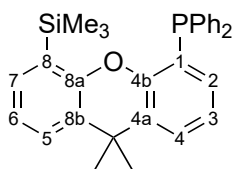
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -55.9$ (p, $J = 38.0$ Hz).

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 632.07831$ für $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{F}_{10}\text{OPSi}$; gef.: 632.07646 .

5. Experimentalteil

5.2.7. Darstellung von

1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen



4-Diphenylphosphin-5-brom-9,9-dimethylxanthen (510 mg, 1.08 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *t*-BuLi (1.7M, 1.27 mL, 2.16 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und direkt wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nun wird Trimethylsilylchlorid (0.28 mL, 2.16 mmol) hinzugegeben und das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 (20 mL) und entgastem Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Man erhält einen weißen Feststoff (217 mg, 0.47 mmol, 43% d. Th).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.46 - 7.43$ (m, 3H, C-4,5,7), $7.33 - 7.29$ (m, 6H, PPh), $7.26 - 7.22$ (m, 4H, PPh), $7.10 - 7.05$ (m, 1H, C-6), 6.98 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, C-3), 6.64 (ddd, $J = 7.5, 4.0, 1.6$ Hz, 1H, C-2), 1.66 (s, 6H, CH_3), 0.29 (s, 9H, SiCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 155.0$ (C-8a), 153.6 (d, $J = 20.1$ Hz, C-4b), 137.6 (d, $J = 13.3$ Hz, i-C), 134.0 (d, $J = 19.9$ Hz, o-C), 133.6 (C-7), 133.2 (C-6), 129.1 (C-8b), 128.8 (C-4a), 128.6 (p-C), 128.6 (m-C), 128.5 (C-5), 127.6 (C-8), 127.5 (C-5), 127.5 (C-4), 124.1 (C-1), 123.3 (C-2), 34.4 (Cq), 32.9 (CH_3), -0.32 (d, $J = 7.0$ Hz, SiCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -3.7$

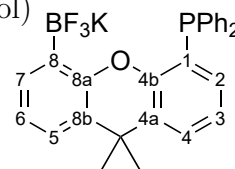
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -17.3$

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 466$ für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{OPSi}$; gef.: 466.

5.2.8. Darstellung von Kalium-1-diphenylphosphin-8-trifluorborat-9,9-dimethylxanthen

4-Diphenylphosphin-5-brom-9,9-dimethylxanthen (300 mg, 0.64 mmol)

wird in Diethylether (20 mL) gelöst und bei -78 °C *t*-BuLi (1.7M, 0.75 mL, 1.28 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und direkt wieder auf -78 °C abgekühlt. Nun wird Trimethylborat (0.16 mL, 1.40 mmol) hin-



zugegeben und das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden abgezogen und der Rückstand mit CH₂Cl₂ (20 mL) und entgastem Wasser (20 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige drei Mal mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Methanol (10 mL) suspendiert und KHF₂ (163 mg, 2.09 mmol) hinzugegeben. Nach drei Stunden werden fünf Tropfen Wasser beigemischt und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt. Das Rohprodukt wird in Aceton (10 mL) gelöst und filtriert, um KHF₂ zu entfernen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* werden die Nebenprodukte mit CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) herausgelöst. Man erhält einen weißen Feststoff (198 mg, 0.39 mmol, 62% d. Th.).

¹H-NMR (360 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ = 7.48 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, C-5), 7.34 – 7.32 (m, 6H, PPh), 7.24 – 7.18 (m, 6H, PPh, C-4,7), 6.94 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, C-3), 6.84 (br t, *J* = 6.7 Hz, 1H, C-6), 6.57 – 6.52 (m, 1H, C-2), 1.54 (s, 6H, CH₃)

¹¹B-NMR (116 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ = 3.4 (br)

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ = 153.0 (d, *J* = 18.3 Hz, C-4b), 152.4 (C-8a), 138.1 (d, *J* = 16.2 Hz, i-C), 133.6 (d, *J* = 20.3 Hz, o-C), 133.4 (*J* verdeckt), 131.9 (br, C-7), 131.2 (br, C-6), 129.7 (C-5), 128.7 (d, *J* = 7.2 Hz, C-4a), 128.2 (m-C), 128.1 (p-C), 127.5 (C-8b), 127.0 (C-4), 124.9 (d, *J* = 19.6 Hz, C-8), 123.3 (C-3), 121.9 (d, *J* = 12.5 Hz, C-1), 33.7 (Cq), 32.6 (CH₃) ¹⁹F-NMR (188 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ = -140.1 (br)

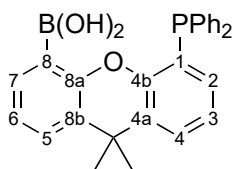
³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ = -18.3 (q, *J* = 10.9 Hz)

MS [ESI, MeCN]: negativ: *m/z* = 461 [M - K]⁺

5. Experimentalteil

5.2.9. Darstellung von

1-Diphenylphosphin-8-boronsäure-9,9-dimethylxanthen



Kalium-1-diphenylphosphin-8-trifluorborat-9,9-dimethylxanthen (100 mg, 0.2 mmol) wird in THF (5 mL) und CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst und über Kieselgel filtriert. Man erhält einen weißen Feststoff (87 mg, 99% d. Th.).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.80 (dd, *J* = 7.4, 1.7 Hz, 1H, C-4), 7.53 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, C-7), 7.49 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H, C-5), 7.38 – 7.33 (m, 10H, PPh), 7.14 (dt, *J* = 7.4 Hz, 1H, C-3), 7.07 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, C-6), 6.79 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.6 Hz, 1H, C-2), 1.64 (s, CH₃) ¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 155.3 (C-8a), 152.5 (d, *J* = 17.7 Hz, C-4b), 135.7 (C-8), 135.3 (d, *J* = 6.1 Hz, i-C), 134.0 (d, *J* = 19.3 Hz, o-C), 132.6 (C-7), 130.4 (d, *J* = 1.9 Hz, C-2), 129.6 (C-4a), 129.3 (p-C), 129.2 (C-5), 128.8 (d, *J* = 7.2 Hz, m-C), 127.6 (C-6), 125.7 (C-8b), 123.9 (C-4), 123.8 (J verdeckt, C-1), 123.5 (C-3), 34.4 (Cq), 32.3 (CH₃)

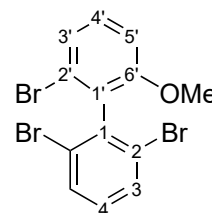
³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -20.6

MS [ESI, MeCN]: positiv: *m/z* = 439 [M + H]⁺

5.3. Biphenylene

5.3.1. Darstellung von 2,2',6-Tribrom-6'-methoxy-1,1'-biphenyl

2,2',6,6'-Tetrabrom-1,1'-biphenyl (1.00 g, 2.13 mmol) wird in THF (40 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt, bevor *n*-BuLi (0.89 mL, 2.24 mmol) zugetropft und für zwei Stunden gerührt wird. Trimethylborat (0.26 mL, 2.34 mmol) wird hinzugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. KOH (561 mg, 0.01 mol) wird in Wasser (3 mL) gelöst und ebenso wie Wasserstoffperoxid (1 mL, 0.01 mol) zugetropft. Es wird über Nacht gerührt. Die Mischung wird mit Wasser (30 mL) versetzt und die organische Phase extrahiert. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 20 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in DMSO (5 mL) gelöst und KOH (146 mg, 2.60 mmol) sowie Methyljodid (0.14 mL, 2.60 mmol) zugegeben. Es wird über Nacht gerührt und die Mischung mit Wasser (20 mL) gequenchet. Das Rohprodukt wird aus der wässrigen Phase mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein weißer Feststoff (500 mg, 1.19 mmol, 56% d. Th.) erhalten.



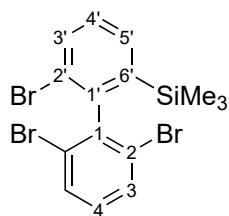
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.66$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, C-3), 7.32 – 7.28 (m, 2H, C-3',4'), 7.14 (t, $J = 8.0$ Hz, C-4), 6.98 (dd, $J = 6.3, 3.1$ Hz, 1H, C-5')

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 157.7$ (C-6'), 139.7 (C-1), 131.9 (C-4), 131.7 (C-3), 130.6 (C-4'), 130.3 (C-1'), 125.2 (C-3'), 124.7 (C-2), 124.5 (C-2'), 110.2 (C-6'), 56.4 (CH_3)

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 418$ für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}$; gef.: 418.

5. Experimentalteil

5.3.2. Darstellung von 2,2',6-Tribrom-6'-trimethylsilyl-1,1'-biphenyl



2,2',6,6'-Tetrabrom-1,1'-biphenyl (7.23 g, 16.4 mmol) wird in THF (100 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt, bevor *n*-BuLi (6.57 mL, 16.4 mmol) zugetropft und für zwei Stunden gerührt wird. Chlortrimethylsilan (2.20 mL, 17.3 mmol) wird hinzugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wird mit Wasser (50 mL) sowie Diethylether (50 mL) versetzt und die organische Phase extrahiert. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 50 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird in Hexan gelöst und über Kieselgel filtriert. Man erhält einen weißen Feststoff (4.97 g, 10.7 mmol, 65% d. Th.).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.74 – 7.72 (m, 1H, C-3'), 7.70 – 7.65 (m, 3H, C-3, 5'), 7.31 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, C-4'), 7.15 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, C-4), 0.06 (s, 9H, CH₃)

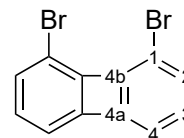
¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 146.3 (C-6'), 143.4 (C-1'), 141.8 (C-1), 134.2 (C-3'), 133.3 (C-5'), 131.7 (C-3), 130.5 (C-4), 129.2 (C-4'), 125.8 (C-2), 124.7 (C-2'), -0.2 (SiCH₃)

²⁹Si-NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -2.4

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 460 für C₁₅H₁₅Br₃Si; gef.: 460.

5.3.3. Darstellung von 1,8-Dibrombiphenylen

Die Synthese wurde ausgehend der bekannten Prozedur modifiziert.^[111] Tetrabrombiphenyl (0.9 g, 1.92 mmol) wird in THF (40 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *n*-BuLi (2.5M, 2.13 mL, 5.32 mmol) hinzugegeben und für zwei Stunden gerührt wird. Zinkdibromid (0.48 g, 2.11 mmol) gelöst in THF (10 mL) wird nun tropfenweise zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. CuCl₂ (0.80 g, 5.94 mmol) wird bei -78 °C in THF (150 mL) suspendiert und das Zinkorganyl über eine Doppelkanüle langsam zutropft. Das Gemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und mit HCl (2M, 100 mL) gequentscht. Die organische Phase wird drei Mal mit CH₂Cl₂ (50 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* von den Lösungsmitteln befreit. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird ein weißer Feststoff (80 mg, 13% d. Th.) erhalten. Die Mischfraktionen können in einer konzentrierten CH₂Cl₂-Lösung überschichtet mit Hexan fraktioniert kristallisiert werden. Dabei entstehen weiße bis leicht gelbliche Kristalle (zu insgesamt 237 mg, 40% d. Th.).



DC: [Kieselgel, Hexan]: $R_f = 0.38$

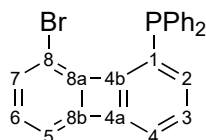
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 6.84$ (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, C-2), 6.65 (dd, $J = 8.6, 6.8$ Hz, 2H, C-3), 6.58 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, C-4)

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz), CDCl₃, 25 °C): $\delta = 151.5$ (C-4a), 149.3 (C-4b), 132.9 (C-2), 130.6 (C-3), 116.4 (C-4), 110.4 (C-1)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 308$ für C₁₂H₆Br₂; gef.: 308.

5. Experimentalteil

5.3.4. Darstellung von 1-Brom-8-diphenylphosphinbiphenylen



1,8-Dibrombiphenylen (725 mg, 2.34 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *n*-BuLi (0.98 mL, 2.46 mmol) hinzugegeben und für 30 Minuten gerührt wird. Diphenylphosphinchlorid (0.52 mL, 2.81 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand in CH_2Cl_2 (20 mL) und entgastem Wasser (10 mL) gelöst. Die organische Phase wird drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (420 mg, 1.01 mmol, 43% d. Th.) erhalten.

DC: [Kieselgel, CH_2Cl_2 /Hexan (1:4)]: $R_f = 0.32$

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.41 - 7.33$ (m, 10H, PPh), $6.78 - 6.72$ (m, 1H, C-7), 6.68 (m, 1H, C-3), $6.60 - 6.55$ (m, 3H, C-4,5,6), 6.23 (dd, $J = 8.3, 3.8$ Hz, 1H, C-2)

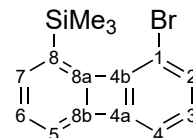
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 155.0$ (d, $J = 28.4$ Hz, C-4b), 152.8 (C-8b), 151.4 (C-8a), 149.6 (d, $J = 9.2$ Hz, C-4a), 136.7 (d, $J = 11.5$ Hz, i-C), 133.9 (d, $J = 19.7$ Hz, o-C), 132.6 (C-7), 132.4 (C-2), 130.3 (C-6), 129.3 (C-3), 128.8 (d, $J = 18.3$ Hz, m-C), 128.7 (p-C), 128.0 (C-1), 117.2 (C-5), 115.9 (C-4), 110.9 (C-8).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -13.4$

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 414$ für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{BrP}$; gef.: 414.

5.3.5. Darstellung von 1-Brom-8-trimethylsilylbiphenylen

2,2',6-Tribrom-6'-dimethylsilyl-1,1'-biphenyl (1.12 g, 2.42 mmol) wird in THF (40 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *n*-BuLi (2.5M, 2.03 mL, 5.08 mmol) hinzugegeben und für zwei Stunden gerührt wird. Zinkdibromid (0.60 g, 2.66 mmol) gelöst



in THF (10 mL) wird nun tropfenweise zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. CuCl₂ (1.00 g, 7.50 mmol) wird bei -78 °C in THF (150 mL) suspendiert und das Zinkorganyl über eine Doppelkanüle langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit HCl (2M, 100 mL) gequenchet. Die organische Phase wird drei Mal mit CH₂Cl₂ (50 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* von den Lösungsmitteln befreit. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird ein gelber Feststoff (390 mg, 62% d. Th.) erhalten.

DC: [Kieselgel, CH₂Cl₂/Hexan (1:4)]: R_f = 0.44

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.55 (dd, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H, C-5), 7.53 – 7.49 (m, 2H, C-2,7), 7.28 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1H, C-4), 7.19 – 7.13 (m, 1H, C-6), 6.92 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, C-3), 0.08 (s, 9H, CH₃)

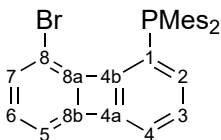
¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 145.3 (C-8a), 144.8 (C-4a), 142.3 (C-4b), 139.4 (C-8b), 133.5 (C-2), 133.2 (C-7), 131.8 (C-3), 131.1 (C-6), 128.7 (C-5), 127.5 (C-4), 126.2 (C-1), 0.41 (CH₃)

²⁹Si-NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -2.2

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 302 für C₁₅H₁₅BrSi; gef.: 302.

5. Experimentalteil

5.3.6. Darstellung von 1-Brom-8-Dimesitylphosphinbiphenylen



1,8-Dibrombiphenylen (1.30 g, 4.19 mmol) wird in Diethylether (60 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *n*-BuLi (1.76 mL, 4.40 mmol) hinzugegeben und für 30 Minuten gerührt wird. Dimesitylphosphinhalogenid (5.87 mmol) in THF (10 mL) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand in CH_2Cl_2 (40 mL) und entgastem Wasser (20 mL) gelöst. Die organische Phase wird drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (1.02 g, 2.05 mmol, 49% d. Th.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 6.82 - 6.81$ (m, 4H, PMes), $6.73 - 6.68$ (m, 1H, C-7), $6.61 - 6.51$ (m, 4H, C-3,4,5,6), 6.35 (ddd, $J = 8.1, 3.4, 1.0$ Hz, 1H, C-2), 2.26 (s, 6H, p- CH_3), 2.23 (s, 12H, o- CH_3)

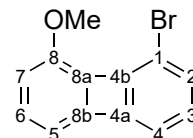
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 155.2$ (d, $J = 33.2$ Hz, C-4b), 152.7 (C-8b), 151.7 (C-8a), 149.6 (d, $J = 8.9$ Hz, C-4a), 143.1 (d, $J = 16.2$ Hz, o-C), 138.1 (p-C), 132.5 (C-7), 131.9 (C-2), 131.1 (d, $J = 11.3$ Hz, i-C), 130.3 (d, $J = 19.7$ Hz, C-1), 130.1 (d, $J = 3.6$ Hz, m-C), 129.9 (C-6), 128.8 (C-3), 116.5 (C-5), 115.7 (C-4), 110.0 (C-8), 23.3 (d, $J = 16.3$ Hz, o- CH_3), 21.1 (p- CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -30.3$

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 497.10283$ für $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{PBr}$; gef.: 497.10261.

5.3.7. Darstellung von 1-Brom-8-methoxybiphenylen

2,2',6-Tribrom-6'-methoxy-1,1'-biphenyl (1.63 g, 3.87 mmol) wird in THF (40 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *n*-BuLi (2.5M, 3.17 mL, 7.93 mmol) hinzugegeben und für zwei Stunden gerührt wird. Zinkdibromid (915 mg, 4.06 mmol) gelöst in THF (10 mL) wird nun tropfenweise zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. CuCl₂ (1.56 g, 11.6 mmol) wird bei -78 °C in THF (150 mL) suspendiert und das Zinkorganyl über eine Doppelkanüle langsam zugetropft. Das Gemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und mit HCl (2M, 100 mL) gequentscht. Die organische Phase wird drei Mal mit CH₂Cl₂ (50 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* von den Lösungsmitteln befreit. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird ein gelber Feststoff (416 mg, 1.60 mmol, 41% d. Th.) erhalten.



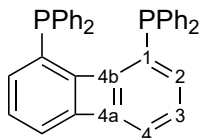
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.81 (dd, *J* = 8.9, 6.7 Hz, 1H, C-5), 6.77 (dd, *J* = 8.4, 0.9 Hz, 1H, C-2), 6.58 – 6.46 (m, 3H, C-3,4,6), 6.38 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H, C-7), 3.89 (s, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 151.9 (C-4b), 150.5 (C-8a), 150.3 (C-8b), 149.9 (C-4a), 132.4 (C-8), 132.2 (C-2), 131.4 (C-5), 129.1 (C-4), 117.3 (C-6), 115.6 (C-3), 112.0 (C-7), 109.6 (C-1), 57.4 (CH₃).

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 259.98368 für C₁₃H₉OBr; gef.: 259.98407.

5. Experimentalteil

5.3.8. Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphin)biphenylen



1,8-Dibrombiphenylen (141 mg, 0.46 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *n*-BuLi (0.44 mL, 1.09 mmol) hinzugegeben und für 30 Minuten gerührt wird. Diphenylphosphinchlorid (0.20 mL, 1.09 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand in CH_2Cl_2 (20 mL) und entgastem Wasser (10 mL) gelöst. Die organische Phase wird drei Mal mit CH_2Cl_2 (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (110 mg, 0.21 mmol, 46% d. Th.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.25\text{-}7.18$ (m, 20H, PPh), 6.65-6.61 (m, 2H, C-3), 6.60-6.58 (m, 2H, C-4), 6.27 (ddd, $J = 7.6, 3.4, 1.7$ Hz, 2H, C-2).

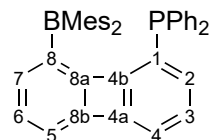
$^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 157.4$ (t, $J = 16.8$ Hz, C-4b), 150.6 (t, $J = 5$ Hz, C-4a), 137.0 (t, $J = 4.9$ Hz, i-C), 133.4 (t, $J = 10.1$ Hz, o-C), 132.2 (C-2), 128.6 (C-3), 128.0 (d, $J = 6.5$ Hz, p-C), 128.0 (d, $J = 7.3$ Hz, m-C), 127.5 (t, $J = 10.6$ Hz, C-1), 116.5 (C-4). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -16.1$.

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 520.15097$ für $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{P}_2$, gef: 520.14888.

5.3.9. Darstellung von

1-Diphenylphosphin-8-dimesitylborylbiphenylen

1-Brom-8-diphenylphosphinbiphenylen (285 mg, 0.69 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.81 mL, 1.37 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt.



Dimesitylborylfluorid (202 mg, 0.75 mmol), gelöst in Diethylether (2 mL), wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und über Celit filtriert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand mit Hexan (3 x 10 mL) extrahiert. Das Produkt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelber Feststoff (328 mg, 82% d. Th.) erhalten.

^1H -NMR (360 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.27 - 7.24$ (m, 6H, m,p-C), 7.06 (br, 4H, o-C), 6.80 – 6.72 (m, 2H, C-4,6), 6.69 (br, 4H, BMes), 6.61 – 6.60 (m, 2H, C-3,5), 6.57 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H, C-2), 2.19 (s, 6H, p- CH_3), 2.10 (s, 12H, o- CH_3)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (116 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta =$ Kein Signal gefunden

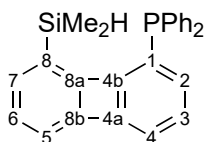
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 161.2$ (d, $J = 35.8$ Hz, C-4b), 155.7 (d, $J = 4.3$ Hz, C-8a), 152.1 (d, $J = 11.8$ Hz, C-4a), 151.0 (C-8b), 141.9 (C-8), 140.1 (s br, o-BAr), 138.3 (s br, i-BAr), 133.5 (o-C), 133.3 (J verdeckt, i-C), 133.2 (d, $J = 3.0$ Hz, C-2), 132.9 (C-7), 129.2 (C-3), 129.1 (br, m-BAr), 129.1 (C-6), 128.6 (p-C), 128.6 (d, $J = 4.0$ Hz, m-C), 127.2 (d, $J = 19.4$ Hz, C-1), 118.3 (C-5), 117.1 (C-4), 24.1 (br, o-BAr), 21.7 (p-BAr), p-BAr konnte nicht gefunden werden

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -19.5$.

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z =$ ber.: 583.28350 für $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{PB}$; gef.: 583.27713.

5. Experimentalteil

5.3.10. Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen



1-Brom-8-diphenylphosphinbiphenylen (59.0 mg, 0.14 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.17 mL, 0.28 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt.

Dimethylchlorsilan (0.02 mL, 0.18 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und auf Kieselgel aufgezogen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (48.2 mg, 0.12 mmol, 86% d. Th.) erhalten.

DC: [Kieselgel, CH_2Cl_2 /Hexan (1:4)]: $R_f = 0.50$

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.41 - 7.31$ (m, 10H, PPh), 6.87 (dd, $J = 7.9$, 1.2 Hz, 1H, C-7), 6.76 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, C-6), 6.70 – 6.56 (m, 3H, C-3,4,5), 6.31 (ddd, $J = 7.9$, 3.9, 1.3 Hz, 1H, C-2), 4.64 (hept, $J = 3.7$ Hz, 1H, SiH), 0.25 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H, SiCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 160.1$ (d, $J = 32.2$ Hz, C-4b), 158.86 (d, $J = 2.7$ Hz, C-8a), 151.67 (d, $J = 10.3$ Hz, C-4a), 151.3 (C-8b), 137.40 (d, $J = 11.9$ Hz, i-C), 134.2 (o-C), 134.0 (C-7), 133.8 (m-C), 132.9 (C-2), 129.5 (C-8), 129.0 (d, $J = 6.3$ Hz, p-C), 128.9 (C-3), 128.3 (C-6), 126.7 (d, $J = 18.0$ Hz, C-1), 117.9 (C-5), 117.1 (C-4), -2.85 (d, $J = 6.6$ Hz, SiCH_3)

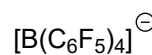
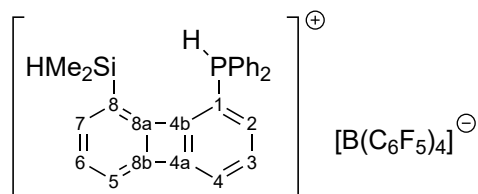
^{29}Si -NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -20.8$ (d, $J = 13.9$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -16.2$

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 394$ für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{PSi}$; gef.: 394.

5.3.11. Darstellung von 1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilylbiphenylen-tetrakis(pentafluorphenyl)borat

1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen (71.0 mg, 0.18 mmol) und Jutzis Säure (149 mg, 0.18 mmol) werden in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand drei



Mal mit Hexan (2 mL) gewaschen. Es wird ein gelber Feststoff (138 mg, 0.15 mmol, 83% d. Th.) erhalten.

^1H -NMR (360 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 9.33$ (s, 1H, Proton), 7.94 – 7.90 (m, 2H, nicht zuordenbar), 7.77 – 7.72 (m, 6H, PPh), 7.72-7.68 (m, 2H, nicht zuordenbar) 6.98 – 6.96 (m, 4H, PPh), 6.88 – 6.86 (m, 1H, C-4), 6.50 – 6.44 (m, 1H, C-2), 4.29 (m, 1H, SiH), 0.08 (d, $J = 3.6$ Hz, 6H, SiCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 162.9$ (d, $J = 7.6$ Hz, C-4b), 154.7 (d, $J = 4.8$ Hz, C-8a), 153.9 (d, $J = 14.4$ Hz, C-4a), 151.0 (C-8b), 150.0 (br m, C-F Gegenion), 147.3 (br m, C-F Gegenion), 140.1 (br m, C-F Gegenion), 138.2 (br m, C-F Gegenion), 137.4 (br m, C-F Gegenion), 137.1 (d, $J = 2.9$ Hz, i-C), 135.5 (br m, C-F Gegenion), 135.1 (C-7), 134.6 (d, $J = 11.5$ Hz, o-C), 131.6 (d, $J = 13.8$ Hz, m-C), 131.6 (C-2), 131.4 (p-C), 131.0 (C-3), 129.5 (d, $J = 11.7$ Hz, C-1), 122.3 (d, $J = 2.8$ Hz, C-8), 120.1 (C-6), 113.9 (d, $J = 88.9$ Hz, C-5), 102.4 (d, $J = 88.0$ Hz, C-4), -4.0 (SiCH_3)

^{29}Si -NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -18.7$

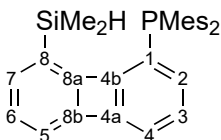
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 1.41$

^{31}P -NMR (146 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 1.42$ (d, $J = 497.7$ Hz)

MS [ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (1:10)]: positiv: $m/z = 245$ $[\text{M}]^+$; negativ: $m/z = 679$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

5. Experimentalteil

5.3.12. Darstellung von 1-Dimesitylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen



1-Brom-8-dimesitylphosphinbiphenylen (145 mg, 0.29 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.34 mL, 0.58 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf -78 °C abgekühlt.

Chlordimethylsilan (0.06 mL, 0.58 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und auf Kieselgel aufgezogen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (99.0 mg, 0.21 mmol, 71% d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.85 – 6.79 (m, 5H, PMes, C-7), 6.75 – 6.71 (m, 1H, C-6), 6.64 (dd, *J* = 6.8, 1.0 Hz, 1H, C-5), 6.57 – 6.53 (m, 2H, C-3,4), 6.48 – 6.44 (m, 1H, C-2), 4.13 (hept, *J* = 3.7 Hz, 1H, SiH), 2.26 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.19 (s, 12H, *o*-CH₃), 0.18 (d, *J* = 3.7 Hz, 6H, SiCH₃)

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 160.0 (d, *J* = 35.8 Hz, C-4b), 158.7 (d, *J* = 2.9 Hz, C-8a), 151.4 (d, *J* = 10.7 Hz, C-4a), 151.0 (C-8b), 142.8 (d, *J* = 15.6 Hz, *i*-C), 142.33 (d, *J* = 12.3 Hz, *o*-C), 138.1 (C-7), 137.9 (*p*-C), 133.5 (C-3), 132.5 (C-6), 130.1 (d, *J* = 3.6 Hz, *m*-C), 129.4 (C-8), 129.2 (d, *J* = 2.8 Hz, C-2), 128.0 (d, *J* = 47.4 Hz, C-1), 117.2 (C-5), 116.4 (C-4), 23.2 (d, *J* = 15.4 Hz, *o*-CH₃), 21.1 (*p*-CH₃), -2.90 (d, *J* = 6.6 Hz, SiCH₃)

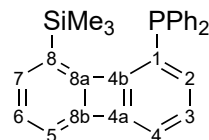
²⁹Si-NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -21.6 (d, *J* = 11.9 Hz)

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -31.2

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 478 für C₃₂H₃₅PSi; gef.: 478.

5.3.13. Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilylbiphenylen

1-Brom-8-diphenylphosphinbiphenylen (123 mg, 0.30 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.35 mL, 0.59 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf -78 °C abgekühlt.



Chlortrimethylsilan (0.08 mL, 0.59 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und auf Kieselgel aufgezogen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (96.0 mg, 0.24 mmol, 79% d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.40 – 7.33 (m, 10H, PPh), 6.98 (dd, J = 8.1, 1.0 Hz, 1H, C-7), 6.79 (dd, J = 8.0, 6.9 Hz, 1H, C-6), 6.72 – 6.66 (m, 2H, C-3,5), 6.61 (ddd, J = 6.7, 1.8, 0.9 Hz, 1H, C-4), 6.47 (ddd, J = 8.3, 3.8, 0.9 Hz, 1H, C-2), 0.40 (d, J = 0.8 Hz, 1H, SiCH₃)

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 161.0 (d, J = 34.5 Hz, C-4b), 158.3 (d, J = 3.7 Hz, C-8a), 151.5 (d, J = 11.6 Hz, C-4a), 151.1 (C-8b), 137.2 (d, J = 12.4 Hz, i-C), 134.1 (C-7), 133.6 (d, J = 2.4 Hz, C-2), 133.4 (o-C), 133.1 (C-8), 128.7 (C-3), 128.6 (d, J = 6.3 Hz, m-C), 128.4 (p-C), 127.8 (C-6), 126.0 (d, J = 17.8 Hz, C-1), 117.3 (C-5), 116.6 (C-4), 0.4 (d, J = 11.5 Hz, SiCH₃)

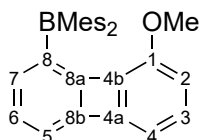
²⁹Si-NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -5.1

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -19.6

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: m/z = ber.: 408.14631 für C₂₅H₁₉OP, gef.: 408.14504 ; für [M-CH₃] ber.: 407.13849 für C₂₇H₂₄PSi, gef.: 407.13776.

5. Experimentalteil

5.3.14. Darstellung von 1-Methoxy-8-dimesitylborylbiphenylen



1-Brom-8-methoxybiphenylen (100 mg, 0.38 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.45 mL, 0.77 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf -78 °C abgekühlt. Dimesitylborylfluorid (113 mg, 0.42 mmol), gelöst in Diethylether (2 mL), wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und über Celit filtriert. Die Lösungsmittel werden wieder *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wird mit Hexan gewaschen. Es wird ein gelber Feststoff (129 mg, 0.30 mmol, 78% d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.72 (dd, *J* = 8.9, 6.7 Hz, 1H, C-4), 6.65 – 6.56 (m, 3H, C-5,6,7), 6.33 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, C-3), 6.26 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, C-2), 2.28 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.11 (s, 12H, *o*-CH₃)

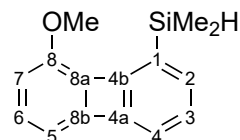
¹¹B{¹H}-NMR (146 MHz (116 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = Kein Signal gefunden

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 156.3 (C-4b), 153.2 (C-8a), 150.0 (C-4a), 149.7 (C-8b), 142.5 (br, *o*-C), 141.1 (C-8), 138.6 (*p*-C), 137.3 (br, *i*-C), 136.5 (C-1), 133.3 (C-7), 131.1 (C-4), 128.2 (*m*-C), 126.9 (C-6), 117.8 (C-5), 114.5 (C-2), 111.0 (C-3), 23.4 (*o*-CH₃), 21.4 (*p*-CH₃)

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 430 für C₃₁H₃₁BO; gef.: 430.

5.3.15. Darstellung von 1-Dimethylsilyl-8-methoxybiphenylen

1-Brom-8-methoxybiphenylen (48.0 mg, 0.18 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.22 mL, 0.37 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf -78 °C abgekühlt. Dimethylchlorsilan (0.03 mL, 0.24 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und auf Kieselgel aufgezogen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (39.0 mg, 0.16 mmol, 88% d. Th.) erhalten.



¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.82 (dd, J = 8.1, 0.8 Hz, 1H, C-2), 6.78 (dd, J = 8.8, 6.7 Hz, 1H, C-5), 6.64 (dd, J = 8.1, 6.8 Hz, 1H, C-3), 6.55 (dd, J = 6.8, 0.9 Hz, 1H, C-4), 6.47 (d, J = 8.9 Hz, 1H, C-6), 6.37 (d, J = 6.7 Hz, 1H, C-7), 4.34 (hept., J = 3.7 Hz, 1H), 3.79 (s, CH₃), 0.33 (d, J = 3.7 Hz, 6H, SiCH₃)

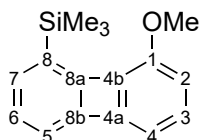
¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 156.9 (C-4b), 152.6 (C-4a), 149.6 (C-8a), 149.3 (C-8a), 136.6 (C-8), 133.6 (C-2), 130.9 (C-5), 126.8 (C-1), 126.6 (C-3), 117.3 (C-4), 114.8 (C-6), 111.8 (C-7), 55.4 (CH₃), -3.6 (SiCH₃)

²⁹Si-NMR (DEPT45, 72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -18.7

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: m/z = ber.: 240 für C₁₅H₁₆OSi; gef.: 240.

5. Experimentalteil

5.3.16. Darstellung von 1-Trimethylsilyl-8-methoxybiphenylen



1-Brom-8-methoxybiphenylen (104 mg, 0.40 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.47 mL, 0.80 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt.

Chlortrimethylsilan (0.10 mL, 0.80 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und auf Kieselgel aufgezogen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (72.4 mg, 0.28 mmol, 71% d. Th.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 6.82 - 6.76$ (m, 2H, C-4,7), 6.65 (dd, $J = 8.1, 6.8$ Hz, 1H, C-6), 6.55 (dd, $J = 6.8, 0.9$ Hz, 1H, C-5), 6.47 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, C-3), 6.37 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, C-2), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 0.27 (s, 9H, SiCH_3)

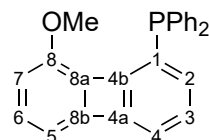
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 156.6$ (C-8a), 152.7 (C-8b), 149.6 (C-4b), 149.2 (C-4a), 136.8 (C-1), 132.8 (C-7), 130.8 (C-4), 129.9 (C-8), 126.4 (C-6), 117.0 (C-5), 114.5 (C-3), 111.6 (C-2), 55.0 (OCH_3), -1.1 (SiCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (DEPT45, 72 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -5.7$

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 254.11269$ für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{OSi}$, gef.: 254.11202.

5.3.17. Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-methoxybiphenylen

1-Brom-8-methoxybiphenylen (74.0 mg, 0.28 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.33 mL, 0.57 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Di-



phenylphosphinchlorid (0.06 mL, 0.34 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und auf Kieselgel aufgezogen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (76.1 mg, 0.21 mmol, 73% d. Th.) erhalten.

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.48 - 7.41$ (m, 4H, PPh), $7.35 - 7.53$ (m, 6H, PPh), 6.75 (dd, $J = 8.9, 6.7$ Hz, 1H, C-5), $6.61 - 6.56$ (m, 1H, C-3), $6.62 - 6.50$ (m, 1H, C-4), $6.39 - 6.38$ (m, 1H, C-6), $6.38 - 6.36$ (m, 1H, C-7), 6.24 (dd, $J = 8.3, 4.6$ Hz, 1H, C-2), 3.52 (s, 3H, OCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 155.1$ (d, $J = 22.2$ Hz, C-4b), 152.0 (C-4a), 149.9 (C-8a), 149.7 (C-8b), 134.0 (d, $J = 19.4$ Hz, o-C), 132.3 (d, $J = 10.6$ Hz, i-C), 131.4 (C-2), 131.2 (C-5), 129.0 (C-8), 128.6 (m-C), 125.8 (p-C), 128.4 (J verdeckt, C-1), 127.9 (C-3), 116.6 (C-4), 115.9 (C-6), 111.9 (C-7), 56.1 (CH_3)

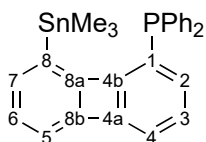
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -12.6$

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 366.11680$ für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{OP}$; gef.: 366.11667 .

5. Experimentalteil

5.3.18. Darstellung von

1-Diphenylphosphin-8-trimethylstannylbiphenylen



1-Brom-8-diphenylphosphinbiphenylen (250 mg, 0.60 mmol) wird in Diethylether (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *t*-BuLi (1.7M, 0.71 mL, 1.20 mmol) hinzugegeben wird. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Chlortrimethylstannan (144 mg, 0.72 mmol) wird in Diethylether (3 mL) zutropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und auf Kieselgel aufgezogen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (230 mg, 0.46 mmol, 77% d. Th.) erhalten.

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 7.44 - 7.36$ (m, 10H, PPh), 7.02 (dd, $J = 7.9$, 0.9 Hz, $J_{\text{Sn,H}} = 38.9$ Hz, 1H, C-7), 6.79 (dd, $J = 7.8$, 7.0 Hz, 1H, C-6), 6.73 – 6.67 (m, 2H, C-3,5), 6.65 – 6.63 (m, 1H, C-4), 6.49 (ddd, $J = 8.2$, 4.1, 0.9 Hz, 1H, C-2), 0.39 (d, $J = 1.7$ Hz, $J_{\text{Sn,H}} = 54.7$ Hz, 9H, SnCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 161.5$ (d, $J = 35.1$ Hz, C-4a), 160.1 (d, $J = 4.8$ Hz, C-8a), 151.6 ($J_{\text{Sn,C}} = 44.8$ Hz, C-8b), 151.3 (d, $J = 13.0$ Hz, C-4a), 137.1 (d, $J = 11.2$ Hz, i-C), 136.1 ($J_{\text{Sn,C}} = 33.3$ Hz, C-7), 133.5 (C-8), 133.1 (d, $J = 18.2$ Hz, o-C), 132.8 (d, $J = 2.9$ Hz, C-2), 128.7 (C-3), 128.6 (d, $J = 6.3$ Hz, m-C), 128.5 (p-C), 127.8 ($J_{\text{Sn,C}} = 33.7$ Hz, C-6), 124.7 (d, $J = 14.7$ Hz, C-1), 117.3 (C-5), 117.1 (C-4), -6.81 (d, $J = 12.4$ Hz, $J_{\text{Sn,C}} = 356$ Hz, SnCH_3)

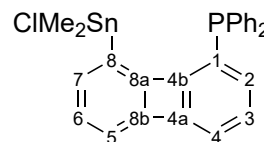
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -20.4$

^{119}Sn -NMR (134 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -46.7$ (d, $J = 5.5$ Hz)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 496.07113$ für $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{P}^{116}\text{Sn}$; gef.: 496.07156.

5.3.19. Darstellung von 1-Diphenylphosphin-8-chlordimethylstannylbiphenylen

1-Diphenylphosphin-8-trimethylstannylbiphenylen X (55.0 mg, 0.11 mmol) wird in Hexan (2 mL) gelöst und $\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Hexan (0.25M, 0.49 mL, 0.12 mmol) zugegeben. Nach 12 Stunden rühren wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff zwei Mal mit Hexan (2 mL) gewaschen. Das Produkt (35 mg, 0.07 mmol, 61% d. Th.) wird nach Rekristallisation aus heißem Hexan als weißer Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 7.45 - 7.30$ (m, 11H, PPh, C-2), 6.89 – 6.83 (m, 1H, C-3), 6.76 – 6.70 (m, 2H, C-C-4,6), 6.67 (dd, $J = 6.5, 1.7$ Hz, 1H, C-5), 6.50 (dd, $J = 8.0, 4.8$ Hz, 1H, C-7), 0.86 (d, $J = 4.2$ Hz, $J_{\text{Sn,H}} = 62.2, 68.7$ Hz, 6H, SnCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 161.5$ (d, $J = 35$ Hz, C-4b), 158.7 (C-8a), 151.9 (C-8b), 151.60 (d, $J = 15$ Hz, C-4a), 135.9 (C-2), 135.3 (i-C), 133.6 (C-8), 133.3 (d, $J = 17$ Hz, o-C), 132.4 – 131.6 (C-7), 130.1 (C-6), 129.6 (p-C), 129.5 (C-3), 129.3 (d, $J = 7$ Hz, m-C), 122.7 (d, $J = 5$ Hz, C-1), 119.2 (C-4), 118.8 (C-5), 3.5 (d, $J = 18.7$ Hz)

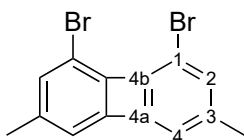
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (146 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -22.4$ (d, $J_{\text{PSn}} = 17$ Hz)

^{119}Sn -NMR (134 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 29.6$ (d, $J_{\text{PSn}} = 17$ Hz)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 500.99248$ für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{PCl}^{116}\text{Sn}$ [M - CH_3]; gef.: 500.99190.

5. Experimentalteil

5.3.20. Darstellung von 1,8-Dibrom-3,6-dimethylbiphenylen



2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (0.96 g, 1.92 mmol) wird in THF (40 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt bevor *n*-BuLi (2.5M, 1.61 mL, 4.02 mmol) hinzugegeben und für zwei Stunden gerührt wird. Zinkdibromid (0.48 g, 2.11 mmol) gelöst in THF (10 mL) wird nun tropfenweise zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. CuCl_2 (0.80 g, 5.94 mmol) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF (150 mL) suspendiert und das Zinkorganyl über eine Doppelkanüle langsam zugetropft. Das Gemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und mit HCl (2M, 100 mL) gequentscht. Die organische Phase wird drei Mal mit CH_2Cl_2 (50 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* von den Lösungsmitteln befreit. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird ein weißer Feststoff (139 mg, 0.41 mmol, 21% d. Th.) erhalten.

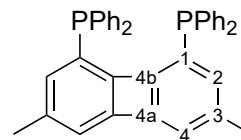
$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 6.66 - 6.64$ (m, 2H, C-2), 6.42 (m, 2H, C-4), 2.13 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz), CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 151.0$ (C-4a), 146.0 (C-4b), 140.7 (C-3), 131.9 (C-2), 118.1 (C-4), 109.5 (C-1), 21.8 (CH_3)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 335.91493$ für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$; gef.: 335.91445.

5.3.21. Darstellung von 1,8-Bis(diphenylphosphin)-3,6-dimethylbiphenylen

1,8-Dibrom-3,6-dimethylbiphenylen (210 mg, 0.62 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *n*-BuLi (0.60 mL, 14.9 mmol) hinzugegeben und für 30 Minuten gerührt wird. Diphenylphosphinchlorid (0.27 mL, 14.9 mmol) wird zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösungsmittel werden *in vacuo* abgezogen und der Rückstand in CH₂Cl₂ (20 mL) und entgastem Wasser (10 mL) gelöst. Die organische Phase wird drei Mal mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird ein gelber Feststoff (58.7 mg, 0.11 mmol, 35% d. Th.) erhalten.



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.26-7.25 (m, 20H, PPh), 6.47 (s, 2H, C-2), 6.07 (s, 2H, C-4), 2.01 (s, 6H, CH₃)

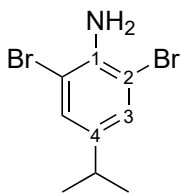
¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 154.8 (t, *J* = 16.9 Hz, C-4b), 150.6 (t, *J* = 5.1 Hz, C-4a), 138.5 (C-3), 137.6 (t, *J* = 5.2 Hz, i-C), 133.8 (t, *J* = 10.0 Hz, o-C), 131.5 (C-2), 128.3 (t, *J* = 3.4 Hz, m-C), 128.2 (p-C), 126.8 (t, *J* = 10.3 Hz, C-1), 118.6 (C-4), 22.3 (CH₃)

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (81 MHz, CD₃Cl, 25 °C): δ = -15.9

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 548 für C₃₈H₃₀P₂; gef.: 548.

5. Experimentalteil

5.3.22. Darstellung von 2,6-Dibrom-4-isopropylanilin



4-Isopropylanilin (41.4 g, 306 mmol) wird in Methanol (100 mL) und Eisessig (250 mL) suspendiert bevor Brom (34.5 mL, 673 mmol) zugegeben wird. Das Rohprodukt wird filtriert und mit Eisessig bis zur Farblosigkeit gewaschen. Der Feststoff wird in CH_2Cl_2 (200 mL) gelöst und mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Nach Kugelrohrdestillation (80 °C, 20^{-2} mbar) wird ein farbloses Öl (66.0 g, 225 mmol, 74% d. Th.) erhalten.

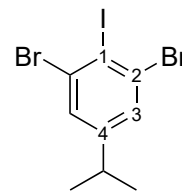
$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.24$ (s, 2H, C-3), 2.76 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H, CH), 1.19 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 140.8$ (C-1), 139.9 (C-4), 129.9 (C-3), 109.0 (C-2), 33.1 (CH), 24.1 (CH_3)

MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: $m/z = \text{ber.}: 291$ für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{N}$; gef.: 291.

5.3.23. Darstellung von 2,6-Dibrom-1-iod-4-isopropylbenzol

2,6-Dibrom-4-isopropylanilin (8.50 g, 28.9 mmol) wird in Wasser (20 mL) und H₂SO₄ (4.80 mL) gelöst und zu NaNO₂ (3.25 g, 47.0 mmol) in Wasser (10 mL) und CH₂Cl₂ (20 mL) bei 0 °C getropft. Nach der Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösung auf eine Lösung von KI (14.3 g, 85.8 mmol) in Wasser (200 mL) filtriert. Es wird über



Nacht gerührt, CH₂Cl₂ (200 mL) zugegeben und mit Na₂S₂O₃ bis zur Entfärbung extrahiert. Danach wird zwei Mal mit Wasser (100 mL) und ges. NaCl (100 mL) gewaschen und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach Kugelrohrdestillation (230 °C, 20⁻² mbar) wird ein farbloses Öl (5.90 g, 14.6 mmol, 51% d. Th.) erhalten.

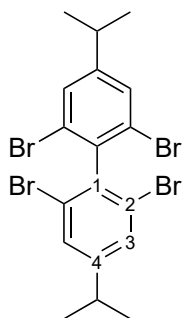
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.42 (s, 2H, C-3), 2.80 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH), 1.22 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 152.1 (C-4), 131.1 (C-2), 129.7 (C-3), 105.3 (C-1), 33.6 (CH), 23.6 (CH₃)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 401.81157 für C₉H₉⁷⁹Br₂I, gef.: 401.81244.

5. Experimentalteil

5.3.24. Darstellung von 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-diisopropyl-1,1'-biphenyl



2,6-Dibrom-1-iod-4-isopropylbenzol (4.07 g, 10.1 mmol) wird in Diethylether (100 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *n*-BuLi (2.5M, 4.23 mL, 10.6 mmol) zugetropft wird. Nachdem für zwei Stunden gerührt wurde wird CuCl₂ (4.47 g, 33.3 mmol) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Es wird mit Wasser (100 mL) und Diethylether (100 mL) extrahiert. Das Rohprodukt wird aus Hexan umkristallisiert und säulenchromatographisch aufgereinigt. Es wird ein weißer Feststoff (1.06 g, 1.91 mmol, 38% d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.5 (s, 4H, C-3), 2.92 (hept, J = 6.9 Hz, 2H, CH), 1.29 (d, J = 6.9 Hz, 12H, CH₃)

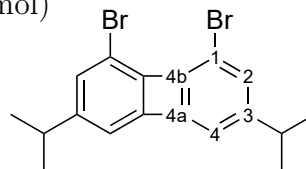
¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 152.2 (C-4), 139.6 (C-1), 130.1 (C-3), 124.4 (C-2), 33.8 (CH), 23.7 (CH₃)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: m/z = ber.: 553.81010 für C₁₈H₁₈⁷⁹Br₂⁸¹Br₂; gef.: 553.81021.

5.3.25. Darstellung von 1,8-Dibrom-3,6-diisopropylbiphenylen

2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-diisopropyl-1,1'-biphenyl (417 mg, 0.75 mmol)

wird in THF (20 mL) gelöst und auf -78 °C abgekühlt bevor *n*-BuLi (2.5M, 0.63 mL, 1.58 mmol) hinzugegeben und für zwei Stunden gerührt wird. Zinkdibromid (186 mg, 0.83 mmol) gelöst in THF (3 mL) wird nun tropfenweise zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. CuCl₂ (334 mg, 2.48 mmol) wird bei -78



°C in THF (50 mL) suspendiert und das Zinkorganyl über eine Doppelkanüle langsam zutropft. Das Gemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und mit HCl (2M, 30 mL) gequentscht. Die organische Phase wird drei Mal mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* von den Lösungsmitteln befreit. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird ein weißer Feststoff (28.0 mg, 0.05 mmol, 7% d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 6.66 (s, 2H, C-2), 6.5 (s, 2H, C-4), 2.66 (hept, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH), 1.16 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH₃)

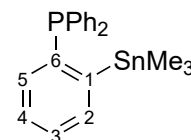
¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 152.1 (C-3), 151.1 (C-4a), 146.4 (C-4b), 129.6 (C-2), 115.6 (C-4), 109.7 (C-1), 34.5 (CH), 23.5 (CH₃)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 391.97752 für C₁₈H₁₈⁷⁹Br₂; gef.: 391.97697.

5.4. Benzole

5.4.1. Darstellung von 1-Trimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol

1-Brom-2-diphenylphosphinbenzol (1.20 g, 3.52 mmol) wird in Diethylether (50 mL) gelöst, auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise *n*-BuLi (2.5M, 1.48 mmol) zugegeben. Nach einer Stunde rühren wird Me₃SnCl (461 mg, 3.87 mmol) in THF (5 mL) zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Gemisch wird mit Wasser (50 mL) gequentscht. Die organische Phase wird drei Mal mit CH₂Cl₂ (40 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und *in vacuo* von den Lösungsmitteln befreit. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Es wird ein weißer Feststoff (1.34 g, 3.15 mmol, 90% d. Th.) erhalten.



¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.60 – 7.57 (m, 1H, C-5), 7.35 – 7.21 (m, 12H, PPh, C-2,3), 7.16 – 7.11 (m, 1H, C-4), 0.28 (m, 9H)

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 153.1 (d, *J* = 66.1 Hz, C-1), 145.0 (C-2), 138.1 (d, *J* = 10.8 Hz, C-5), 136.2 (d, *J* = 20.0 Hz, i-C), 134.4 (C-3), 133.5 (d, *J* = 18.5 Hz, o-C), 128.9 (C-4), 128.6 (m-C), 128.5 (p-C), -6.6 (d, *J* = 9.8 Hz)

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -2.02 (d, *J*_{PSn} = 43 Hz)

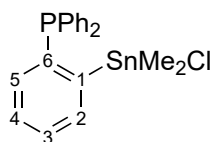
¹¹⁹Sn-NMR (134 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -42.21 (d, *J*_{PSn} = 43 Hz)

HR-MS [EI, 70eV, Direkteinlass]: *m/z* = ber.: 422.05548 für C₂₁H₂₃P¹¹⁶Sn; gef.: 422.05487.

5. Experimentalteil

5.4.2. Darstellung von

1-Chlordimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol



1-Trimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol (275 mg, 0.65 mmol) und ClB(C₆F₅)₂ (0.248M in Hexan, 2.87 mL, 0.71 mmol) werden in Hexan (5 mL) gelöst und für drei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der weiße Feststoff drei Mal mit Hexan (5 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus heißem Hexan (10 mL) wird das Produkt als weißer Feststoff (109 mg, 0.24 mmol, 38% d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.14 – 7.96 (m, 1H, C-5), 7.58 – 7.53 (m, 1H, C-3), 7.45 – 7.30 (m, 12H, PPh, C-2,4), 0.85 (m, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (146 MHz (90 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 155.2 (d, J = 77 Hz, C-1), 142.2 (d, J = 13 Hz, C-6), 136.5 (d, J = 25 Hz, C-5), 134.7 (br, i-C), 134.3 (C-2), 133.6 (d, J = 17 Hz, o-C), 131.2 (C-3), 130.8 (d, J = 2 Hz, C-4), 130.1 (m-C), 129.4 (d, J = 8 Hz, p-C), 2.9 – 2.8 (m, SnCH₃)

³¹P{¹H}-NMR (146 MHz (146 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 0.3 (d, J_{PSn} = 70 Hz)

¹¹⁹Sn-NMR (134 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 35.5 (d, J_{PSn} = 70 Hz)

HR-MS [EI, 70ev, Direkteinlass]: m/z = ber.: 426.97683 für C₁₉H₁₇PCl¹¹⁶Sn [M - CH₃]; gef.: 426.97677.

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent
BCF	Tri(pentafluorphenyl)boran, $B(C_6F_5)_3$
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Stoßionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et ₂ O	Diethylether
FIA	Fluoridionenaffinität
FLP	Frustriertes Lewispaar
FMes	2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Gruppe
Fxyl	3,5-(trifluormethyl)phenyl-Gruppe
HIA	Hydridionenaffinität
HOESY	Heteronuclear overhauser effect spectroscopy
HR	Hochauflösung
HSAB-Konzept	Hard and soft acids and bases, Pearson-Konzept
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl-Gruppe
Hz	Hertz
LB	Lewisbase
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LS	Lewissäure
Me	Methyl-Gruppe
Mes	1,3,5-Trimethylphenyl-Gruppe
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -Bu	<i>normal</i> -Butyl-Gruppe

5. Experimentalteil

NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
Pemp	2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl-Gruppe
<i>peri</i>	Spezialfall von Naphthalin mit Substituenten in 1,8-Position, in der Arbeit übertragen auf Acenaphthalin, Biphenylen, Dibenzofuran und Xanthen
Ph	Phenyl-Gruppe
PhLi	Phenyllithium
ppm	Parts per million, 10^{-6}
RT	Raumtemperatur
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl-Gruppe
Tipp	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl-Gruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl-Gruppe
X (R)	X gibt die Nummer des Moleküls in der Abbildung oder dem Schema an, R die Substituenten am Phosphor und/oder die 3,6-Substituenten für <i>peri</i> -substituierte Biphenylene oder 4,4'-Substituenten im Biphenyl
Xylyl	2,6-Dimethylphenyl-Gruppe

Tabellenverzeichnis

1.1. Reaktion unterschiedlicher tertiärer Phosphine mit LS und H ₂14
3.1. Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Synthese des 1,8-Dibrombiphenylens 42(H)31

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung des Elektronentransfer- (a) und elektrischen Feld-Modell (b).5
1.2. ^{19}F , ^1H HOESY Korrelationen.6
1.3. Katalysezyklus der Hydrierung eines Imins mit X7
1.4. Berechnung der FIA.8
1.5. Auftrennung der freien Energien einer Reaktion zwischen FLP und H_2 . .9	
1.6. Lewisazidität von Boranen.10
1.7. Lewisazidität von fluorierten Organoboranen.10
1.8. Islobal-Konzept zwischen Bor und Silizium.11
1.9. Auswahl von intramolekularen FLP.16
2.1. Zwischen klassischer Lewis-Addukt-Chemie und FLPs.17
2.2. In Kristallstrukturen beobachtete <i>peri</i> -Abstände und erwartbare Einreihung der Biphenylene.18
2.3. Dimethylsilan substituiertes Biphenylen VIII , 9,9-Dimethylxanthen IX und Dibenzofuran X18
2.4. 1,5-Bis(diphenylphosphin)biphenylen 41 und 1,8-Dibrombiphenylen 42(H) . 19	
3.1. Nomenklatur nach IUPAC am Beispiel von 1-Brom-8-trimethylsilylbiphenylen 6629
4.1. Dargestellte Si/P-Organyle.42
4.2. 1,8-Dibrombiphenylen 42(H) sowie die 3,6-alkylsubstituierten Verbindungen. 43	
4.3. Die bidentaten Phosphinliganden 70(H, Me) mit den dargestellten Komplexen für 70(H)44
4.4. Das erste FLP 78 im Biphenylen Grundgerüst.44

Verzeichnis der Schemata

1.1. Borane und 2,6-Lutidin.2
1.2. Ringöffnungsreaktionen.2
1.3. Nukleophiler Angriff von Yliden nach dem Erhitzen.3
1.4. Reaktion tertiärer und sekundärer Phosphinen mit BCF 63
1.5. Synthese von Al/P-FLP.11
1.6. Reaktion eines Silyliumions mit einer LB und H ₂12
1.7. Wasserstoffeliminierung durch eine erste „LS/LB Falle“.13
1.8. Wasserstoffaktivierung durch geringe Modifikation von 20 zu 2313
1.9. Reaktion des Silyliumion-Phosphinkomplex 25 bei 90 °C mit H ₂15
1.10. Xanthene im Kontrast zu Dibenzofuranen in der FLP-Chemie.15
1.11. Alkylkettenlängeabhängige FLP-Chemie.16
3.1. Synthese der Edukte für Dibenzofuran- und Xanthenderivate.21
3.2. Synthese der <i>peri</i> -substituierten Xanthene und Dibenzofurane.22
3.3. Synthese der bor- und phosphorsubstituierten Xanthene.24
3.4. Umsatz der Dibenzofuran- und Xanthensilane mit Tritylkationen.25
3.5. Substituentenaustauschreaktion von Diarylmethylsilanen25
3.6. Protonierung des Phosphors an den siliziumsubstituierten Verbindungen 50 (Ph) und 53 (Ph).26
3.7. Protonierung des Phosphors am Biphenylen 65 (Ph).27
3.8. Synthese der <i>para</i> -substituierten Biphenyle.29
3.9. Synthese der Biphenylene.30
3.10. Darstellung des bidentaten Liganden 70 (H) und dessen Isomer 4132
3.11. Darstellung des 3,6-dimethylsubstituierten Biphenylen 70 (Me).32
3.12. Synthese der mono-O,Si substituierten Brombiphenylene.35
3.13. Darstellung des O/B-Biphenylens 76 und versuchte Umsetzung mit Was- serstoff.36

Verzeichnis der Schemata

3.14. Synthese der P,Si-substituierten Biphenylene.	36
3.15. Synthese von P,B-substituierten Biphenylenen über nukleophile Substitution.	37
3.16. Darstellung des Moleküls C von ERKER ET AL.	39
3.17. Synthese von <i>ortho</i> -substituierten Benzols 81	40
3.18. Synthese des Monochlorzinnbenzols 82	40
3.19. Vergleichbare Darstellung des Monozinnchlorids im Biphenylen 84	41
3.20. Synthese der Verbindung 86 durch Silizium-Bor-Austauschreaktion	41
4.1. Unsymmetrische <i>peri</i> -substituierte Biphenylene über zwei Reaktionswege.	43
4.2. Versuchter Zinn-Bor-Austausch am Benzol 81 und Biphenylen 83	45

Literaturverzeichnis

- [1] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711–724.
- [2] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [3] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2567–2575.
- [4] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728.
- [5] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Incorporated, New York, **1923**.
- [6] M. Rueping, B. J. Nachtsheim, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 6.
- [7] M. Stradiotto, R. J. Lundgren, *Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, **2016**.
- [8] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–329.
- [9] G. Wittig, A. Rückert, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *566*, 101–113.
- [10] W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 351–371.
- [11] S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics* **1998**, *17*, 2183–2187.
- [12] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414.
- [13] G. C. Welch, T. Holtrichter-Roessmann, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1904–1906.
- [14] G. C. Welch, R. Prieto, M. A. Dureen, A. J. Lough, O. A. Labeodan, T. Holtrichter-Rössmann, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1559–1570.
- [15] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.

Literaturverzeichnis

- [16] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776–9785.
- [17] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968–4971.
- [18] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441.
- [19] D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032.
- [20] D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316.
- [21] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [22] A. R. Jupp, D. W. Stephan, *Trends Anal. Chem.* **2019**, *1*, 35–48.
- [23] S. R. Flynn, D. F. Wass, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2574–2581.
- [24] F.-G. Fontaine, D. W. Stephan, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2017**, *375*, 20170004.
- [25] D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625–2641.
- [26] J. Paradies, *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, *2019*, 283–294.
- [27] J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552–3557.
- [28] D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348.
- [29] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546.
- [30] H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5968.
- [31] K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454–3455.
- [32] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *47*, 6001–6003.
- [33] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476–3477.
- [34] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Atsumi, C. Wang, M. Leskelä, P. Pyykkö, T. Repo, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2654–2660.
- [35] D. P. Huber, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, G. Erker, S. Tanino, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Organometallics* **2008**, *27*, 5279–5284.

- [36] A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 1118–1120.
- [37] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703.
- [38] D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131.
- [39] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437.
- [40] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432.
- [41] D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2009**, 6927–6929.
- [42] P. A. Chase, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 7179–7188.
- [43] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [44] P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 1534–1541.
- [45] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12632–12633.
- [46] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- [47] V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117–14119.
- [48] A. Di Saverio, F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, T. Beringhelli, G. D’Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5030–5041.
- [49] N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 3328–3335.
- [50] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539.
- [51] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136.
- [52] G. Erker, *C. R. Chim.* **2011**, *14*, 831–841.

Literaturverzeichnis

- [53] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438.
- [54] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405.
- [55] L. Liu, B. Lukose, B. Ensing, *J. Phys. Chem. A C* **2017**, *121*, 2046–2051.
- [56] G. Skara, F. De Vleeschouwer, P. Geerlings, F. De Proft, B. Pinter, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 16024.
- [57] L. Rocchigiani, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 112–115.
- [58] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740–5746.
- [59] J. McFarlane, B. Henderson, S. Donnecke, J. S. McIndoe, *Organometallics* **2019**, *38*, 4051–4053.
- [60] N. von Wolff, G. Lefèvre, J.-C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4526–4535.
- [61] L. Keweloh, H. Klöcker, E.-U. Würthwein, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3212–3215.
- [62] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, siehe zum Beispiel für DMSO: 456–463.
- [63] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Mueller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167–3173.
- [64] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [65] A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Organometallics* **2008**, *27*, 371–380.
- [66] M. T. Mock, R. G. Potter, D. M. Camaioni, J. Li, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, B. Twamley, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14454–14465.
- [67] E. R. Clark, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2462–2466.
- [68] J. R. Gaffen, J. N. Bentley, L. C. Torres, C. Chu, T. Baumgartner, C. B. Caputo, *Chem* **2019**, *5*, 1567–1583.
- [69] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, *34*, 1818–1827.
- [70] B. L. Rinne, A. P. Lathem, Z. M. Heiden, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9382–9393.
- [71] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701–10710.

- [72] L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7492–7495.
- [73] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345–354.
- [74] J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8627–8643.
- [75] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [76] P. Laszlo, M. Teston, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8750–8754.
- [77] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3647–3654.
- [78] Z. Lu, Z. Cheng, Z. Chen, L. Weng, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12227–12231.
- [79] T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019–9022.
- [80] J. F. Kögel, D. A. Sorokin, A. Khvorost, M. Scott, K. Harms, D. Himmel, I. Krossing, J. Sundermeyer, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 245–253.
- [81] C. Appelt, H. Westenberg, F. Bertini, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3925–3928.
- [82] W. Uhl, H. R. Bock, M. Claesener, M. Layh, I. Tiesmeyer, E.-U. Würthwein, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11557–11564.
- [83] G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943–5957.
- [84] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827.
- [85] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922–2928.
- [86] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.
- [87] C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190.
- [88] M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744.

Literaturverzeichnis

- [89] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638.
- [90] P. Rotering, L. F. B. Wilm, J. A. Werra, F. Dielmann, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 406–411.
- [91] J. Dodonow, H. Medox, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 907–911.
- [92] R. Roesler, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 218–222.
- [93] K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9029–9032.
- [94] V. Fasano, M. J. Ingleson, *Synthesis* **2018**, *50*, 1783–1795.
- [95] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [96] T. J. Herrington, B. J. Ward, L. R. Doyle, J. McDermott, A. J. P. White, P. A. Hunt, A. E. Ashley, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12753–12756.
- [97] L. Liu, B. Lukose, P. Jaque, B. Ensing, *Energy Environ.* **2019**, *4*, 20–28.
- [98] L. Liu Zeonjuk, P. St. Petkov, T. Heine, G.-V. Rösenthaller, J. Eicher, N. Vankova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 10687–10698.
- [99] Z. Mo, E. L. Kolychev, A. Rit, J. Campos, H. Niu, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12227–12230.
- [100] X. Wang, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3293–3303.
- [101] F. Bertini, V. Lyaskovskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 201–204.
- [102] M. Sajid, L.-M. Elmer, C. Rosorius, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2243–2246.
- [103] T. Wiegand, H. Eckert, O. Ekkert, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4236–4249.
- [104] S. Frömel, C. G. Daniliuc, C. Bannwarth, S. Grimme, K. Bussmann, G. Kehr, G. Erker, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 19230–19233.
- [105] S. M. Whittemore, G. Edverson, D. M. Camaioni, A. Karkamkar, D. Neiner, K. Parab, T. Autrey, *Catal. Today* **2015**, *251*, 28–33.

- [106] T. Özgün, K.-Y. Ye, C. G. Daniliuc, B. Wibbeling, L. Liu, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5988–5995.
- [107] J. Beckmann, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11881–11888.
- [108] S. Furan, E. Hupf, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3302–3311.
- [109] F. Kutter, E. Lork, J. Beckmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2018**, *644*, 1234–1237.
- [110] A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, C. R. Ross, J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7272–7279.
- [111] S. M. H. Kabir, M. Iyoda, *Synthesis* **2000**, *2000*, 1839–1842.
- [112] S. M. Kilyanek, X. Fang, R. F. Jordan, *Organometallics* **2009**, *28*, 300–305.
- [113] E. B. Schwartz, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10775–10784.
- [114] A. Buhling, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. W. Elgersma, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1997**, *16*, 3027–3037.
- [115] H. Gilman, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1441–1443.
- [116] D. E. Applequist, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 743–748.
- [117] D. Seebach, H. Neumann, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 847–853.
- [118] A. Meyers, B. E. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 223–226.
- [119] Y. Inukai, K. Takuma, K. Toritani, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 225–231.
- [120] D. Vagedes, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, O. Kataeva, R. Fröhlich, S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, *Dalton Trans.* **2003**, 1337–1344.
- [121] K. Katagiri, H. Danjo, K. Yamaguchi, T. Imamoto, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4701–4707.
- [122] R. Aissaoui, A. Nourry, A. Coquel, T. T. H. Dao, A. Derdour, J.-J. Helesbeux, O. Duval, A.-S. Castanet, J. Mortier, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 718–724.
- [123] X. Zhao, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10304–10308.
- [124] B. M. Barry, D. A. Dickie, L. J. Murphy, J. A. C. Clyburne, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8312–8314.

Literaturverzeichnis

- [125] P. Feldhaus, G. Kehr, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Z. Naturforsch. B* **2013**, *68*, 666–674.
- [126] P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531–1539.
- [127] J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2430–2433.
- [128] J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238.
- [129] L. Omann, B. Pudasaini, E. Irran, H. F. T. Klare, M.-H. Baik, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5600–5607.
- [130] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442–1444.
- [131] G. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143–216.
- [132] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 75–88.
- [133] J. Li, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6344–6347.
- [134] J. Hermeke, M. Mewald, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 5097–5100.
- [135] R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4782–4790.
- [136] V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann, J. Blum, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1453–1459.
- [137] S. H. Privér, M. A. Bennett, A. C. Willis, S. Pottabathula, M. Lakshmi Kantam, S. K. Bhargava, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12000–12012.
- [138] N. Lassauque, P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13827–13834.
- [139] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1–8.
- [140] T. Makino, R. Yamasaki, S. Saito, *Synthesis* **2008**, *2008*, 859–864.
- [141] Y. Sato, R. Yamasaki, S. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 504–507.
- [142] J. van Soolingen, R. J. D. Lang, R. den Besten, P. A. A. Klusener, N. Veldman, A. L. Spek, L. Brandsma, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1741–1744.

- [143] R. D. Jackson, S. James, A. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C3–C4.
- [144] S. Hillebrand, J. Bruckmann, C. Krüger, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 75–78.
- [145] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503.
- [146] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421–1427.
- [147] G. Mancino, A. J. Ferguson, A. Beeby, N. J. Long, T. S. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 524–525.
- [148] J. Campos, M. F. Espada, J. López-Serrano, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6694–6704.
- [149] L. Noël-Duchesneau, N. Lugan, G. Lavigne, A. Labande, V. César, *Organometallics* **2014**, *33*, 5085–5088.
- [150] F. R. Leroux, L. Bonnafoux, C. Heiss, F. Colobert, D. A. Lanfranchi, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2705–2713.
- [151] P. V. Vyas, A. K. Bhatt, G. Ramachandraiah, A. V. Bedekar, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4085–4088.
- [152] C.-A. Fan, B. Ferber, H. B. Kagan, O. Lafon, P. Lesot, *Tetrahedron Asymmetry* **2008**, *19*, 2666–2677.
- [153] J. Graff, T. Debande, J. Praz, L. Guénée, A. Alexakis, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4270–4273.

A. Supplementary Information

A.1. Intramolecular P-H · · · H-Si Dihydrogen Bonding in the 5-Dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen-4-yl- diphenylphosphonium Cation

A.1. Intramolecular P-H · · · H-Si Dihydrogen Bonding in the 5-Dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen...

The supplementary information of the publication is not displayed due to copyright reasons. It can be accessed via:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.8b00616>

DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00616

A. Supplementary Information

A.2. Frustrated Lewis Pair based on a *peri*-Substituted Biphenylene Scaffold

A.2. Frustrated Lewis Pair based on a *peri*-Substituted Biphenylene Scaffold

The supplementary information of the publication is not displayed due to copyright reasons. It can be accessed via:

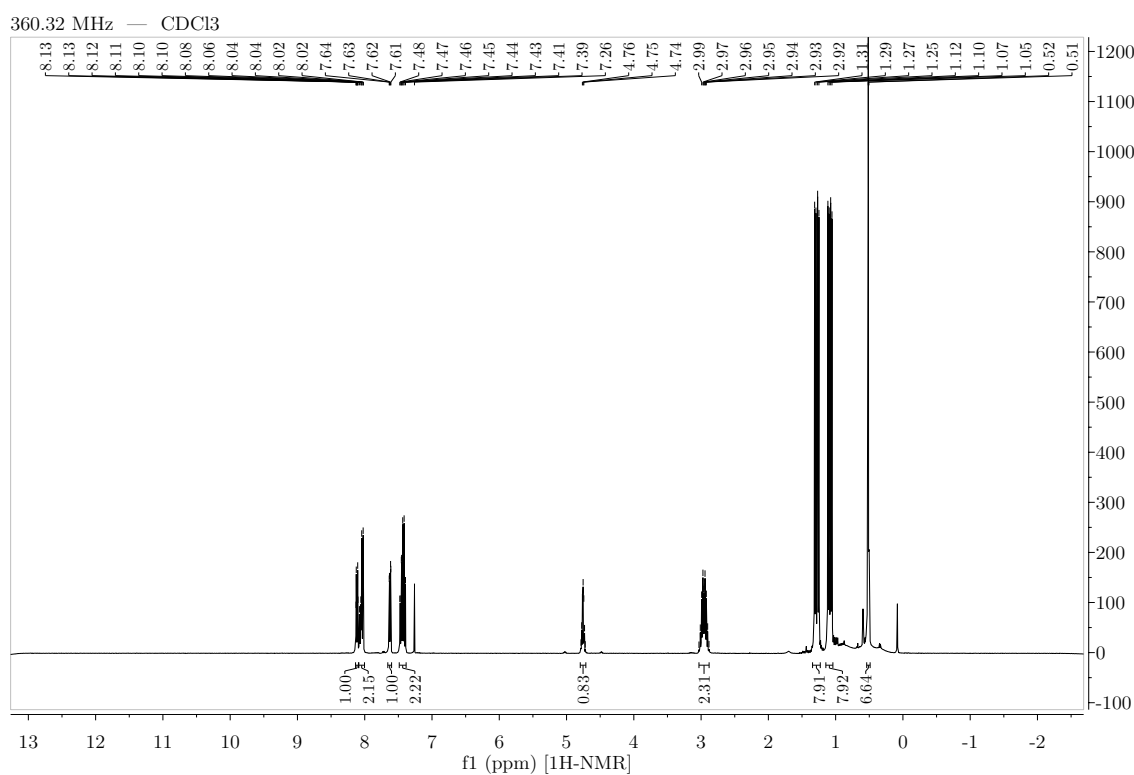
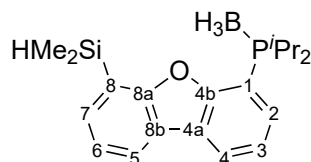
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.201800160>

DOI: 10.1002/zaac.201800160

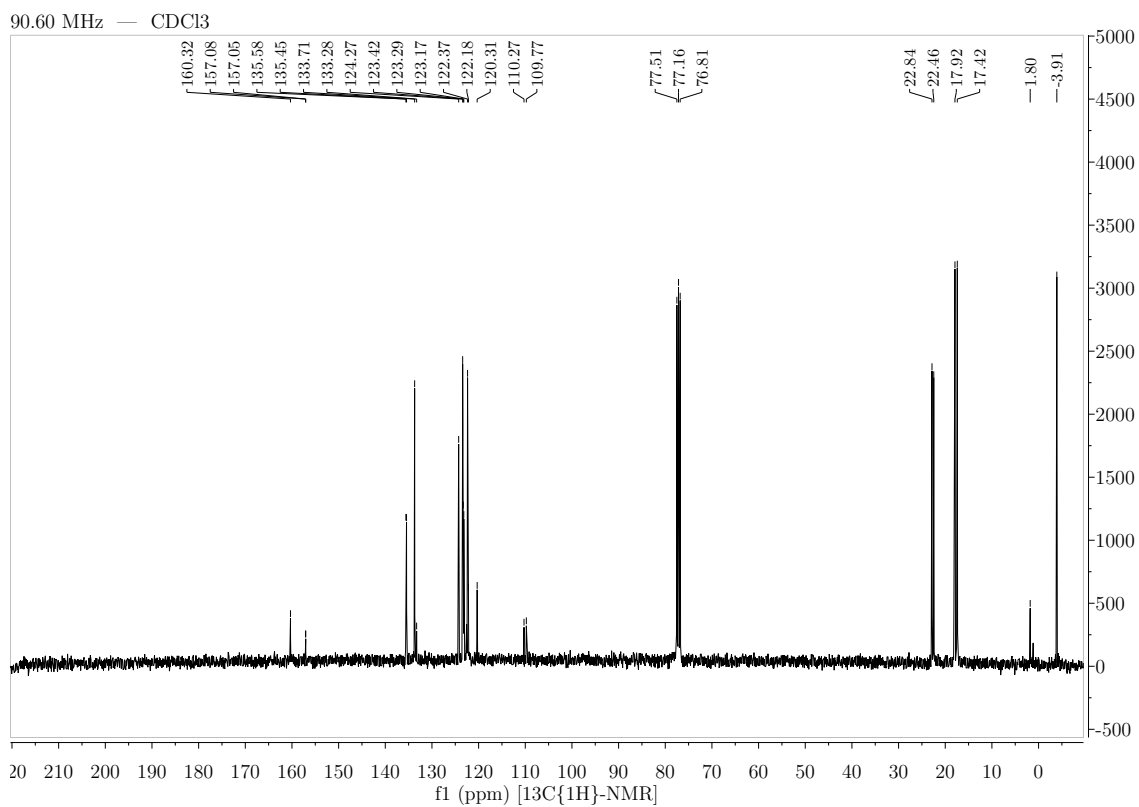
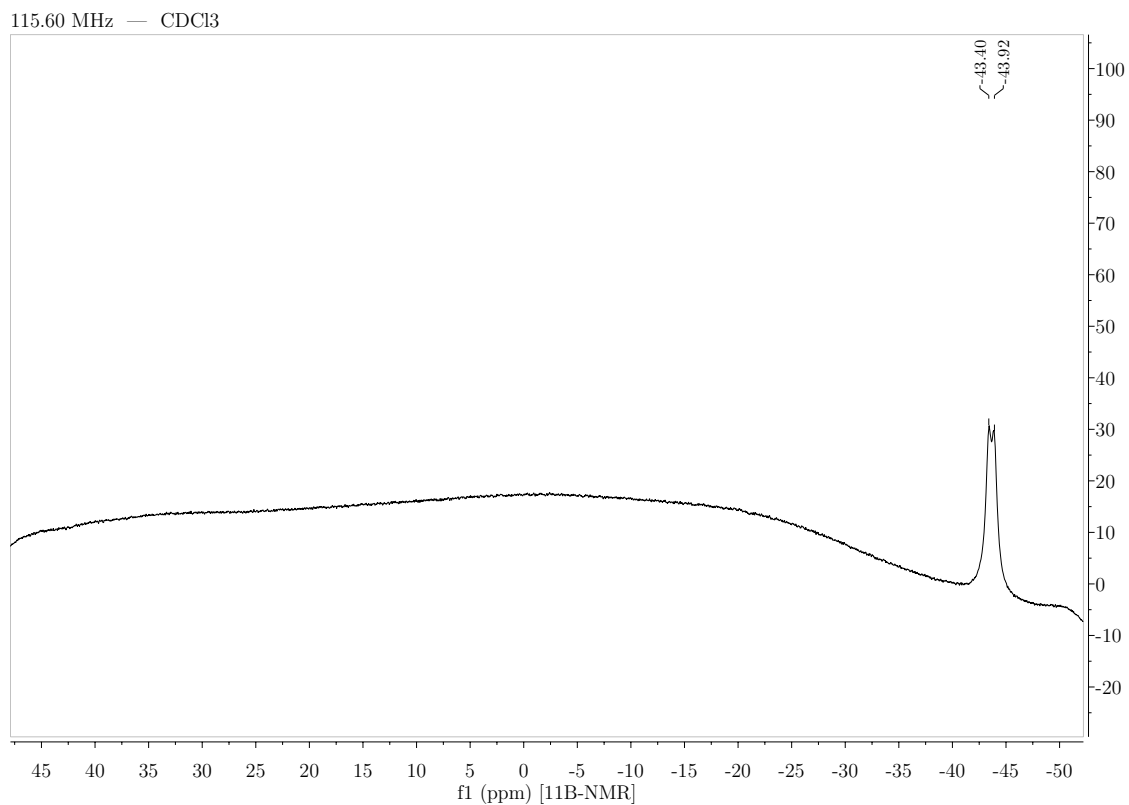
B. NMR-Spektren

B.1. Dibenzofurane

B.1.1. 1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilyldibenzofuran

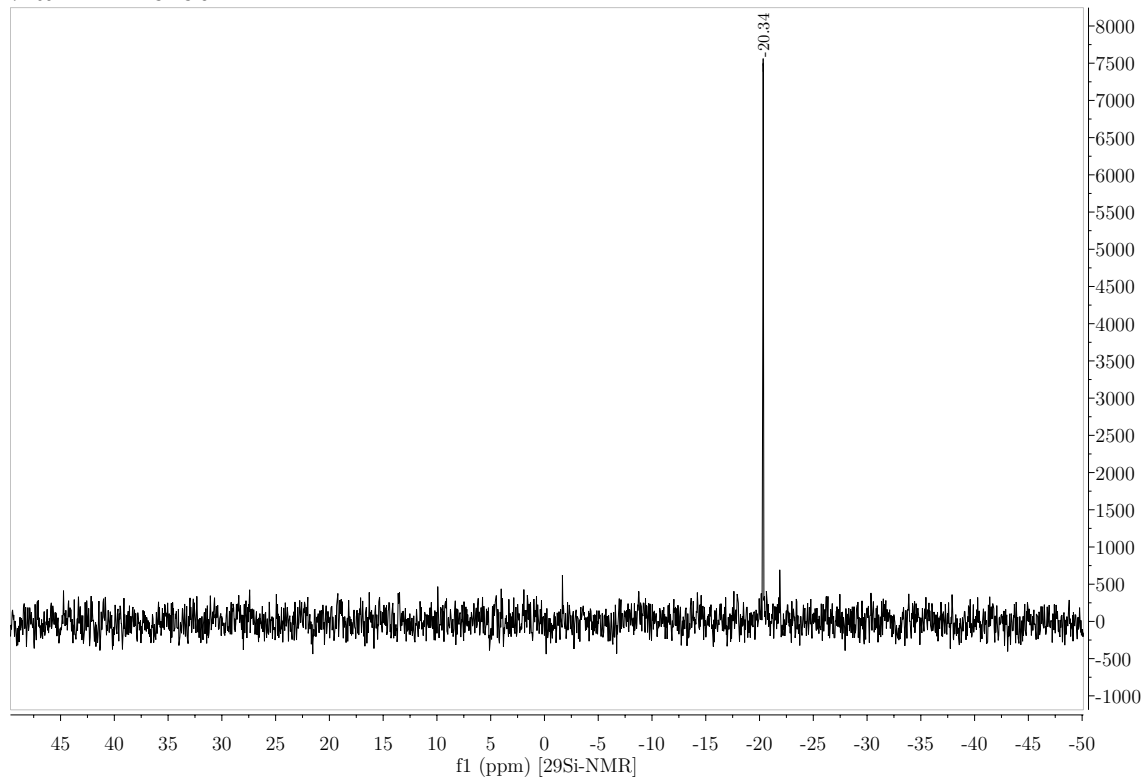


B.1. Dibenzofurane

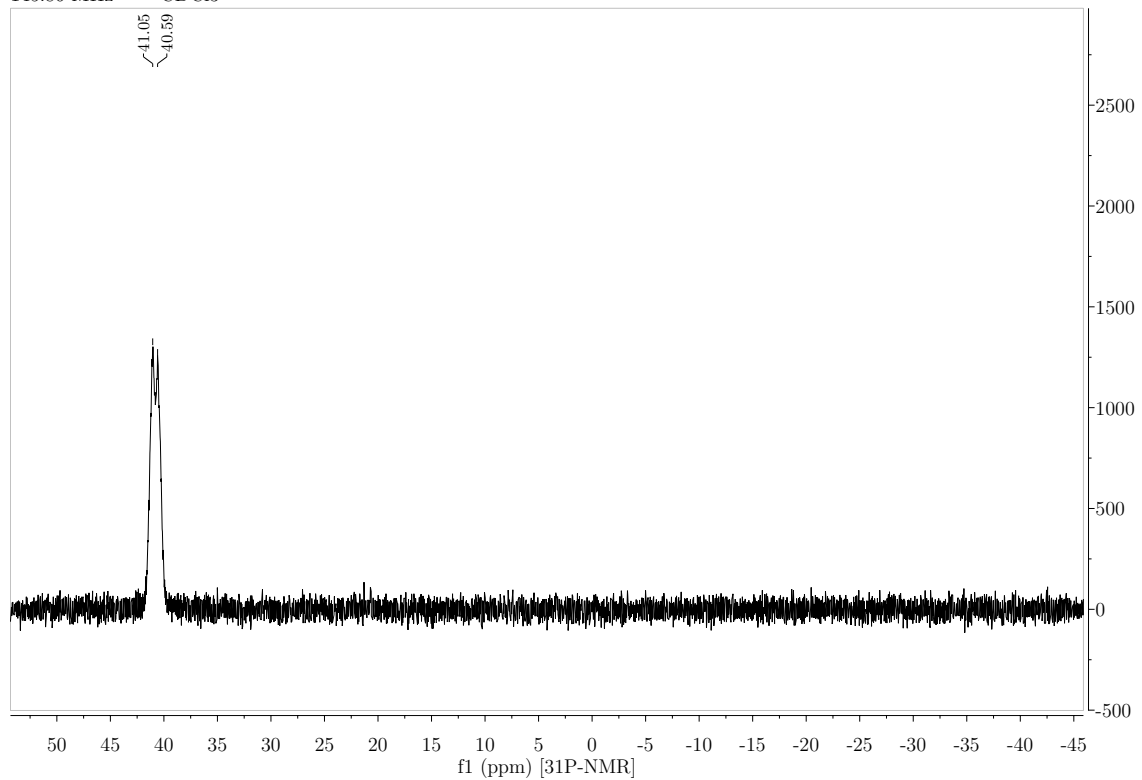


B. NMR-Spektren

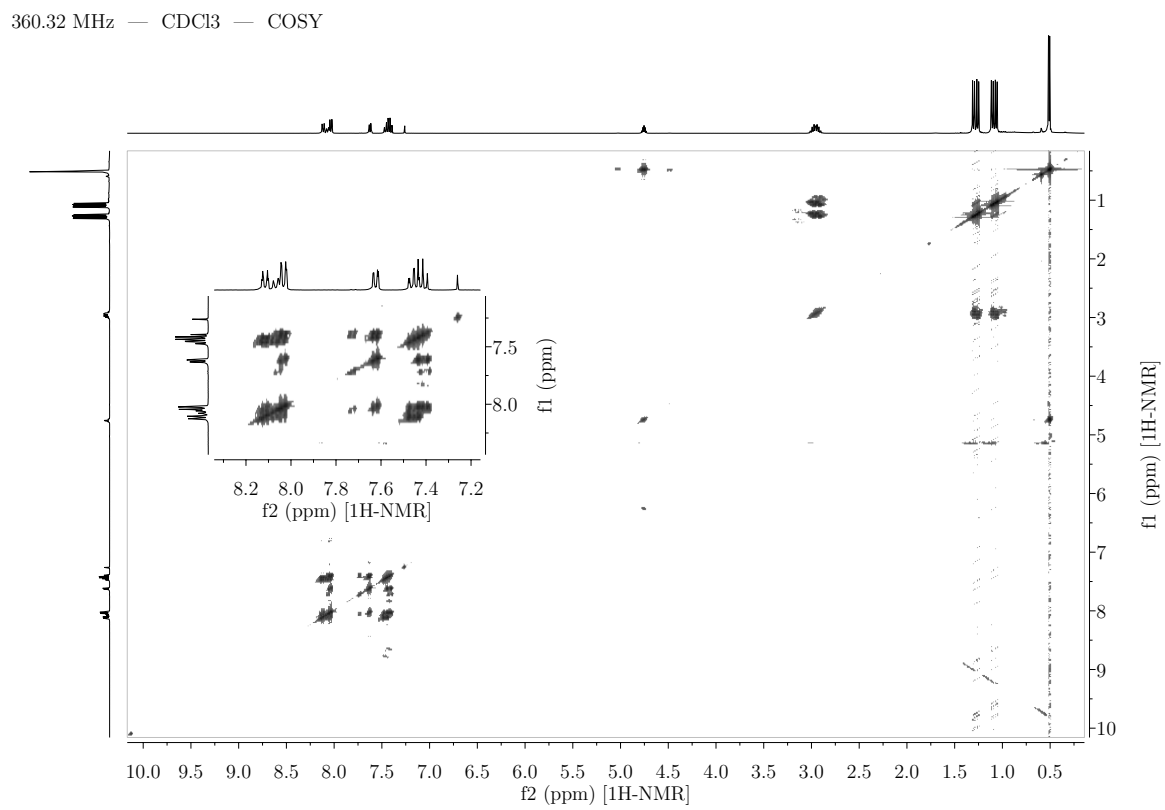
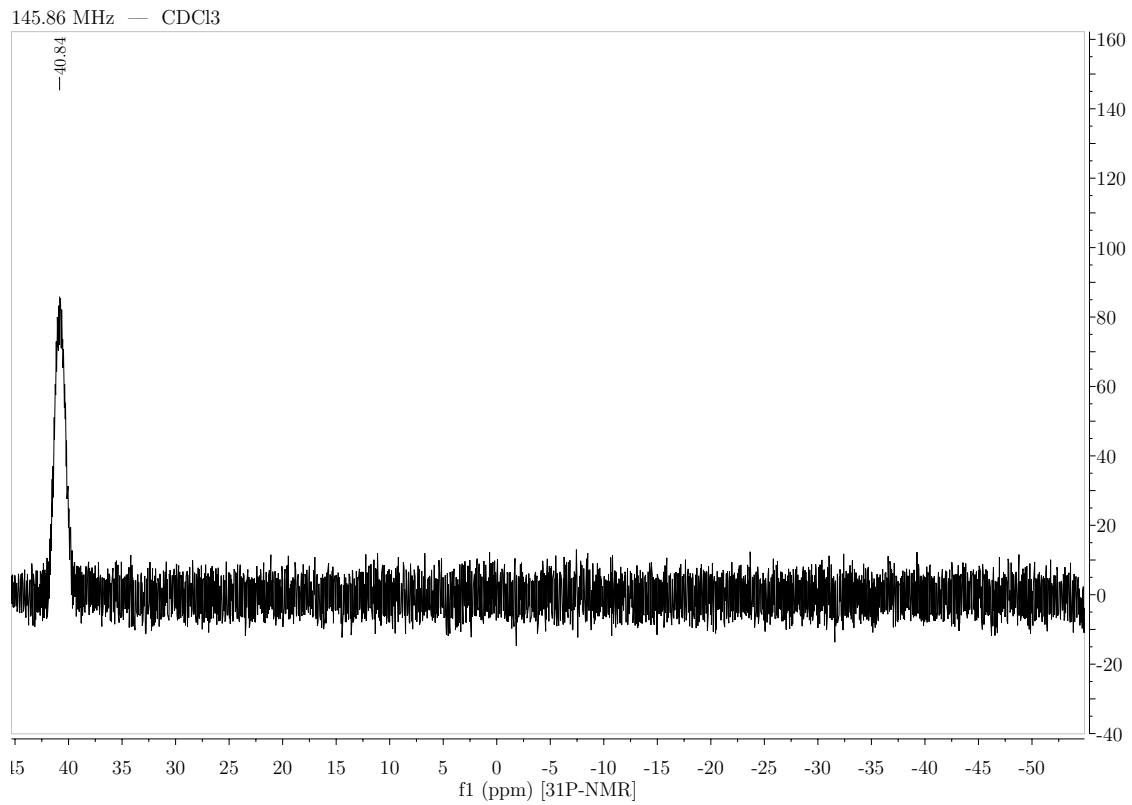
71.59 MHz — CDCl₃



145.86 MHz — CDCl₃

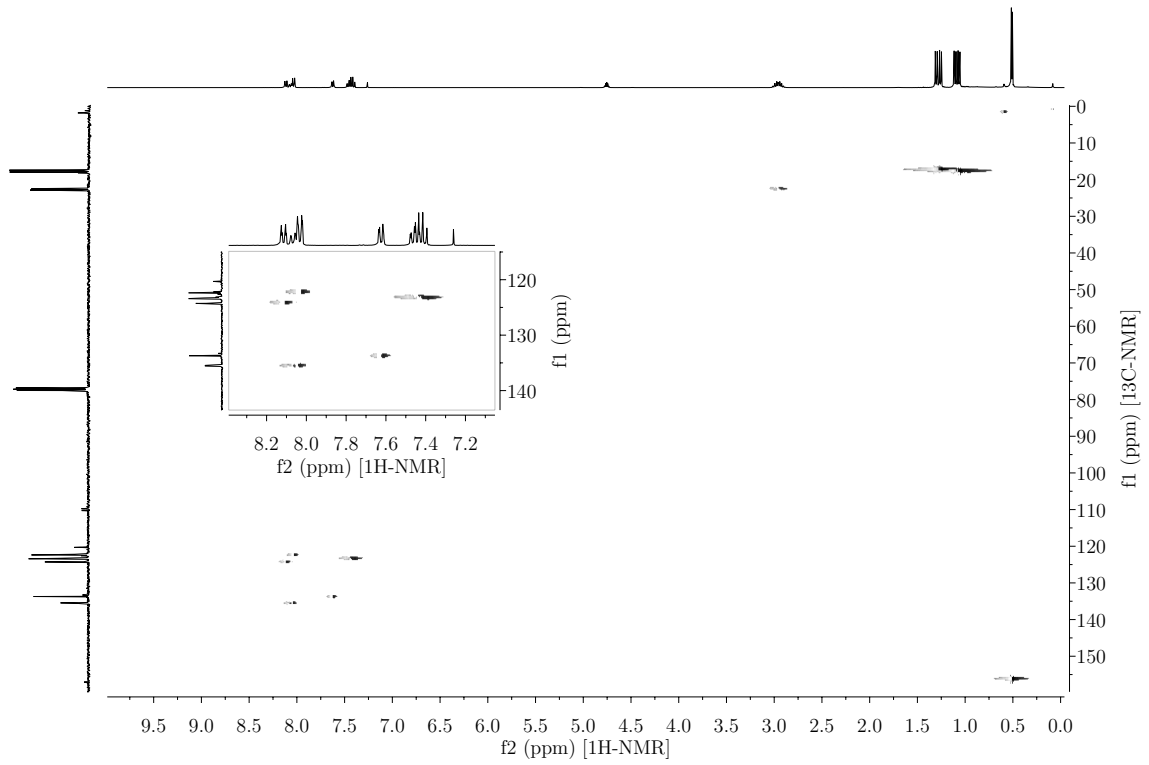


B.1. Dibenzofurane

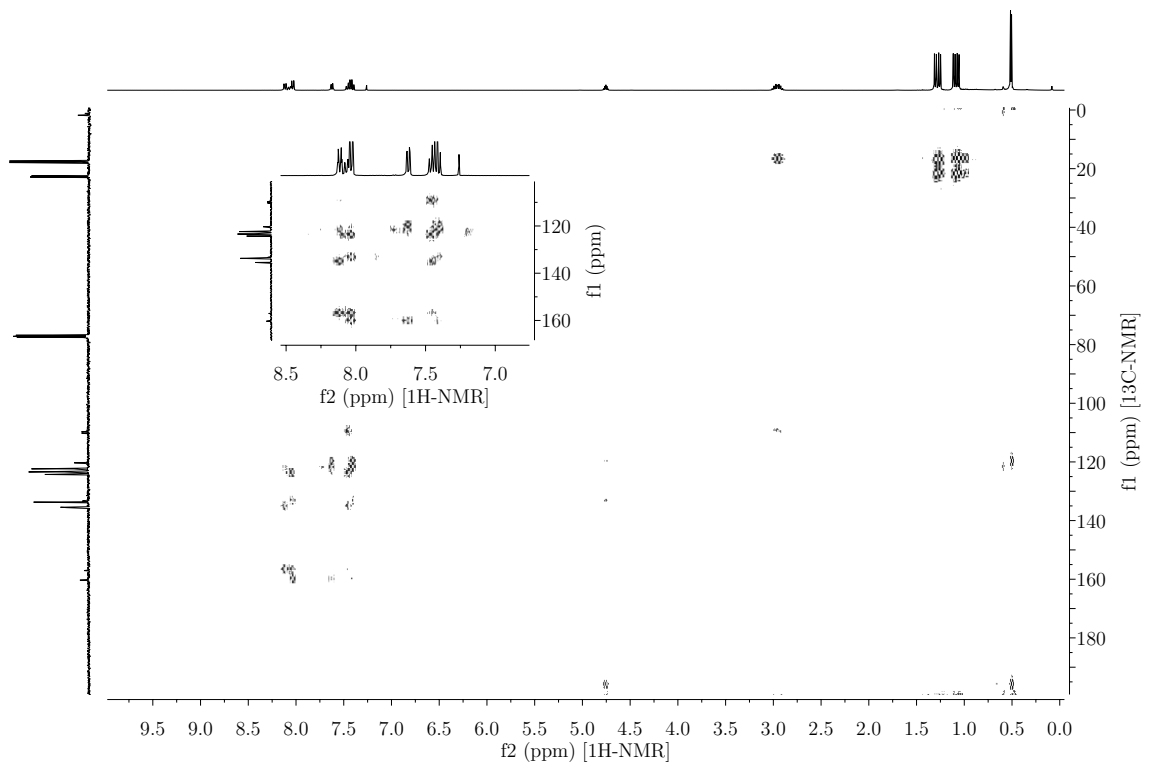


B. NMR-Spektren

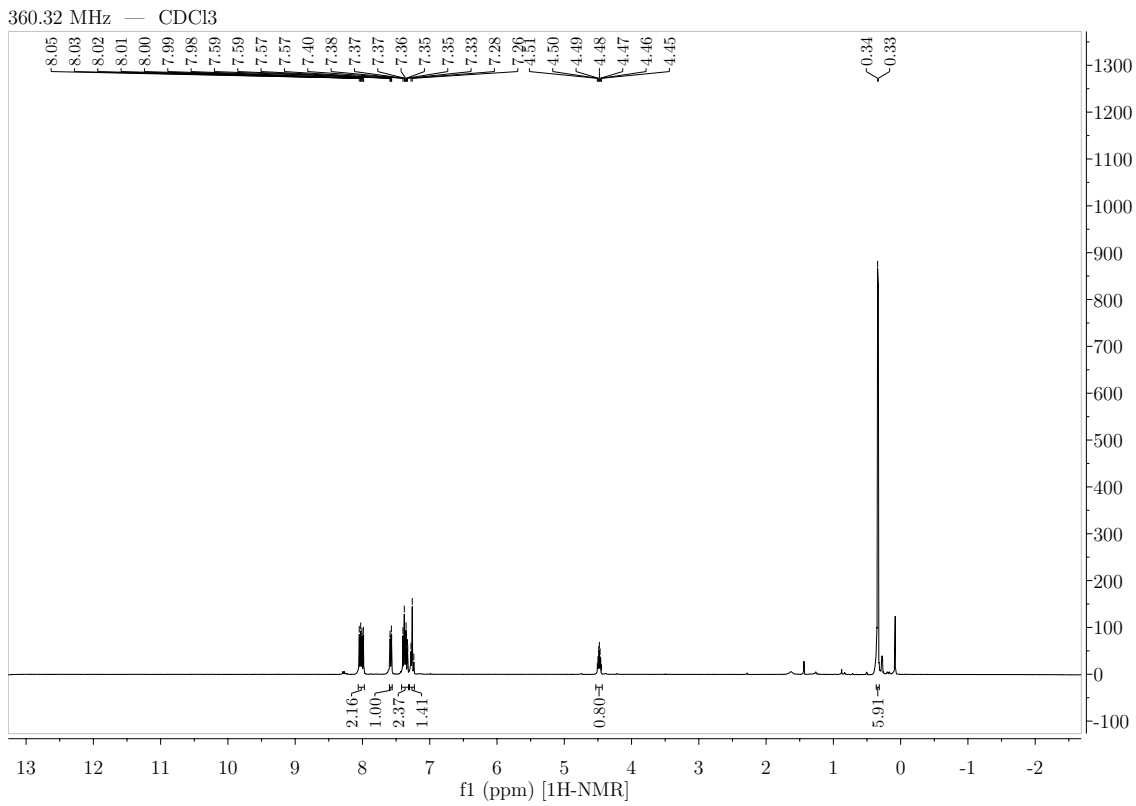
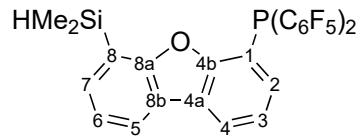
360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

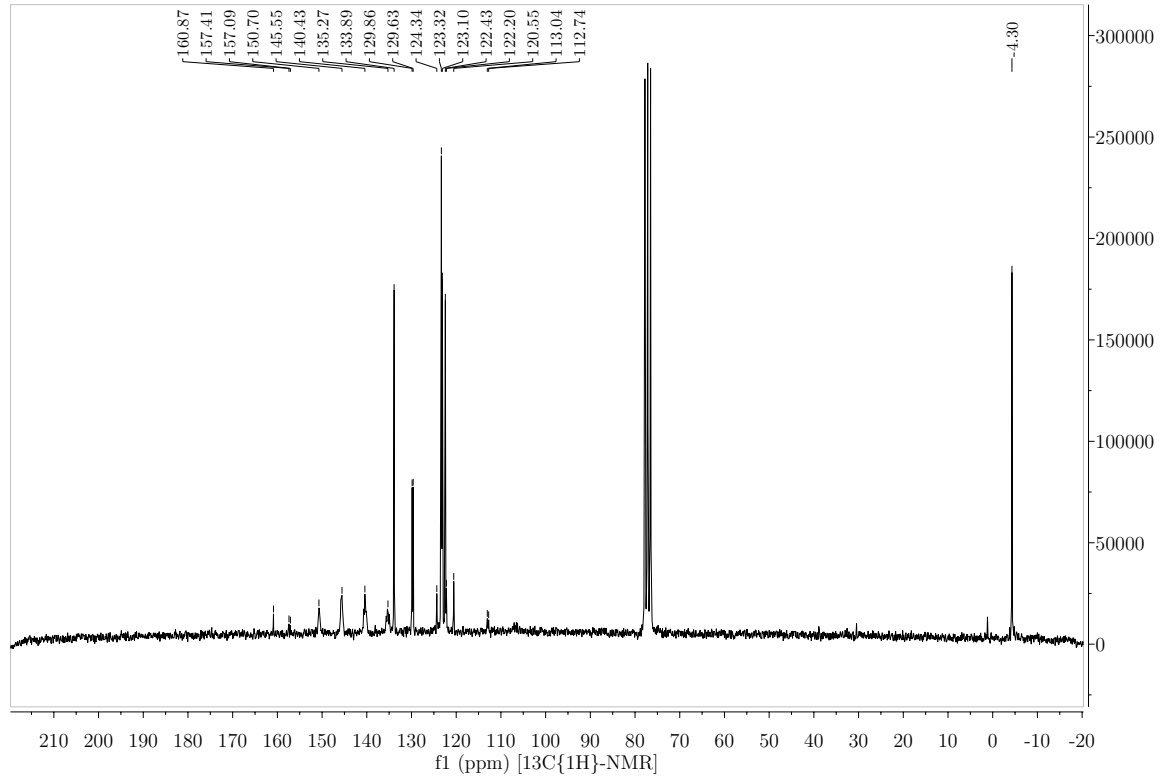


B.1.2. 1-Bis(pentafluorophenyl)phosphonium-8-dimethylsilandibenzofuran

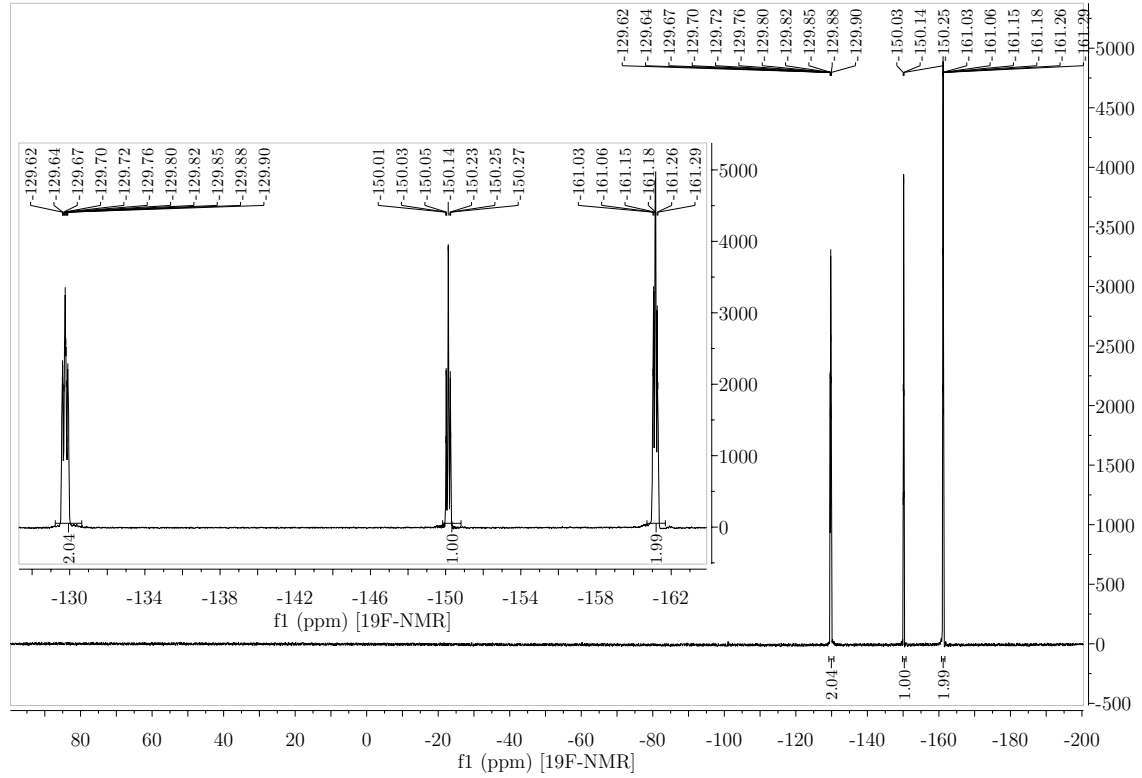


B. NMR-Spektren

50.32 MHz — CDCl₃

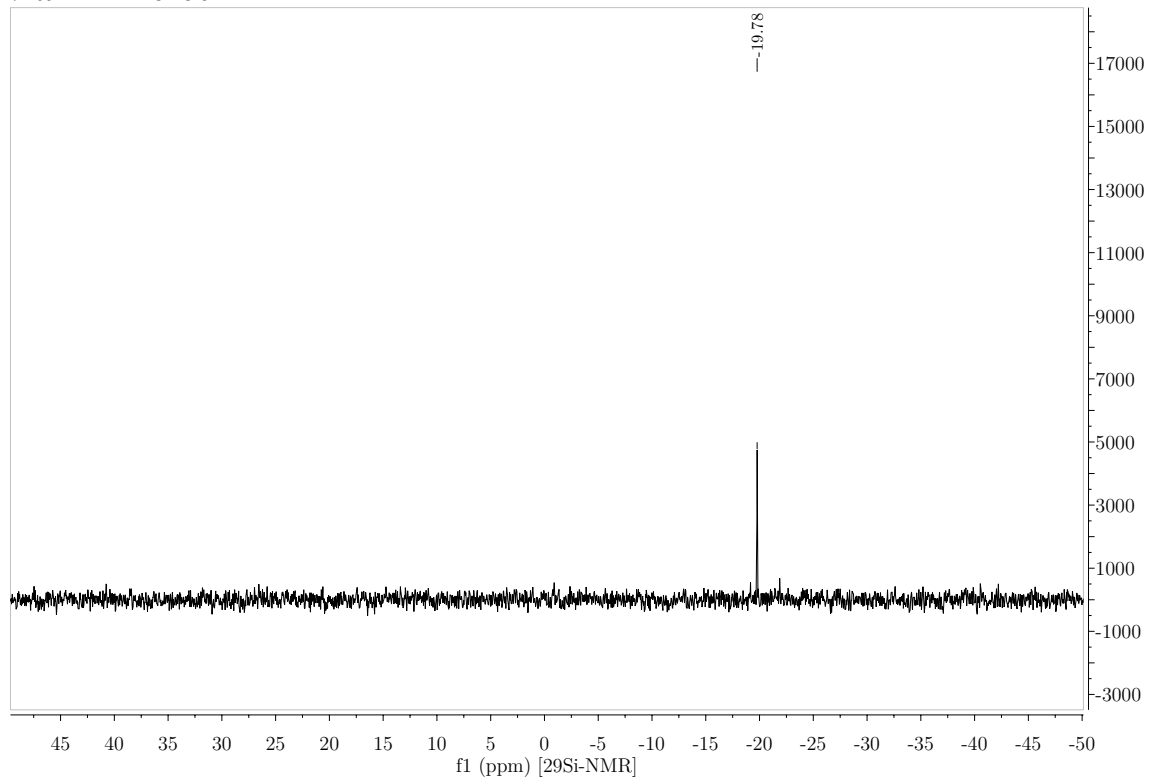


188.31 MHz — CDCl₃

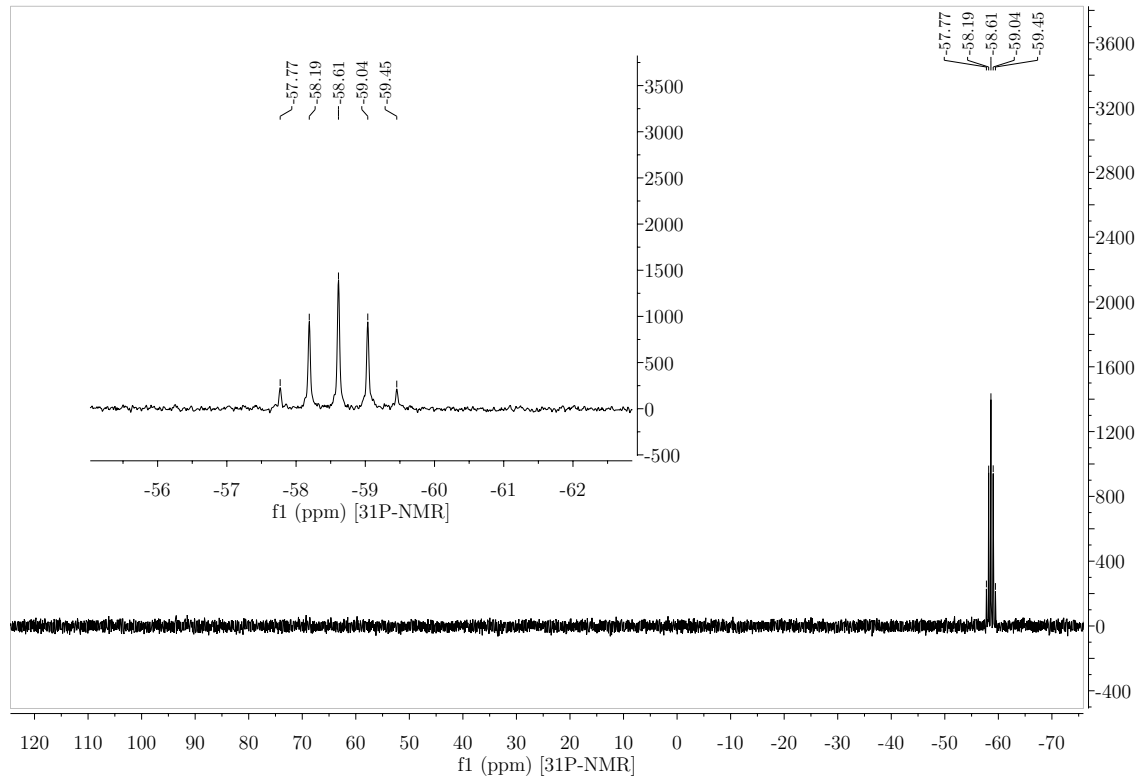


B.1. Dibenzofurane

71.59 MHz — CDCl₃

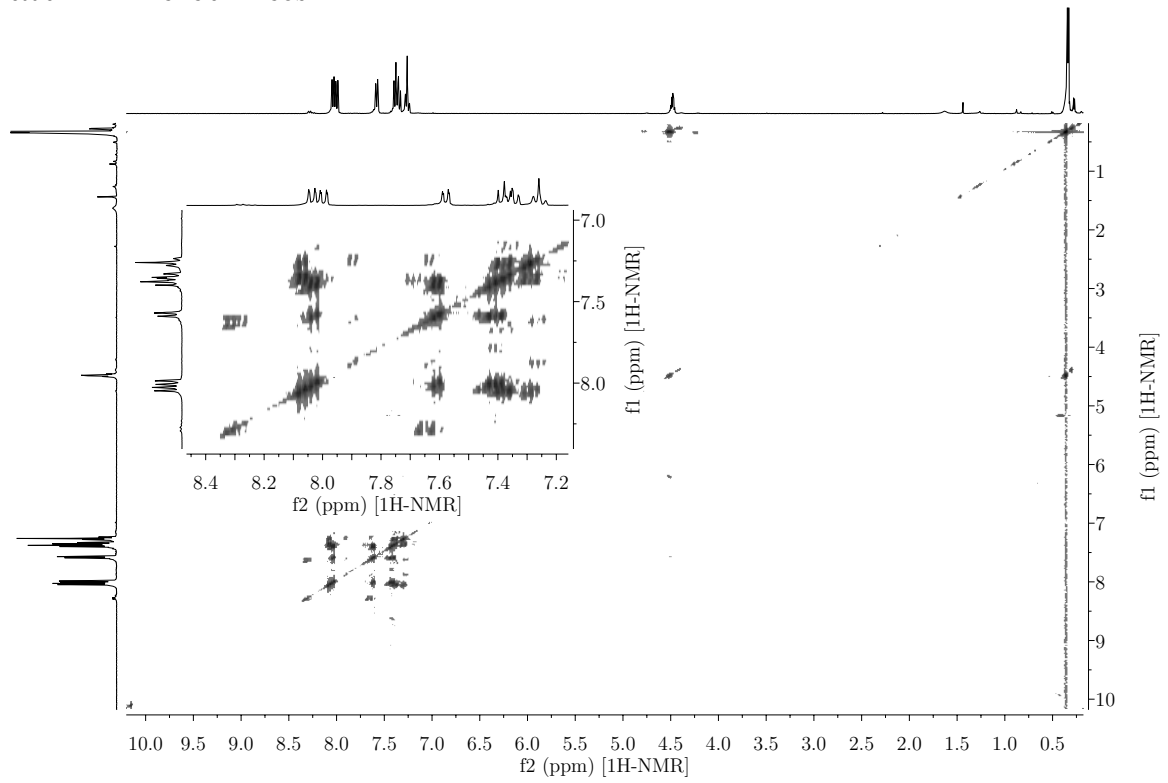


81.01 MHz — CDCl₃

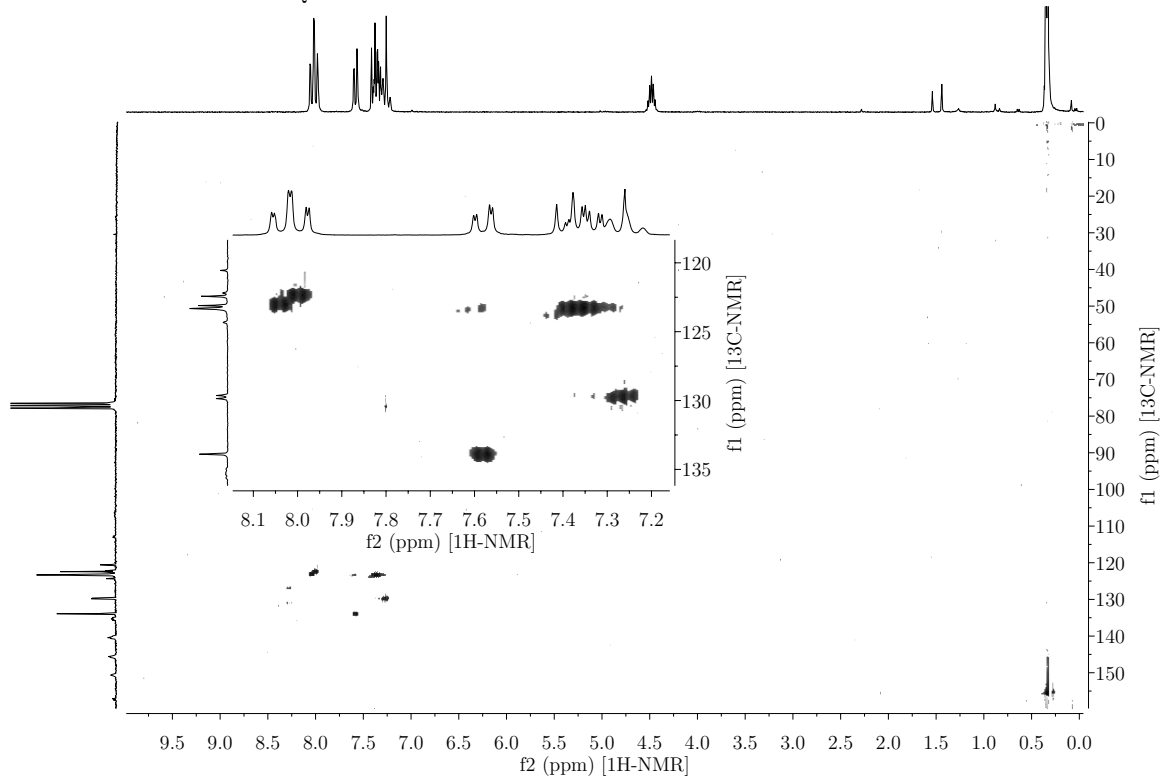


B. NMR-Spektren

360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

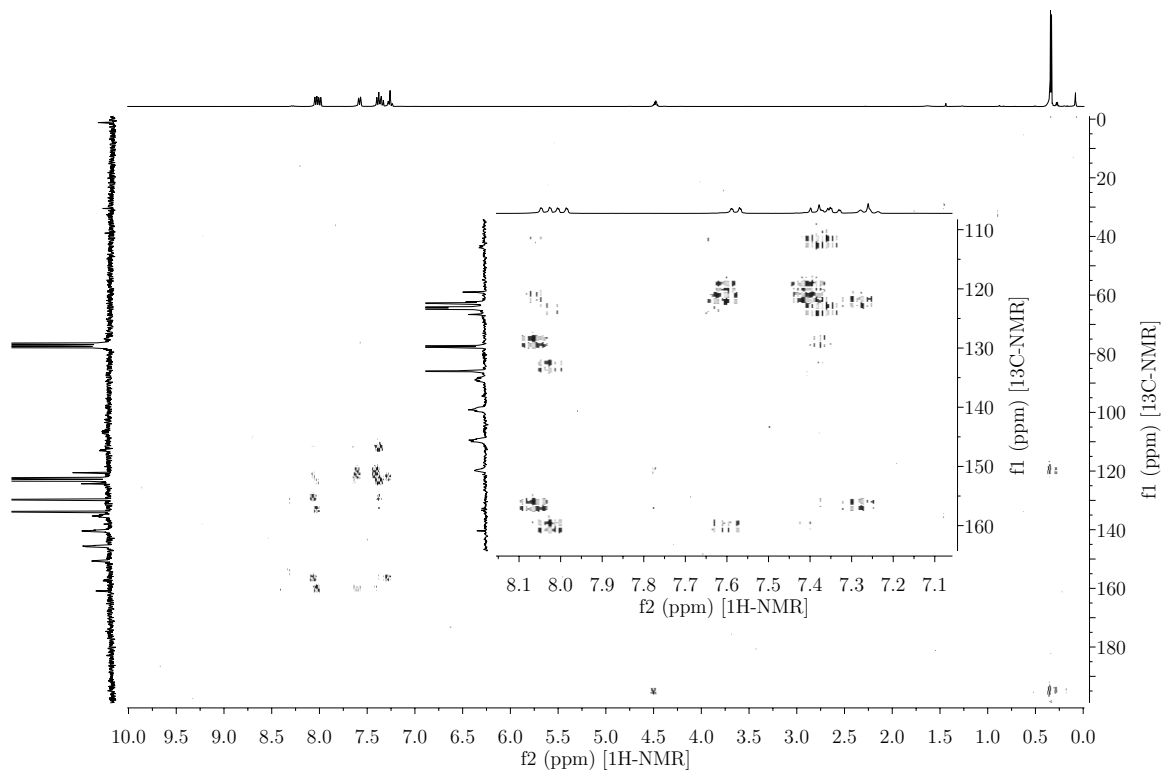


360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



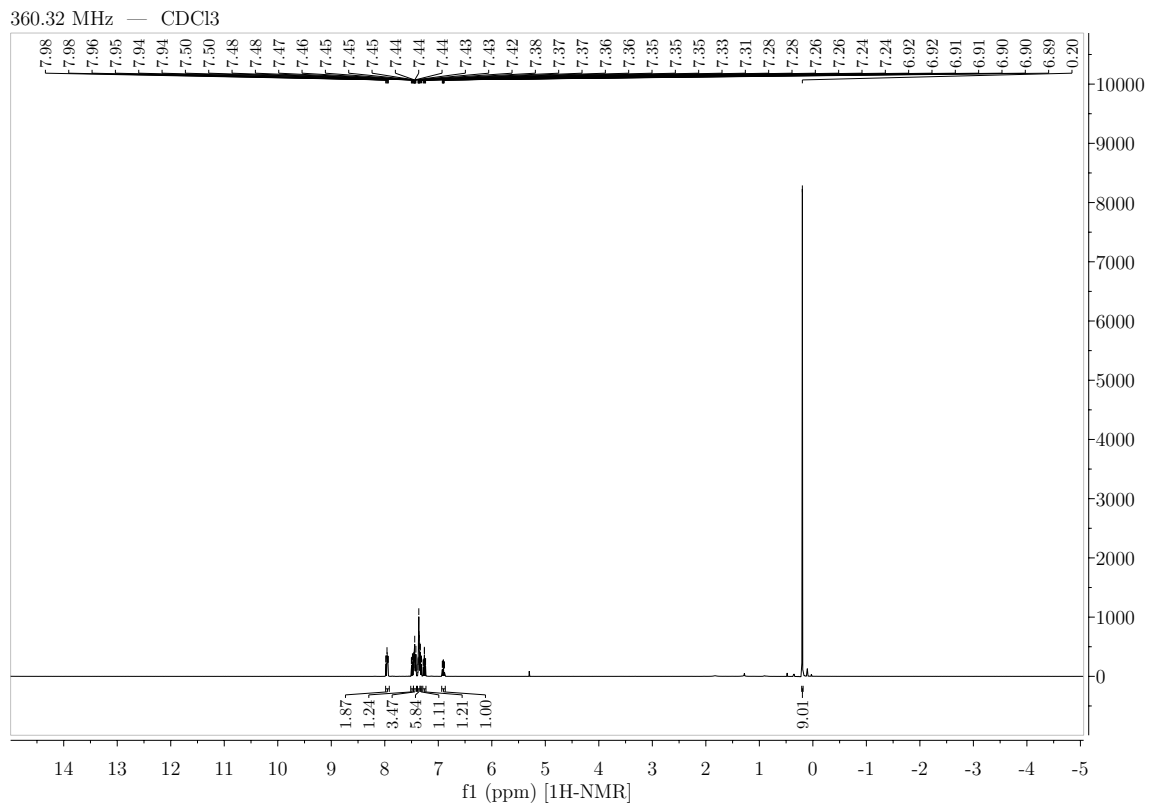
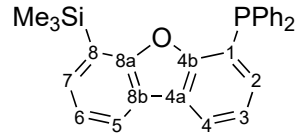
B.1. Dibenzofurane

360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

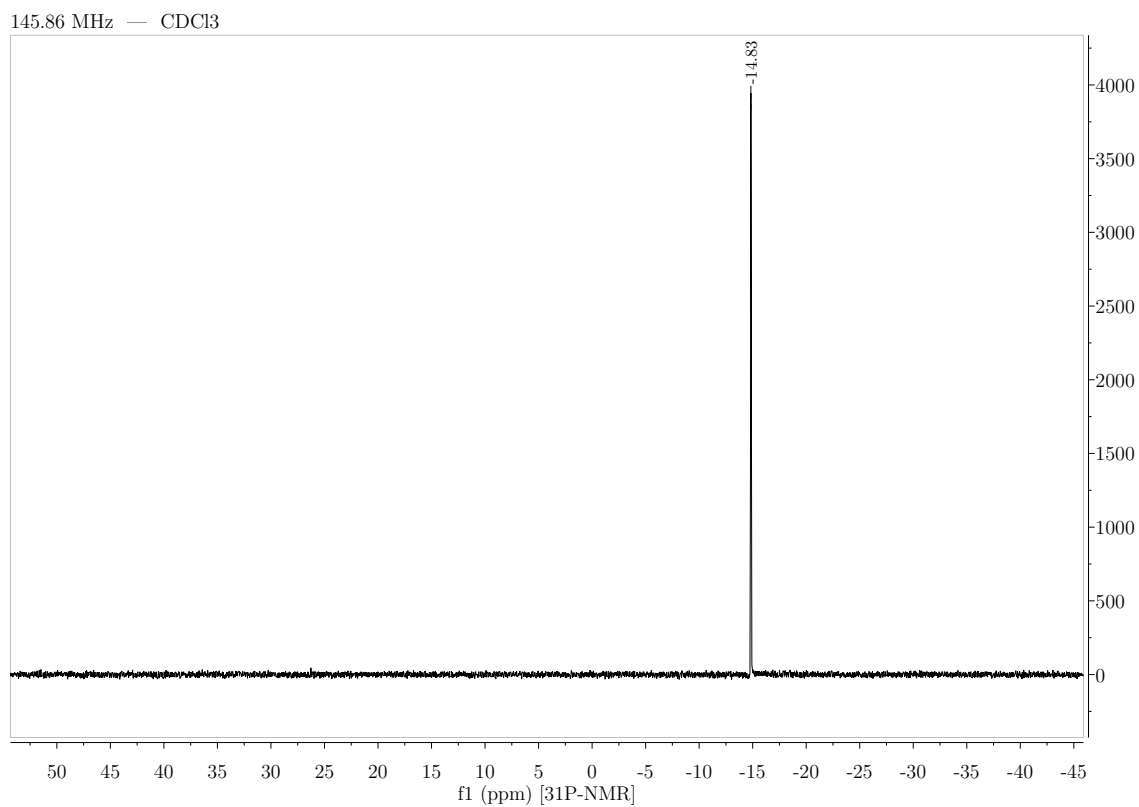
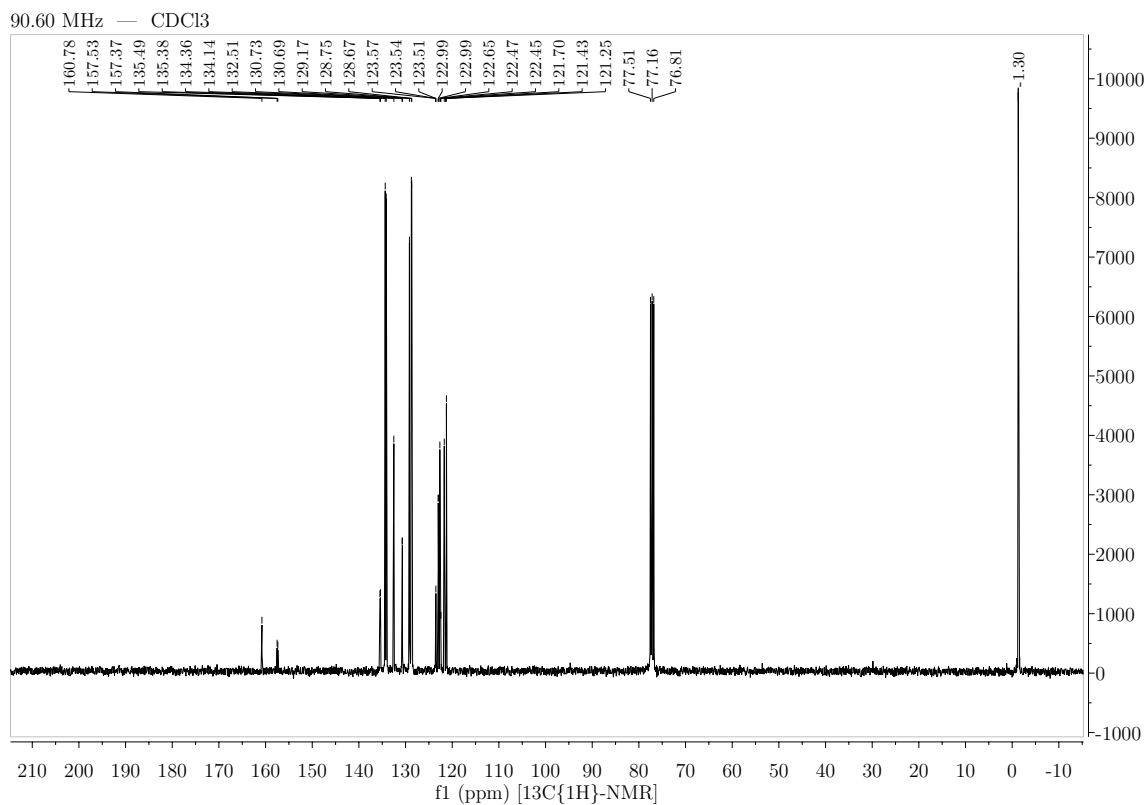


B. NMR-Spektren

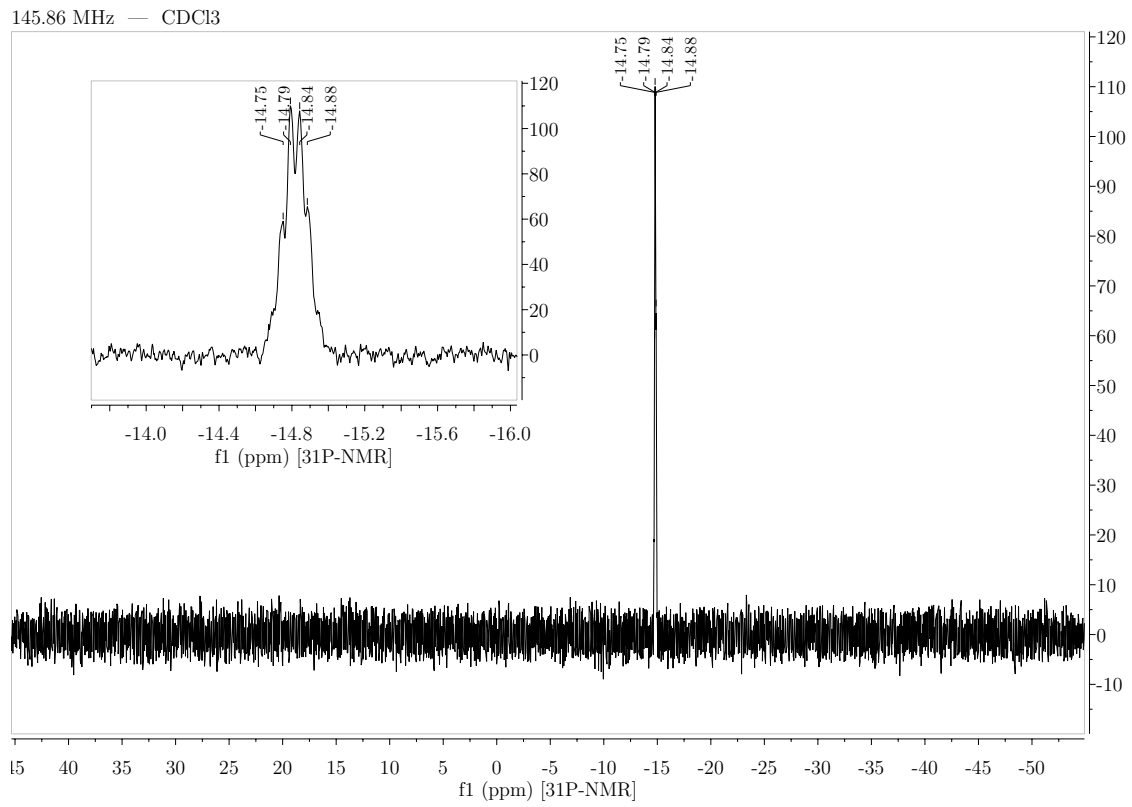
B.1.3. 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilyldibenzofuran



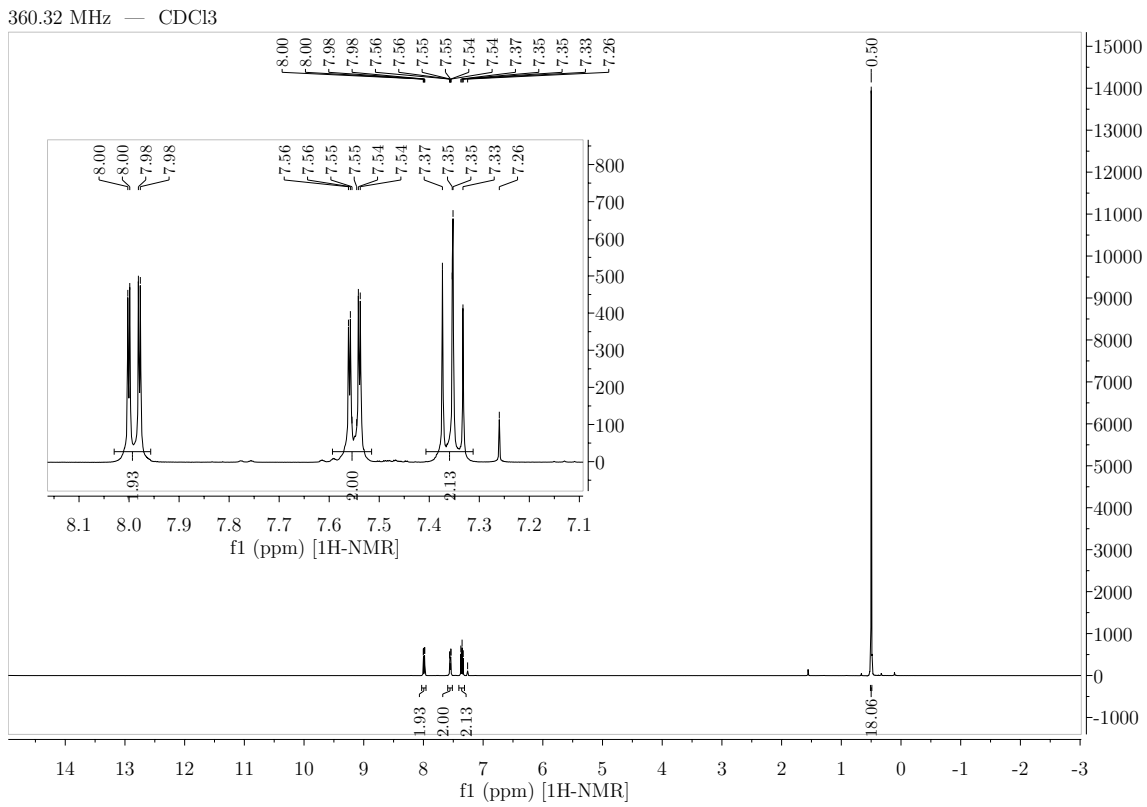
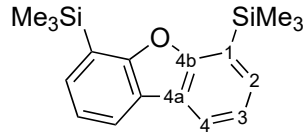
B.1. Dibenzofurane



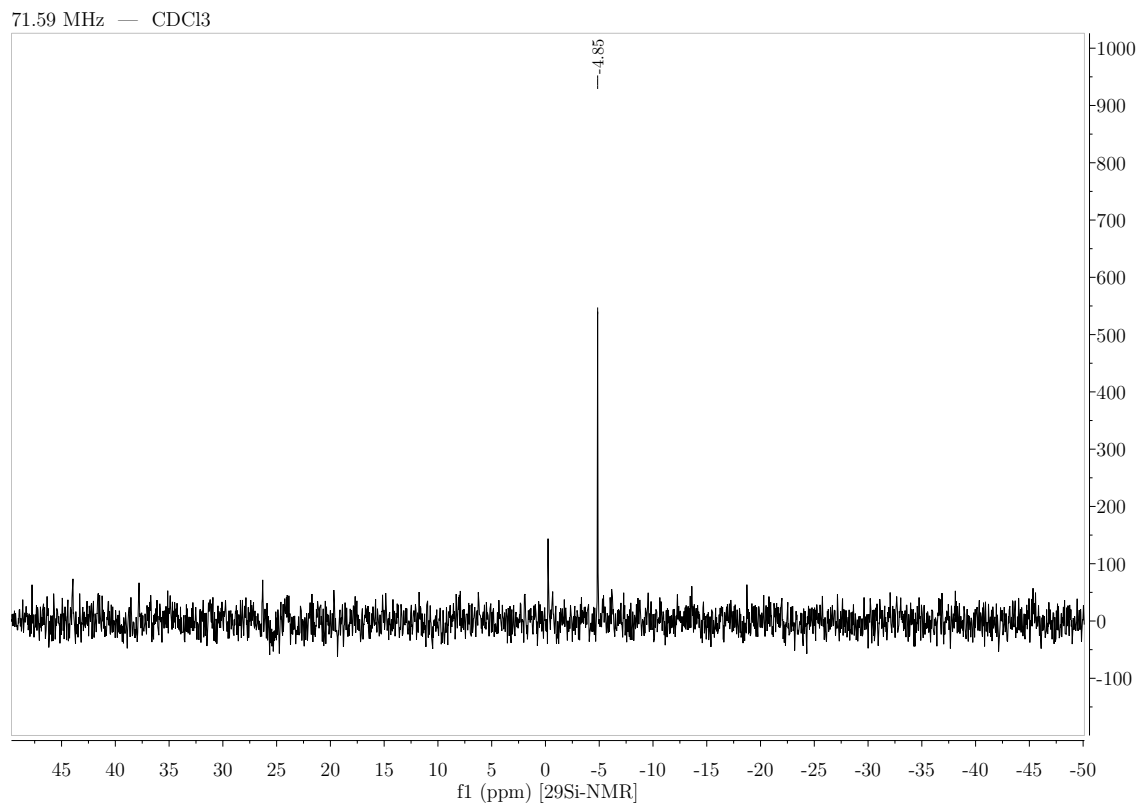
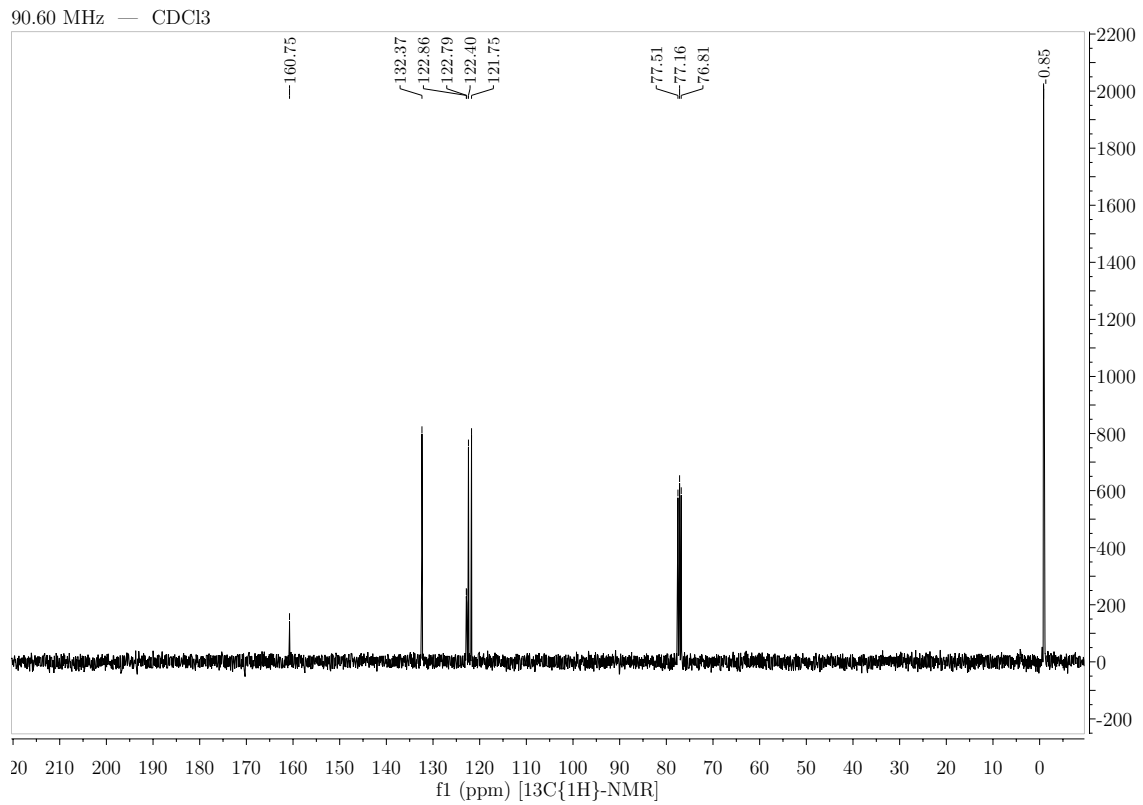
B. NMR-Spektren



B.1.4. 1,8-Bis(trimethylsilyl)dibenzofuran

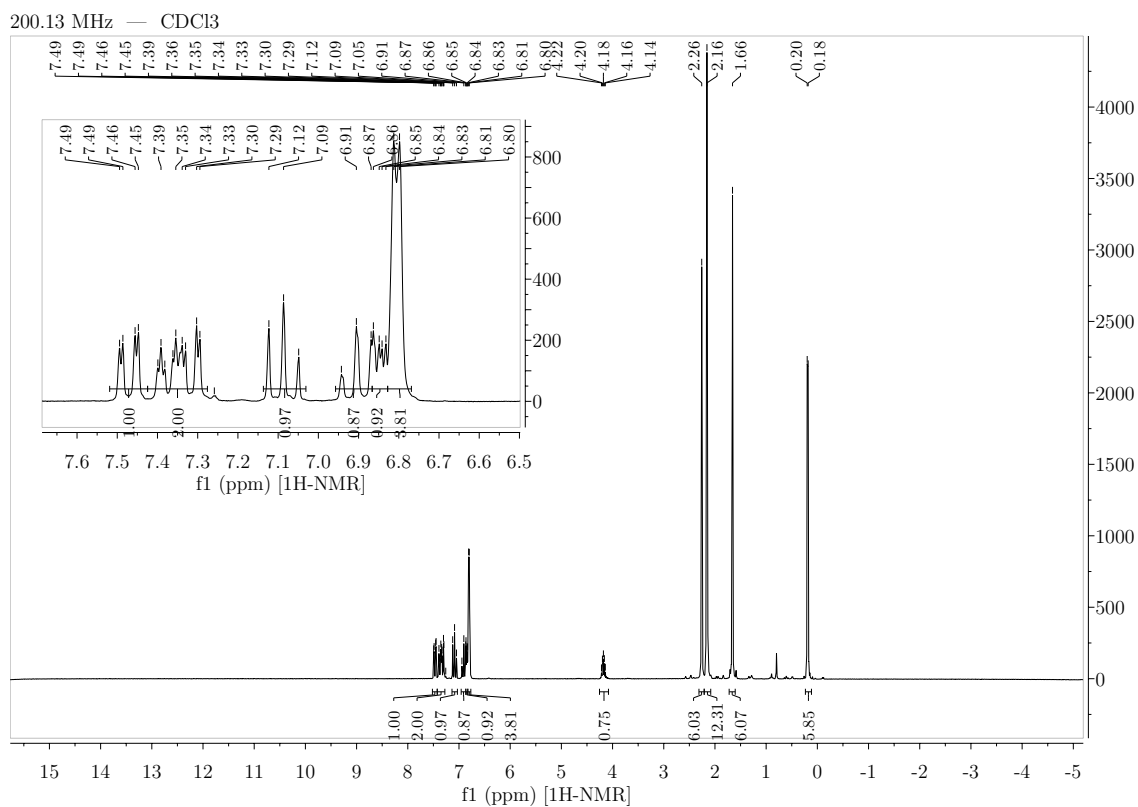
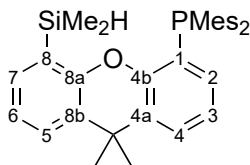


B. NMR-Spektren



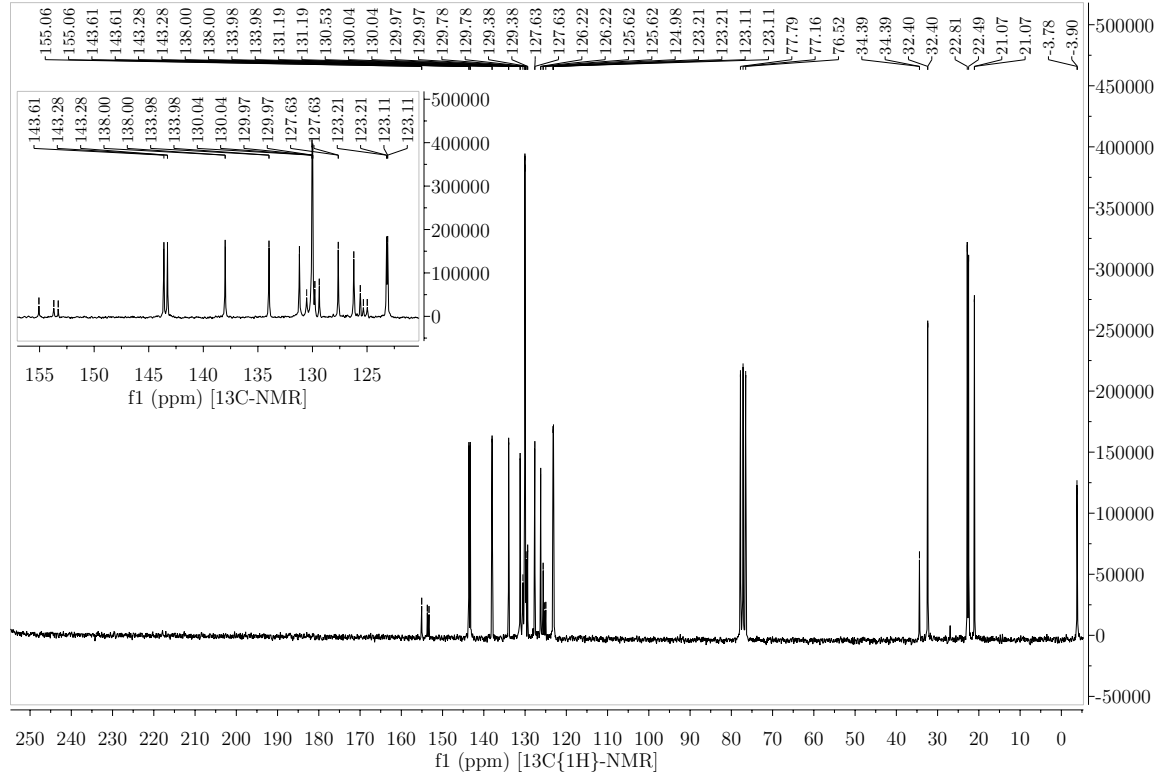
B.2. Xanthene

B.2.1. 1-Dimesitylphosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethyl-xanthen

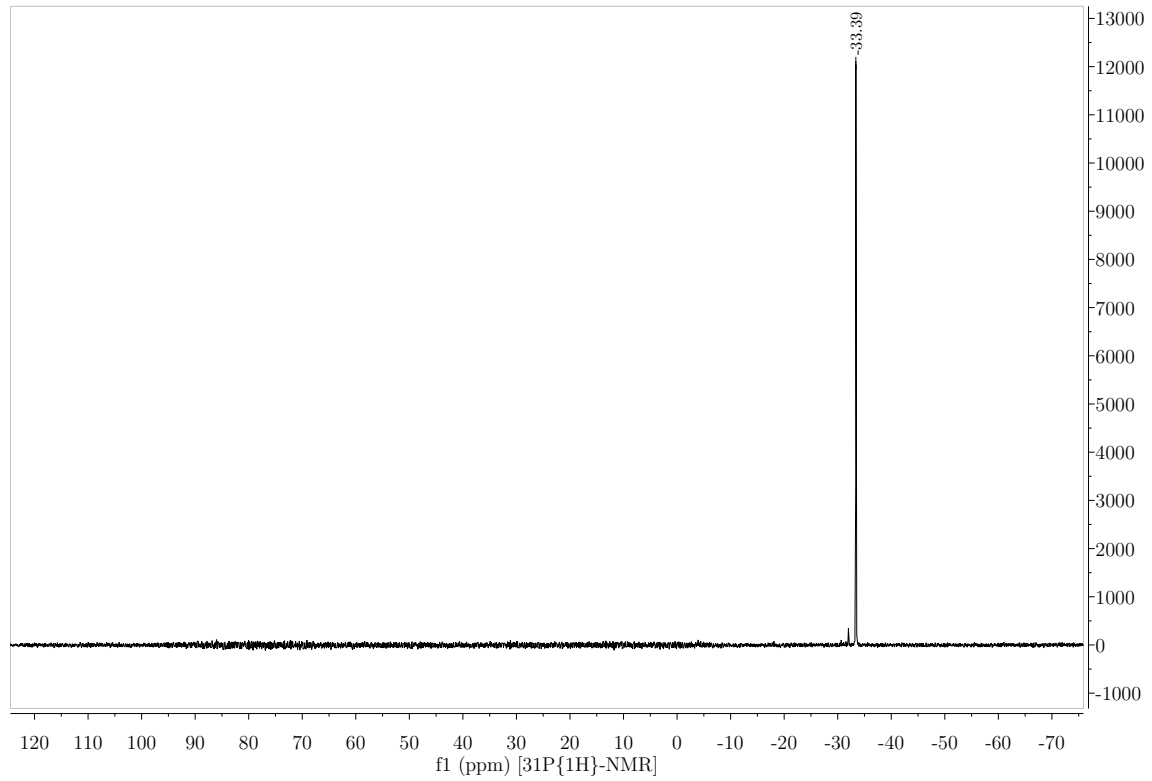


B. NMR-Spektren

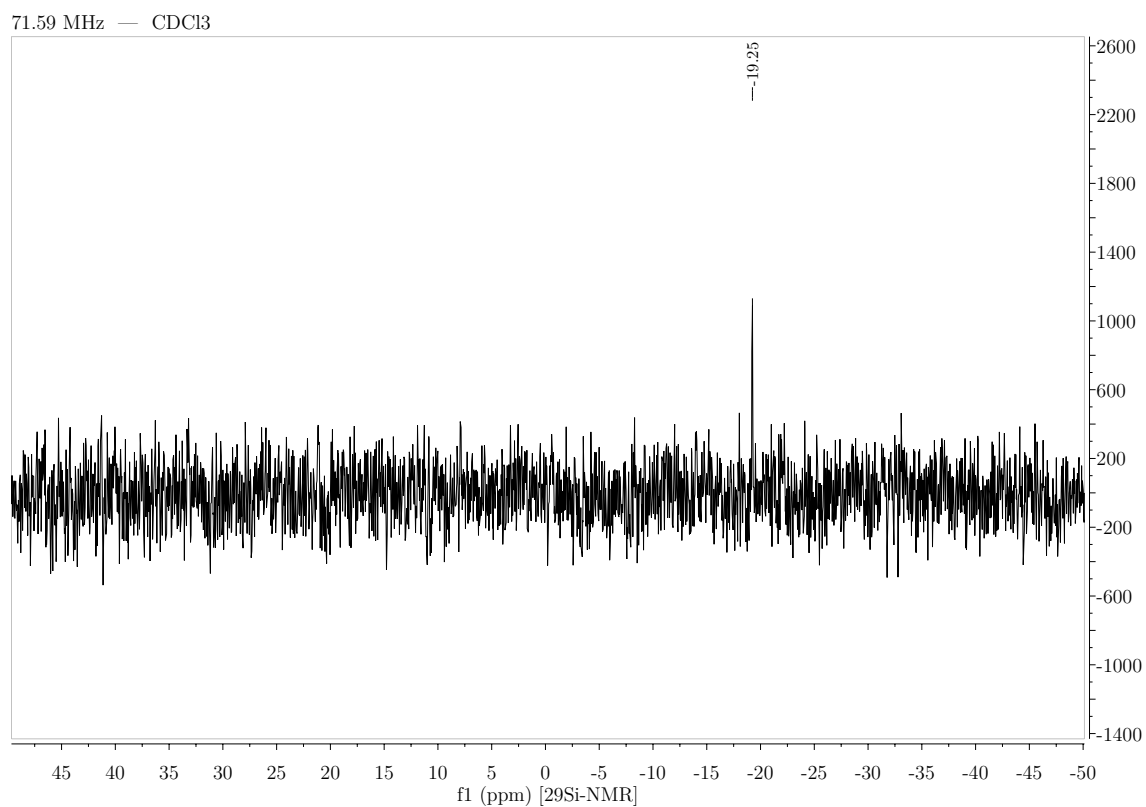
50.32 MHz — CDCl₃



81.01 MHz — Aceton

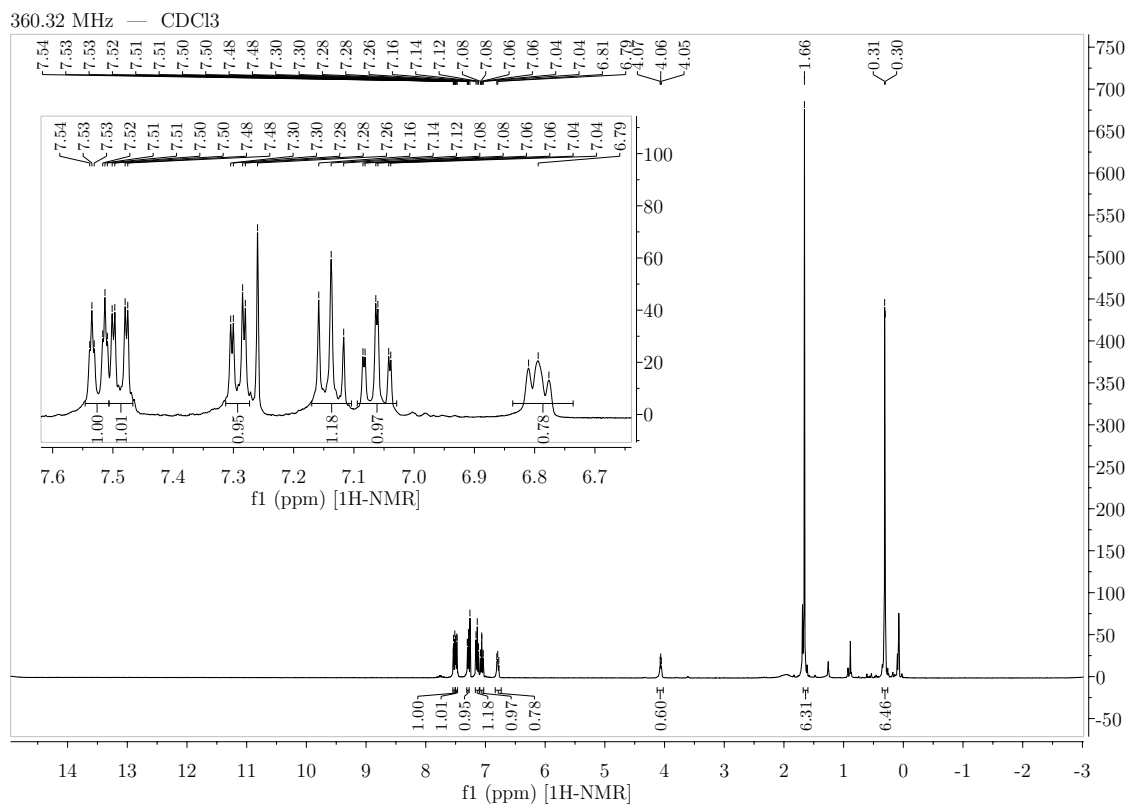
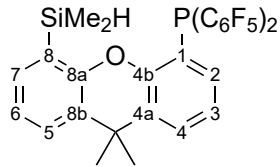


B.2. Xanthene

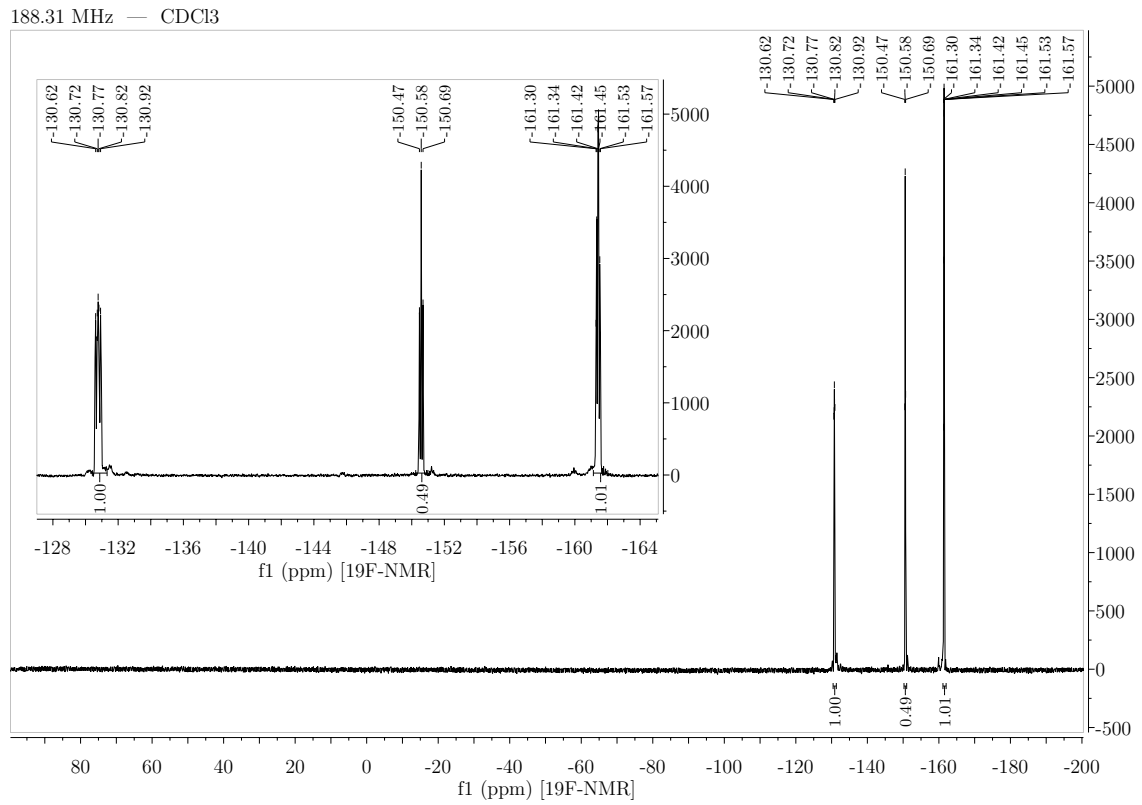
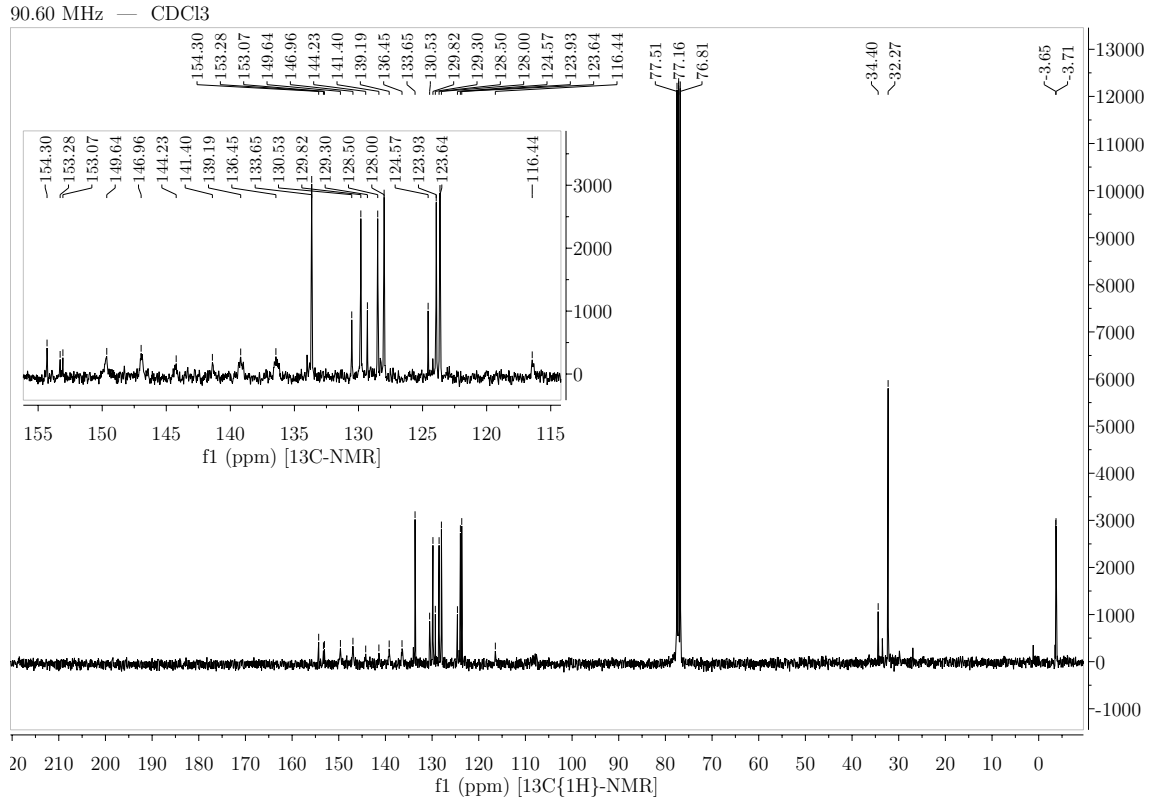


B. NMR-Spektren

B.2.2. 1-Bis(pentafluorophenyl)phosphin-8-dimethylsilyl-9,9-dimethylxanthen

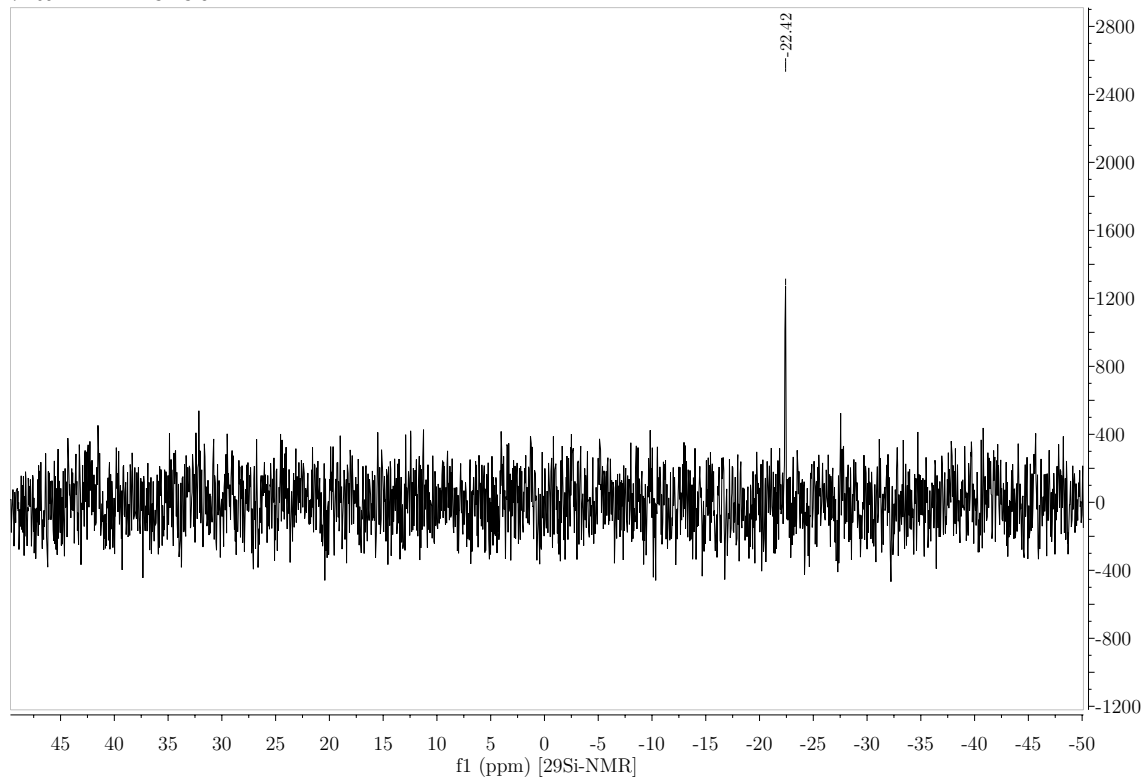


B.2. Xanthene

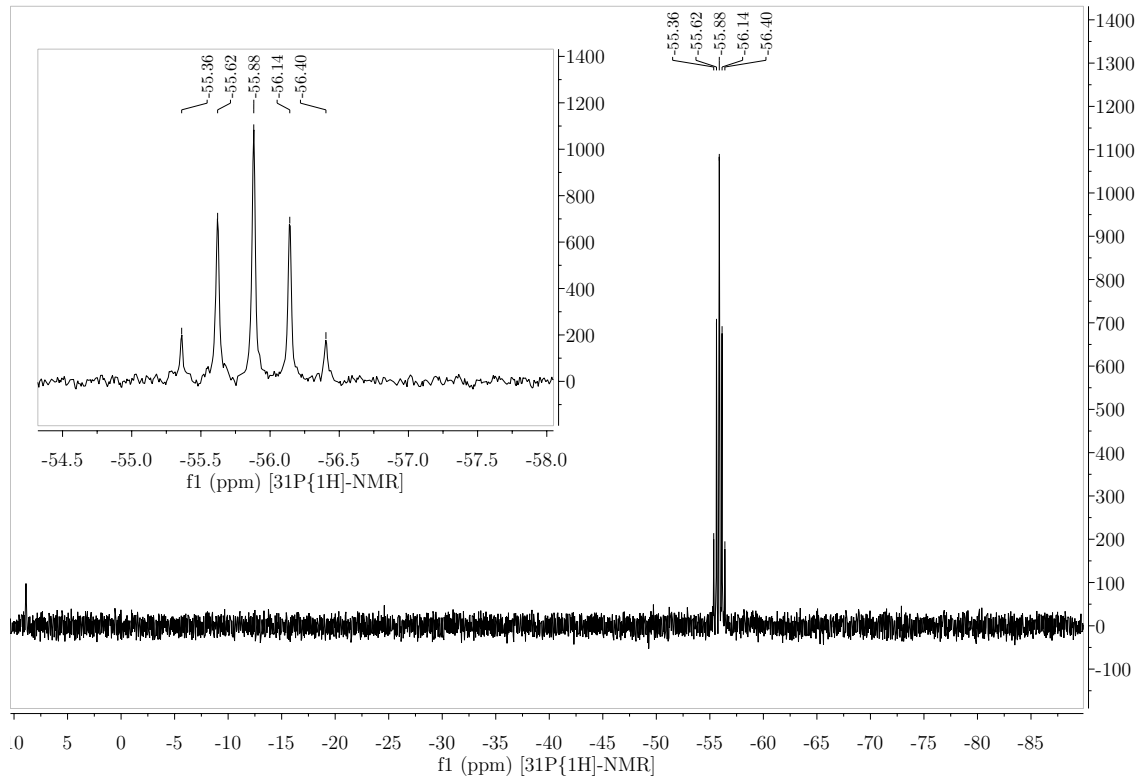


B. NMR-Spektren

71.59 MHz — CDCl₃

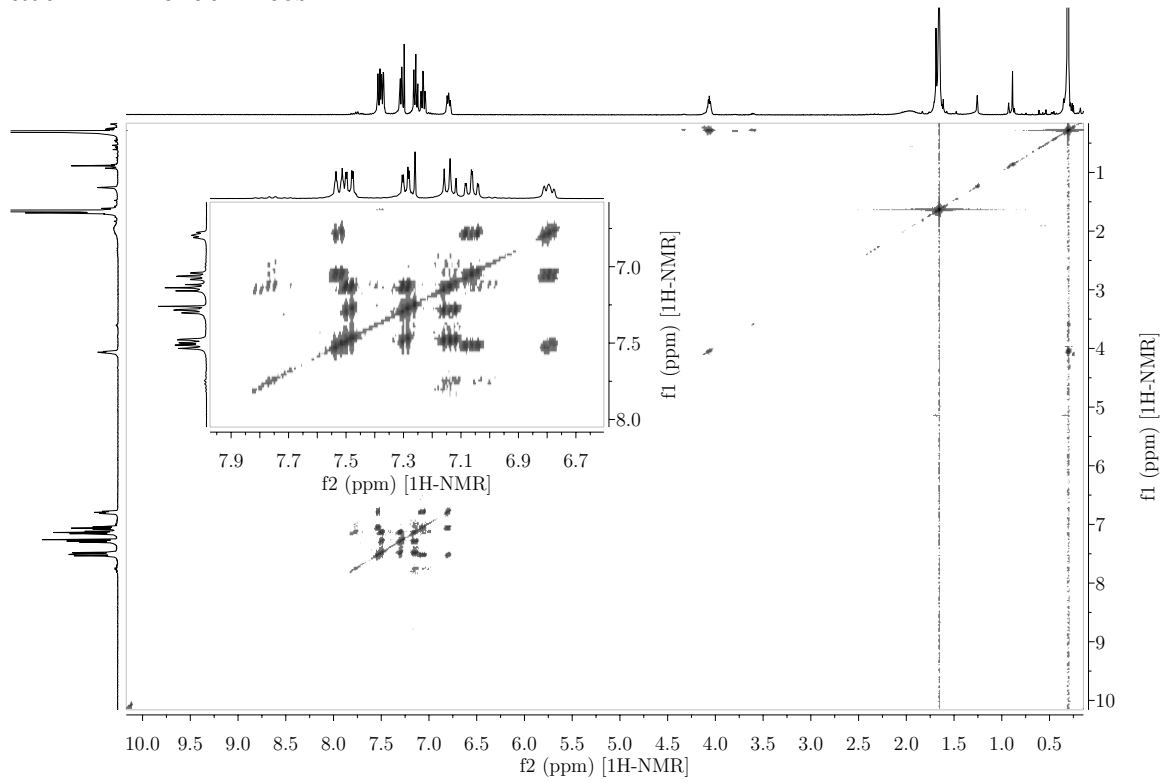


145.86 MHz — CDCl₃

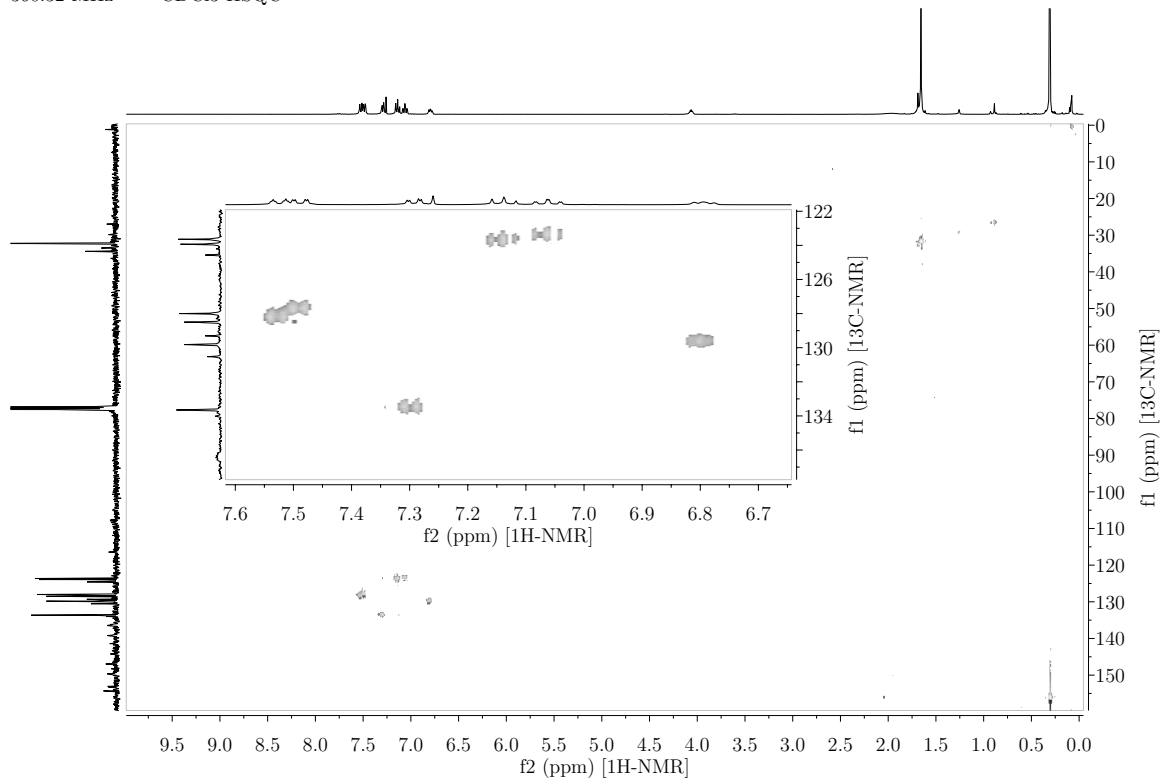


B.2. Xanthene

360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

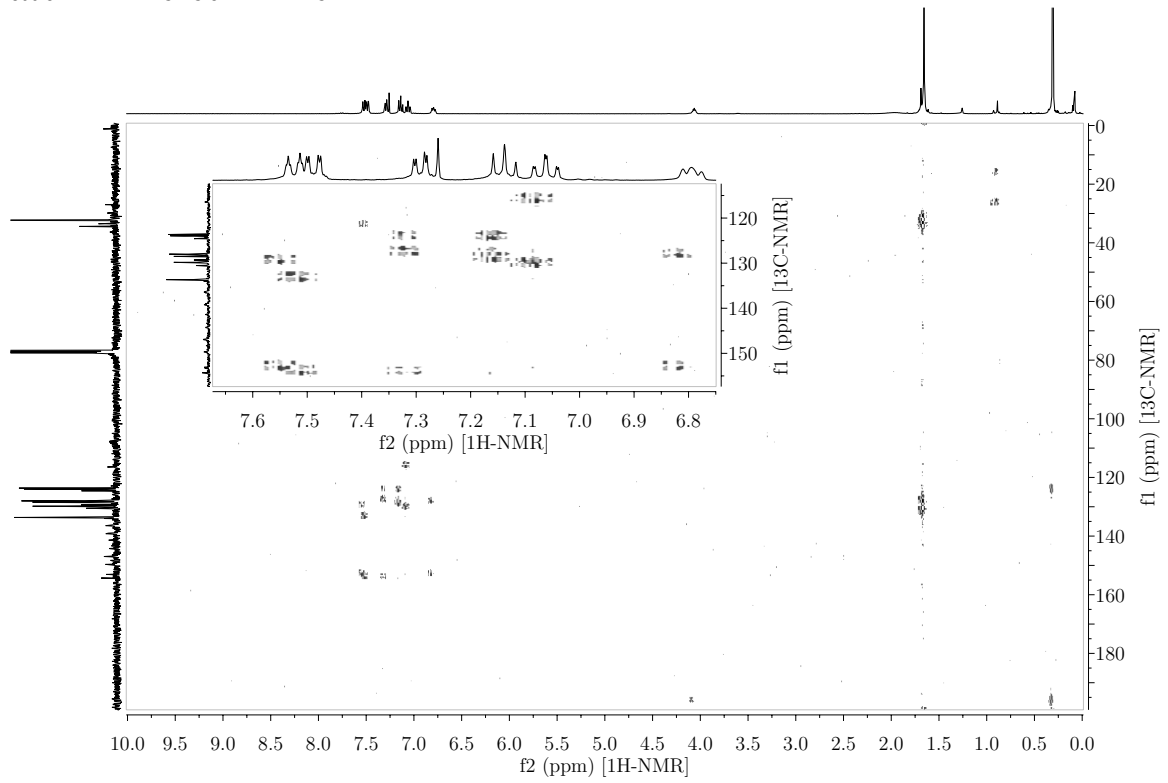


360.32 MHz — CDCl₃ HSQC

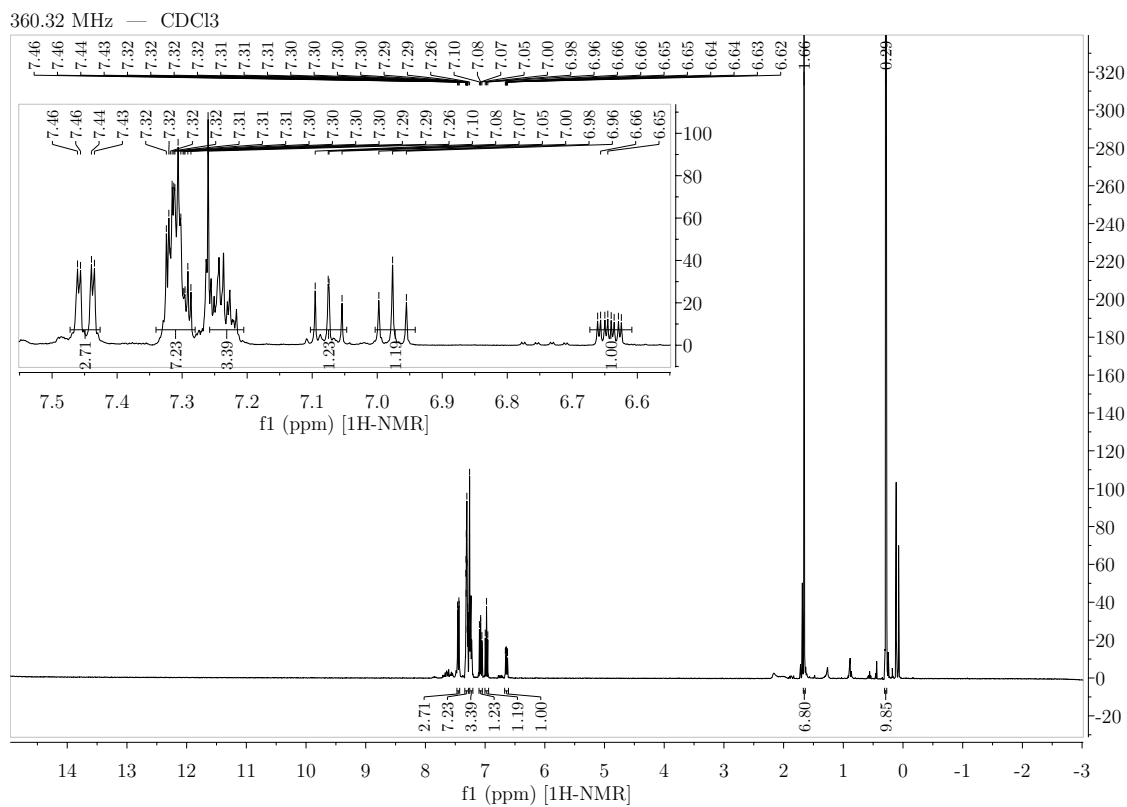
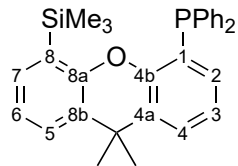


B. NMR-Spektren

360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

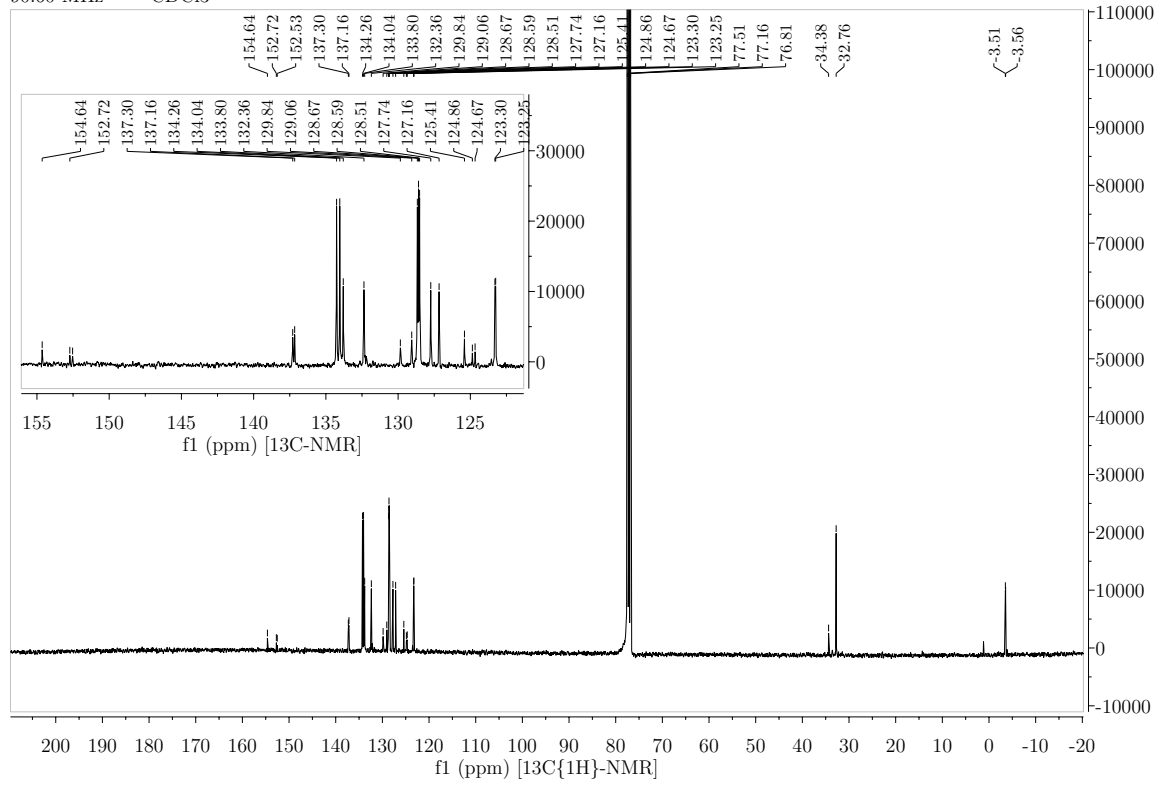


B.2.3. 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilyl-9,9-dimethyl-xanthen

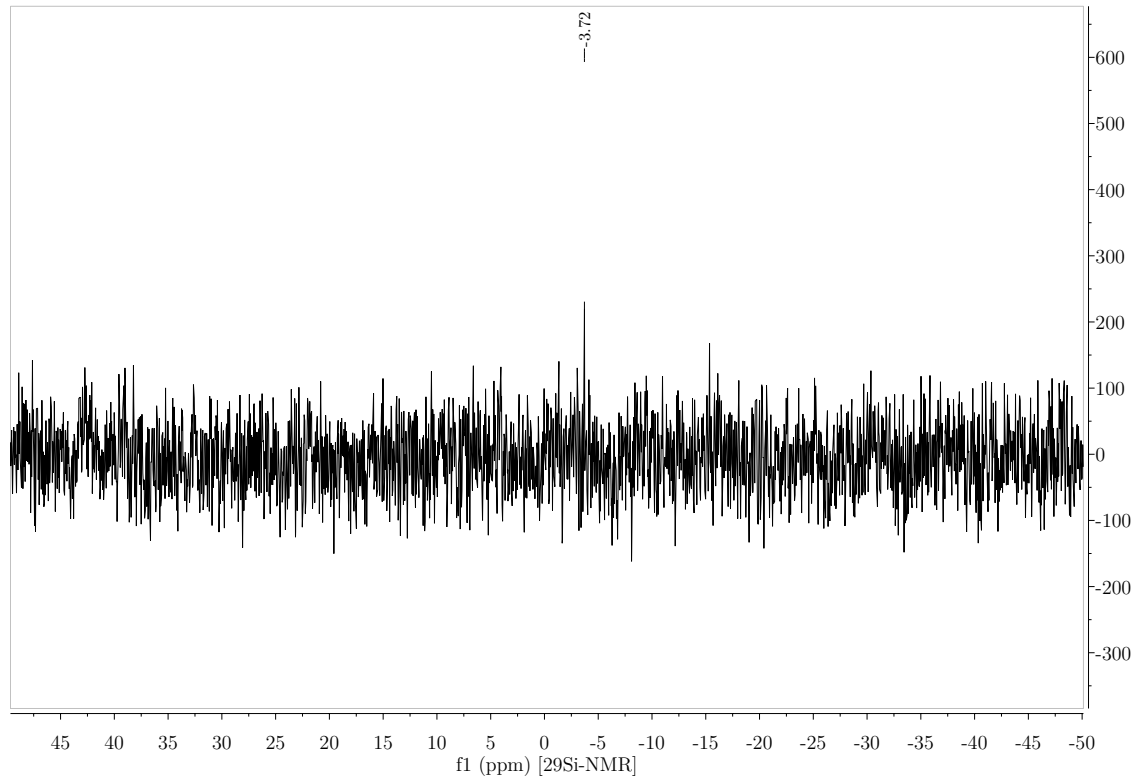


B. NMR-Spektren

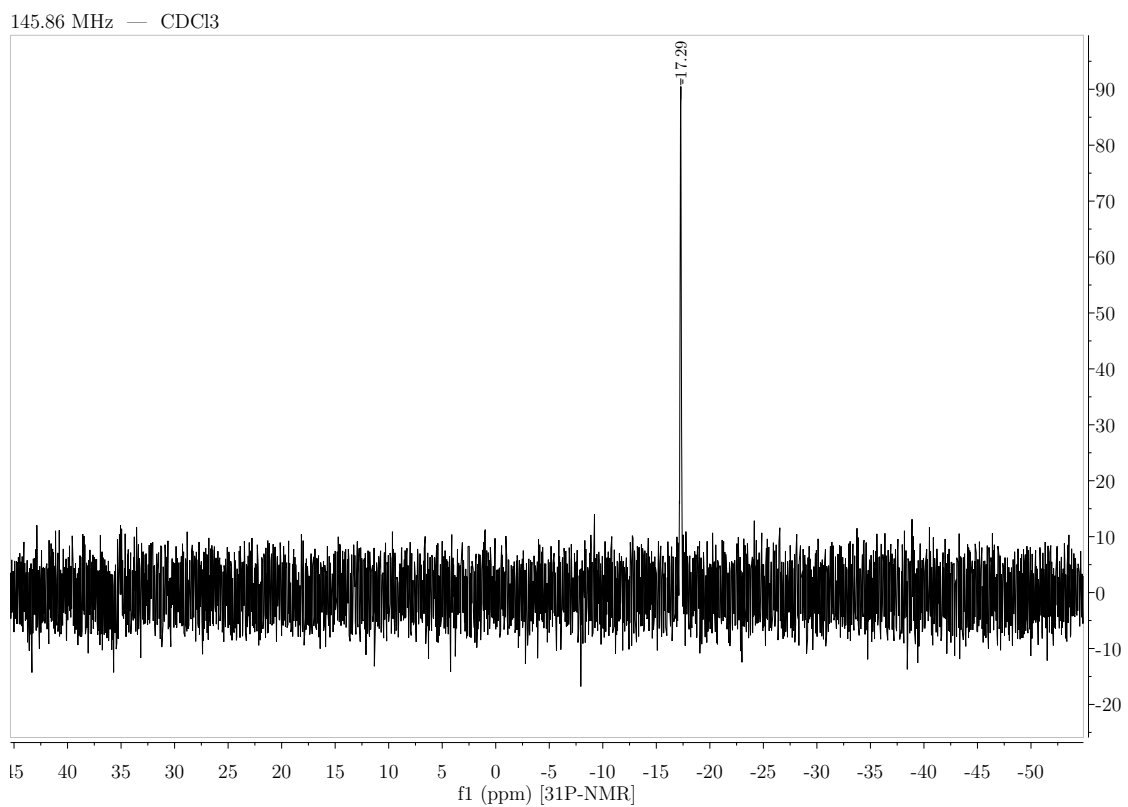
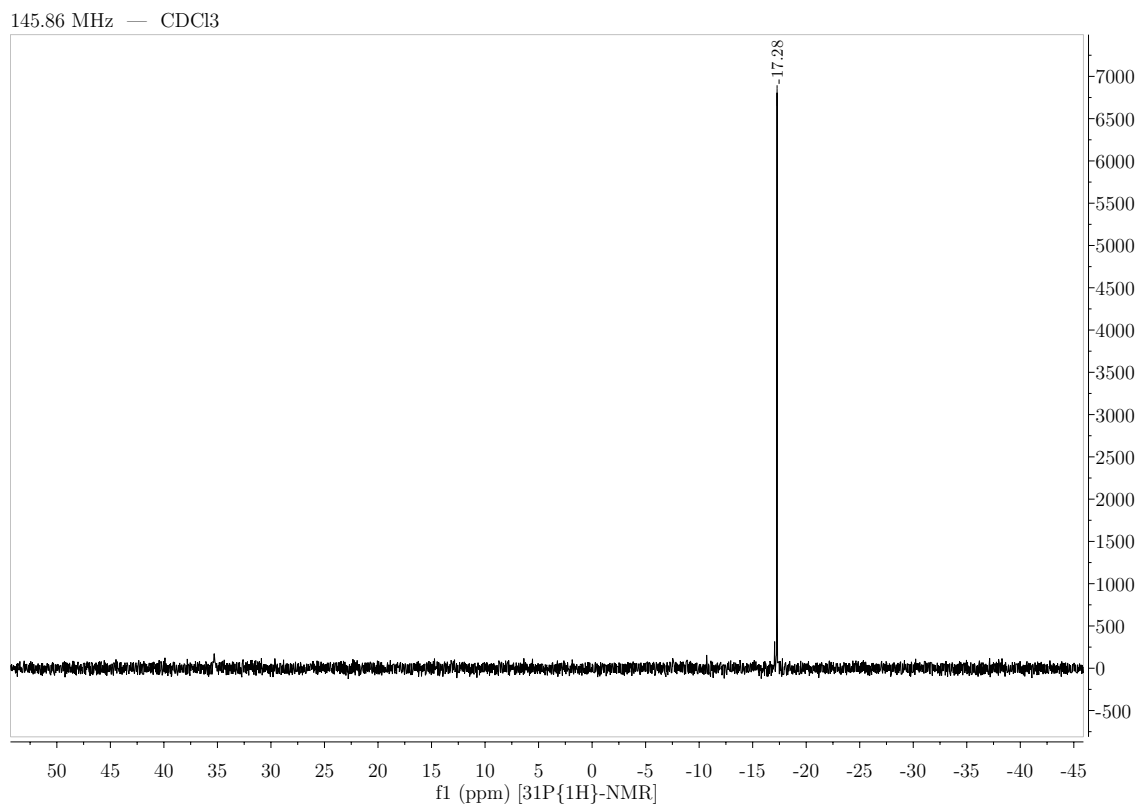
90.60 MHz — CDCl₃



71.59 MHz — CDCl₃

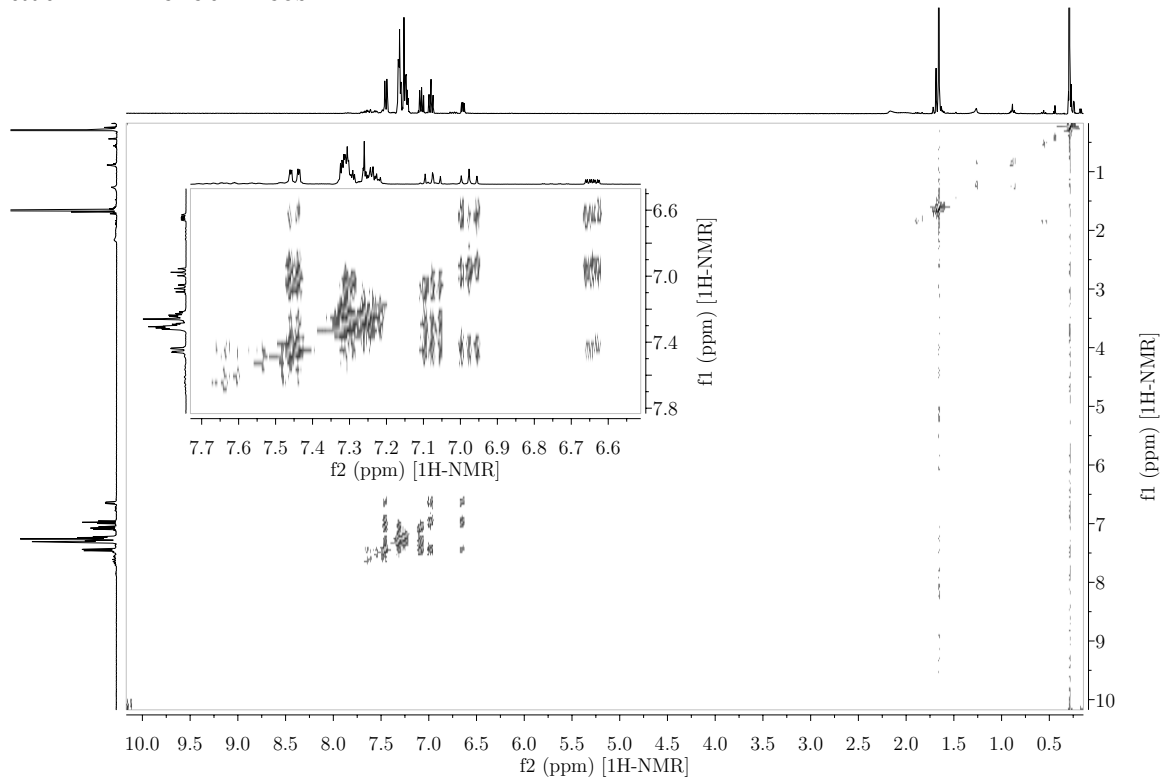


B.2. Xanthene

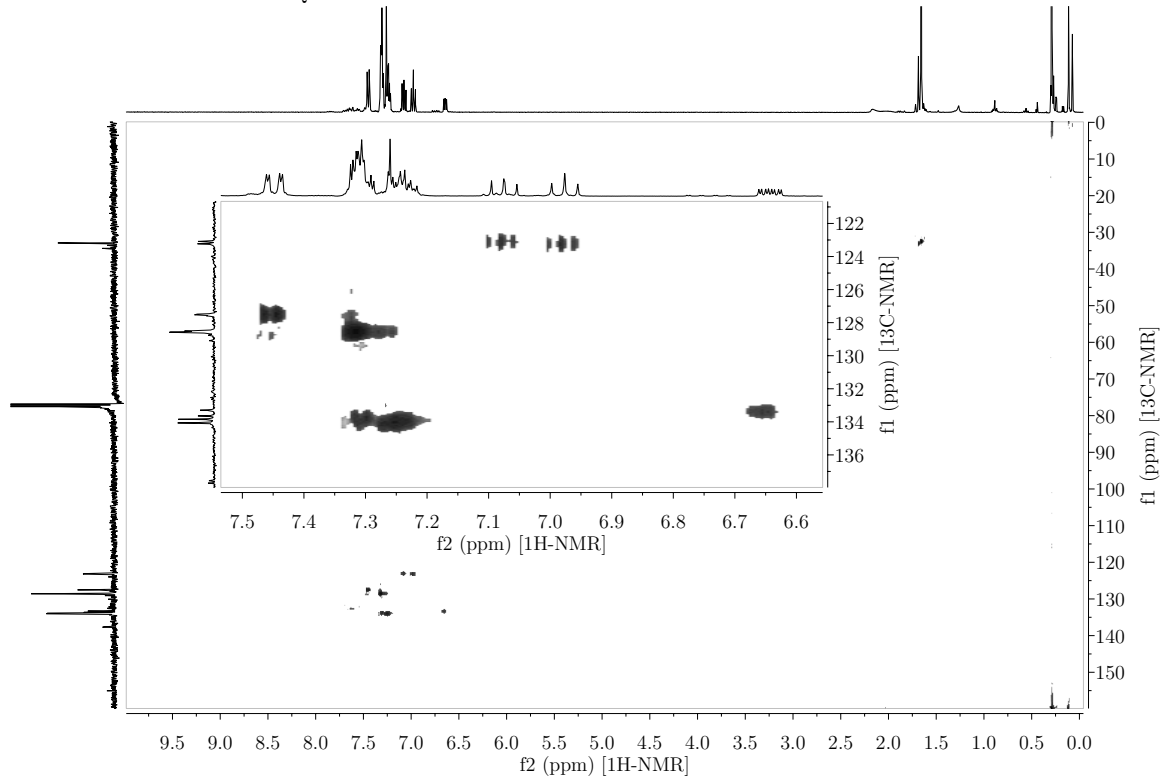


B. NMR-Spektren

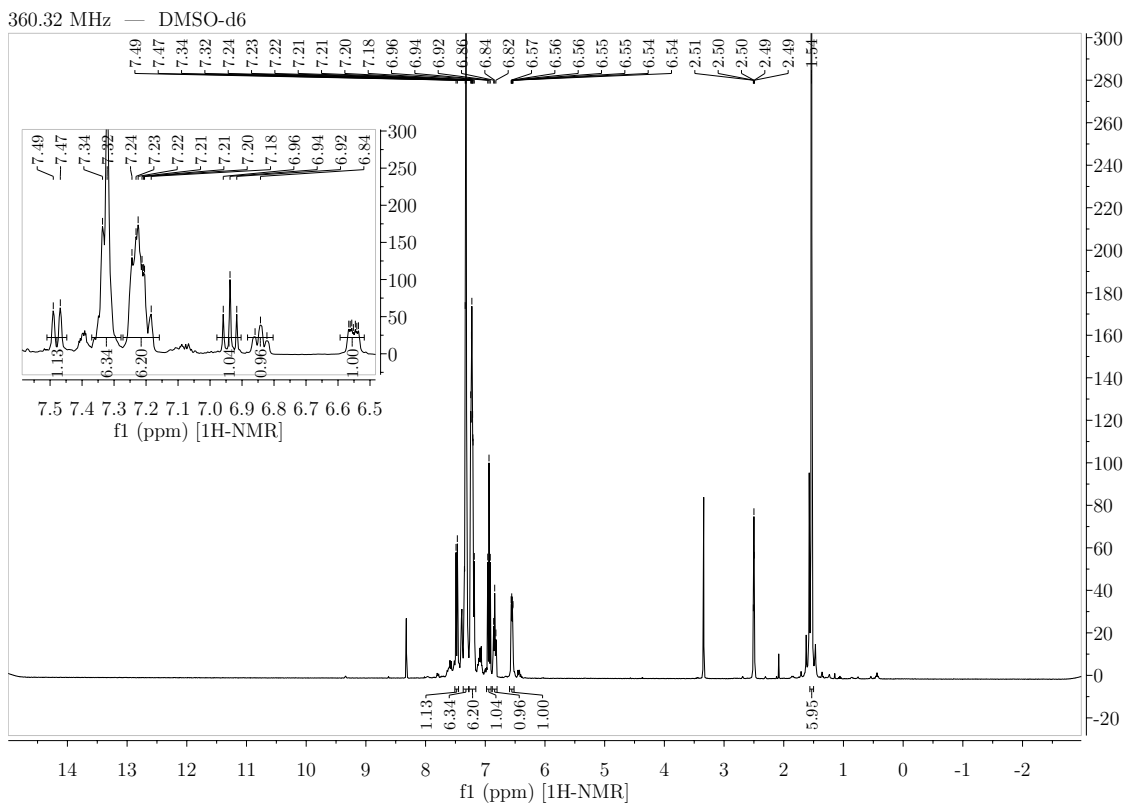
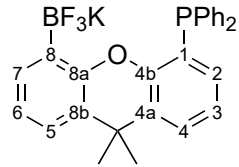
360.32 MHz — CDCl₃ — COSY



360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC

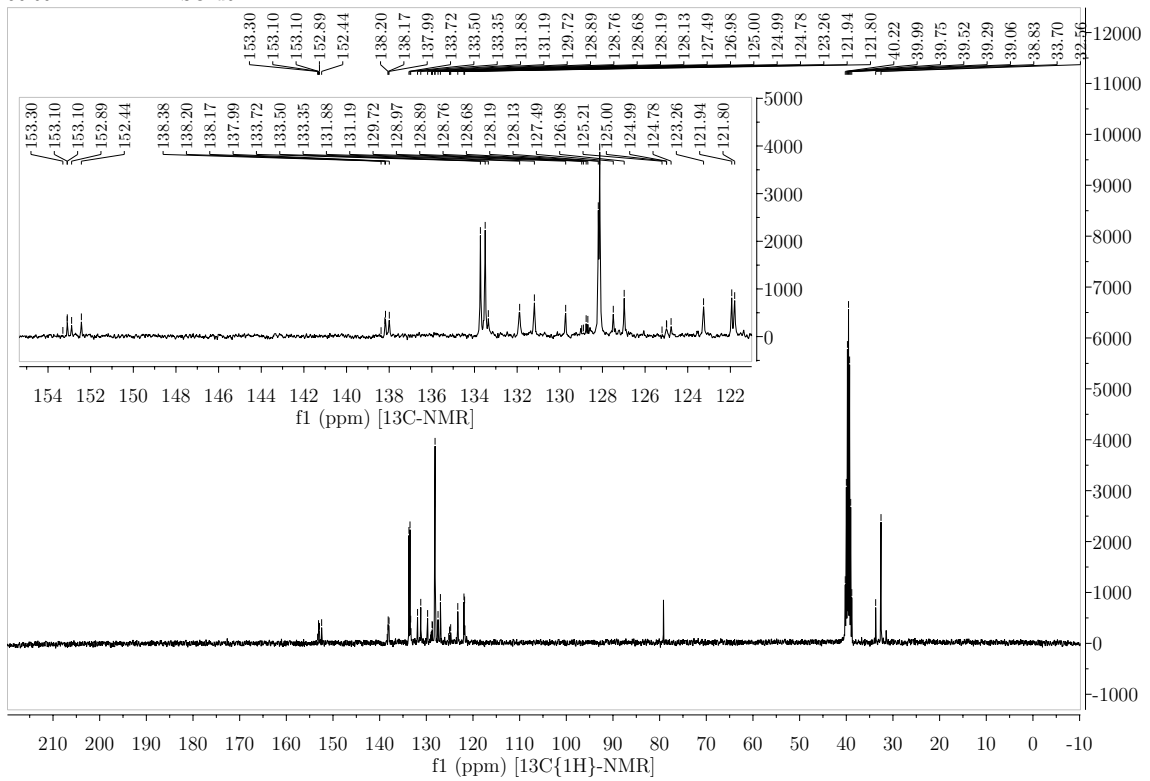


B.2.4. Kalium-1-diphenylphosphin-8-trifluorborat-9,9-dimethyl-xanthen

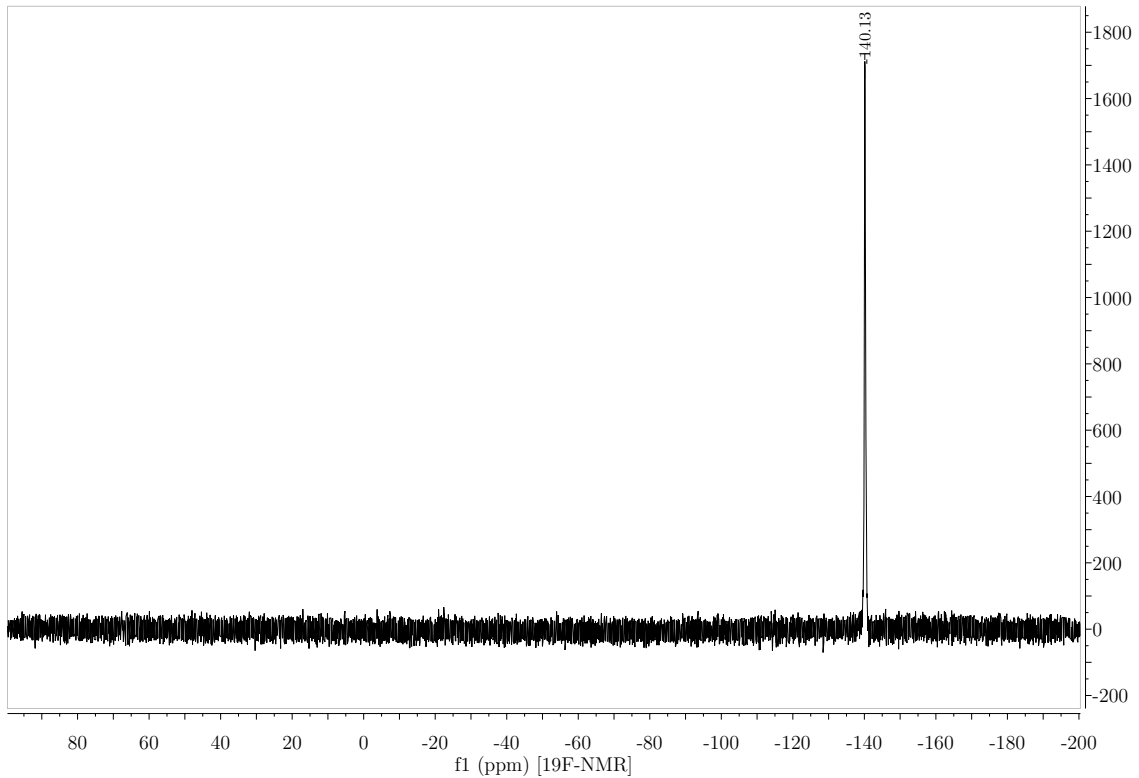


B. NMR-Spektren

90.60 MHz — DMSO-d6

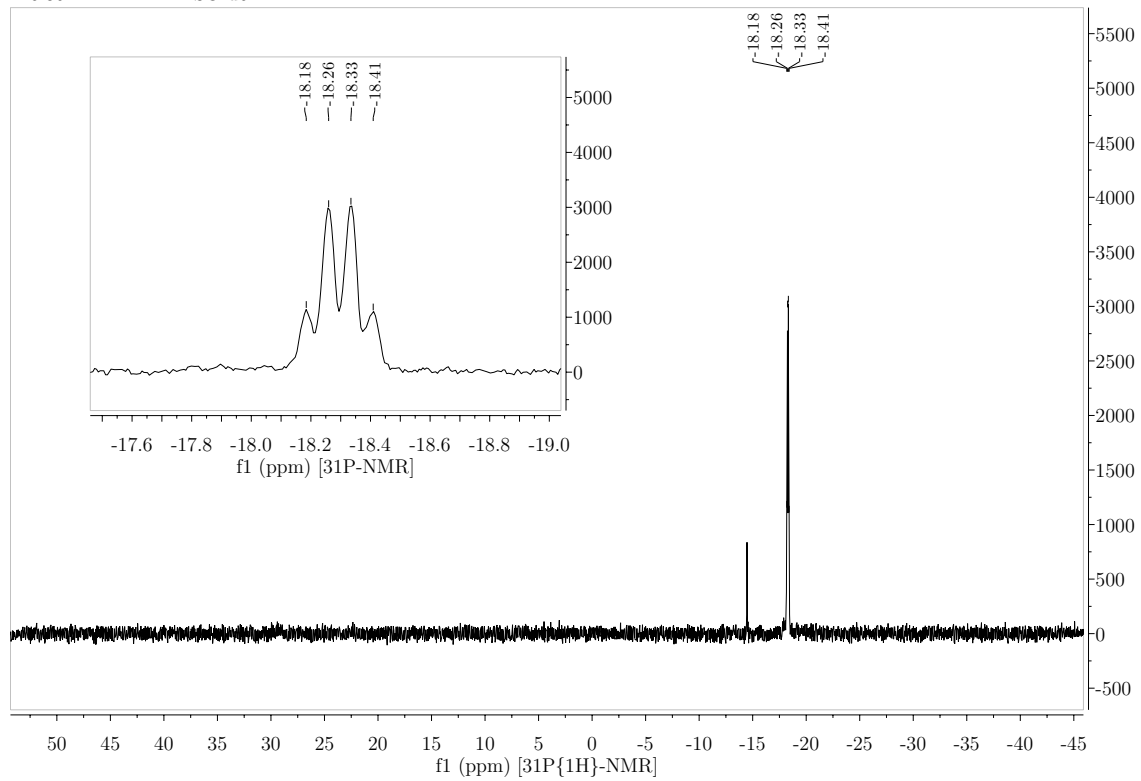


188.31 MHz — DMSO-d6

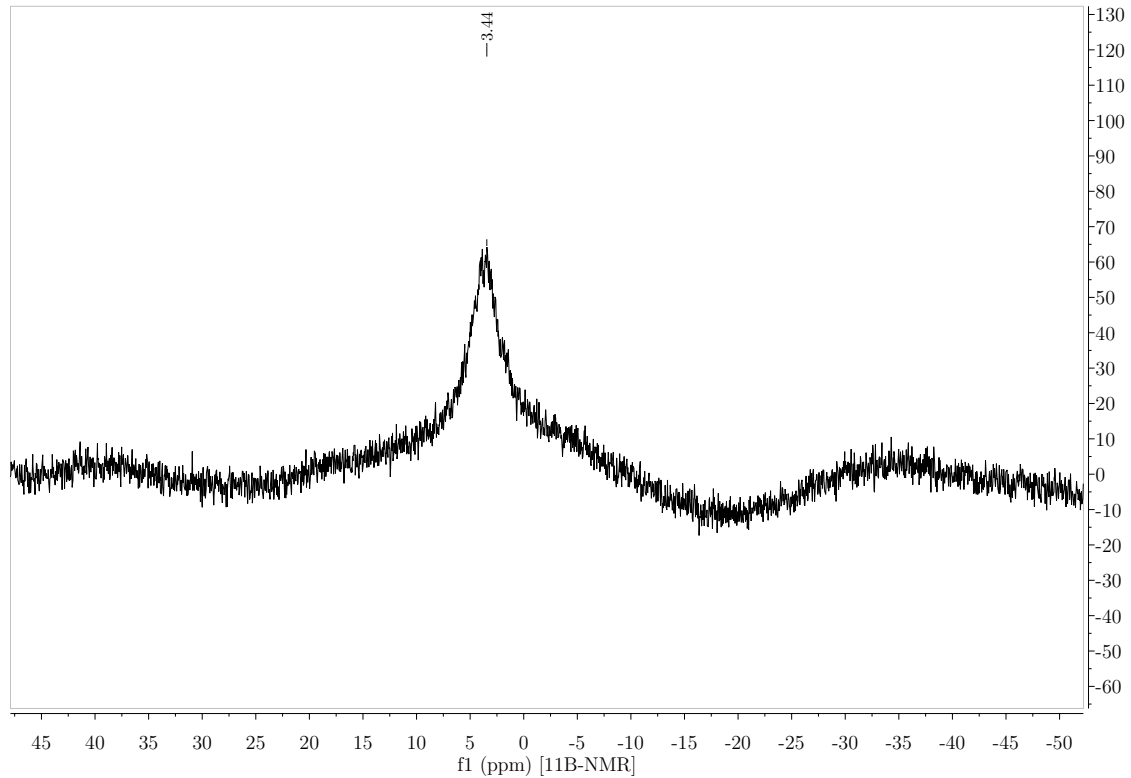


B.2. Xanthene

145.86 MHz — DMSO-d6

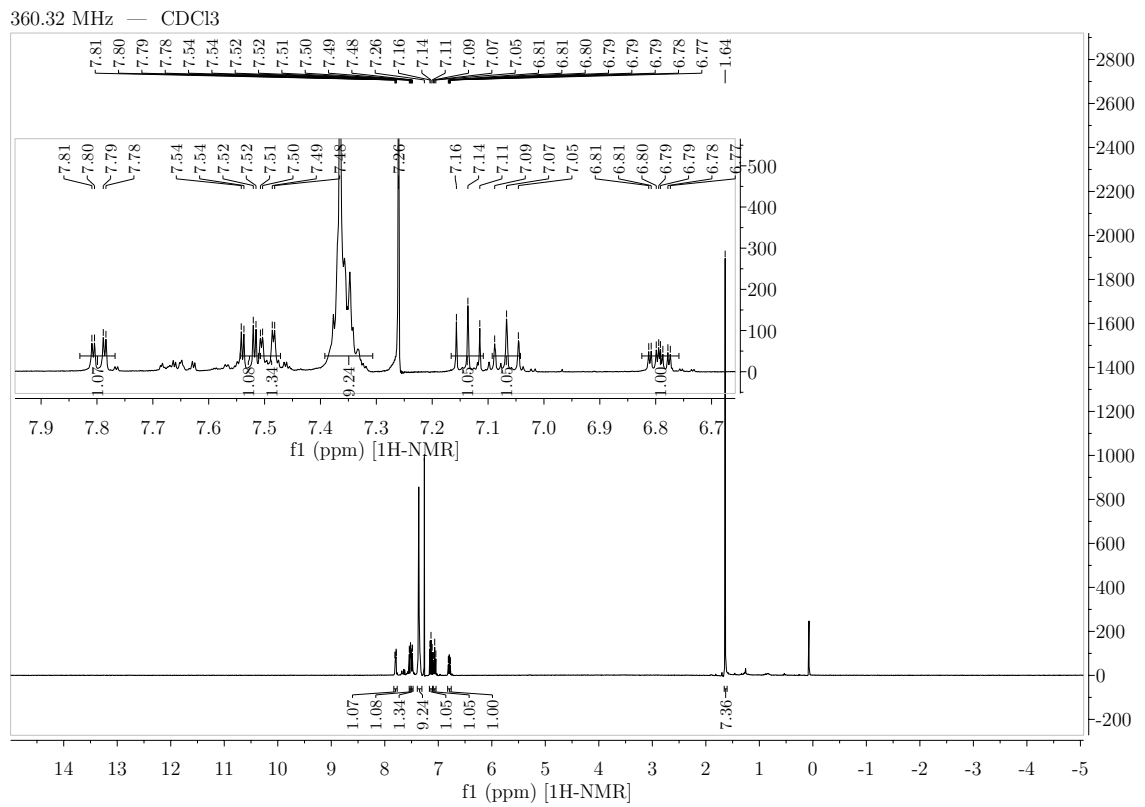
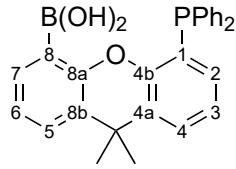


115.60 MHz — DMSO-d6



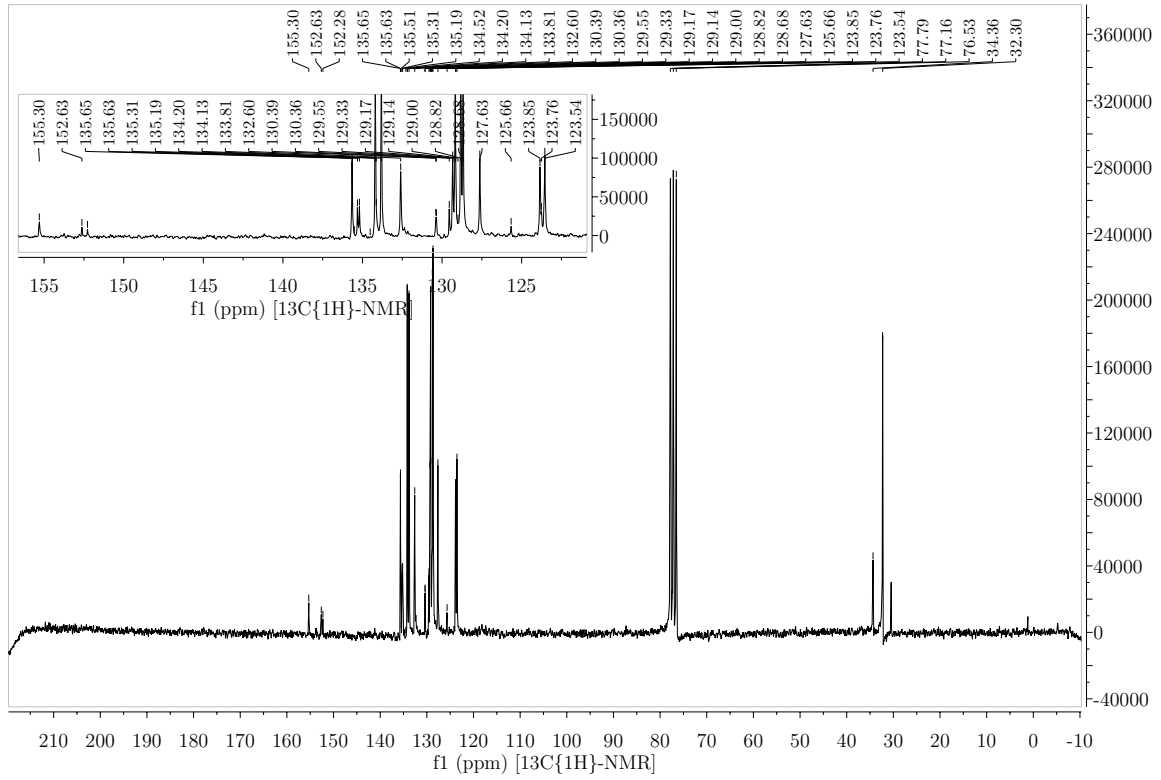
B. NMR-Spektren

B.2.5. 1-Diphenylphosphin-8-boronsäure-9,9-dimethyl-xanthen

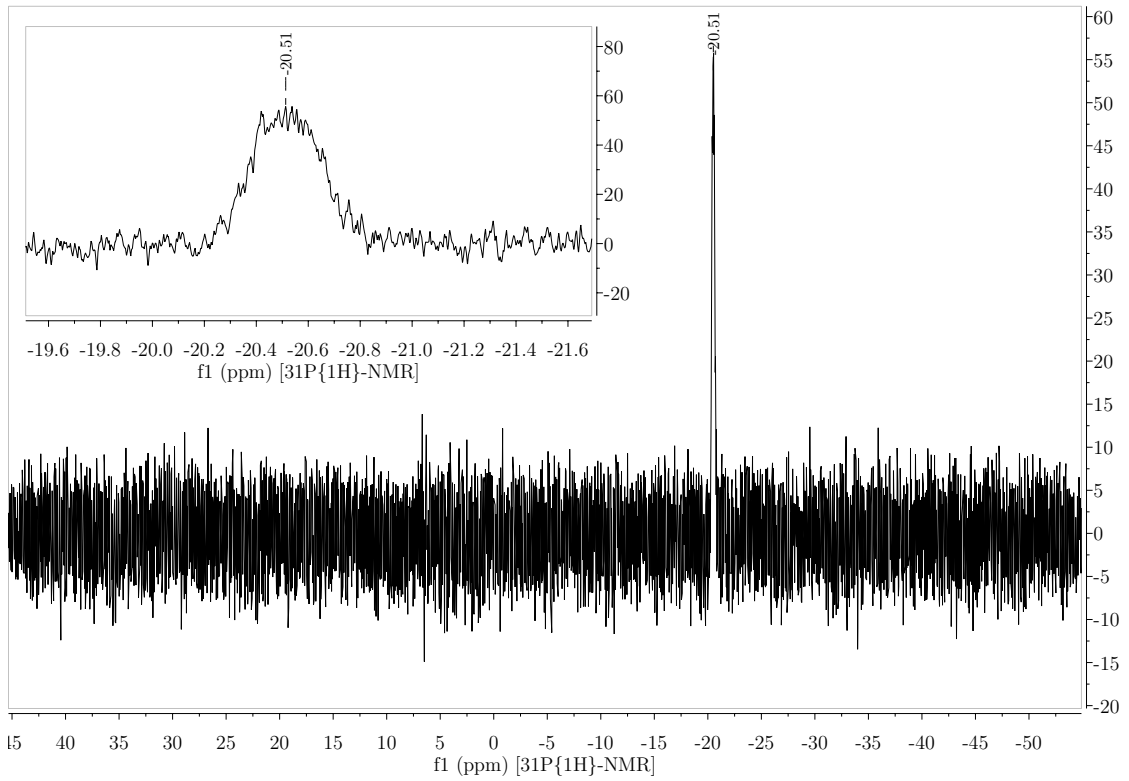


B.2. Xanthene

50.32 MHz — CDCl₃

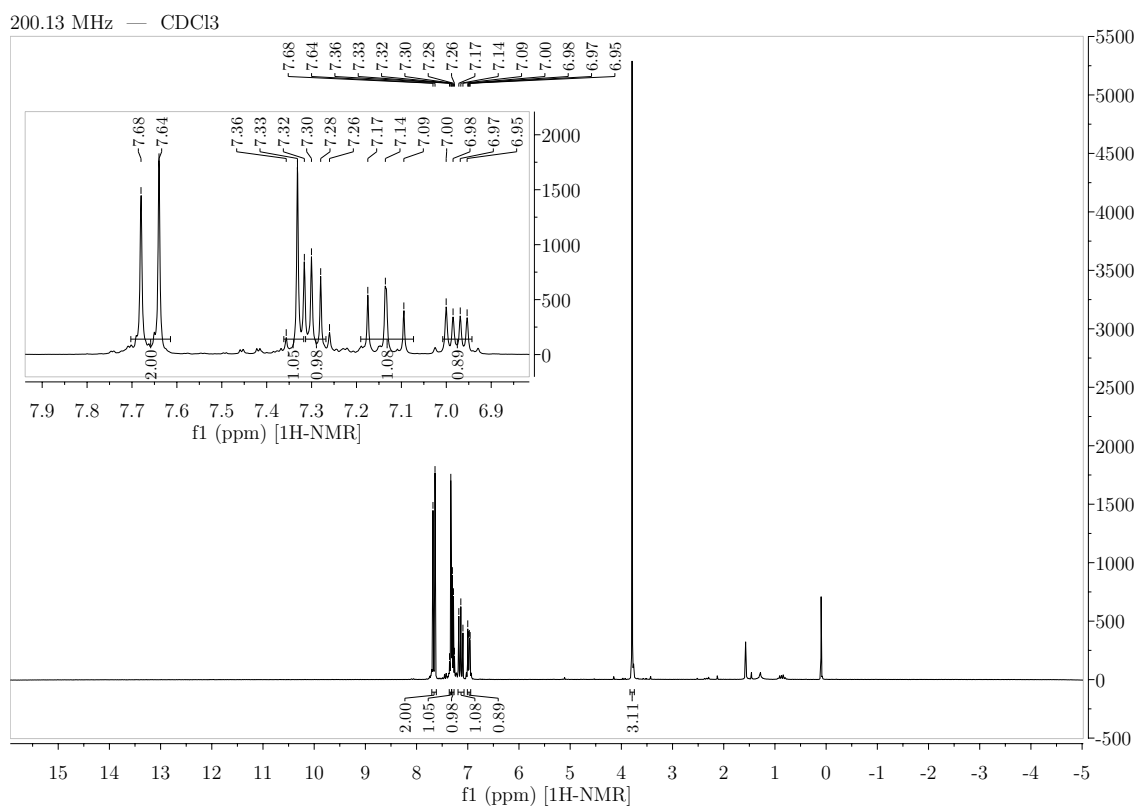
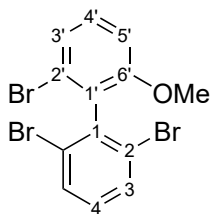


145.86 MHz — CDCl₃



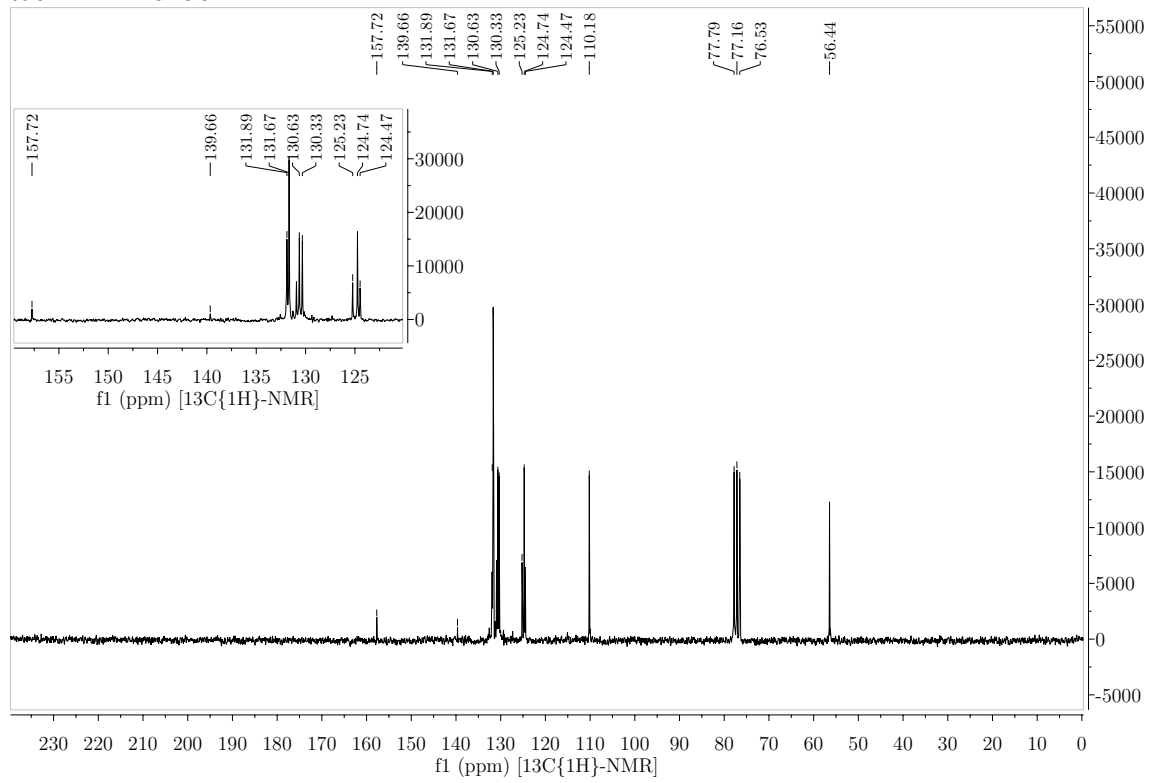
B.3. Biphenylene

B.3.1. 2,2',6-Tribrom-6'-methoxy-1,1'-biphenyl

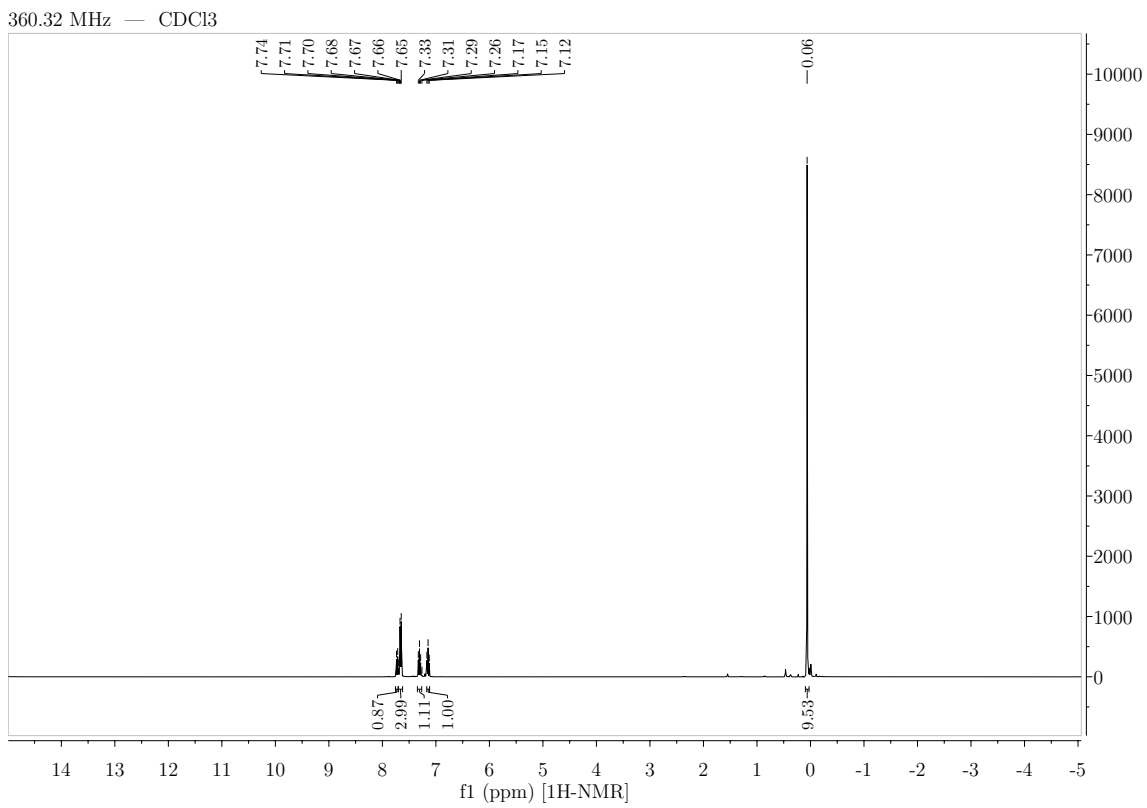
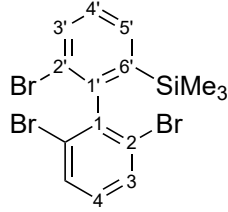


B. NMR-Spektren

50.32 MHz — CDCl₃

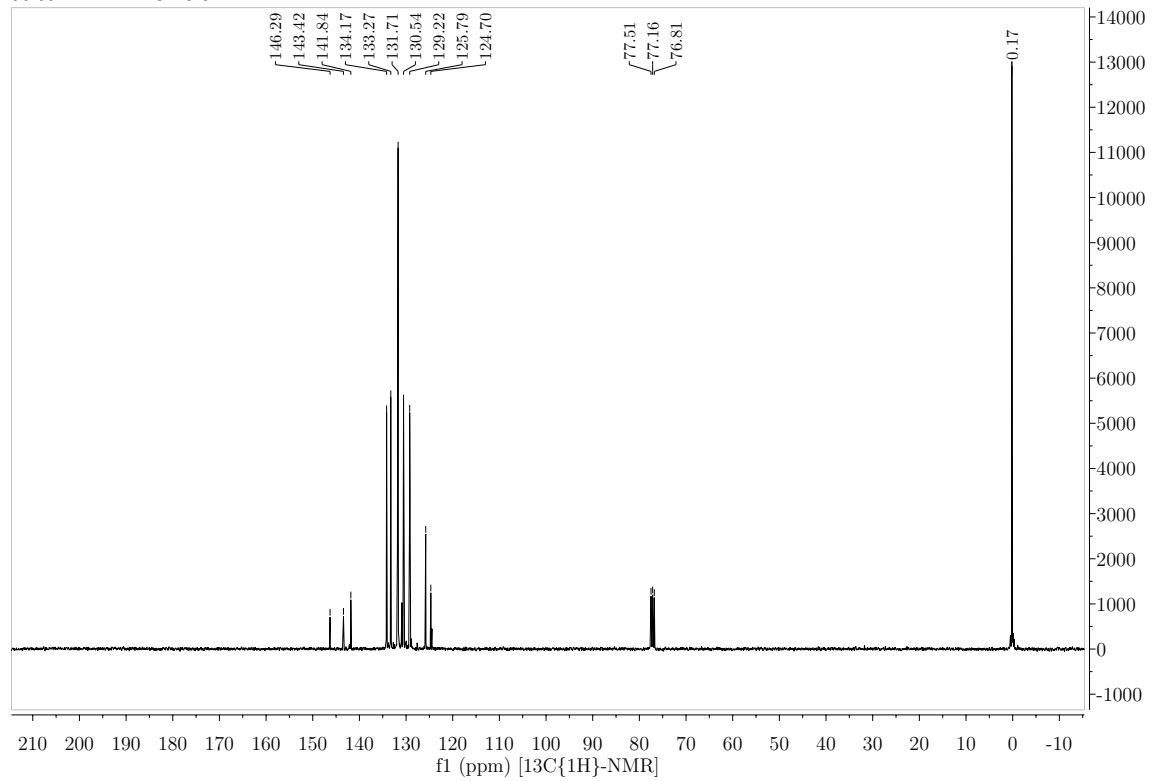


B.3.2. 2,2',6-Tribrom-6'-trimethylsilyl-1,1'-biphenyl

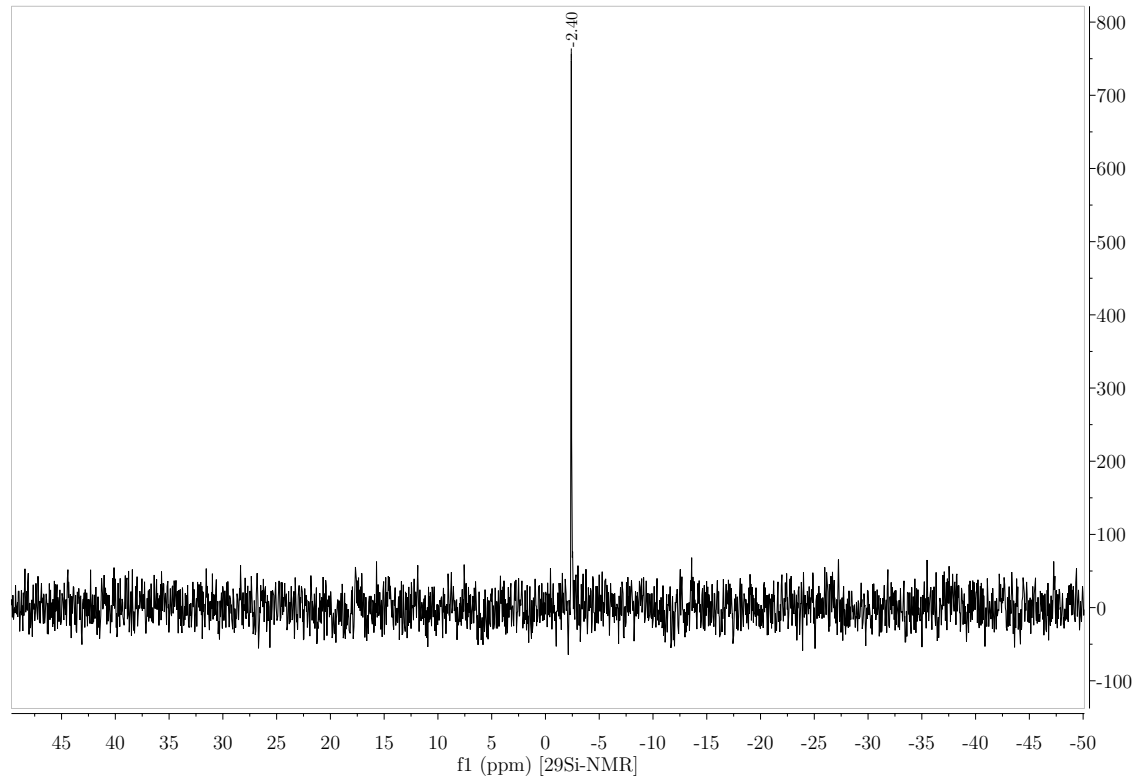


B. NMR-Spektren

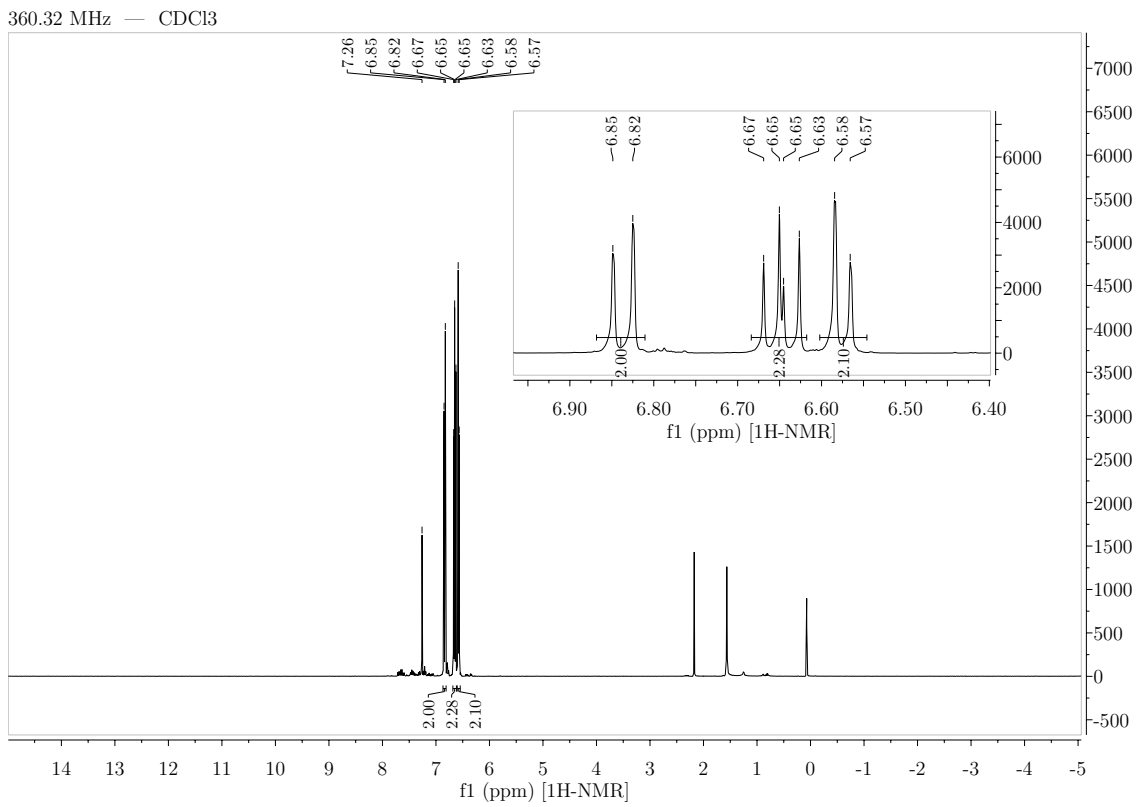
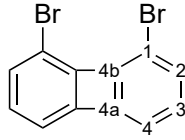
90.60 MHz — CDCl₃



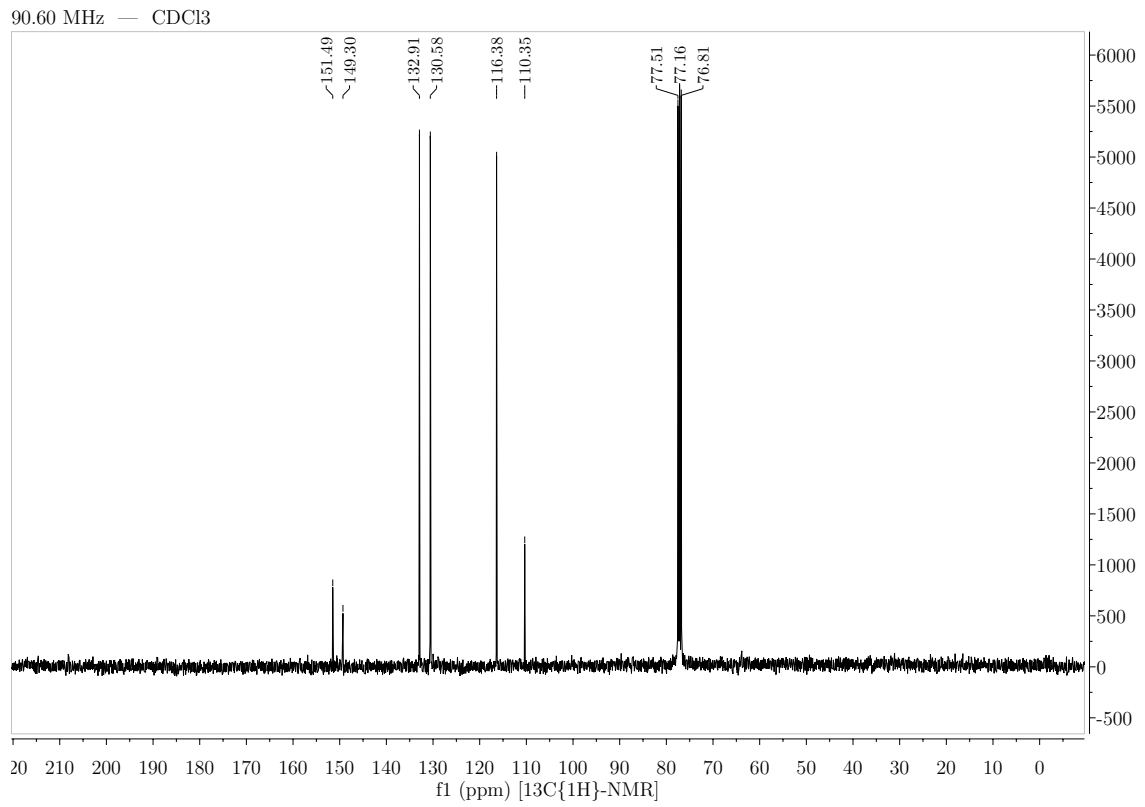
71.59 MHz — CDCl₃



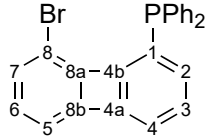
B.3.3. 1,8-Dibrombiphenylen



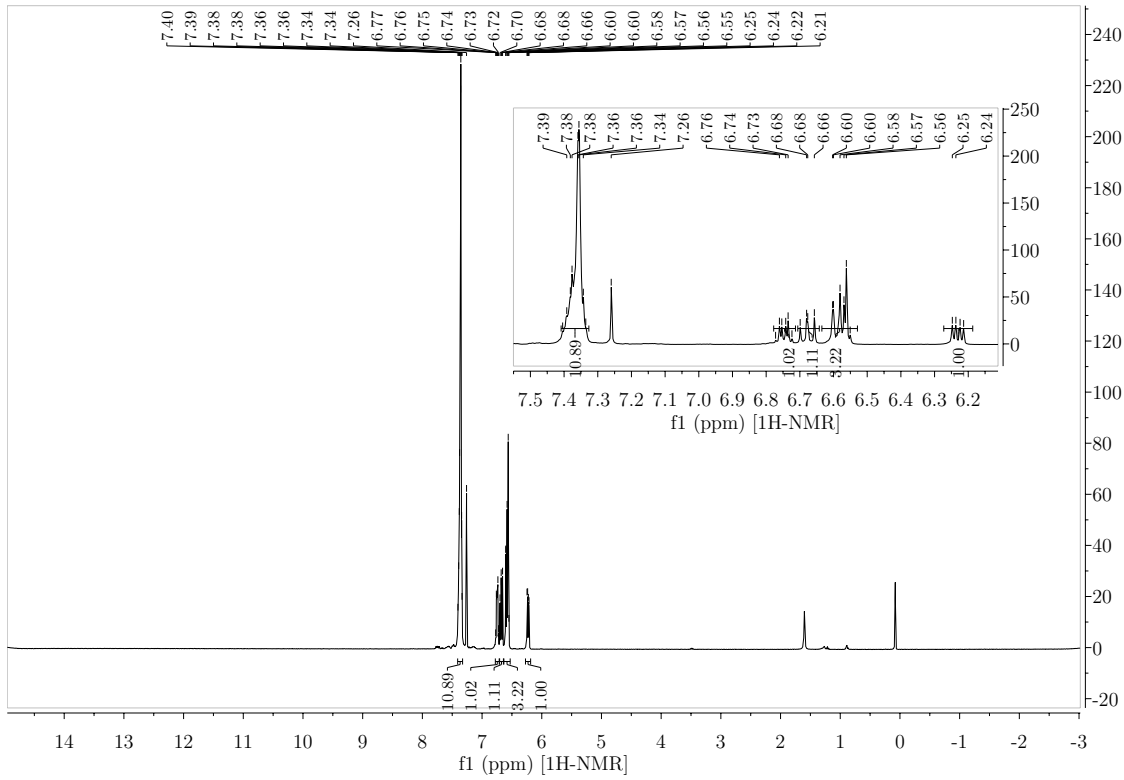
B. NMR-Spektren



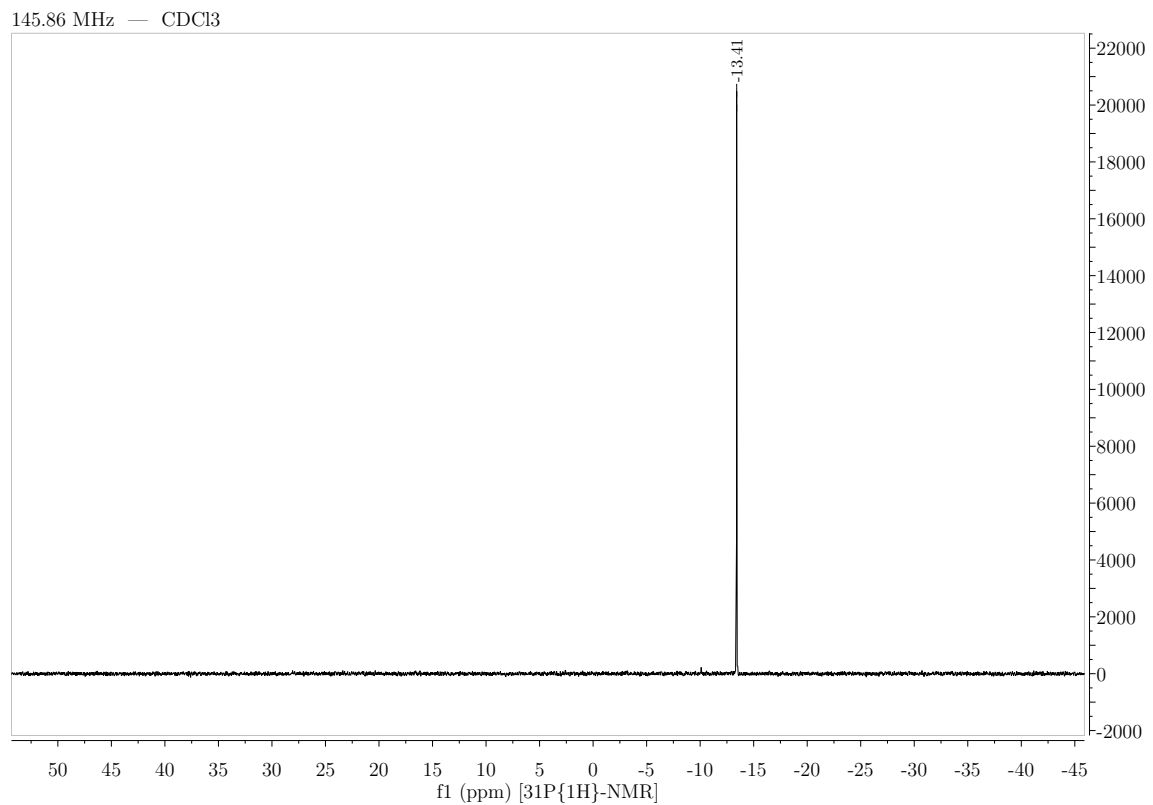
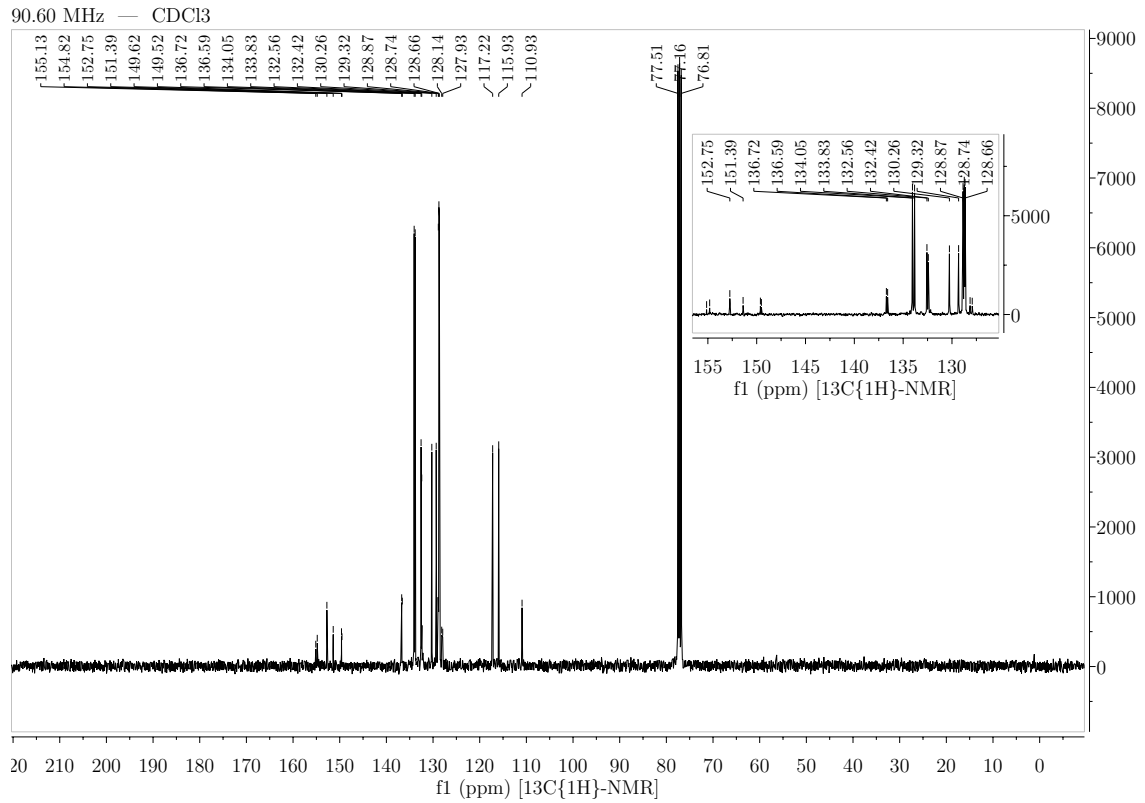
B.3.4. 1-Brom-8-diphenylphosphinbiphenylen



360.32 MHz — CDCl₃

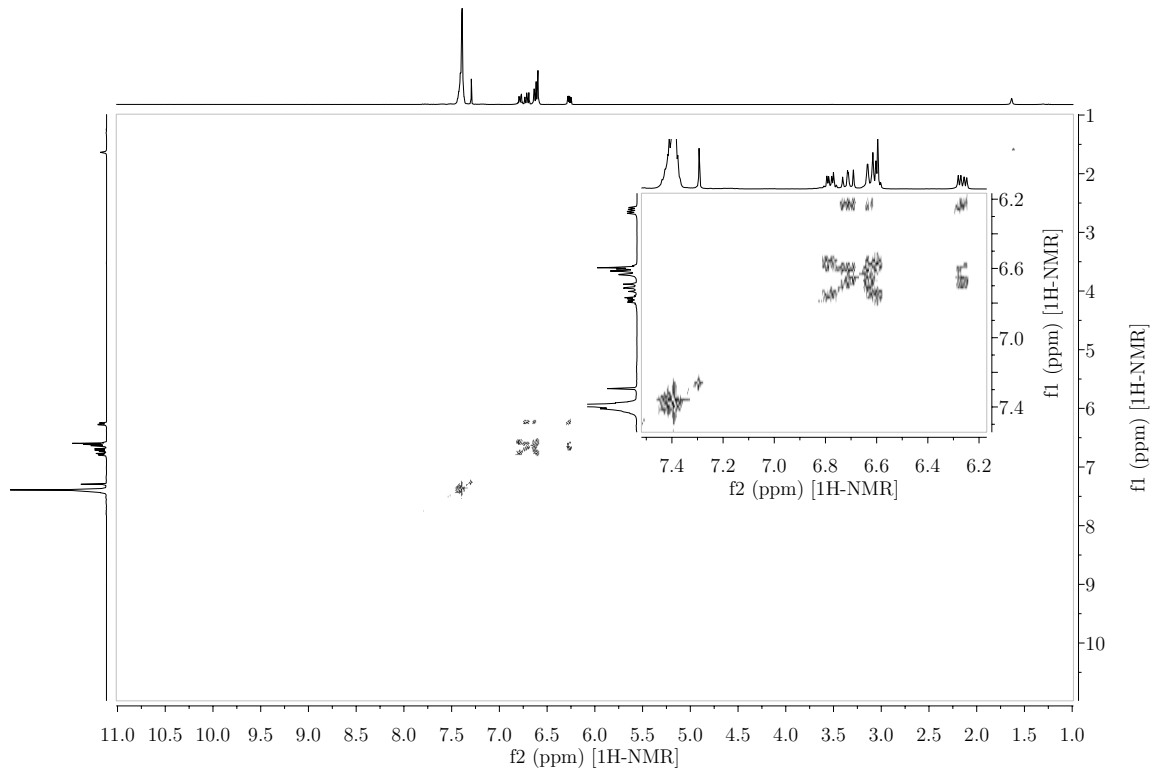


B. NMR-Spektren

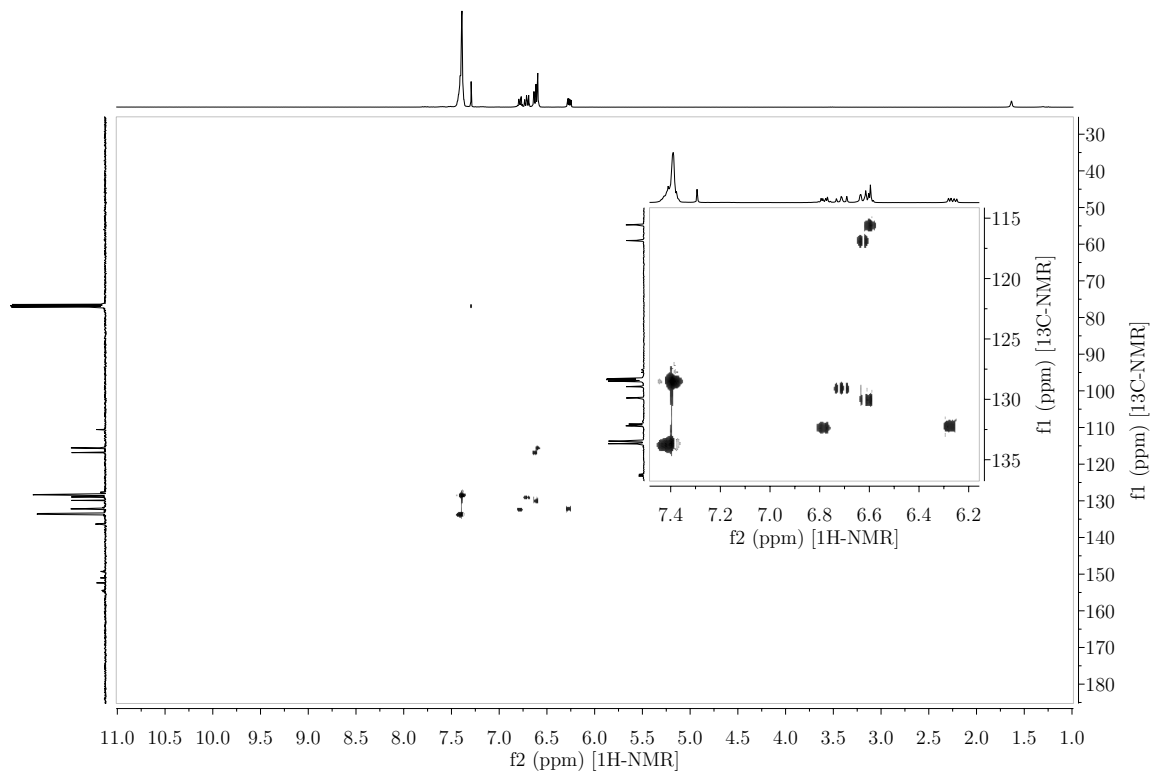


B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

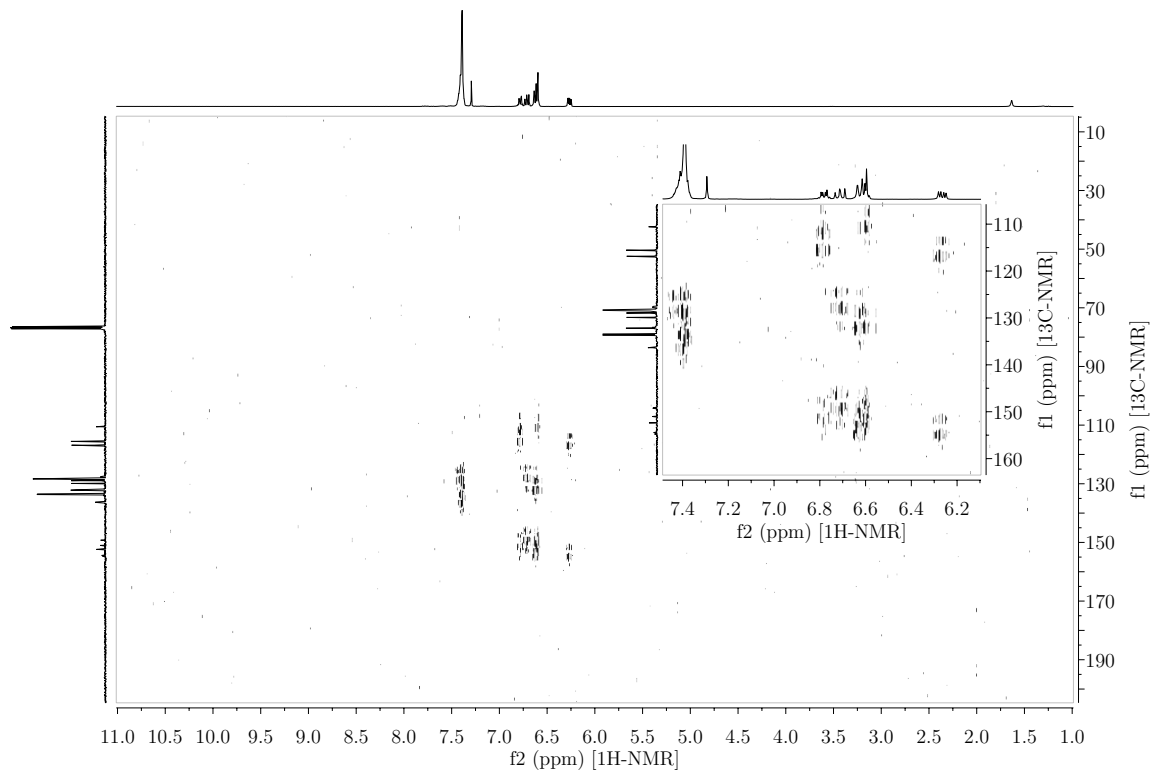


360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC

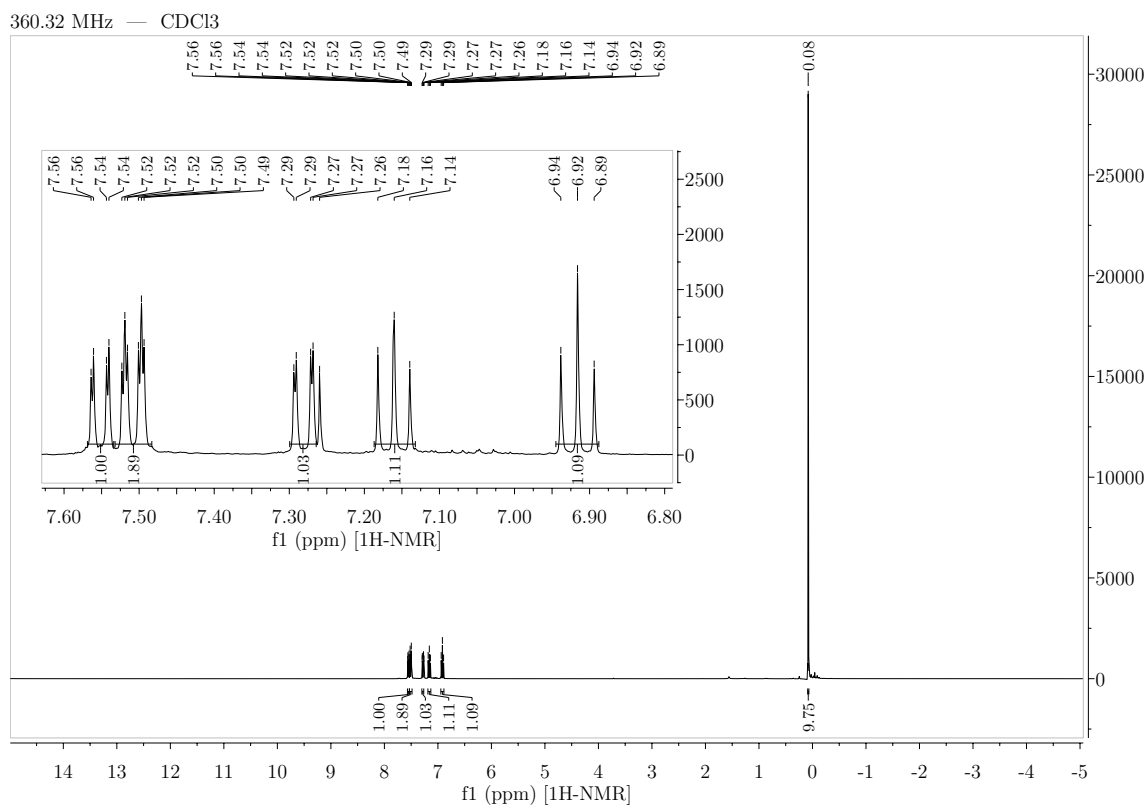
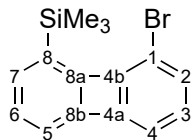


B. NMR-Spektren

360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

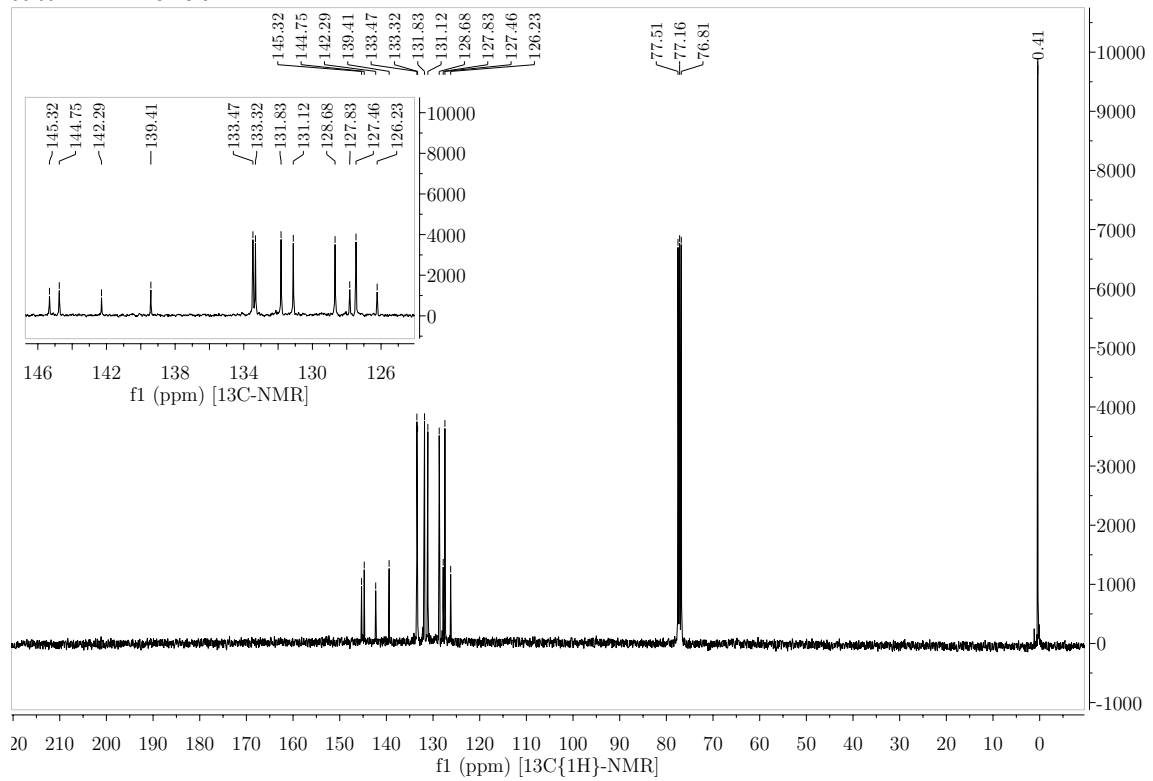


B.3.5. 1-Brom-8-trimethylsilylbiphenylen

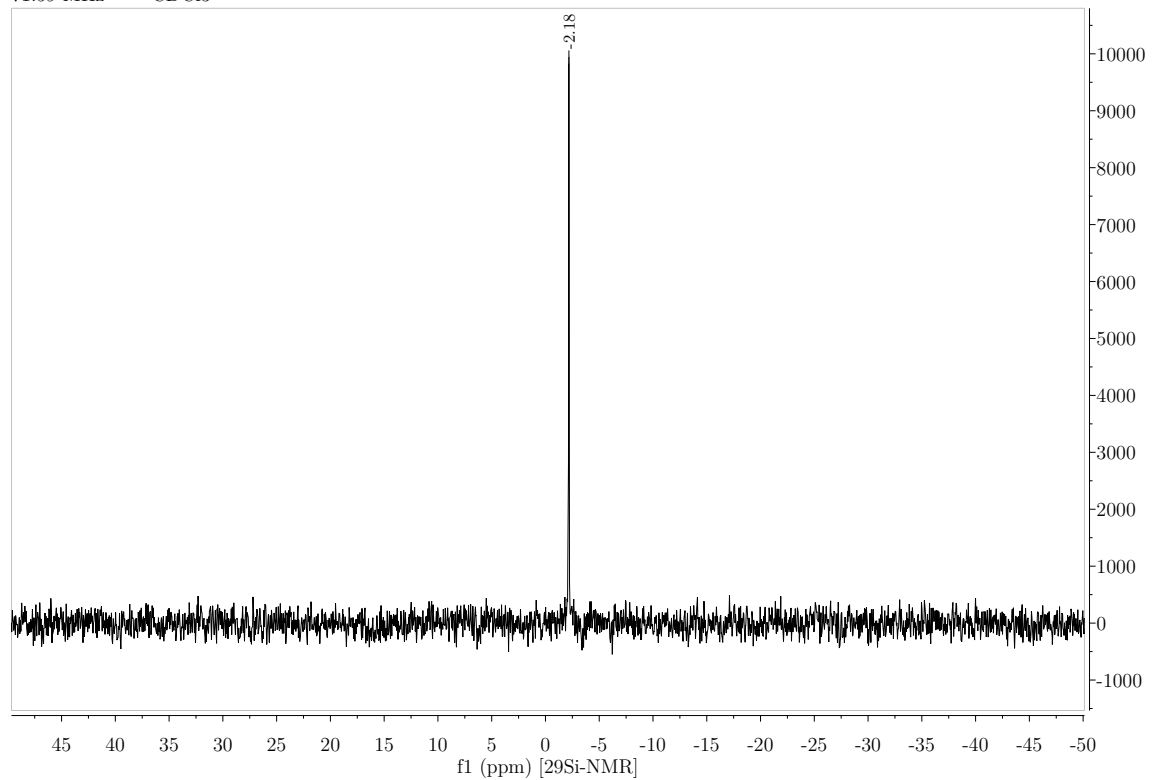


B. NMR-Spektren

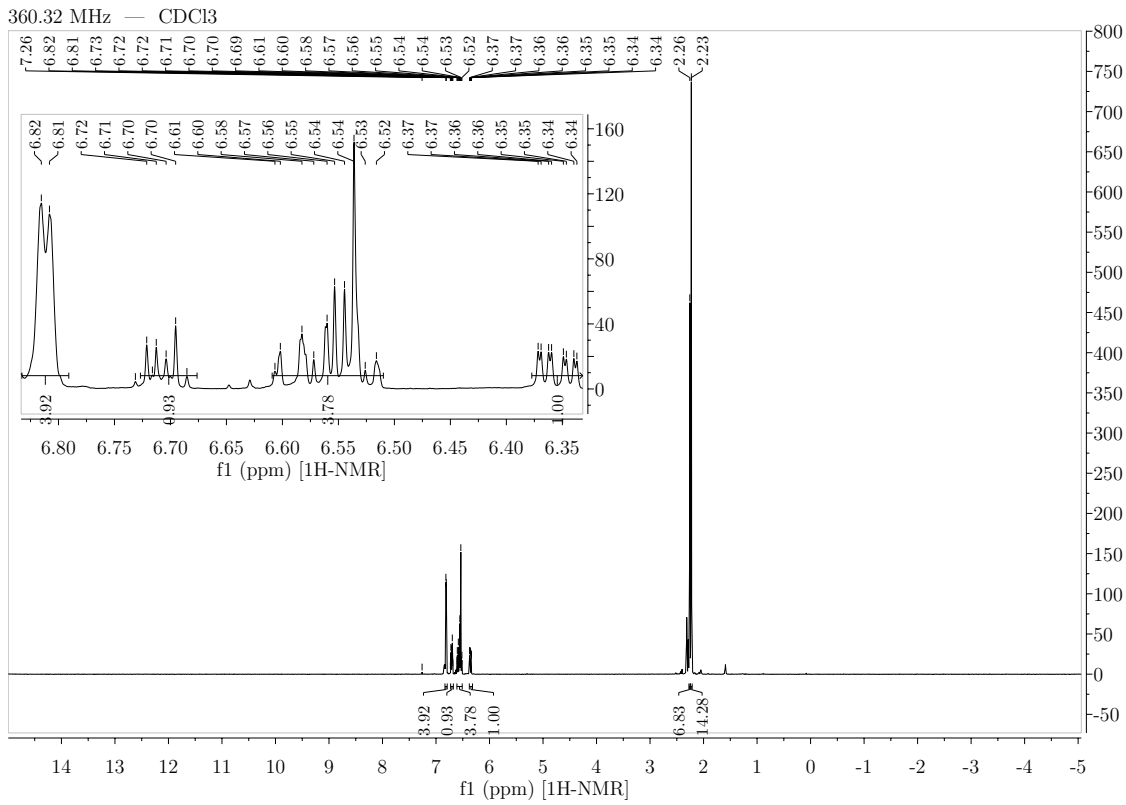
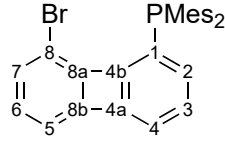
90.60 MHz — CDCl₃



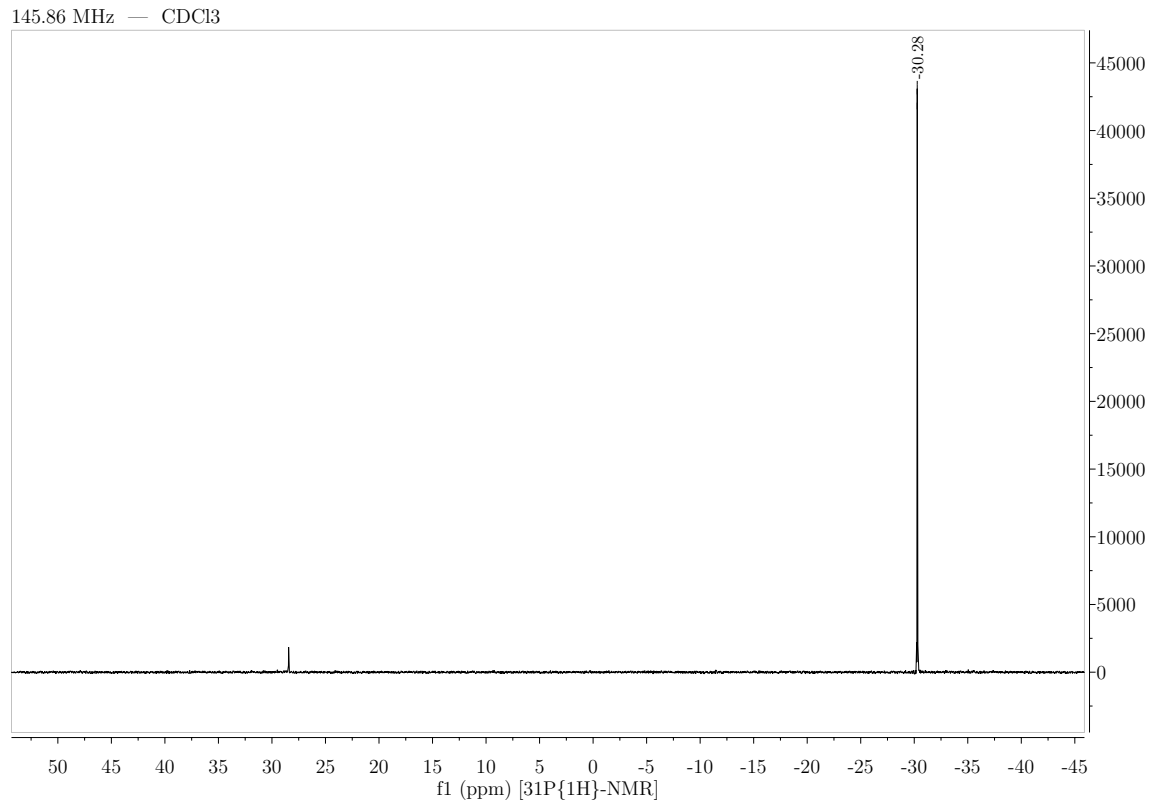
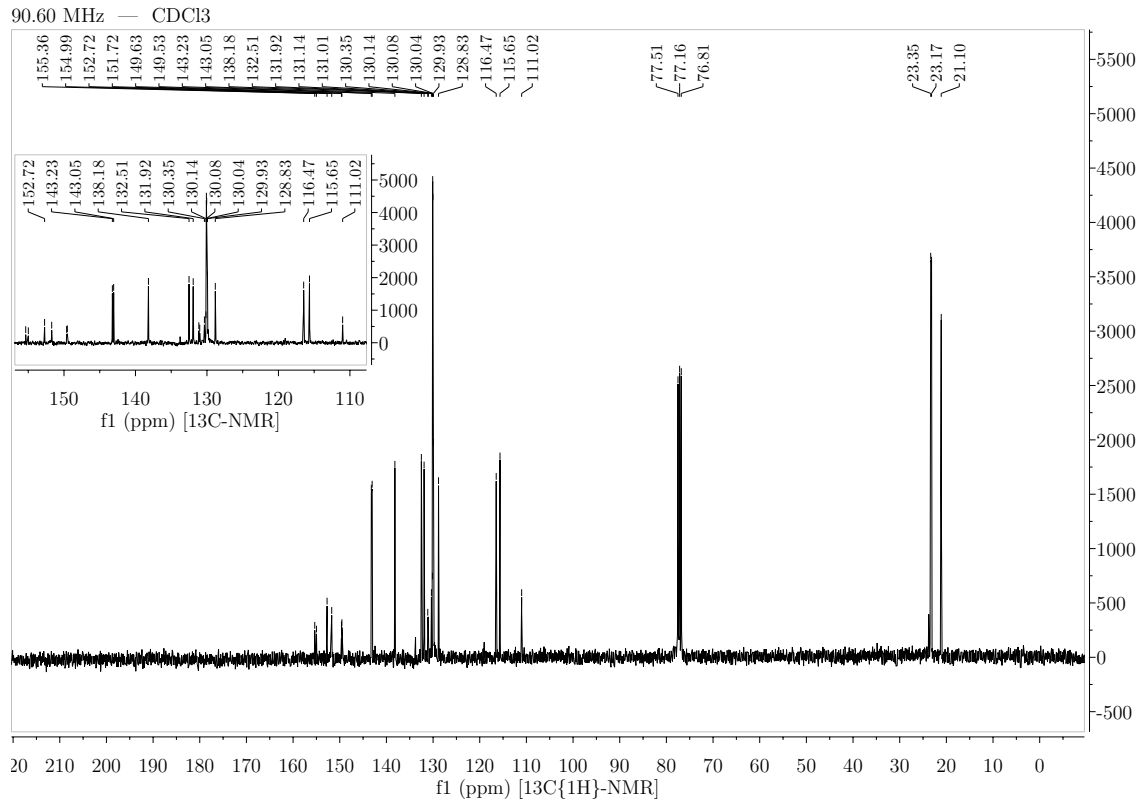
71.59 MHz — CDCl₃



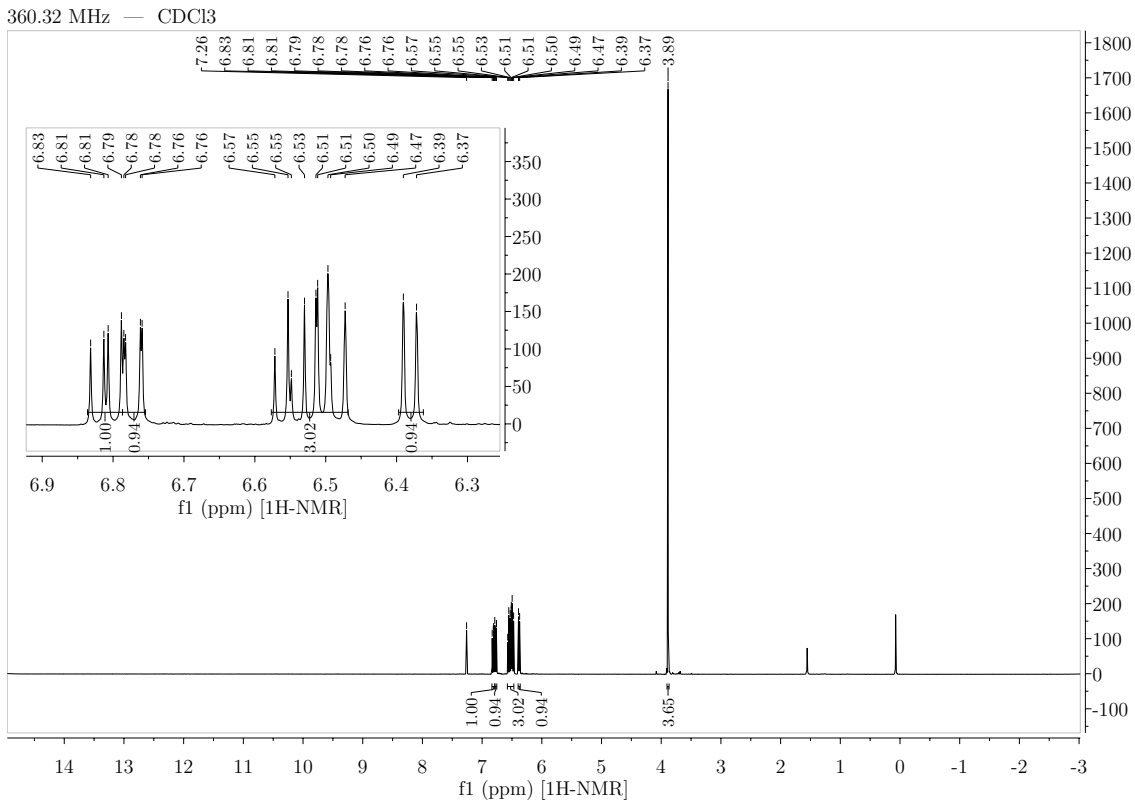
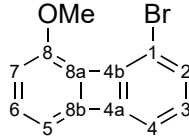
B.3.6. 1-Brom-8-Dimesitylphosphinbiphenylen



B. NMR-Spektren

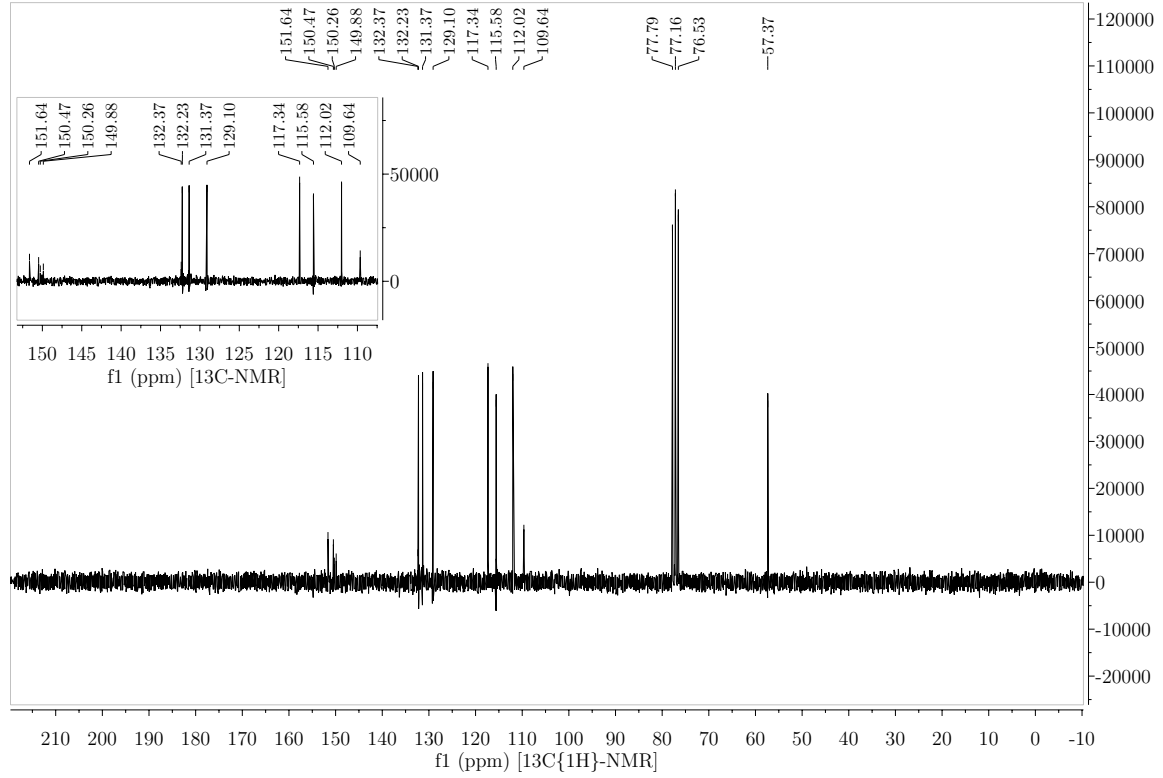


B.3.7. 1-Brom-8-methoxybiphenylen

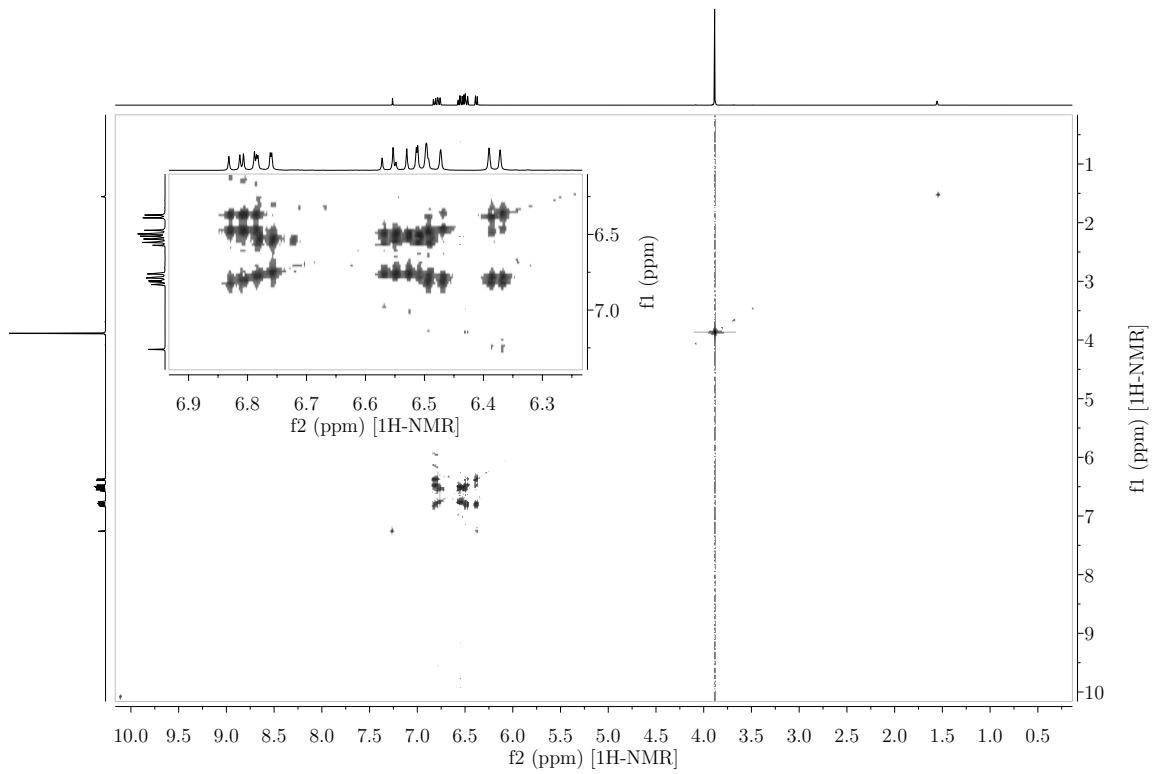


B. NMR-Spektren

50.32 MHz — CDCl₃

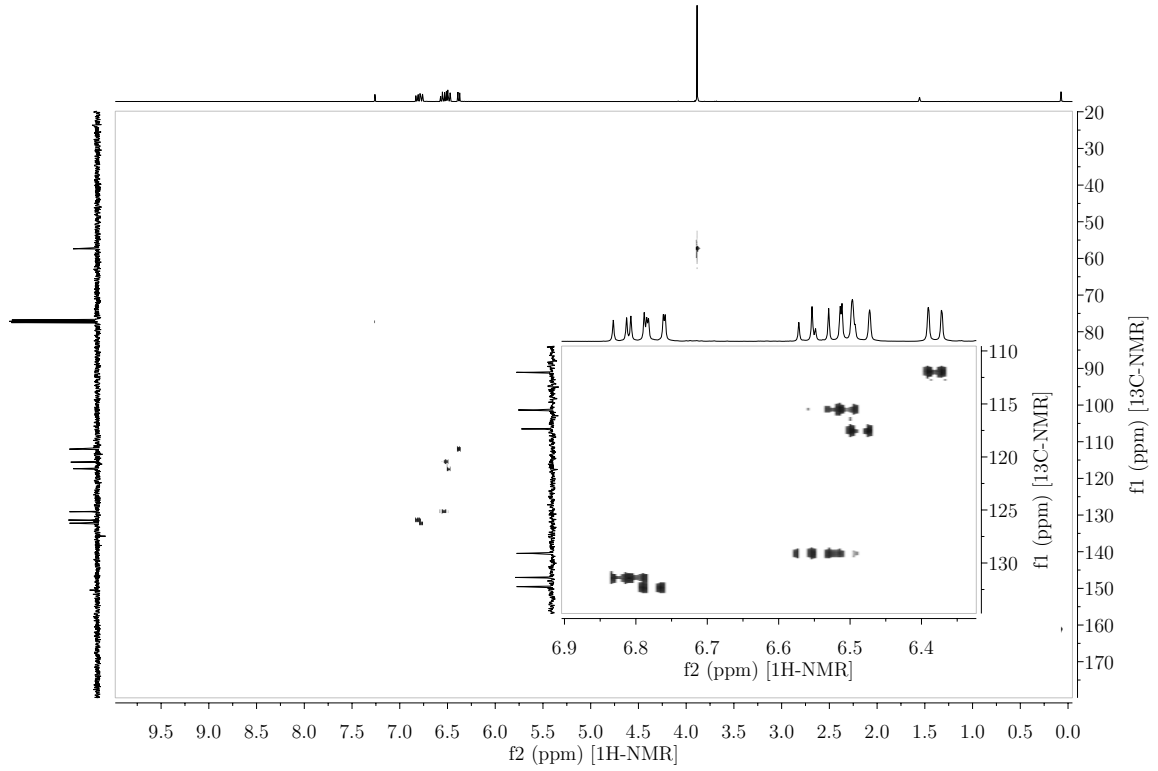


360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

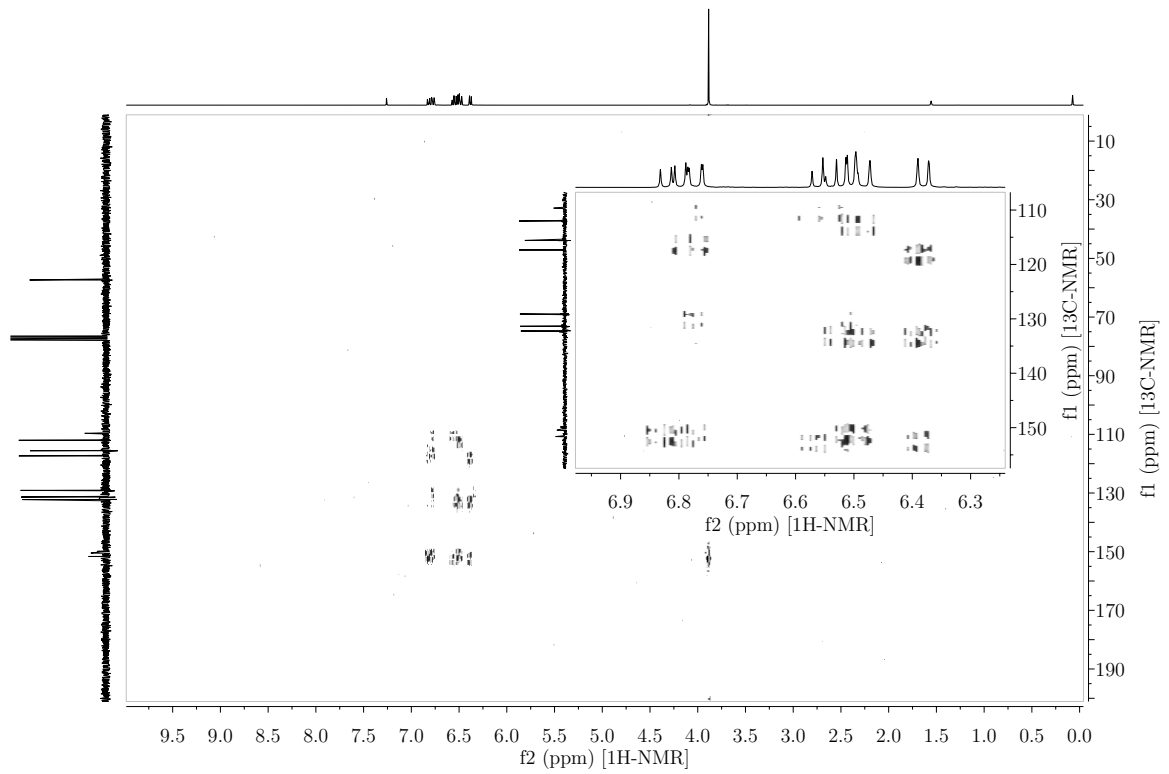


B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

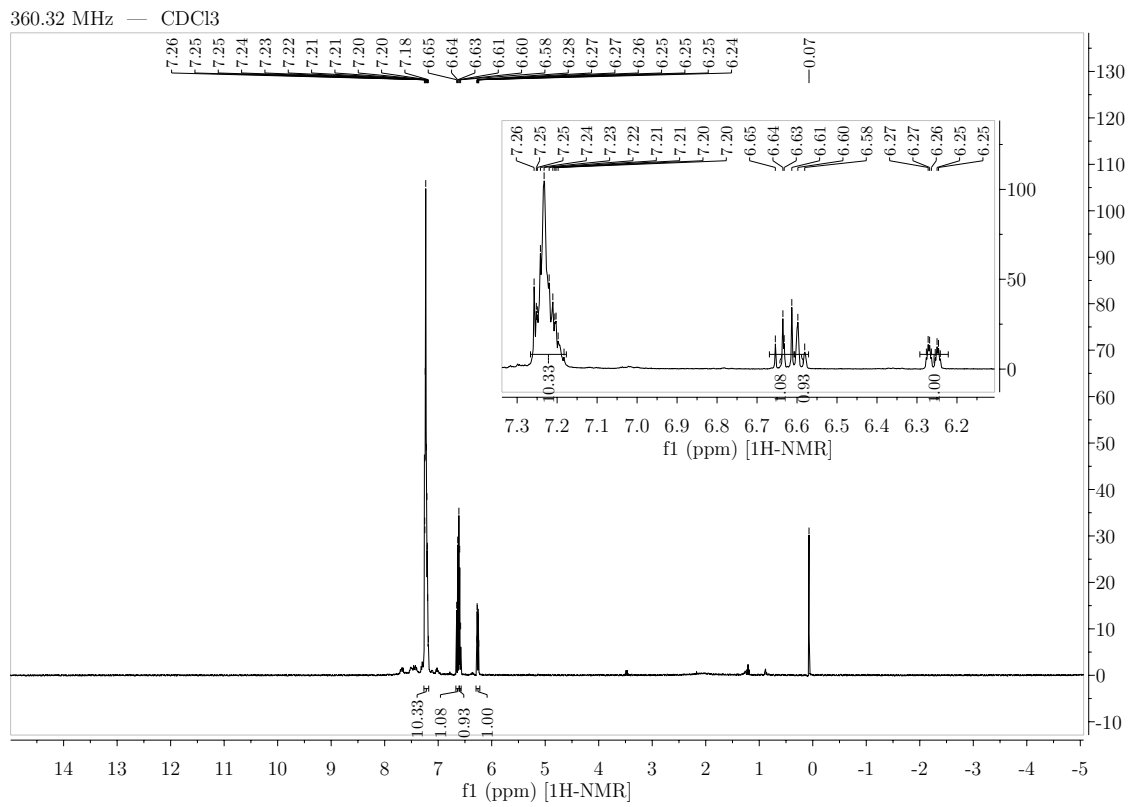
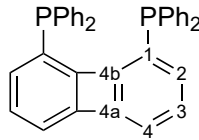


360.32 MHz — CDCl₃ — COSY



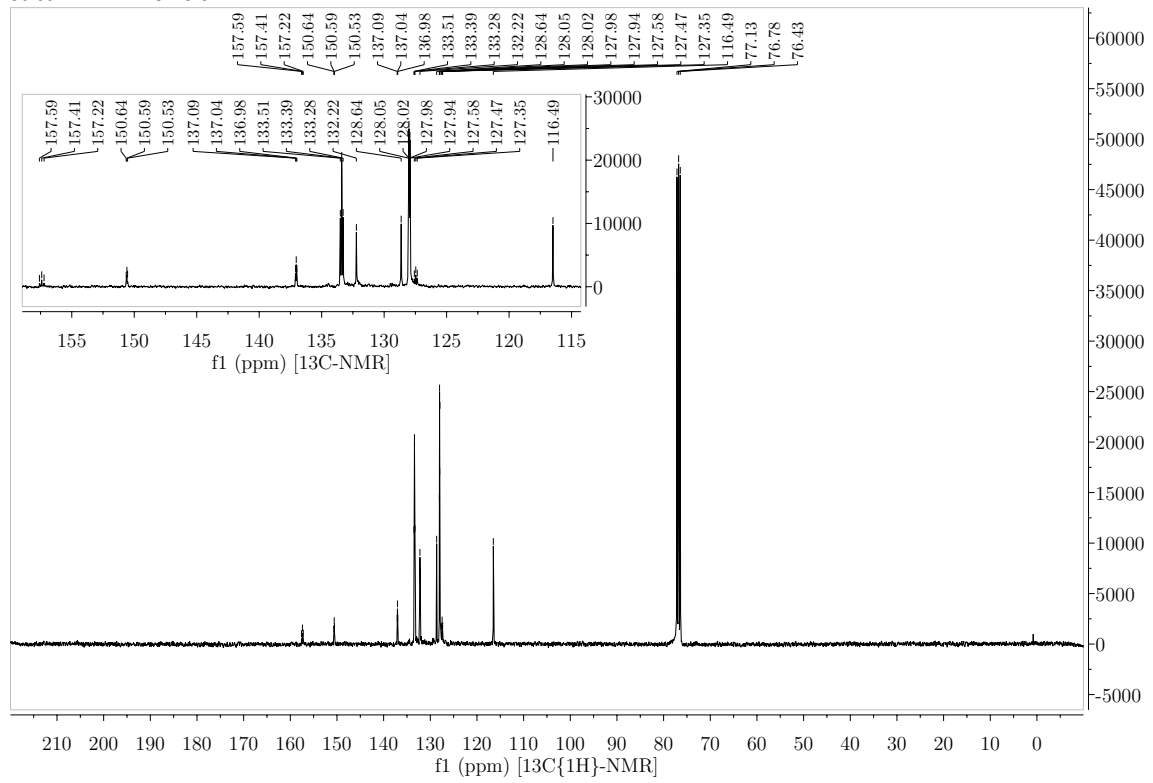
B. NMR-Spektren

B.3.8. 1,8-Bis(diphenylphosphin)biphenylen

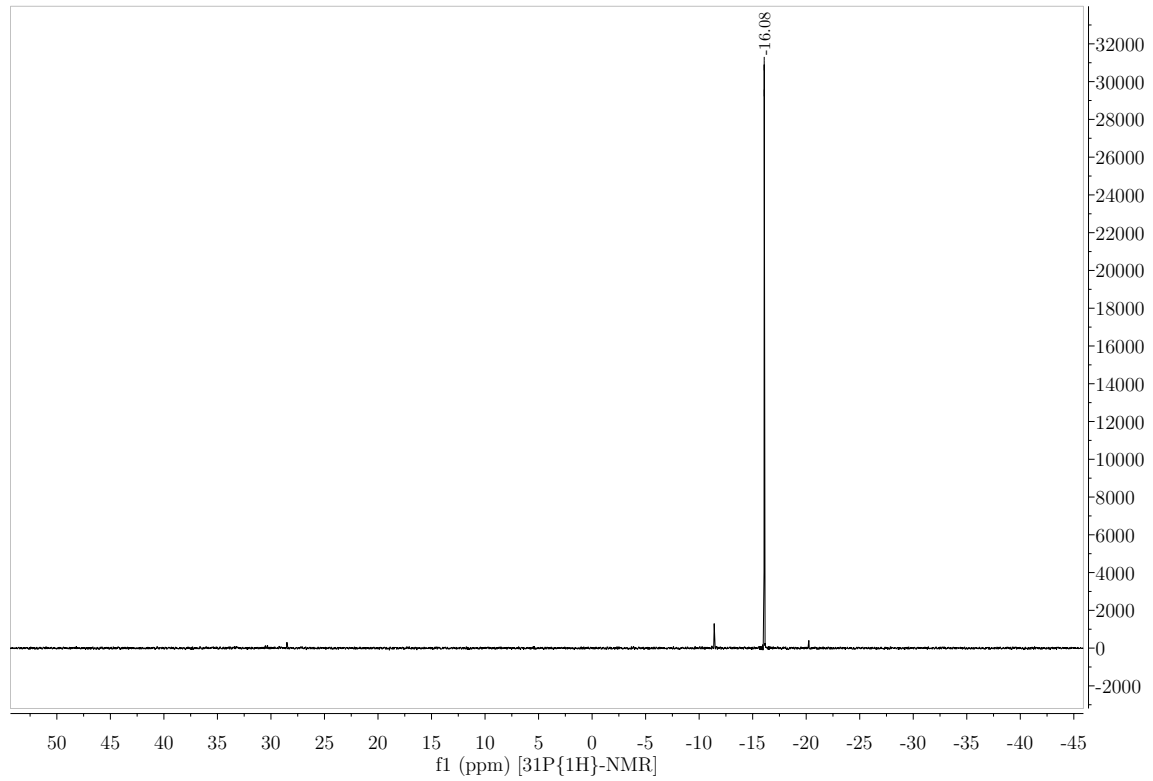


B.3. Biphenylene

90.60 MHz — CDCl₃

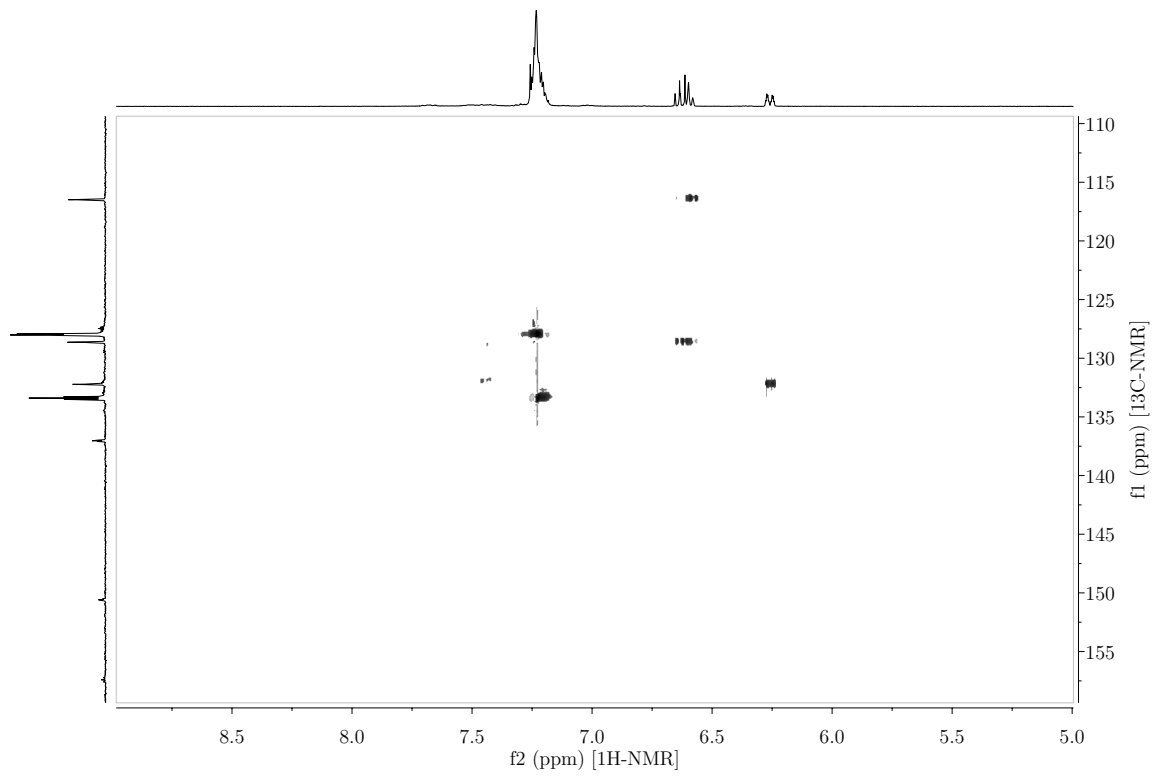


145.86 MHz — CDCl₃

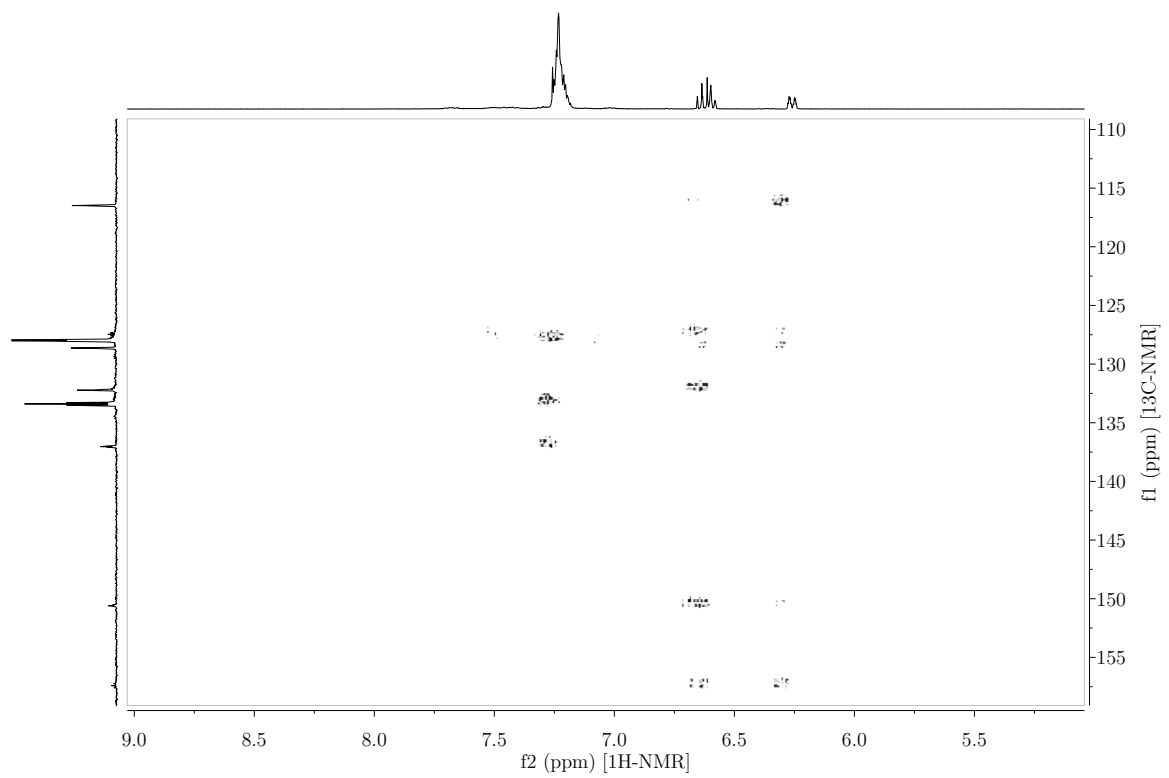


B. NMR-Spektren

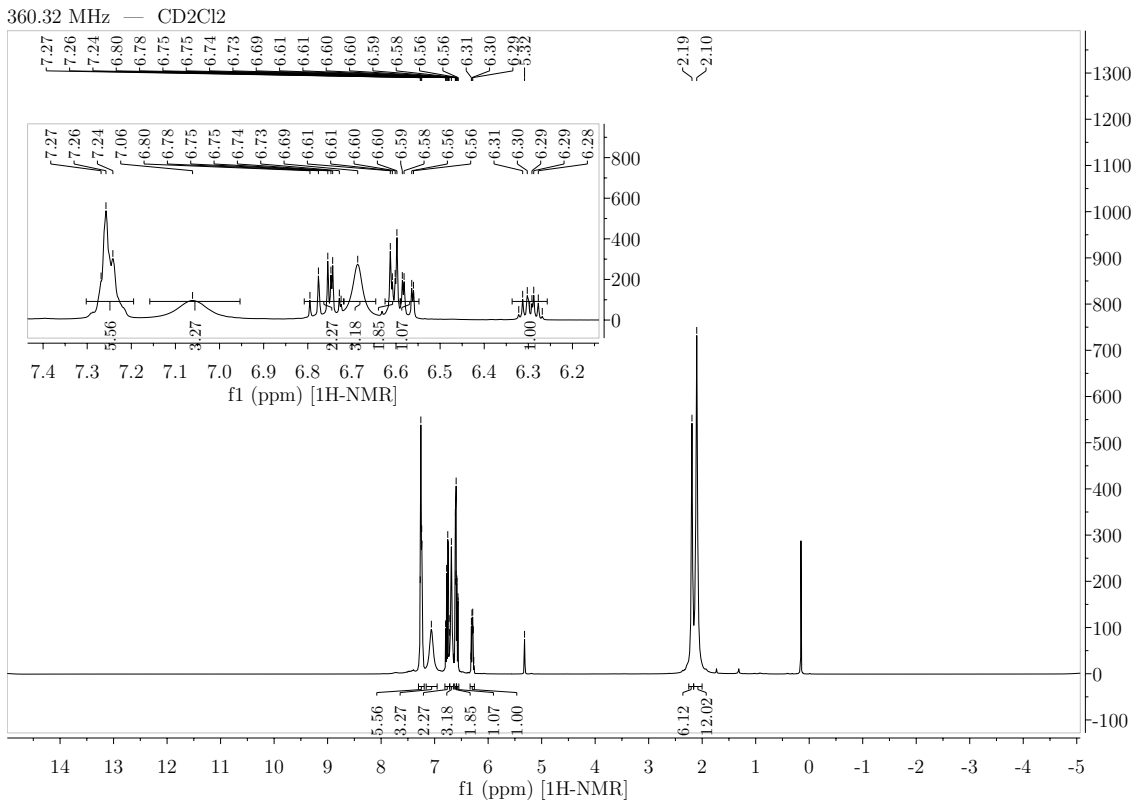
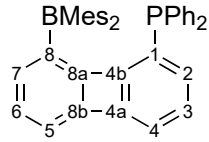
360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



360.32 MHz — Acetone — HMBC

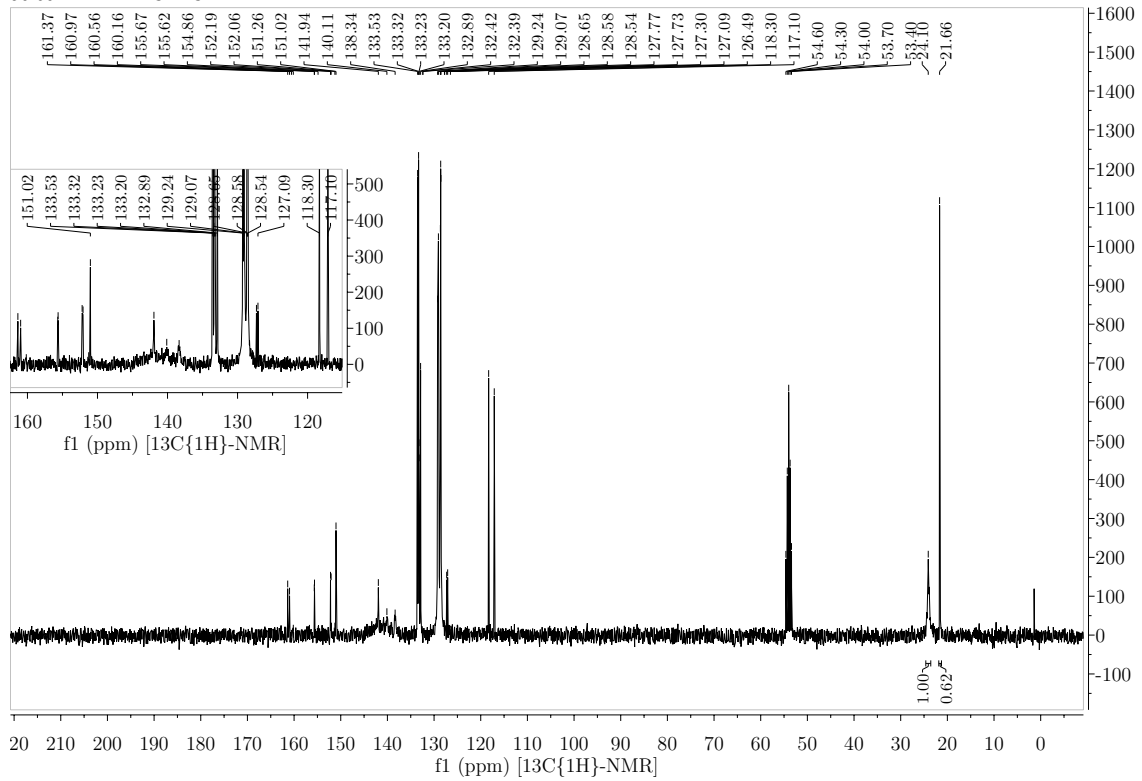


B.3.9. 1-Diphenylphosphin-8-dimesitylborylbiphenylen

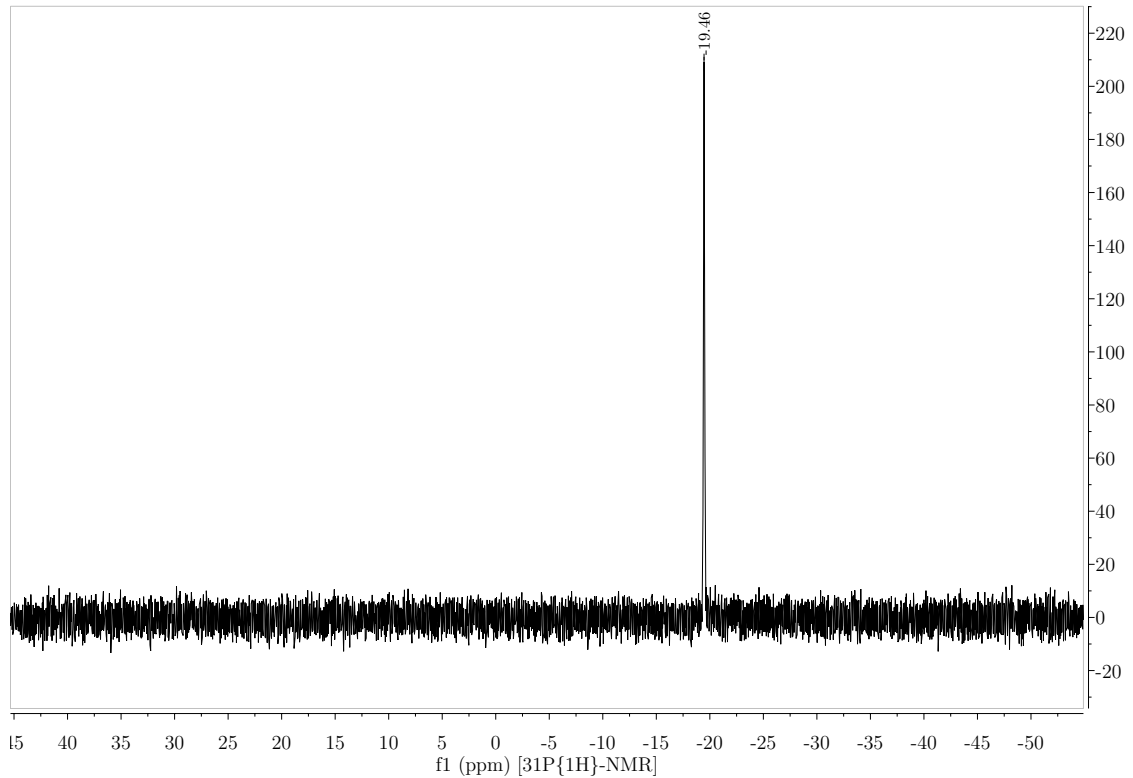


B. NMR-Spektren

90.60 MHz — CD₂Cl₂

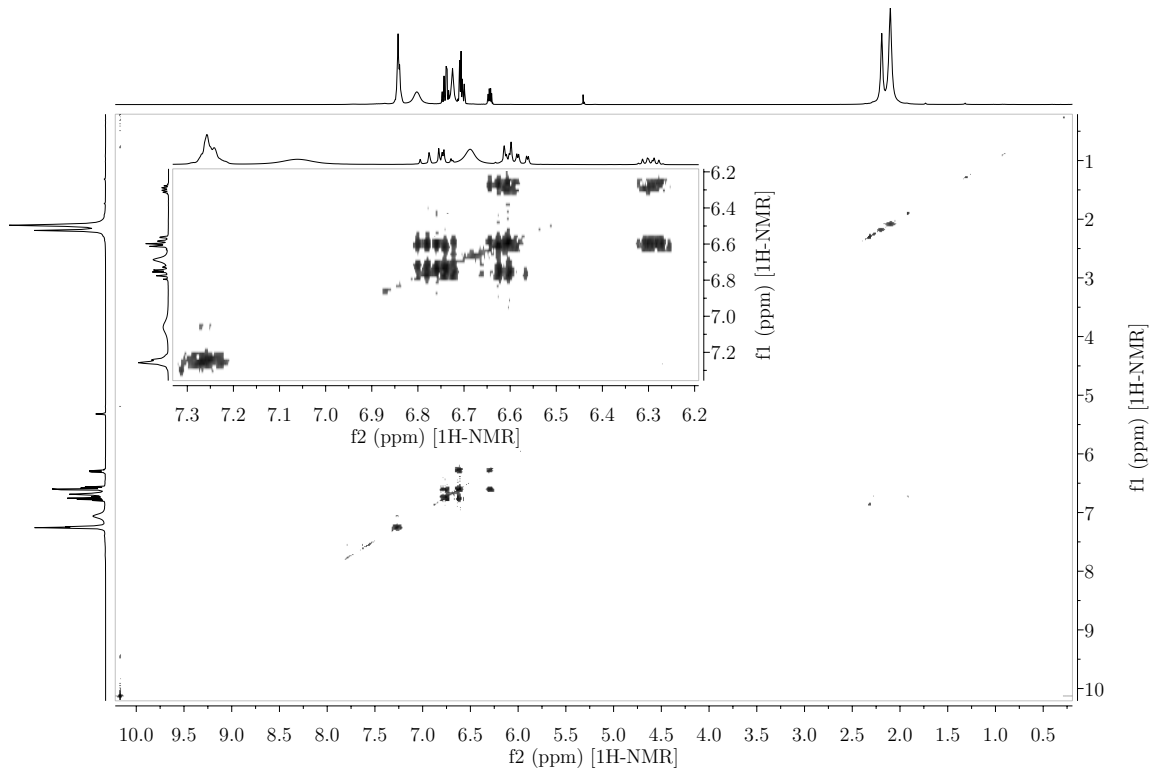


145.86 MHz — CD₂Cl₂

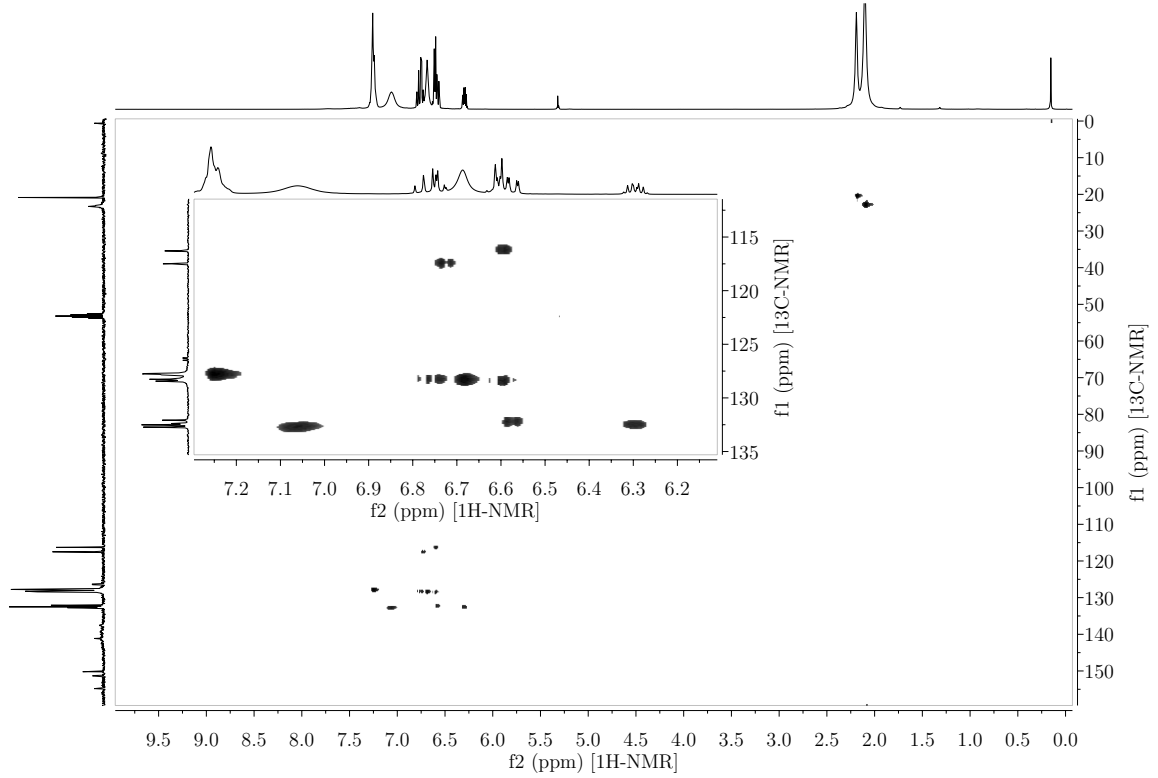


B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CD₂Cl₂ — COSY

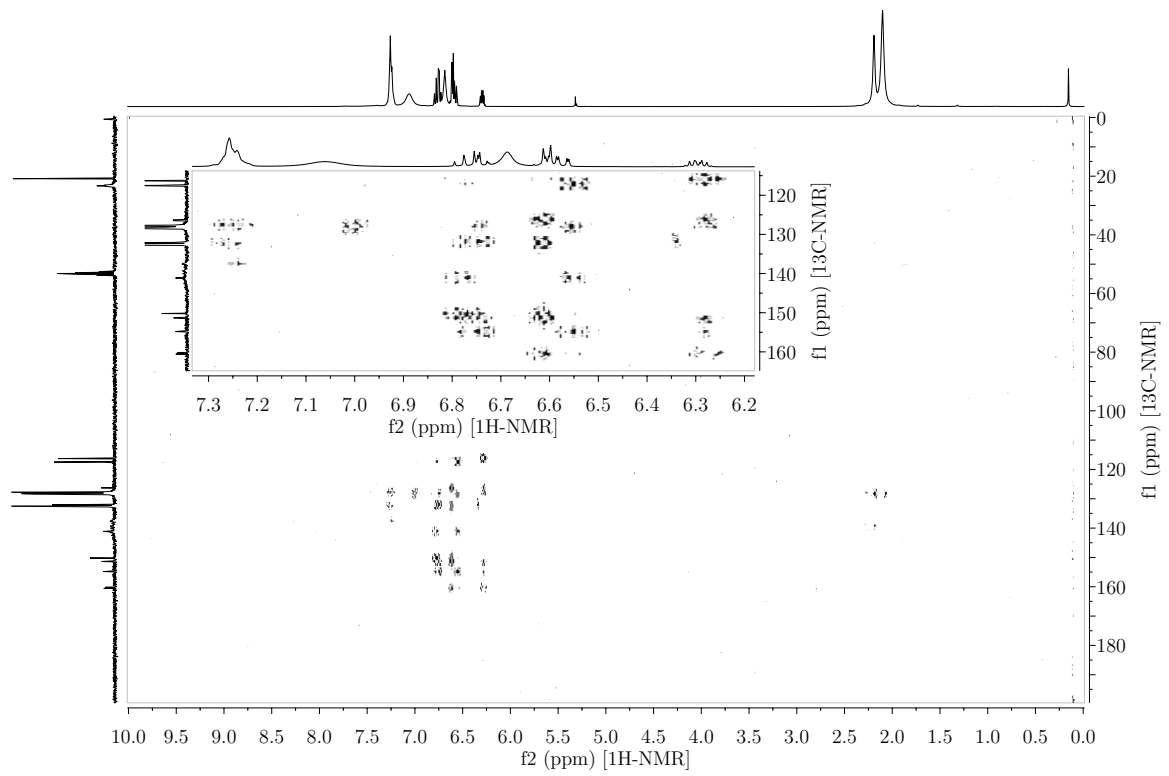


360.32 MHz — CD₂Cl₂ — COSY

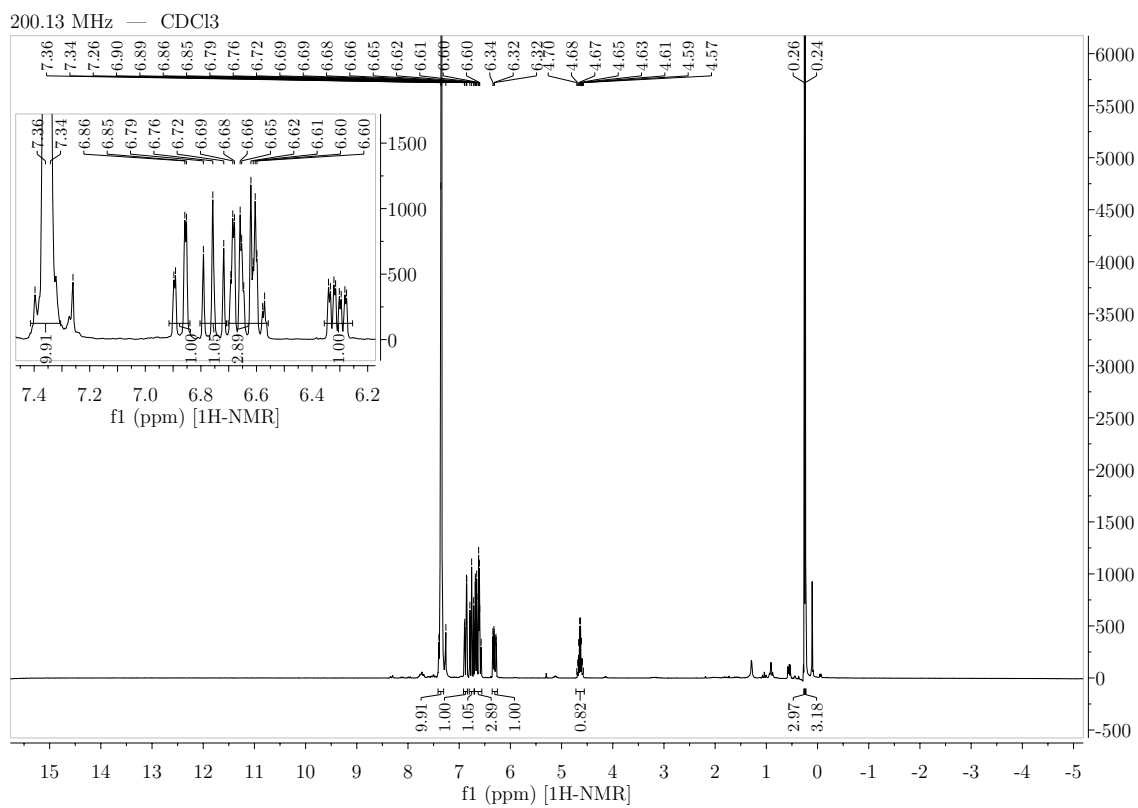
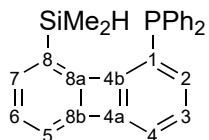


B. NMR-Spektren

360.32 MHz — CD₂Cl₂ — COSY

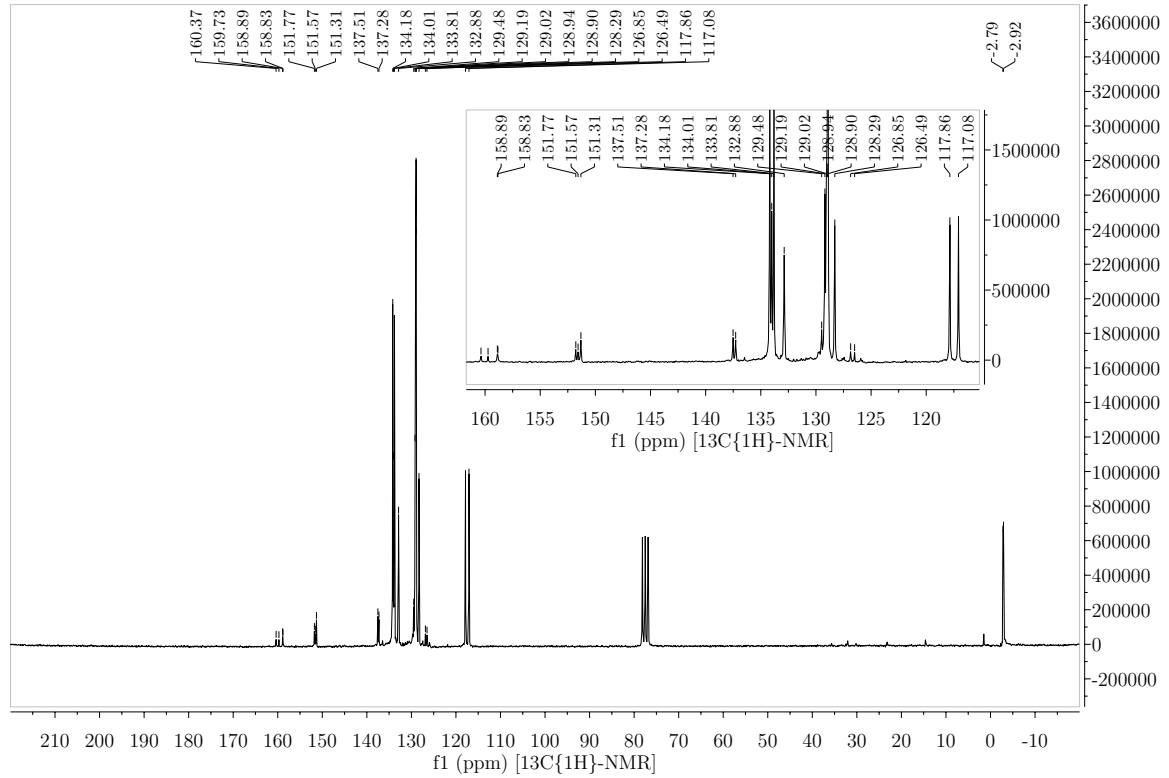


B.3.10. 1-Diphenylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen

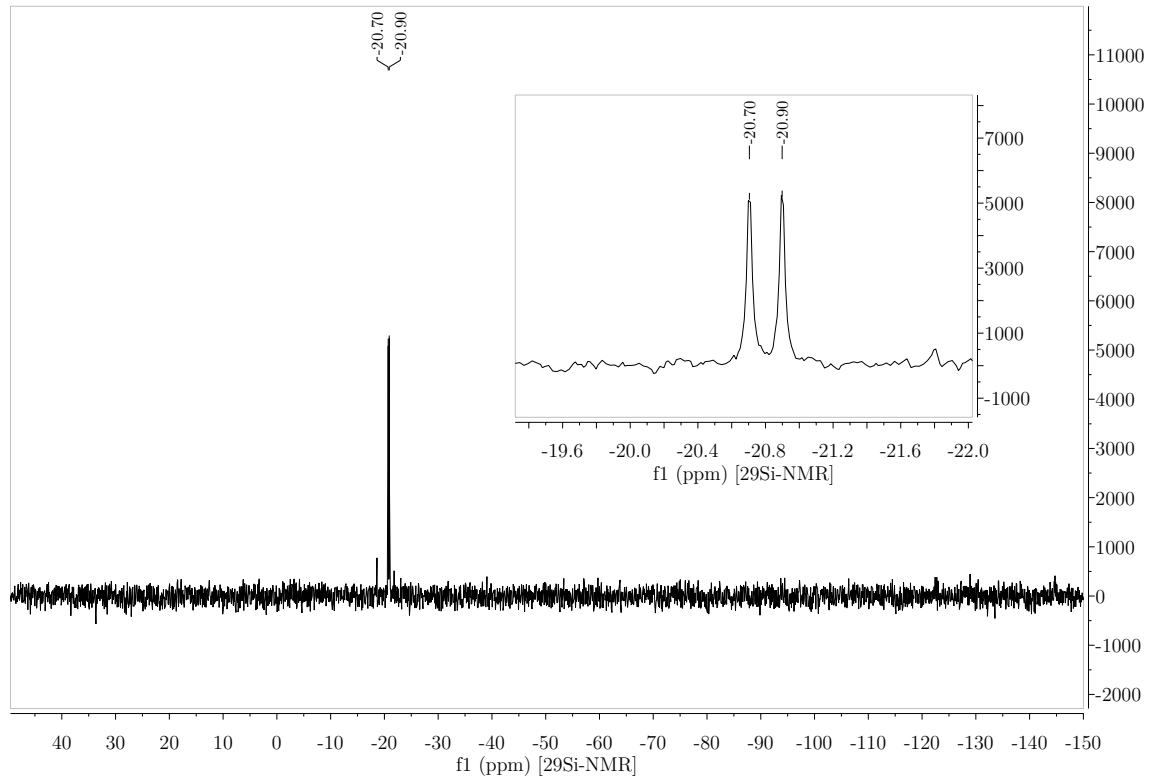


B. NMR-Spektren

50.32 MHz — CDCl₃

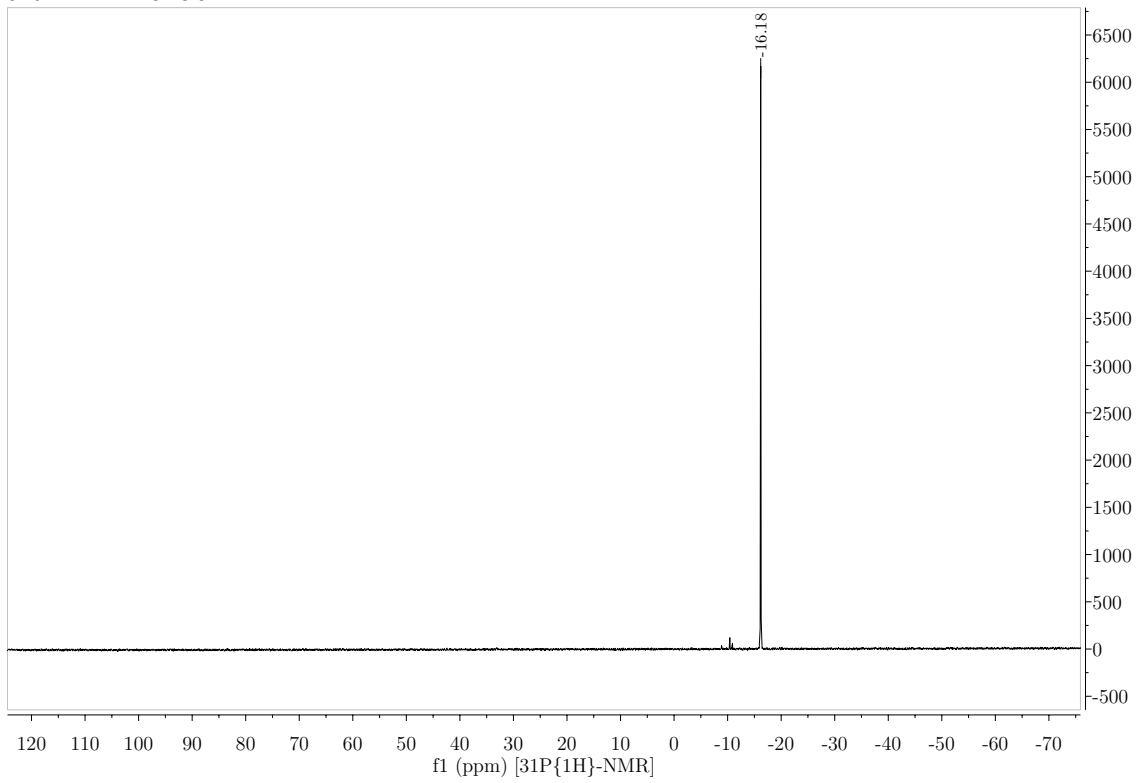


71.59 MHz — CDCl₃

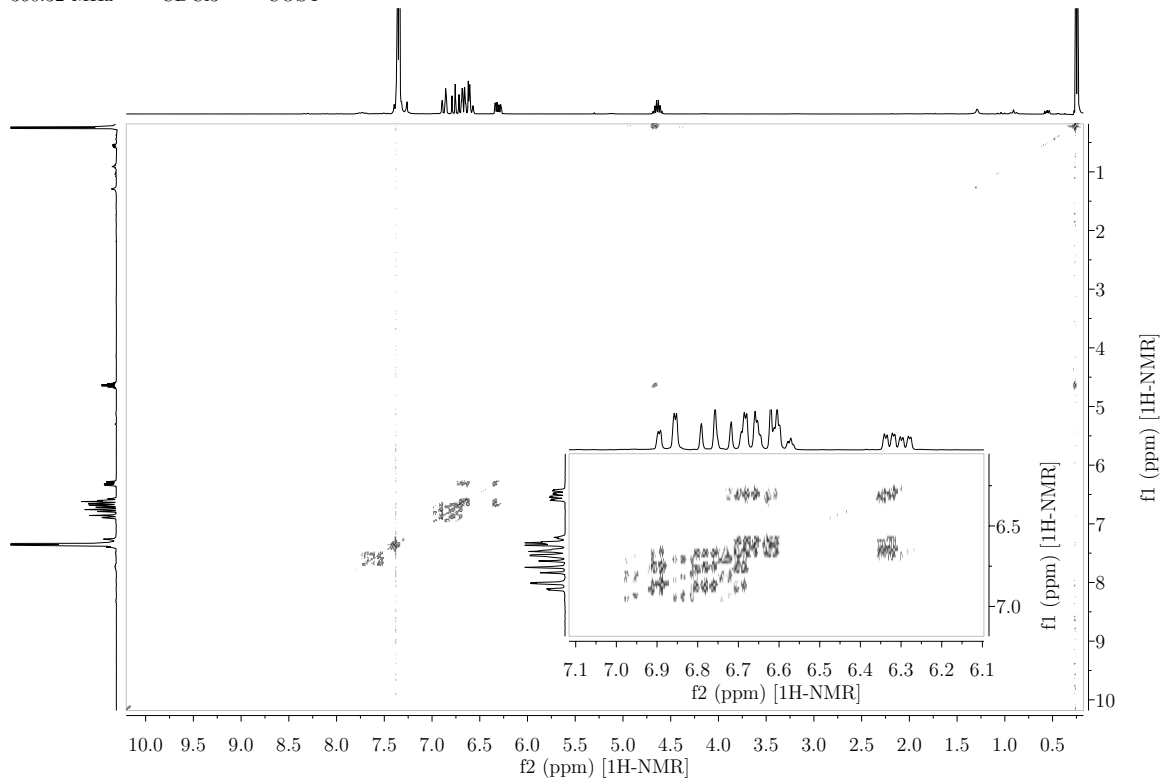


B.3. Biphenylene

81.01 MHz — CDCl₃

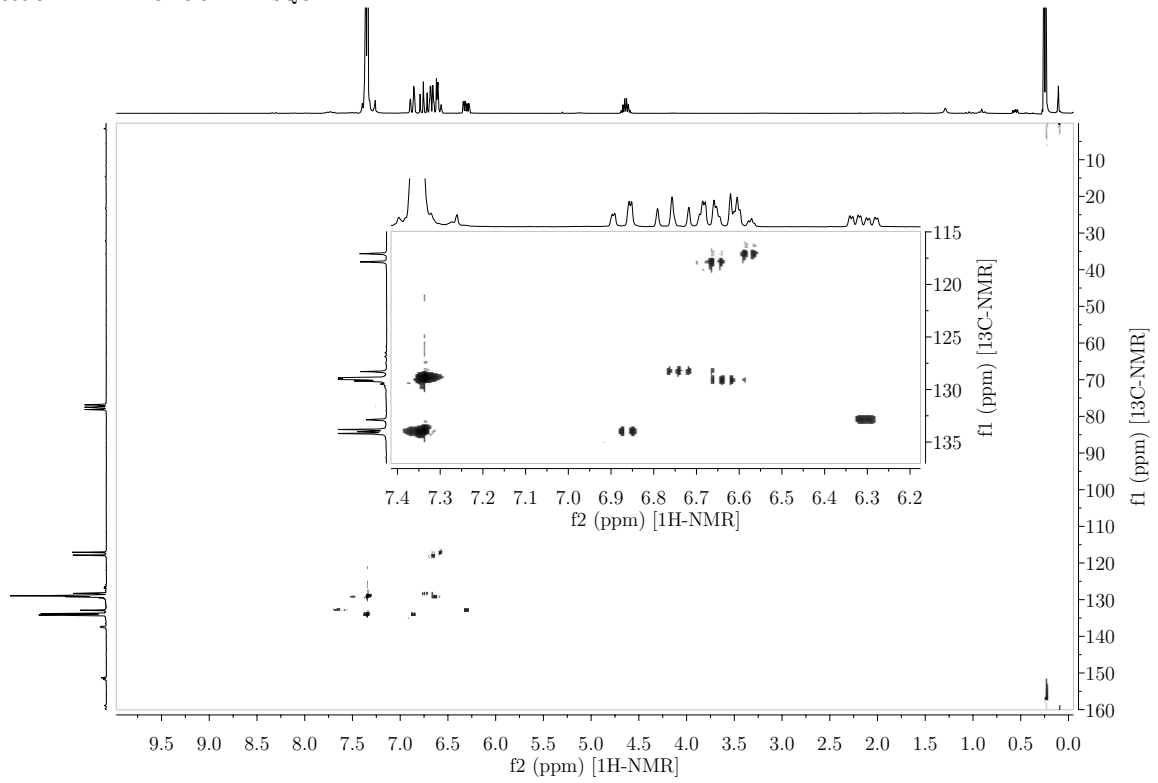


360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

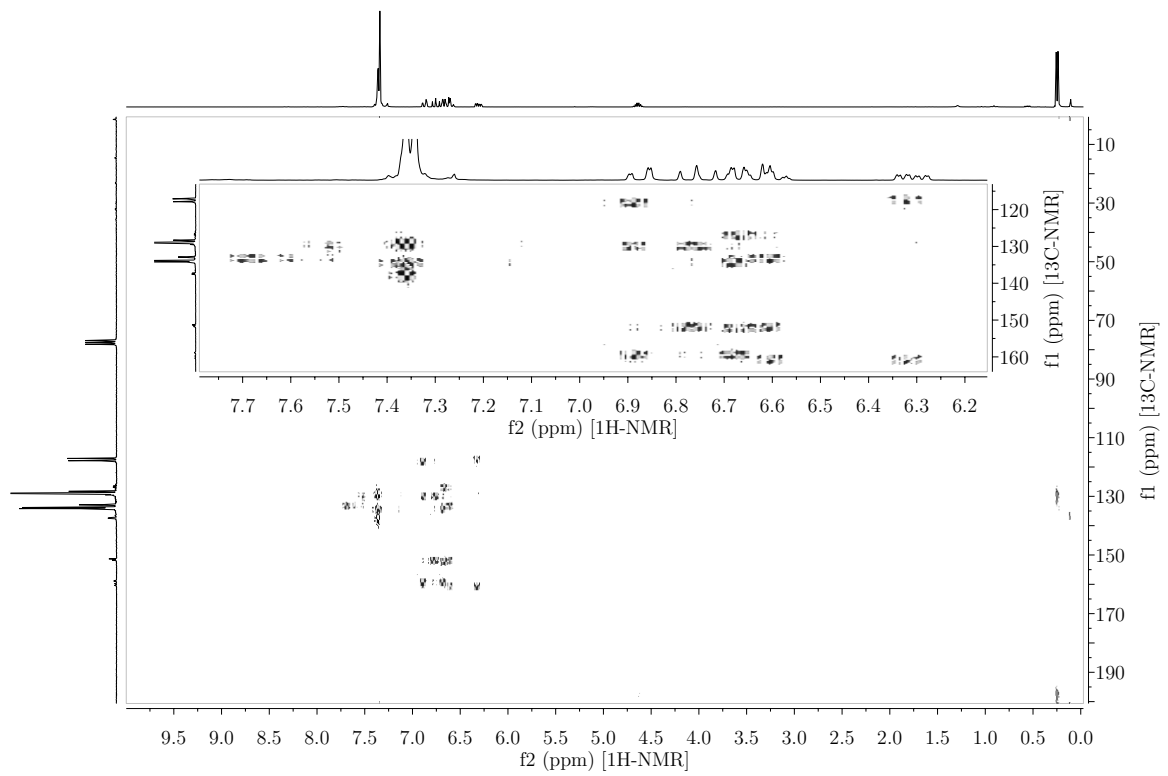


B. NMR-Spektren

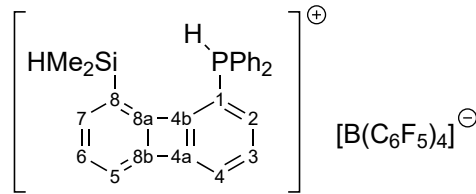
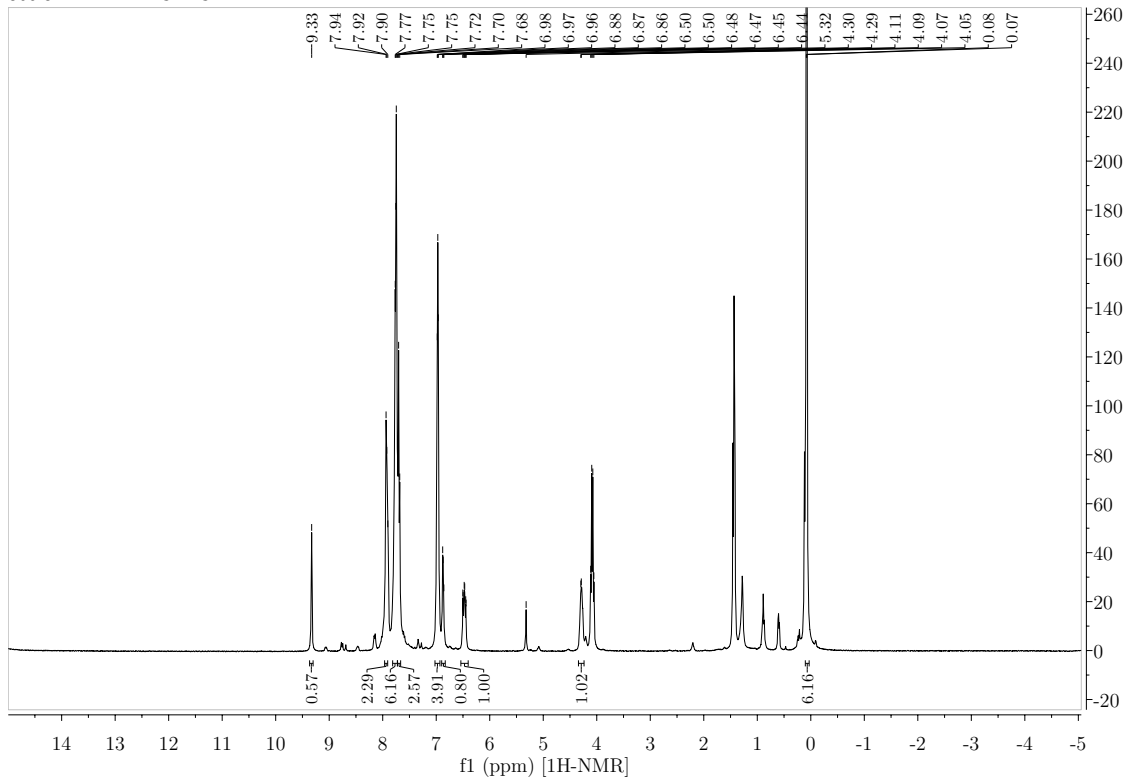
360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

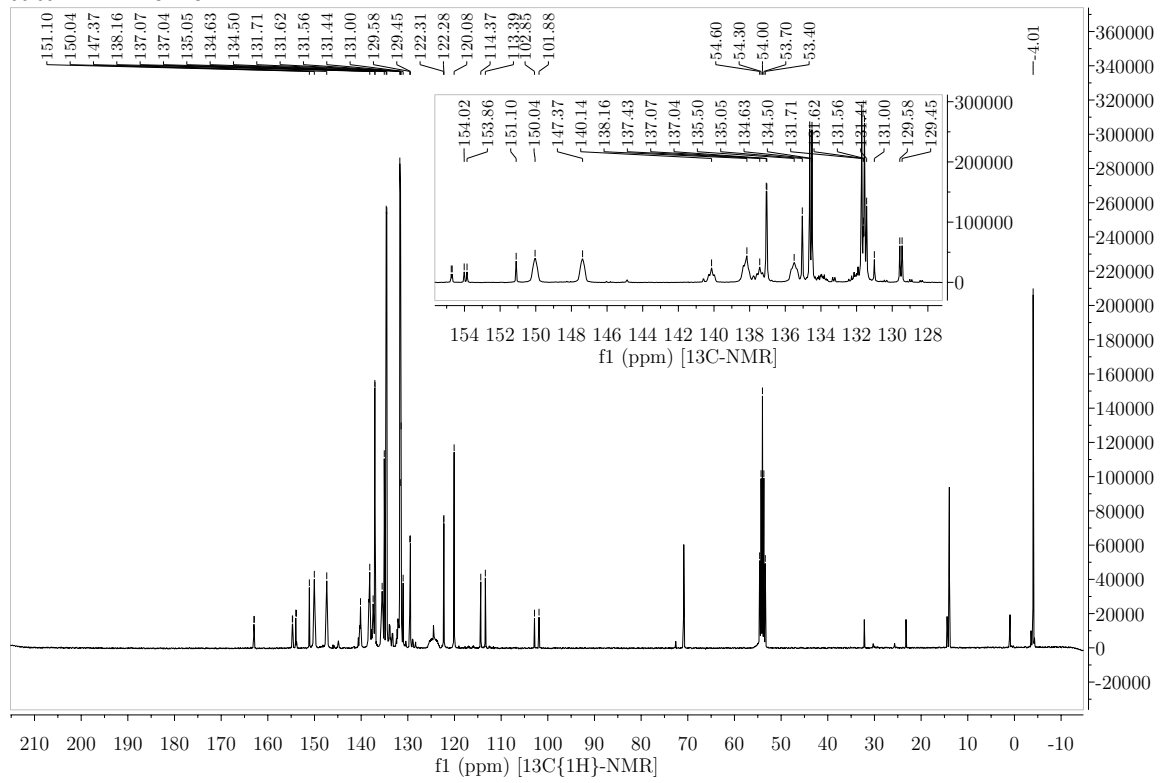


B.3.11. 1-Diphenylphosphonium-8-dimethylsilylbiphenylen-tetrakis-(pentafluorophenyl)borat

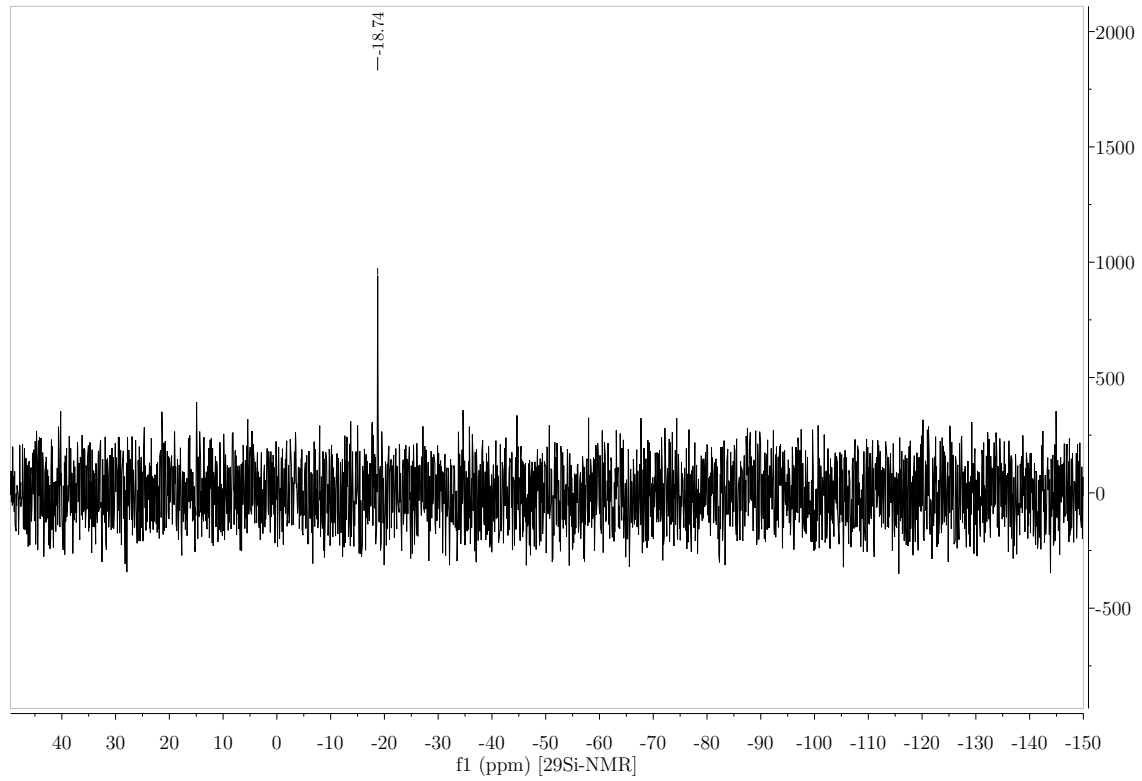
360.32 MHz — CD₂Cl₂

B. NMR-Spektren

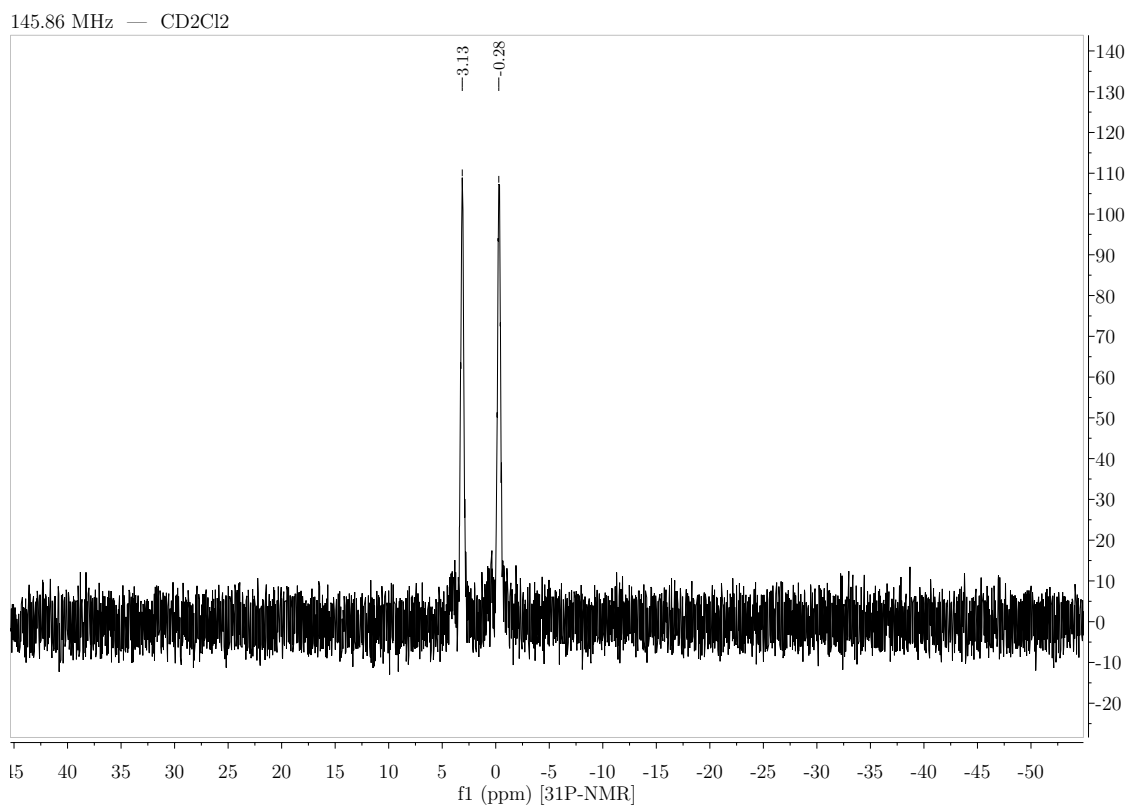
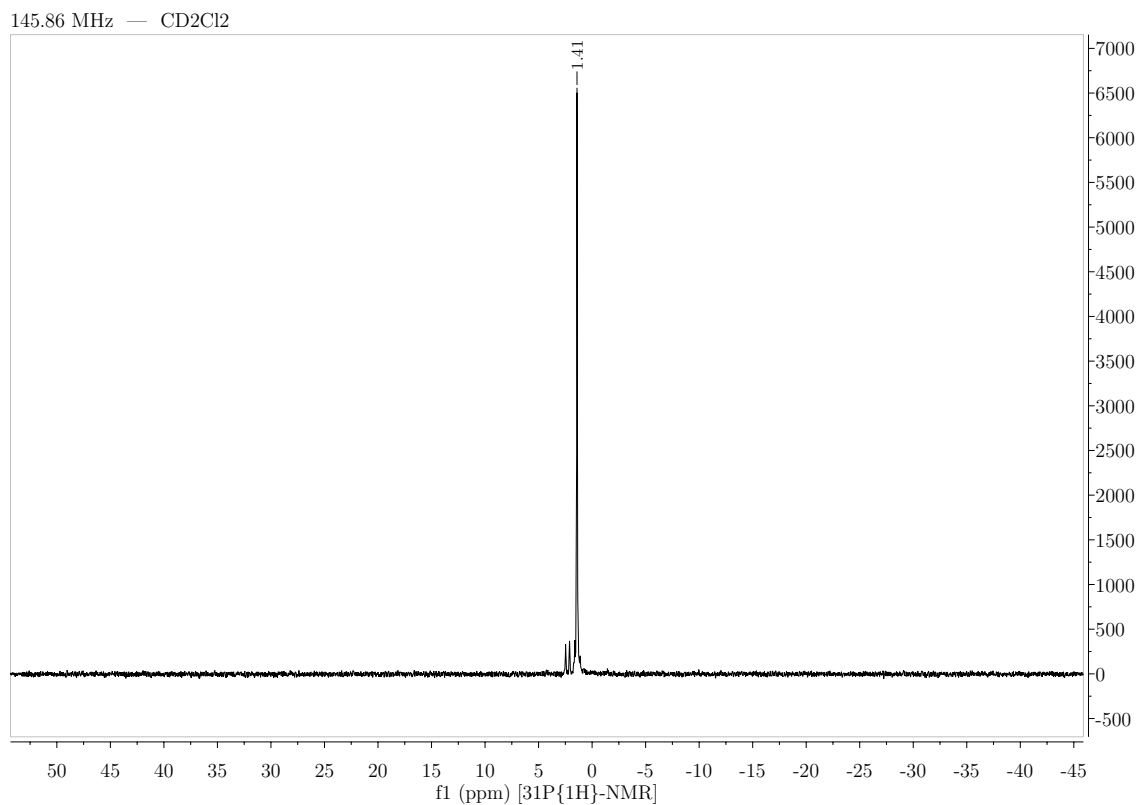
90.60 MHz — CD₂Cl₂



71.59 MHz — CD₂Cl₂

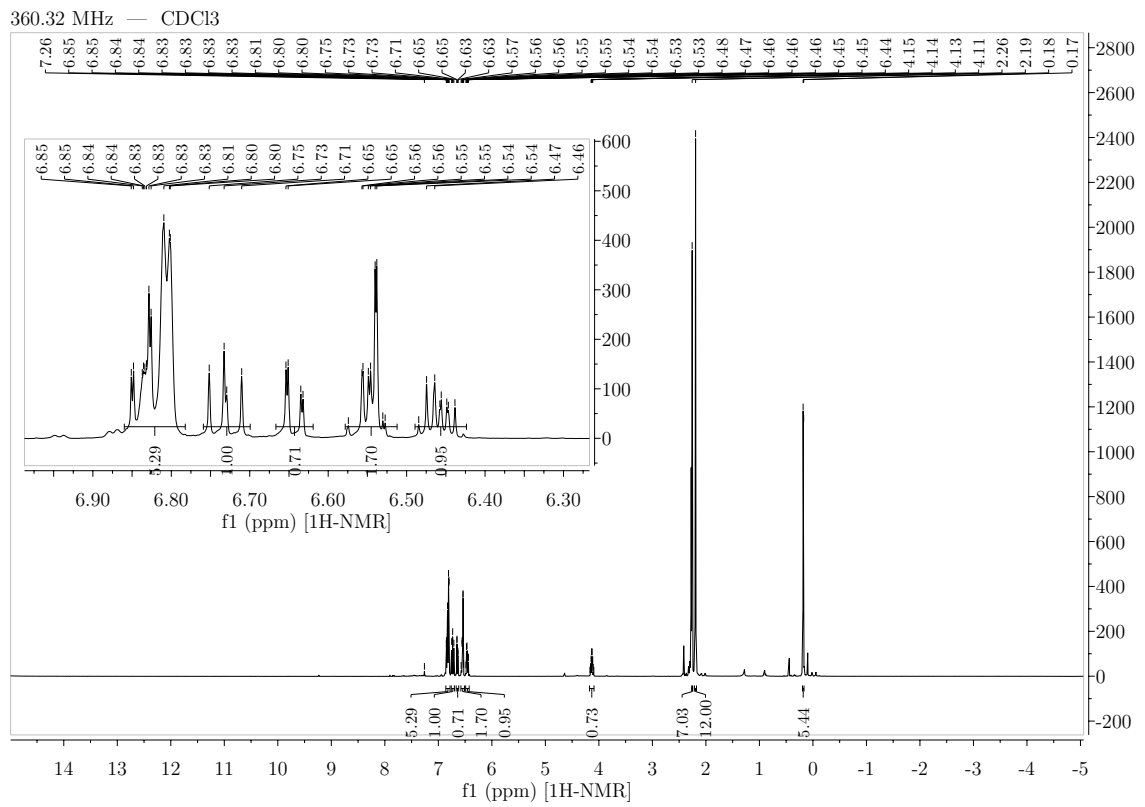
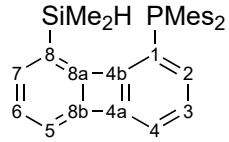


B.3. Biphenylene



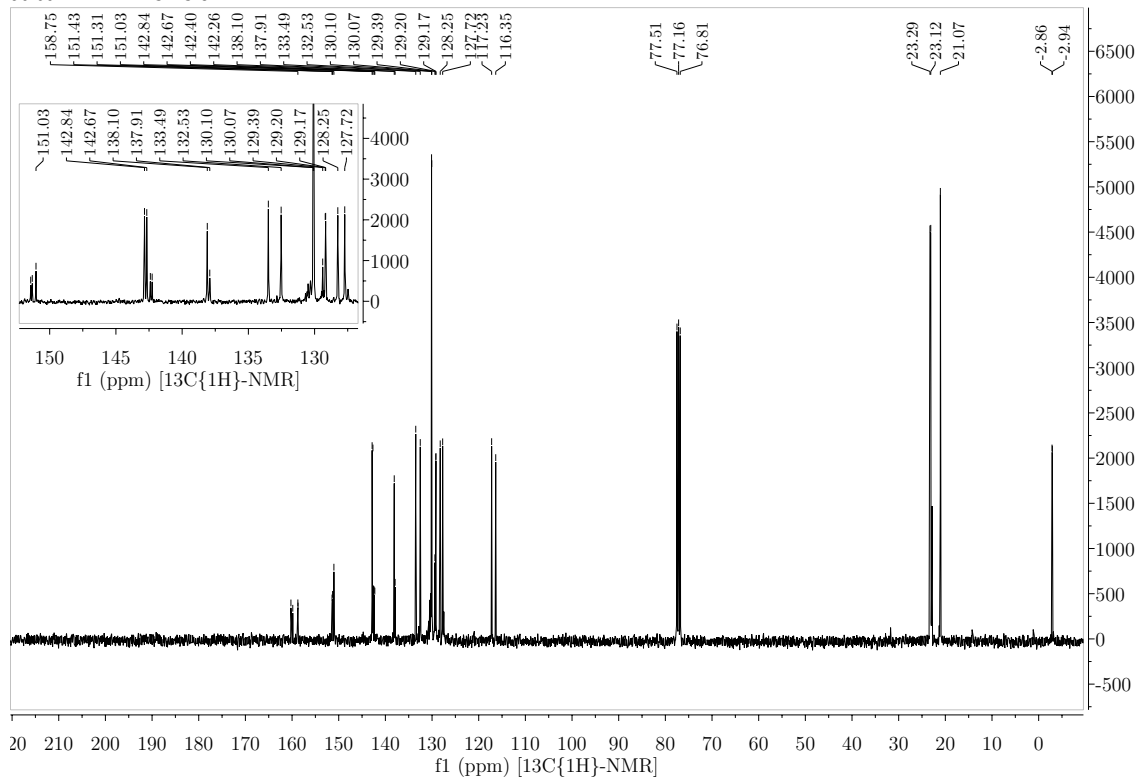
B. NMR-Spektren

B.3.12. 1-Dimesitylphosphin-8-dimethylsilylbiphenylen

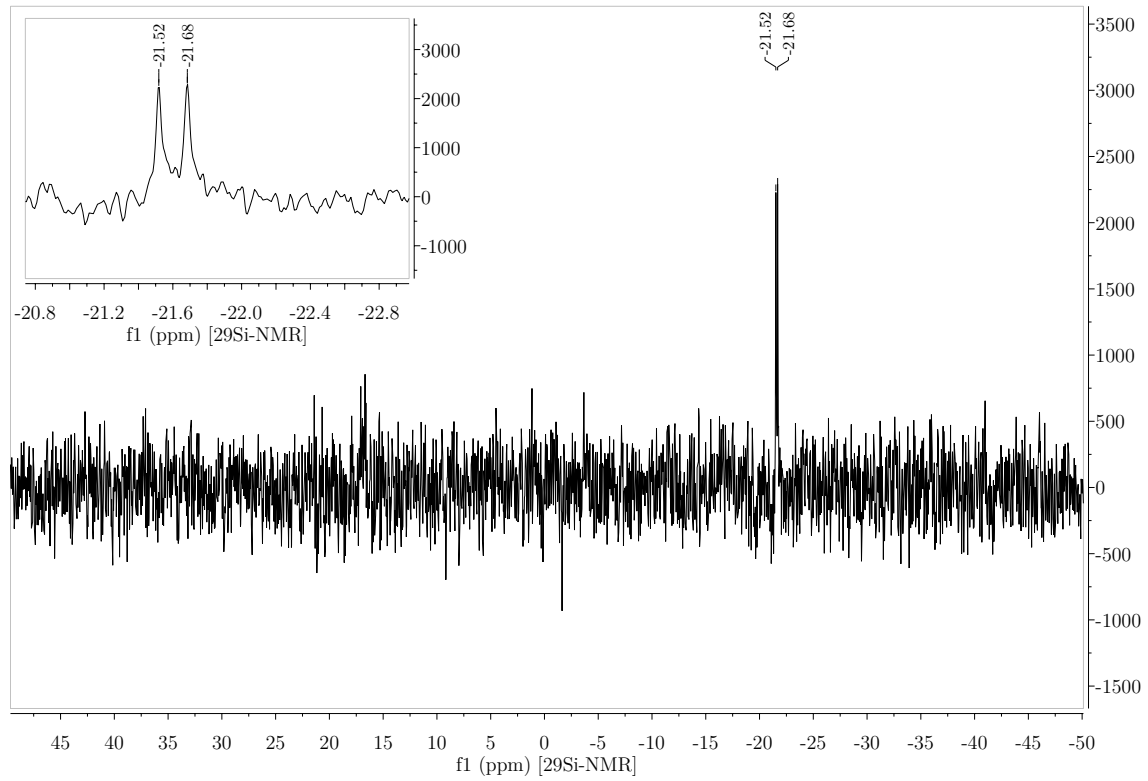


B.3. Biphenylene

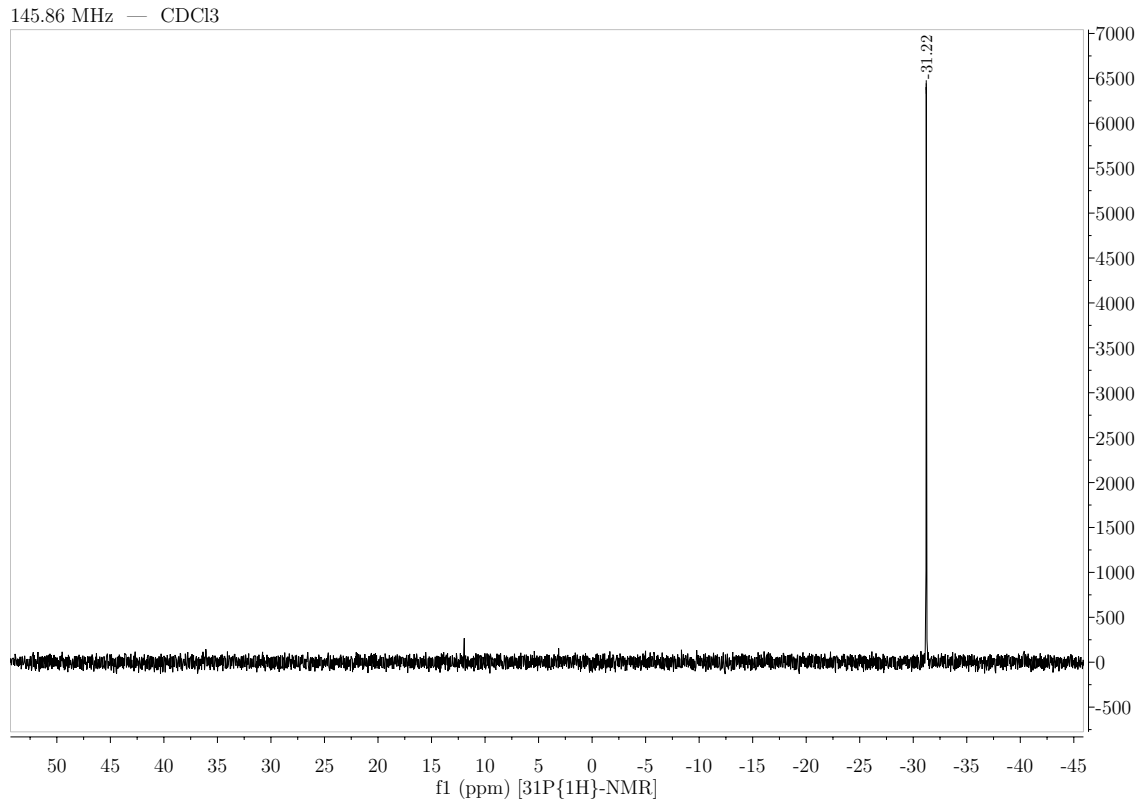
90.60 MHz — CDCl₃



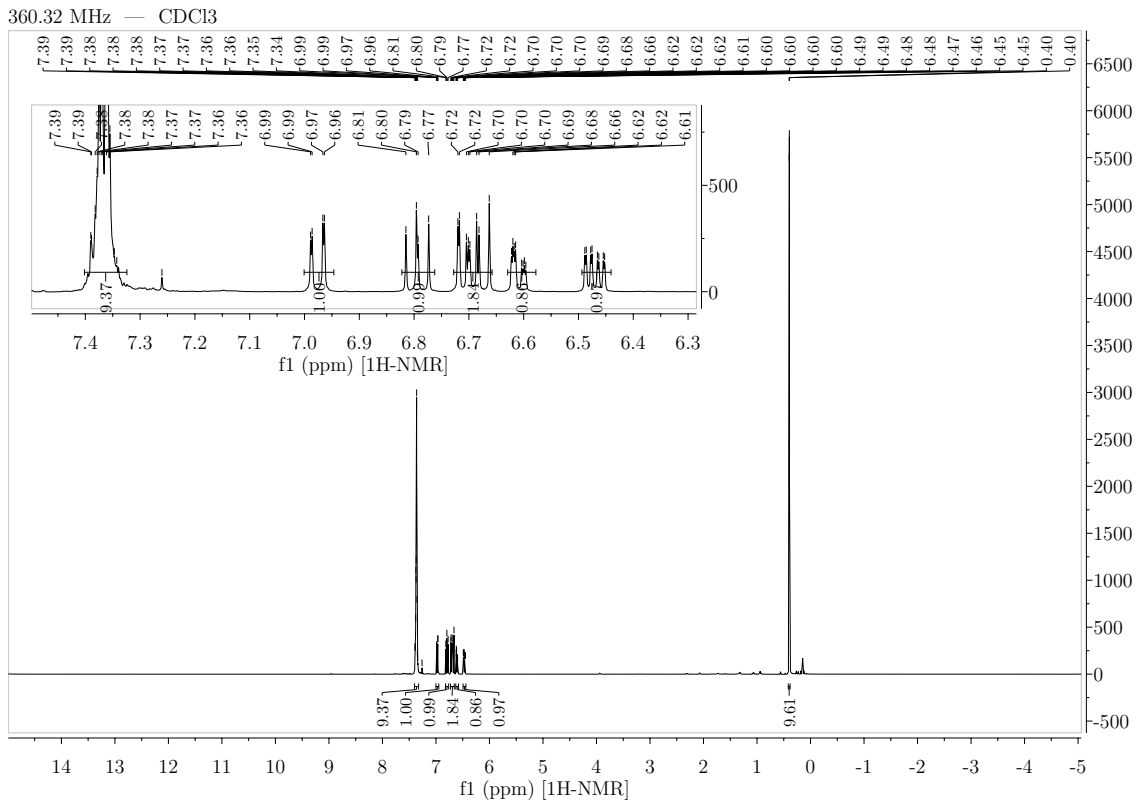
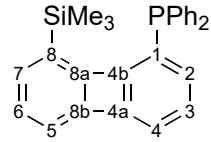
71.59 MHz — CDCl₃



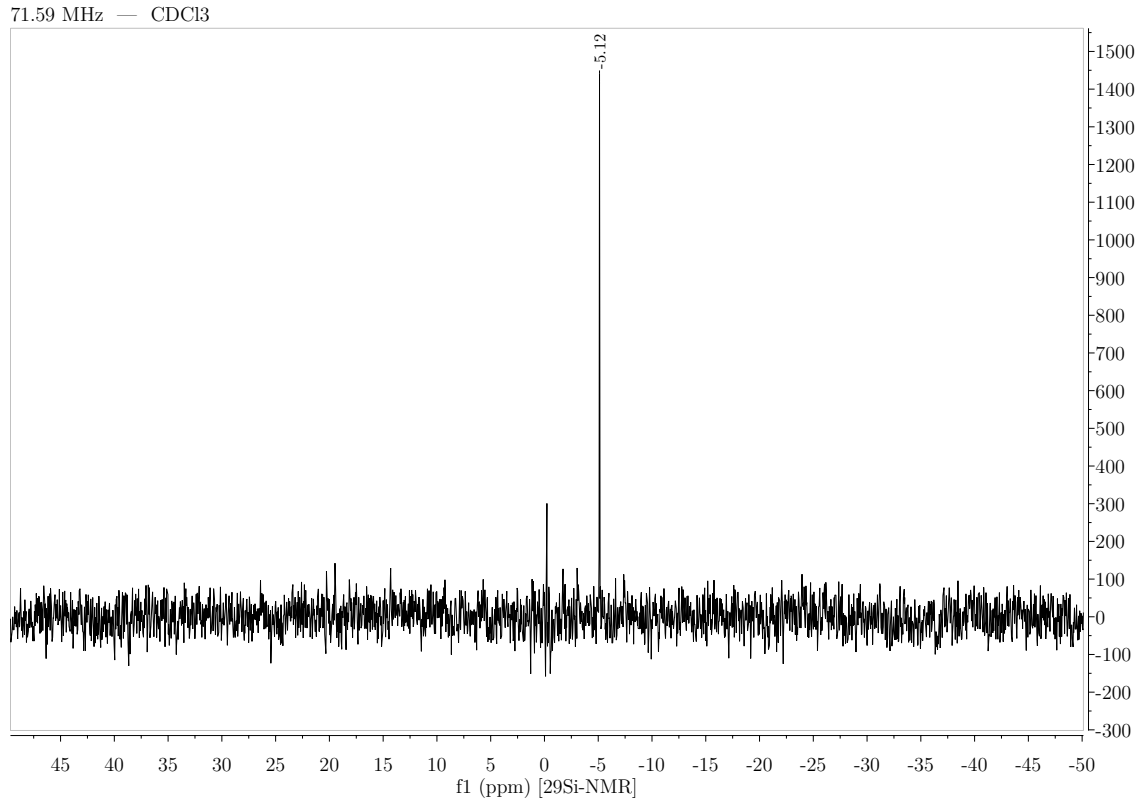
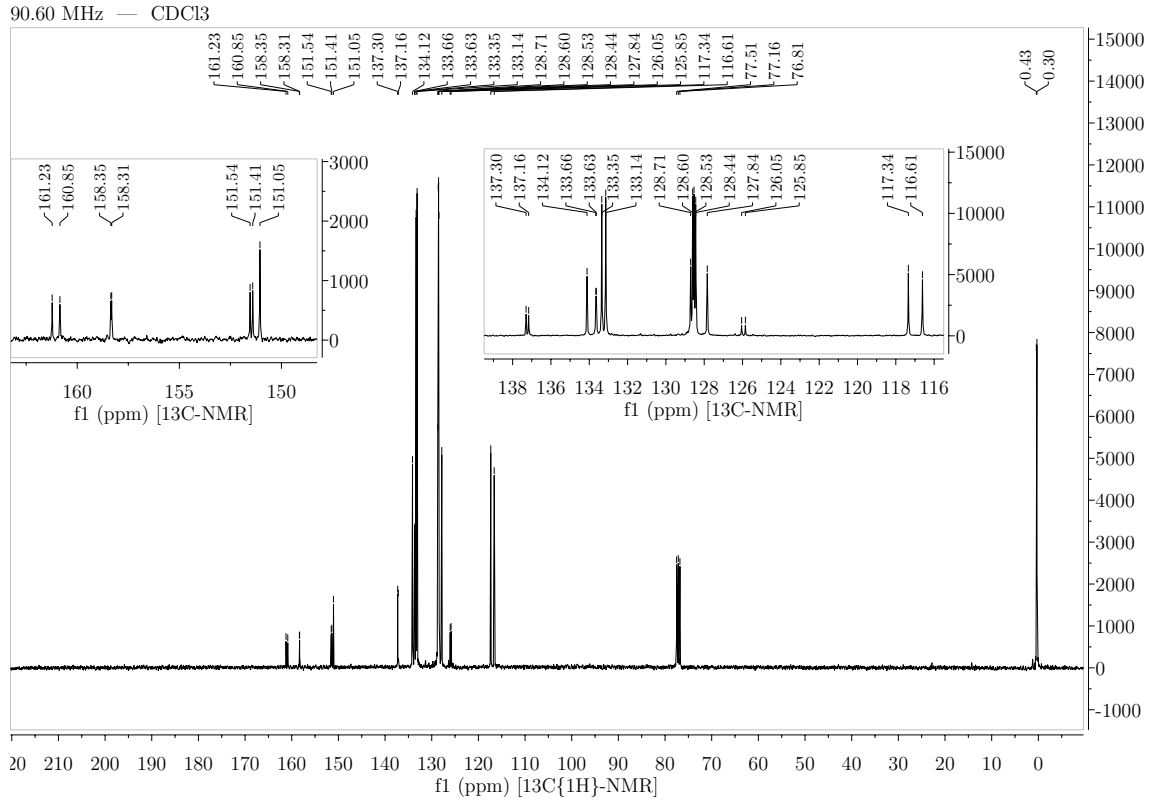
B. NMR-Spektren



B.3.13. 1-Diphenylphosphin-8-trimethylsilylbiphenylen

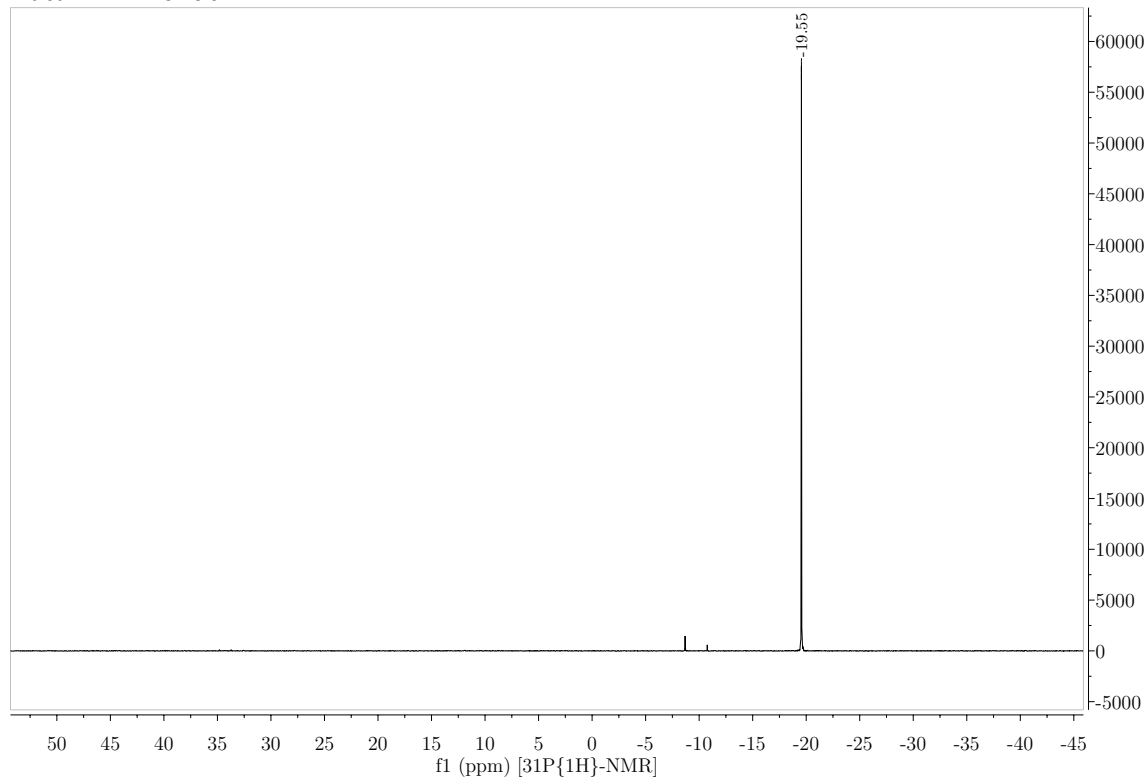


B. NMR-Spektren

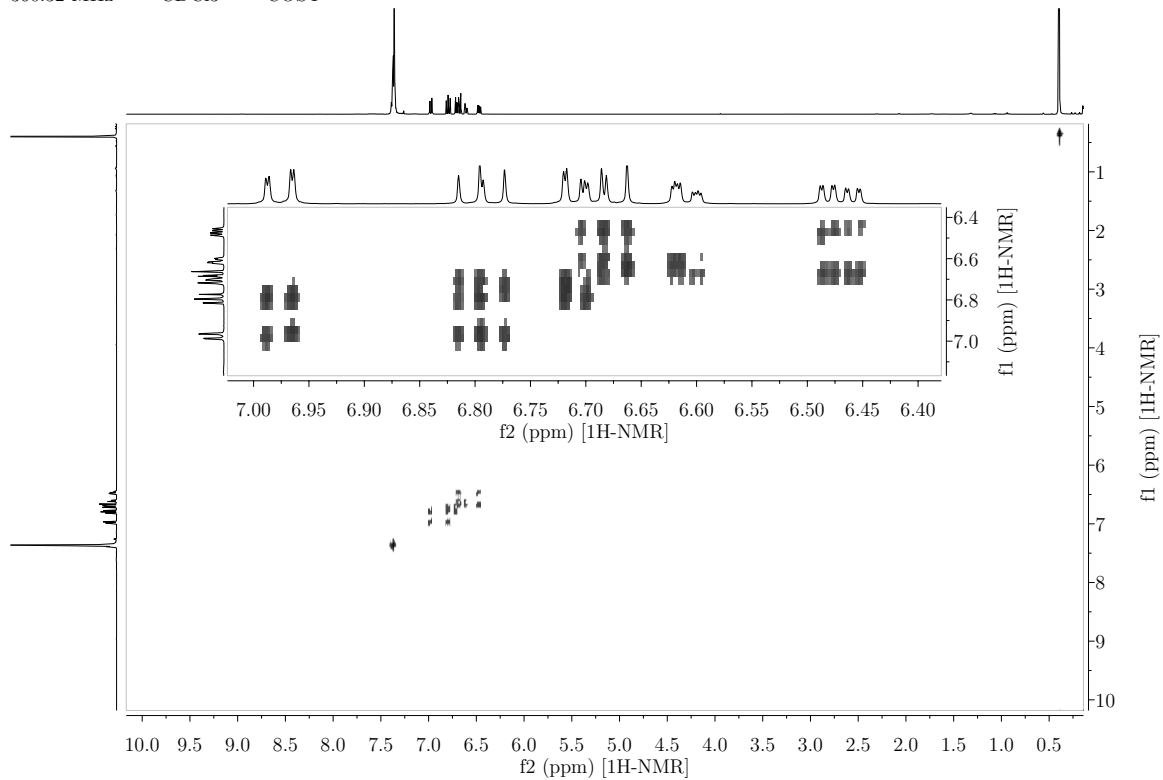


B.3. Biphenylene

145.86 MHz — CDCl₃

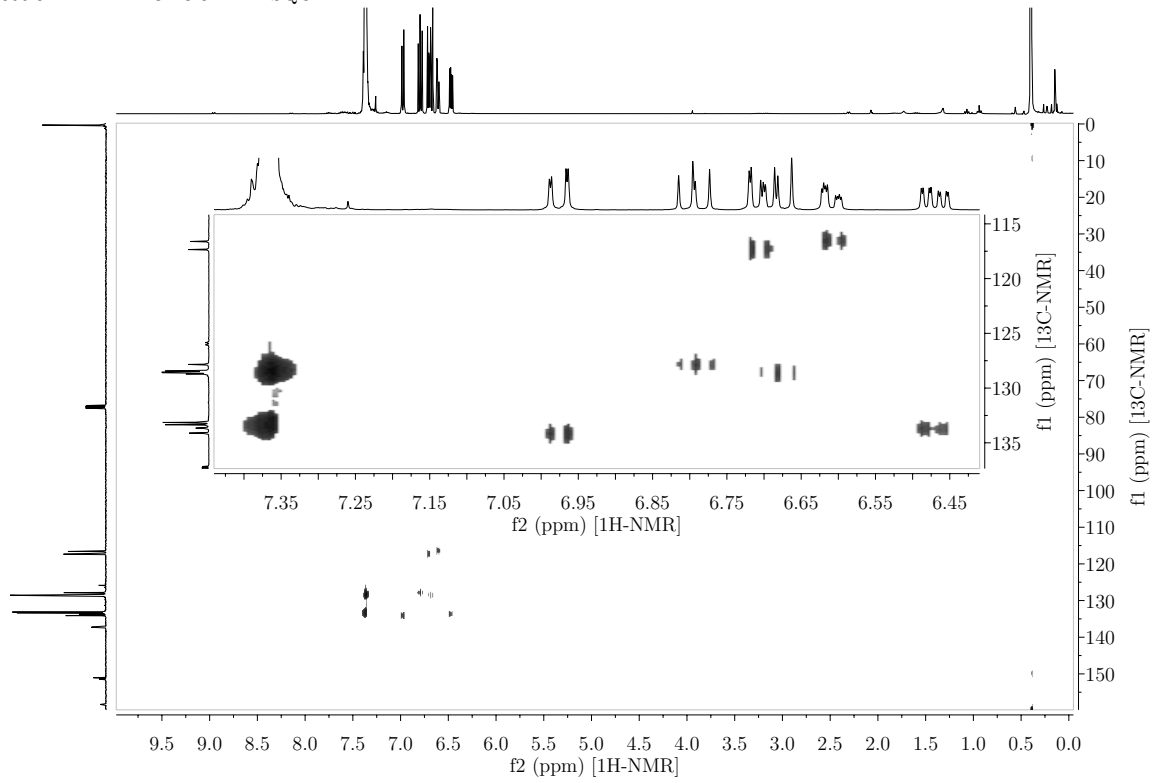


360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

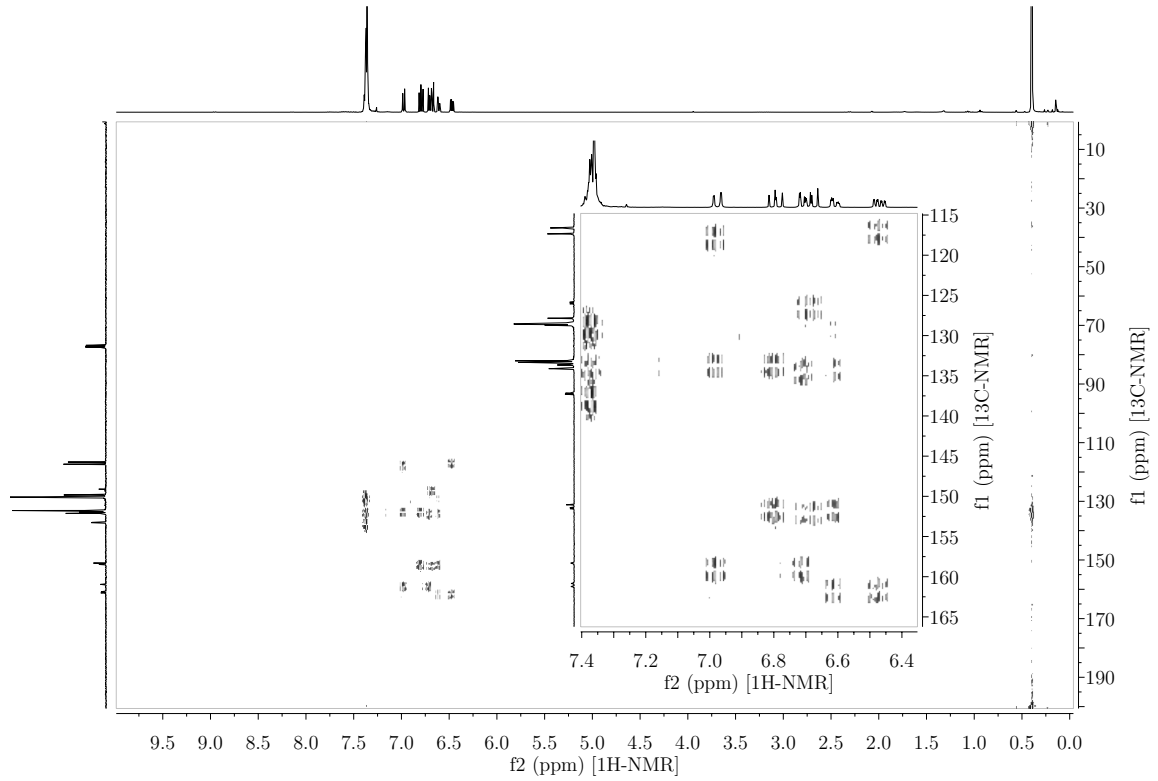


B. NMR-Spektren

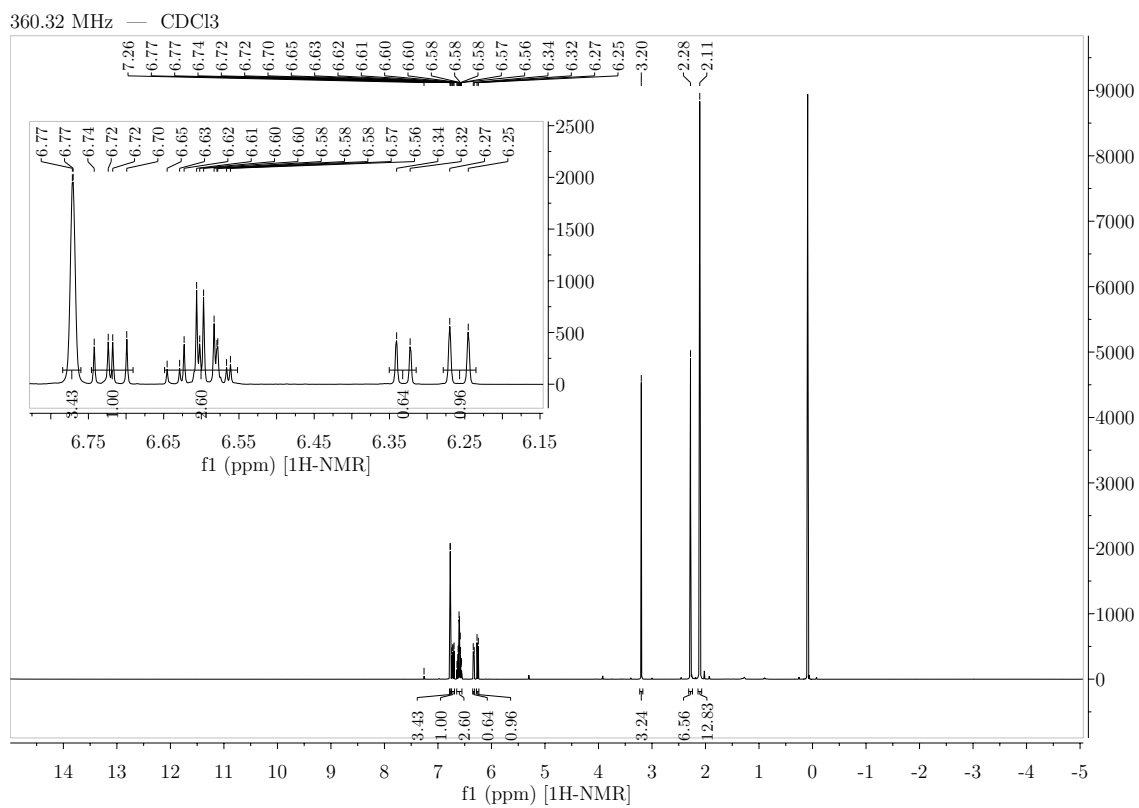
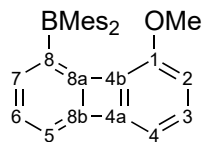
360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



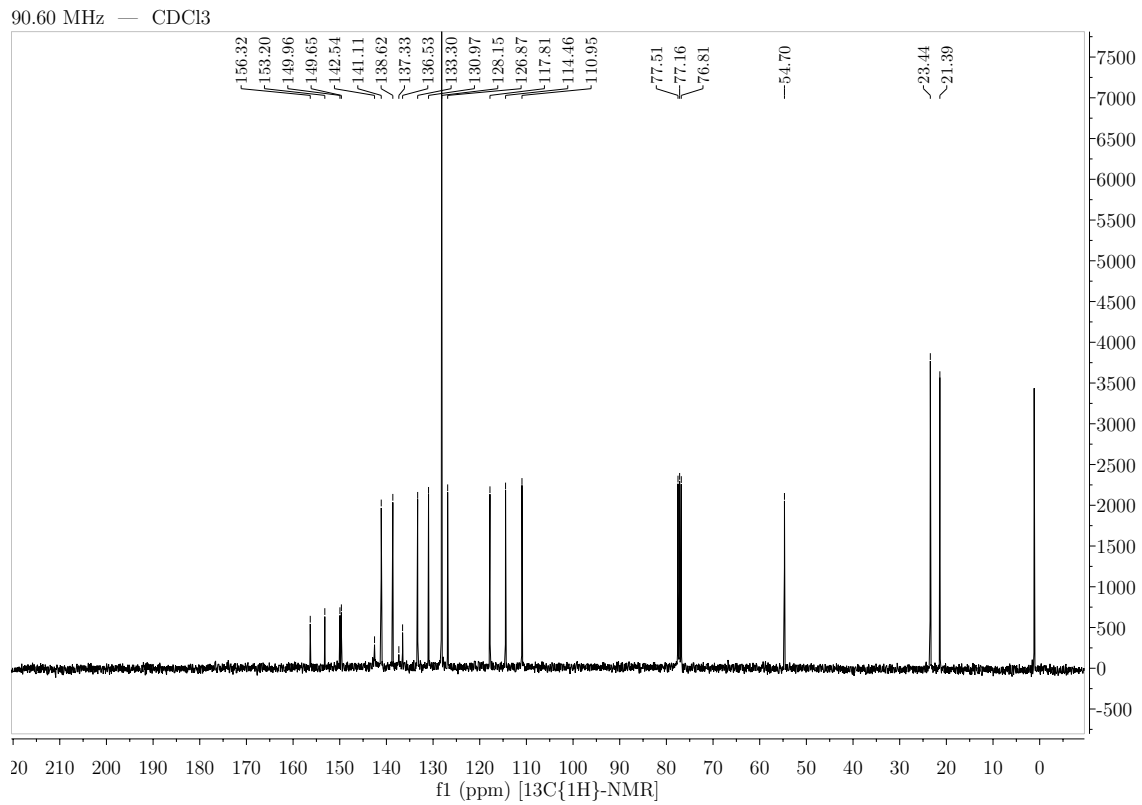
360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC



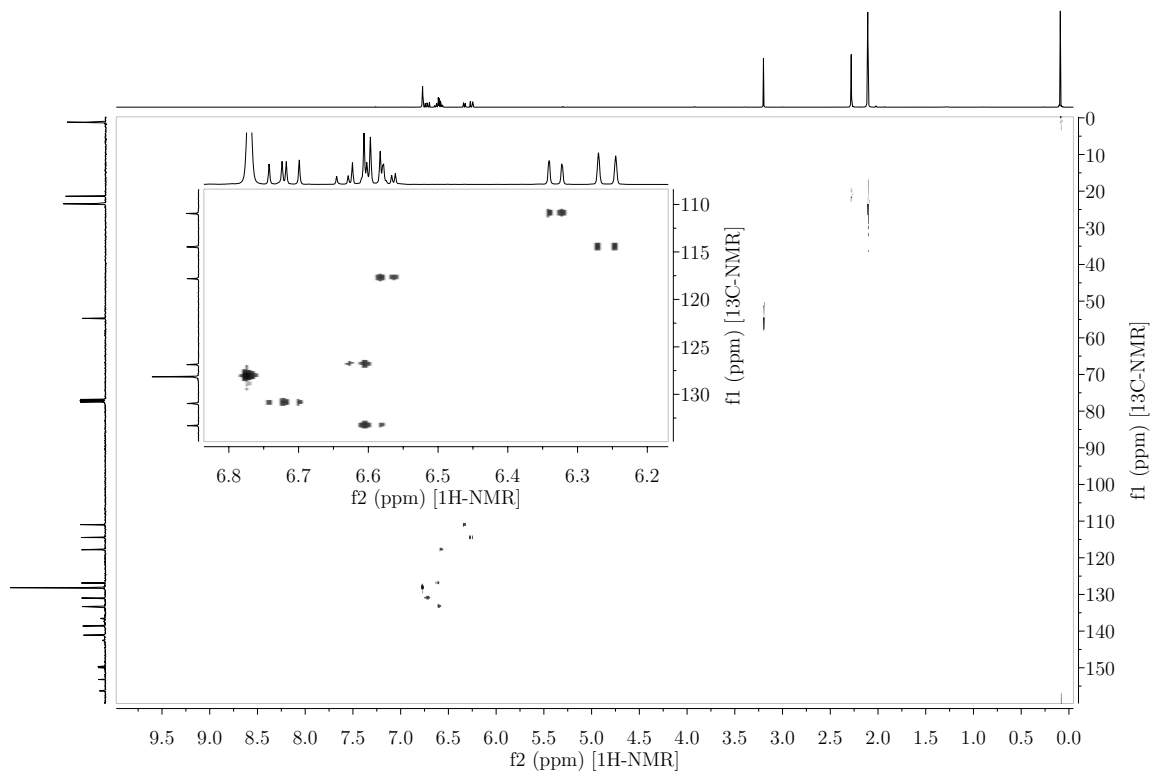
B.3.14. 1-Methoxy-8-dimesitylborylbiphenylen



B. NMR-Spektren

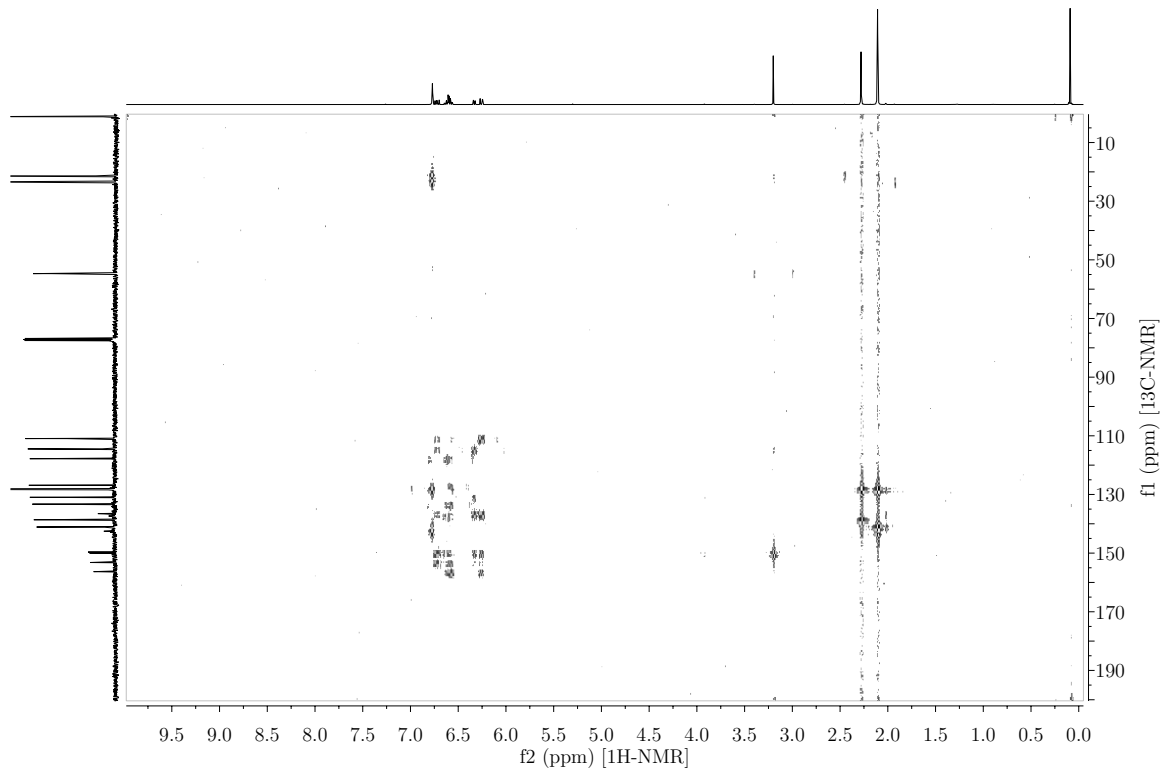


360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



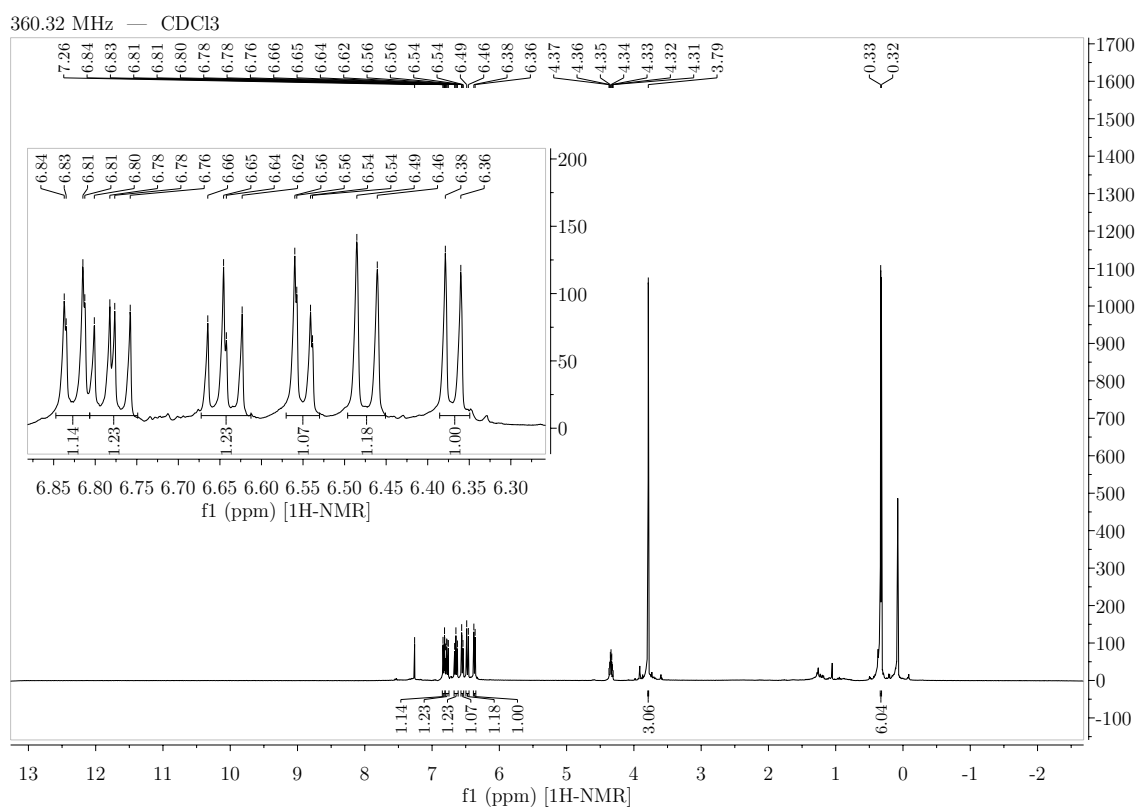
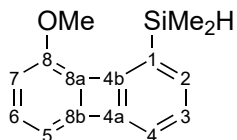
B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

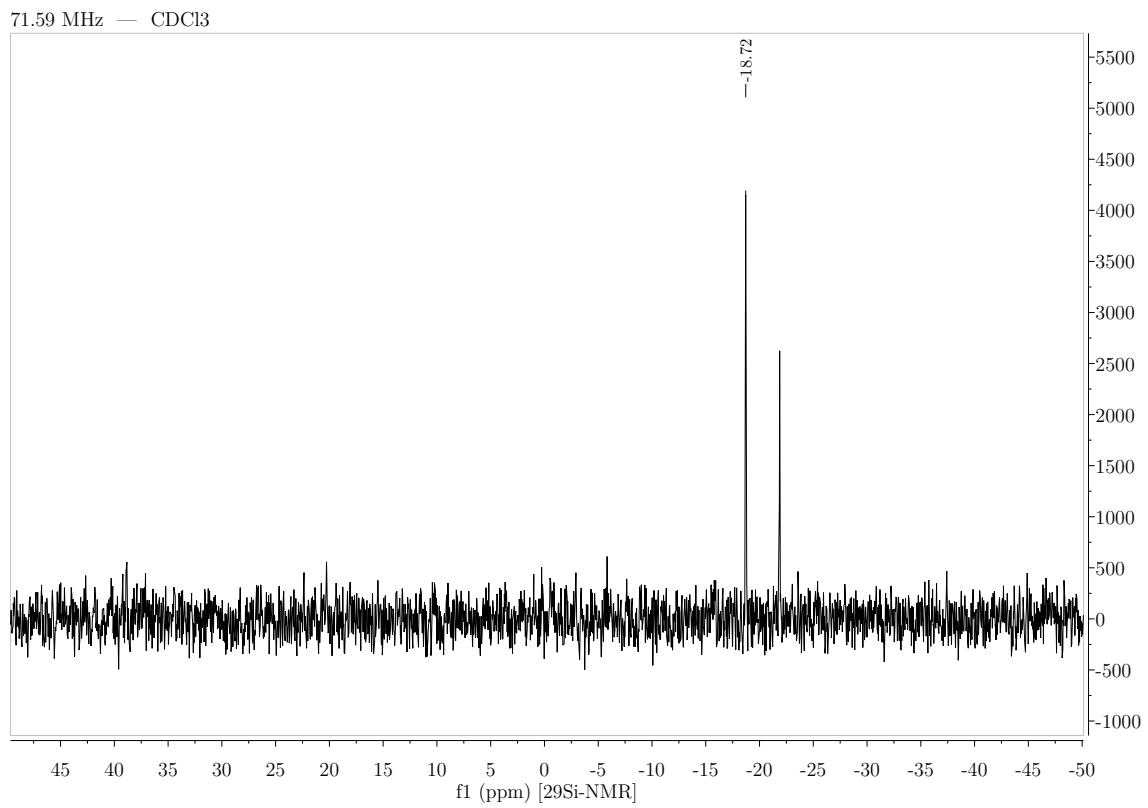
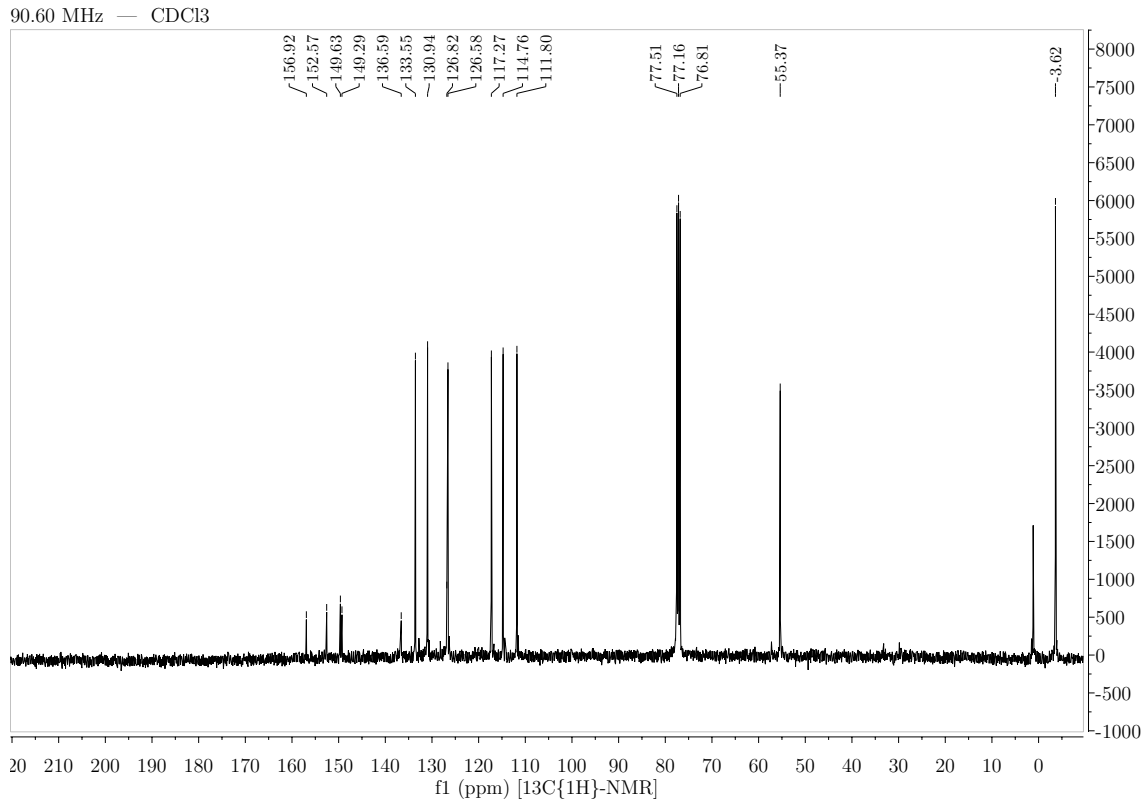


B. NMR-Spektren

B.3.15. 1-Dimethylsilyl-8-methoxybiphenylen

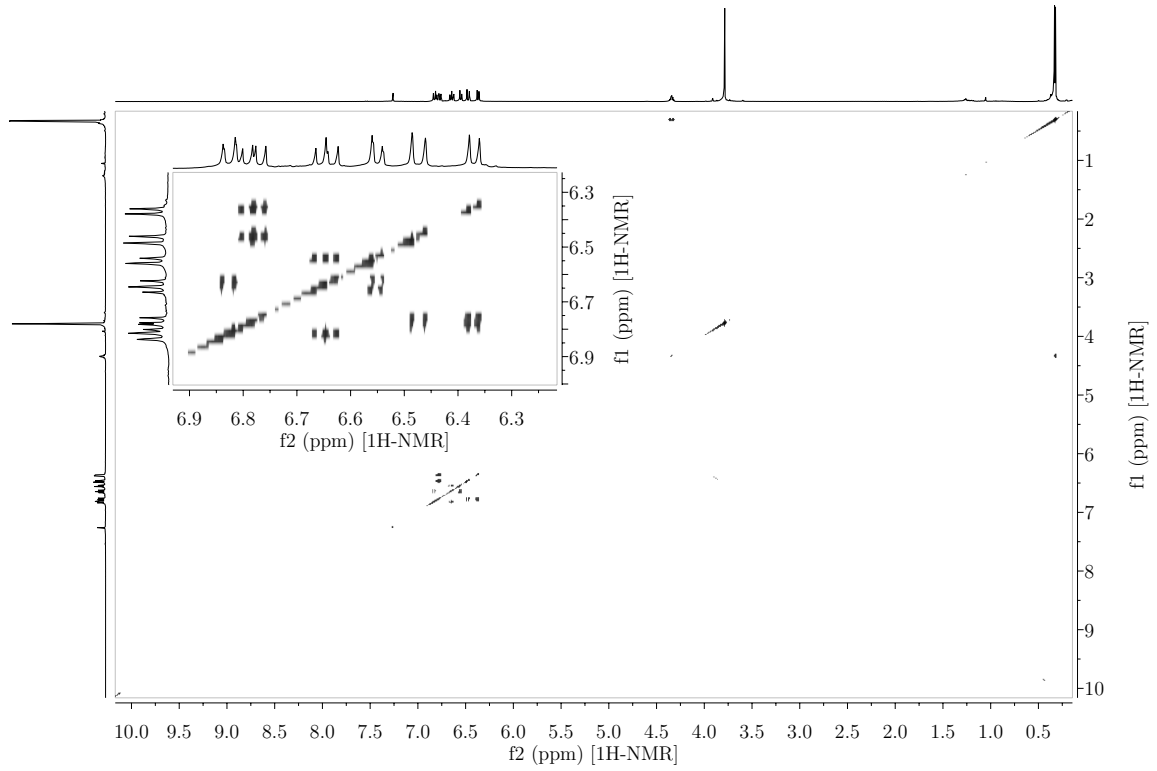


B.3. Biphenylene

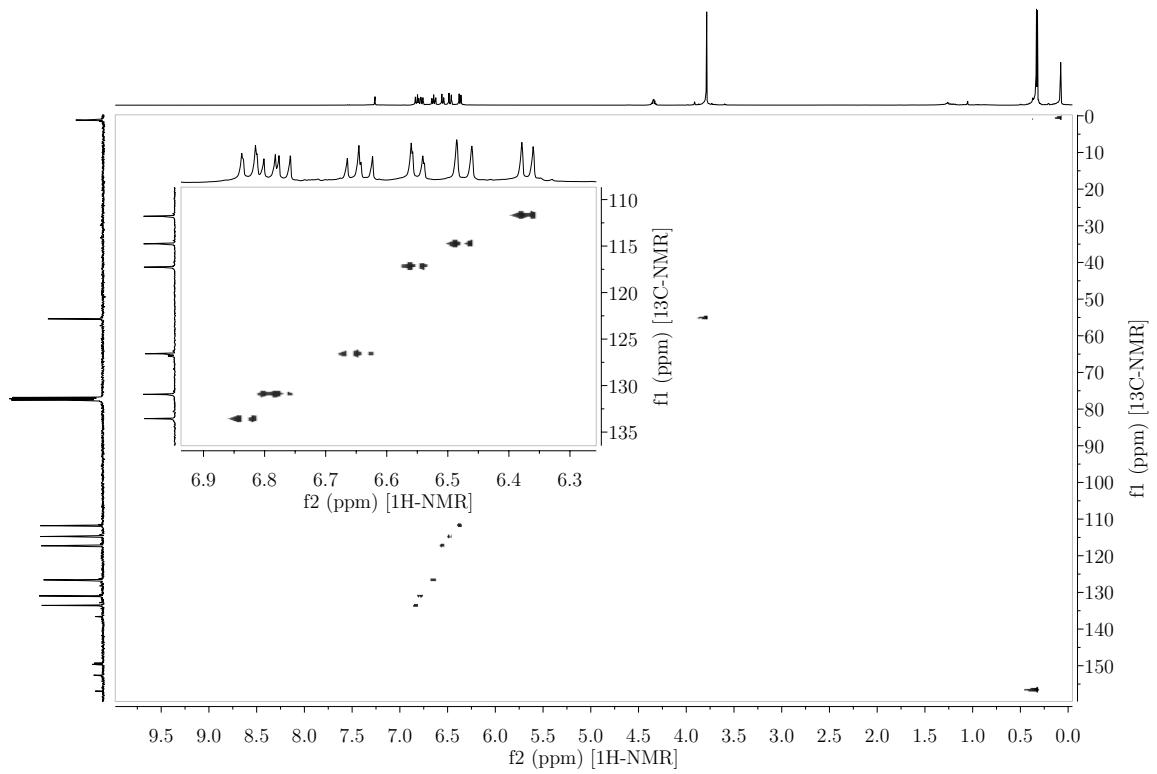


B. NMR-Spektren

360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

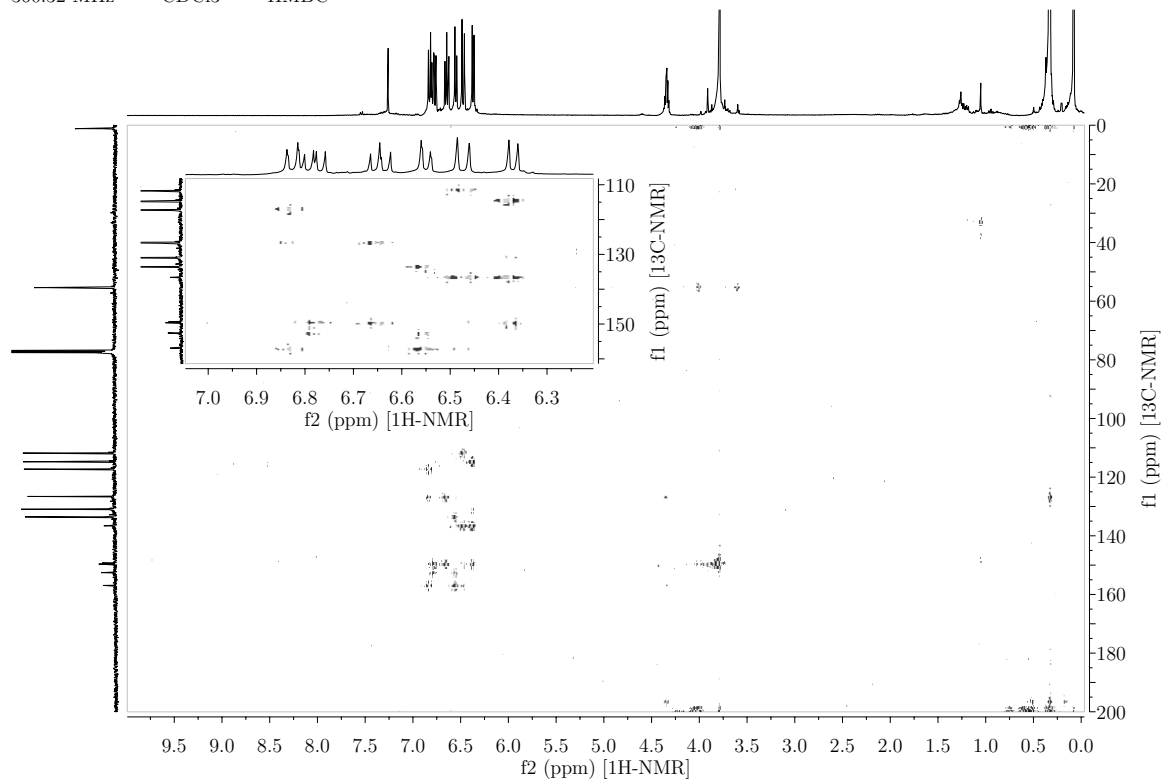


360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



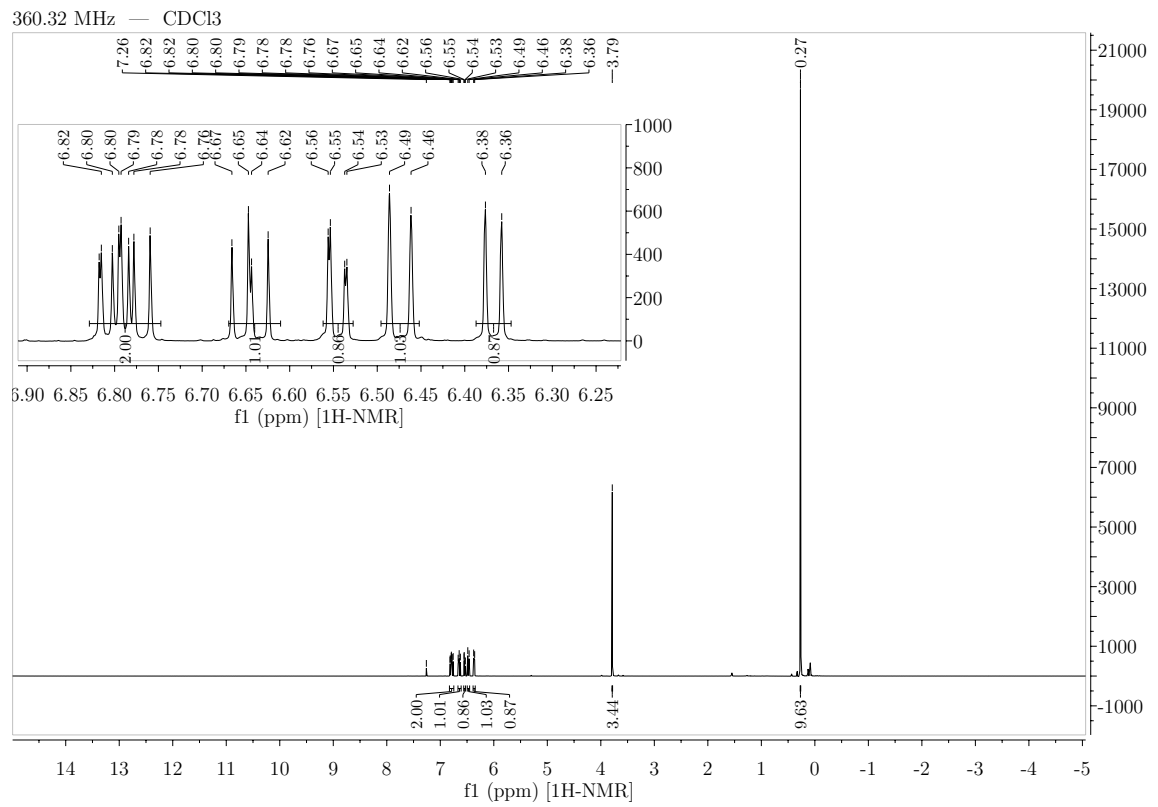
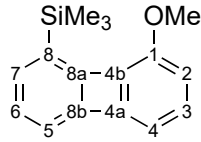
B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

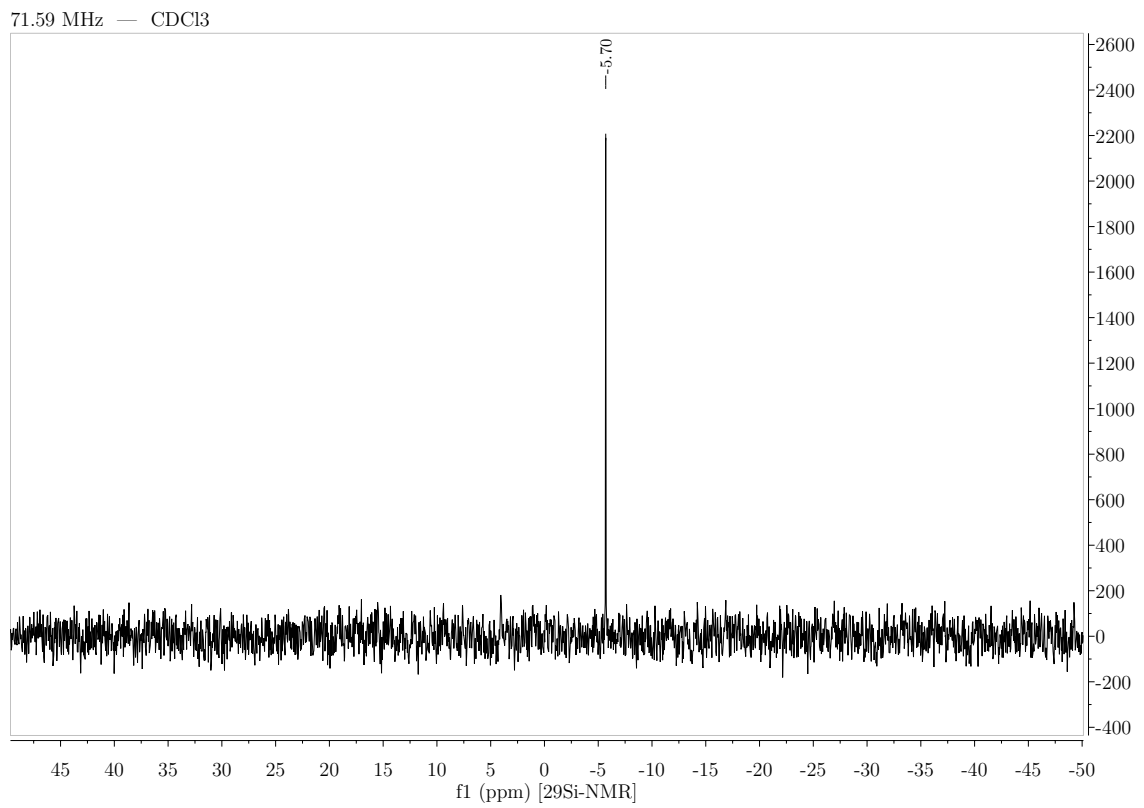
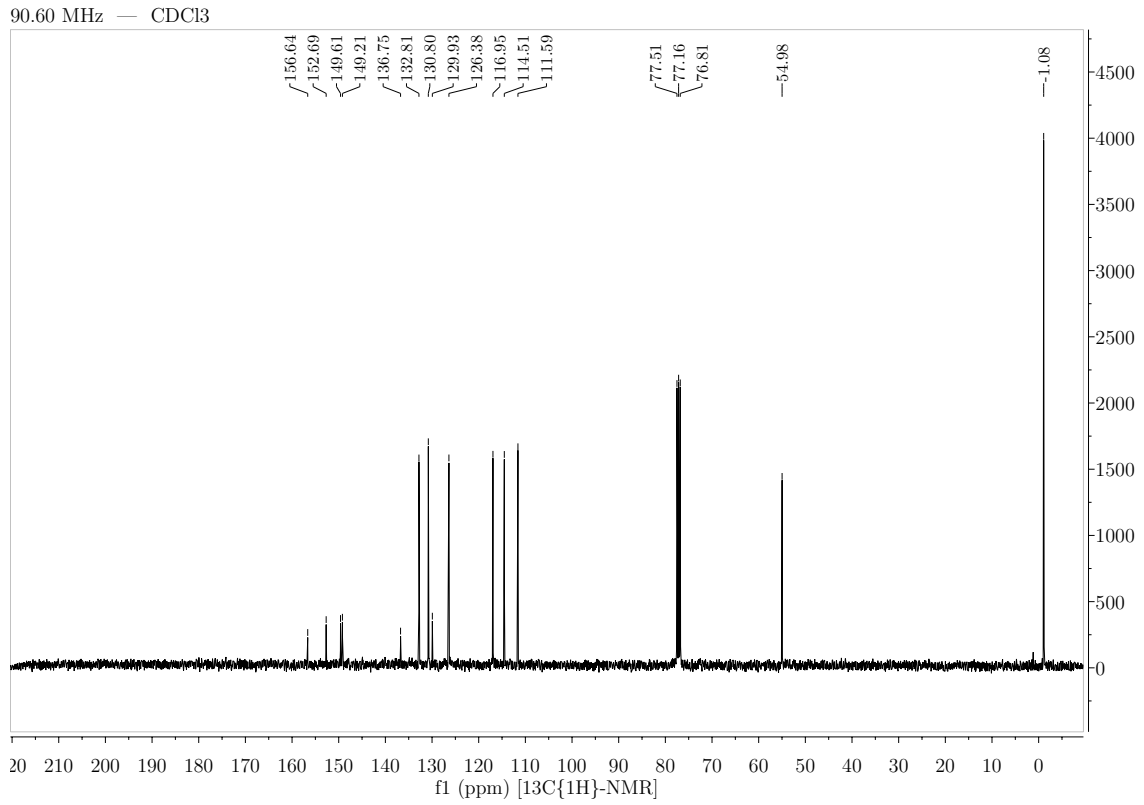


B. NMR-Spektren

B.3.16. 1-Trimethylsilyl-8-methoxybiphenylen

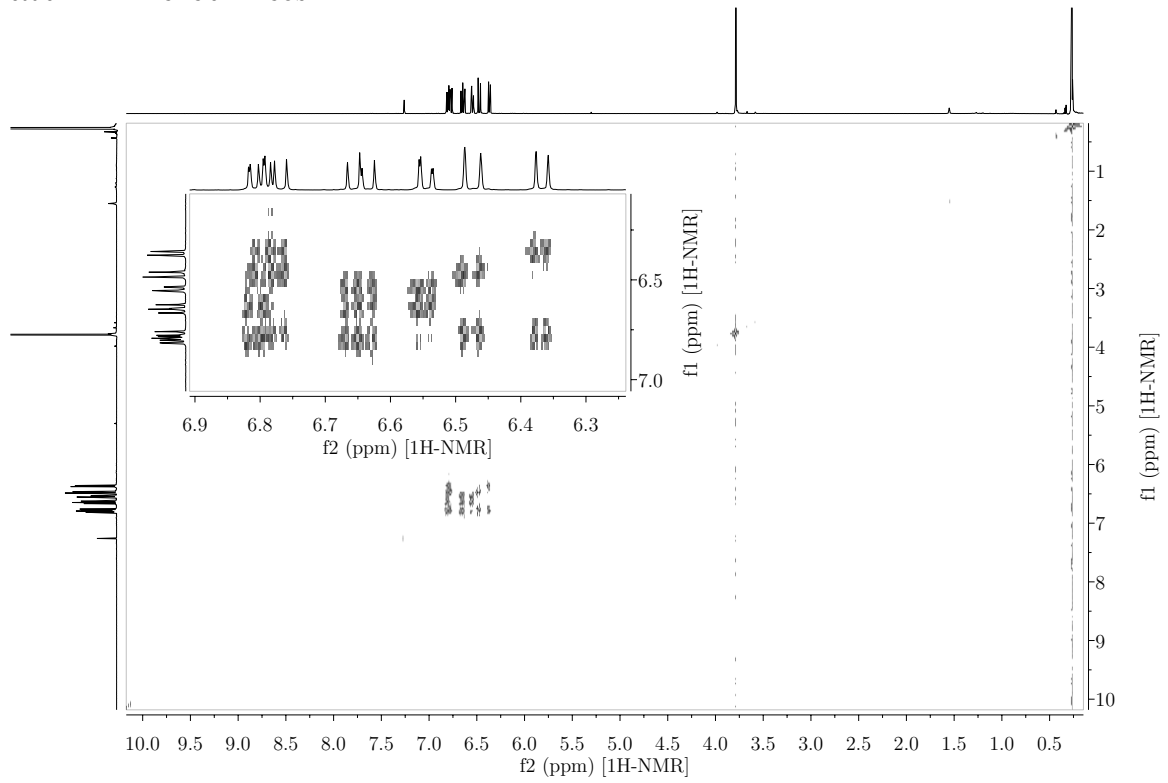


B.3. Biphenylene

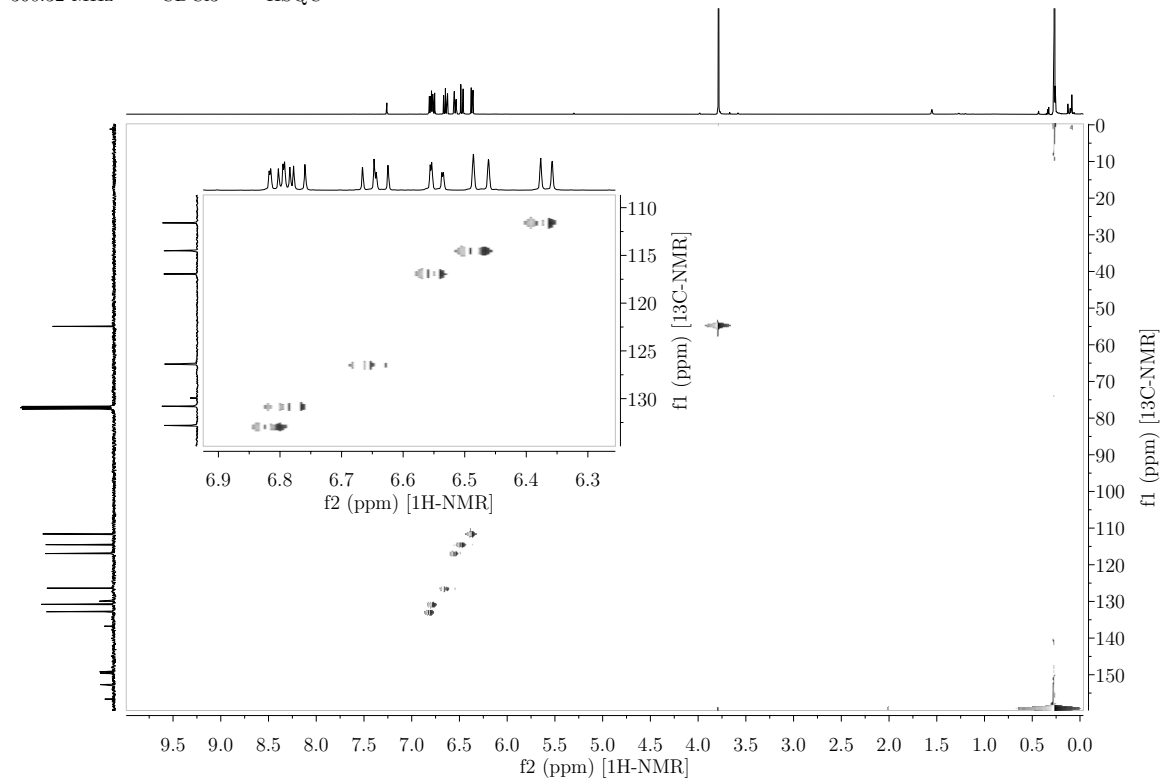


B. NMR-Spektren

360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

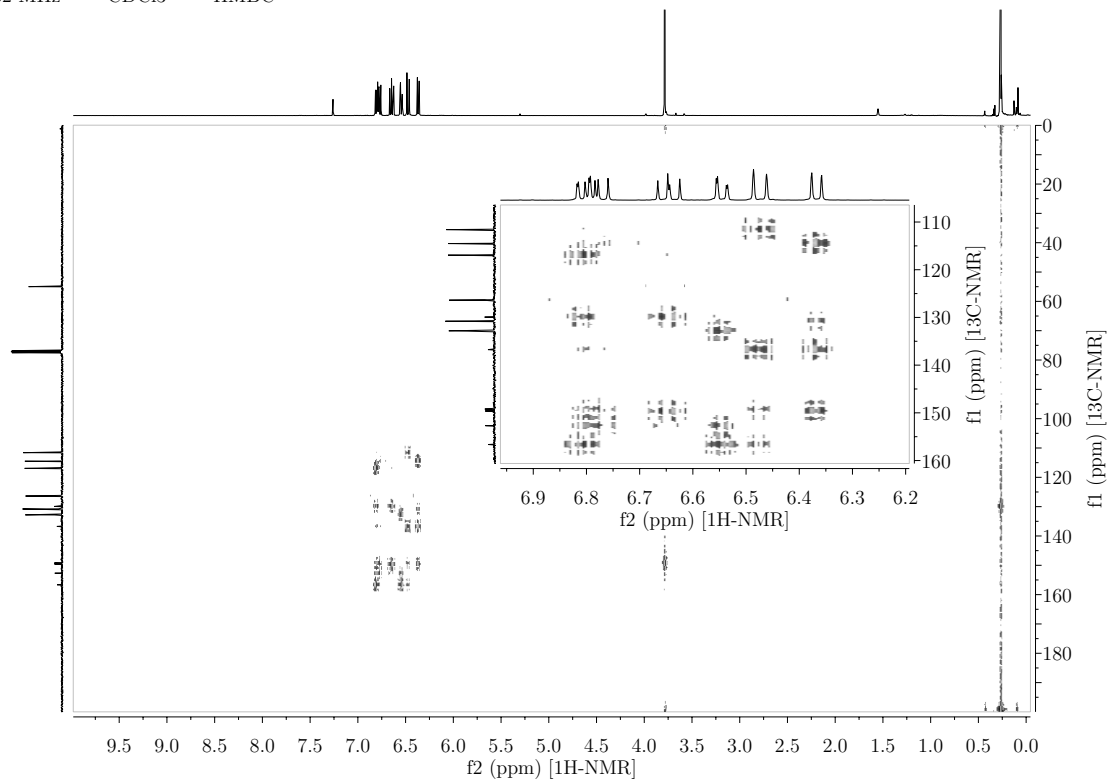


360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



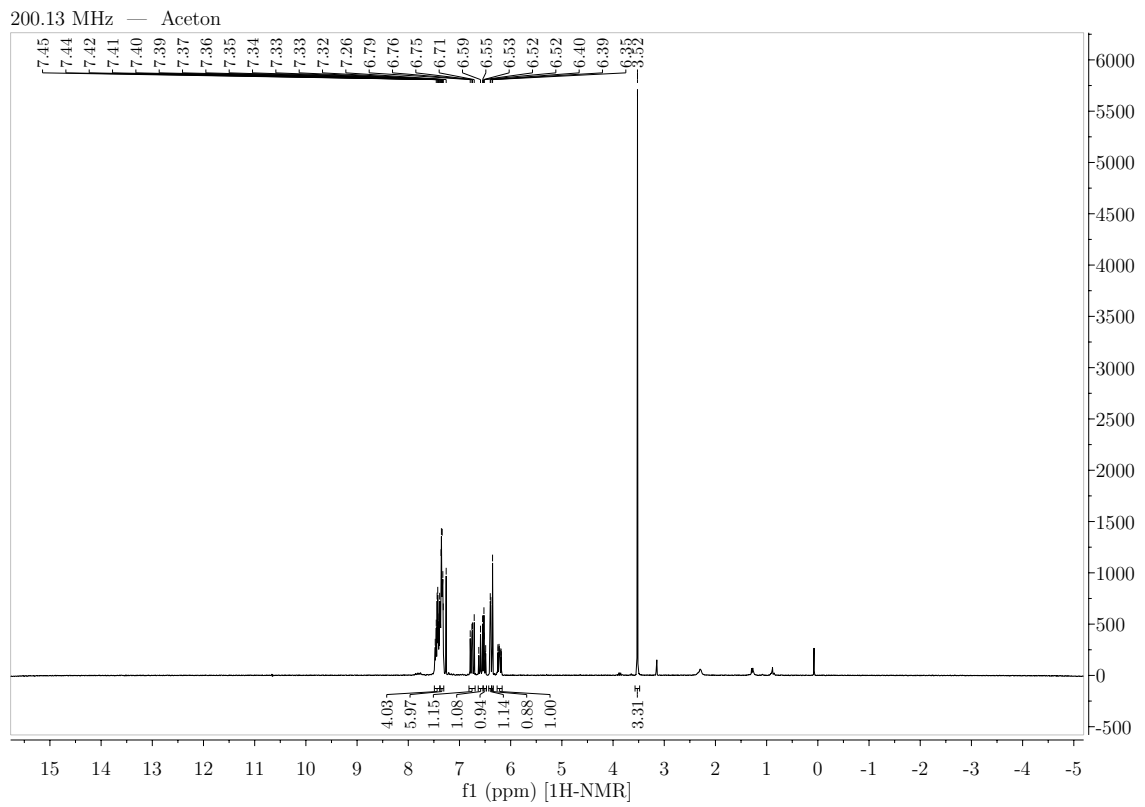
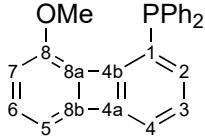
B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

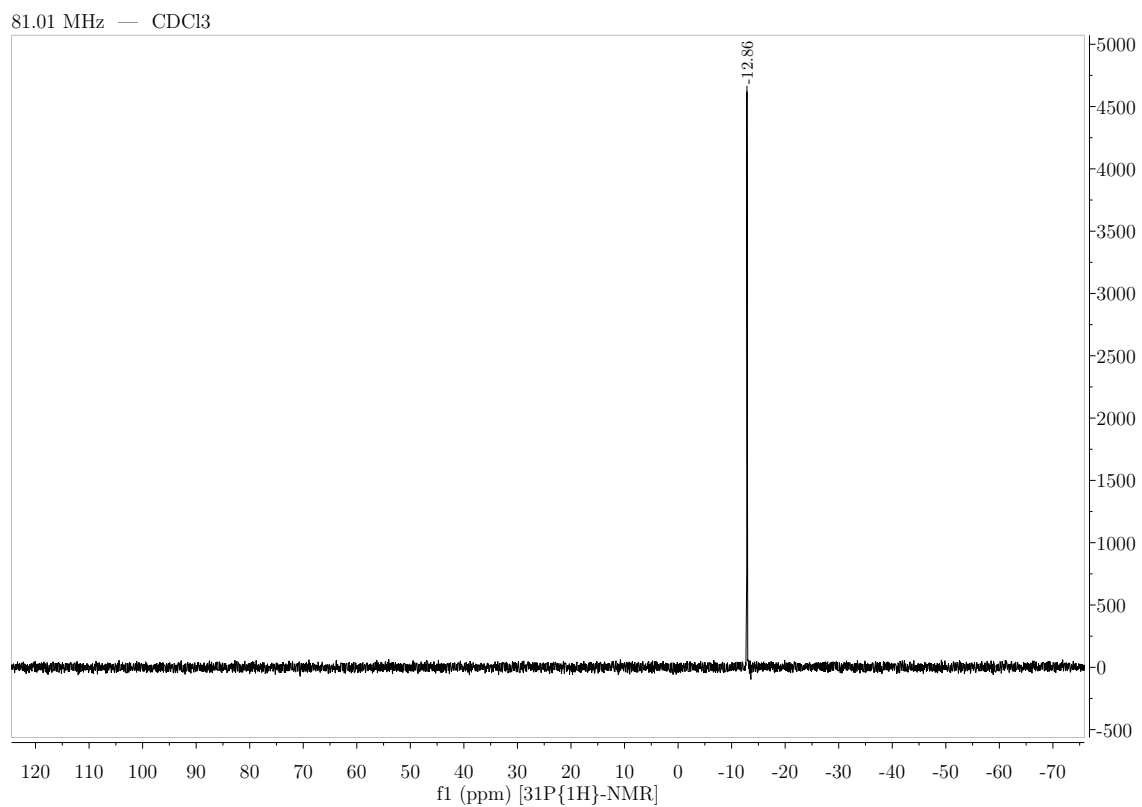
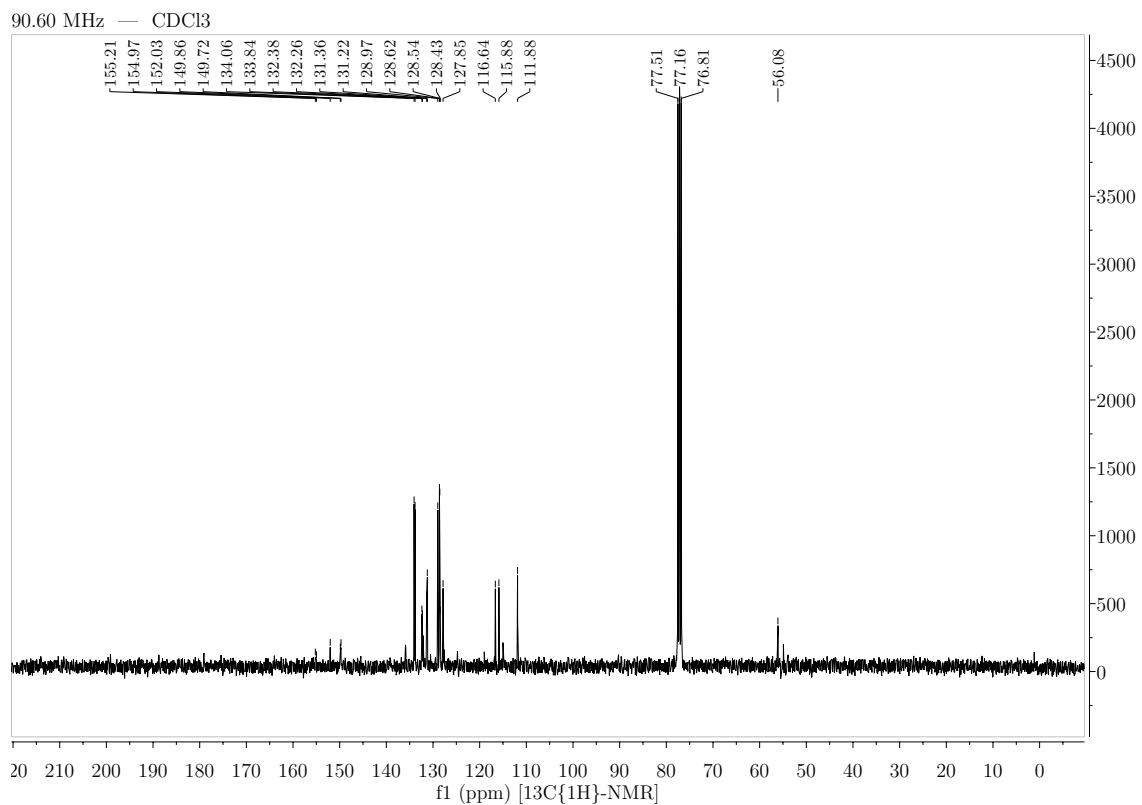


B. NMR-Spektren

B.3.17. 1-Diphenylphosphin-8-methoxybiphenylen

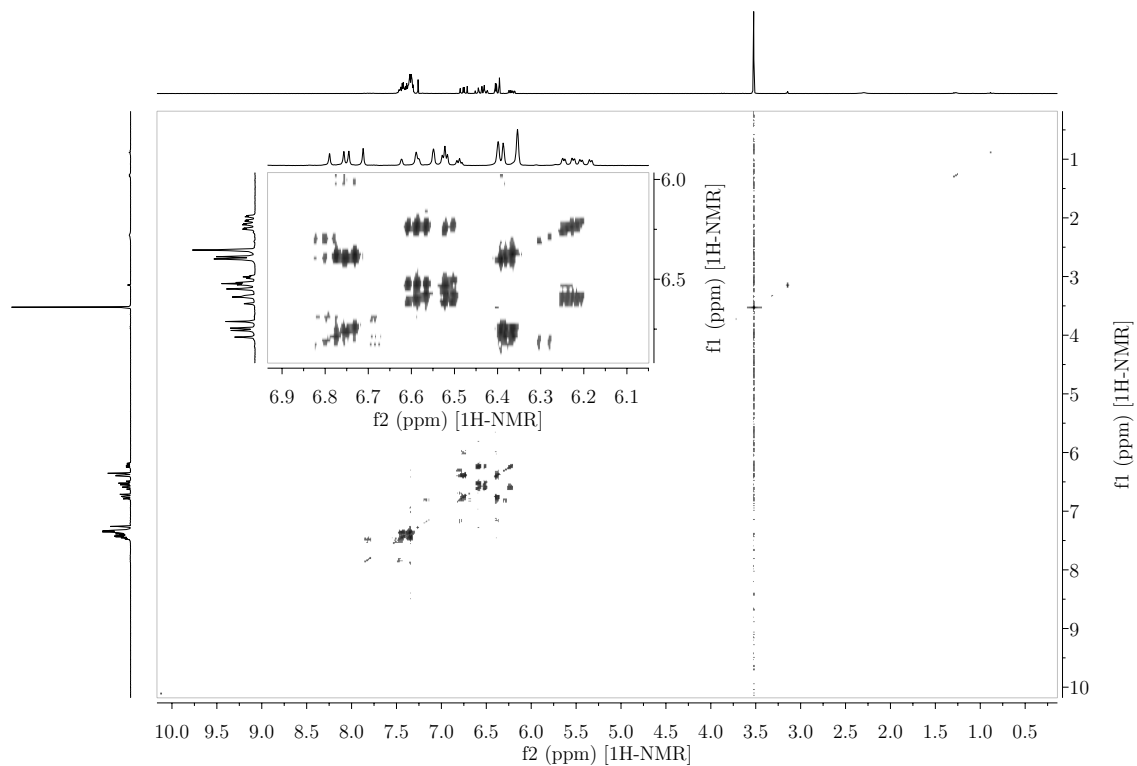


B.3. Biphenylene

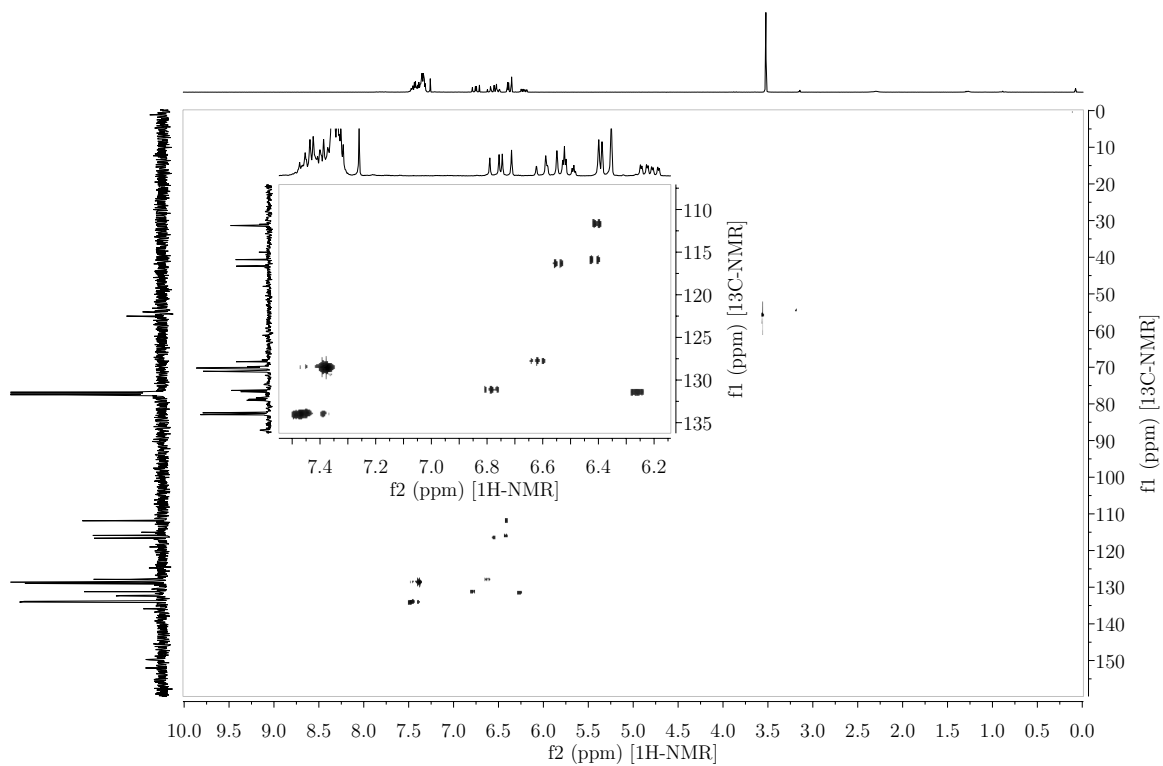


B. NMR-Spektren

360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

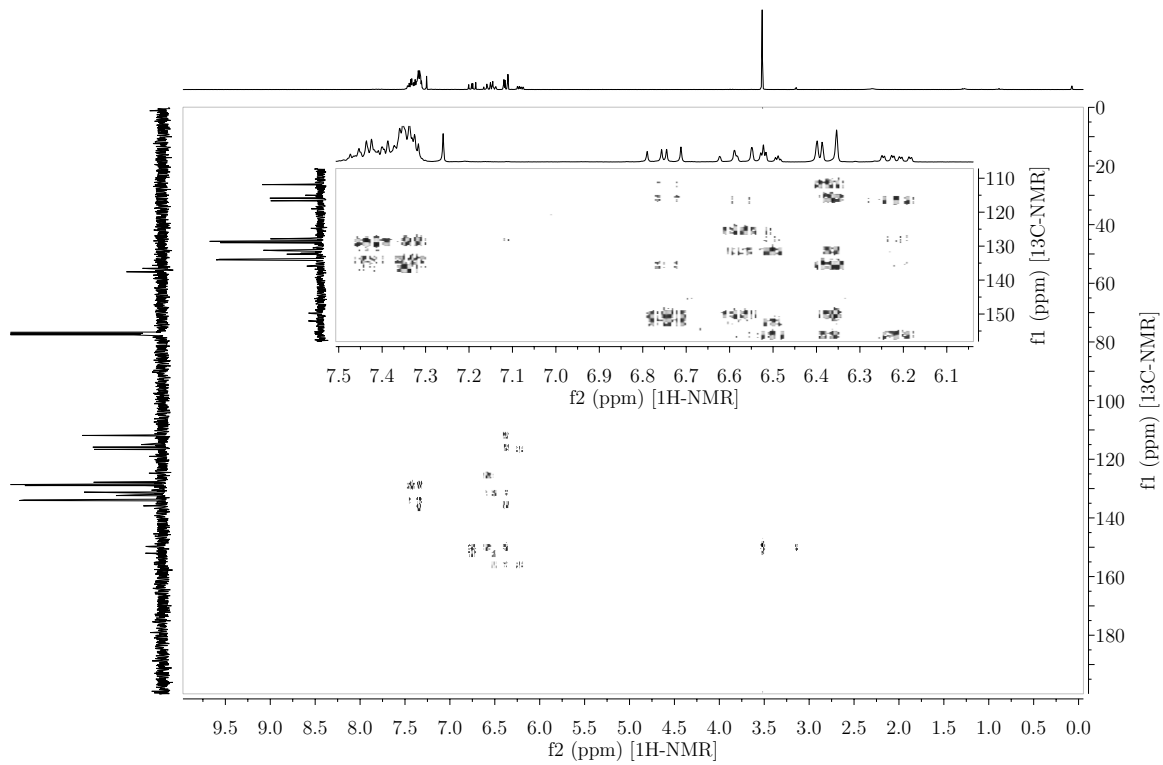


360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



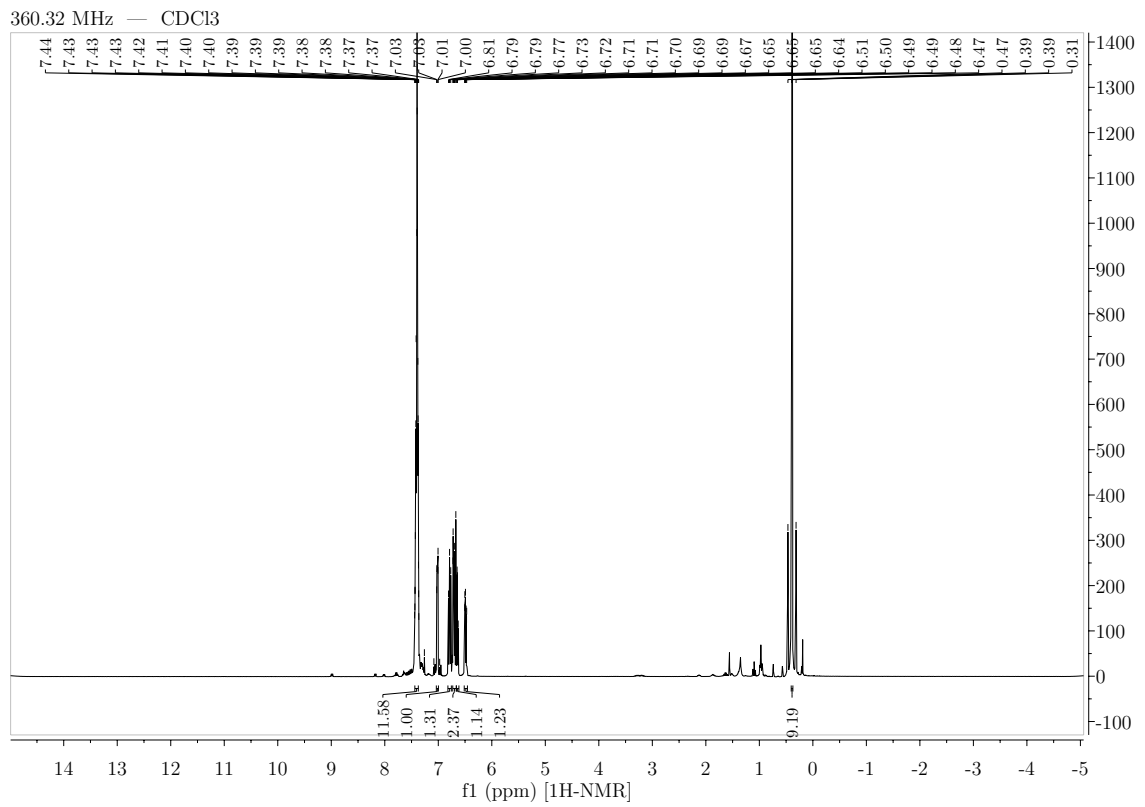
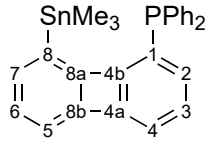
B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

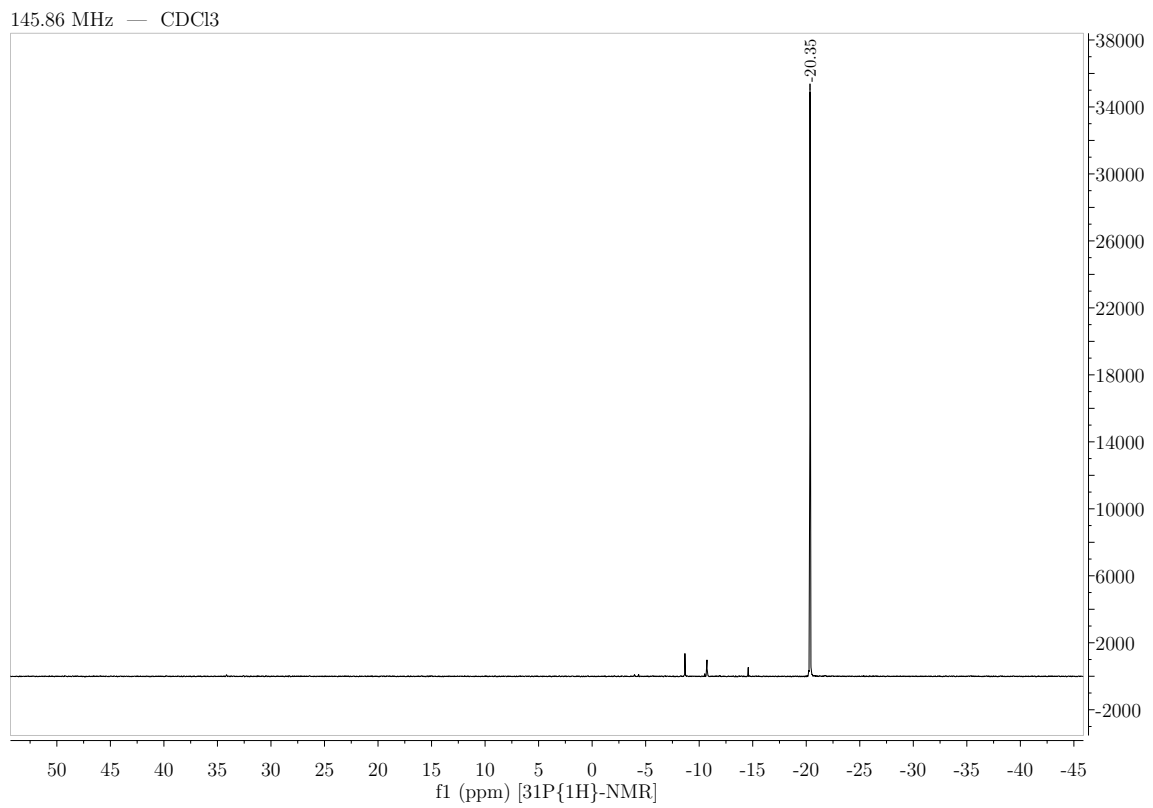
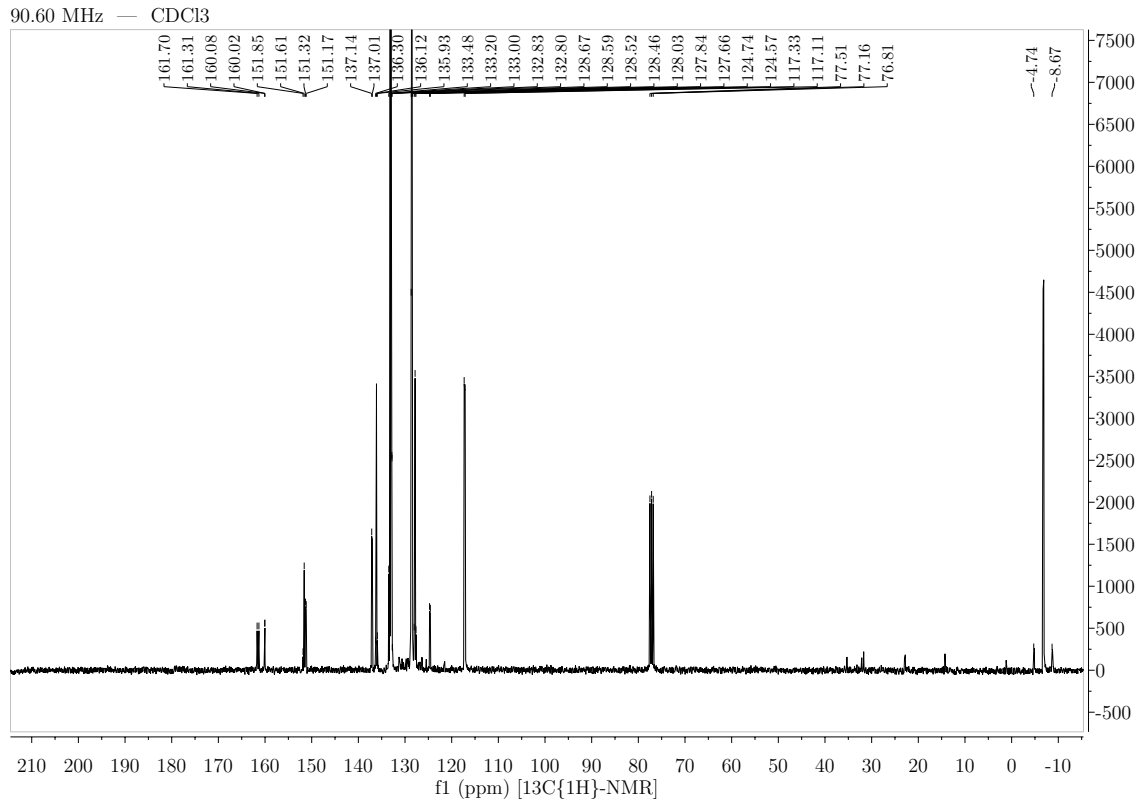


B. NMR-Spektren

B.3.18. 1-Diphenylphosphin-8-trimethylstannylbiphenylen

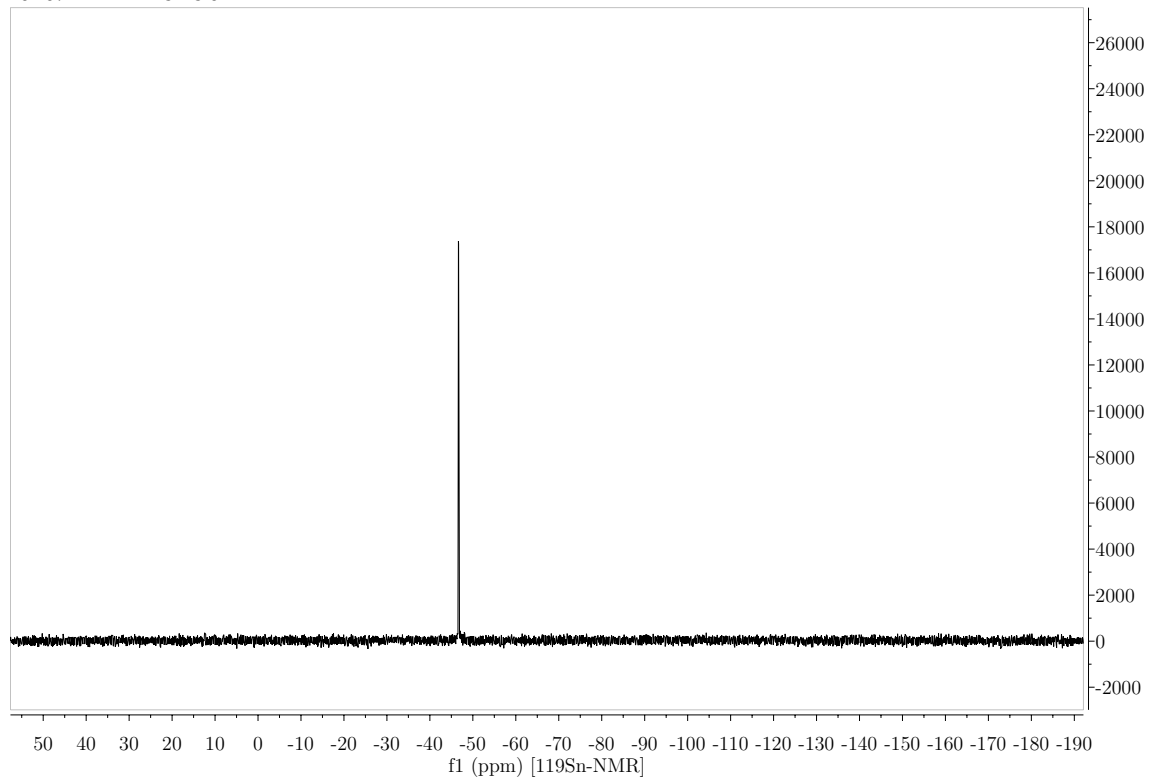


B.3. Biphenylene

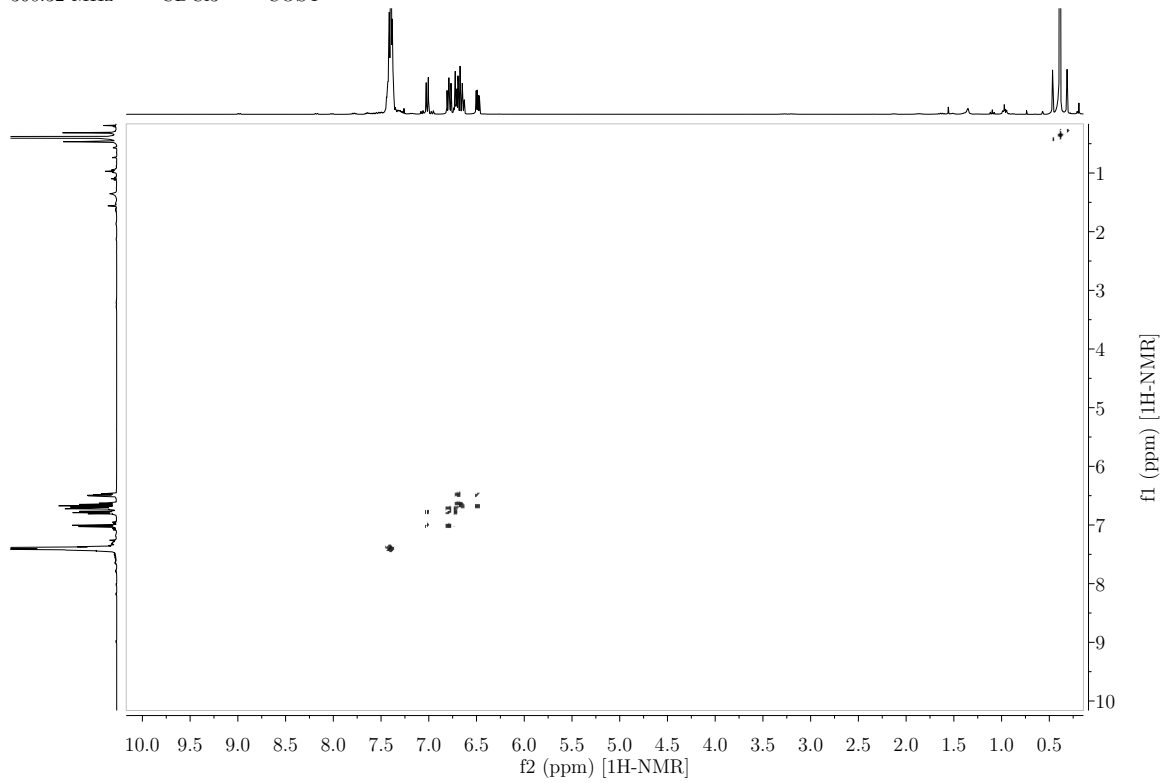


B. NMR-Spektren

134.37 MHz — CDCl₃

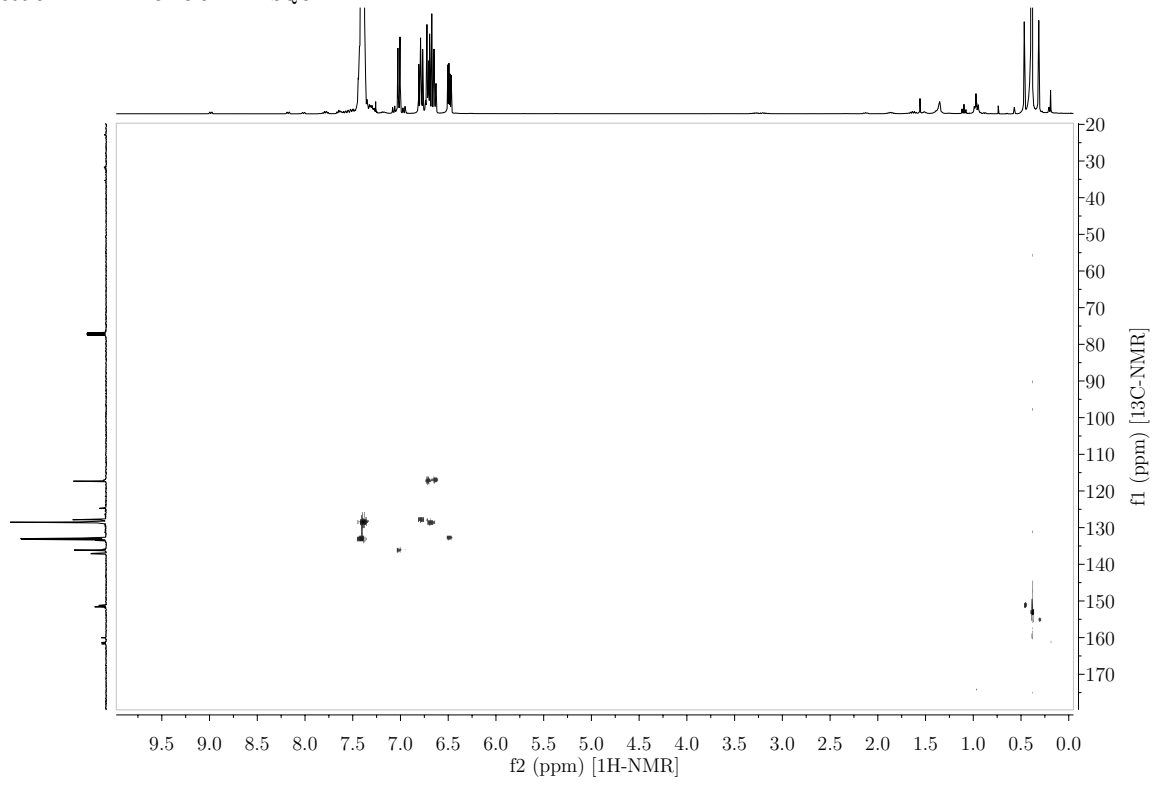


360.32 MHz — CDCl₃ — COSY

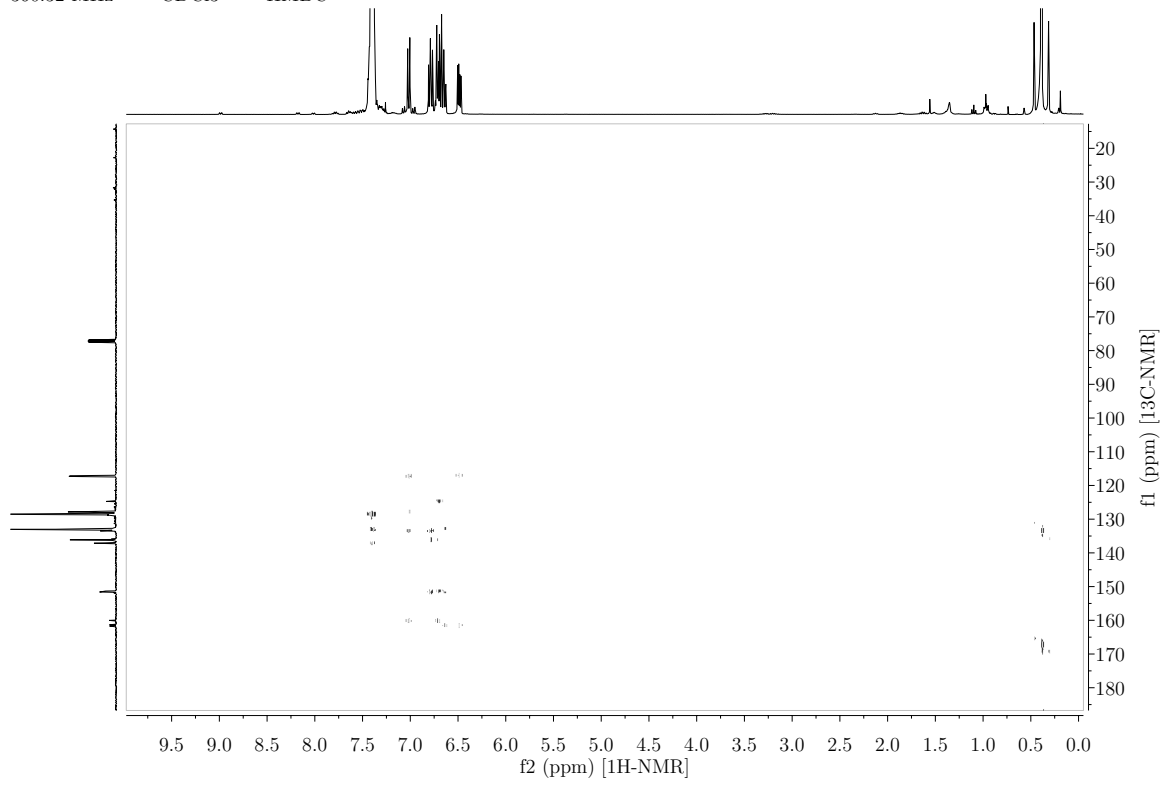


B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC

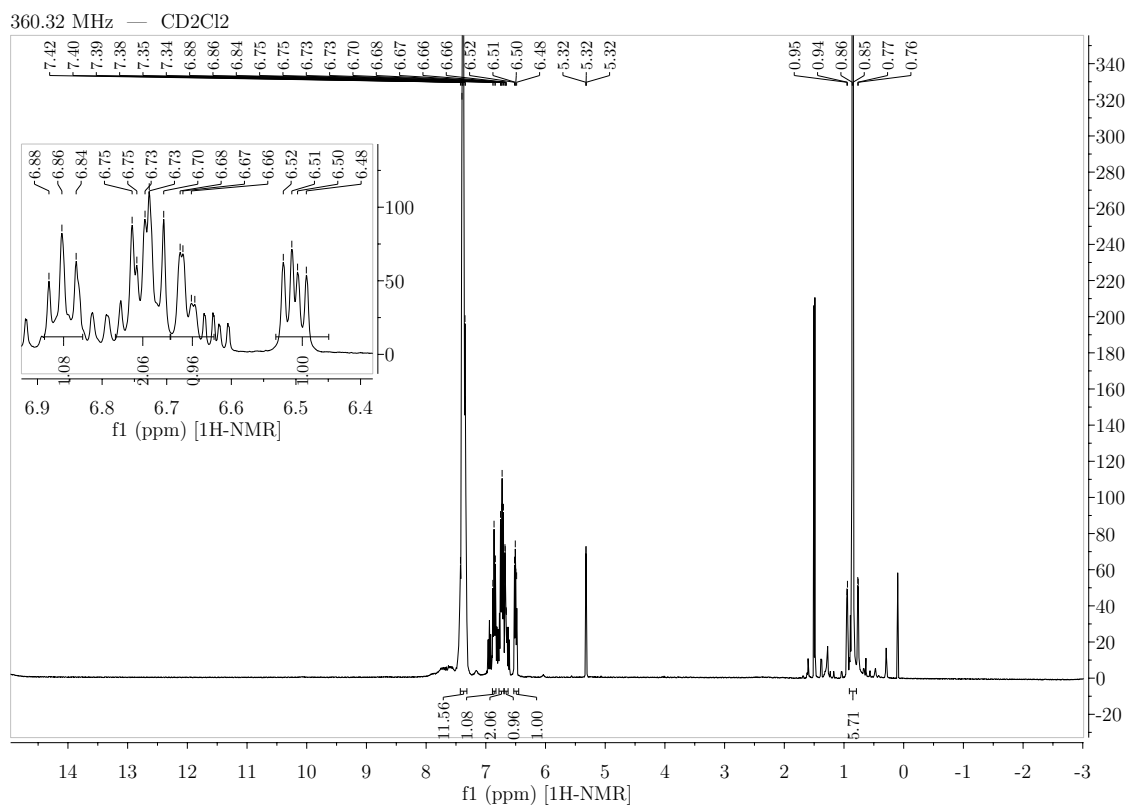
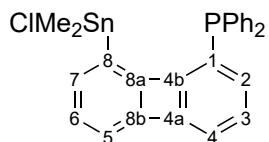


360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

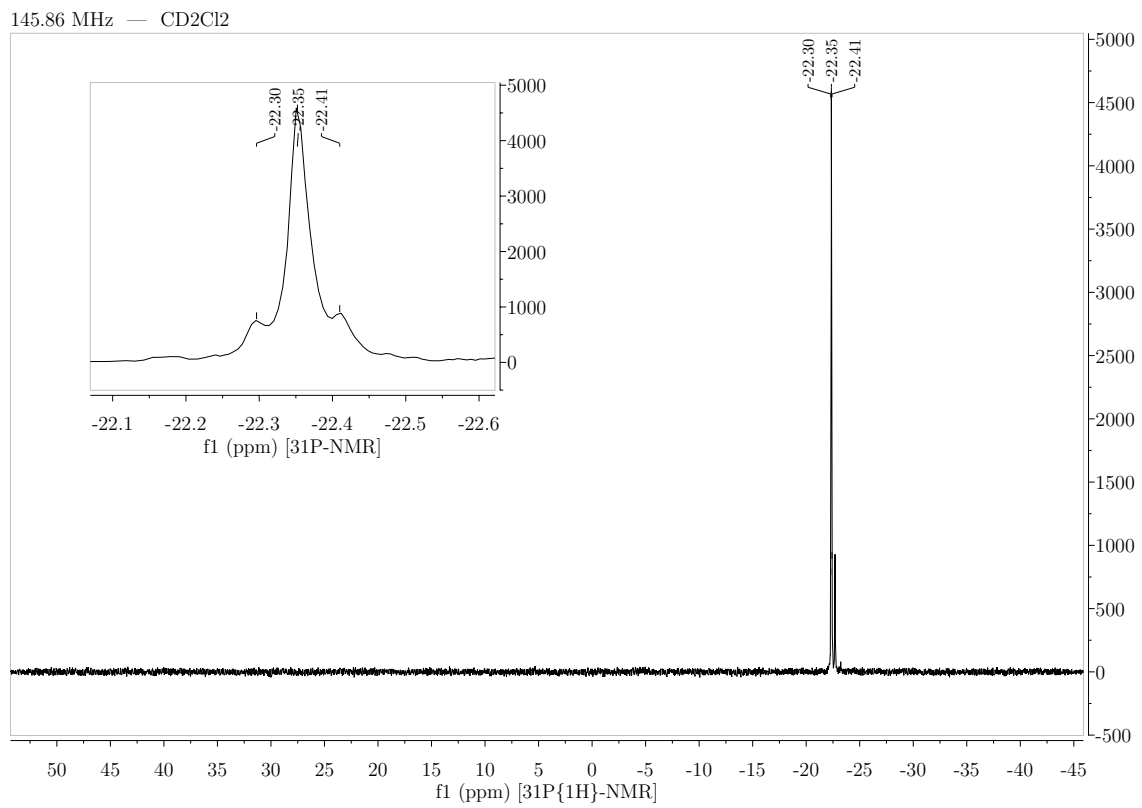
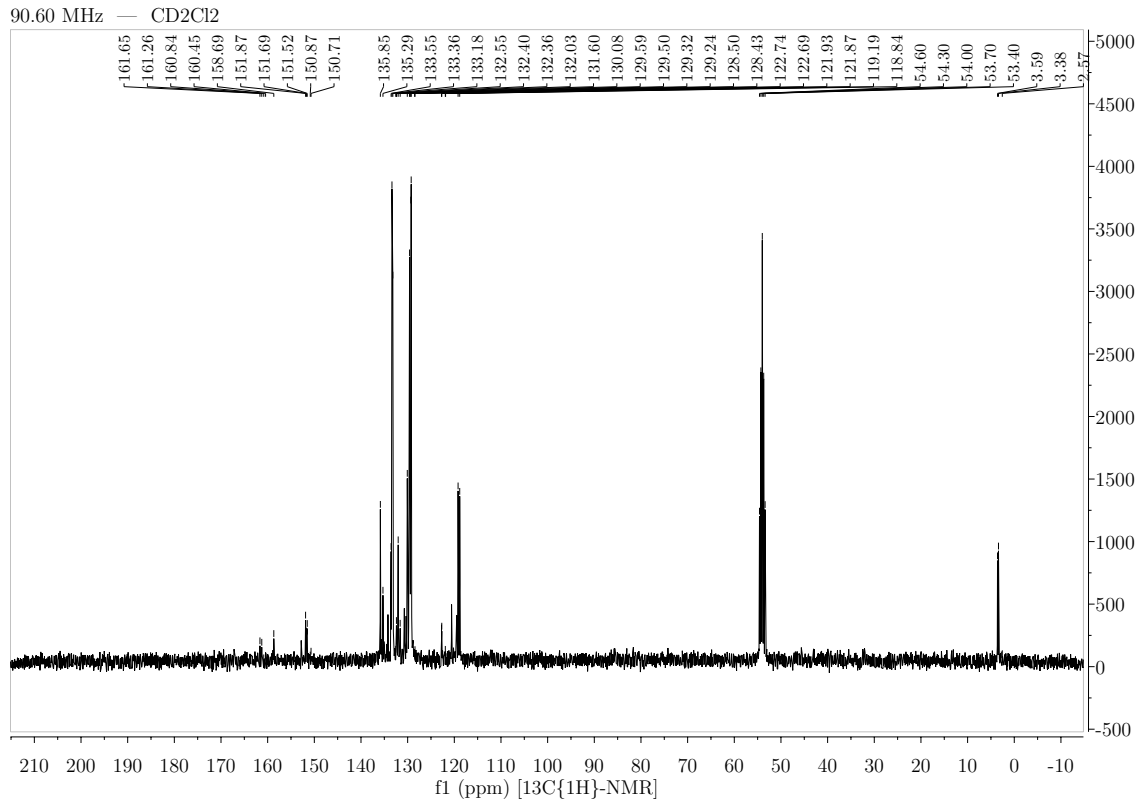


B. NMR-Spektren

B.3.19. 1-Diphenylphosphin-8-chlordimethylstannylbiphenylen

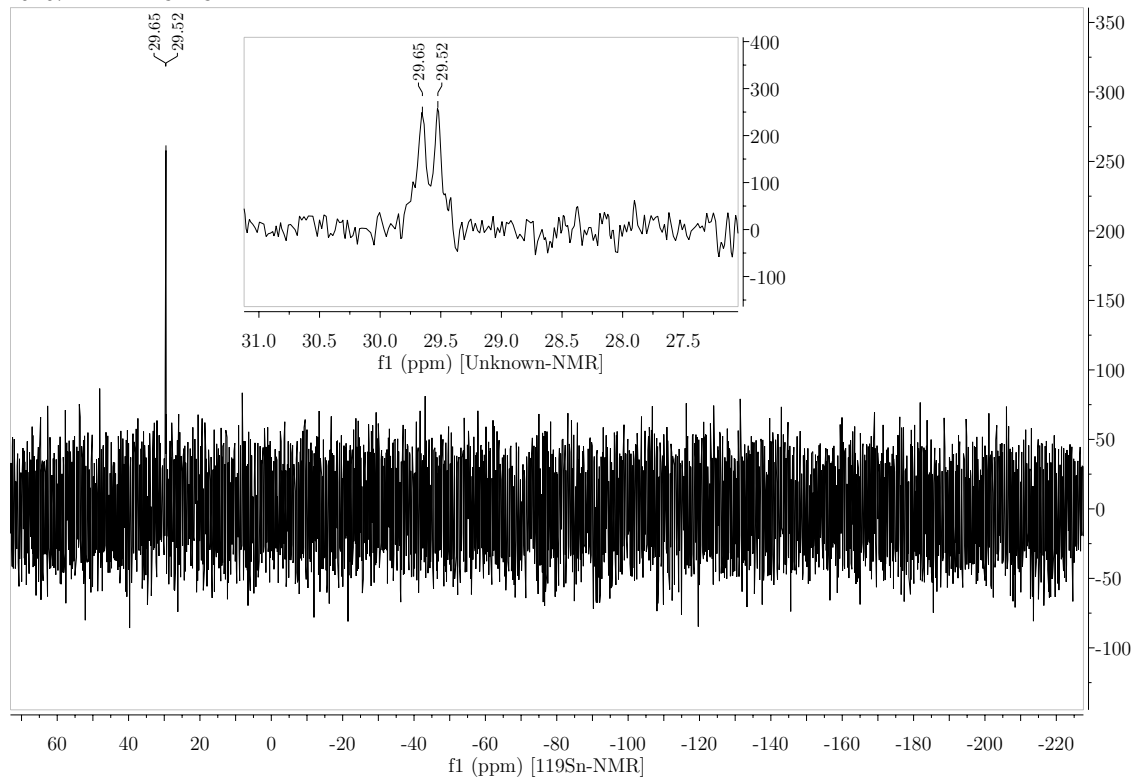


B.3. Biphenylene

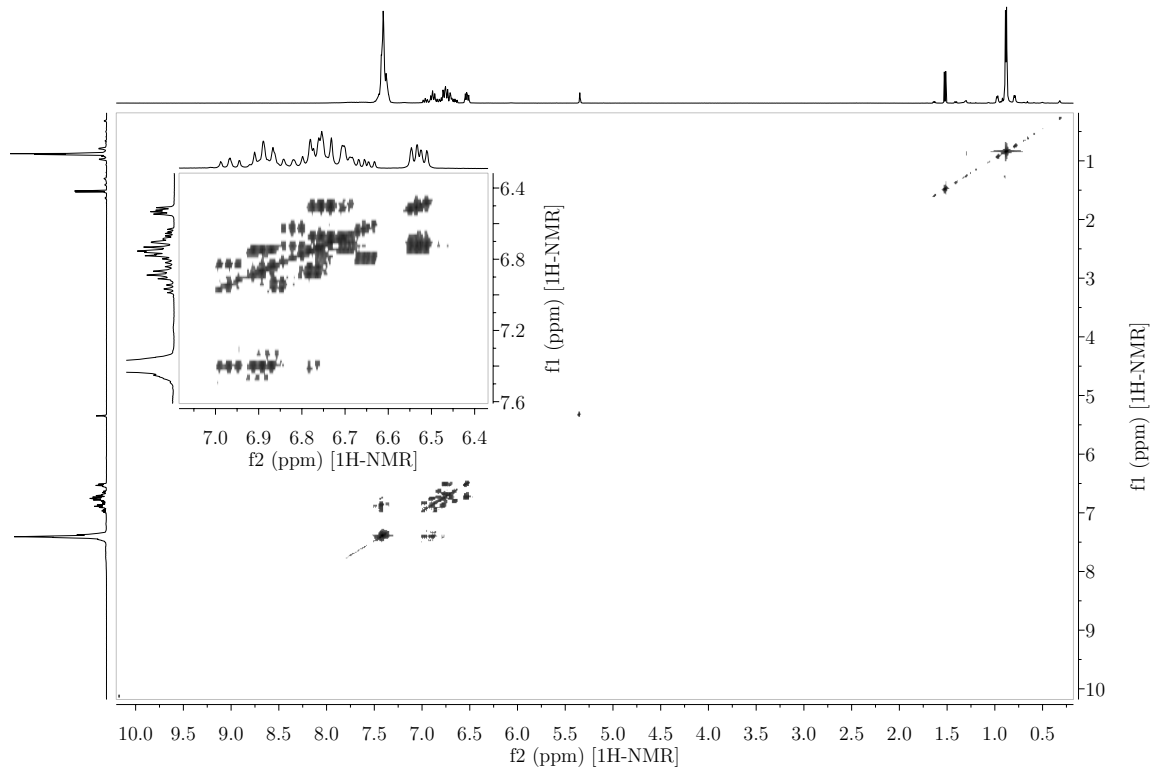


B. NMR-Spektren

134.37 MHz — CD₂Cl₂

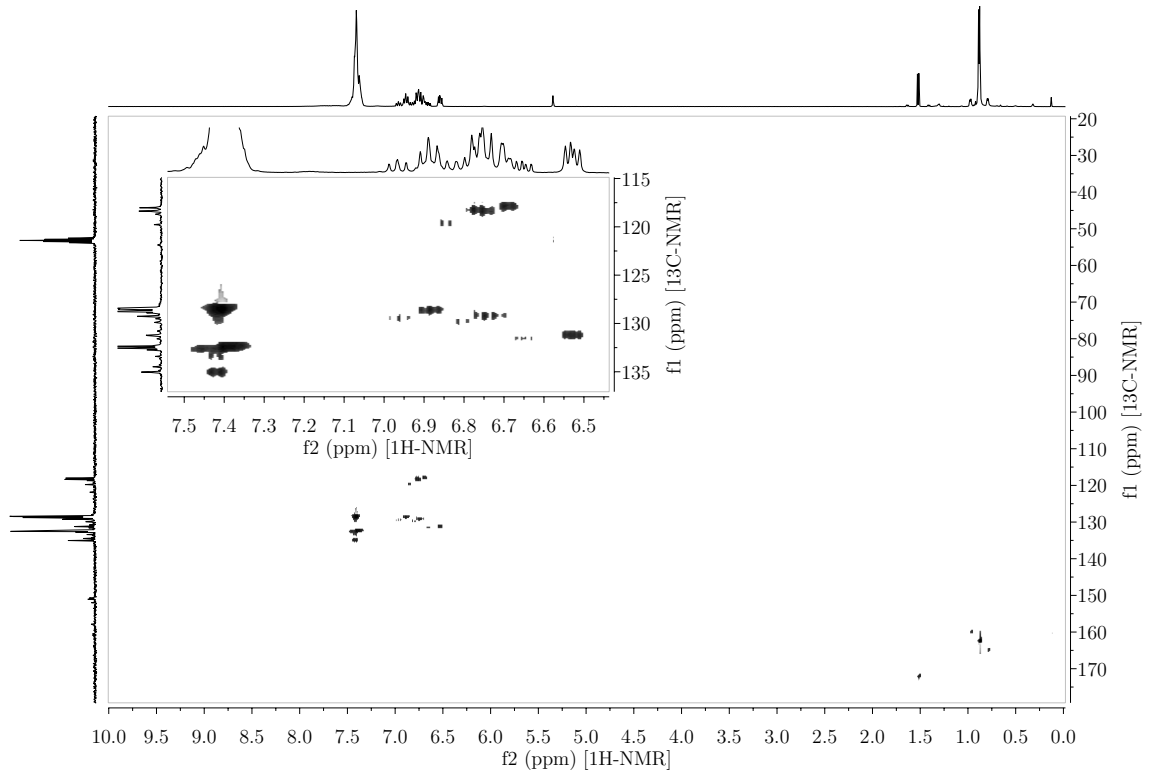


360.32 MHz — CD₂Cl₂ — COSY

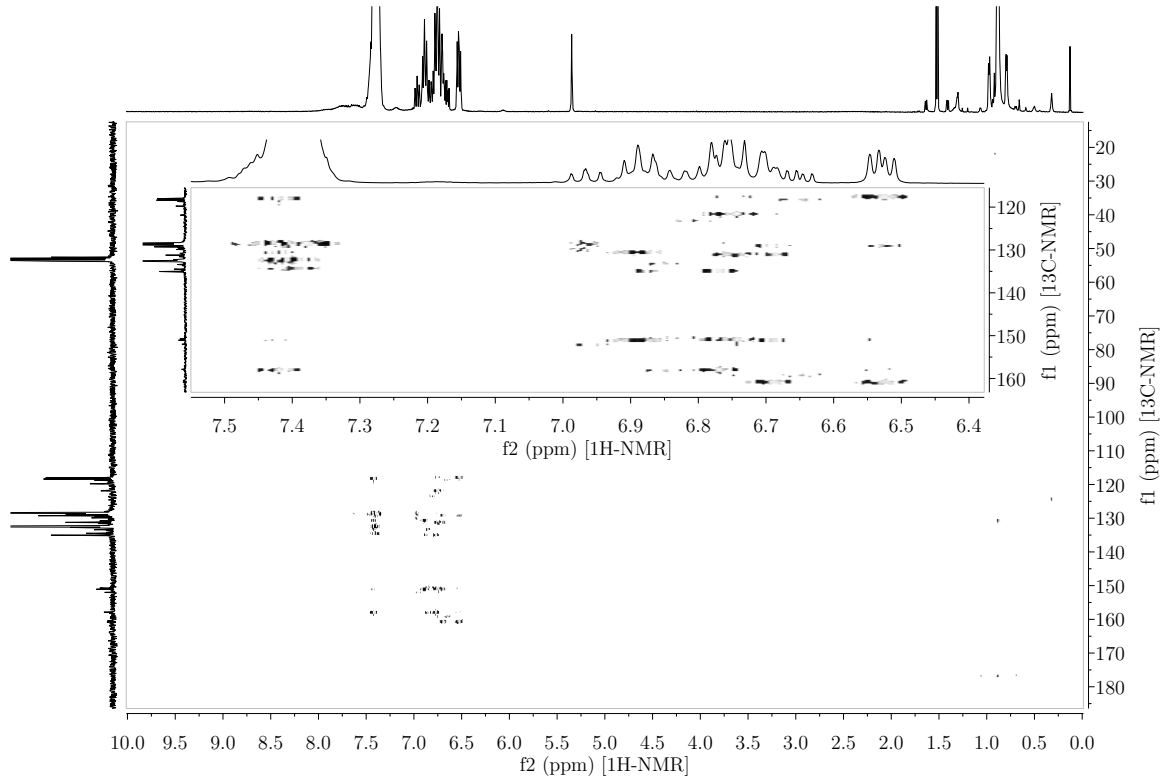


B.3. Biphenylene

360.32 MHz — CD₂Cl₂ — HSQC

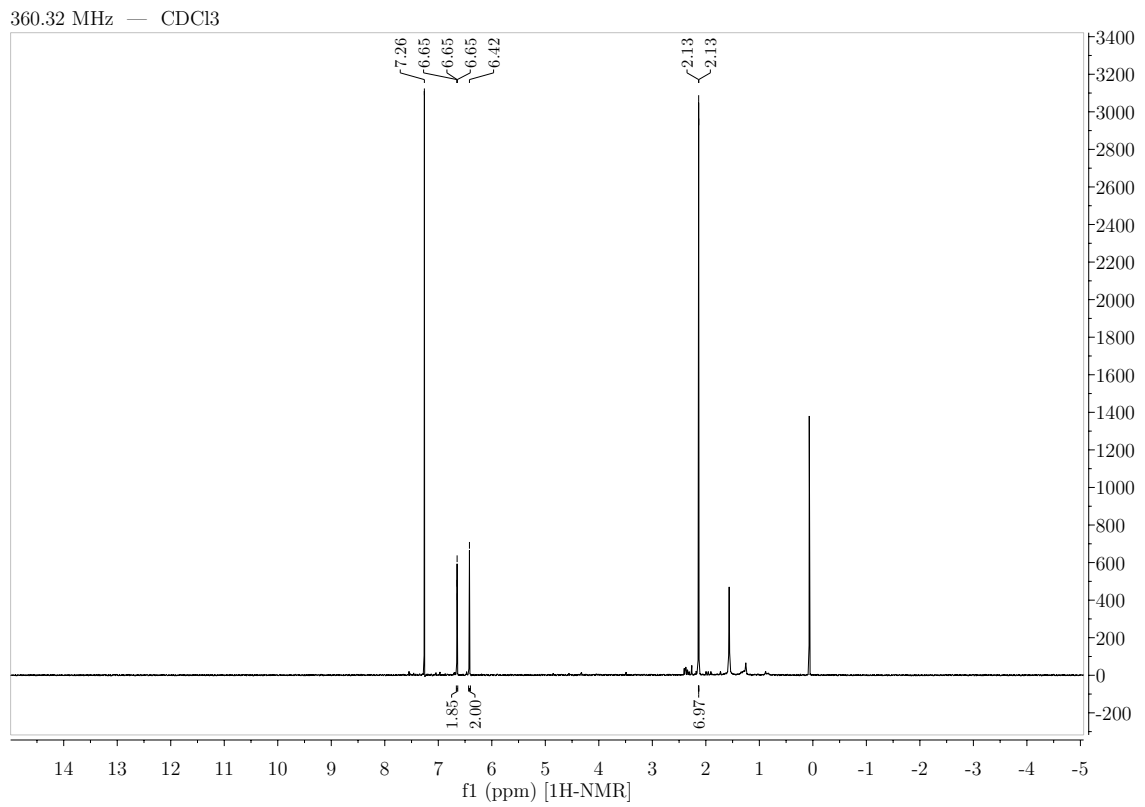
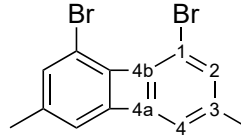


360.32 MHz — CD₂Cl₂ — HMBC

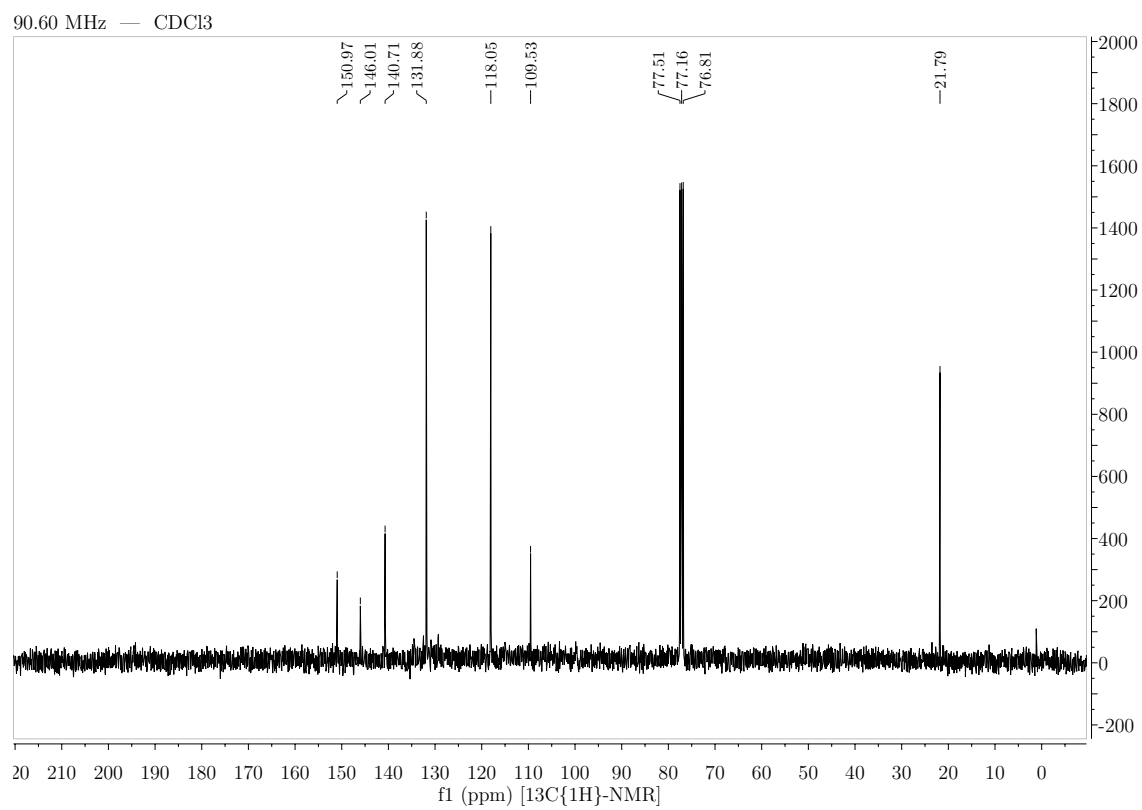


B. NMR-Spektren

B.3.20. 1,8-Dibrom-3,6-dimethylbiphenylen

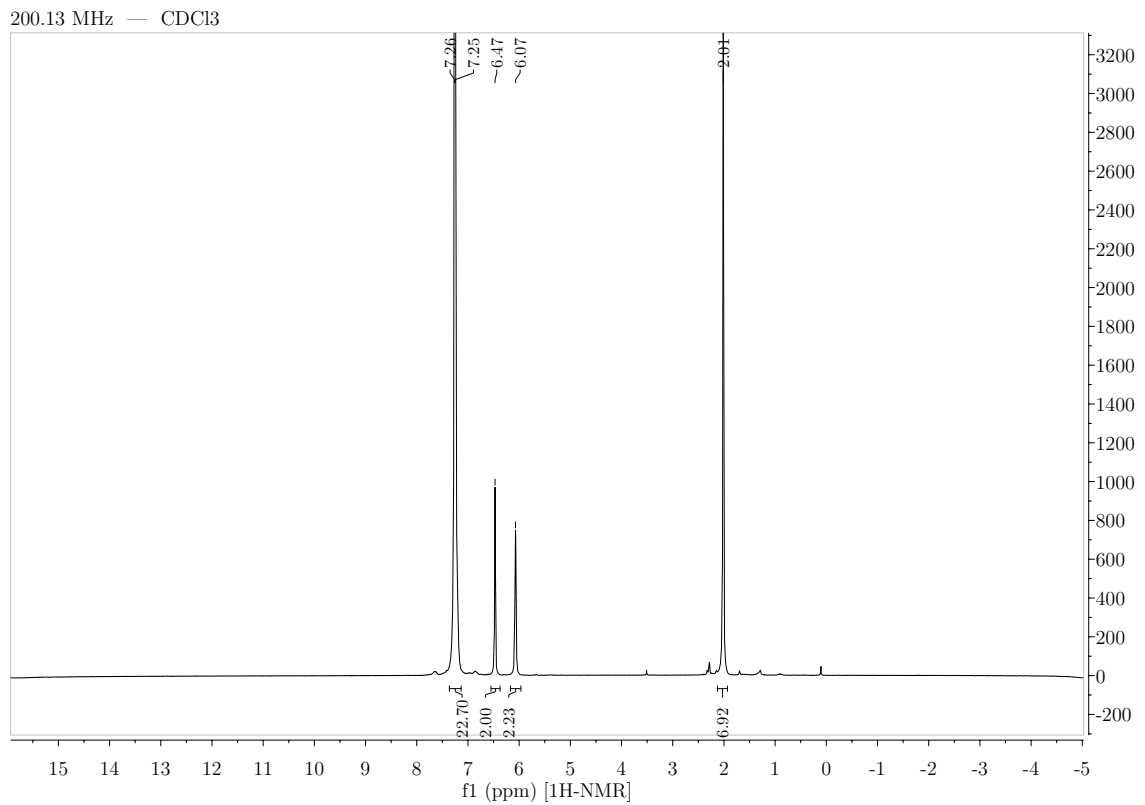
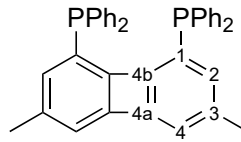


B.3. Biphenylene



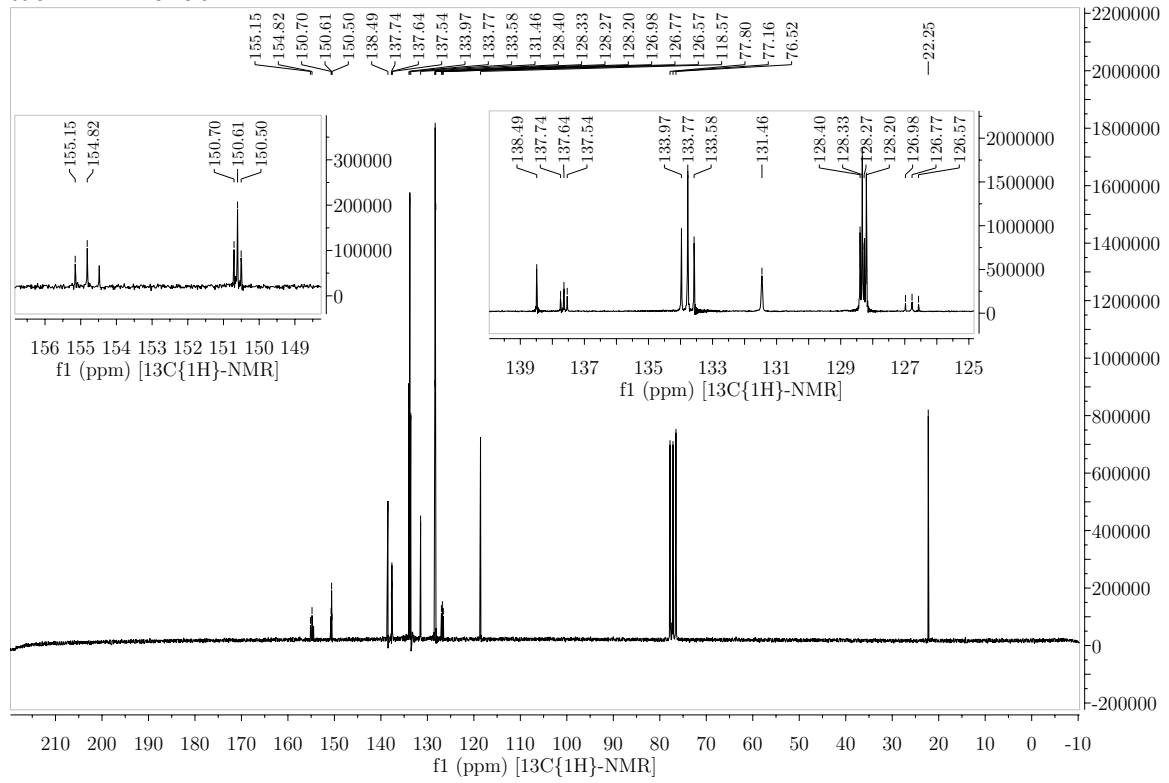
B. NMR-Spektren

B.3.21. 1,8-Bis(diphenylphosphin)-3,6-dimethylbiphenylen

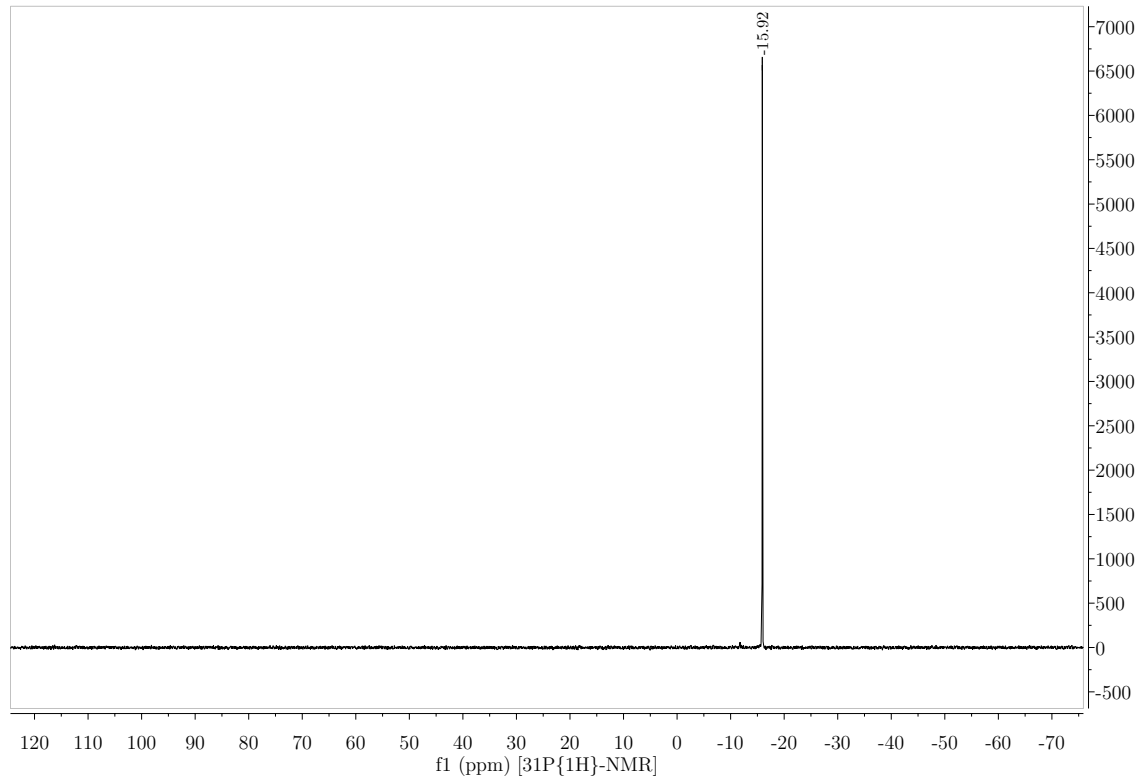


B.3. Biphenylene

50.32 MHz — CDCl₃

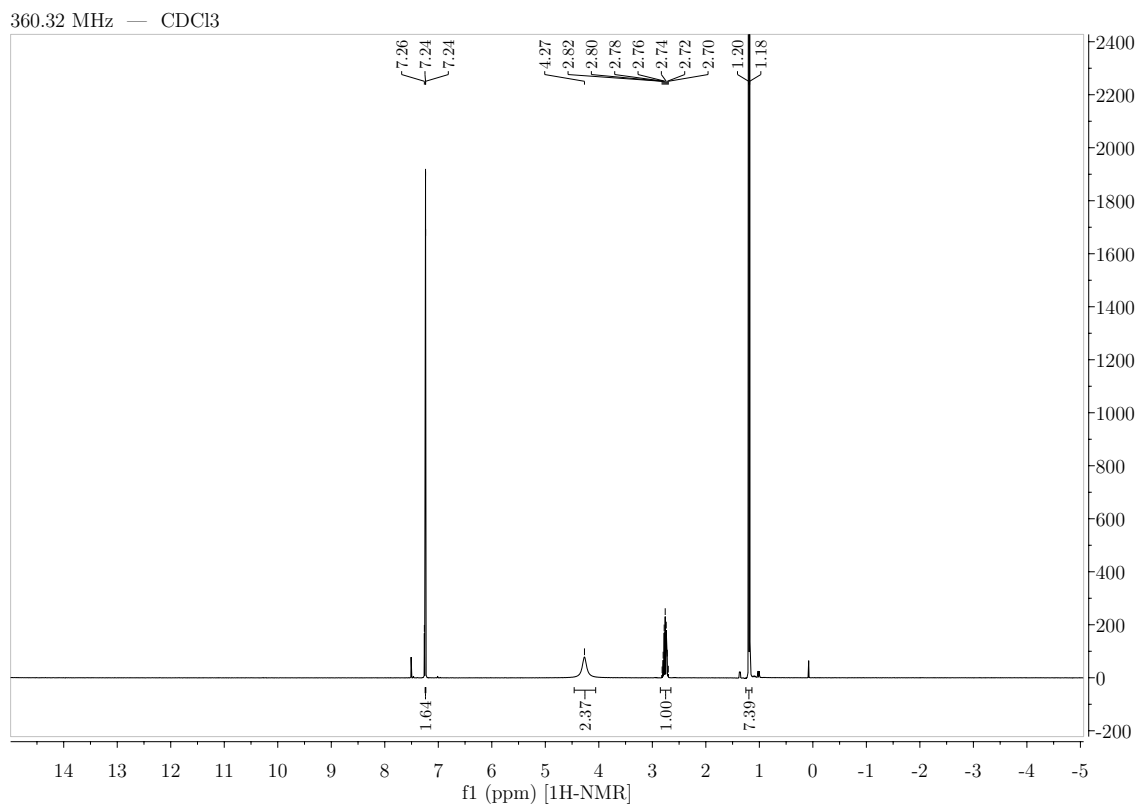
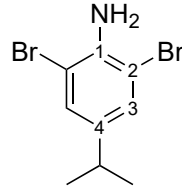


81.01 MHz — CDCl₃

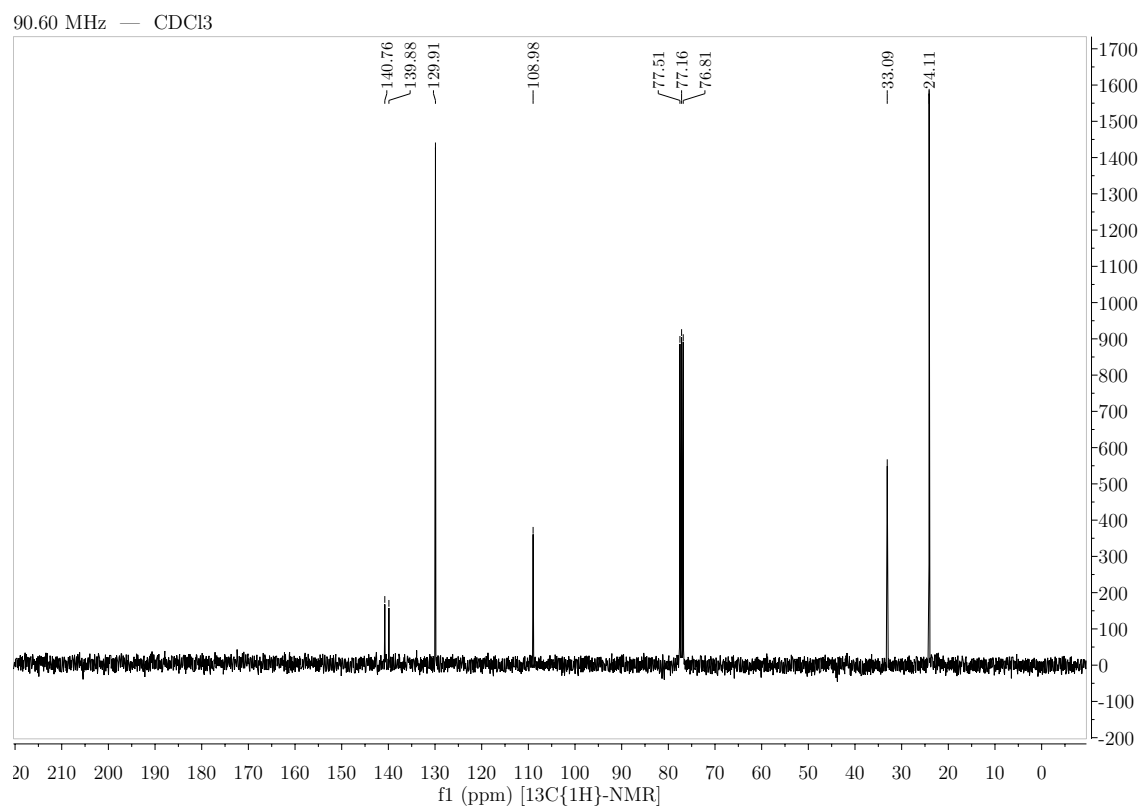


B. NMR-Spektren

B.3.22. 2,6-Dibrom-5-iso-propylanilin

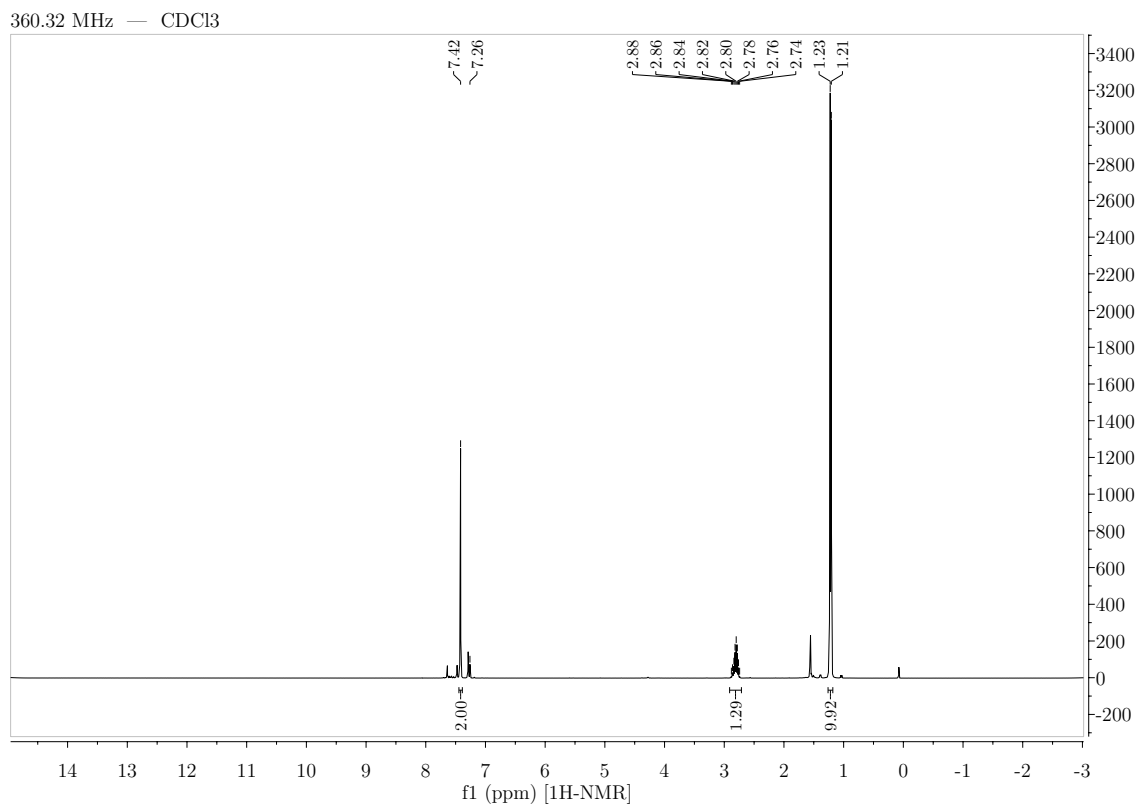
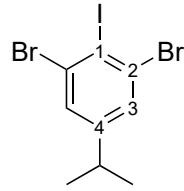


B.3. Biphenylene

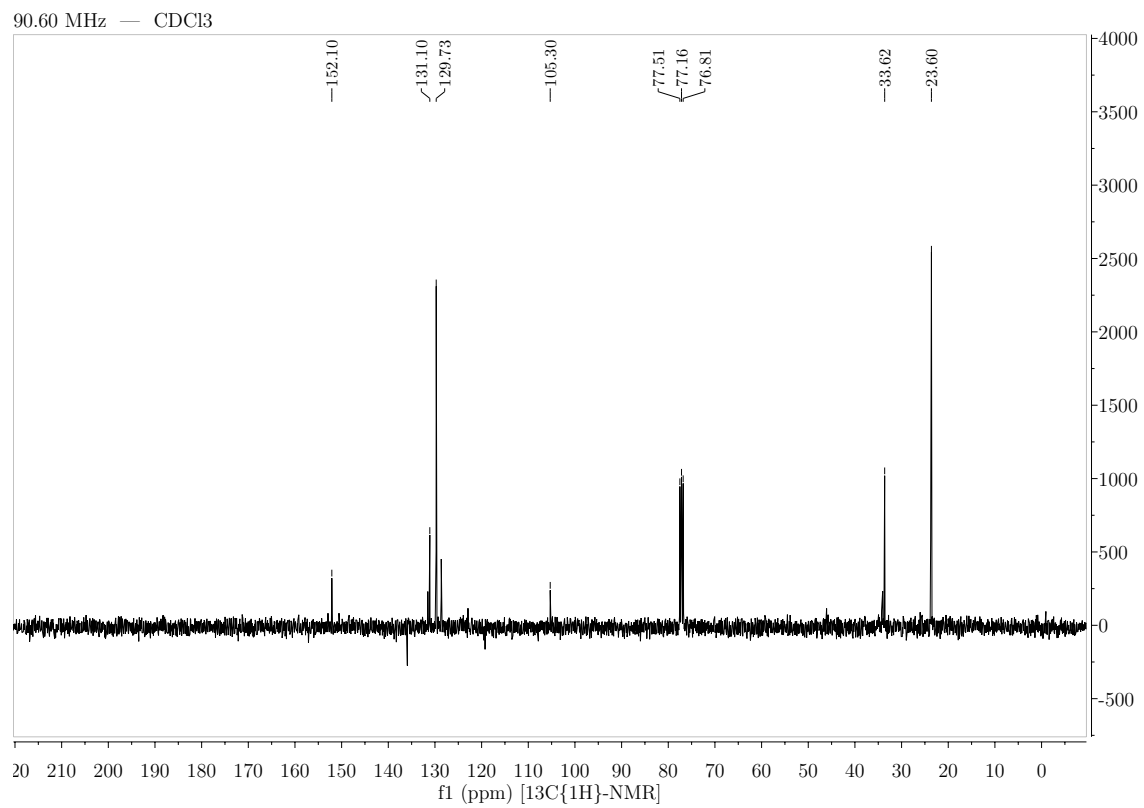


B. NMR-Spektren

B.3.23. 2,6-Dibrom-1-iod-5-iso-propylbenzol

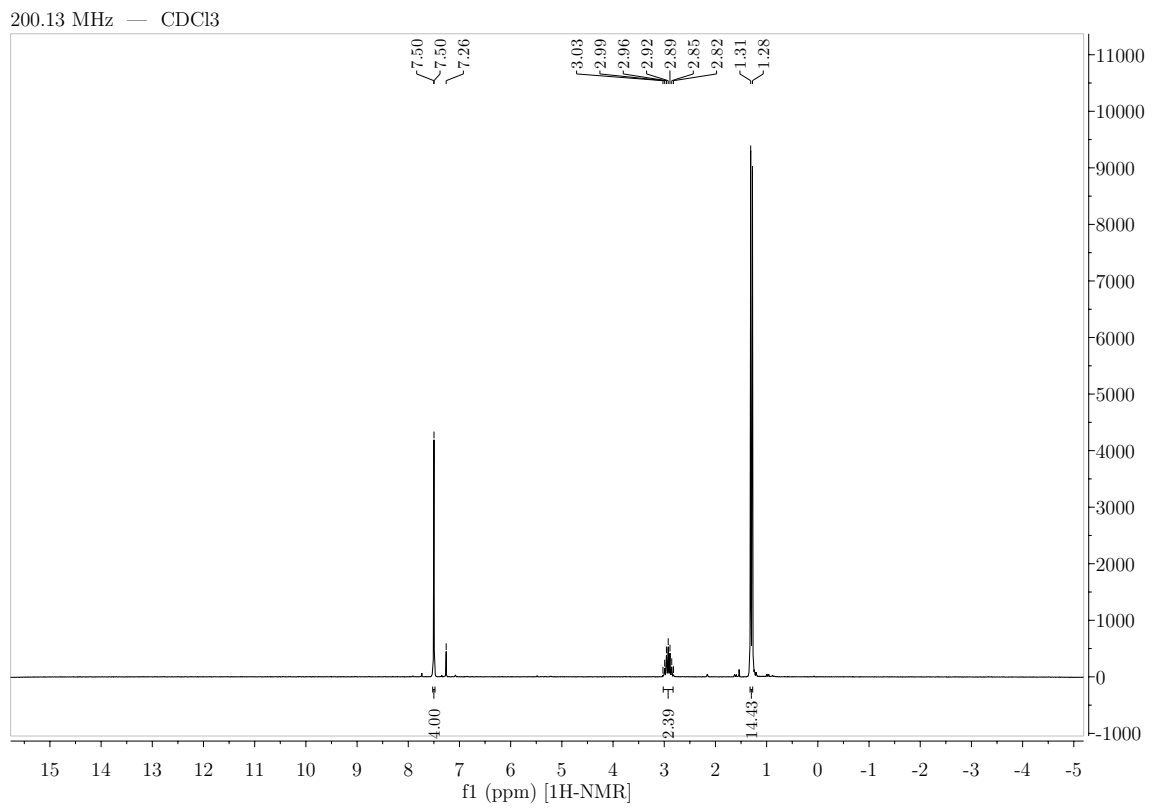
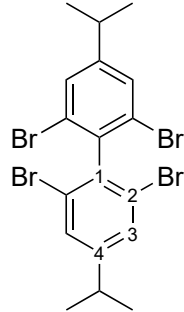


B.3. Biphenylene

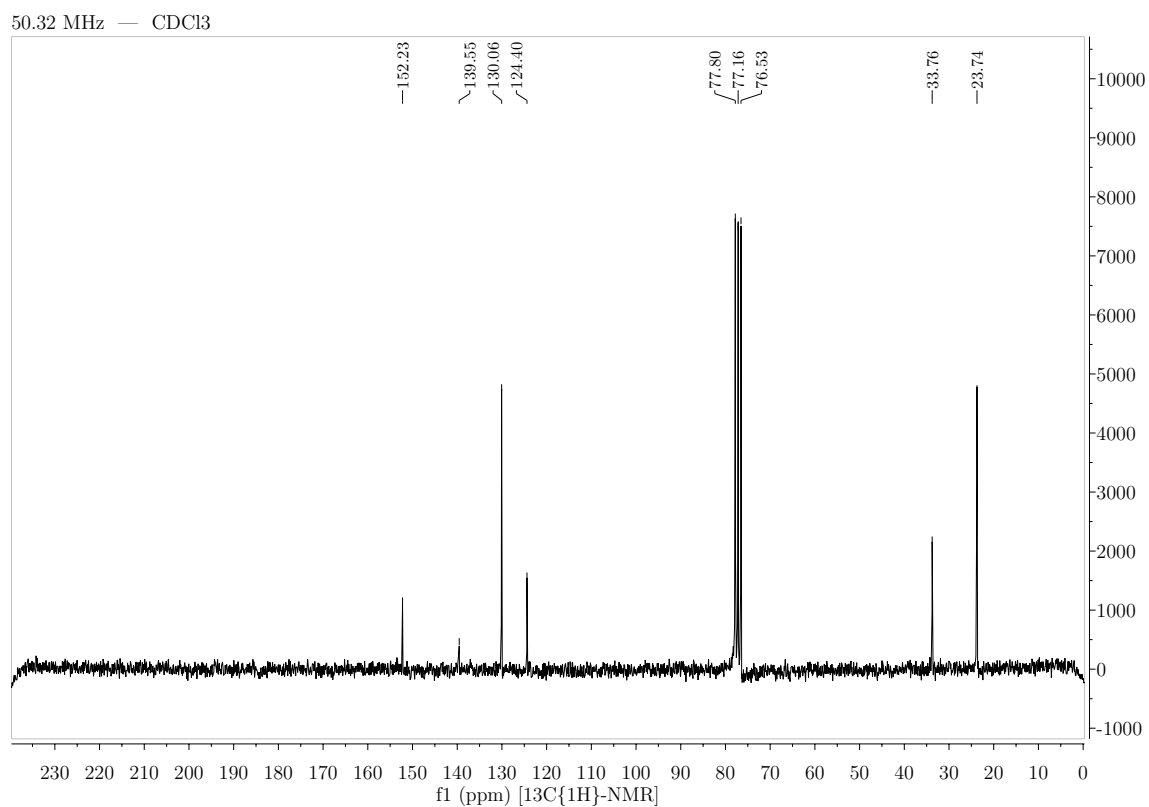


B. NMR-Spektren

B.3.24. 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-di-iso-propyl-1,1'-biphenyl

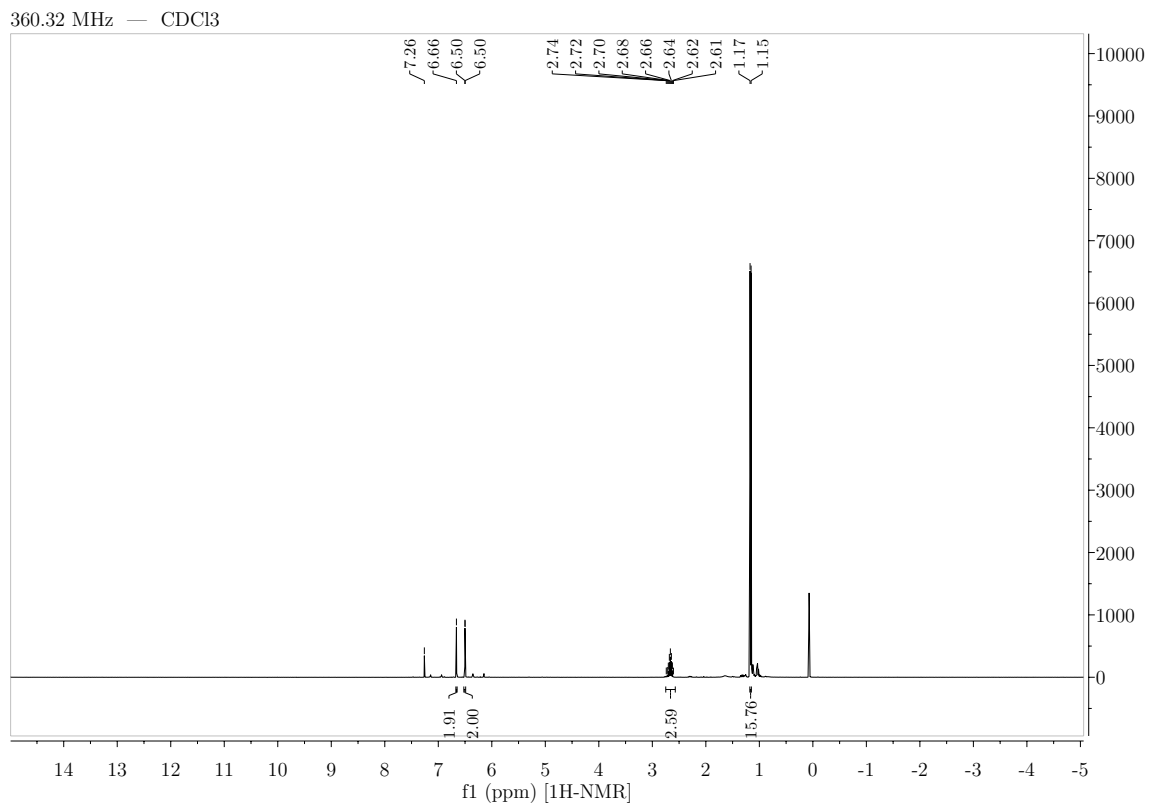
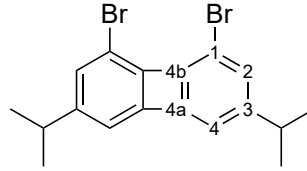


B.3. Biphenylene

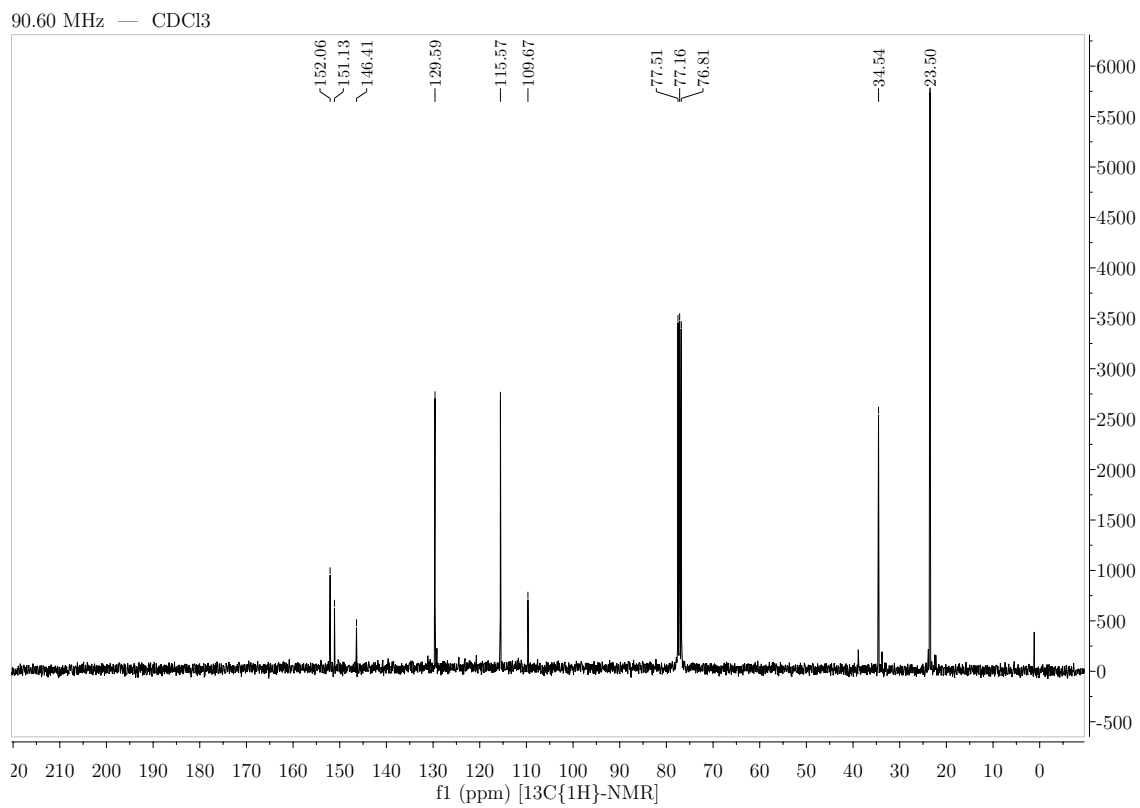


B. NMR-Spektren

B.3.25. 1,8-Dibrom-3,6-di-propylbiphenylene

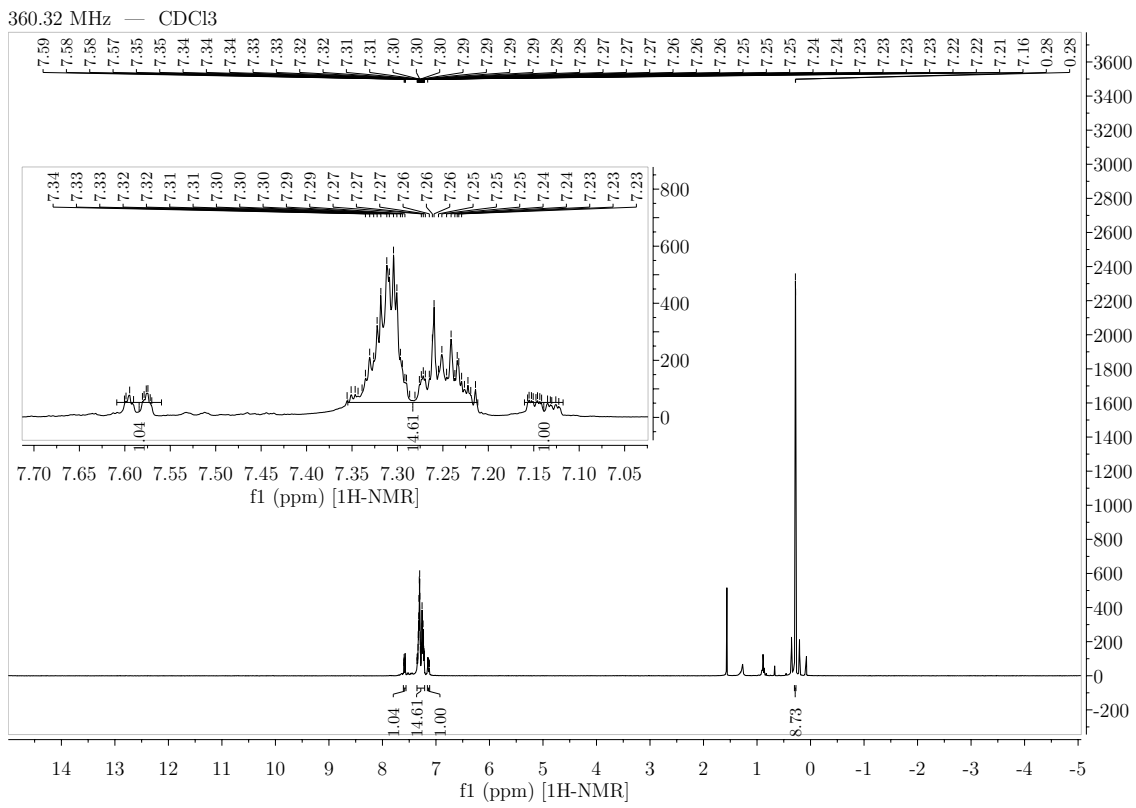
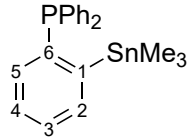


B.3. Biphenylene

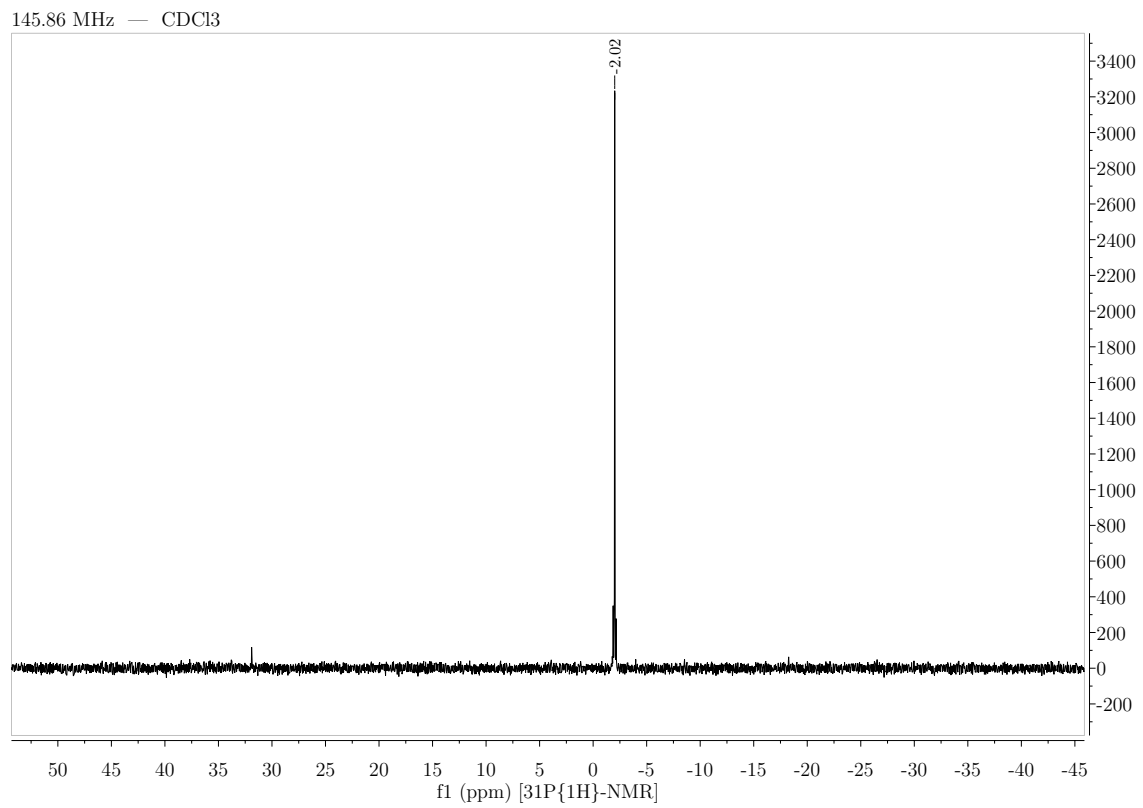
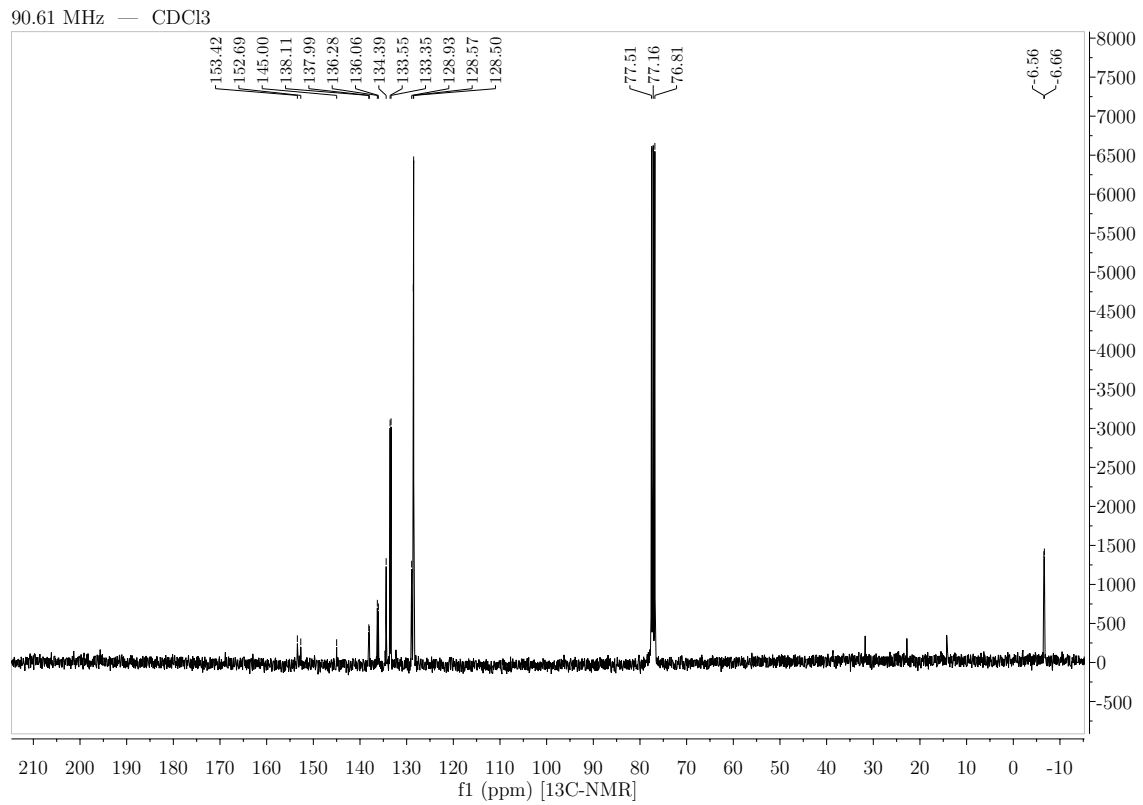


B.4. Benzole

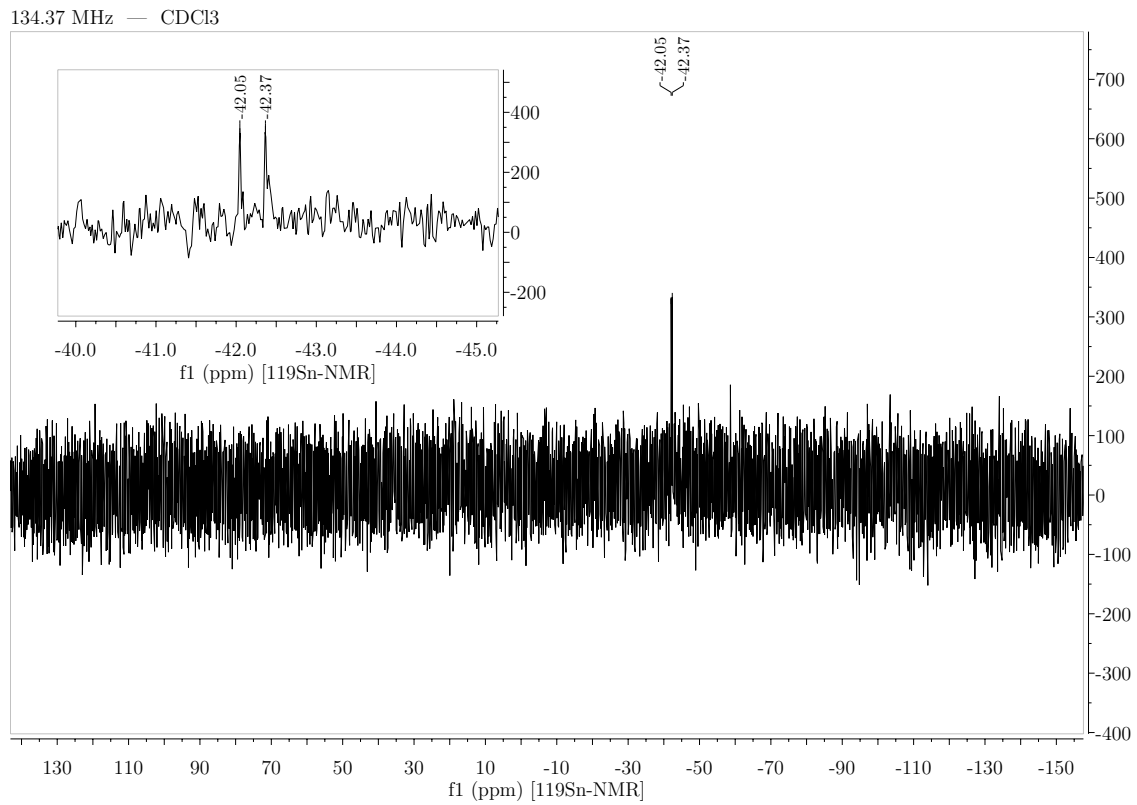
B.4.1. 1-Trimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol



B. NMR-Spektren

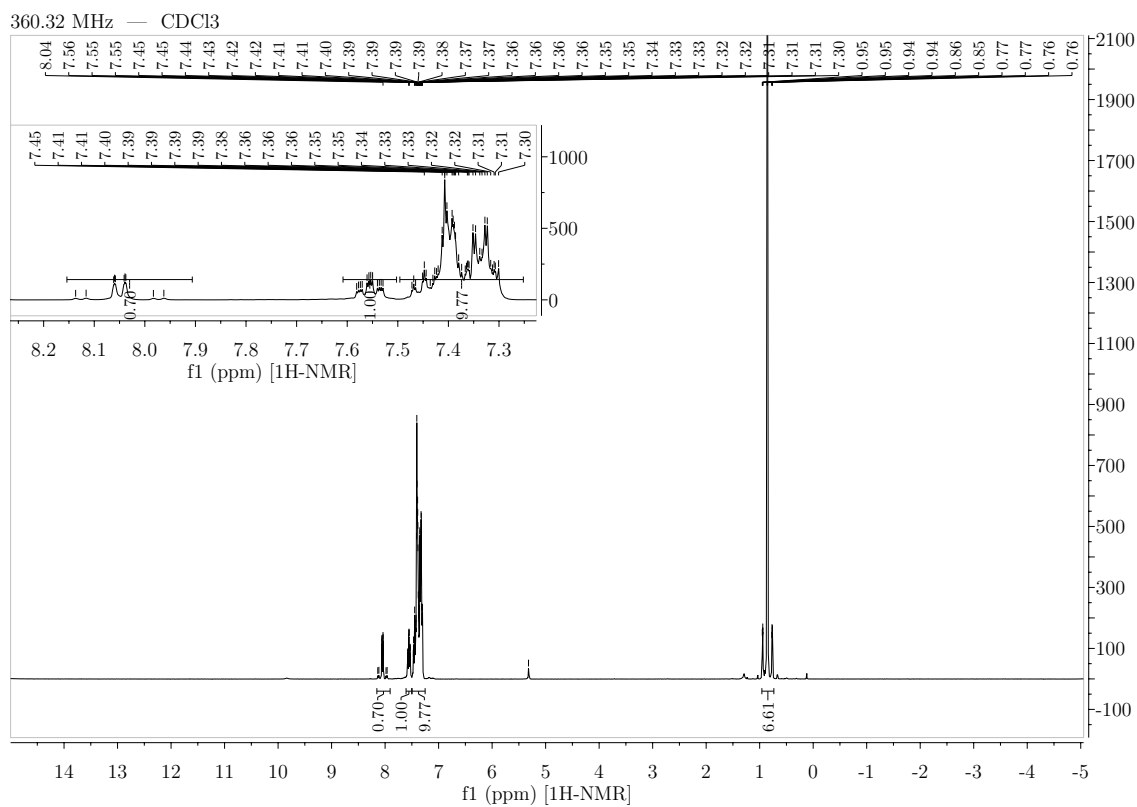
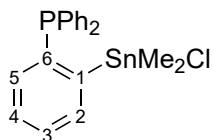


B.4. Benzole



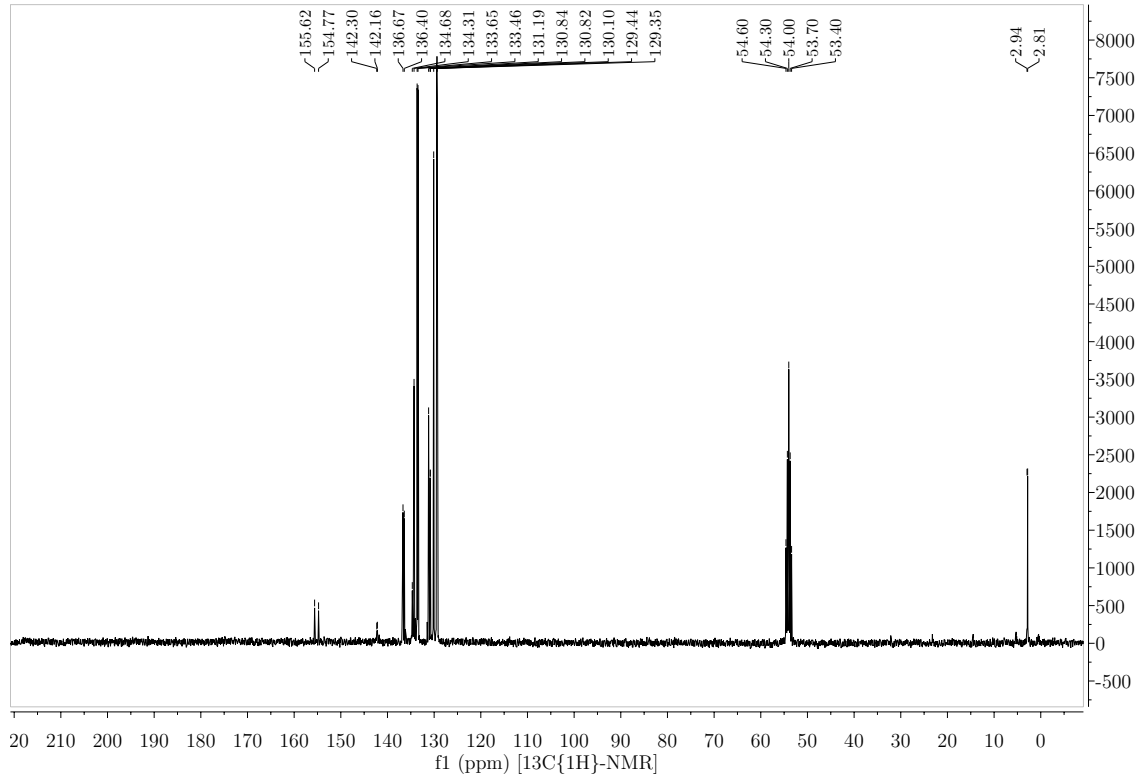
B. NMR-Spektren

B.4.2. 1-Chlordimethylstannyl-2-diphenylphosphinbenzol

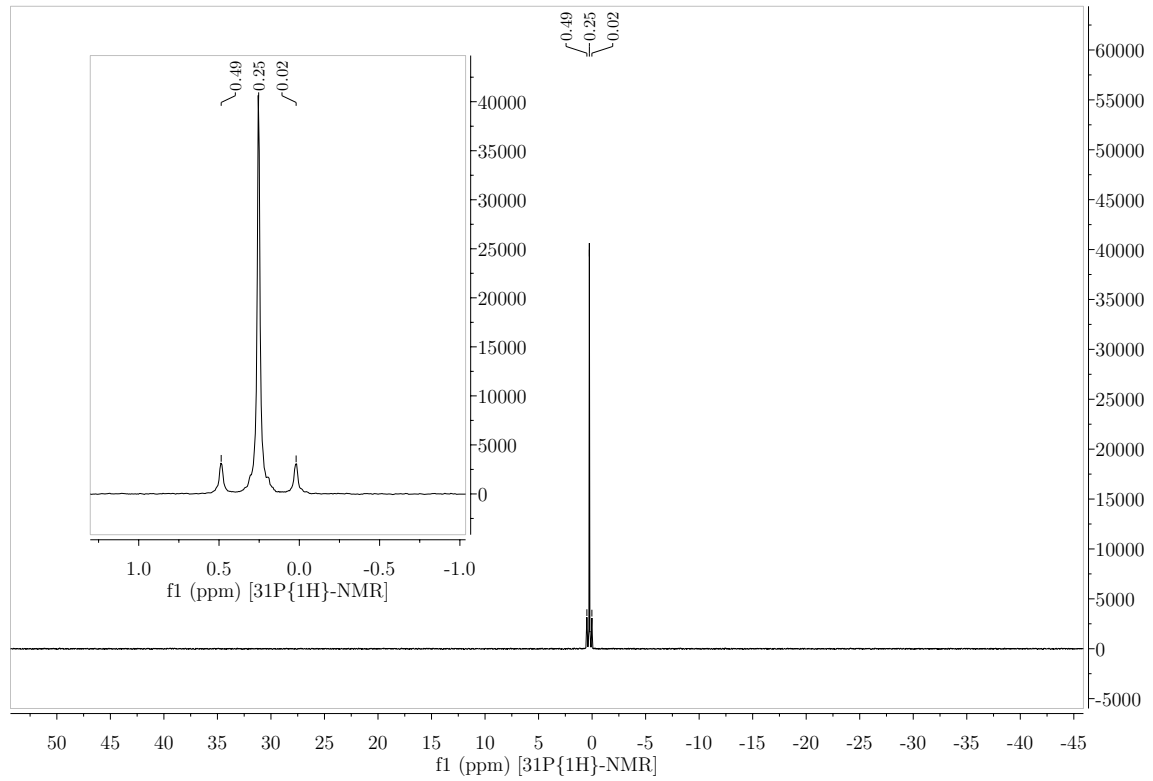


B.4. Benzole

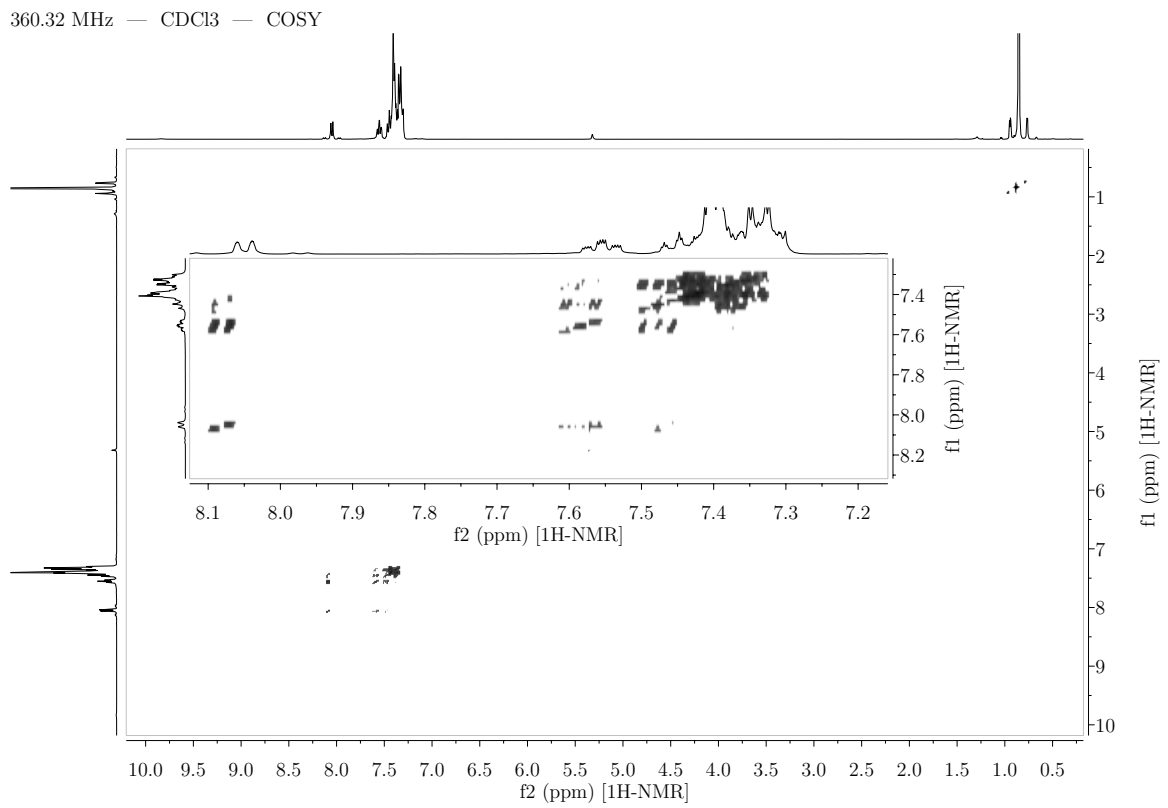
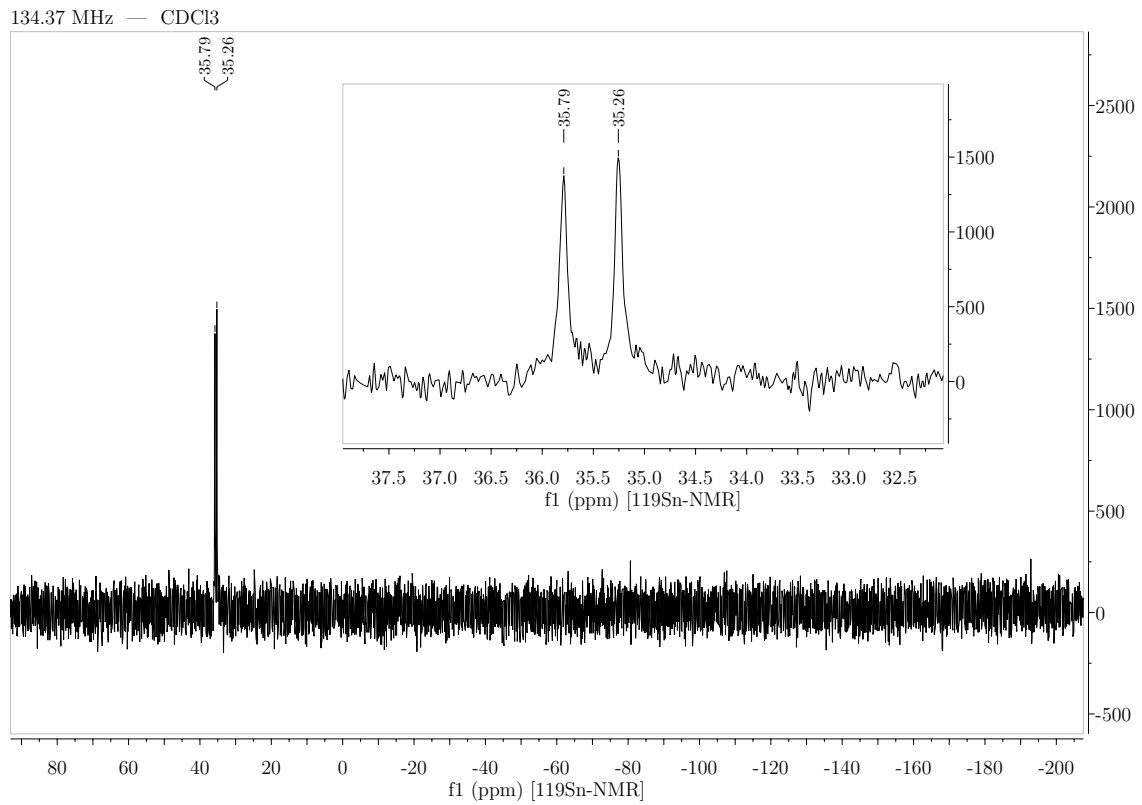
90.60 MHz — CDCl₃



145.86 MHz — CDCl₃

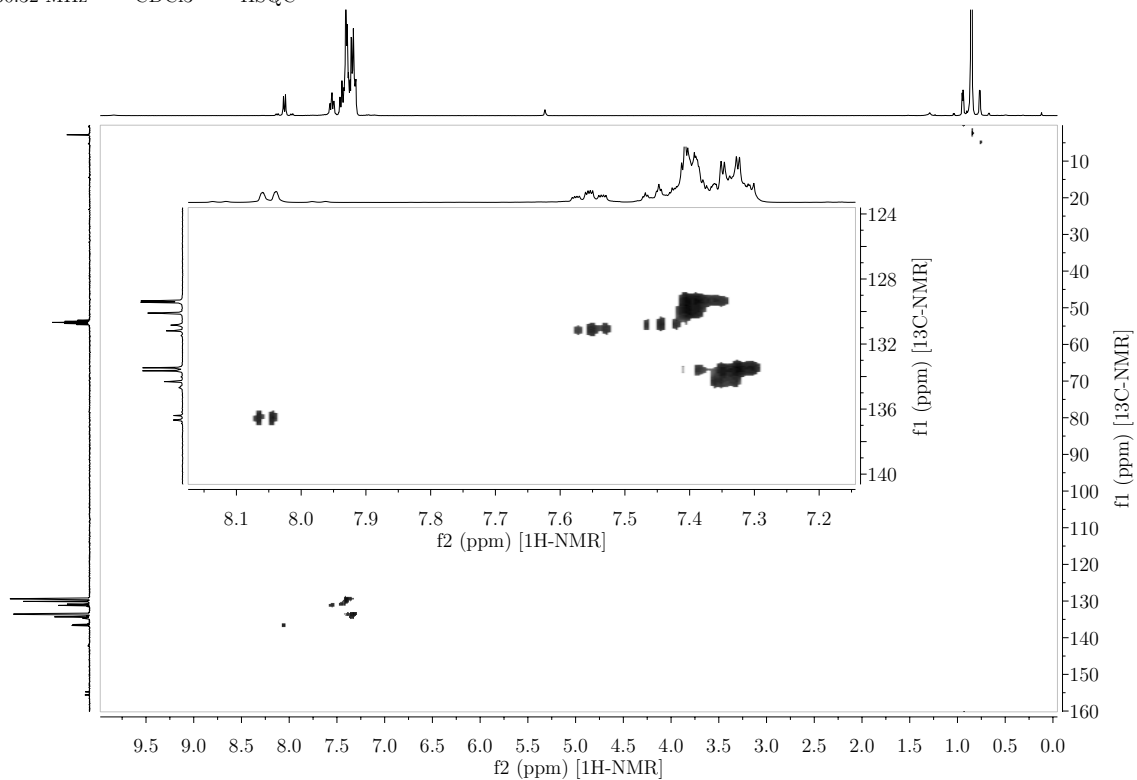


B. NMR-Spektren



B.4. Benzole

360.32 MHz — CDCl₃ — HSQC



360.32 MHz — CDCl₃ — HMBC

