

Auf dem Weg zu neuartigen phosphorbasierten Architekturen: eine nicht-katalysierte Methode zur Gewinnung von sechsgliedrigen Heterozyklen

Carlos Romero-Nieto,* Alicia López-Andarias, Carolina Egler-Lucas, Florian Gebert, Jens-Peter Neus und Oliver Pilgram

Abstract: Phosphorbasierte Heterozyklen ermöglichen Materialeigenschaften, die durch reine Kohlenstoffstrukturen nicht zugänglich sind. Die einzigartige Hybridisierung des Phosphors führt zu Elektronen-akzeptierenden Eigenschaften, einer großen Zahl an Koordinationsreaktionen und ermöglicht zudem die Kontrolle über die elektronischen Eigenschaften durch Phosphor-Post-Funktionalisierung. Hier beschreiben wir nun eine neue nicht-katalysierte Methode zur Synthese kondensierter sechsgliedriger Phosphorheterozyklen, insbesondere zur Synthese neuartiger Phosphaphenalene. Diese kondensierten Systeme weisen Vorteile von sowohl fünf- als auch sechsgliedrigen Phosphorheterozyklen auf und ermöglichen eine Serie vielseitiger Post-Funktionalisierungsreaktionen. Diese Arbeit eröffnet somit neue Horizonte auf dem Gebiet der konjugierten Materialien.

Die einzigartigen Eigenschaften von Phosphorheterozyklen sind eine stetige Quelle wissenschaftlicher Durchbrüche. Phosphinine (Abbildung 1), sechsgliedrige Phosphorheterozyklen, bieten neue Perspektiven in der Koordinationschemie und in katalytischen Transformationen;^[1] sie weisen sowohl eine hohe Elektronendelokalisation als auch besondere σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften auf. Phosphole (Abbildung 1), die fünfgliedrigen Analoga, finden hingegen in der

Materialwissenschaft breite Anwendung. Speziell die Nicht-Hybridisierung des $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratoms und dessen Fähigkeit, reversibel den $\lambda^5\sigma^4$ -Zustand zu erreichen, haben zu Materialien mit herausragenden optoelektronischen Eigenschaften geführt.^[2] So entwickelten einige von uns kürzlich phosphorbasierte multifunktionelle Architekturen, darunter Materialien mit temperaturabhängiger Lumineszenz, Electrochromismus, Flüssigkristallinität, supramolekularer Selbstorganisation und Gel-Eigenschaften.^[3] Um das volle Potenzial von Phosphorheterozyklen zu entfalten, ist dennoch die Erforschung neuartiger Systeme notwendig. So wurden jüngst verbesserte Synthesemethoden entwickelt, um fünf- und sechsgliedrige Phosphorheterozyklen zugänglich zu machen. Sie basieren größtenteils auf radikalischen^[4] und metallkatalysierten Reaktionen mit Cu,^[5] Al,^[6] Ag^[7] und Pd.^[8] In Anbetracht dessen strebten wir die Entwicklung neuartiger Phosphaphenalenderivate an (Abbildung 1), um die verblüffenden Eigenschaften fünf- und sechsgliedriger Phosphorheterozyklen synergistisch zu vereinen. Speziell zielten wir auf phosphorbasierte Architekturen ab, die 1) eine hohe Elektronendelokalisation, 2) ein reversibel zugängliches $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphorzentrum, 3) Luftstabilität und 4) vielseitige Post-Funktionalisierungsreaktionen aufweisen.

Zur Herstellung der Phosphaphenalene ermittelten wir die passenden Bedingungen für den Aufbau des Phosphorrings, ausgehend von Phenylphosphan-substituierten Naphthalenderivaten. Erste Versuche, das entsprechende Naphthylchlorphenylphosphan ausgehend von **A** (Schema 1) zu isolieren, waren dennoch nicht erfolgreich. Weitere Untersuchungen enthüllten eine neue nicht-katalysierte Methode, sechsgliedrige Phosphorheterozyklen zugänglich zu machen. Wir beobachteten, dass die Zyklisierung des Phosphorrings bereits stattfindet, wenn das lithiierte Naphthalen **A** mit einer äquimolekularen Menge Dichlorphenylphosphan bei 0°C umgesetzt wird. Um luftstabile Heterozyklen zu erhalten, behandelten wir anschließend das Reaktionsgemisch mit H₂O₂, in Einklang mit bereits etablierten Methoden.^[9] Wir weiteten unsere Studien auf eine Reihe aromatischer Substituenten aus (Schema 1), um die Reichweite der Synthesemethode zu erkunden. Dadurch zeigte sich, dass unsere Vorgehensweise mit einer Vielzahl von sowohl substituierten als auch unsubstituierten Thiophenen kompatibel ist.

Während **1a,b** und **2a,b** über unsere Standardbedingungen zugänglich sind, konnte **3** nur auf einem modifizierten Syntheseweg durch eine Temperaturerhöhung auf 50°C erhalten werden. Im Unterschied dazu führen andere elektronenreiche Heterozyklen wie Furan, Pyrrol und Benzothio-

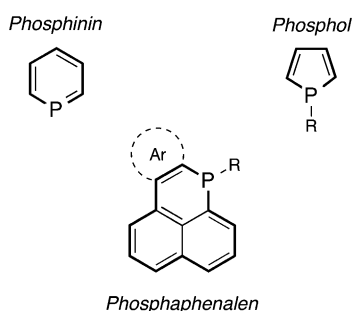
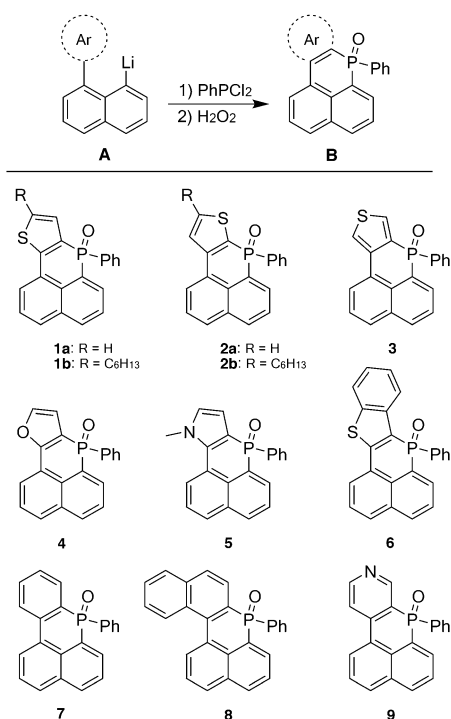


Abbildung 1. Molekülstrukturen von Phosphininen (links), Phospholen (rechts) und den entworfenen Phosphaphenalenen (unten).

[*] Dr. C. Romero-Nieto, A. López-Andarias, Dr. C. Egler-Lucas, F. Gebert, J.-P. Neus, O. Pilgram
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: carlos.romero.nieto@oci.uni-heidelberg.de

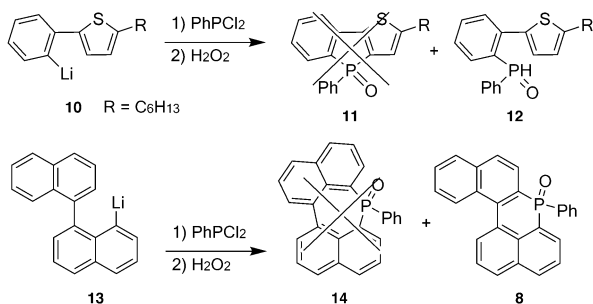
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507960> zu finden.



Schema 1. Nicht-katalysierte Reaktion zum Erhalt der kondensierten Phosphaphenalerivate **1–9**.

phen zu den entsprechenden Phosphaphenalenen **4**, **5** und **6**. Um die vielseitige Verwendbarkeit der Reaktion nochmals zu validieren, testeten wir auch aromatische Kohlenwasserstoffe und erhielten so die Phenyl- und Naphthyl-substituierten Phenalene **7** und **8**. Durch den einfachen Zugang zum Pyridinderivat **9** konnte zudem die Kompatibilität unseres Synthesewegs mit elektronenarmen Heterozyklen aufgezeigt werden.

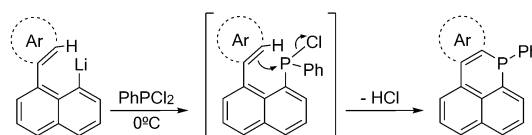
Um einen tieferen Einblick in die Möglichkeiten der Zyklisierungsreaktion zu erhalten, strebten wir die Herstellung von fünf- und siebengliedrigen Phosphorheterozyklen an (Schema 2). Die Umsetzung von **10** führte sowohl unter standardmäßigen als auch unter modifizierten Reaktionsbedingungen exklusiv zur Bildung von **12**. Ebenso konnten wir keine Bildung von **14** beobachten, als wir **13** gemäß unseren Synthesemethoden umsetzten. Die letztgenannten Ergebnis-



Schema 2. Versuche, fünf- und siebengliedrige Phosphorringe zu erhalten.

se befinden sich in Übereinstimmung mit den durch DFT-Rechnungen erhaltenen Reaktionsenthalpien (siehe Hintergrundinformationen). Während die Bildung von sechsgliedrigen Heterozyklen exotherm scheint, entsprechen die Anellierungen von fünf- und siebengliedrigen Ringen endothermen Prozessen. So konnte gezeigt werden, dass die Synthese von sechsgliedrigen Phosphorheterozyklen mit unserer Methode hochselektiv verläuft.

Ein plausibler Mechanismus für die Ringschlussreaktion ist in Schema 3 dargestellt. Phosphoratome haben die Fähigkeit, sowohl als Nukleophil als auch als Elektrophil zu



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus.

wirken.^[2f,10] Daher schlagen wir einen nukleophilen Angriff des peripheren Arylrings am Phosphorzentrum vor, gefolgt von der Eliminierung von HCl, übereinstimmend mit einem klassischen elektrophilen aromatischen Substitutionsmechanismus. Die großen Schwierigkeiten, das Chlorphosphan-Intermediat zu isolieren, hinderten uns an direkten Experimenten zur weiteren, detaillierten Aufklärung des Mechanismus. Um diesen Engpass zu umgehen, wandten wir uns Tieftemperatur $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen zu (Abbildung 2). Die Ergebnisse stimmen mit unserer Hypothese überein. Die In-situ-Überwachung der Synthese von **5** bei -80°C ermöglichte es uns, die Bildung des Chlorphosphanderivats mit

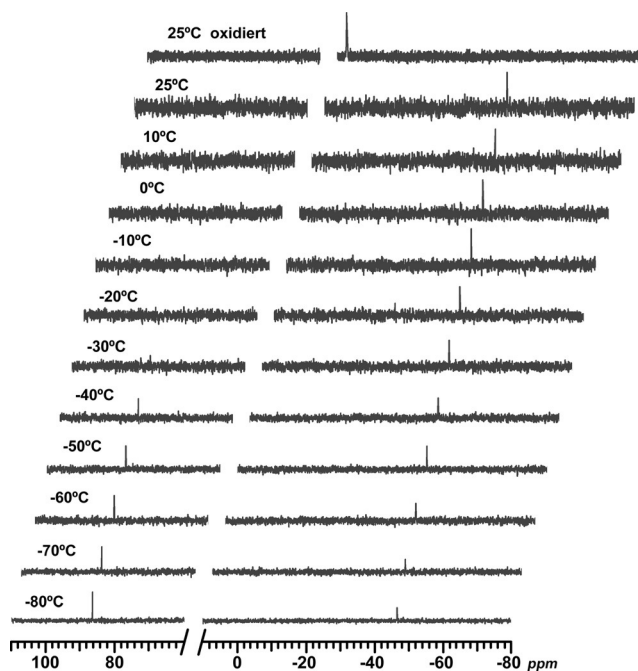


Abbildung 2. In-situ- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Synthese von **5** bei ansteigenden Temperaturen von -80 bis 25°C .

einem Singulettsignal bei $\delta = +86.2$ ppm zu verfolgen.^[11] Überraschenderweise deuteten mehrere Experimente auf die Bildung des zyklisierten Produkts bereits bei tiefen Temperaturen durch das Auftauchen eines Singulettsignals bei $\delta = -46.4$ ppm hin. Bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur verschwindet das Signal bei $\delta = +86.2$ ppm zusehends unter gleichzeitiger Bildung des vollständig zyklisierten Produkts zwischen -30 und -20 °C. Letztlich führte die Umsetzung mit H_2O_2 zu einem Singulettsignal bei $\delta = +8.6$ ppm, einem charakteristischen Wert für die oxidierten Phosphaphenalene **5** (siehe Hintergrundinformationen). Zusammenfassend konnten wir die fortschreitende Bildung des zyklisierten Phosphorrings ausgehend von seiner Chlorphenylphosphan-Vorstufe und ohne jegliche Mitwirkung eines Katalysators beobachten. Alle kondensierten Phosphaphenalene wurden mittels Standard-Analysetechniken charakterisiert (siehe Hintergrundinformationen).^[12] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1–9** zeichnen sich durch ein Singulettsignal aus, dessen chemische Verschiebung zwischen $\delta = 6.0$ und 10.1 ppm variiert.

Die interessantesten Strukturmerkmale ergeben sich aus Röntgenstrukturanalysen. Abbildung 3 stellt die Molekül-

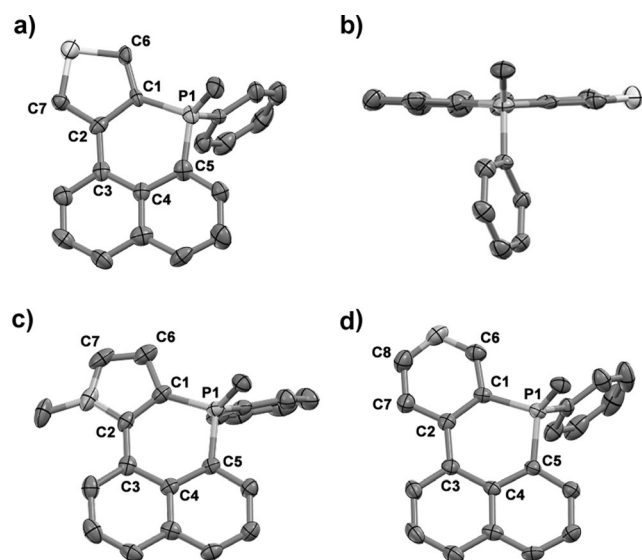
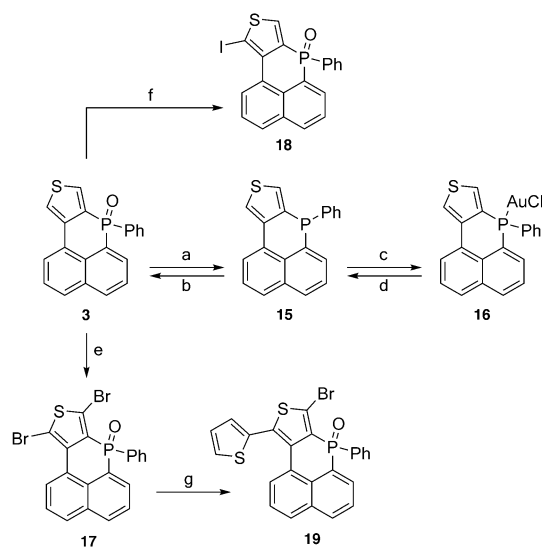


Abbildung 3. Molekülstrukturen im Kristall (thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von a) **3**, Blick von oben, b) **3**, Frontansicht, c) **5** und d) **9**. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **3**: C1–C2 1.441(8), C2–C3 1.465(9), C3–C4 1.439(9), C4–C5 1.434(8), C1–C6 1.364(8), C2–C7 1.385(8); für **5**: C1–C2 1.392(5), C2–C3 1.459(5), C3–C4 1.446(5), C4–C5 1.440(5), C1–C6 1.419(6), C6–C7 1.346(6); für **9**: C1–C2 1.399(5), C2–C3 1.485(5), C3–C4 1.442(5), C4–C5 1.425(5), C1–C6 1.398(5), C2–C7 1.400(5), C7–C8 1.371(6).

strukturen von **3**, **5** und **9** im Festkörper dar.^[13] Alle drei Strukturen sind grundsätzlich planar (Abbildung 3b und Abbildungen S2, S3 der Hintergrundinformationen); **5** weist eine leichte Drehung von 12.2° auf, verursacht durch die Abstoßung zwischen der Methylgruppe des Pyrrols und dem Naphthalen (Abbildung S2). Bei **3** weist der sechsgliedrige Phosphorheterozyklus keinerlei Bindungsalternanz auf; die

Bindungslängen liegen im Bereich von 1.43–1.46 Å. Ein ähnliches Szenario ist bei Phosphininen bekannt.^[1a] Die Verbindungen **5** und **9** haben kleinere C1–C2-Abstände (Abbildung 3), zeigen aber dennoch eine ungleichmäßige Bindungslängenverteilung. Dies befindet sich im Einklang mit einem hohen Grad an π -Konjugation. DFT-Rechnungen geben weitere Informationen hinsichtlich der elektronischen Verteilung (siehe Hintergrundinformationen). Die Grenzorbitale von **3**, **5** und **8** sind vollständig über die kondensierten Systeme delokalisiert, mit einer großen Beteiligung des Phosphorzentrums sowohl im HOMO als auch im LUMO. Schließlich zeigen die Röntgenstrukturdaten unterschiedliche Winkel zwischen dem exozyklischen Phenylring und dem Grundgerüst auf. Die Winkel sind stark abhängig vom kondensierten aromatischen Ring und variieren von 114.9° bei **3** zu 123.3° bzw. 124.5° bei **5** bzw. **9**. Dieses Phänomen wurde bereits bei erweiterten Phosphorholdervaten beobachtet; es wird unterschiedlichen elektronischen Dichten am Phosphorzentrum zugeschrieben.^[14]

Eine Evaluierung der möglichen Post-Funktionalisierungsreaktionen wird üblicherweise durchgeführt, um Phosphorheterozyklen auf den Prüfstand zu stellen und sich ihres Potenzials als vielversprechende Bausteine zu vergewissern.^[15] Deshalb strebten wir repräsentativ Post-Funktionalisierungsreaktionen von **3** sowohl am Phosphoratom als auch am Grundgerüst des Moleküls an (Schema 4). Während $\lambda^5\sigma^4$ -



Schema 4. Post-Funktionalisierung von **3**: a) HSiCl_3 , 100°C ; b) H_2O_2 , 0°C ; c) $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$; d) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$; e) NBS/AcOH ; f) NIS/AcOH ; g) 2-(Tributylstannyl)thiophen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 120°C . $\text{NBS} = N$ -Bromsuccinimid, $\text{NIS} = N$ -Iodosuccinimid, $\text{tht} = \text{Tetrahydrothiophen}$.

Phosphorzentren für Luft- und Feuchtigkeitsstabilität sorgen, haben $\lambda^3\sigma^3$ -Zentren besonderes Aufsehen erregt, denn sie ermöglichen eine große Bandbreite an reversiblen Reaktionen mit Lewis-Säuren und Übergangsmetallen.^[9b,c,13,14] Daher konzentrierten wir uns darauf, passende Bedingungen zur reversiblen Umwandlung des $\lambda^5\sigma^4$ -Zentrums in den verwandten $\lambda^3\sigma^3$ -Zustand zu finden. So stellten wir fest, dass die Umsetzung von **3** mit HSiCl_3 bei 100°C zur quantitativen

Reduktion des $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphoratoms hin zum $\lambda^3\sigma^3$ -Zentrum von **15** führt (Schema 4). Die letztgenannte Verbindung erwies sich als sehr vielseitig. Die Umsetzung von **15** mit Au-(tht)Cl führt zum Goldderivat **16**. Die Komplexbildung kann durch Reaktion mit $P(NMe_2)_3$ quantitativ umgekehrt werden. Im Gegenzug kann durch Oxidation von **15** mit H_2O_2 bei $0^\circ C$ der fünfwertige Zustand des Phosphoratoms zurückerhalten werden. Verbindung **3** kann zudem regioselektiv an den α -Positionen des Schwefelatoms halogeniert werden, indem sie mit *N*-Bromsuccinimid umgesetzt wird; dies führt zum Derivat **17**. Eine asymmetrische Funktionalisierung ist im Sinne der Materialentwicklung besonders verlockend. **3** kann monohalogeniert werden, um **18** durch die einfache Umsetzung mit *N*-Iodsuccinimid zu erhalten. Schließlich kann auch **17** durch eine selektive Stille-Kreuzkupplung in das monosubstituierte Derivat **18** umgewandelt werden. Dieses bietet großes Potenzial als Baustein für die Synthese von zusätzlich erweiterten Systemen.

Zusammenfassend haben wir eine neue nicht-katalysierte Synthesemethode entwickelt, die kondensierte sechsgliedrige Phosphorheterozyklen zugänglich macht. Die Vielseitigkeit dieser Reaktion ermöglicht die Herstellung von kondensierten Phosphaphenalenen mit einem großen Spektrum an sowohl Heterozyklen als auch aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die neuen Phosphaphenalerivate vereinen Eigenschaften der fünf- und sechsgliedrigen Phosphorheterozyklen: a) eine hohe Elektronendelokalisation, b) reversibel umwandelbare $\lambda^5\sigma^4$ -Zentren und c) umfangreiche Post-Funktionalisierungsreaktionen. Alles in allem eröffnen sowohl der neuartige Syntheseweg als auch die Phosphaphenalenstrukturen neue Möglichkeiten zur Entwicklung überlagerender phosphorbasierter Architekturen. Detaillierte spektroskopische Untersuchungen zur weiteren Bekräftigung des Einsatzvermögens der neuen Phosphaphenale als Bausteine für funktionelle Materialien werden derzeit durchgeführt.

Danksagung

C.R.N. und A.L.A. danken dem Fonds der chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium bzw. ein Stipendium. Wir danken Prof. Bunz und dem OCI der Universität Heidelberg für die Unterstützung sowie Dr. Rominger für die Aufnahme der Kristallstrukturdaten.

Stichwörter: Phosphaphenale · Phosphorheterozyklen · Post-Funktionalisierung · Zyklisierungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15872–15875
Angew. Chem. **2015**, *127*, 16098–16102

- [1] Übersichtsartikel: a) C. Müller, L. E. E. Broeckx, I. de Krom, J. J. M. Wemers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2*, 187–202; b) L. Kollár, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4257–4302; c) C. Müller, D. Vogt, *Dalton Trans.* **2007**, 5505–5523; d) P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627–681.
- [2] Übersichtsartikel: a) T. Baumgartner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1613–1622; b) Y. Ren, T. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7792–7800; c) Y. Matano, H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* **2009**,

- 7*, 1258–1271; d) A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1386–1400; e) J. Crassous, R. Réau, *Dalton Trans.* **2008**, 6865–6876; f) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681–4727.
- [3] a) C. Romero-Nieto, M. Marcos, S. Merino, J. Barberá, T. Baumgartner, J. Rodríguez-López, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4088–4099; b) C. Romero-Nieto, S. Merino, J. Rodríguez-López, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4135–4145.
- [4] S. Furukawa, S. Haga, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3228–3231.
- [5] S. Nieto, P. Metola, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Organometallics* **2008**, *27*, 3608–3610.
- [6] a) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, M. Nakamura, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2130–2133; b) A. A. Díaz, J. D. Young, M. A. Khan, R. J. Wehmschulte, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5568–5575.
- [7] Y.-R. Chen, W.-L. Duan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16754–16757.
- [8] a) K. Baba, M. Tobisu, N. Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11892–11895; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12108–12111; b) K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura, S. Nakasako, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 695–699; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 719–723; c) Y. Kuninobu, K. Origuchi, K. Takai, *Heterocycles* **2012**, *85*, 3029–3034; d) Y. Kuninobu, T. Yoshida, K. Takai, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7370–7376.
- [9] a) T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6197–6201; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6323–6328; b) H. Chen, W. Delaunay, J. Li, Z. Wang, P.-A. Bouit, D. Tondelier, B. Geffroy, F. Mathey, Z. Duan, R. Réau, M. Hissler, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 330–333; c) Y. Matano, A. Saito, T. Fukushima, Y. Tokudome, F. Suzuki, D. Sakamaki, H. Kaji, A. Ito, K. Tanaka, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8016–8020; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8166–8170; d) E. Yamaguchi, C. Wang, A. Fukazawa, M. Taki, Y. Sato, T. Sasaki, M. Ueda, N. Sasaki, T. Higashiyama, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4539–4543; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4622–4626.
- [10] a) M. A. van Bochove, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10738–10744; b) F. Ramirez, E. A. Tsolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7553–7558; c) S. G. Watten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 606–617; *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 649–659.
- [11] a) J. Shin, J. Bertoia, K. R. Czerwinski, C. Bae, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1576–1580; b) D. Hunter, J. K. Michie, J. A. Miller, W. Stewart, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1981**, *10*, 267–270; c) K. Moedritzer, L. Maier, L. C. D. Groenweghe, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, *7*, 307–310.
- [12] Es ist wichtig zu erwähnen, dass alle Derivate ein starkes Vermögen zeigten, kleine Moleküle zu adsorbieren. Weitere Untersuchungen zu dieser Besonderheit werden zurzeit durchgeführt.
- [13] Kristalldaten für **3**: ($C_{20}H_{13}OPS$): $M_r = 332.33$, $T = 200(2)$ K, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 29.618(4)$, $b = 14.9711(18)$, $c = 16.587(2)$ Å, $V = 6372.9(13)$ Å³, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$ g cm⁻³, $\mu = 0.30$ mm⁻¹, $\lambda = 0.71073$ Å, $\theta_{\text{max}} = 22.7$, 16395 gemessene Reflexe, 4269 $[R(\text{int}) = 0.1263]$ unabhängige Reflexe, GOF an $F^2 = 1.04$, $R_1 = 0.068$, $wR_2 = 0.136$ ($I > 2\sigma(I)$), max./min. Restelektronendichte 0.45 und -0.42 e Å⁻³; Kristalldaten für **5**: ($C_{21}H_{18}NO_2P$): $M_r = 347.33$, $T = 200(2)$ K, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.233(5)$, $b = 7.464(3)$, $c = 18.839(8)$ Å, $V = 1690.8(12)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.36$ g cm⁻³, $\mu = 0.18$ mm⁻¹, $\lambda = 0.71073$ Å, $\theta_{\text{max}} = 23.1$, 11497 gemessene Reflexe, 2357 $[R(\text{int}) = 0.0686]$ unabhängige Reflexe, GOF an $F^2 = 1.14$, $R_1 = 0.068$, $wR_2 = 0.128$ ($I > 2\sigma(I)$), max./min. Restelektronendichte 0.39 und -0.29 e Å⁻³; Kristalldaten für **9**: ($C_{21}H_{14}NOP$): $M_r = 327.30$, $T = 200(2)$ K, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 8.9283(12)$, $b = 15.903(2)$, $c = 22.236(3)$ Å, $V = 3157.1(7)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$ g cm⁻³, $\mu = 0.18$ mm⁻¹, $\lambda = 0.71073$ Å, $\theta_{\text{max}} = 25.0$, 18872 gemessene Reflexe, 2799 $[R(\text{int}) = 0.1115]$ unabhängige Reflexe, GOF an $F^2 = 1.01$,

$R_1 = 0.056$, $wR_2 = 0.125$ ($I > 2\sigma(I)$), max./min. Restelektronendichte 0.24 und $-0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Bruker-Smart-CCD- oder Bruker-Smart-APEX-Instrument unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Beugungsintensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde angewendet, indem SADABS3 basierend auf der Laue-Symmetrie des reziproken Raums genutzt wurde. Wasserstoffatome wurden entweder isotrop verfeinert oder berechnet. Die Strukturen wurden mittels des SHELXTLS4-Softwarepakets gelöst und verfeinert. CCDC 1418419 (**3**), 1418420 (**5**) und 1418421 (**9**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

- [14] Y. Dienes, S. Durben, T. Kárpáti, T. Neumann, U. Englert, L. Nyulászi, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7487–7500.

- [15] a) P.-A. Bouit, A. Escande, R. Szűcs, D. Szieberth, C. Lescop, L. Nyulászi, M. Hissler, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6524–6527; b) C. Hay, M. Hissler, C. Fischmeister, J. Rault-Berthelot, L. Toupet, L. Nyulászi, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4222–4236; c) Y. Dienes, M. Eggenstein, T. Neumann, U. Englert, T. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2006**, 1424–1433; d) T. Baumgartner, W. Bergmans, T. Kárpáti, T. Neumann, M. Nieger, L. Nyulászi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4687–4699; e) Y. Takeda, T. Nishida, K. Hatanaka, S. Minakata, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10266–10270.

Eingegangen am 25. August 2015,
veränderte Fassung am 22. September 2015
Online veröffentlicht am 9. November 2015