

**Cyclische und acyclische Liganden mit
Bis(phosphino)amin-Motiv für die chromkatalysierte
selektive Oligomerisierung von Ethen**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

M. Sc. Martha Höhne
geboren am 09.04.1987 in Berlin

Rostock, November 2017

Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Dr. Uwe Rosenthal und unter Anleitung von Dr. Bernd H. Müller am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock in der Zeit von November 2014 bis Oktober 2017 angefertigt.

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Datum der Einreichung: 17.11.2017

Datum der Verteidigung: 06.02.2018

Danksagung

Mein allergrößter Dank gilt **Prof. Dr. Uwe Rosenthal** für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis sowie die Möglichkeit, ein anspruchsvolles und interessantes Thema bearbeiten zu dürfen. Auch für seine Geduld und das in mich gesetzte Vertrauen, für die vielen Gelegenheiten des wissenschaftlichen Austauschs in persönlichen Gesprächen oder auf Fachtagungen sowie seine zuverlässige Betreuung möchte ich mich herzlich bedanken!

Ein ganz besonderer Dank gilt **Dr. Bernd H. Müller** für seine hervorragende Unterstützung, fachlichen Ratschläge, zahlreiche Diskussionen sowie persönliche Förderung und Forderung.

Katharina Konieczny möchte ich für ihre stetige Mithilfe und Zuarbeit im Laboralltag, ihr organisatorisches Talent und auch das ein oder andere private Wort ganz herzlich danken.

Dr. Normen Peulecke danke ich für die großartige Unterstützung, Hilfe und Zusammenarbeit bei den zahlreichen katalytischen Experimenten.

Bei allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe möchte ich mich für das äußerst angenehme Arbeitsklima, die gegenseitige Hilfe und viele fachlich und persönlich bereichernde Gespräche bedanken. Dies gilt allen derzeitigen und ehemaligen Kollegen des Themas “Oligomerisierungen” Benjamin Andres, Marc Gongoll, Julia Haak, Jan-Ole Moritz und Marleen Winterberg sowie allen jetzigen und früheren Mitgliedern des ursprünglichen Bereichs “Rosenthal” Prof. Dr. Marko Hapke, Fabian Fischer, Dr. Phillip Jungk, Tobias Täufer, Tobias Pientka, Dr. Perdita Arndt, Dr. Kai Altenburger, Dr. Fabian Reiß, Dr. Melanie Reiß, Kathleen Schubert, PD Dr. Torsten Beweries, Dr. Marcus Klahn, Felix Anke, Delong Han, Patrick Hasche und Ute von Zweydorff.

Ein großes Dankeschön gilt **Dr. Anke Spannenberg**, die mit viel Geduld, Fingerspitzengefühl und großer Hingabe zahlreiche Kristallstrukturanalysen anfertigte. Des Weiteren war ihr kritischer und geschulter Blick bei vielen Publikationen eine große Unterstützung.

Dr. habil. Haijun Jiao danke ich für die Durchführung der DFT-Rechnungen.

Für die zahlreichen, präzise und gewissenhaft durchgeführten analytischen Messungen danke ich der gesamten Analytikabteilung des Instituts.

Insbesondere möchte ich mich bei **PD Dr. Wolfgang Baumann**, **Dr. Dirk Michalik** und **Andreas Koch** für die Planung und Durchführung vieler NMR-spektroskopischer Sondermessungen bedanken.

Des Weiteren bin ich **Dr. Shamil Latypov** vom *A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry* in Kazan (Russland) für den fruchtbaren und interessanten wissenschaftlichen Austausch zu großem Dank verpflichtet. Seine theoretischen Untersuchungen haben die Interpretation unserer experimentellen Ergebnisse wesentlich bereichert.

Bei **Dr. Esteban Mejía** möchte ich mich für seine Hilfsbereitschaft, sein vielseitiges Interesse und fortwährende Unterstützung sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. **Dr. Henrik Lund** danke ich für die gewissenhafte Durchführung und gründliche Interpretation der pulvendiffraktometrischen Messungen, manch kritische Bemerkung sowie für das Korrigieren dieser Arbeit.

Einen unvergesslichen und prägenden Lebensabschnitt verdanke ich meinen guten **Freunden**. Danke dafür! Bei meinen **Eltern** und **Großeltern** möchte ich mich für ihre großartige Unterstützung und den Halt während der ganzen letzten Jahre herzlich bedanken. Besonderer Dank gilt auch meinem Bruder **Georg**, der mir stets eine wichtige und aufmunternde Konstante ist.

Markus, dir danke ich für die vielen schönen Momente, für die Geduld und die Kraft, die wir uns immer wieder gegenseitig geben können und nicht zuletzt für deine ansteckende Begeisterung für die Naturwissenschaften.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation umfasst die Entwicklung neuer Liganden mit Bis(phosphino)amin-Motiv sowie deren Untersuchung hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens an Übergangsmetalle und ihrer katalytischen Leistungsfähigkeit in der chromkatalysierten selektiven Oligomerisierung von Ethen. Während acyclische Bis(phosphino)amine etablierte und gut untersuchte Liganden in der Selektivoligomerisierung darstellen, ist die Verwendung cyclischer Liganden bislang wenig erforscht. Für die Einbettung des PNP-Motivs in rigide Ringgerüste erwiesen sich *N,N*-Bis{cloro(aryl)phosphino}amine als hervorragende Edukte bei reduktiven Kupplungen oder Substitutionsreaktionen mit Hydrazinderivaten. Das 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraphosphorin als neuartiger Verbindungstyp wurde strukturell und stereochemisch intensiv untersucht. Zudem offenbart dieser sechsgliedrige PN-Cyclus ein facettenreiches Koordinationsverhalten, das selektive PP-Bindungsöffnungen beinhaltet. Der direkte Vergleich der acyclischen und cyclischen Liganden in der chromkatalysierten Oligomerisierungsreaktion zeigt, dass kleinste Variationen des PNP-Motivs die Selektivität drastisch verändern und zugunsten anderer Produkte verschieben. Zudem gelang es, eine direkte Korrelation zwischen Ligandstruktur und Produktverteilung der Oligomerisierung herzustellen.

Abstract

This dissertation reports on the development of new ligands with bis(phosphino)amine motif and the investigation regarding their coordination behavior towards transition metals as well as their catalytic performance in the chromium catalyzed selective oligomerization of ethene. While acyclic bis(phosphino)amines are established and well-studied ligands in the selective oligomerization, the usage of such cyclic ligands has been little investigated so far. For embedding the PNP motif into rigid cyclic frameworks, *N,N*-bis{cloro(aryl)phosphino}amines proved to be excellent starting materials for reductive coupling or substitution reactions with hydrazine derivatives. The structural and stereochemical properties of the 1,4-diaza-2,3,5,6-tetraphosphorine as a new type of compound was intensively studied. In addition, this six-membered PN-containing cycle reveals a versatile coordination behavior involving selective PP bond cleavage. The direct comparison of acyclic and cyclic ligands in the chromium-catalyzed oligomerization reaction illustrates that very small variations of the PNP motif have strong impact on the selectivity. The product distribution can be changed in favor of a completely different product. Furthermore, a correlation between the structure of the ligands and the product distribution of the oligomerization could be found.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Selektive Oligomerisierung von Ethen	1
1.1.1 Wirtschaftliche Bedeutung linearer α -Olefine	1
1.1.2 Historische Entwicklung und bedeutsame Oligomerisierungsprozesse	2
1.1.3 Mechanistische Aspekte	4
1.2 PN-haltige Liganden	7
1.2.1 Phosphor als Donoratom in Metallkomplexen	7
1.2.2 PN-haltige Verbindungen	8
2 Motivation und Zielsetzung	13
3 Ergebnisse und Diskussion	15
3.1 Liganden mit PNP-Motiv	15
3.1.1 Synthese verschiedener <i>N,N</i> -Bis{chloro(aryl)phosphino}amine (1 - 5)	15
3.1.2 Synthese von Diphosph(III)azanen mit NPNPN-Rückgrat (6 - 16)	19
3.2 Synthese cyclischer Liganden mit PNP-Motiv	21
3.2.1 Herstellung von Azadiphosphiridinen	21
3.2.2 Reduktionsreaktionen von $[\text{Cl}(\text{Ph})\text{P}]_2\text{NMe}$ (1)	30
3.2.3 Reduktion des <i>N</i> -cyclohexylsubstituierten $[\text{Cl}(\text{Ph})\text{P}]_2\text{NCy}$ (2)	44
3.2.4 Reduktion sterisch anspruchsvoll <i>P,P</i> -substituierter $[\text{Cl}(\text{R})\text{P}]_2\text{NMe}$ (3 - 5)	46
3.2.5 S_N -Reaktionen an $[\text{Cl}(\text{Ph})\text{P}]_2\text{NMe}$ (1)	48
3.3 Koordinationsverhalten der hergestellten Liganden	54
3.3.1 Umsetzung <i>N,N</i> -Bis{chloro(phenyl)phosphino}methylamin mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$	54
3.3.2 Koordination des 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraphosphorins (19) an Übergangsmetallcarbonylverbindungen der sechsten Nebengruppe	55
3.3.3 Metallvermittelte <i>in-situ</i> -Bildung neuer Liganden durch Koordination des 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraphosphorins (19)	59
3.4 Katalyseversuche	71
3.4.1 Chromkatalysierte Oligomerisierung mit <i>N,N</i> -Bis{chloro(aryl)phosphino}-amin-Liganden 1 - 5	72
3.4.2 Chromkatalysierte Oligomerisierung mit Diphosph(III)azan-Liganden mit NPNPN-Rückgrat 6 - 16	76
3.4.3 Chromkatalysierte Oligomerisierung mit cyclischen [PN]-Liganden	78
4 Zusammenfassung	85

5 Anhang	93
5.1 Experimenteller Teil	93
5.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken	93
5.1.2 Analysenmethoden und Geräte	93
5.1.3 Synthesevorschriften und analytische Daten	95
5.2 Verbindungsübersicht	116
5.3 Molekülstruktur von Komplex 32	118
5.4 Kristallographische Daten	119
5.5 Modelle und Methoden der DFT-Rechnungen	127
5.6 Publikationen	130
Literatur	133

Abbildungsverzeichnis

1.1 Ausgewählte Liganden für die chrombasierte Selektivoligomerisierung	2
1.2 Cossee-Arlmann-Mechanismus	4
1.3 Mechanismus zur selektiven Oligomerisierung von Ethen	5
1.4 Mögliche Produkte in der Oligomerisierung von Ethen	6
1.5 Mechanismus zur Tetramerisierung von Ethen	7
1.6 σ -Hin und π -Rückbindung	8
1.7 Schematische Darstellung von Parametern zum Variieren von Liganden	8
1.8 Knüpfung von PN-Bindungen	9
1.9 Postuliertes "Phosphazobenzolchlorid" von Michaelis	9
1.10 Koordinationsmodi von Bis(diphosphino)aminen	10
1.11 Formelles Gleichgewicht zwischen Iminophosphan und cyclischen Oligomeren . .	10
 2.1 Motivation der Arbeit	13
3.1 Synthese der <i>N,N</i> -Bis{chloro(aryl)phosphino}amine	15
3.2 Nebenreaktionen bei der Herstellung der <i>N,N</i> -Bis{chloro(aryl)phosphino}amine .	16
3.3 Molekülstrukturen für 1 , 2 und 5	17
3.4 Mögliche Konformationen von $(R^1)(R^2)P-N(R^3)-P(R^2)(R^1)$	18
3.5 Synthese der Diphosph(III)azan-Liganden 6 - 16	19
3.6 Molekülstrukturen von 9 und 12	20
3.7 Synthesen verschiedener $\lambda^3\lambda^3$ - und $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridine	21
3.8 Synthese von 17	22
3.9 Molekülstruktur von 17	23

3.10 Metallgestützte Synthesen von $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridinen	24
3.11 Synthesemethoden für Diphosphene	25
3.12 Synthese von 18	26
3.13 Molekülstruktur von 18	27
3.14 Syntheseversuch eines Azadiphosphiridins	27
3.15 $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridin-Synthesen nach Baudler	28
3.16 <i>In-situ</i> - ^{31}P -NMR-Spektrum der Reduktion von 1 mit Mg	29
3.17 <i>In-situ</i> - ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von 1 mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$	30
3.18 Reaktion von 1 mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$	31
3.19 Molekülstruktur von 19	31
3.20 NMR-Spektren der Isomere von 19	32
3.21 Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von 19	33
3.22 Molekülstruktur von 20	37
3.23 Molekülstruktur von 21	39
3.24 <i>In-situ</i> - ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von 1 mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$	40
3.25 Molekülstruktur von 22	41
3.26 ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung	43
3.27 Synthese von 19 , 21 und 22	44
3.28 Synthese und ^{31}P -NMR-Spektrum von 23	45
3.29 Synthese von 24	46
3.30 Strukturmotiv des Dimerisierungsprodukts von 24	46
3.31 Auflösung des <i>in-situ</i> - ^{31}P -NMR-Spektrums der Reaktion von 1 mit Mg	48
3.32 Literaturbekannte Synthesen von 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidinen	49
3.33 Synthese von 25 - 28	50
3.34 Molekülstrukturen von 25 , 26 und 27	51
3.35 Isomere der 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidine	52
3.36 Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 1	54
3.37 Molekülstruktur von Komplex 29	55
3.38 Darstellung der Übergangsmetall-Carbonylkomplexe 30 - 34	56
3.39 Molekülstruktur der Komplexe 30 und 31	57
3.40 Literaturbeispiele für PP-Bindungsbrüche, Teil 1	59
3.41 Literaturbeispiele für PP-Bindungsbrüche, Teil 2	60
3.42 Molekülstruktur von 34	61
3.43 ^{31}P -NMR-Spektrum von 35	64
3.44 Synthese der Komplexe 35 und 36	65
3.45 Molekülstruktur von 35	66
3.46 Synthese von Komplex 37	67
3.47 Molekülstruktur von 37	68
3.48 Koordination von Phosphanylradikalen an Übergangsmetallzentren	70
3.49 Einflussgrößen auf Katalysatorsystem und Produktverteilung	71
3.50 Methylierung von 5	73

3.51 Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von 5 und 5b	74
3.52 Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von PE	80
3.53 Änderung der Produktverteilung in Abhängigkeit der Liganden	82
4.1 Synthese der <i>N,N</i> -Bis{chloro(aryl)phosphino}amine 1 - 5	85
4.2 Synthese der Diphosph(III)azane 6 - 16	86
4.3 Synthese des μ -chlor-verbrückten Palladiumkomplexes 17	86
4.4 Synthese eines stabilisierten Diphosphens 18	86
4.5 Herstellung cyclischer PN-Verbindungen	87
4.6 Isomerengleichgewicht von 19	88
4.7 Synthese der Chromcarbonyl-Komplexe 29 - 33	88
4.8 Synthese der Komplexe 34 und 37	89
4.9 Synthese von 37	89
4.10 Abhängigkeit der Selektivität von den Liganden	90
5.1 Synthese der <i>N,N</i> -Bis{chloro(aryl)phosphino}amine	118
5.2 Pulverdiffraktogramm des PE aus Katalyseversuch mit Ligand 19 Nr. 1	127
5.3 Pulverdiffraktogramm des PE aus Katalyseversuch mit Ligand 19 Nr. 3	127
5.4 Coverbilder	131

Abkürzungen

1-C6	1-Hexen	HMDS	Heptamethyldisilazan
Abb.	Abbildung	i. d. R.	in der Regel
acac	Acetylacetonat	INEOS	Inspec Ethylene Oxide and Specialities (Konzern)
Äq.	Äquivalent	IR	Infrarot
Ar	Aryl	J	Kopplungskonstante
ArH	Arylprotonen	K	Gleichgewichtskonstante
Bdgs.	Bindungs-	KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
BP	British Petroleum (Konzern)	LAO	lineare α -Olefine
btmsa	Bis(trimethylsilyl)acetylen	lat.	latein
C2	Ethen	Lig.	Ligand
CI	<i>chemical ionization</i> (engl., chemische Ionisierung)	LLDPE	<i>low density polyethylene</i> (engl., Polyethylen niedriger Dichte)
COD	Cyclooctadien (COD: frei/cod: koordiniert)	LM	Lösungsmittel
Cp	Cyclopentadienyl	m	meta, Multiplett (NMR) oder medium (IR)
d	Dublett (NMR), Tag	M	Metall
dd	Dublett von Dubletts	MAO	Methylaluminoxan
δ	chemische Verschiebung	Me	Methyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie	MeCN	Acetonitril
DMF	Dimethylformamid	MMAO	modifiziertes Methylaluminoxan
DMP	Dimethylphenyl	MS	Massenspektrometrie
EA	Elementaranalyse	N_A	Avogadrokonstante
EI	<i>electron ionization</i> (engl. Elektronenstoßionisierung)	NBO	<i>natural bonding analysis</i> (engl., natürliche Bindungsanalyse)
engl.	englisch	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (engl., Kernspinmagnetresonanz)
EPR	Electron Paramagnetic Resonance	o	ortho
ESI	<i>electron spray ionisation</i> (engl., Elektronenspray-Ionisierung)	OMe	Methoxy
et al.	<i>et alii/aliae</i> (lat., und andere)	OTf	Triflat
Et ₂ O	Diethylether	p	Druck
exc.	<i>excess</i> (engl. Überschuss)	PE	Polyethylen
GC	Gaschromatographie	Ph	Phenyl
GIAO	Gauge Invariant Atomic Orbitals	PhCN	Benzonitril
GooF	<i>goodness of fit</i> (engl., Anpassungsgüte)	Pip	Piperidin
h	Stunde	Py	Pyridin
HDPE	<i>high density polyethylene</i> (engl., Polyethylen hoher Dichte)	R	Alkyl- oder Arylsubstituent
		r _{cov}	Kovalenzradius

RT	Raumtemperatur	Tab.	Tabelle
s	Singulett (NMR) oder <i>strong</i> (IR)	THF	Tetrahydrofuran
SABIC	Saudi Basic Industries Corporation (Konzern)	TiPP	2,2,6,6-Tris(isopropyl)phenyl
SHOP	Shell Higher Olefin Process	Tmp	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin u. U. unter Umständen
Smp.	Schmelzpunkt	Verb.	Verbindung
sept	Septett	vs.	versus
T	Temperatur	wt-%	Gewichtsprozent
t	Triplet	w	<i>weak</i> (IR)
		μ	verbrückendes Atom

Einheiten

\AA	\AAngstr\"om , $1 \text{\AA} = 100 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ m}$
cm^{-1}	reziproke Zentimeter
g	Gramm, $1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$
J	Joule, $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$
MHz	Megahertz, $1 \text{ MHz} = 1 \cdot 10^6 \text{ Hz}$
mbar	Millibar, $1 \text{ bar} = 1000 \text{ mbar} = 105 \text{ Pa} = 10 \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$
mL	Milliliter, $1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$
mmol	Millimol, $1 \text{ mol} = 1000 \text{ mmol}$

1 Einleitung

1.1 Selektive Oligomerisierung von Ethen

1.1.1 Wirtschaftliche Bedeutung linearer α -Olefine

Im Spektrum der Materialien nehmen Kunststoffe zweifelsohne eine Spitzenposition ein. Die Kunststoffentwicklung gilt als wichtige Querschnittstechnologie mit hohem wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Potential. Neue synthetische Kunststoffe sind stabiler und resistenter gegenüber äußeren Einflüssen und prädestiniert für den Einsatz in Medizintechnik oder der Bauindustrie. Eine weitere Schlüsselrolle und damit treibende Kraft für Innovationen nimmt die Entwicklung neuer Hightech-Materialien für den Leichtbau ein. Gerade in Hinblick auf die Reduktion von Energie- und Treibstoffverbrauch spielen leichte und widerstandsfähige Materialien in Auto- und Flugzeugbau, Raumfahrt oder allgemein im Transportwesen eine bedeutende Rolle.^[1]

Die Basis bilden häufig Polyethylen (PE), deren Eigenschaften sich durch Copolymerisation und/oder Additive gezielt einstellen und für den jeweiligen Bedarf anpassen lassen. Mit ca. einem Drittel stellen sie den Hauptanteil aller produzierten Kunststoffarten.^[2] Der fundamentale Rohstoff zur Herstellung Polyethylen ist Ethen, das durch Steamcracken von Erdöl hergestellt wird und die meist produzierte Grundchemikalie darstellt. Die Doppelbindung als funktionelle Gruppe macht den ungesättigte Kohlenwasserstoff zum wichtigsten C2-Baustein und Monomer der chemischen Industrie. Unter Normalbedingungen ist Ethen ein relativ reaktionsträges Gas und erfordert eine katalytische Aktivierung, um CC-Bindungsknüpfungsreaktionen eingehen zu können. Auf diese Weise ist nicht nur die Polymerisation der C2-Bausteine möglich, sondern auch die Synthese linearer Oligomere, die als wichtige industrielle Zwischenprodukte gelten und sich unter anderem als Comonomere eignen. Diese linearen α -Olefine (LAO) gehören zur Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sind unverzweigt und eignen sich durch ihre Doppelbindung in 1-Position hervorragend für Folgereaktionen wie die Copolymerisation mit Ethen.^[3] Außerdem dienen sie der Herstellung industrieller Folgeprodukte wie Tenside und synthetische Schmierstoffe (C10 - C18) oder Alkohole für Weichmacher (C6 - C10).^[4] 2012 lag die Weltgesamtproduktion an LAOs bei 3.5 Mt pro Jahr. Für die Jahre 2012 - 2018 wurde das globale jährliche Wachstum für LAOs um weitere 3.3 % geschätzt. Dabei finden C4 - C8 als Comonomere die größte und am stärksten wachsende Anwendung, insbesondere für die Herstellung von linearem Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE, enthält i. d. R. 8 - 10 wt-% Comonomer) und Polyethylen mit höherer Dichte (HDPE, enthält i. d. R. 1 - 2 wt-% Comonomer).^[5,6]

Die Herstellung linearer α -Olefine ist zwar über das Fischer-Tropsch-Verfahren möglich, bei dem Synthesegas (CO/H₂) in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird. Allerdings bedie-

nen sich die meisten kommerziellen Verfahren zur LAO-Produktion der Oligomerisierung von Ethen mittels metallorganischer Katalysatoren.^[7,8] Leider resultieren die meisten dieser Prozesse in einer mathematischen Produktverteilung (Poisson oder Schulz-Flory), die Oligomere aller geradzahligen Kettenlängen beinhaltet (“Full Range Prozess”) und deren Auftrennung sehr aufwendig ist.^[8] Darunter fallen der nickelkatalysierte Shell Higher Olefin Process (SHOP) oder das zirkoniumbasierte α -Sablin-Verfahren^[5,9,10] sowie alkylaluminiumaktivierte Prozesse wie das Chevron-Phillips/Gulf- oder INEOS/Ethyl-Verfahren, die beide auf der Ziegler’schen Aufbaureaktion basieren.^[11–13]

Die breite Produktverteilung dieser unselektiven Oligomerisierungen entspricht nicht den Anforderungen des Marktes und birgt erhebliche ökonomische und vor allem ökologische Probleme. Neben der großen Menge benötigter Rohstoffe und ungenutzter Nebenprodukte (vor allem die höheren Olefine), spielt der erhebliche Energieaufwand, der zur Auftrennung dieser Produktgemische erforderlich ist, eine große Rolle. Die Nachfrage an selektiven Verfahren zur Herstellung der niederen Olefine C4 - C8 motiviert demzufolge nach wie vor zur stetigen Erforschung geeigneter Katalysatorsysteme.

1.1.2 Historische Entwicklung und bedeutsame Oligomerisierungsprozesse

Den ersten Hinweis auf die selektive Trimerisierung von Ethen entdeckten Manyik *et al.* in den späten 1960er Jahren. Durch die Modifizierung des heterogenen Phillips-Polymerisations-Katalysators gelang ihnen die Isolierung eines Polymers, das definierte C4-Seitenketten enthielt. Diese führten sie auf die gleichzeitig stattfindende Trimerisierung des Ethens zu 1-Hexen und dessen Copolymerisation mit Ethen zurück.^[14] Der Anteil an 1-Hexen in der flüssigen Produktphase betrug allerdings lediglich 1.1 %.^[15] Seit diesem Initialstart wurde eine Vielzahl an selektiven Oligomerisierungssystemen entwickelt und untersucht, um der Nachfrage an definierten LAOs (C4 - C8) gerecht zu werden.

Das erste, in den 1980ern von Chevron-Phillips patentierte, Verfahren zur Herstellung von 1-Hexen wurde 2003 in Katar großtechnisch realisiert. Es liefert Produktmischungen, die bis zu 90 % C6 enthalten.^[8,16,17] Das Katalysatorsystem besteht aus einer Chromquelle, Triethylalu-

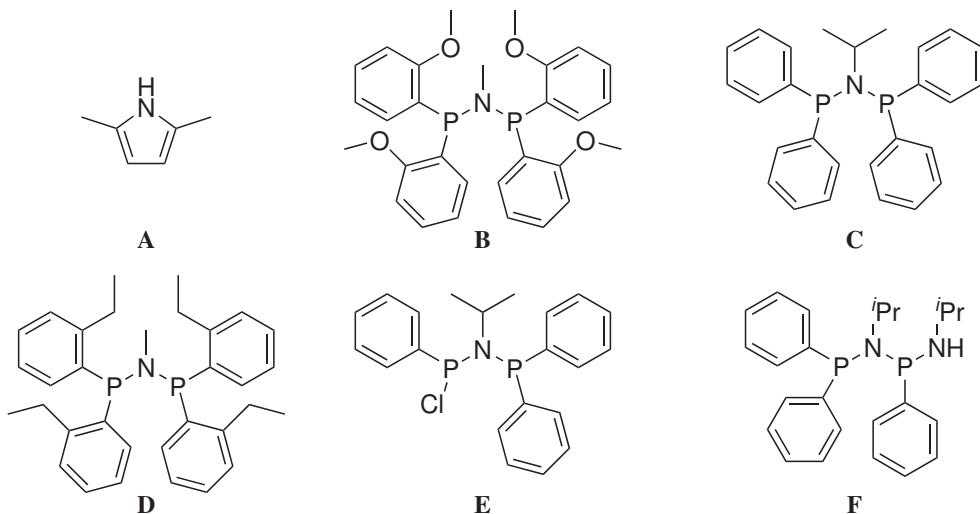


Abb. 1.1: Ausgewählte Liganden für die chrombasierte Selektivoligomerisierung von Ethen.

Tab. 1.1: Ausgewählte selektive Oligomerisierungssysteme.

Firma	Jahr	Metallquelle/ Cokatalysator	Ligand	Produkt- verteilung	Produktreinheit
Chevron Phillips	1980er	Cr-Quelle/ AlEt ₃	A	C6 (>90 %)	k. A.
BP	2002	CrCl ₃ (THF) ₃ / MAO	B	C6 (91.5 %)	99.7 % (1-C6)
Sasol	2004	CrCl ₃ (THF) ₃ / MAO	C	C6 (32.7 %)/ C8 (60.6 %)	86.5 % (1-C6)/ 99.2 % (1-C8)
Sasol	2004	CrCl ₃ (THF) ₃ / MAO	D	C6 (93.0 %)	99.8 % (1-C6)
NOVA Chemicals	2012	Cr-Quelle/ MAO	E	C6 (20-40 %)/ C8 (35-75 %)	>95.0 %
SABIC, Linde	2015	Cr(acac)/ MAO	F	C6 (28.7 %)/ C8 (61.8 %)	78.3 % (1-C6)/ 97.4 % (1-C8)
SABIC, Linde	2015	Cr(acac)/ AlEt ₃	F	C6 (92.2 %)/ C8 (0.4 %)	99.0 % (1-C6)/ 65.8 % (1-C8)

minium als Cokatalysator und einem 2,5-Dimethylpyrrol-Liganden (Abb. 1.1, Tab. 1.1, Ligand **A**).^[8,18] Aus dem steigenden industriellen und akademischen Interesse ging eine Vielzahl unterschiedlicher selektiver Oligomerisierungssysteme hervor. Der Großteil beinhaltet eine Chromkomponente und einen aluminiumalkylhaltigen Aktivator. Hinsichtlich geeigneter Liganden wurde eine mannigfaltige Bandbreite untersucht, darunter fallen beispielsweise Maleinimidyl-, Cyclopentadienyl- und Aryloxidliganden, sowie polydentate N- und P-Donoren, gemischte N,O-, P,N-, S,N- und P,N,S-Donoren.^[8] Bemerkenswert ist, dass ein deutlicher Teil der geeigneten Liganden ein P-N-P-Motiv beinhaltet. BP patentierte 2002 ein System, das sich eines (2-OMe-Phenyl)₂PN(Me)P(2-OMe-Phenyl)₂-Liganden (Abb. 1.1, Tab. 1.1, Ligand **B**) bedient und hohe C6-Selektivitäten mit einem hervorragenden 1-C6-Anteil von bis zu 99.7 % liefert.^[19] Wass *et al.* schrieben den *ortho*-Methoxygruppen der *P*-Arylsubstituenten eine essenzielle Bedeutung für diese hohe Selektivität zu, da sie als labile Donoren fungieren können. Später gelang es Bollmann *et al.* bei Sasol, eine modifiziertes Variante dieses ‘PNP’-Liganden ohne *ortho*-Methoxygruppen erfolgreich für die selektive Tetramerisierung zu nutzen (Abb. 1.1, Tab. 1.1, Ligand **C**. 32.7 % C6 (86.5 % 1-C6) und 60.6 % C8 (99.2 % 1-C8)).^[20] *Ortho*-alkylsubstituierte Derivate (ohne Donorfunktionalität) verschieben die Produktverteilung zugunsten von Hexen (Abb. 1.1, Tab. 1.1, Ligand **D**. 93.0 % C6 (99.8 % 1-C6)).^[21,22] Dass das C6/C8-Verhältnis durch Sterik des Liganden und Anwesenheit zusätzlicher Donoratome im Liganden beeinflusst werden kann, wurde durch zahlreiche Gruppen intensiv untersucht.^[18] Die Gruppe um McGuinness griff die Idee der zusätzlichen labilen Donorfunktionalitäten sowie sterisch anspruchsvollen Liganden auf und führte diesbezüglich theoretische und experimentelle Untersuchungen durch.^[23] Sie fanden gewisse Zusammenhänge zwischen Selektivität und zusätzlichen Donorgruppen sowie verschiedenen koordinierenden Anionen. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, die Produktverteilung auf Grundlage der Ligandenstruktur zweifelsfrei vorherzusagen.

Ein weiterer, dem Sasol’schen (Ph)₂PN(iPr)P(Ph)₂-Ligand sehr ähnlicher, PNP-Ligand wurde durch NOVA Chemicals entwickelt (Abb. 1.1, Tab. 1.1, Ligand **E**). Unter der Voraussetzung, dass mindestens ein Phosphoratom mit einem Chlor funktionalisiert ist, kann dieses Katalysatorsystem ein C6/C8-Produktgemisch erzeugen (20 - 40 % C6, 35 - 75 % C8, Produktreinheiten über 95.0 %).^[24] Umso bemerkenswerter ist das in einer Kooperation mit Linde und SABIC von

Rosenthal *et al.* entwickelte Oligomerisierungssystem, mit dem je nach eingesetzten Cokatalysator sehr hohe Aktivitäten und Selektivitäten hinsichtlich eines LAO erzielt werden können.^[25,26] Der in Abb. 1.1, bzw. Tab. 1.1 Ligand **F** gezeigte PNPNH-Ligand ermöglicht in Kombination mit AlEt₃ C6-Ausbeuten von bis zu 92.2 % und einer erstaunlichen 1-C6-Seletivität von 99.0 %. Wird alternativ MAO als Cokatalysator verwendet, kann die Produktverteilung zugunsten von Okten verschoben werden (61.8 % C8, 97.4 % 1-C8).

Die Vielzahl an Parametern bedingt die Komplexität eines selektiven Oligomerisierungssystems. Darunter fallen neben der Art des Liganden, der Chromquelle, und des Cokatalysators ebenfalls die Reaktionsbedingungen wie Stöchiometrie, Ethendruck, Temperatur, Lösungsmittel und eventuelle Additive wie halogenhaltige Salze oder Lösungsmittel.

1.1.3 Mechanistische Aspekte

Die unselektive Oligomerisierung von Ethen kann über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus mit Kettenwachstum am Metall und letzlicher β -Hydrid-Eliminierung erklärt werden (Abb. 1.2). Dieser wird als Cossee-Arlmann-Mechanismus^[27,28] bezeichnet und resultiert in einer mathematischen Produktverteilung nach Schulz-Flory- oder Poisson.^[7,14]

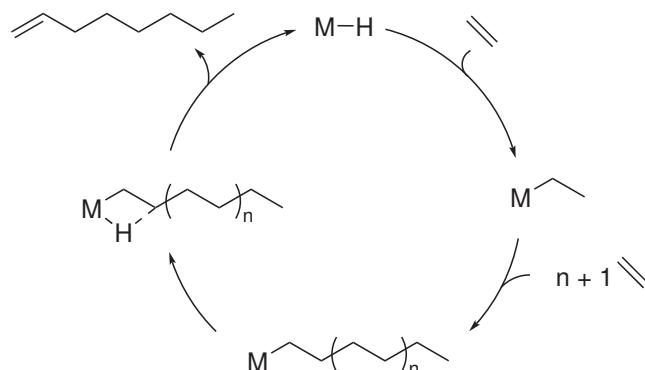


Abb. 1.2: Cossee-Arlmann-Mechanismus: Unselektive Oligomerisierung von Ethen *via* Kettenwachstums-Mechanismus.^[27,28]

Eine Erklärung für die hohen Selektivitäten, die durch bestimmte Katalysatorsysteme erzielt werden können, liefert dieser Mechanismus jedoch nicht. In den späteren 1960ern erwähnten Manyik *et al.* bei Union Carbide Corporation erstmals die Bildung von Metallacycloalkanen als Schlüsselintermediate zur selektiven Oligomerisierung von Ethen.^[14,15] Dieser in Abb. 1.3 dargestellte Mechanismus wurde daraufhin von Briggs *et al.* erweitert und hat bis heute Gültigkeit.^[29] Im ersten Schritt koordinieren zwei Ethenmoleküle an das Metallzentrum. Es folgt die oxidative Kupplung beider Ethenmonomere unter Ausbildung eines Metallacyclopentans. Die Oxidationsstufe des Metalls wird dabei formal von n auf $n+2$ erhöht. Es schließt sich entweder die Eliminierung eines Äquivalents 1-Buten oder, unter Ringerweiterung zum Metallacycloheptan, die Insertion eines weiteren Ethenmoleküls an. Die Freisetzung der α -Olefine ist durch β -Hydrid-Eliminierung und nachfolgende reduktive C-H-Eliminierung theoretisch bei jeder Ringgröße möglich. Bezuglich des genauen Mechanismus der Eliminierung existieren verschiedene Theorien. Unabhängig vom exakten Verlauf der Eliminierung, liefert der durch Manyik *et al.*

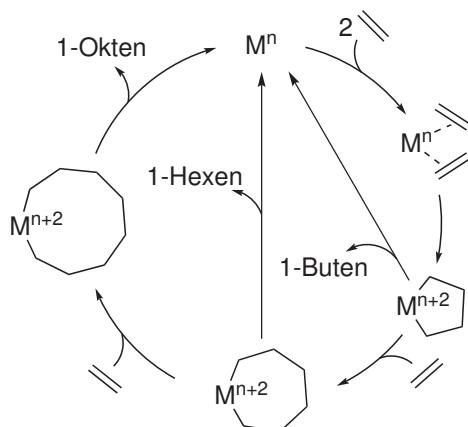


Abb. 1.3: Der Mechanismus nach Manyik *et al.* und Briggs *et al.* hat bis heute Gültigkeit. Er stützt sich auf die Bildung von Metallacycloalakanen als Schlüsselintermediate für die selektive Oligomerisierung von Ethen.^[14,15,29]

und Briggs *et al.* etablierte Mechanismus plausible Erklärungen für die Entstehung der beobachteten Nebenprodukte. Die Selektivität der Oligomerisierung ist maßgeblich von der Stabilität der postulierten Metallacyclen gegenüber Produkteliminierung bzw. Etheninsertion abhängig. Demzufolge entsteht 1-Buten durch die verfrühte Produkteliminierung aus Metallacyclopentan (Abb. 1.4, I). Darüber hinaus ist über einen Insertionsmechanismus die Polymerisation von Ethen an dem entstandenen Metall-Hydrid-Komplex möglich.^[30] C10 und höhere Olefine gehen aus dem Einbau von 1-Buten oder 1-Hexen in chromacyclische Zwischenprodukte hervor (Abb. 1.4, II).^[31–33] Insbesondere der Abbruch der Trimerisierung wird kontrovers diskutiert. Eine Möglichkeit beinhaltet einen konzertierten metallvermittelten 3,7-Hydrid-Shift im Metallacycloheptan und Freisetzung des 1-Hexens (Abb. 1.4, III). Wahrscheinlicher ist aber die Bildung eines Chrom-Alkenyl-Hydrid-Komplexes, da sich sowohl das Methylcyclopentan als auch das Methylencyclopentan (Abb. 1.4, IV) als Hauptnebenprodukte in der C6-Fraktion nachweisen lassen. Ersteres resultiert aus der Re-Insertion des Olefins in die Cr-C-Bindung und anschließender reduktiver Eliminierung. Die Bildung des Methylencyclopentans wäre durch eine zweite β -Hydrid-Eliminierung aus demselben Cyclopentylmethyl-Hydrid-Intermediat möglich.^[31] Die Insertion eines weiteren Ethenmoleküls in das Chromacycloheptan führt unter einer Ringerweiterung zum Metallacyclonanon und dementsprechend über die analogen Abbruchreaktionen zur Bildung von 1-Okten (Abb. 1.4, V). Quantenchemische Berechnungen belegen allerdings einen signifikanten Energieunterschied zwischen sieben- und neungliedrigen Ringverbindungen. Demzufolge sollte die Eliminierung des C6-Produkts gegenüber der Insertion eines weiteren Ethenmoleküls deutlich präferiert sein.^[34–37] Überdies stellt sich die Frage, warum die Insertion weiterer Ethenmoleküle nicht zur Ausbildung größerer Metallacyclen führen und in der Folge höhere Olefine eliminieren sollte. Im Experiment ergäbe dies eine Produktmischung vieler *n*-Olefine, was empirischen Erfahrungswerte jedoch widerlegen.

Es existieren daher Thesen zu alternativen Reaktionsmechanismen, die auf Basis binuklearer Metallacyclen als Schlüsselintermediate die selektive Bildung 1-Oktens zur Konsequenz haben. Erste Belege für ein binuklares Katalysatorsystem existieren für das industriell bedeutsame, heterogen katalysierte Phillips- und Union Carbide Verfahren zur Polymerisierung von Ethen.

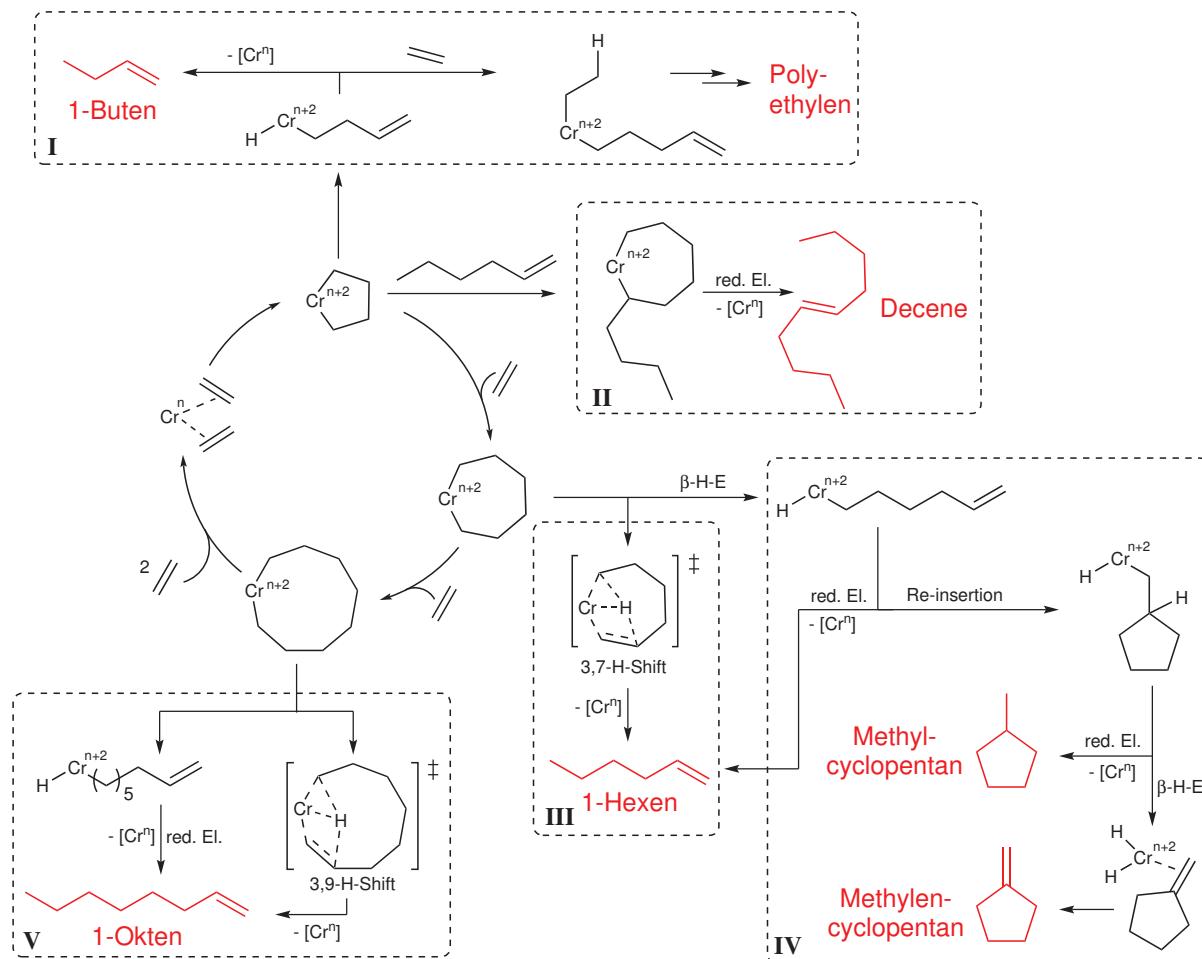


Abb. 1.4: Mögliche Reaktionspfade und resultierende Nebenprodukte der chromkatalysierten Oligomerisierung von Ethen.

Es konnte gezeigt werden, dass Ethenmoleküle in zwei verbrückte Chromatome unter Ausbildung eines Metallacyclus insertieren.^[38–42] Theopold *et al.* postulierten auf Grundlage eines von ihnen synthetisierten bimetallischen Chromkomplexes, in dem zwei Chromatome durch eine 1,4-Butandiyl-Einheit miteinander verknüpft sind, einen bisher nicht realisierten zweikernigen Katalysecyclus für die Tetramerisierung von Ethen.^[43] Eine weitere Analogie, zusätzlich zur Polymerisierung von Ethen, kann aus der Tetramerisierung von Alkinen gezogen werden. Wilke *et al.* zeigten, dass zwischen zwei metallverbrückten Metallacyclopentadienen aus vier Alkinen eine C8-Kette aufgebaut werden kann, die letztendlich als Cyclooctatetraen eliminiert wird.^[44–46]

Diesem Konzept folgend kann ein binuklearer Katalysemechanismus zur Tetramerisierung von 1-Okten formuliert werden (Abb. 1.5). An jedem Metallzentrum, die über einen ‘PNP’-Liganden verbrückt sind, werden zwei Ethenmoleküle oxidativ zum Metallacyclopentan gekuppelt. Innerhalb des Bimetallkomplexes verbinden sich diese zu einem 1,2-Dimetallacyclodecan, aus welchem anschließend die selektive Eliminierung des 1-Oktens erfolgt.^[47] Die Neigung, eine Chrom-Chrom-Wechselwirkung zu induzieren, hängt maßgeblich von der Natur des Liganden ab. Demzufolge kann die Koordination eines sterisch sehr anspruchsvollen Liganden das Gleichgewicht zwischen ein- und zweikerniger Verbindung zum Nachteil des Bimetallkomplexes verschieben.

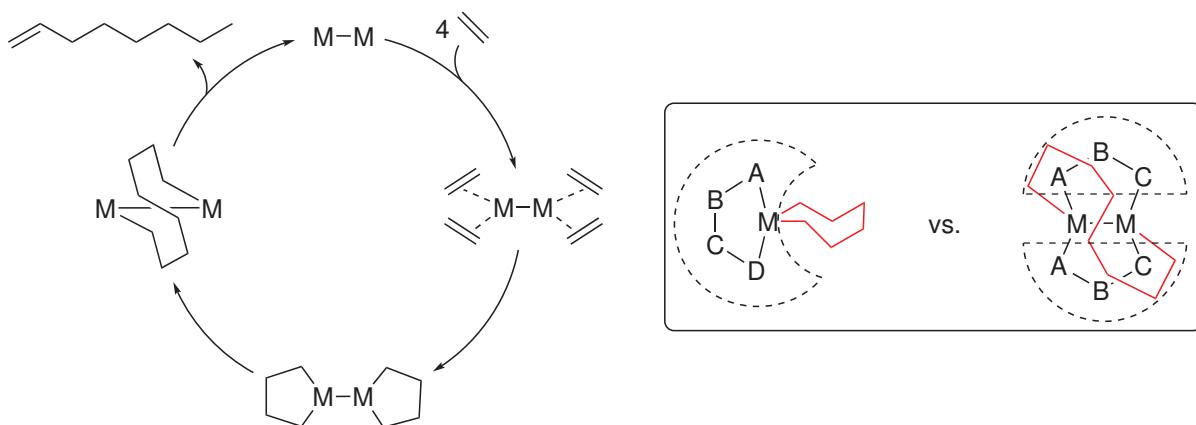


Abb. 1.5: Links: Vorschlag eines binuklearen Katalysemechanismus nach Rosenthal *et al.* zur Tetramerisierung von Ethen.^[47] Rechts: Bildung eines ein- vs. eines zweikernigen Metallkomplexes in Abhängigkeit des koordinierenden Liganden.^[6]

Cotton *et al.* veranschaulichte diesen Effekt anhand des Vergleichs von drei- mit vieratomigen Liganden (ABC vs. ABCD, Abb. 1.5, rechts).^[48]

1.2 PN-haltige Liganden

1.2.1 Phosphor als Donoratom in Metallkomplexen

Phosphanliganden der allgemeinen Formel PR_3 sind neutrale Zwei-Elektronen-Donoren, die über ihr freies Elektronenpaar an Übergangsmetalle koordinieren können. Durch die optionale Variation ihrer Substituenten eignen sie sich vor allem für gezieltes Katalysatordesign in der Homogenkatalyse. Zwar ist dabei die Wahl des Metalls, die i. d. R. auf Erfahrungswerten beruht, von essentieller Bedeutung, allerdings können die Eigenschaften des Metalls durch den Liganden nachjustiert werden. In dieser Hinsicht spielt der bei Phosphanliganden deutlich ausgeprägte *trans*-Effekt eine tragende Rolle. Er lässt sich ausnutzen, um in katalytischen Prozessen eine gewisse Regioselektivität zu induzieren. Durch die bei Raumtemperatur recht hohe Inversionsbarriere am Phosphor lässt sich zusätzlich eine chirale Information einführen.^[49] Die katalytische Performance des Metallkomplexes lässt sich durch systematische Variation elektronischer und sterischer Eigenschaften des Liganden einstellen. Die elektronischen Eigenschaften beeinflussen zwei wichtige Komponenten der Metall-Phosphor-Bindung: (1) Die σ -Hinbindung durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Phosphor mit einem unbesetzten Metallorbital und (2) die π -Rückbindung, bei der Elektronendichte aus einem besetzten Metallorbital in ein σ^* -Orbital einer P-R-Bindung doniert wird (Abb. 1.6).^[49–51] Demzufolge schwächen elektronenziehende Substituenten am Phosphor die σ -Donor-Fähigkeit des Liganden.

Die Einführung sehr sperriger Reste am Phosphor erhöht den Raumbedarf des Phosphanliganden. Je anspruchsvoller dieser ist, desto weniger Platz existiert für die Koordination weiterer Liganden am Metallzentrum. Auf diese Weise ist die Stabilisierung koordinativ ungesättigter Metallkomplexe möglich.^[51] Die objektive Quantifizierung des sterischen Anspruchs der Phosphanliganden ist allerdings schwierig. Eine Methode beruht auf der Ermittlung des Kegel-Winkels nach Tolman.^[52] Gerade in der Katalyse erlaubt die Verwendung mehrzähliger Liganden die Sta-

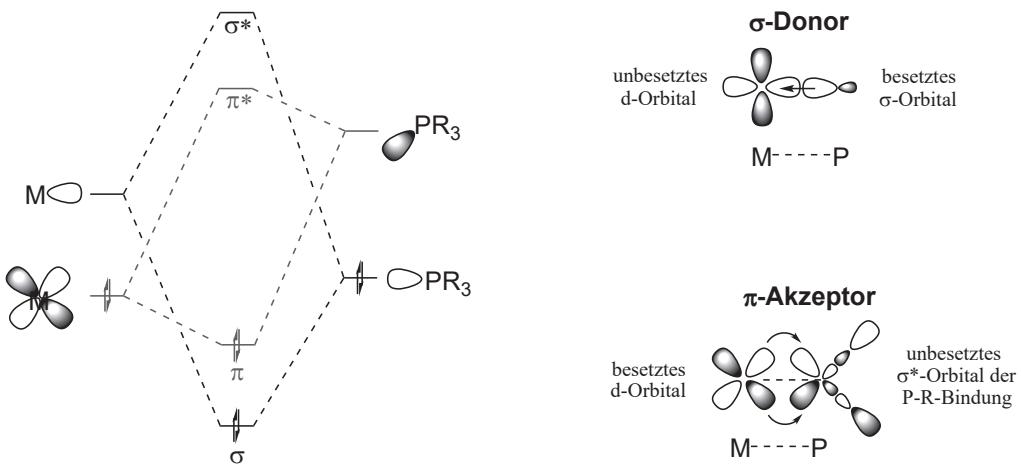


Abb. 1.6: σ -Hin und π -Rückbindungsbeiträge zur Metall-Ligand-Bindung

bilisierung des Katalysatorkomplexes gegenüber Ligand-Dissoziation. Zusätzlich kann durch Modifizierung des Liganden-Rückgrats Einfluss auf die Donoreigenschaften genommen werden.^[49] In Abb. 1.7 sind die Parameter, die zum Entwerfen neuer und Optimieren bestehender Liganden genutzt werden können, schematisch dargestellt. Gerade die Modifizierung der Phosphanliganden mit stark elektronenziehenden Stickstoffsubstituenten beeinflusst die Eigenschaften der Phosphandonoren maßgeblich, was diese Verbindungsklasse als potentielle Liganden in der Katalyse besonders attraktiv macht.

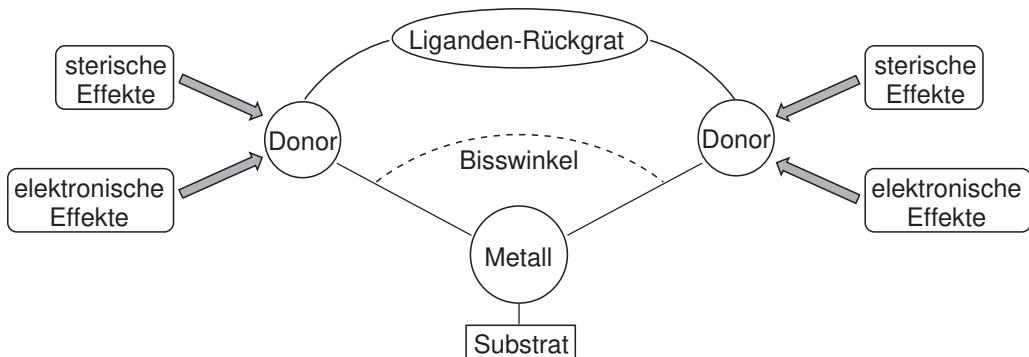


Abb. 1.7: Schematische Darstellung von Parametern, die zum Entwerfen neuer und Optimieren bestehender Liganden genutzt werden können.^[49]

1.2.2 PN-haltige Verbindungen

Die Untersuchung phosphor- und stickstoffhaltiger Verbindungen ist ein weitreichendes, vielseitiges und seit jeher intensiv beforschtes Teilgebiet der anorganischen Chemie.^[53–58] Die Mannigfaltigkeit cyclischer und acyclischer Systeme mit PN-enthaltenden Molekülskeletten beruht sowohl auf der Möglichkeit verschiedenste organische Substituenten am P- und/oder am N-Zentrum einführen zu können, als auch der Variation der Oxidationsstufen des Phosphors (hauptsächlich +III und +V, aber auch +II und +IV in Verbindungen mit PP-Bindungen) und Koordinationszahlen (von den selteneren 1 und 2 bis zu den gängigeren 3, 4, 5 und 6).^[59] Zusätzlich trägt die Fähigkeit des Phosphors, Einfach-, Doppel- und sogar Dreifach-PN-Bindungen auszubilden zu

können zur großen Vielfalt der Phosphor-Stichstoff-Verbindungen bei. Zur Knüpfung von PN-Bindungen zwischen P- und N-Spezies aller Oxidationsstufen und Koordinationszahlen eignen sich einige grundlegende Reaktionen (Abb. 1.8). Dazu zählen (a) die Eliminierung Halogenwasserstoffs bzw. eines Lithiumhalogenids bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Aminen oder Lithiumamiden, (b) die Eliminierung Trimethylsilylchlorids (Me_3SiCl) bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit silylierten Aminen oder (c) die Eliminierung von Distickstoff bei der Reaktion von Phosphor(III)verbindungen mit organischen oder anorganischen Aziden unter Ausbildung einer Phosphor(V)verbindung. Der geschickte Einsatz dieser Reaktionen ermöglicht Zugang zu einer Vielzahl unterschiedlichster PN-haltiger Verbindungen.

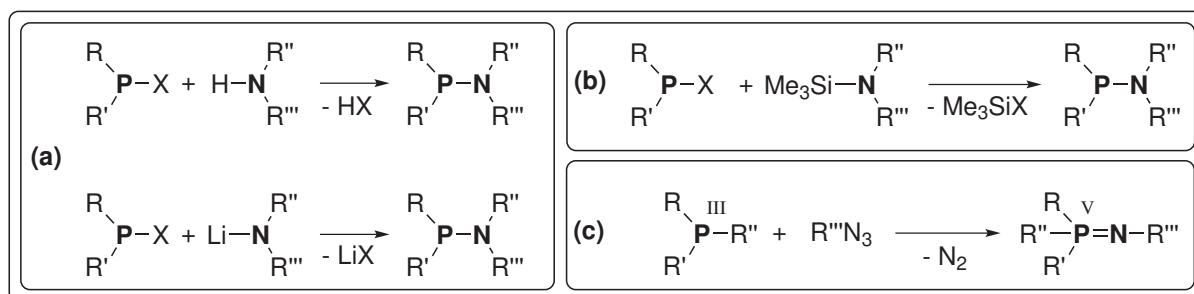


Abb. 1.8: Grundlegende Synthesemöglichkeiten zur Knüpfung von PN-Bindungen^[59]

Im Folgenden wird der Schwerpunkt auf Phosphor(III)verbindungen gelegt, die entweder zweifach oder dreifach koordiniert vorliegen können. Die am Phosphor zweifach koordinierten Aminoiminophosphane $\text{RN}=\text{P}-\text{NR}_2$ sind nur durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten gegen eine Dimerisierung zu den entsprechenden Vierringen stabilisierbar. So handelt es sich bei dem von A. Michaelis bereits 1894 postulierten “Phosphazobenzolchlorid” um das cyclische Dimerisierungsprodukt (Abb. 1.9).^[60,61] Die Stabilisierung niedervalenter PN-Systeme durch sperrige Substituenten wurde u. a. intensiv von den Gruppen um E. Niecke^[62–65] und A. Schulz^[66–68]¹ untersucht.

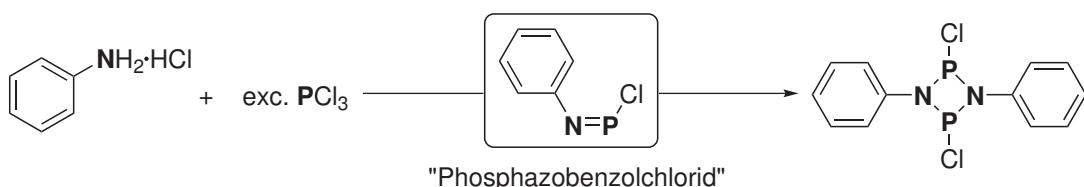


Abb. 1.9: Bei dem 1894 durch Michaelis postulierten “Phosphazobenzolchlorid” handelt es sich um das cyclische Dimerisierungsprodukt.^[60,61] Die reaktiven PN-Doppelbindung lassen sich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisieren.

Eines der prominentesten Beispiele acyclischer dreifach koordinierter PN-Verbindungen sind die Bis(phosphino)amine (auch Diphosph(III)azane), die entweder durch Aminolyse oder die Reaktion von zweifach silylierten Aminen mit Chlorphosphanen hergestellt werden können (detaillierte Synthesebeschreibung in Abschnitt 3.1.1). Aufgrund ihrer weichen Phosphordonorzentren und des vielfältigen Koordinationsverhaltens eignen sie sich hervorragend als Ligan-

¹ausgewählte Beispiele der umfangreichen Forschungsergebnisse

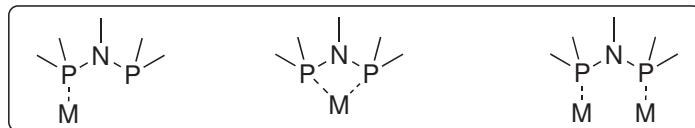


Abb. 1.10: Bis(diphosphino)amine weisen ein facettenreichen Koordinationsverhalten auf: Neben der Ausbildung einfach koordinierter oder chelatisierter Komplexe, ist die Verbückung zweier Metallzentren möglich.^[59]

den in der Komplexchemie und der homogenen Katalyse.^[69–73] Sie sind zur Ausbildung von Chelatkomplexen, deren Metall von beiden Phosphoratomen des Bis(phosphino)amins koordiniert ist, einkernigen sowie zweikernigen Komplexen, deren Metallzentren über die PNP-Einheit verbrückt werden, fähig (Abb. 1.10). Zudem ist es ein Leichtes, die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Bis(phosphino)amine durch entsprechende Substitution an den P- und N-Atomen zu modifizieren. PN-Verbindungen zeigen im Allgemeinen eine große Tendenz zur Ausbildung von Polymeren und Ringen, die aus der sich wiederholenden -NR-PR'-Einheit bestehen.^[74] Im Rahmen dieser Arbeit sollen weder PN-Cyclen mit niedervalenten Phosphor- oder Stickstoffspezies (z. B. die Synthese verschiedener fünfgliedriger Ringsysteme über das Konzept der [2+3]-Cycloaddition der maskierten Dipolarophile und 1,3-Dipole)^[75,76] noch die in zahlreichen Publikationen und Reviews intensiv beschriebene Stoffklasse der Phosphazene, die aus ungesättigten P(V)-N-Fragmenten aufgebaut sind, betrachtet werden.^[77] Die entsprechenden Phosphazane basieren auf der Wiederholung von P(III)-N-Einheiten. Die Darstellung erfolgt für gewöhnlich in der Reaktion primärer Amine mit mindestens zweifach halogenierten Phosphanen. Primäre Amine oder lithiierte Silylamine (LiNRSiMe_3) reagieren mit PCl_3 unter Abspaltung von Me_3SiCl und LiCl zum dimeren $[\text{ClPNR}]_2$. In Abhängigkeit des Substituenten R kann jedoch ein formelles Gleichgewicht zwischen der monomeren Einheit $\text{RN}=\text{PCl}$, dem dimeren Vierring $[\text{ClPNR}]_2$, dem trimeren Sechsring $[\text{ClPNR}]_3$ und höheren Oligomeren $[\text{ClPNR}]_n$ formuliert werden (Abb. 1.11).^[78–83]

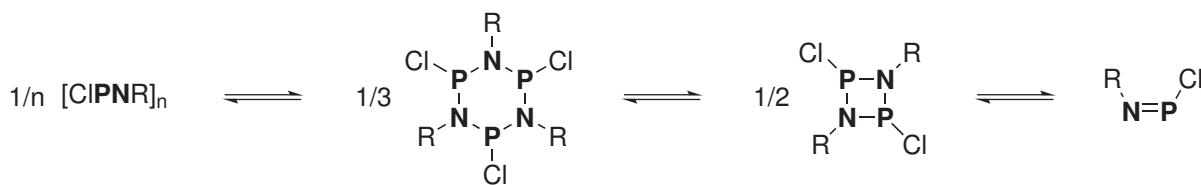


Abb. 1.11: Formelles Gleichgewicht zwischen monomeren Iminophosphanen, die durch sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisiert werden können, und ihren cyclischen Oligomeren.^[78–83]

Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen (Substituenten an N und P, Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit, Stöchiometrie, Zusatz eines basischen Säurefängers) sind demzufolge auch sechs- und achtgliedrige PN-haltige Ringverbindungen zugänglich. Während die Cyclotriphosphazane weniger beschrieben sind,^[84,85] existieren für die entsprechenden Cyclotetraphosphazane eine Reihe publizierter Synthesen^[86–90] und grundlegende Untersuchungen hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens.^[86,87,91–93] Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Cyclotetraphosphazane ist ihre kronenartige Konformation, bei der die freien Elektronenpaare aller Phosphoratome in eine Richtung zeigen. Sie sind, wie PN-haltige Liganden im allgemeinen, geradezu prädestiniert durch Koordination vielseitige Metallkomplexe zu bilden.

Auch wenn mehrzähnige cyclische Phosphanliganden in der Komplexchemie der Übergangsmetalle bisher nicht intensiv untersucht wurden, sind sie dennoch von großem Interesse. Im Gegensatz zu ihren acyclischen Analoga eignen sie sich besser zur Darstellung und Stabilisierung rigider Komplexe mit definierten Redox- und magnetischen Eigenschaften.^[94] Sie besitzen die Fähigkeit, das Metallzentrum von einer Seite vollständig abschirmen zu können. Gleichzeitig kann jedoch die freie Koordinationsstelle an der gegenüberliegenden Seite bewusst moduliert werden. Beides sind vielversprechende Voraussetzungen für die Entwicklung hoch selektiver Katalysatorkomplexe und macht sie zu potentiell sehr interessanten Kandidaten als Liganden in der Homogenkatalyse (Driess *et al.*^[94] und Referenzen darin).

2 Motivation und Zielsetzung

Die Phosphor-Stickstoff-Chemie blickt in Rostock auf eine lange Tradition zurück. Bereits August Michaelis, der von 1890 bis zu seinem Tode im Jahr 1916 den Lehrstuhl für Chemie und Pharmazie an der Universität Rostock inne hatte,^[95,96] beschrieb Anfang des 20ten Jahrhunderts ‘die Affinität beider Elemente [P und N] zueinander und ihre Neigung, ringförmig konstituierte Verbindungen zu bilden’.^[61] Die Gruppe um Axel Schulz beschäftigt sich rund 100 Jahre später intensiv mit den Gleichgewichten zwischen monomerem RN=PCl (durch Michaelis postuliertes Phosphazobenzylchlorid) und seinen Dimeren in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des Substituenten R.^[81,97]

Nach langjähriger und erfolgreicher Forschung zur Verwendung von Liganden mit PNP-Grundgerüst für die homogenkatalysierte selektive Oligomerisierung von Ethen, verfügt die Arbeitsgruppe um Uwe Rosenthal über fundierte Expertise im Umgang und der Herstellung dieser Verbindungen. In Anbetracht dessen bietet die Kombination beider Aspekte, sprich, die Einbettung des PNP-Motivs in ringförmige Verbindungen, eine reizvolle Herausforderung.

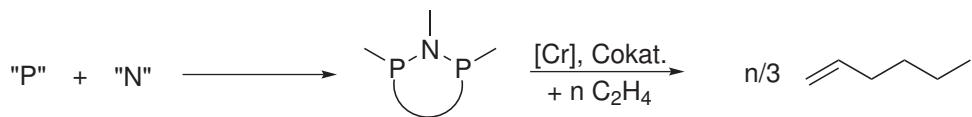


Abb. 2.1: Schematische Darstellung: Gelingt die Einbettung des PNP-Motivs in ringförmige Verbindungen und deren Einsatz als Liganden in der homogen katalysierten Selektivoligomerisierung von Ethen?

Im Gegensatz zu den acyclischen Bis(phosphino)aminen^[69] sind ringförmige PN-Verbindungen hinsichtlich ihrer Koordinationseigenschaften bisher wenig untersucht. Die Entwicklung einer Synthese, die einen Zugang zu entsprechenden cyclischen Verbindungen sowohl in zufriedenstellender Qualität für strukturelle Untersuchungen als auch ausreichender Quantität für weiterführende Koordinations- und Katalyseexperimente gewährleistet, bildet einen zentralen Punkt dieser Arbeit. Die Korrelation zwischen Struktur der Liganden und ihres Einflusses auf die Katalyseergebnisse ist stets von besonderem Interesse für die Entwicklung neuer Katalysatoren. Aus diesem Grund scheint die Möglichkeit, die cyclischen Verbindungen hinsichtlich struktureller und stereochemischer Eigenschaften sowie ihres Koordinationsverhaltens und der katalytischen Leistungsfähigkeit in der Selektivoligomerisierung mit acyclischen Analoga vergleichen zu können, sehr attraktiv und vielversprechend.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Liganden mit PNP-Motiv

3.1.1 Synthese verschiedener *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine (1 - 5)

PNP-haltige Liganden können über die Funktionalisierung von *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen synthetisiert werden. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt in der Regel über mehrere Stufen, indem ein Arylhalogenid in eine Grignardverbindung überführt und anschließend mit Phosphortrichlorid umgesetzt wird (Abb. 3.1).

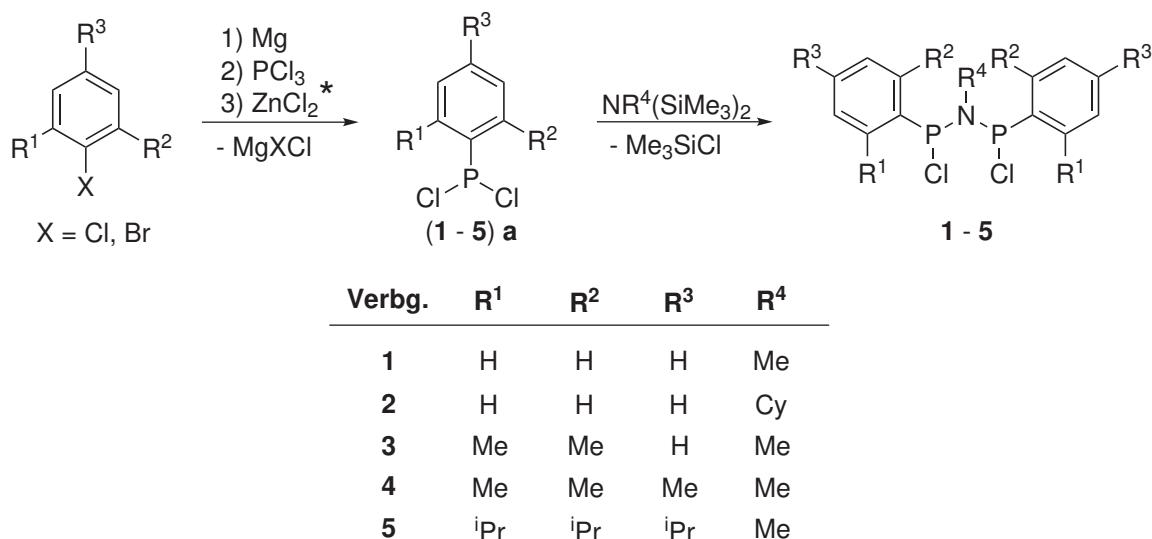


Abb. 3.1: Verallgemeinerter Syntheseweg zur Herstellung der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine.
*Von der bromierten Arylverbindung ausgehend ist zusätzlich ein Halogen austausch erforderlich. Dieser erfolgt durch die Umsetzung mit einem Überschuss an ZnCl₂.

Entsprechend einer Vorschrift von Jefferson *et al.* ist das phenylsubstituierte Derivat **1** in einer lösungsmittelfreien Umsetzung von Heptamethyldisilazan (HMDS = (Me₃Si)₂NMe) mit Dichlorphenylphosphan unter Abspaltung zweier Äq. Me₃SiCl bei sehr hohen Temperaturen von 140 °C als ein öliges Produkt erhältlich, das bei reduziertem Druck destillativ aufgereinigt wird (Ausbeute = 63 %).^[98] Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung war auf diesem Syntheseweg allerdings nicht möglich. Unter Verwendung von Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel kann die Darstellung nicht nur quantitativ (Ausbeuten bis zu 94 %) sondern auch qualitativ deutlich verbessert werden. Nach dem Entfernen des DMF wird der ölige Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und bei 4 °C kristallisiert.^[99,100]

³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die synthetisierten *N,N*-Bis{chloro(aryl)}

phosphino}amine stets als Gemisch aus den *R,S*-, *S,S*- und *R,R*-Stereoisomeren anfallen^[101] (für die jeweiligen Isomerenverhältnisse siehe Experimentalteil). Durch die Einführung einer Cyclohexylgruppe am Stickstoff kann der sterische Anspruch erhöht werden. Die Herstellung von **2** erfolgt in Anlehnung an Hamada *et al.*,^[102] indem Cyclohexylamin mit jeweils zwei Äq. *N*-(Trimethylsilyl)diethylamin und Methyliodid umgesetzt wird. Der Abtrennung des entstehenden Ammoniumsalzes folgt die Reaktion des *N,N*-Bis(trimethylsilyl)cyclohexylamins mit Dichlorphenylphosphan. Nach thermischer Me_3SiCl -Abspaltung erfolgt die Abtrennung des Feststoffs. **2** entsteht ebenfalls als Isomerengemisch und wird in 68 %iger Ausbeute isoliert.

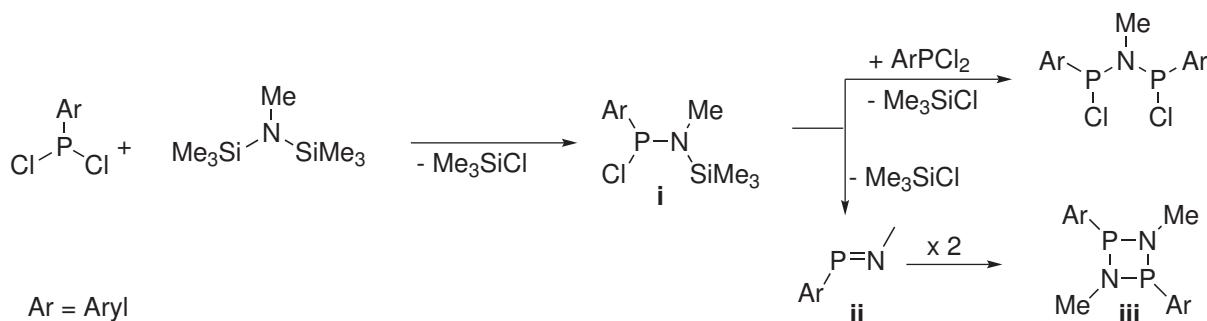


Abb. 3.2: Bei der Umsetzung des HMDS mit sterisch sehr anspruchsvollen Dichlorarylphosphenen tritt zur Zweifachsubstitution eine Konkurrenzreaktion auf, bei der intramolekular ein Äq. Me_3SiCl abgespalten wird. Das entstehende Iminophosphan neigt in der Folge zur Dimerisierung zum $[\text{P}_2\text{N}_2]$ -Vierring.

Bei der Synthese der sterisch anspruchsvolleren *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine **2 - 5** ist die Verwendung von DMF unerlässlich, da ansonsten vor der vollständigen Umsetzung der Edukte die Zersetzung des bereits gebildeten Produkts einsetzt. Zudem ist aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Arylreste an den Dichlorphosphenen die Zweifachsubstitution am HMDS erschwert. Es kann sowohl die vermehrte Bildung des Zwischenproduktes **i** (Abb. 3.2) beobachtet werden, als auch in der Folge eine intramolekulare Abspaltung von Me_3SiCl als Konkurrenzreaktion. Daraus resultiert ein ungesättigtes Iminophosphan **ii**, das zur Dimerisierung zum $[\text{P}_2\text{N}_2]$ -Vierring **iii** neigt (siehe Abb. 3.2). DMF ist als polar aprotisches Lösungsmittel in der Lage, die Nukleophilie des Intermediats und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zu erhöhen. Dadurch gelingt sowohl die Synthese von **1** bei schonenden Bedingungen (60 anstatt 140 °C sowie kürzere Reaktionszeiten) als auch die Darstellung der sterisch anspruchsvolleren Verbindungen **3** (2,6-Dimethylphenyl-Derivat), **4** (Mesityl-Derivat) und **5** (2,4,6-Tris(isopropyl)phenyl-Derivat = TiPP-Derivat) in moderaten Ausbeuten.

Wird, wie im Falle der Synthese von **4**, das bromierte Edukt Mesitylbromid verwendet, muss nach der Umsetzung mit HMDS eine zusätzliche Halogen austauschreaktion mit einem Überschuss von 10 Äq. ZnCl_2 durchgeführt werden, um das rein chlorierte Produkt zu erhalten. Andernfalls fällt das ArPXY ($X = Y = \text{Br}$; $X = \text{Br}, Y = \text{Cl}$; $X = Y = \text{Cl}$) stets als Gemisch an.

In der Kälte gelingt aus konzentrierten Lösungen die Isolierung von Einkristallen der Verbindungen **1**, **2** und **5**, deren Molekülstrukturen in Abb. 3.3 im Vergleich dargestellt sind.^[99]

Die Einkristallstruktur von **1** kann dem *R,S*-Isomer zugeordnet werden. Nahezu zeitgleich wurde die Einkristall-Röntgenstruktur von **1** zusätzlich durch die Gruppe um Weigand publiziert.^[103]

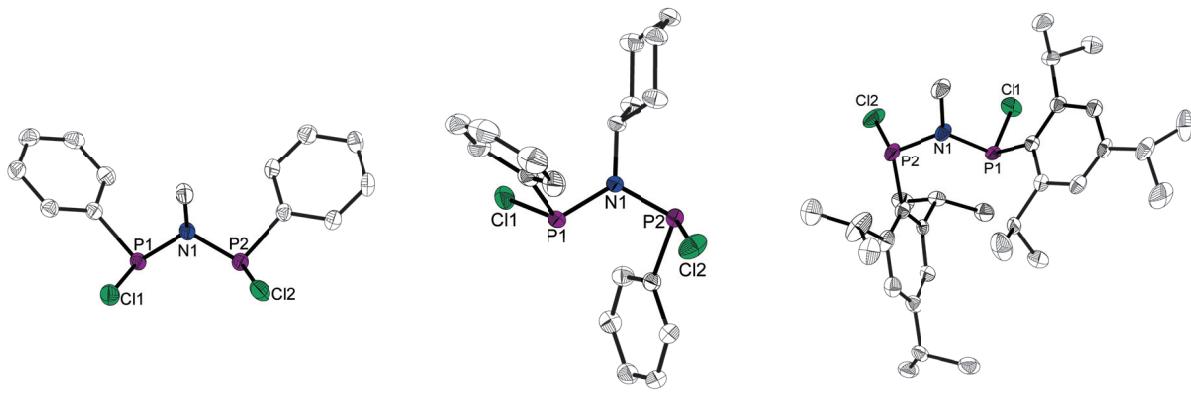


Abb. 3.3: Molekülstrukturen für Verbindungen **1**, **2** und **5** (von links nach rechts). Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **1**, **2** und **5**

Verbindung		1	2	5
Bdgs.-Länge [Å]	P1-N1	1.6974(15)	1.6930(10)	1.6991(19)
	P2-N1	1.6934(15)	1.6989(10)	1.704(2)
	Cl1-P1	2.0902(6)	2.0933(5)	2.1087(8)
	Cl2-P2	2.1010(7)	2.0949(5)	2.1208(9)
Bdgs.-Winkel [°]	P1-N1-P2	111.72(8)	120.52(6)	124.75(11)
	$\Sigma(\angle N1)$	356.43	359.86	359.10

Auch ihnen gelang die Identifikation der Molekülstruktur im Festkörper als *R,S*-Isomer, wie in Abb. 3.3 dargestellt. Zusätzlich stellten Weigand *et al.* die Homogenität ihres isolierten pulverförmigen Materials von **1** per Pulverdiffraktometrie fest (ausschließlich *meso*). Sobald jedoch das reine *R,S*-Isomer bei RT in Lösung gebracht wird, ist NMR-spektroskopisch die Einstellung des bekannten Diastereomeren-Gleichgewichts (zwischen *R,S*- und *S,S/R,R*) zu beobachten, was für eine geringe Inversionsbarriere am Phosphor spricht. Bezuglich der Inversion am Phosphor in Halogenphosphanen existieren verschiedene Mechanismusvorschläge. Die direkte unimolekulare Inversion am Phosphor würde das Durchlaufen eines planaren sp^2 -Übergangszustandes erfordern, was aus energetischer Sicht eher unwahrscheinlich ist. Daher werden verschiedene bimolekulare Mechanismen diskutiert, die zum Teil durch den Angriff eines Chlorids S_N2 -Charakter aufweisen.^[104,105] Die Bildung eines Chlorids geht mit der Entstehung eines Phosphoniumions einher, das durch die Nachbarschaft zu elektronegativen Substuenten am Phosphor stabilisiert werden kann. Dabei kann Elektronendichte aus dem $n(N)$ - in das $\sigma^*(P-R)$ -Orbital übertragen werden. Dieser Effekt äußert sich in den Einkristallstrukturen der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine durch eine deutliche Verkürzung der PN-Bindungslängen. Der verstärkte Mehrfachbindungscharakter geht demzufolge mit einer Verringerung der Inversionsstabilität am Phosphor einher,^[63,106,107] da ein intermediäres Phosphoniumion besser stabilisiert wäre.^[104] Dementsprechend kann sich in Lösung bereits bei Raumtemperatur durch die mögliche Umwandlung der Isomere ineinander ein Gleichgewicht einstellen. Wird das *R,S*-Isomer durch bevorzugte Kristallisation dem Gleichgewicht in Lösung entzogen, kann es durch Inversion am Phosphor aus dem

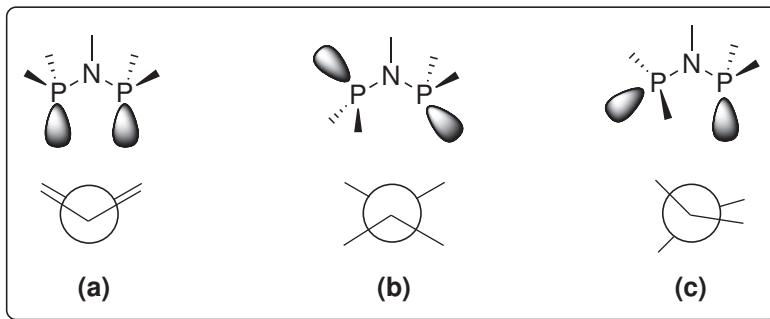


Abb. 3.4: Mögliche Konformationen von $(R^1)(R^2)P-N(R^3)-P(R^2)(R^1)$ -Verbbindungen; i. d. R. liegen diese in der *ekliptischen-* (**a**) oder *anti-* Form (**b**) vor.

$R,R/S,S$ -Isomer nachgebildet werden, wodurch die Neueinstellung des Gleichgewichts erfolgt. Auf diese Weise kann das gesamte Material isomerenrein isoliert werden.

Verbindung **2** kristallisiert ebenfalls in der *meso*-Form (R,S), die Molekülstruktur von **5** zeigt allerdings das *rac*-Isomer (Abb. 3.3, ausgewählte Bindungslängen und -abstände in Tab. 3.1).

Mit einer Winkelsumme von $\sum(\angle N1) = 356.43^\circ$ ist die Geometrie am Stickstoffzentrum von **1** stark gestauchter trigonal pyramidaler Natur. Der PNP-Winkel beträgt $111.72(8)^\circ$; die PN-Bindungslängen ((P1-N1) = $1.6974(15)$ Å, (P2-N1) = $1.6934(15)$ Å) sind im Vergleich zur Summe der berechneten Kovalenzradien ($\sum r_{cov}(P-N) = 1.82$ Å, $\sum r_{cov}(P=N) = 1.62$ Å)^[108] stark verkürzt und weisen einen deutlichen Mehrfachbindungscharakter auf. Dieses Phänomen lässt sich in den Molekülstrukturen von **2** und **5** ebenfalls beobachten; hier bewegen sich die PN-Bindungslängen zwischen $1.693(1)$ und $1.704(2)$ Å.

Die Geometrie an den Stickstoffatomen von **2** und **5** ist nahezu perfekt planar ($\sum(\angle N1) = 359.86^\circ$ bzw 359.10°), was in guter Übereinstimmung mit den vergleichbaren NPNPN-Liganden steht, die im späteren Verlauf genauer beschrieben werden.^[109] Verglichen mit **1** ist der PNP-Winkel in der cyclohexylsubstituierten Derivat **2** deutlich größer ((P1-N1-P2) = $120.52(6)^\circ$). Die Molekülstruktur von **5** offenbart, dass die Steigerung des Raumbedarfs des *N,N*-Bis{chloro-(aryl)phosphino}amins durch die Einführung sperriger TiPP-Substituenten an den Phosphoratomen abermals eine Aufweitung des PNP-Winkels auf (P1-N1-P2) = $124.75(11)^\circ$ mit sich bringt.

Die Betrachtung entlang der PP-Achse zeigt, dass in **1** sowohl die freien Elektronenpaare als auch die P-Substituenten *ekliptisch* zueinander stehen (Abb. 3.4 **(a)**). Beide freien Elektronenpaare der Phosphoratome stehen in *anti*-Position zur *N*-Methylgruppe. Im Gegensatz dazu sind die P(R^2)(R^1)-Einheiten von **2** entlang der PP-Achse gegeneinander verdreht, so dass sie eine *anti*-Konformation einnehmen. Das freie Elektronenpaar am *R*-konfigurierten Phosphorzentrum steht in *syn*-Position zum *N*-Cyclohexylsubstituent, wohingegen sich das zweite am *S*-konfigurierten Phosphor in *anti*-Stellung befindet (Abb. 3.4 **(b)**). Im Zuge dessen fällt bei der Stellung der P(R^2)(R^1)-Einheiten zueinander entlang der PP-Achse von **5** eine weitere Besonderheit auf: Im Gegensatz zu den $(R^1)(R^2)P-N(R^3)-P(R^2)(R^1)$ -Verbbindungen (siehe Rosenthal *et al.*),^[109] die entweder in *ekliptischer* (Abb. 3.4, Form **(a)**, entspricht Verb. **1**) oder *anti*-Konformation (Abb. 3.4 **(b)**, entspricht Verb. **2**) vorliegen, kann die Konformation von **5** am besten als *semi gauche* beschrieben werden. Diese ungewöhnliche Verdrehung der Substituenten gegeneinander ist höchstwahrscheinlich eine Konsequenz der raumfüllenden TiPP-Substituenten.

3.1.2 Synthese von Diphosph(III)azanen mit NPNPN-Rückgrat (6 - 16)

Als Erweiterung des Sasols'schen PNP-[20] und PNPNH-Liganden von Linde/SABIC^[25] sind entsprechende Ligandsysteme mit PNPNR₂-Motiv hinsichtlich des Einflusses von Substituenten an Stickstoff und Phosphor, Lösungsmitteln und verschiedenen Prozessparametern in der chrom-katalysierten Oligomerisierung von Ethen untersucht worden.^[110] Diesem Konzept folgend besteht der nächste Schritt der systematisierten Untersuchung von PNP-haltigen Ligandsystemen in der Synthese und Charakterisierung von Liganden mit NPNPN-Rückgrat, die auch als Diphosphazane bezeichnet werden.^[109] Bei diesen gibt es im Vergleich zu den bereits erwähnten Verbindungen zusätzliche Möglichkeiten, das Ligandsystem zu modifizieren.

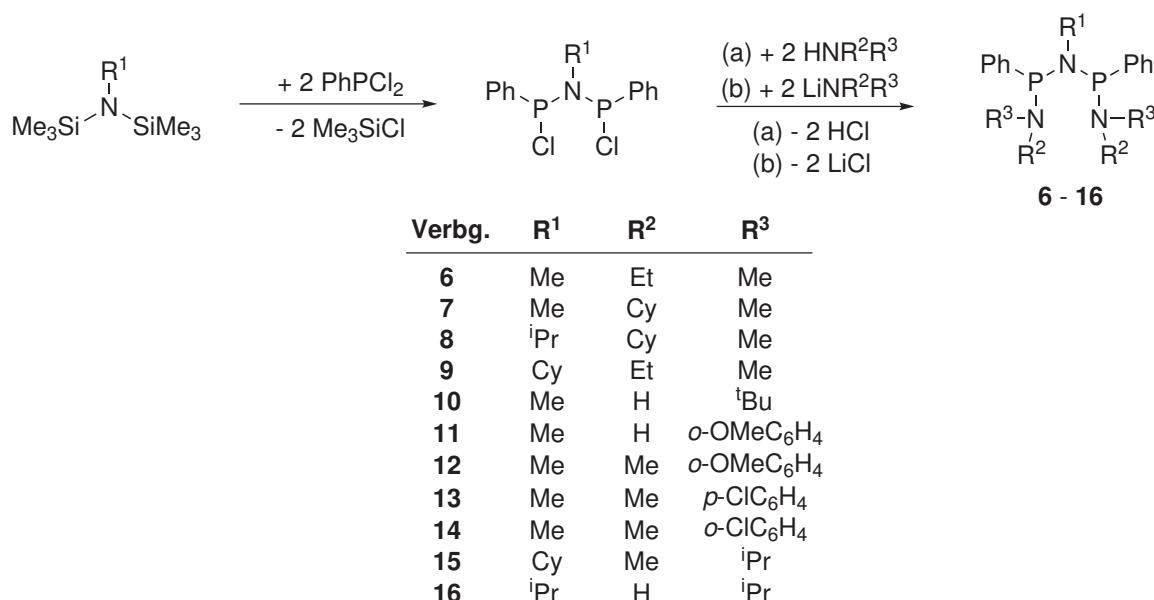


Abb. 3.5: Allgemeine Methode zur Herstellung der Diphosph(III)azan-Liganden (R³)(R²)N-P(Ph)-N(R¹)-P(Ph)-N(R²)(R³) **6** bis **16**.

Die Darstellung der symmetrisch substituierten Verbindungen **6** - **16** erfolgt entweder durch direkte Aminolyse mit primären oder sekundären Aminen (Abb. 3.5 Weg (a), das freiwerdende HCl wird mit NEt₃ abgefangen), oder *via* Salzmetathese mit den *in situ* generierten Lithiumamiden und den entsprechenden *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen (Abb. 3.5 Weg (b)). Auch hier belegen ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass die isolierten Verbindungen stets als diastereomeres Gemisch aus den *R,S*- bzw. *S,S/R,R*-Isomeren anfallen.^[101] Anders als für die *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine beschrieben, scheint die Inversionsbarriere am Phosphor bei RT in Lösung für **6** bis **16** deutlich höher. Die Isomere können durch Kristallisation angereichert und sogar getrennt werden. Eine Gleichgewichtseinstellung infolge der Umwandlung der Isomere ineinander kann bei erneutem Lösen nicht beobachtet werden. Verbindungen **7**, **9-12** und **15** sind erfolgreich per Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse untersucht worden.¹ Wie bereits für die entsprechenden *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine diskutiert, liegen die Molekülstrukturen in unterschiedlichen Konformationen vor. Bei Betrachtung entlang

¹Für weitere Informationen und experimentelle Daten siehe Rosenthal *et al.*, Dalton Trans. **2016**, 45, 8869-8874 und entsprechende SI.

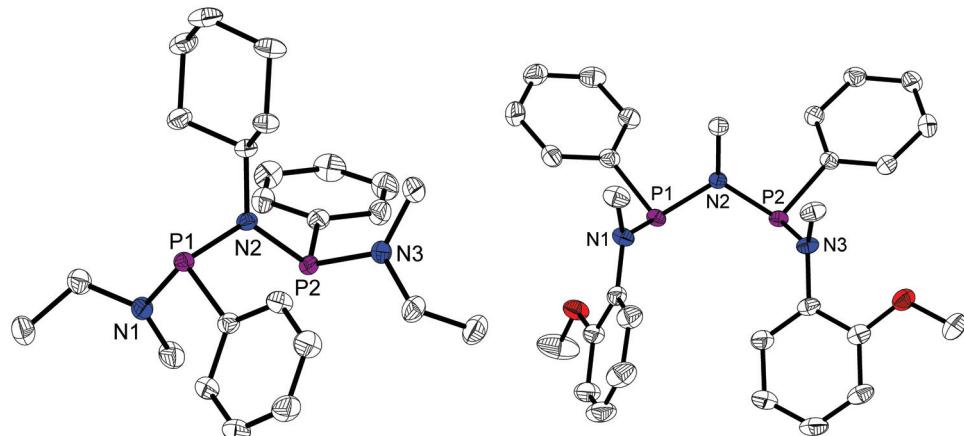


Abb. 3.6: Molekülstrukturen von **9** (links) und **12** (rechts) im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **9** und **12**

Verbindung		9	12
Bdgs.-Länge [Å]	N1-P1	1.6867(10)	1.7178(17)
	P1-N2	1.7241(10)	1.7198(15)
	N2-P2	1.7194(10)	1.7169(16)
	P2-N3	1.6758(10)	1.6968(16)
Bdgs.-Winkel [°]	P1-N1-P2	119.99(5)	111.87(8)
	$\sum(\angle N1)$	354.61	357.59
	$\sum(\angle N2)$	359.88	359.14
	$\sum(\angle N3)$	359.72	356.86

der PP-Achse kann zwischen einer *ekliptisch*- (Abb. 3.4 Form (a)) oder *anti*-Form (Abb. 3.4 (b)) unterschieden werden. Eine analoge *semi-gauche*-Konformation, wie sie beim *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amin **5** vorliegt, wird nicht beobachtet. Bemerkenswerterweise liegen die hier beschriebenen *N*-methylsubstituierten NPNPN-Liganden im Festkörper stets in der *ekliptischen* Form vor, während die Einkristall-Röntgenstrukturen der *N*-cyclohexylsubstituierten ausschließlich die *anti*-Form aufweisen.

Exemplarisch sind in Abb. 3.6 die Molekülstrukturen von **9** (*anti*) und **12** (*ekliptisch*) dargestellt. Die Geometrie am zentralen Stickstoffatom ist in beiden Fällen nahezu perfekt planar (**9**: $\sum(\angle N2) = 359.88^\circ$, **12**: $\sum(\angle N2) = 359.14^\circ$) wohingegen sich die endständigen Stickstoffzentren in der Regel in leicht trigonal pyramidaler Umgebung befinden.

Eine Erhöhung des Raumbedarfs der Substituenten an den äußeren Phosphorzentren zieht eine entsprechende Verkleinerung des PNP-Winkels nach sich. Wird statt der Ethyl- eine sterisch deutlich anspruchsvollere 2-Methoxyphenylgruppe eingeführt, kann der PNP-Winkel von $119.99(5)^\circ$ für **9** auf $111.87(8)^\circ$ für **12** reduziert werden. Wie bereits für die *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine beschrieben, erscheinen die PN-Einfachbindungen im Vergleich zu der durch Pyykkö berechneten Summe der Kovalenzradien deutlich verkürzt ($\sum r_{cov}(P-N) = 1.82 \text{ \AA}$ und $\sum r_{cov}(P=N) = 1.62 \text{ \AA}$;^[108] PN-Bindungslängen in **9** und **12** variieren zwischen $1.6758(10)$ und $1.7241(10) \text{ \AA}$). Aufgrund der Delokalisierung von Elektronendichte über das NPNPN-Grundgerüst weisen die PN-Bindungen deutlichen Mehrfachbindungscharakter auf.

3.2 Synthese cyclischer Liganden mit PNP-Motiv

Die Eingliederung des bekannten PNP-Motivs in rigide Ringgerüste ist eines der Kernstücke dieser Arbeit. Dabei sind neben den strukturellen Änderungen am PNP-Fragment auch ihr Einfluss in der chromkatalysierten Oligomerisierung von Ethen von Interesse.

3.2.1 Herstellung von Azadiphosphiridinen

Im simpelsten Falle entspräche ein PNP-enthaltender Ring einem dreigliedrigen $[P_2N]$ -Ringsystem, das als Azadiphosphiridin bezeichnet wird. Auch wenn diese Verbindungsklasse seit dem Jahr 2014 nicht mehr aktiv untersucht wurde, führten die Arbeitsgruppen um Niecke, Baudler oder Streubel in den 1980er Jahren dazu intensive Studien durch.^[54]

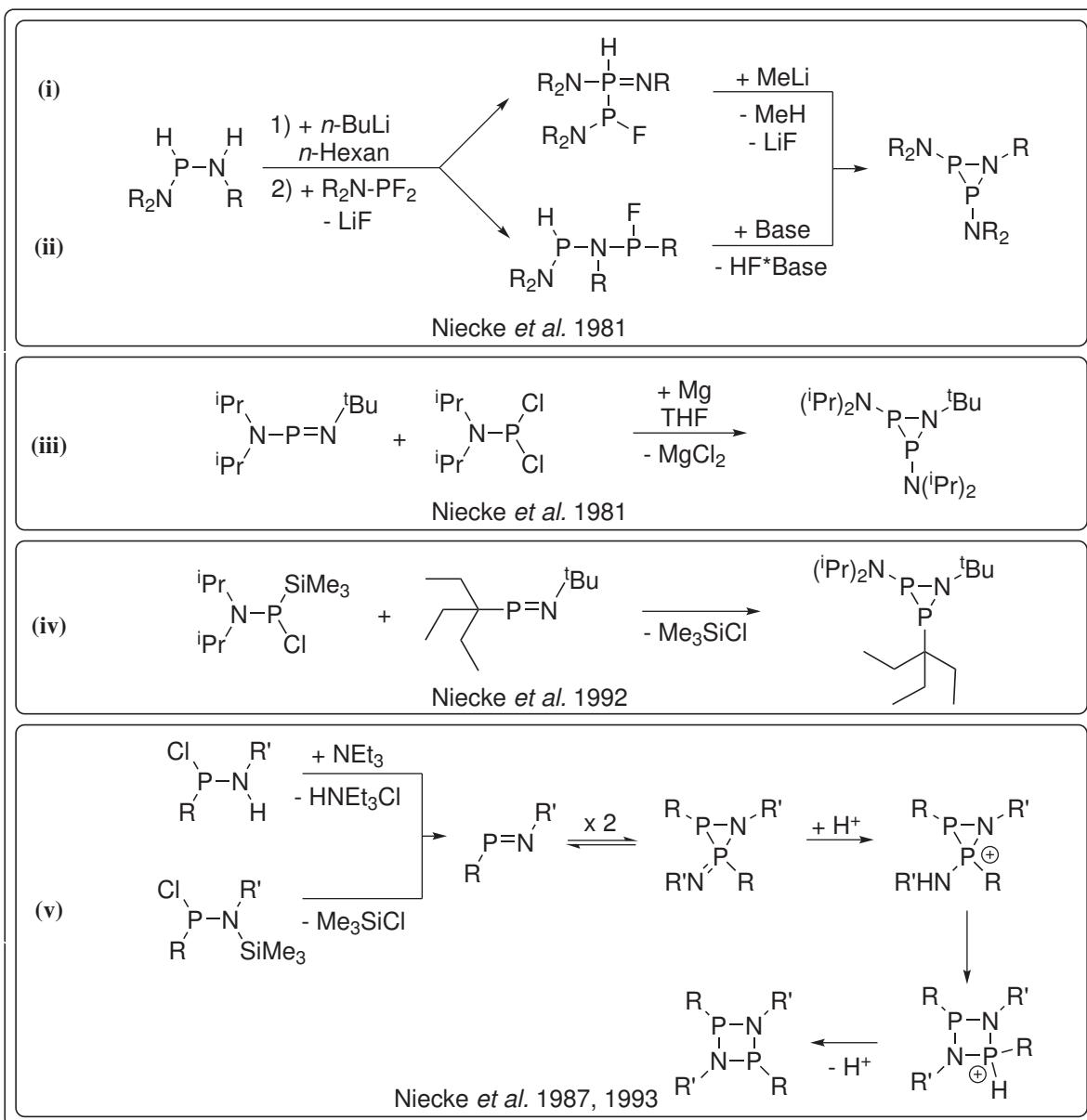


Abb. 3.7: Verschiedene Synthesewege für $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine (i) bis (iv)^[111,112] und $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridine (v)^[62,113] nach Niecke et al.

Synthesen nach Edgar Niecke Bereits 1981 gelangen Niecke *et al.* die Darstellung und Charakterisierung der ersten $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine durch Lithiumhalogenidabspaltung an metallierten Iminophosphanylphosphoranen (Abb. 3.7, (i)).^[112] bzw. baseninduzierte HF-Eliminierung an Phosphanylaminophosphanen^[111] (Abb. 3.7, (ii)). In einer [2+1]-Cycloadditionsreaktion ermöglicht die Phosphinidenübertragung auf das P-N-(p-p)- π -Bindungssystem eines Aminoiminophosphans einen weiteren direkten Zugang zu den indentischen Azadiphosphiridinen (Abb. 3.7, (iii)).^[112] Dabei dient ein Aminodichlorphosphan in Anwesenheit eines Reduktionsmittels als [RP]-Synthon. Die bemerkenswerte Stabilität dieser Verbindungen beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit der sterisch und elektronisch stabilisierenden Bis(trimethylsilyl)aminogruppen. Eine Substitution dieser Gruppe führt schon bei geringen Temperaturen unter Cycloreversion zu den entsprechenden Zersetzungprodukten wie z. B. Aminophosphane, Diphosphane und polymeren Strukturen.^[112] Eine weitere Quelle für Phosphandiyl-Fragmente fand die Arbeitsgruppe um Niecke, Streubel und Nieger in substituierten Aminochlor(trimethylsilyl)phosphanen. Unter Me_3SiCl -Abspaltung können diese elektronen-defizitären Spezies mit Hilfe ungesättigter Mehrfachbindungssysteme abgefangen werden, was in der Bildung dreigliedriger Ringsysteme resultiert. (Abb. 3.7, (iv)).^[114] Durch die Erweiterung der Variationsmöglichkeiten der Substituenten ermöglicht diese Methode eine erhebliche Vergrößerung der Zahl zugänglicher $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine.

Des Weiteren berichteten Niecke *et al.*, dass durch die Dimerisierung von Iminophosphanen in einer [2+1]-Cycloadditionsreaktion sogenannte $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridine, bzw. Azadiphosphiridinimine, zugänglich sind (Abb. 3.7, (v)).^[62,113] Entweder durch basenvermittelte Dehydrochlorierung oder Me_3SiCl -Abspaltung erfolgt die Darstellung des Iminophosphans, welches in Abhängigkeit der Substituenten zum kinetischen Produkt, dem $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridin, reagiert. Je sperriger die gewählten Reste, umso kleiner sind Geschwindigkeit und Selektivität der [2+1]-Cyclodimersierung. Bis zu einem gewissen Grad der sterischen Abschirmung ist diese Reaktion reversibel.^[62] In Gegenwart von Säuren (H^+ , BF_3) lagert sich das $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridin jedoch zum thermodynamisch favorisierten viergliedrigen Diazadiphosphetidin um.^[113]

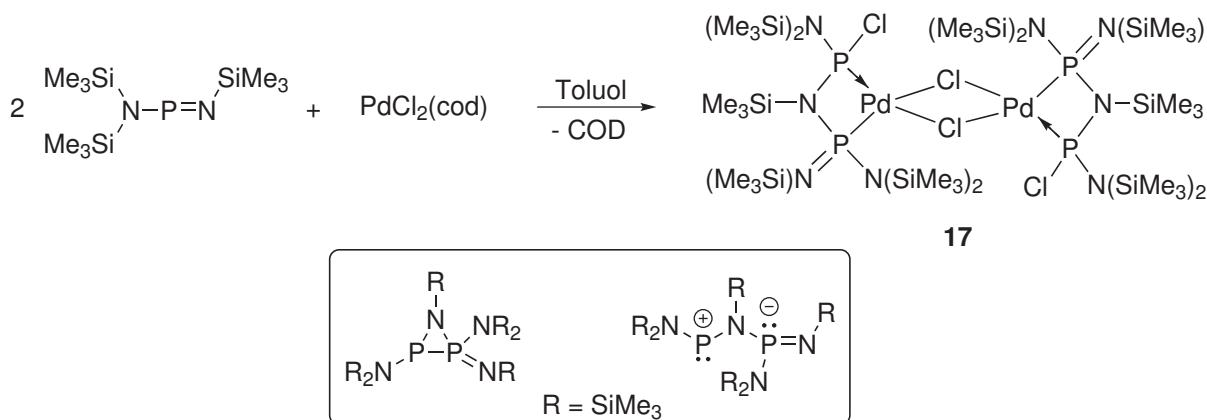


Abb. 3.8: Pd-vermittelte Kupplung zweier Aminoiminophospane zum μ -chlor-verbrückten Palladiumkomplex **17** (COD = freies Cyclooctadien).^[115] Box: Der PN-Ligand kann formal als geöffnetes $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridin betrachtet werden, auf das ein Chlorid transferiert wurde.

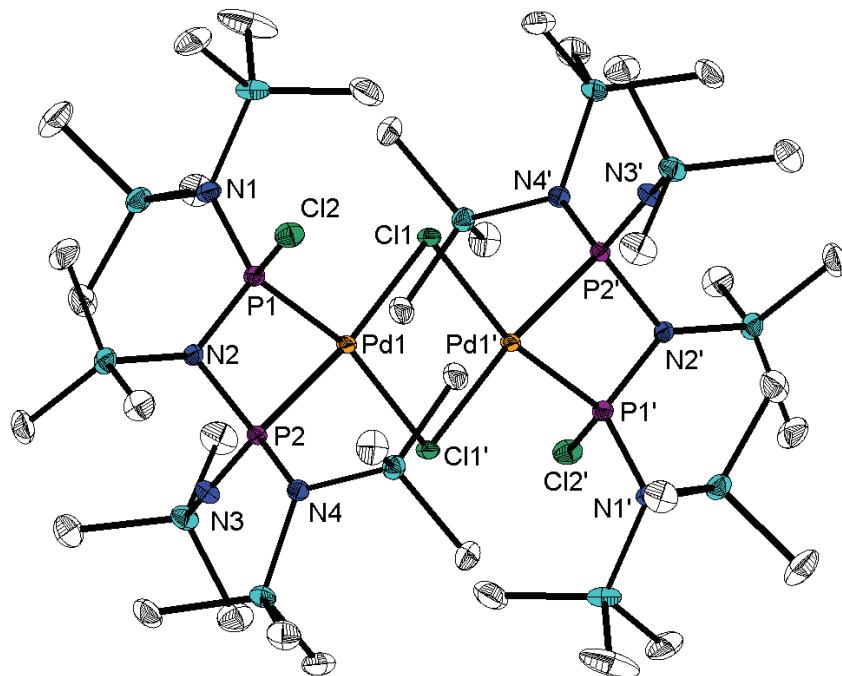


Abb. 3.9: Molekülstruktur von **17**; Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N1-P1 1.6522(16), N2-P1 1.6549(16), N2-P2 1.7771(16), N3-P2 1.5340(16), N4-P2 1.6738(16), Pd1-Cl1 2.4815(4). Wichtige Bindungswinkel [°]: P1-N2-P2 97.48(8), P1-Pd1-P2 71.379(17), Cl1-Pd1-Cl1' 88.409(15).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelingt eine ähnliche, aber metallvermittelte, [2+1]-Cyclodimersierung zweier Aminoiminophosphane.^[115] Die Umsetzung zweier Äq. des in Abb. 3.8 dargestellten Aminoiminophosphans mit $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (cod = koordiniertes Cyclooctadien) resultiert selektiv in der Bildung eines zweikernigen μ -chlor-verbrückten Palladiumkomplexes (siehe Abb. 3.9). Der PN-haltige monoanionische Sechs-Elektronen-Donorligand^[116] kann formal als geöffnetes $\lambda^3\lambda^5$ -Azadiphosphiridin betrachtet werden, auf dessen λ^3 -Phosphorzentrums ein Chlorid transferiert worden ist. Es handelt sich um eine metallvermittelte Aktivierung des kinetisch stabilisierten Aminoiminophosphins, das unter Koordination an das Palladiumzentrum dimerisiert. Sowohl die Erhaltung der Oxidationsstufe +2 des Palladiums als auch die Kompensation positiver Ladung am λ^3 -Phosphorzentrums ist durch den Transfer eines Chlorids vom Metall auf das λ^3 -Phosphoratom gewährleistet.

Komplex **17** kristallisiert im triklinen Kristallsystem (Raumgruppe $P\bar{1}$) mit einem Molekül pro Elementarzelle. Die in Abb. 3.9 dargestellte Molekülstruktur von **17** beinhaltet ein zweikerniges, perfekt planares Pd_2Cl_2 -Zentrum, das von zwei PN-haltigen Liganden chelatisiert ist. In der Mitte der Pd-Pd-Kernachse befindet sich ein kristallographisches Inversionszentrum. Im Vergleich zu den theoretisch ermittelten Summen der Kovalenzradien durch Pyykkö ($\sum r_{\text{cov}}(\text{Pd-Pd}) = 2.40 \text{ \AA}$)^[108] ist der PdPd-Abstand zu groß, als dass von einer Metall-Metall-Wechselwirkung gesprochen werden kann. Beide Palladiumzentren sind in leicht verzerrter, quadratisch planarer Weise von den zwei verbrückenden Chloratomen, einem kovalent gebundenen λ^5 - bzw. einem dativ gebundenem λ^3 -Phosphoratom koordiniert. Bemerkenswert sind die verschiedenen PdP-Bindungslängen: der λ^5 -P2-Pd1-Abstand ist mit 2.2295(4) Å deutlich größer als die 2.1947(5) Å

betragende $\lambda^3\text{-P1-Pd1}$ -Bindungslänge. Ähnlich verlängerte $\lambda^5\text{-P}$ -Metall-Abstände lassen sich auch in einigen Stannylyphosphanen beobachten.^[117]

Die PdCl-Bindungslängen sind mit 2.4295(4) und 2.4815(4) Å merklich länger als von Pyykkö ermittelt ($\sum r_{cov}(\text{Pd-Cl}) = 2.19$ Å)^[108] bzw. als in anderen vierfach koordinierten Pd-Komplexen (2.298 bis 2.354 Å).^[118] Ähnlich vergrößerte Werte lassen sich jedoch in vergleichbaren μ -chlor-verbrückten Palladiumkomplexen wiederfinden. Sie sind vermutlich eine Konsequenz eines *trans*-Einflusses der Phosphorliganden.^[117]

Die kürzeste PN-Bindung beträgt ($\text{N3-P2} = 1.5340(16)$ Å) und lässt sich sogar als verkürzte Doppelbindung beschreiben ($\sum r_{cov}(\text{P=N}) = 1.62$ Å; $\sum r_{cov}(\text{P≡N}) = 1.48$ Å).^[108] Alle übrigen PN-Bindungslängen sind zwar deutlich länger (1.6522(16) bis 1.7771(16) Å), allerdings tritt auch hier ein Mehrfachbindungscharakter zutage, der sich durch kurze PN-Bindungslängen äußert. Der PNP-Winkel beträgt lediglich 97.48(8)° und ist ein wenig spitzer als der vergleichbarer PNP-Liganden,^[119] was vermutlich der $\lambda^5\text{-P-N-}\lambda^3\text{-P-Natur}$ geschuldet ist.

Metallgestützte Synthesen Die metallgestützte Azadiphosphiridinsynthese ist eine weitere Möglichkeit zur Darstellung dreigliedriger [P₂N]-Ringverbindungen. Bereits 1994 gelang der Arbeitsgruppe um Danopoulos die Darstellung einer Art Azadiphosphiridin direkt *in situ* am Metall. Der Wolframkomplex Li₂W(N^tBu)₄ reagiert mit Phosphortrihalogenid unter Lithiumhalogenidabspaltung zum abgebildeten Komplex (Abb. 3.10, (vi)).^[120] Auch wenn die Synthese des

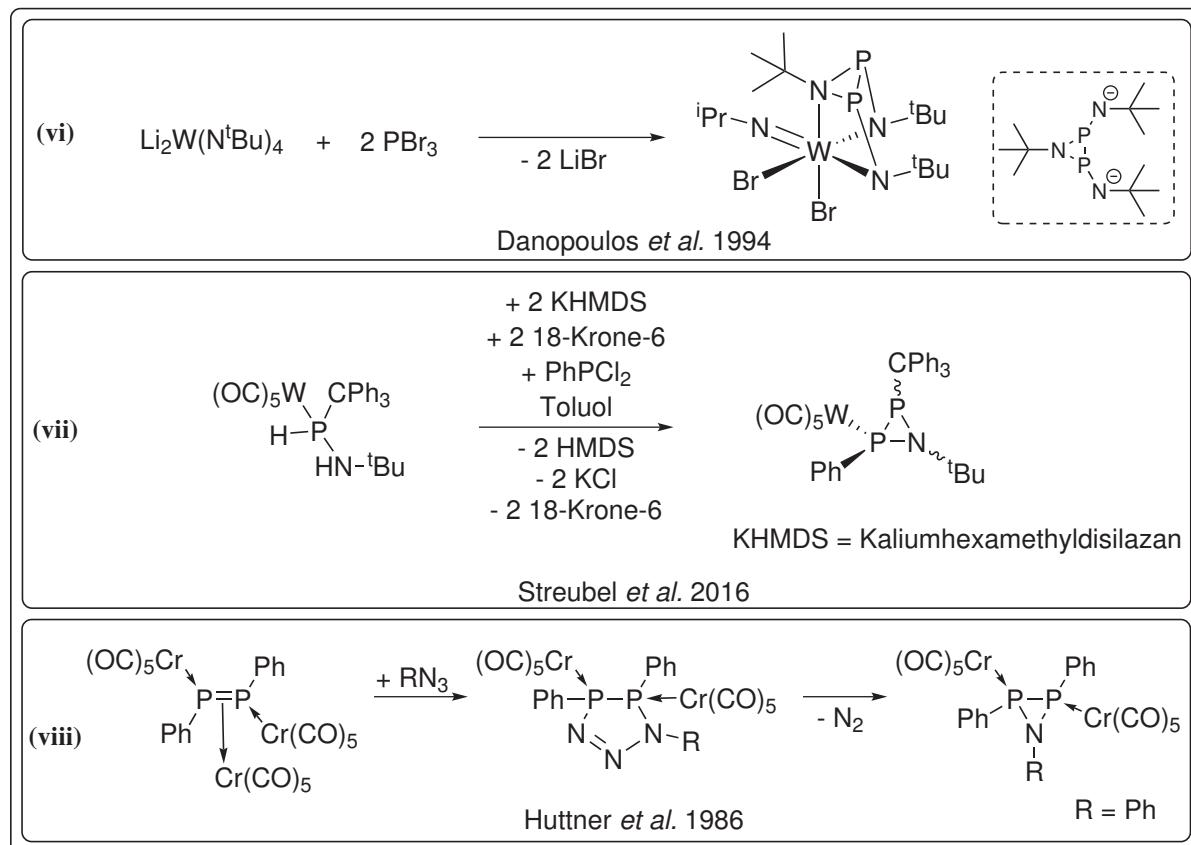


Abb. 3.10: Metallgestützte Synthesen verschiedener $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridine nach Danopoulos *et al.*,^[120] Streubel *et al.*,^[121] und Huttner *et al.*.^[122]

abgebildeten Wolframkomplexes lediglich Ausbeuten bis zu 40 % ermöglicht, kann der entstehende Ligand als deprotoniertes Analogon zu dem von Niecke publizierten $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridin betrachtet werden.^[123]

Aminophosphoran-Wolframkomplexe, die über zwei azide Protonen verfügen, konnten Streubel *et al.* erfolgreich als geeignete Precursoren für die metallgestützte Darstellung von [P₂N]-Ringen verwenden. Nach Deprotonierung mit Kaliumhexamethyldisilazan (KHMDS) und anschließender Umsetzung mit PhPCl₂ entstehen neben 15 % eines unidentifizierten Nebenproduktes zwei Stereoisomere des wolfram-koordinierten Azadiphosphiridins (Abb. 3.10, (vii)), von denen eines röntgenkristallografisch untersucht werden konnte.^[121]

Auch via [2+1]-Cycloaddition in der Ligandsphäre ist der Aufbau dreigliedriger phosphorhaltiger Ringverbindungen möglich. Dabei dienen reaktive Diphosphen- oder Phosphiniden-Komplexe als Edukte, die mit Aziden unter Stickstofffreisetzung umgesetzt werden (Abb. 3.10, (viii)).^[124] Eine Einschränkung dieses [2+1]-Syntheseprinzips ist der Notwendigkeit geschuldet, Diphosphene mit sperrigen Substituenten stabilisieren zu müssen. Ihre Fixierung in Metallkomplexen erlaubt jedoch eine deutliche Verkleinerung der Phosphorsubstituenten, so dass beispielsweise die Verbindung PhP=PPh[Cr(CO)₅]₃ stabil ist. Im Gegensatz zu den beiden end-on-koordinierten Chromzentren kann das side-on-gebundene Chrompentacarbonyl thermisch abgespalten werden und *in situ* mit Phenylazid umgesetzt werden. Einer primären [2+3]-Cycloaddition folgt die Eliminierung elementaren Stickstoffs. Inspiriert von der Idee, stabilisierte Diphosphene als Edukte zu verwenden, rückte die Darstellung einer solchen ungesättigten Verbindung in den Fokus. Zielweisend war der Kompromiss aus möglichst kleiner Sterik der Phosphorsubstituenten für den Erhalt der Reaktivität der Doppelbindung und ausreichender kinetischer Stabilisierung der Verbindung. Die erste niedervalente Phosphorverbindung mit lokalierter PP-Doppelbindung wurde 1982 von Yoshifuji und Inamoto *et al.* publiziert. Sperrige 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten stabilisieren die sehr reaktive Doppelbindung so gut, dass die Verbindung sogar gegenüber Luft und Feuchtigkeit inert ist. Die auffallende Tieffeldverschiebung

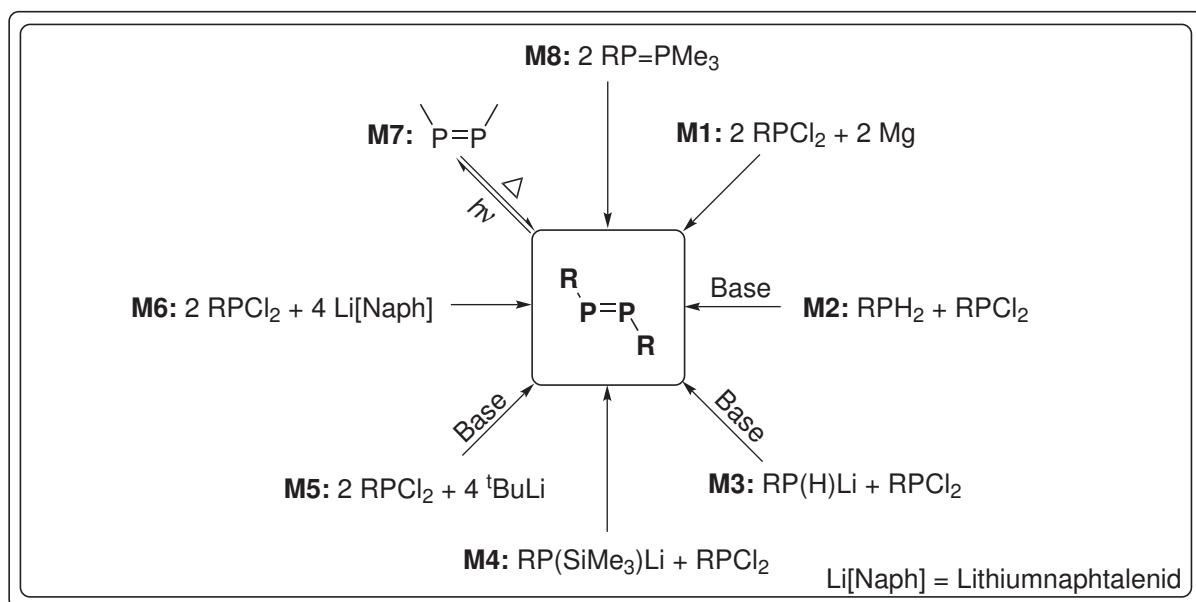


Abb. 3.11: Ausgewählte Synthesemethoden zur Darstellung kinetisch stabilisierter Diphosphene.

im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 492.4$ ppm) ist für diese Verbindungsklasse charakteristisch.^[125] Eine Reihe verschiedener Synthesemethoden wurden in den folgenden Jahren entwickelt und sowohl symmetrische als auch asymmetrische Diphosphene publiziert (Abb. 3.11).^[126]

Die Dehalogenierung von Dichlorphosphanen scheint dabei eine erfolgversprechende Methode zu sein. Schulz *et al.* gelangen sowohl die titanocen- als auch silbertriflatvermittelte PP-Bindungsknüpfung, indem sterisch anspruchsvolle Dichlorphosphane mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$ bzw. AgOTf umgesetzt wurden.^[66,68]

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Umsetzung von *P*-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyl)phosphordichlorid ((Tmp)PCl₂) mit einem Äq. des Rosenthal-Reagens (i. d. R. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$) in THF zeigt nach zwölf Stunden Röhren und einem Farbwechsel von gelb-braun nach rot die Entstehung eines deutlich tieffeldverschobenen Singulets bei 474.7 ppm. Auch wenn die Extraktion des rötlichen Produkts mit *n*-Hexan aus dem leuchtend roten Cp_2TiCl_2 -Rückstand nur in kleinen Ausbeuten gelingt, kann die Existenz des Diphosphens durch die Kombination mit einem Massenspektrum (CI, *iso*-Butan) belegt werden, das ein deutliches Signal bei *m/z* 342 aufweist.^[127] Aus dem aufkonzentrierten *n*-Hexan-Extrakt können nach zwei

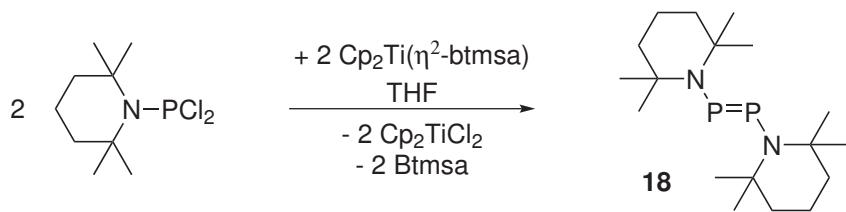


Abb. 3.12: Die selektive Darstellung des Diphosphens **18** gelingt durch die Reduktion des *P*-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyl)phosphordichlorids mit einer äquimolaren Menge $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$.^[127]

Wochen bei -78 °C röntgenkristallographisch messbare Einkristalle isoliert werden. Die in Abb. 3.13 dargestellte Molekülstruktur von **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei voneinander unabhängige Moleküle. Beide nehmen hinsichtlich der Stellung der Tmp-Substituenten entlang der P=P-Achse zueinander eine *trans*-Konfiguration ein. Die P=P-Bindungsachse beinhaltet kein kristallografisches Inversionszentrum, da die Tmp-Fragmente im Festkörper gegeneinander verdreht sind und die entsprechenden PN-Bindungslängen unterschiedliche Werte aufweisen ($(\text{P1-N1}) = 1.6950(10)$ Å [$(\text{P3-N3}) = 1.6907(11)$ Å], $(\text{P2-N2}) = 1.7508(11)$ Å [$(\text{P4-N4}) = 1.7562(10)$ Å]). Auch sie scheinen im Vergleich zu den von Pyykkö berechneten Summen der Kovalenzradien verkürzt ($\sum r_{\text{cov}}(\text{P-N}) = 1.82$ Å).^[108] Während N1 und N3 nahezu ideal planar von ihren Substituenten umgeben sind ($\sum(\angle \text{N1}) = 356.40^\circ$ [$\sum(\angle \text{N3}) = 356.70^\circ$]), ist die Geometrie an N2 und N4 eher trigonal pyramidaler Natur ($\sum(\angle \text{N2}) = 346.70^\circ$ [$\sum(\angle \text{N4}) = 346.80^\circ$]). Die PP-Bindungslängen (2.0570(5) und 2.0559(5) Å) liegen sowohl in der Größenordnung der theoretischen Summen der Kovalenzradien ($\sum r_{\text{cov}}(\text{P=P}) = 2.04$ Å)^[108] als der von Schulz *et al.* und Niecke *et al.* gemessenen Werten ihrer Diphosphene.^[66,68,128]

Das *trans*-geformte N-P-P-N Skelett ist nahezu planar: Der Diederwinkel zwischen den Flächen N1/P1/P2 und P1/P2/N2 beträgt 4.59(8)°, der entsprechende Winkel im zweiten Molekül ist mit 0.65(8)° deutlich kleiner und die Planarität somit stärker ausgeprägt. Allerdings ist das

beschriebene Diphosphen **18** nur begrenzt lagerstabil und es dimerisiert in isolierter Form nach ca. halbjähriger Lagerung bei Raumtemperatur zum entsprechenden $[P_4]$ -Ring.

18 konnte 1983 erstmals durch Arbeitsgruppe um Markovski, allerdings durch die Umsetzung des (Tmp)PCl₂ mit Hg(SiMe₃), hergestellt und grob charakterisiert werden.^[129] Ein entsprechender Chromcarbonylcomplex wurde 1987 von Huttner *et al.* publiziert.^[122]

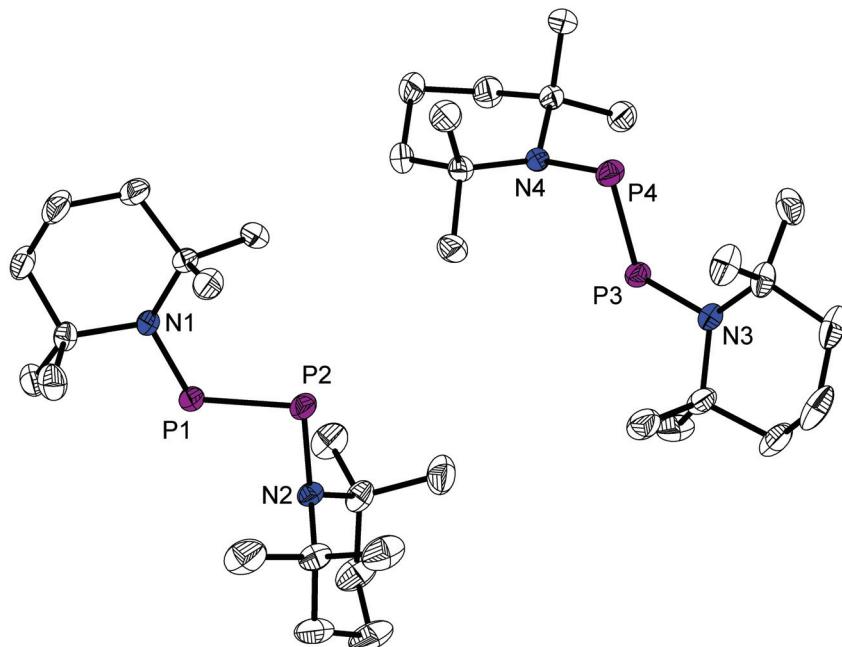


Abb. 3.13: Molekülstruktur von **18** im Festkörper; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N1-P1 1.6950(10) [N3-P3 1.6907(11)], N2-P2 1.7508(11) [N4-P4 1.7562(10)], P1-P2 2.0570(5) [P3-P4 2.0559(5)]. Wichtige Bindungswinkel [°]: N1-P1-P2 115.56(4) [N3-P3-P4 114.77(4)], P1-P2-N2 92.65(4) [P3-P4-N4 93.06(4)], N1-P1-P2-N2 4.59(8) [N3-P3-P4-N4 0.65(8)]. Werte für das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit sind in eckigen Klammern angegeben.

Die Reaktion mit Trimethylsilylazid (Abb. 3.14) scheint auch bei verschiedenen Reaktionsbedingungen leider nicht zum gewünschten Zielprodukt zu führen. Anstelle des erhofften tieffeldverschobenen Azadiphosphhiridin-Signals im ³¹P-NMR-Spektrum, kann lediglich ein Signal bei 50.2 ppm detektiert werden, das dem viergliedrigen Dimerisierungsprodukt $[P(\text{Tmp})_4]$ von **18** zuzuordnen ist.^[130]

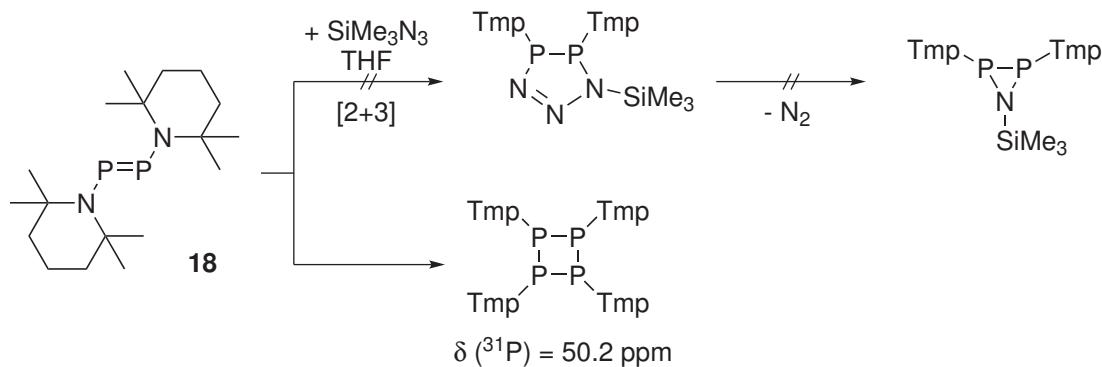


Abb. 3.14: Syntheseversuch eines Azadiphosphhiridins durch [2+3]-Cycloaddition mit anschließender Stickstoffeliminierung. Anstelle des gewünschten Zielprodukts ist die Dimerisierung von **18** zu beobachten.

Synthesen nach Marianne Baudler Im Gegensatz zu Niecke *et al.*, die ausschließlich durch voluminöse, elektronegative R₂N-Substituenten stabilisierte Azadiphosphiridine synthetisierten, gelang der Gruppe um Baudler im Jahre 1982 durch die Verwendung positiv polarisierter Phosphor- und negativ polarisierter Stickstoffverbindungen (Abb. 3.15, (ix)) die Darstellung des ersten alkylsubstituierten Azadiphosphiridins.^[131] Die Umsetzung eines 1,2-Dichlordiphosphans mit Bis(trimethylstannyl)isopropylamin resultiert unter Me₃SnCl-Abspaltung in dem dreigliedrigen [P₂N]-Ring (³¹P-NMR: $\delta = -67$ ppm). Dem entgegen entstehen in der ‘reversen’ Reaktion (negativ polarisierter Phosphor und positiv polarisierter Stickstoff) lediglich die thermodynamisch bevorzugten Homocyclen [PR]_n und, insbesondere bei längeren Reaktionszeiten, die Organylphosphide (Abb. 3.15, (x)).^[131] Die Ringgröße hängt dabei maßgeblich von der Natur des Substituenten am Phosphor ab.^[132]

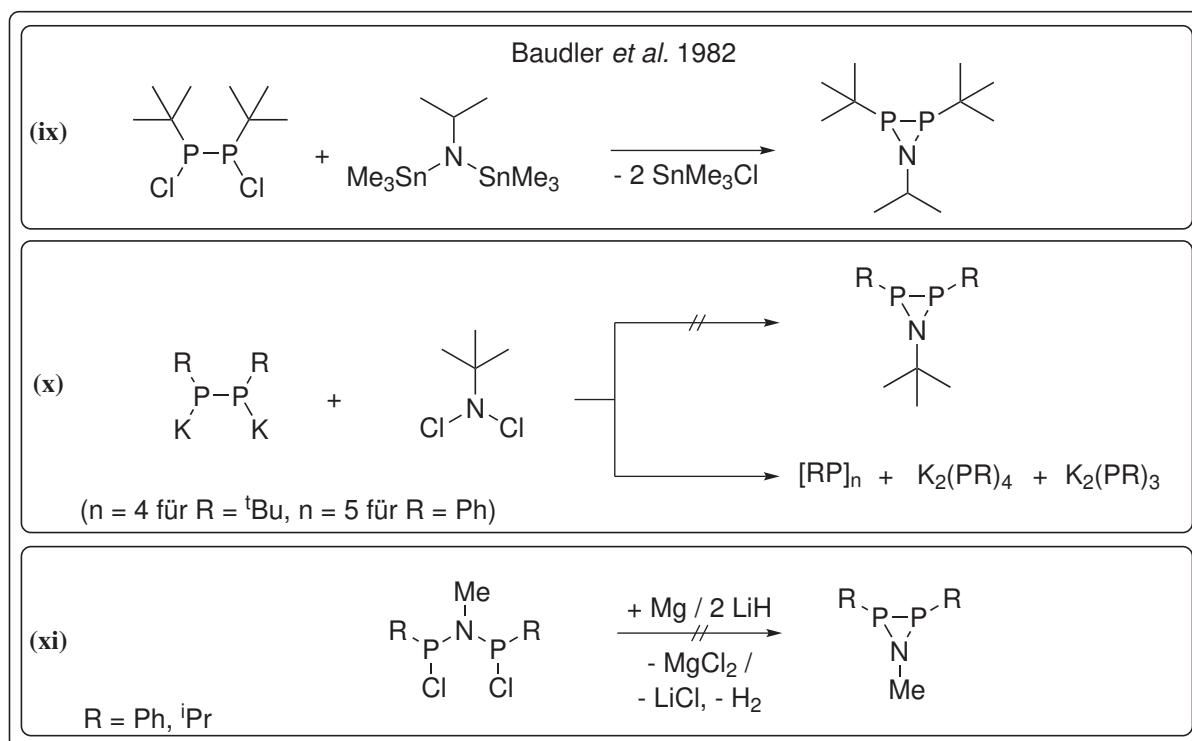


Abb. 3.15: Baudler *et al.* fanden 1982 Zugang zum ersten alkylsubstituierten $\lambda^3\lambda^3$ -Azadiphosphiridin durch die Verwendung positiv polarisierter Phosphor- und negativ polarisierter Stickstoffverbindungen.^[131]

Auch “bei der Enthalogenierung von *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen mit Magnesium oder Lithiumhydrid konnte [durch die Gruppe um Baudler] kein Hinweis auf die Bildung eines Azadiphosphiridins erhalten werden” (Abb. 3.15, (xi)).^[131] Im Rahmen dieser Arbeit ist die Synthese des *N,N*-Bis{chloro(phenyl)phosphino}methylamins **1** qualitativ und quantitativ erheblich optimiert worden. Die erfolgreiche Enthalogenierung dieser Verbindung könnte also den Zugang zum entsprechenden Azadiphosphiridin im Grammmaßstab ermöglichen. Aus diesem Anlass wird die Dehalogenierung von **1** mit Magnesiumspänen in Anlehnung an Baudler *et al.* wiederholt und ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Das *in-situ*-³¹P-NMR-Spektrum ist in Abb. 3.16 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass neben einer großen Menge nicht umgesetzten

Edukts (zwei Singuletts bei 137.9 und 135.3 ppm) mindestens vier weitere unbekannte Verbindungen in der Reaktionslösung vorliegen. Ein besonderes Augenmerk soll auf das stark hochfeld-verschobene Singulett bei -47 ppm gerichtet werden. Das Signal liegt im für Azadiphosphiridine typischen ^{31}P -NMR-Verschiebungsintervall zwischen -44 bis -86 ppm.^[123,131,133,134] Ähnlich wie von Baudler für Cyclotriphosphane geschildert, könnte diese starke Hochfeldverschiebung eine Konsequenz der kleinen Ringgröße sowie des vorherrschenden s-Charakters und der daraus folgenden guten Abschirmung des freien Elektronenpaares sein.^[132]

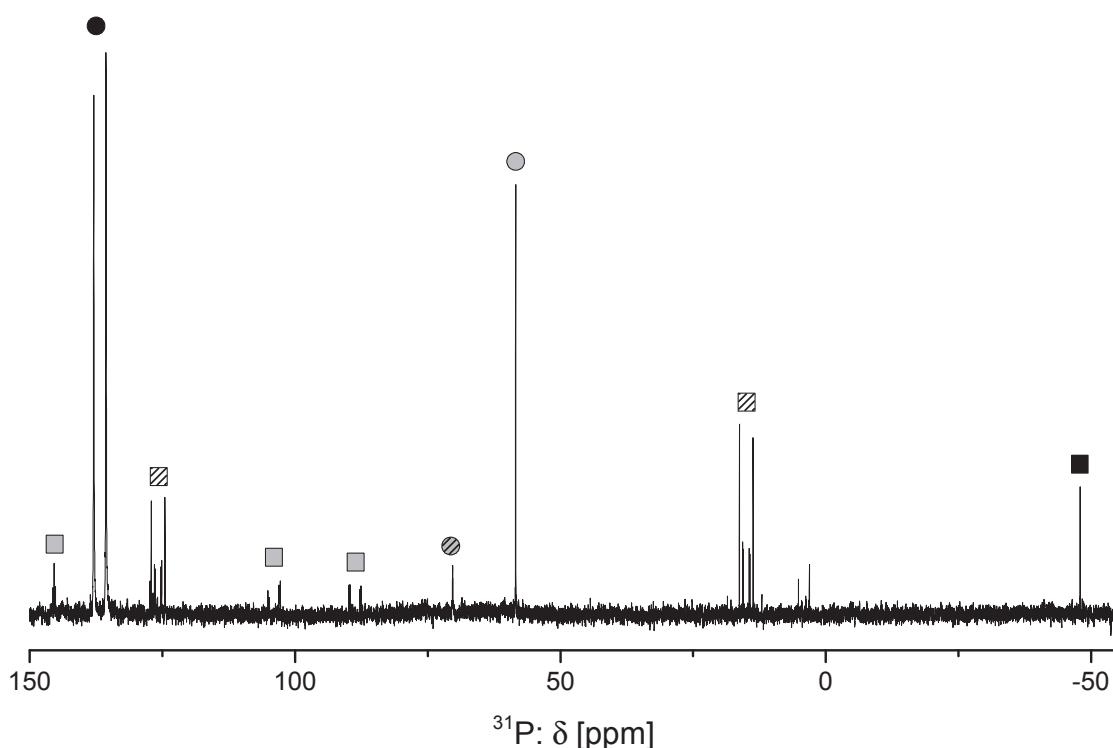
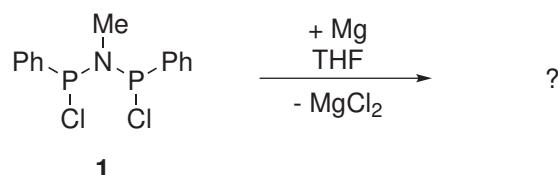


Abb. 3.16: *In-situ*-³¹P-NMR-Spektrum: Die Reduktion von *N,N*-Bis{chloro(phenyl)phosphino}methylamin mit Magnesiumspänen nach Baudler *et al.*^[131] führt zu einer Mischung aus mindestens vier unbekannten Produkten und nicht umgesetzten Edukts. Das hochfeldverschobene Singulett ist ein Indiz für die Existenz eines Azadiphosphiridins.

Entgegen der Aussage von Baudler *et al.* ist das hochfeldverschobene Singulett bei -47.0 ppm als deutliches Indiz für die erfolgreiche Bildung eines solchen [P₂N]-Dreirings zu deuten. Aus diesem Anlass wird die Reaktion im Folgenden genauer untersucht.

3.2.2 Reduktionsreaktionen von $[\text{Cl}(\text{Ph})\text{P}]_2\text{NMe}$ (1)

Synthese und Charakterisierung eines $[\text{P}_4\text{N}_2]$ -Rings (19)

Um die Selektivität der Reduktion von **1** mit Magnesium (vgl. Spektrum in Abb. 3.16) zu erhöhen, wurden die Reaktionsbedingungen variiert und im Zuge dessen der Einfluss verschiedener Reduktionsmittel untersucht. Neben der Verwendung konventioneller Reagenzien wie Magnesium, Cobaltocen (CoCp_2) oder Kaliumgraphit (KC_8) sind auch ungebräuchlichere Reduktionsmittel wie Samariumdiiodid, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})^{[135]}$ (btmsa = Bis(trimethylsilyl)acetylen) sowie elektronenreiche Olefine^[136] als organische Reduktionsmittel in Betracht gezogen worden. Dabei zeigt sich, dass **1** mit einem Äq. des Zwei-Elektronen-Übertragungsreagens $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})^{[68]}$ in Toluol oder THF selektiv zu einem bisher unbekannten Produkt reagiert, das im ^{31}P -NMR-Spektrum als Singulett bei 58.0 ppm detektiert werden kann (Abb. 3.17) und bereits Bestandteil des in Abb. 3.16 gezeigten ^{31}P -NMR-Spektrums ist.

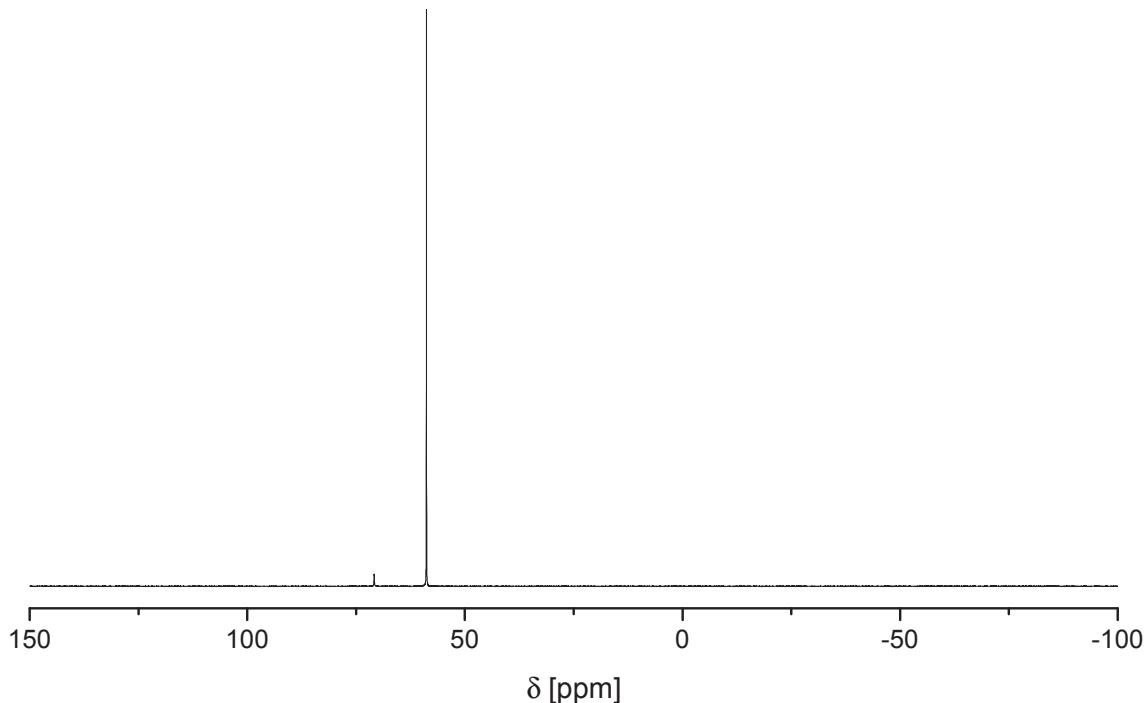


Abb. 3.17: *In-situ*- ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von **1** mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$ in Toluol

Ein Singulett deutet entweder auf die Bildung einer hoch symmetrischen Verbindung, in der alle enthaltenden Phosphorkerne magnetisch äquivalent sind, oder auf ein lediglich ein Phosphoratom enthaltendes Produkt hin. Die Aufnahme eines Massenspektrums (CI, *iso*-Butan) liefert ein weiteres Indiz auf die Identität der Verbindung. Ein eindeutiges Signal bei einem Massezu-Ladungsverhältnis von m/z 491 lässt ein intermolekulares Kupplungsprodukt der dehalogenierten PNP-Einheiten vermuten. Die bis *dato* bekannte Literatur beinhaltet lediglich ein Beispiel für einen vergleichbaren sechsgliedrigen Ring mit PN-haltigem Grundgerüst. Dieser von Chang *et al.*^[137] beschriebenen Verbindung wird jedoch eine stark hochfeldverschobene chemische ^{31}P -NMR-Verschiebung von -136.0 ppm zugeschrieben (siehe Abb. 3.18). Ein Kohlenstoffanalogen von Laneman *et al.*^[138] erscheint ebenfalls hochfeldverschoben bei -23.0 ppm, wohingegen

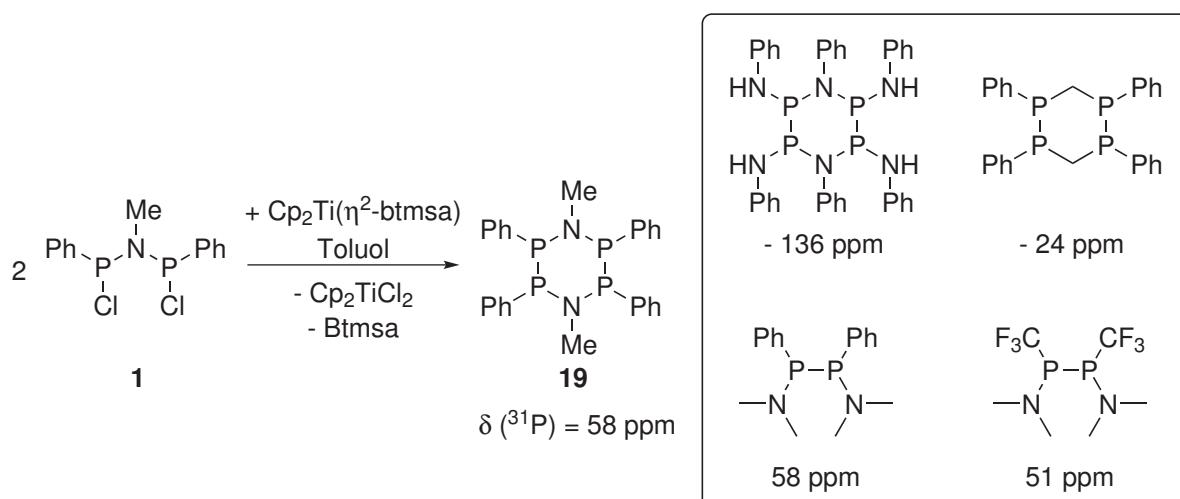


Abb. 3.18: Postulierte Produkt **19** der Reduktion von **1** mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$. Box: Literaturbekannte Vergleichssubstanzen und deren ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Verschiebungen.^[137–140]

gen die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen vergleichbarer NPPN-Fragmente^[139,140] (58.0 und 51.0 ppm, Abb. 3.18) in guter Übereinstimmung liegen.

Die Isolierung von **19** gestaltet sich aufgrund der sehr ähnlichen Lösungseigenschaften zum Cp_2TiCl_2 schwierig. Demzufolge fallen die isolierten Ausbeuten von **19** trotz der hohen Selektivität der Reaktion sehr gering aus. Die Abtrennung des roten Nebenprodukts Cp_2TiCl_2 gelingt durch das Filtrieren der Lösung über Al_2O_3 (neutral) und zweimaliges Waschen des Filterrückstands mit THF. **19** kann auf diesem Weg als blassgelber Feststoff in Ausbeuten zwischen 35 und 40 % isoliert werden. Aus einem THF/*n*-Hexan-Gemisch kristallisiert **19** in röntgenkristallografisch messbarer Qualität. Wie postuliert, handelt es sich um das intermolekulare Kupplungsprodukt von **1** - eine sechsgliedrige Ringverbindung.

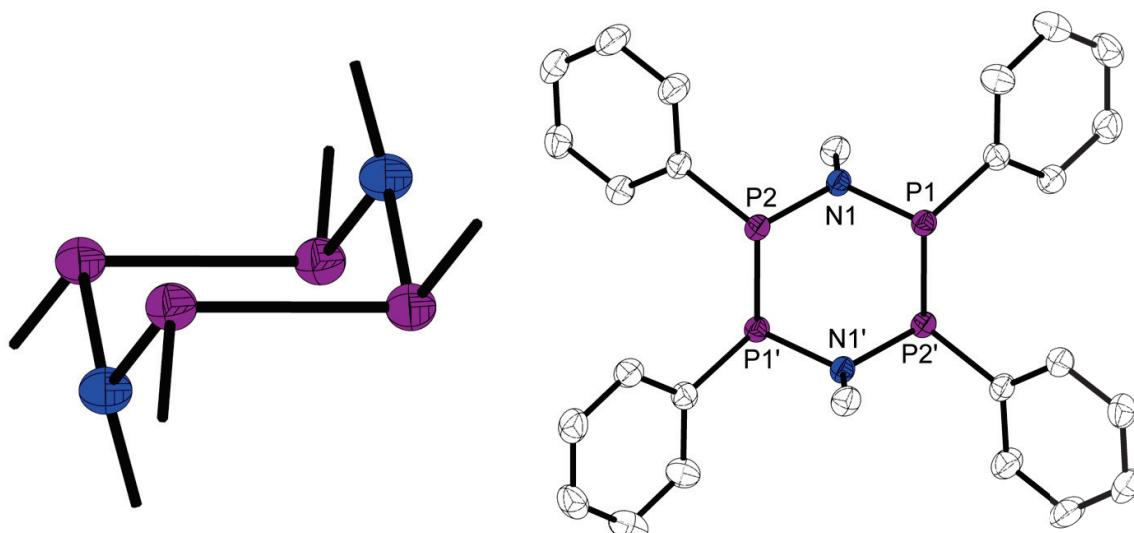


Abb. 3.19: Rechts: Molekülstruktur von **19**; Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Links: Vereinfachte Darstellung zur Veranschaulichung der Sesselkonformation des PN-Grundgerüsts.

19 kristallisiert in nahezu perfekter Sesselkonformation im triklinen Kristallsystem (Raumgruppe $P\bar{1}$), verfügt über C_i -Symmetrie und ein Inversionszentrum. Auch wenn die PN-Bindungslängen im Gegensatz zum Ausgangsmaterial **1** leicht vergrößert erscheinen ($(P_2-N_1) = 1.7280(11)$ Å, $(P_1-N_1) = 1.7321(11)$ Å), sind sie dennoch deutlich kleiner als die Summe der berechneten Kovalenzradien beider Atome durch Pyykkö (ber. $\sum r_{cov}(P-N) = 1.82$ Å).^[108] Die PN-Bindungen weisen deutlichen Mehrfachbindungscharakter auf, der auf einer Übertragung von Elektronendichte aus dem n(N)- in das $\sigma^*(P-P)$ -Orbital beruht und mit einer Planarisierung des Stickstoffzentrums einhergeht ($\sum(\angle N_1) = 351.79^\circ$).^[106,107] Als Konsequenz der Wechselwirkung mit dem antibindenden σ^* -Orbital der PP-Bindung erscheint diese ($(P-P) = 2.2441(4)$ Å) sowohl im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien (ber. $\sum r_{cov}(P-P) = 2.22$ Å)^[108] als auch der empirisch ermittelten durchschnittlichen PP-Bindungslänge durch Allen *et al.* ($(P-P) = 2.214$ Å)^[141] leicht verlängert. Die Fixierung des P-N-P-Segments im Ring zieht keine merkliche Verringerung des PNP-Winkels nach sich ($(P_1-N_1-P_2) = 110.85(6)^\circ$) und ist lediglich um einen Grad spitzer als in der Ausgangsverbindung **1**. Infolgedessen ist der Stickstoff im Vergleich zu **1** um 0.272(2) Å aus der Planarität gehoben.

Eine genauere Betrachtung der ^{31}P -NMR-Spektren belegt, dass das Singulett bei 58.0 ppm stets durch ein zweites in geringerer Intensität bei 70.0 ppm begleitet wird. Bei Raumtemperatur stehen beide (in Toluol) in einem Verhältnis von 95 (58.0 ppm) : 5 (70.0 ppm). Da sich der gleiche Effekt ebenfalls in den korrespondierenden Protonenspektren finden lässt, deutet dies auf die Existenz eines zweiten Isomers von **19** hin.

Überraschenderweise offenbart die Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums einer Lösung aus zuvor kristallisiertem **19** ein gänzlich anderes Isomerenverhältnis von 17 (58.0 ppm) : 83 (70.0 ppm) (siehe Abb. 3.20, rot). Nach eintägiger Lagerung bei Raumtemperatur und wiederholter Vermessung derselben Probe ist allerdings eine Wiedereinstellung des Gleichgewichts zum ursprünglichen Verhältnis zu beobachten (siehe Abb. 3.20, schwarz). Sowohl der deutliche Überschuss des Signals bei 70.0 ppm nach Auflösung der Kristalle als auch die Umwandlung der Verbindung in die bei 58.0 ppm detektierte Form lässt sich problemlos reproduzieren. Es scheint sich demzufolge bei der kristallisierten Sesselkonformation (70.0 ppm) nicht um das in Lösung thermodynamisch

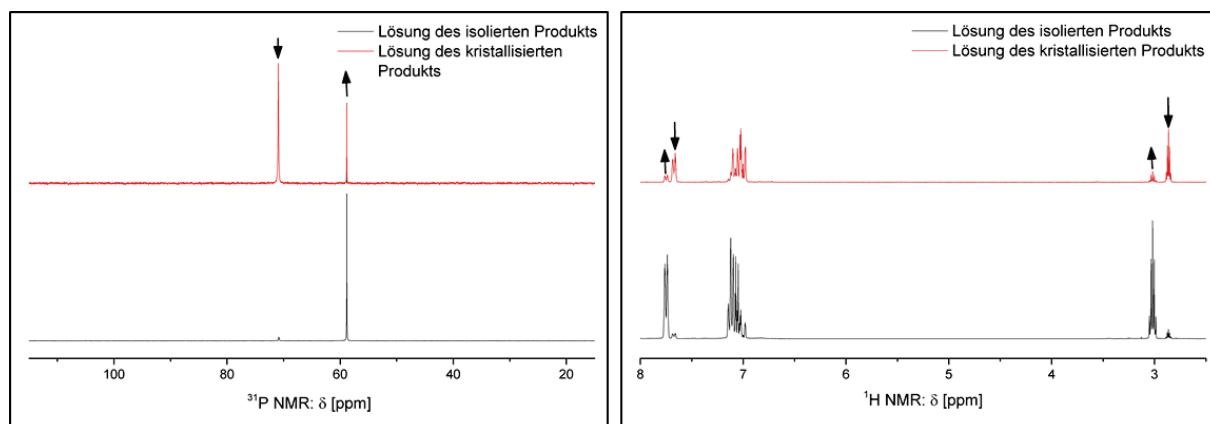


Abb. 3.20: Links: ^{31}P -NMR-Spektren des isolierten Produkts **19** (schwarz) und direkt nach der Auflösung von kristallisiertem **19** (rot); Rechts: Korrespondierende 1H -NMR-Spektren des isolierten (schwarz) und kristallisierten (rot) Produkts.

günstigste Isomer sondern lediglich um ein kinetisches Produkt zu handeln, welches allerdings bevorzugt kristallisiert.

Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen in einem Intervall von 60 bis 110 °C demonstrieren die Existenz eines Gleichgewichts zwischen zwei unterschiedlichen Spezies. Mit steigender Temperatur wächst das Integral des Signals bei 70.0 ppm, das bei 58.0 ppm wird dementsprechend kleiner. Da der zu beobachtende Effekt im ^{31}P -NMR-Spektrum relativ klein ist, wird er in Abb. 3.21 anhand eines vergrößerten Ausschnitts des korrespondierenden Protonenspektrums von **19** veranschaulicht. Dargestellt ist der ppm-Bereich, in dem die *meta*-Protonen beider Isomere deutlich separiert voneinander detektiert werden können. Die Veränderung der Integralverhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur kann somit problemlos untersucht werden. Es zeigt sich eine Veränderung des ursprünglichen Verhältnisses von 93 (major) : 7 % (minor) auf 89 : 11 %; sprich, mit steigender Temperatur ist eine Zunahme des Anteils am minor-Isomer zu beobachten.

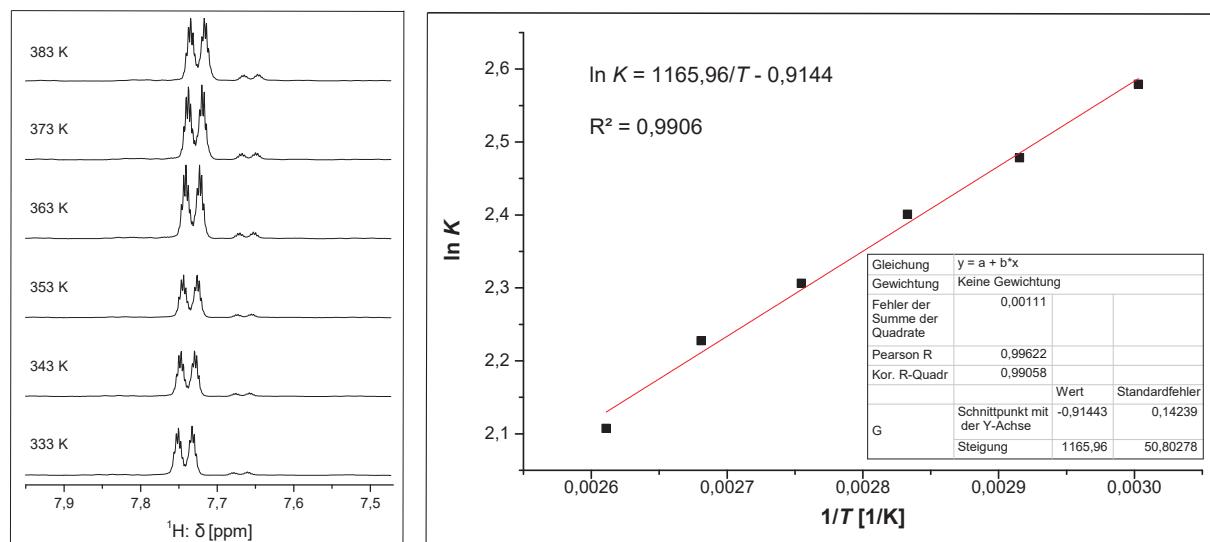


Abb. 3.21: Links: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren im Bereich von 333 bis 383 K; vergrößerter Bereich der *m*-Protonen von **19**. Rechts: Auftragung der Werte ($\ln K$) gegen ($1/T$), die bei den unterschiedlichen Temperaturen in Toluol- d_8 erhalten wurden.

Aus den gesammelten Daten der temperaturabhängigen NMR-Messungen lässt sich zunächst die Gleichgewichtskonstante K für das Gleichgewicht zwischen minor- und major-Isomer bei der jeweiligen Temperatur ermitteln, indem jeweils der Quotient aus beiden Werten gebildet wird.

$$K = \frac{\text{major}[\%]}{\text{minor}[\%]} \quad (3.1)$$

Das Auftragen von ($\ln K$) gegen ($1/T$) gestattet unter Zuhilfenahme der van't Hoffschen Reaktionsisobare bei konstantem Druck die Bestimmung der Differenz der freien Energie (ΔG) beider Spezies. Aus dieser Auftragung (siehe Abb. 3.21) ergibt sich ein Anstieg von 1165.96 K.

$$\Delta G = -(\ln K) \cdot RT \quad (3.2)$$

$$\ln K = -\Delta G \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.3)$$

Mit Hilfe des so ermittelten Anstiegs kann durch nachstehende Beziehung (Gl. 3.4) eine freie Energie (ΔG) der Isomerisierungsreaktion von $-9.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet werden, welche der energetischen Differenz zwischen dem minor- und major-Isomer entspricht.

$$Anstieg = -\frac{\Delta G}{R} \quad (3.4)$$

$$1165.96K = -\frac{\Delta G}{8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (3.5)$$

$$\Delta G = -9.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.6)$$

Die Identifikation des zweiten, bei 58.0 ppm detektierten, Isomers ist nicht trivial: Der Singulett-Charakter im ^{31}P -NMR-Spektrum spricht für eine Verbindung mit vier magnetisch äquivalenten Phosphoratomen, was die Anzahl der möglichen Isomere limitiert. Es sind zwar verschiedene Konformere von **19** denkbar (darunter ein twisted-Konformer, eine zweite Sesselform mit axial gegen äquatorial vertauschten Substituenten oder ein entsprechendes Boot-Konformer), allerdings sollte ihre Umwandlung ineinander bei Raumtemperatur so schnell vonstatten gehen, dass ^{31}P -NMR-spektroskopisch lediglich ein gemitteltes Signal detektiert werden könnte. Neben dem bereits erwähnten Mehrfachbindungscharakter der PN-Bindungen^[106,107] bewirkt die Nachbarschaft zu elektronegativen Substituenten eine Stärkung eben diesen Effekts, was mit einer Verringerung der Inversionsbarriere an den Phosphorzentren einhergeht.^[63] Durch ein mögliches ‘Durchschwingen’ der Phosphorzentren ist die Bildung verschiedener *cis/trans*-Isomere denkbar, als da wären *trans*, *cis* oder *all trans* (siehe Abbildungen in Tab. 3.3). Die eindeutige Zuordnung des zweiten Signals bei 58.0 ppm zu einer definierten Form von **19** ist mit den bisher ermittelten Informationen leider nicht zweifelsfrei möglich.

Neue Methoden zur quantenchemischen Berechnung von ^{31}P -NMR-Verschiebungen ermöglichen allerdings die weitere Untersuchung der Konformerengleichgewichte und ergänzen die experimentellen Ergebnisse. Die GIAO-Methode^[142] zur Berechnung chemischer $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen liefert recht genaue und zutreffende Ergebnisse bei moderatem Rechenaufwand. Zudem ermöglicht sie die Untersuchung feinstruktureller Unterschiede, beispielsweise in isomeren, konformeren und tautomeren Strukturen.^[143] Da ^{31}P -NMR-Verschiebungen extrem empfindlich auf bereits kleinste strukturelle Veränderungen der jeweiligen Verbindungen reagieren, kann die analoge Anwendung der GIAO-Methode auf Phosphorkerne nur mit einer gewissen Vorsicht angewandt werden. Zu beachten sind außerdem: (i) Die zusätzliche ‘Schale’ beim Phosphor verursacht einen erheblich größeren Rechenaufwand. (ii) In der Regel erfolgen die Berechnungen für Moleküle in der Gasphase ohne Berücksichtigung jeglicher intermolekularer Wechselwirkungen, so dass das Verhalten in Lösung unklar ist. (iii) In der Praxis werden ^{31}P -NMR-Verschiebungen auf 85-%ige wässrige Phosphorsäure referenziert. Ein entsprechender Wert für

die Gasphase existiert allerdings nicht.^[143]

Die Gruppe um Shamil Latypov konnte verschiedene Konformere und deren Gleichgewichte für achtgliedrige P- und N-enthaltende Heterocyclen untersuchen und deren ^{31}P -NMR-Verschiebungen sowie die korrespondierenden relativen Energien berechnen.^[144] Analoge Untersuchungen wurden, ebenfalls durch die Gruppe von Latypov *et al.*, zu Verbindung **19** durchgeführt.² Hypothetisch gibt es drei denkbare Konformere des sechsgliedrigen PN-Heterocyclus **19**: die Sessel-, Twisted- und Bootform. Fernerhin können diese drei Grundformen zusätzlich verschiedene Konfigurationen einnehmen, je nach Orientierung der freien Elektronenpaare am Stickstoff sowie der Ausrichtung der Substituenten in Bezug auf die freien Heteroatom-Elektronenpaare: *trans*, *cis* und *all trans*. In der Realität sind jedoch nicht alle dieser Konfigurationsisomere stabil genug, um in ausreichender Menge zu existieren. Die Strukturoptimierungen (pbe1pbe/6-31+G(d)) und Simulationen der ^{31}P -NMR-Verschiebungen (GIAO pbe1pbe/6-311G(2d,2p) bzw. pbe1pbe/6-31+G(d)) der wahrscheinlichsten Formen von **19** sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Dabei kann für das entsprechende thermodynamisch bevorzugte *all-trans*-Isomer eine chemische Verschiebung von 53.0 ppm simuliert werden, was in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten ^{31}P -NMR-Verschiebung des Hauptsignals bei 58.0 ppm steht. Dabei handelt es sich allerdings sehr wahrscheinlich um ein gemitteltes Signal, das aus einem Austausch-Gleichgewicht zwischen *all-trans*-Sessel- und dem *all-trans*-twisted-Konformer resultiert.

Tab. 3.3: Experimentelle und durch Latypov *et al.* berechnete Daten für **19** und **20**

Verbg.	<i>trans</i> (TW) ^a	<i>trans</i> (C) ^a	<i>all trans</i> (C/TW)	<i>cis</i> (C)
19	δ (exp.) [ppm]	70.0 ^b	70.0 ^b	58.0
19	δ (calc.) ^c [ppm]	90.4	51.8	53.4
19	ΔE [kJ/mol] ^d	12.970	10.878	0
20	δ (exp.) [ppm]	73.8	-	35.146
20	δ (calc.) ^c [ppm]	73.0	66.1	
20	ΔE [kJ/mol] ^d	0	54.392	

a) in exchange; b) exchange average value; c) GIAO pbe1pbe/6-311G(2d,2p)//pbe1pbe/6-31+G(d);

d) pbe1pbe/6-31+G(d). TW = twisted, C = Sessel

Die präparativ isolierte und kristallographisch vermessene *trans*-Sessel-Form (Abb. 3.19) liegt energetisch um ca. 11.0 kJ/mol über dem entsprechenden *all-trans*-Isomer, was in guter Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Differenz von 9.7 kJ/mol zwischen minor- (*trans*) und major-Form (*all trans*) liegt. Die simulierte Phosphorverschiebung beläuft sich auf 51.8 ppm,

²Persönliche Mitteilung: Shamil Latypov *et al.*

was deutlich von den experimentell beobachteten 70.0 ppm abweicht. Doch auch hier liegt bei Raumtemperatur mit hoher Wahrscheinlichkeit ein schnelles Austausch-Gleichgewicht zwischen Sessel- und twisted-Konformer vor. Unter Einbeziehung der durch Latypov *et al.* simulierten 90.4 ppm für das *trans*-twisted-Konformer kann der experimentelle Wert von 70.0 ppm als Kalesenzwert beider Spezies in Betracht gezogen werden (vgl. Tab. 3.3).

Auch wenn sich die simulierte Phosphorverschiebung des *cis*-Sessel-Isomers auf 75.0 ppm beläuft und damit in hinreichender Übereinstimmung mit dem experimentell detektierten Singulett bei 70.0 ppm stünde, ist es gegenüber den anderen Konfigurationen *trans* und *all trans* jedoch energetisch um ca. 25.0 kJ/mol benachteiligt.

Mit Hilfe des Boltzmann'schen Verteilungssatzes (Gl. 3.7) lässt sich das Besetzungsverhältnis der unterschiedlichen Energieniveaus ermitteln.^[145] Anhand der berechneten Energiedifferenzen der verschiedenen Isomere lässt sich eine grobe Abschätzung anstellen, wie viel von welchem Isomer bei einer jeweiligen Temperatur vorliegt.

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{k \cdot T}} \quad (3.7)$$

Handelt es sich im Zähler des Exponenten um molare Energien, muss neben der Boltzmannkonstante k die Avogadro'sche Konstante N_A einbezogen werden. Daraus ergibt sich die Gaskonstante R :

$$R = k \cdot N_A = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.8)$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{35146 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 297 \text{ K}}} \quad (3.9)$$

$$= 6.59 \cdot 10^{-7} \quad (3.10)$$

Es ergibt sich ein sehr kleines Verhältnis zwischen dem thermodynamisch begünstigten *all-trans*- und dem energetisch höher liegenden *cis*-Isomer. Demzufolge würde im Gleichgewichtsfall zwischen *all-trans* und *cis* der Anteil an der *cis*-Spezies zu gering sein, als dass er NMR-spektroskopisch detektierbar wäre. Damit ergibt sich ein weiteres deutliches Indiz dafür, dass es sich bei dem Singulett bei 70.0 ppm um ein gemitteltes Signal aus *trans*-Sessel- und *trans*-twisted-Konformer handeln wird.

Es lässt sich Folgendes zusammenfassen: Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **19** können bei Raumtemperatur (und höheren Temperaturen) zwei Singulets bei 58.0 und 70.0 ppm detektiert werden. Dabei handelt es sich jeweils um das aus einem Austausch-Gleichgewicht resultierende, gemittelte Signal zwischen dem Sessel- und dazugehörigen twisted-Konformer. Die thermodynamisch begünstigte *all-trans*-Form kann in Lösung als Hauptsignal bei 58 ppm detektiert werden, während das Singulett bei 70.0 ppm der etwas instabileren *trans*-Variante zuzuordnen ist, die allerdings bevorzugt kristallisiert.

Synthese und Charakterisierung eines $[P_4N_2]$ -Rings (20)

Unter der Prämisse, durch die Veränderung der Lösungseigenschaften die Abtrennung des Nebenprodukts Cp_2TiCl_2 zu erleichtern, wird die analoge Synthese zu **19** mit dem *N*-cyclohexyl-substituierten Edukt **2** durchgeführt. Im Vergleich zur Reduktion von **1** mit $Cp_2Ti(\eta^2\text{-btmsa})$ zeigt sich in der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung allerdings eine deutlich schlechtere Selektivität und damit einhergehend die Bildung eines unidentifizierten Nebenproduktes. Über das Integral des dem Sechsring-Derivat **20** zugeordneten Singulette bei 73.8 ppm ergibt sich eine NMR-Ausbeute von lediglich 72 %. Da sich die Abtrennung des roten Cp_2TiCl_2 allerdings nach wie vor als schwierig erweist, belaufen sich die Ausbeuten auf moderate 38 % des isolierten Produkts **20**. Auch fehlt in den NMR-Untersuchungen jeglicher Hinweis auf die Existenz eines zu **19** analogen Isomerengleichgewichts zwischen unterschiedlichen Spezies.

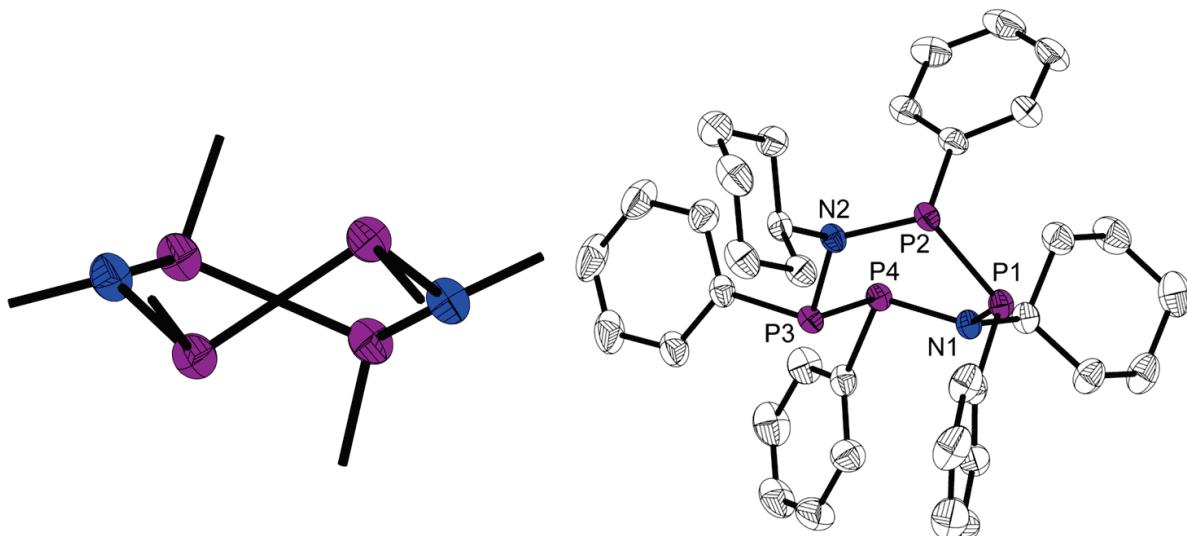


Abb. 3.22: Rechts: Molekülstruktur von **20**; Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Links: Vereinfachte Darstellung zur Veranschaulichung der twisted-Konformation des PN-Grundgerüsts.

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Sechsringe **19** und **20**

	19		20			
Bdgs.-Länge [Å]	P2-N1	1.7280(11)	N1-P1	1.7190(14)	N2-P2	1.7252(14)
	P1-N1	1.7321(11)	N1-P4	1.7404(14)	N2-P3	1.7459(14)
	P1-P2	2.2441(4)	P1-P2	2.2164(6)	P3-P4	2.2240(6)
Bdgs.-Winkel [°]	P1-N1-P2	110.85(6)	P1-N1-P4	122.04(8)	P2-N2-P3	119.49(8)
	$\sum(\angle N1)$	351.79	$\sum(\angle N1)$	349.26	$\sum(\angle N2)$	346.91

Durch die Isolierung und röntgenkristallografische Untersuchung von Einkristallen ist die zweifelsfreie Identifizierung des sechsgliedrigen PN-Heterocyclus möglich. **20** kristallisiert im Gegensatz zu **19** in der *trans*-twisted-Form (Abb. 3.22) im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe

P_1/c). Die PN-Bindungslängen (variieren von 1.7190(14) bis 1.7459(14) Å) sind wie bei **19** deutlich kleiner als die Summe ihrer Kovalenzradien (ber. $\sum r_{cov}$ (P-N) = 1.82 Å).^[108] Anders als bei **19** beobachtet, entsprechen die PP-Bindungslängen mit ($P_1\text{-}P_2$) = 2.2164(6) Å / ($P_3\text{-}P_4$) = 2.2240(6) Å sowohl dem Erwartungswert von Pyykkö (ber. $\sum r_{cov}$ (P-P) = 2.22 Å)^[108] als auch der empirisch ermittelten durchschnittlichen PP-Bindungslänge durch Allen *et al.* ((P-P) = 2.214 Å)^[141] und sind demnach nicht verlängert. Der größere sterische Anspruch der *N*-Cyclohexylsubstituenten zieht im Vergleich zu **19** deutlich größere PNP-Winkel nach sich (($P_1\text{-}N_1\text{-}P_4$) = 122.04(8)°, ($P_2\text{-}N_2\text{-}P_3$) = 119.49(8)°). Dieser Effekt ist ebenfalls in den entsprechenden Eduktverbindungen **1** und **2** zu beobachten.

Damit unterscheiden sich die cyclische Verbindungen **19** und **20** deutlich von den linearen *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen: Die von Weigand *et al.* via Pulverdiffraktometrie festgestellte Homogenität der isolierten Verbindung **1**^[103] kann in Lösung nicht beobachtet werden, da die Inversion am Phosphor durch die N- und Cl-Substituenten erleichtert ist, so dass sich bei RT sofort das Gleichgewicht zwischen *meso*- und *rac*-Isomer einstellt. Dahingegen scheint die entsprechende Inversion in der cyclischen Verbindung **19** eingeschränkt. Außerdem ist in der cyclischen Verbindung kein Chlorsubstituent mehr zugegen, der einen binuklearen S_N2 -artigen Mechanismus zur Phosphorinversion ermöglichen könnte.^[104] Die Umwandlung der im Einkristall vorliegenden *trans*- in die *all-trans*-Form ist langsam genug, um über die Aufnahme zeitversetzter NMR-Messungen visualisiert werden zu können. Die Einstellung des Gleichgewichts in Lösung benötigt bei RT etwa einen Tag. Bei **20** wird bei RT NMR-spektroskopisch lediglich ein Isomer detektiert.

Strukturelle Unterschiede zu den acyclischen Verbindungen äußern sich durch eine leichte Verlängerung der PN-Bindungen in den cyclischen Verbindungen (durchschnittliche PN-Bindungslänge lineares **1**: 1.6954 Å vs. cyclisches **19**: 1.7301 Å; lineares **2**: 1.6960 Å vs. cyclisches **20**: 1.7326 Å), was für einen etwas schwächer ausgeprägten Doppelbindungscharakter spricht. Damit einher geht die Verringerung der Planarität an den Stickstoffzentren, (**1**: 356.43° vs. **19**: 351.79°; **2**: 359.86° vs. **20**: 346.91 bzw. 349.26°). Nur auf den PNP-Winkel scheint die Fixierung im Ringgerüst keinen großen Einfluss zu haben (**1**: 111.72(8)° vs. **19**: 110.85(6)°; **2**: 120.52(6)° vs. **20**: 122.04(8)°). Fazit: Die Reduktion der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine **1** und **2** mit $Cp_2Ti(\eta^2\text{-}btmsa})$ führt in beiden beschriebenen Fällen mit hoher Selektivität zu einem intermolekularen Kupplungsprodukt, das als sechsgliedriger PN-Heterocyclus identifiziert und charakterisiert werden kann. Im Falle des Sechsringes **19** ist NMR-spektroskopisch dabei ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem *trans*- und dem *all-trans*-Isomer feststellbar. Weitere Untersuchungen mit quantenchemischen Rechnungen legen nahe, dass es sich bei den in den ^{31}P -NMR-Spektren detektierten Singuletts jeweils um gemittelte Signale aus den Sessel- und twisted-Konformeren handelt. Für das cyclohexylsubstituierte Derivat **20** ist lediglich ein Isomer zu beobachten.

Synthese und Charakterisierung eines $[P_4N_4]$ -Rings (21)

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von **19** ergibt sich durch die Reduktion von **1** mit Kaliumgraphit. Zu einer auf -78 °C gekühlten bronzefarbenen Suspension aus KC_8 in THF wird eine THF-Lösung aus **1** getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht liegt durch das entstandene Graphit eine schwarze Suspension vor. Allerdings kann auch bei Einsatz eines Überschusses an KC_8 kein vollständiger Umsatz des Ausgangsstoffes erreicht werden. Die ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten belaufen sich stets auf ungefähr 60 % von **19**. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird die schwarze Suspension zwei weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Aufnahme eines neuen *in-situ*- ^{31}P -NMR-Spektrums erfolgt. Überraschenderweise kann anstelle des erwarteten Signals bei 58.0 ppm ein einzelnes vollkommen neues Singulett bei 108.0 ppm detektiert werden.

Das Graphit wird abfiltriert, das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand in einem Gemisch aus CH_2Cl_2/n -Heptan aufgenommen und bei -78 °C kristallisiert. Nach der Isolierung einiger weniger farbloser Kristalle gelingt durch die Vermessung per Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Identifizierung des Cyclotetraphosphazans **21** als ein nicht-stöchiometrisches Produkt.

Das *N*-Tetramethyl-*P*-tetraphenylcyclotetraphosph(III)azan **21** wurde bereits 1985 von Gallicano *et al.* durch die Reaktion von $PhPCl_2$ mit HMDS in MeCN hergestellt und charakterisiert.^[86] Im Folgenden kann die Röntgenkristallstruktur ergänzt werden (siehe Abb. 3.23). In der Literatur lassen sich eine Reihe vergleichbarer Verbindungen finden.^[86,87,90,146–149] **21** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die durchschnittliche PN-Bindungslänge von $(P-N) = 1.7188 \text{ \AA}$ kann als verkürzte PN-Einfachbindung

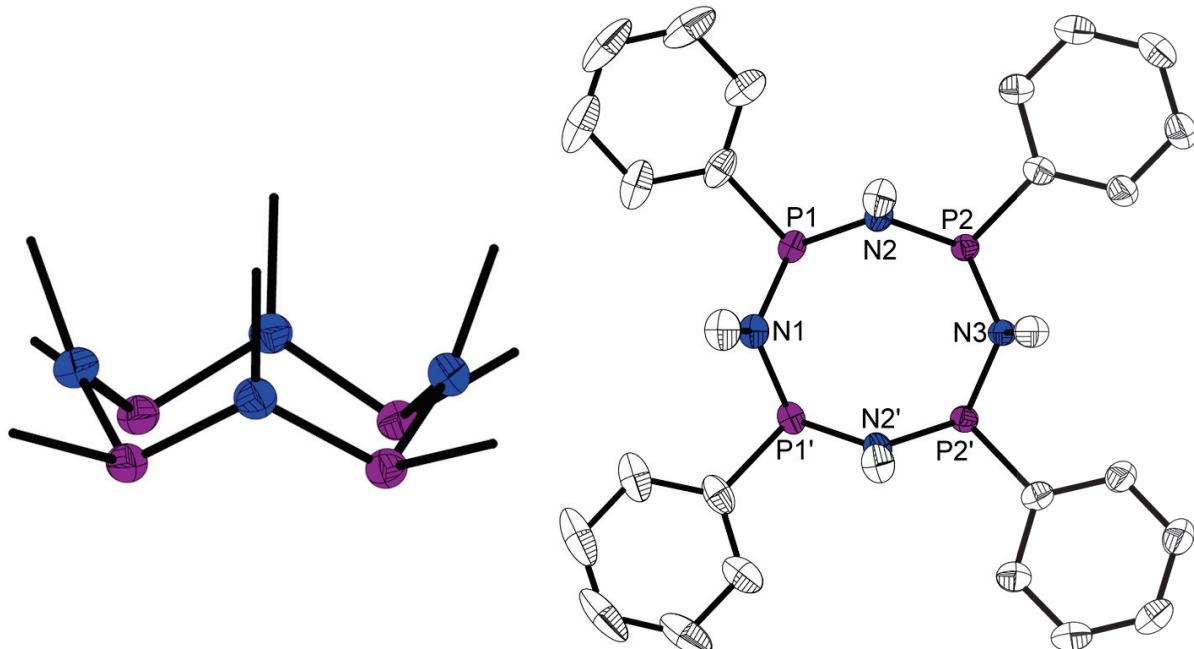


Abb. 3.23: Rechts: Molekülstruktur von **21**; Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Links: Vereinfachte Darstellung zur Veranschaulichung der Kronenkonformation des PN-Grundgerüsts. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: P1-N1 1.721(2), P1-N2 1.713(2), P2-N3 1.7194(19). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-N1-P1' 109.39(19), P1-N2-P2 111.16(13), P2-N3-P2' 109.43(18).

betrachtet werden (ber. $\sum r_{cov}$ (P-P) = 2.22 Å).^[108] Vergleichbare PN-Abstände finden sich in [P(Me)N(Me)]₄ (durchschn. (P-N) = 1.722 Å)^[90] und [PN(dmb)]₄ (dmb = 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien; durchschn. (P-N) = 1.721 Å)^[87] wieder. Wie in Abb. 3.23 dargestellt, nimmt der achtgliedrige PN-Heterocyclus eine nahezu perfekte Kronenkonformation ein, bei sich alle Phosphoratome in einer Ebene befinden. Während die Geometrie an den Phosphorzentren eher trigonal pyramidaler Natur ist (durchschn. $\sum(\angle P)$ = 310.73°), befinden sich die Stickstoffatome in nahezu planarer Umgebung (durchschn. $\sum(\angle N)$ = 355.62°, N ist im Schnitt um 0.197 Å aus der Planarität gehoben). Angesichts der alle in dieselbe Richtung zeigenden, nicht-bindenden Elektronenpaare an den Phosphorzentren zeichnet sich **21** durch hervorragende Donoreigenschaften aus. Seine Eignung als Ligand ist bereits in verschiedenen Koordinationsexperimenten von Gallicano *et al.* und Young *et al.* untersucht worden.^[86,91,92,148]

Synthese und Charakterisierung eines [P₄N]-Rings (22)

Während die Reduktion von **1** mit Cp₂Ti(η²-btmsa) in Toluol hoch selektiv das sechsgliedrige intermolekulare Kupplungsprodukt **19** hervorbringt, führt die analoge Reaktion in Acetonitril zu einer gänzlich anderen Verbindung. *In-situ*-³¹P-NMR-spektroskopisch können zwei Signale (15.2 ppm, 126.0 ppm; entsprechen 97 % Ausbeute im ³¹P-NMR) mit einem AA'XX'-Kopplungsmuster detektiert werden (siehe Abb. 3.24), was für eine Verbindung mit vier, paarweise verschiedenen Phosphorspezies spricht.

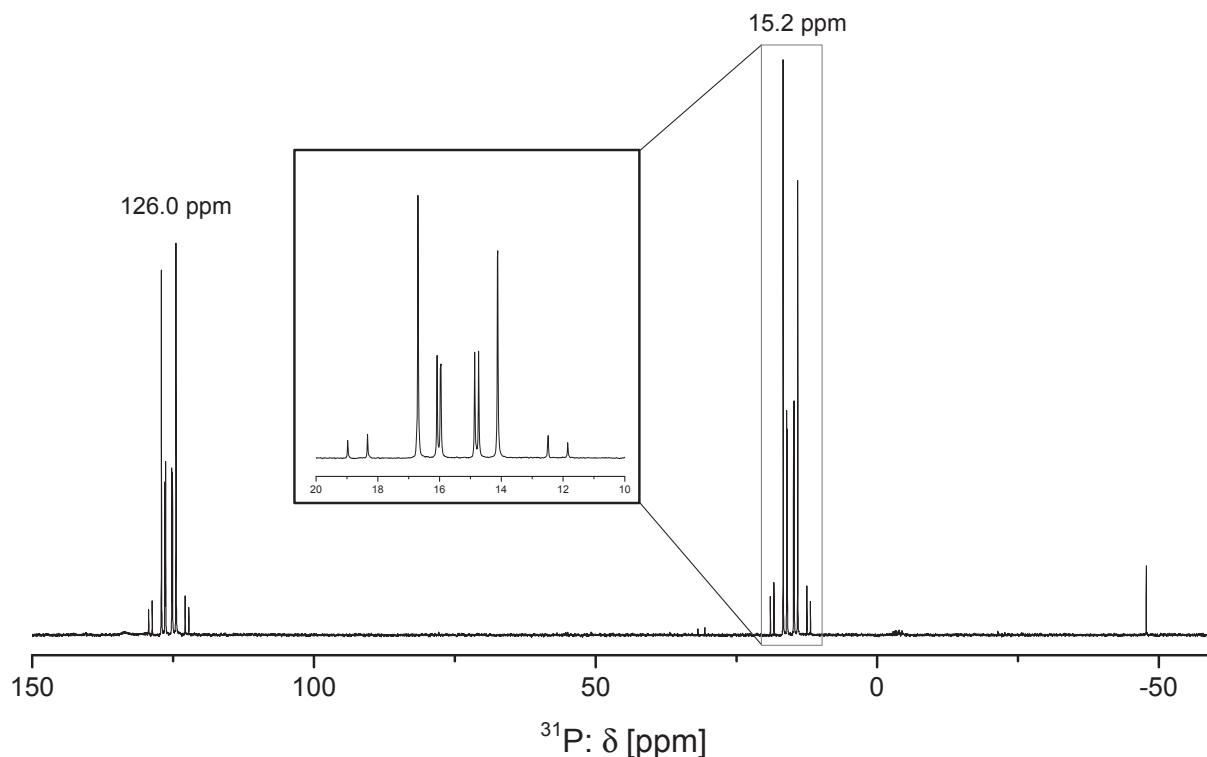


Abb. 3.24: *In-situ*-³¹P-NMR-Spektrum der Reaktion von **1** mit Cp₂Ti(η²-btmsa) in MeCN. Das AA'XX'-Kopplungsmuster deutet auf eine Verbindung hin, die vier paarweise verschiedene Phosphorspezies enthält.

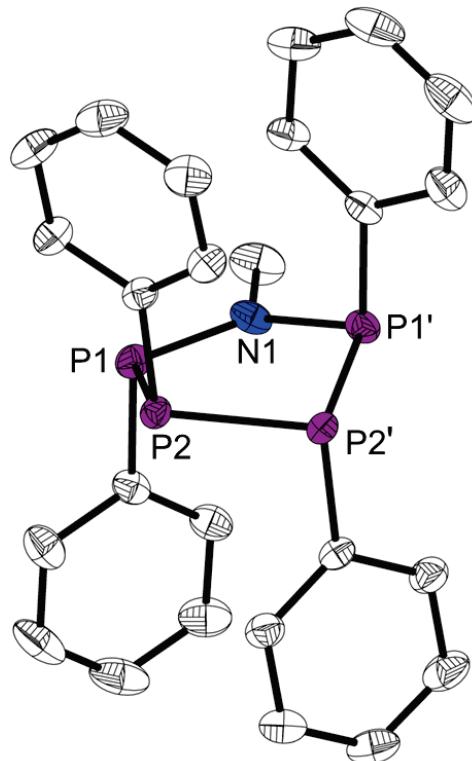


Abb. 3.25: Links: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **22**. Rechts: Molekülstruktur des Cycloazatetraphosphans **22**; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N1-P1 1.7086(7), P1-P2 2.1899(4), P2-P2' 2.2018(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-N1-P1' 128.78(8), $\sum(\angle N1)$ 360.00.

Interessanterweise führt die Reduktion von **1** mit SmI_2 selektiv zum selben Produkt (ca. 96 % Ausbeute laut ^{31}P -NMR). Neben dem bis *dato* unidentifizierten Produkt entsteht in Spuren das Azadiphosphiridin (im ^{31}P -NMR-Spektrum hochfeldverschobenes Singulett bei -47 ppm). Erst die Kombination mit einem Massenspektrum (CI, *iso*-Butan), das ein deutliches Signal bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von m/z 462 aufweist, erlaubt die Identifizierung des Produkts als ein weiteres cyclisches, allerdings nicht-stöchiometrisches Kupplungsprodukt **22**. Da sich die Abtrennung des Cp_2TiCl_2 auch hier als schwierig herausstellt, gelingt die Isolierung wiederum nur in eher mäßigen Ausbeuten von bis zu 10 %. Der $[\text{P}_4\text{N}]$ -Heterocyclus kristallisiert aus einem THF/*n*-Hexan-Gemisch. Durch die röntgenkristallographische Untersuchung der Einkristalle kann die Molekülstruktur von **22** ermittelt werden (Abb. 3.25).

Im Festkörper weist Verbindung **22** eine *all-trans*-Konfiguration an den Phosphorzentren auf. Die Symmetrie der Verbindung bedingt demzufolge zwei verschiedene Phosphorspezies, was sich im AA'XX' NMR-Spinsystem äußert. Bei RT gibt es ^{31}P -NMR-spektroskopisch keinerlei Hinweis auf die Existenz weiterer Isomere; die Inversion an den Phosphoratomen scheint eingeschränkt. Das Cycloazatetraphosphoran **22** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die PN-Bindungslängen liegen mit (P1-N1) = 1.7086(7) Å in der Größenordnung des eingesetzten Edukts **1** und können, wie für Verbindung **1** bis **21** bereits diskutiert, ebenfalls als verkürzte Einfachbindung betrachtet werden (ber. $\sum r_{cov}$ (P-N) = 1.82 Å).^[108] Anders als im Sechring **19** ((P1-P2) = 2.2441(4) Å), den von Pyykkö berechneten (ber. $\sum r_{cov}$ (P-P) = 2.22 Å)^[108]) oder empirisch ermittelten durchschnittlichen Bindungslängen

von Allen *et al.* ($(P-P) = 2.214 \text{ \AA}$)^[141] sind die PP-Abstände in Verbindung **22** leicht verkürzt ($(P_1-P_2) = 2.1899(4) \text{ \AA}$, $(P_2-P_2) = 2.2018(6) \text{ \AA}$). Sie stehen allerdings mit Werten, die für analoge $[P_4Z]$ -Fünfring-Strukturen ($Z = C, B, Se$) mit Kohlenstoff-, Bor- und Selen bestimmt wurden, in guter Übereinstimmung.^[150,151] Ein besonders beeindruckendes strukturelles Element ist die nahezu planare Beschaffenheit des P_4N -Rings. Die mittlere Abweichung der Phosphoratome zur gemittelten Ebene des Stickstoffs beträgt lediglich 0.1561 \AA . Das Stickstoffatom ist durch seine Substituenten perfekt planar umgeben ($\sum(\angle N1) = 360.00^\circ$), wohingegen die Geometrie an den Phosphoratome eher trigonal pyramidaler Natur ist ($\sum(\angle P1) = 302.27^\circ$, $\sum(\angle P2) = 302.46^\circ$). Ähnliche Verbindungen wurden bereits in den 1960ern und 70ern von Baudler *et al.* und Issleib *et al.* hergestellt. Bei der Reaktion von α,ω -Dialkali-Organophosphiden $M^{(1)}-(PR)_n-M^{(1)}$ und $(R')ECl_2$ ($E = CR_2, S, Mg$) erhielten sie fünfgliedrige Heterocyclophosphane, unabhängig von der Kettenlänge der eingesetzten α,ω -Dialkali-Organophosphide.^[152-154] So beobachten sie in der Reaktion von $K-(PCy)_3-K$ mit $(^tBu)NCl_2$ neben 15 bis 20 mol-% des Cycloazatetraphosphans $N(R')[P(R)]_4$ nicht abreagiertes $K-(PCy)_3-K$, das in großem Überschuss eingesetzt werden muss, sowie die Cyclophosphane $[P(R)]_4$ und $[P(R)]_6$.^[155] Das einzige von uns festgestellte, phosphor-enthaltende Nebenprodukt sind 0.9 mol-% des $[P_2N]$ -Dreirings, wohingegen die Bildung eines Azadiphosphiridins durch Baudler *et al.* nicht beobachtet werden konnte.^[155] Die Tatsache, dass es sich bei **22** um ein nicht-stöchiometrisches Produkt handelt, wirft die Frage nach dem Verbleib des fehlenden "NMe"-Fragments auf. Bisher kann diese nicht mit eindeutiger Sicherheit geklärt werden.

Eine These zur Ursache der Entstehung der nicht-stöchiometrischen Produkte beinhaltet lewissäurevermittelte PN-Bindungsbrüche. Im Hinblick darauf liefert folgendes Experiment weitere Informationen: Die Reduktion von **1** mit SmI_2 wird wiederholt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Wie in Abb. 3.26 links ersichtlich, zeigt das direkt nach Beginn der Reaktion aufgenommene *in-situ*-Spektrum die Bildung des bereits bekannten sechsgliedrigen, intermolekularen Kupplungsprodukts **19** (Signal **i**, 58.0 ppm). Doch bereits nach einigen Stunden ist das Singulett bei 58.0 ppm verschwunden. Anstelle dessen kann die Entstehung von **22** anhand der Signale bei 15.2 und 126.0 ppm bzw. des bekannten AA'XX' Kopplungsmusters (Signale **ii**) sowie eine geringe Menge des Azadiphosphiridins (Singulett **iii** bei -47 ppm) nachvollzogen werden. Nach sechs weiteren Tagen wird ein zusätzliches Folgeprodukt detektiert. Es handelt sich dabei um das komplexe Multiplett des Cyclopentaphosphans $[P(Ph)]_5$ (Signal **iv**). Da in fünfgliedrigen Cyclophosphanringen keine *trans*-alternierende Anordnung der Substituenten bzw. freien Elektronenpaare möglich ist, ist das Signal deutlich komplexer aufgespalten.^[156] Erstaunlicherweise resultieren nach geraumer Zeit alle Phosphorfragmente in der Bildung des Cyclopentaphosphans $[P(Ph)]_5$, was auf Umlagerungs- und Gleichgewichtsreaktionen sowie die bemerkenswerte Stabilität des phenyl-substituierten Cyclopentaphosphans zurückzuführen ist.^[157]

Eine mögliche Ursache für die beobachteten PN-Bindungsbrüche ist der Verbleib des oxidierten, ehemaligen Reduktionsmittels in der Reaktionslösung. Dabei handelt es sich um eine lewissaure Sm-Spezies (SmI_2Cl), die mit hoher Wahrscheinlichkeit das Öffnen der PN-Bindungen katalysiert. In ähnlicher Weise könnte auch MeCN, dem eine gewisse CH-Azidität innewohnt, diese Aufgabe übernehmen. Demzufolge sollte das Hinzufügen einer Base die Azidität senken und die

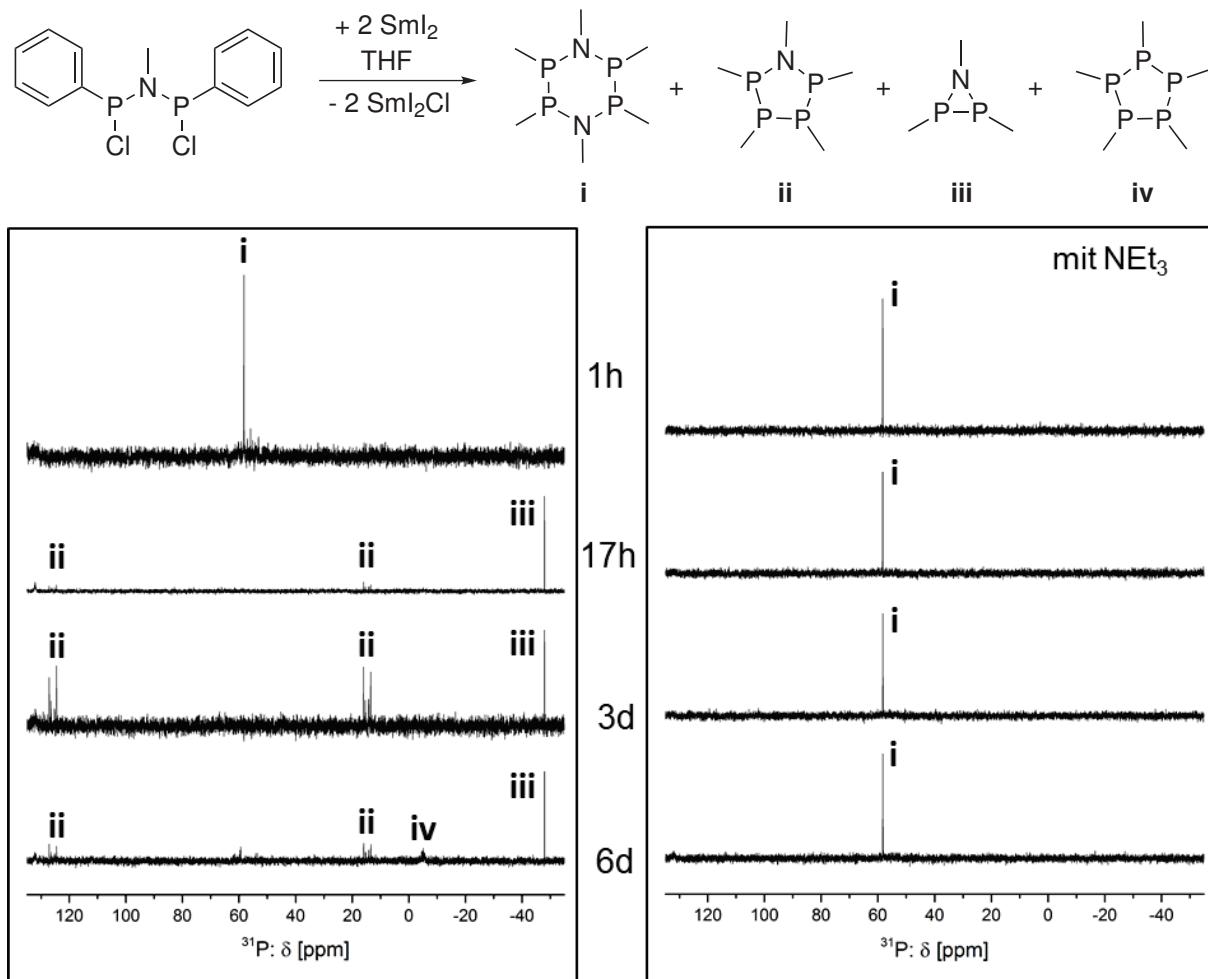


Abb. 3.26: *In-situ*- ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigt in Anwesenheit der lewissaueren $\text{Sm}^{(III)}$ -Spezies die Entstehung verschiedener Folgeprodukte.

PN-Bindungsbrüche verhindern. Abb. 3.26 rechts verdeutlicht, dass die Zugabe eines zehnfachen Überschusses an NEt_3 die Lewisazidität tatsächlich zu verringern und somit das primäre Reduktionsprodukt (**19**, Signal **i**) zu stabilisieren scheint.

Durch die gezielte Kombination von Reduktions- und Lösungsmittel kann die Selektivität der Reduktion von **1** maßgeblich beeinflusst werden. So führt die Reduktion von **1** in Toluol oder THF mit dem zwei-Elektronen-Reduktionsmittel $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$ hochselektiv (100 % im ^{31}P -NMR) zur Bildung des cyclischen, intermolekularen Kupplungsprodukts, einem sechsgliedrigen 1,4-diaza-2,3,5,6-tetraphosphorin (**19**, Abb. 3.27). Dabei entstehen stets zwei verschiedene Isomere, die in einem Gleichgewicht miteinander stehen. Das Verhältnis beträgt bei RT 95 % des *all-trans*-Isomers zu 5 % des *trans*-Isomers. Letzteres kristallisiert bevorzugt und wird in der Gleichgewichtsreaktion nachgeliefert. **19** konnte in seiner Sesselkonformation röntgenkristallografisch untersucht werden. Dasselbe Produkt ist durch die Reduktion mit KC_8 in THF zugänglich. Allerdings ist der Umsatz deutlich geringer bzw. langsamer und es kommt vor dem vollständigen Verbrauch des Ausgangsmaterials **1** in der Folgereaktion zu einer Umwandlung in das nicht-stöchiometrische Produkt *N*-Tetramethyl-*P*-tetraphenylcyclotetraphosph(III)azan

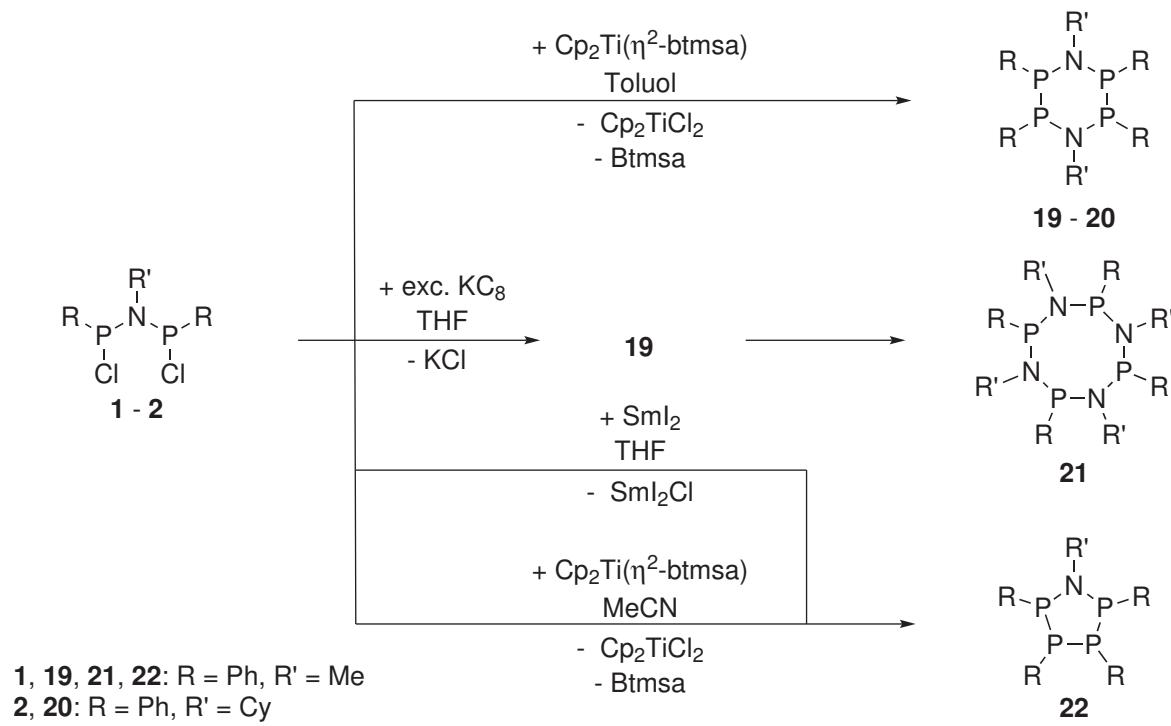


Abb. 3.27: In Abhängigkeit von Reduktions- und Lösungsmittel führt die Reduktion von **1** selektiv zu unterschiedlichen Produkten

(**21**, Abb. 3.27). Dabei handelt es sich um eine vollständig charakterisierte Verbindung von Galliano *et al.*,^[86] die von unserer Seite durch die Molekülstruktur ergänzt werden kann.

In Anwesenheit eines CH-aziden LM (MeCN) während der Reduktion mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$ oder in Gegenwart einer Lewissäure (SmI_2Cl) entsteht ein gänzlich anderes, nicht-stöchiometrisches Produkt **22** (Abb. 3.27). Auch dieses Cycloazatetraphosphhan ist erfolgreich charakterisiert und röntgenkristallografisch untersucht worden.

3.2.3 Reduktion des *N*-cyclohexylsubstituierten $[\text{Cl}(\text{Ph})\text{P}]_2\text{NCy}$ (**2**)

Synthese und Charakterisierung eines $[\text{P}_3\text{N}_2]$ -Rings (**23**)

Das *in-situ*- ^{31}P -NMR-Spektrum der in Abb. 3.28 dargestellten Reduktion des *N*-cyclohexylsubstituierten *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amins mit Kaliumgaphit in THF zeigt überraschenderweise sehr selektiv drei Signale, die einem AMX-NMR-Spinsystem zugeordnet werden können. Diese bestehen in der Regel aus jeweils vier intensiven Linien bei ähnlicher Verschiebung für den AM-Teil und etwas verschobenen vier Linien für den X-Teil. Wie im abgebildeten Spektrum (Abb. 3.28) ersichtlich, handelt es sich um zwei Doppeldoubletts bei 59.5 und 74.1 ppm, die jeweils eine PP- und eine PNP-Kopplung aufweisen (257.5 und 29.5/30.3 Hz) sowie ein tieffeldverschobenes Triplet bei 130.2 ppm mit einer PNP-Kopplungskonstante von 29.5 Hz. Nach der Entfernung des THF im Vakuum und wiederholter Extraktion des schwarzen Rückstandes mit Toluol, kann das Produkt als oranger Feststoff isoliert werden. Die Aufnahme eines Massenspektrums ermöglicht auch in diesem Fall die Identifizierung des bis *dato* unbekannten Produkts. Es zeigt bei schonender Ionisierung (CI, *iso*-Butan) einen Basispeak bei m/z 518, der

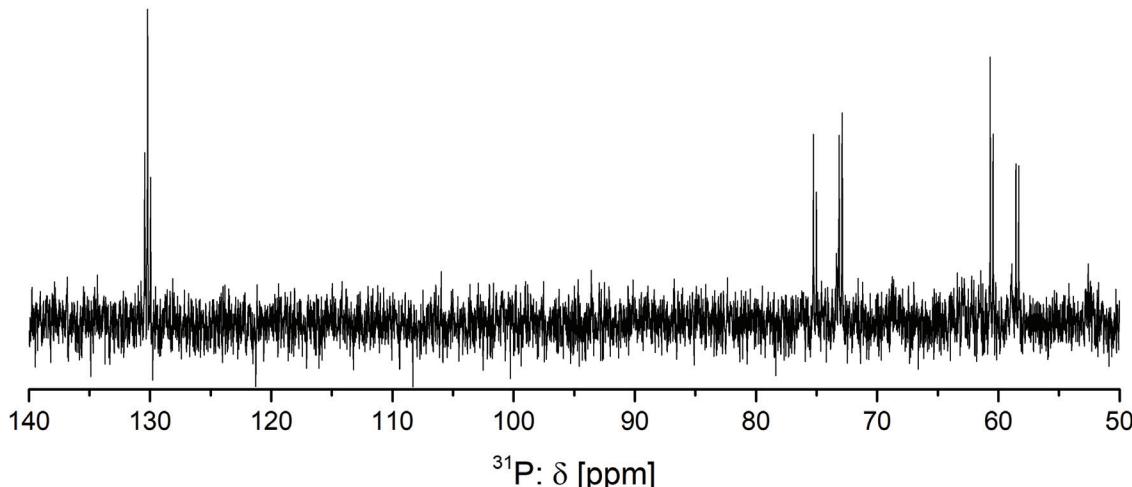
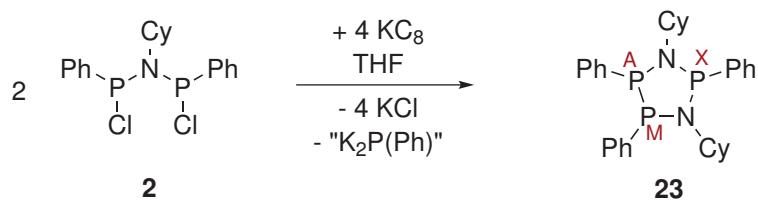


Abb. 3.28: Bei der Reduktion des cyclohexyl-substituierten Edukts **2** mit KC_8 in THF entsteht ein fünfgliedriger $[\text{P}_2\text{N}_3]$ -Heterocyclus **23**. Im dazugehörigen *in-situ*- ^{31}P -NMR-Spektrum wird lediglich ein AMX-NMR-Spinsystem detektiert, was die Selektivität der Reaktion verdeutlicht.

- in Kombination mit dem AMX-NMR-Spinsystem - dem Molekülion eines fünfgliedrigen, nicht-stöchiometrischen $[\text{P}_3\text{N}_2]$ -Rings zugeordnet werden kann. Eine sehr ähnliche kohlenstoffhaltige Ringverbindung $[\text{P}_3\text{C}_2]$ mit vergleichbaren ^{31}P -NMR-Signalen wurde 1977 von Baudler *et al.* veröffentlicht.^[158]

Die Ursache für das AMX-NMR-Spinsystem liegt in der Natur des Phosphors, der verschiedene Konformationen einnehmen kann und hier hinreichend inversionsstabil scheint. Da sich der P_X -Phenylsubstituent einmal in *trans*- und einmal *cis*-Stellung zu den beiden anderen P -Phenylsubstituenten befindet, sind die entsprechenden P_A - und P_M -Kerne elektronisch leicht verschieden. Daraus resultiert eine leichte Asymmetrie der Verbindung, was unterschiedliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten nach sich zieht. Aus ‘Sicht’ des P_X -Kerns sind die PNP-Kopplungen offensichtlich so ähnlich, dass das entsprechende Signal bei 130.2 ppm lediglich zum Triplet aufgespalten wird.

Das AMX-Signal repräsentiert die einzige detektierte Phosphorspezies. Da es sich bei Verbindung **23** allerdings um ein nicht-stöchiometrisches Produkt handelt, stellt sich erneut die Frage nach dem Verbleib des ‘fehlenden’ Phosphorfragments. Bei diesem muss es sich um eine nicht lösliche Verbindung handeln, zumal sich in den *in-situ*- ^{31}P -NMR-Spektren kein Hinweis auf andere Phosphorverbindungen finden lässt. Eine mögliche Erklärung bietet die Bildung sogenannter Alkali-Metall-Phosphanide. Aufgrund des geringen Ladung-zu-Radius-Verhältnisses des schweren Kaliumkations führt die ionische Natur der M-P-Bindung zu stark aggregierten Alkali-

Metall-Phosphaniden, die sehr geringe Löslichkeiten aufweisen können.^[159]

Die Vergrößerung des Reaktionsansatzes führt zwar vermehrt zur Bildung von Nebenprodukten, deren Abtrennung allerdings durch die Extraktion mit Toluol gelingt.

3.2.4 Reduktion sterisch anspruchsvoller P,P -substituierter $[Cl(R)P]_2NMe$ (3 - 5)

Synthese und Charakterisierung eines $[P_2N]$ -Rings (24)

Um die Idee der Herstellung des Azadiphosphiridins erneut aufzugreifen, wurde das *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amin-Edukt weiter modifiziert. Die Einführung sehr sperriger Substituenten am Phosphor soll während der Wurtz-ähnlichen Reaktion eine mögliche Dimerisierung des intrazum intermolekularen Kupplungsprodukt verhindern und die Isolierung eines [P₂N]-Dreirings ermöglichen. Demzufolge werden die bereits beschriebenen Verbindungen **3**, **4** und **5** unter verschiedenen Bedingungen (Reduktions- und Lösungsmittel) reduziert, wobei sich wiederum das Cp₂Ti(η^2 -btmsa) als äußerst effektives Reduktionsmittel erweist. Die Umsetzung des Zwei-Elektronen-Reduktionsmittels mit dem 2,4,6-tris(isopropyl)phenyl-substituierten *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amin **5** in Toluol führt hoch selektiv (100 % ³¹P-NMR-Ausbeute) zu einem Produkt, das bei -75.6 ppm ³¹P-NMR-spektroskopisch detektiert werden kann. Diese starke Verschiebung ins Hochfeld spricht deutlich für eine erfolgreiche Darstellung des Azadiphosphiridins: Die ³¹P-NMR-spektroskopische Detektion dieser Verbindungsklasse erfolgt bei chemischen Verschiebungen zwischen -44 und -86 ppm.^[123,131,133,134]

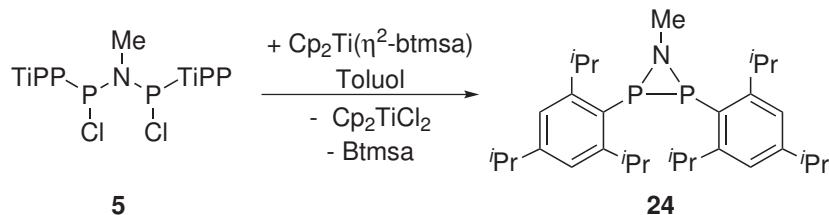


Abb. 3.29: Die Einführung sperriger TiPP-Substituenten am Phosphor ermöglicht in der Reduktion mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-btmsa})$ in Toluol die hoch selektive Darstellung des Azadiphosphiridins **24**.

Leider gestaltet sich auch hier die Abtrennung des Cp_2TiCl_2 schwierig, so dass die isolierten Ausbeuten mit maximal 10 % sehr gering ausfallen, was weitere Analytik der Verbindung erschwert. Dennoch ermöglicht die Aufnahme eines Massenspektrums (CI, *iso*-Butan) die Detektion eines Basispeaks bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von m/z 498, was dem Molekülion des dreigliedrigen intramolekularen Kupplungsprodukts **24** entspricht.

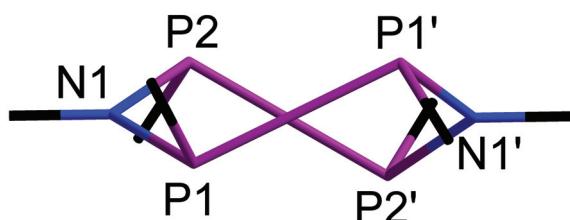


Abb. 3.30: Grobe Darstellung des Strukturmotivs des Dimersisierungsprodukts von **24**. Nach einigen Monaten kann die Bildung eines zu **19** und **20** analogen sechsgliedrigen $[P_4N_2]$ -Heterocyclus beobachtet werden.

Nach einigen Monaten gelingt sogar die Isolierung und röntgenkristallographische Untersuchung eines orangen Einkristalls. Auch wenn die Qualität des untersuchten Materials leider keine Ermittlung einer diskutierbaren Molekülstruktur zulässt, kann in Abb. 3.30 das Strukturmotiv grob dargestellt werden. Es handelt sich jedoch entgegen den Erwartungen um das sechsgliedrige Dimerisierungsprodukt, analog zu **19**, das in der *all-trans-twisted*-Konformation vorliegt. Die Erhöhung des sterischen Anspruchs an den Phosphoratomen ermöglicht demzufolge zwar die kinetische Stabilisierung und Isolierung des Azadiphosphiridins, wohingegen die analoge Reduktion des phenylsubstituierten **1** direkt zum intermolekularen Kupplungsprodukt, dem 1,4-diaza-2,3,5,6-tetraphosphorin, führt. Allerdings wird über die Zeit eine Umwandlung in den entsprechenden $[P_4N_2]$ -Sechsring beobachtet.

Wird das eingangs dargestellte *in-situ*- ^{31}P -NMR-Spektrum der Reduktion von **1** mit Magnesium in THF unter Zuhilfenahme der bisher gewonnenen Erkenntnisse nochmals betrachtet, können alle Signale zweifelsfrei zugeordnet werden. Die Modifikation der ursprünglichen Reduktionsreaktion ermöglicht die gezielte und selektive Darstellung sowie die Charakterisierung aller Verbindungen. Um die Selektivität dieser Reaktion zu beeinflussen, stehen mehrere Parameter zur Verfügung: (1) Durch die Variation der Substituenten am Phosphor oder Stickstoff des PNP-Skeletts können die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Edukte verändert werden. (2) Die Wahl des Reduktionsmittels hat maßgeblichen Einfluss auf die Reaktion und die resultierende Produktverteilung. (3) Auch die Kombination mit einem geeigneten Lösungsmittel oder das Hinzufügen von Säurefängern bedingt die Reduktion sowie mögliche Folgereaktionen, welche die Produktverteilung entscheidend verändern.

Das in Abb. 3.31 dargestellte *in-situ*- ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt demzufolge ein Gemisch aus fünf unterschiedlichen Verbindungen. Die große Menge nicht umgesetzten Edukts (137.9 und 135.3 ppm) lässt auf eine relativ langsame Reaktion schließen. Dies ist sehr wahrscheinlich der heterogenen Natur der Reaktion geschuldet, da das in Form von Metallspänen eingesetzte Reduktionsmittel der Reaktion nicht direkt in gelöster Form zur Verfügung steht. Während der daraus resultierenden langen Reaktionszeiten setzen zudem bereits parallel verlaufende Folgereaktionen ein, zu welchen beispielsweise lewissauer katalysierte PN-Bindungsbrüche zählen. Anhand vergleichbarer Verschiebungslagen und Aufspaltungsmuster gilt für das abgebildete Spektrum (Abb. 3.31) folgende Zuordnung: (a) Die drei zusammengehörenden Signale eines AMX-Spinsystems stammen von dem zu **23** analogen Fünfring. (b) Die zwei Singuletts repräsentieren, wie bereits erwähnt, nicht umgesetztes *N,N*-Bis{chloro(phenyl)phosphino}methylamin **1**. (c) Hinter dem AA'XX'-Spinsystem verbirgt sich ein zweiter Fünfring, Verbindung **22**. (d) Die Singuletts bei 58.0 und 70.0 ppm stammen von zwei Isomeren des sechsgliedrigen intermolekularen Kupplungsprodukts **19**. (e) Entgegen der Aussage M. Baudlers,^[131] kann anhand der Detektion eines stark hochfeldverschobenen Singuletts bei -47.0 ppm die Bildung eines Azadiphosphiridins beobachtet werden.

Fazit: *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine eignen sich hervorragend als Edukte für die reduktive Darstellung verschiedener, cyclischer PNP-enthaltender Verbindungen **19** bis **24**, deren Untersuchung als potentielle Liganden in Übergangsmetallkomplexen aussteht.

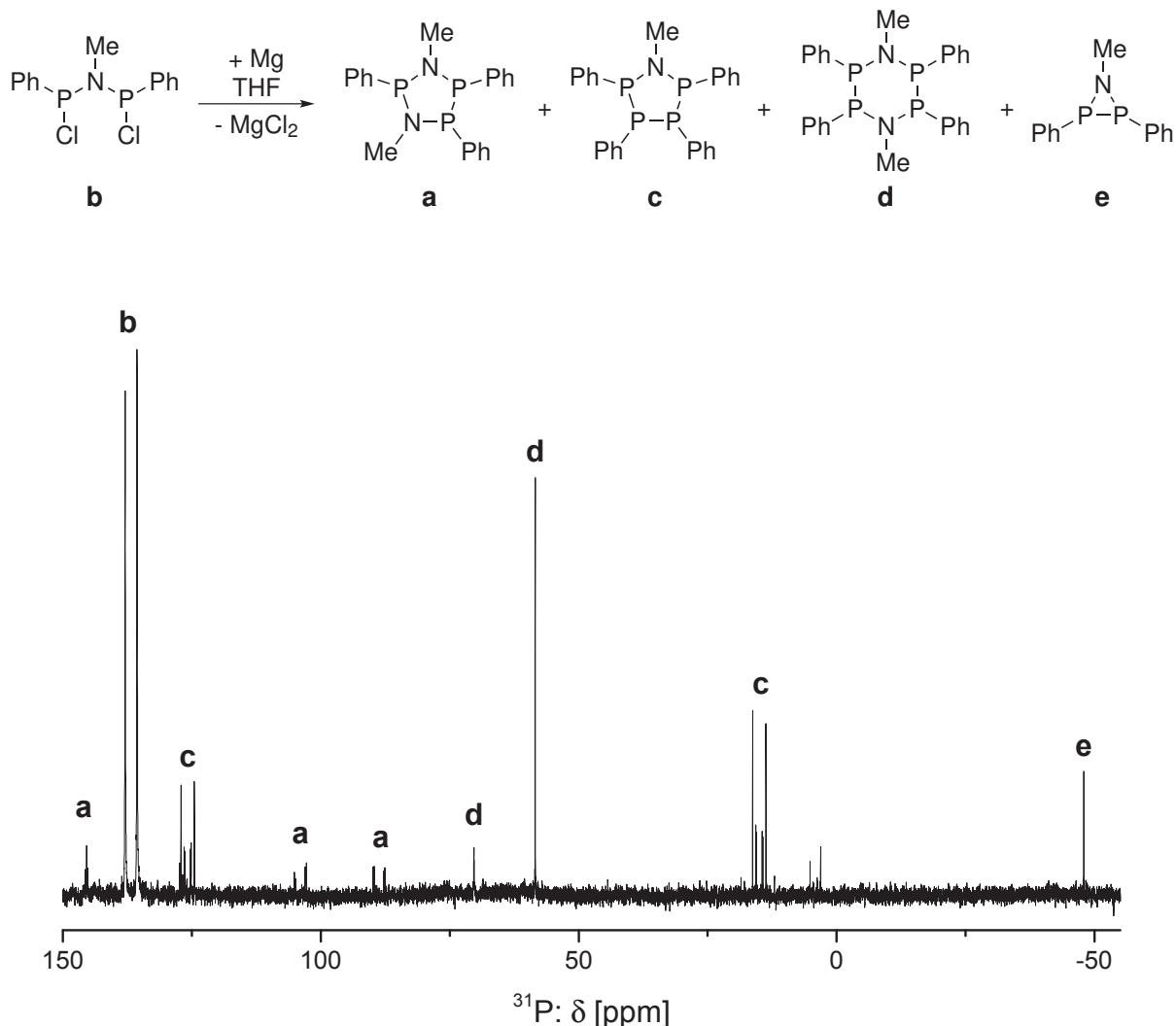


Abb. 3.31: Alle Signale können nun zweifelsfrei identifiziert werden: (a) Die drei zusammengehörenden Signale eines AMX-Spinsystems stammen von dem zu **23** analogen Fünfring. (b) Die zwei Singulets zeigen nicht umgesetztes *N,N*-Bis{(chloro(phenyl)phosphino)methylamin **1**. (c) zeigt das AA'XX'-Spinsystem eines [P₄N]-Fünfrings **22**. (d) Die Singulets bei 58.0 und 70.0 ppm gehören zu den beiden Isomeren des [P₄N₂]-Sechsring **19**. (e) Das stark hochfeldverschobene Singulett bei -47.0 ppm belegt die Bildung eines Azadiphosphiridins. Das Signal bei 4.0 ppm konnte nicht zugeordnet werden; die entsprechende Verbindung ist allerdings lediglich in Spuren vorhanden.

3.2.5 S_N-Reaktionen an [Cl(Ph)P]₂NMe (1)

Auch die Einbettung des aus den Verbindungen **6** - **16** bekannten NP_nPn-Motivs in Ringsysteme soll untersucht werden. Das cyclische Analogon wären 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidine, die durch eine nukleophile Substitutionsreaktion von *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen mit Hydrazinderivaten zugänglich sind. Diese [P₂N₃]-Fünfringe sind bisher wenig untersucht. Erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden 1976 von Nöth *et al.* beschrieben, die durch [4+1]-Ringkondensationsreaktionen chlorierter 1,2-Hydrazinbis(phosphine) und HMDS hergestellt werden konnten (Abb. 3.32, **(xii)**).^[160] Unter geeigneten Bedingungen (Kombination von Substituent am Phosphor und Reaktionstemperatur) verlaufen diese Reaktionen glatt zum jeweiligen 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidin, ohne dass die Bildung von Neben- und Zwischenproduk-

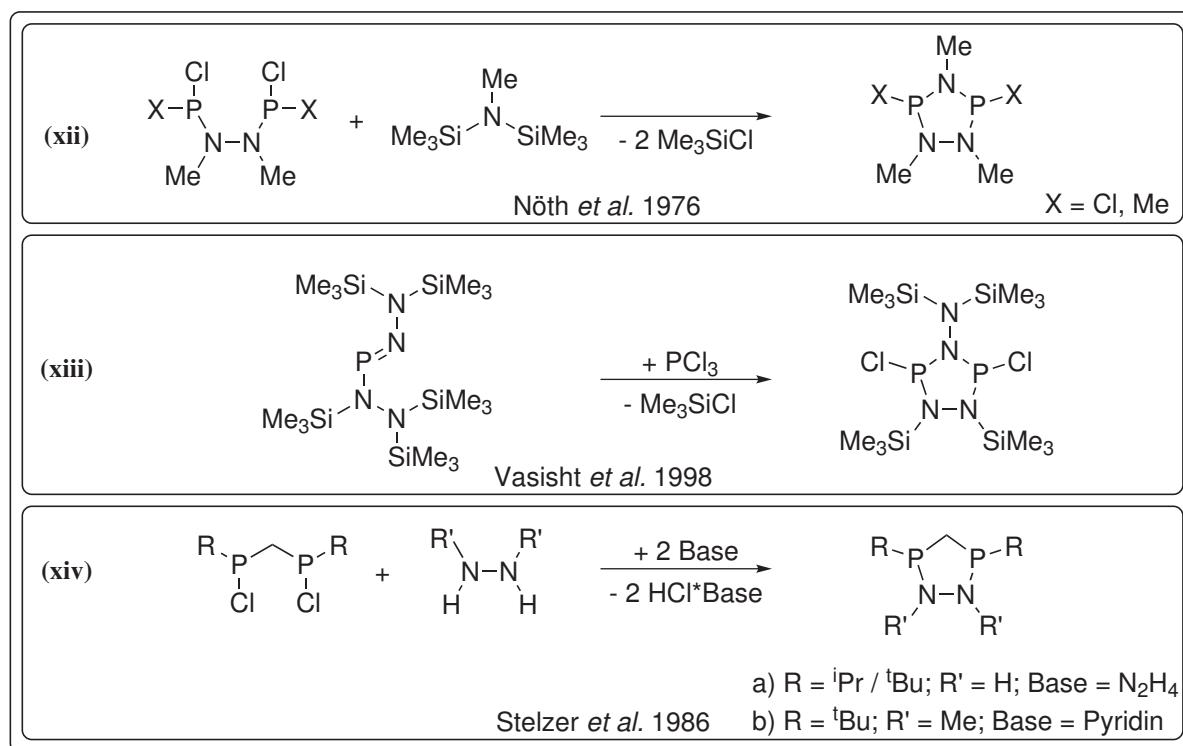


Abb. 3.32: Literaturbekannte Möglichkeiten zur Synthese verschiedener 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidine (xii)^[160,161] und (xiii)^[162] und eines Kohlenstoffanalogs 1,2-Diaza-3,5-diphospholan (xiv).^[163,164]

ten beobachtet wird. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die hohe Bildungstendenz fünfgliedriger P-enthaltender Verbindungen zurückzuführen.^[161]

Erst zwei Jahrzehnte später griffen Vasisht *et al.* diese Stoffklasse erneut auf. In der Reaktion eines zweifach (SiMe₃)₂N-substituierten Aminoiminophosphans mit Phosphortrichlorid gelang ihnen unter Me₃SiCl-Eliminierung eine Ringschlussreaktion zur in Abb. 3.32 (xiii) dargestellten Verbindung.^[162] Durch weitere Halogene an den Phosphorzentren des 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidins besteht sowohl bei Nöth *et al.* als auch Vasisht *et al.* die Möglichkeit einer zweiten Kondensationsreaktion und somit der Zugang zu bicyclischen Systemen.

Ein interessanter Syntheseansatz von Stelzer *et al.* lässt sich einer Veröffentlichung von 1986 entnehmen (Abb. 3.32, (xiv)): In Anwesenheit einer Hilfsbase gelingt durch die nukleophile Substitution eines Methylenbis(dichlorophosphans) mit *N,N*-substituierten Hydrazinderivaten die Herstellung verschiedener 1,2-Diaza-3,5-diphospholan-Derivate.^[163,164] Dabei handelt es sich um ein Kohlenstoffanalogon zum 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidin.

Synthese und Charakterisierung der [P₂N₃]-Fünfringe (25 - 28)

Überträgt man dieses Syntheseprinzip von Stelzer *et al.* auf die *N,N*-Bis(chloro(aryl)phosphino)-amine, führt die Reaktion mit 1,2-disubstituierten Hydrazinen in DMF zu den gewünschten Zielverbindungen **25** - **27** (Abb. 3.33, (a)). NEt₃ wird dabei als HCl-Fänger eingesetzt. Die Abtrennung des Hydrochlorids gelingt durch Extraktion mit *n*-Hexan und ermöglicht die Isolierung der Produkte als kristalline weiße Feststoffe in sehr guten Ausbeuten (**25** 88 %, **26** 97 %, **27** 95 %).

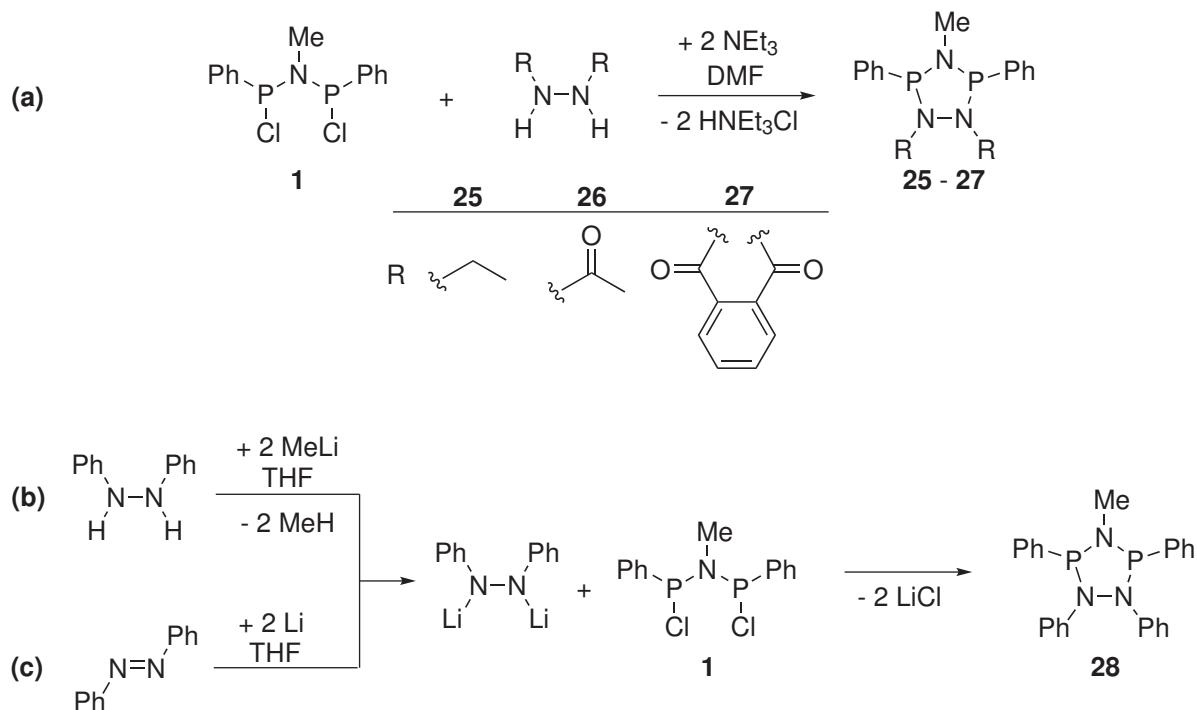


Abb. 3.33: Verschiedene Möglichkeiten zur Synthese von 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidinen.

Alternativ reagieren *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine mit dilithiierten Hydrazinen unter Abspaltung zweier Äq. LiCl zum 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidin. Dabei erfolgt die Herstellung des lithiierten Hydrazins entweder durch Umsetzung von 1,2-Diphenylhydrazin mit zwei Äq. MeLi unter Freisetzung von Methan (Abb. 3.33 (b)) oder durch die Reduktion von Azobenzol mit elementarem Lithium (Abb. 3.33 (c)). Auf beiden Wegen gelingt die Synthese von **28**, allerdings bisher in eher geringen Ausbeuten (14 %).

25, **26** und **27** kristallisieren in der Kälte aus gesättigten *n*-Heptan-Lösungen. Ihre Molekülstrukturen sind in Abb. 3.34 vergleichend dargestellt. Dabei fällt auf, dass sowohl in **25** als auch in **26** das P-N(Me)-P-Fragment nahezu perfekt planar ist ($\sum(\angle \text{N1}) = 359.94^\circ$ (**25**)/ 359.99° (**26**)) und die Substituenten an den Hydrazin-Stickstoffen *trans* zueinander stehen (eine entsprechende *cis*-Stellung ist vorstellbar). Sind diese jedoch in einem rigiden Ringerüst fixiert, wie im Fall von **27**, können die Hydrazin-Stickstoffzentren keine Asymmetrie im Molekül verursachen. Lediglich die Positionierung der N1-Methylgruppe zu den P-Phenylsubstituenten hat noch Einfluss auf die Äquivalenz der Phosphoratome. Die Geometrie am N1 (**27**) ist eher trigonal pyramidaler Natur ($\sum(\angle \text{N1}) = 351.37^\circ$ (**27**)), während die hydrazinischen Stickstoffzentren eine planare Geometrie aufweisen ($\sum(\angle \text{N2}) = 359.74^\circ$, $\sum(\angle \text{N3}) = 359.80^\circ$). Im Vergleich zu den Summen der Kovalenzradien scheinen die PN-Bindungen auch in den 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidinen verkürzt, die NN-Bindungslängen (1.4170(16) bis 1.448(2) Å) entsprechen jedoch der Größenordnung der theoretisch bestimmten Werte von Pyykkö ($\sum r_{\text{cov}}(\text{N-N}) = 1.42$ Å).^[108] Dass die Bindungslängen zwischen Stickstoffen pyramidaler Geometrie im Gegensatz zu denen planarer Natur leicht verlängert sind ((N_{pl}-N_{pl}) = 1.4170(16) Å, (N_{py}-N_{py}) = 1.448(2) Å/1.4256(17) Å), kann durch die empirisch ermittelten Daten von Allen *et al.* untermauert werden ((N_{pl}-N_{pl}) = 1.401 Å, (N_{py}-N_{py}) = 1.454 Å).^[141]

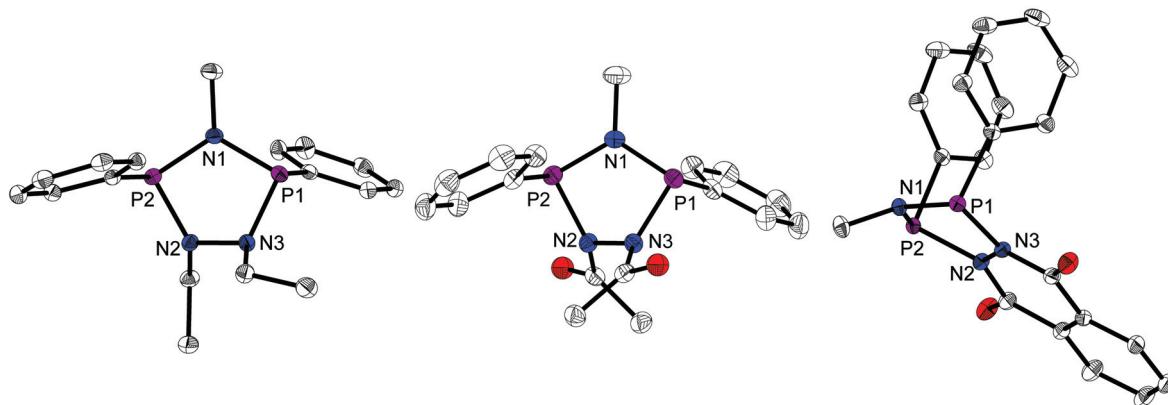


Abb. 3.34: Molekülstrukturen von **25** (links), **26** (Mitte) und **27** (rechts) im Vergleich. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tab. 3.5.

Tab. 3.5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **25**, **26** und **27**.

	25	26	27
	Bdgs.-Längen [Å]		
N1-P1	1.7068(17)	1.7047(8)	1.6926(13)
N1-P2	1.7119(18)	1.7047(8)	1.7105(13)
N3-P1	1.7183(16)	1.7503(10)	1.7636(12)
N2-P2	1.7082(16)	1.7503(10)	1.7564(12)
N2-N3	1.448(2)	1.4256(17)	1.4170(16)
	Bdgs.-Winkel [°]		
P1-N1-P2	116.74(10)	119.15(8)	118.54(7)
$\sum(\angle N1)$	359.94	359.99	351.37
$\sum(\angle N2)$	348,14	351.14	359.74
$\sum(\angle N3)$	341,30	351.14	359.80

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen die Existenz verschiedener Stereoisomere der isolierten Produkte erahnen. Während für **25** lediglich ein Isomer detektiert wird, liegen **27** und **28** als Gemisch aus zwei und **26** sogar als Gemisch aus drei verschiedenen Isomeren vor. Im Falle des phenylsubstituierten Derivats **28** gelingt es, diese Isomere aufgrund ihres unterschiedlichen Lösungs- und Kristallisationsverhaltens zu trennen und getrennt zu untersuchen. ^{31}P -NMR-spektroskopisch kann die hinreichende Stabilität der einzelnen Isomere bei Raumtemperatur über Zeiträume von mindestens ein bis zwei Wochen bestätigt werden. Anders als die acyclischen $\text{Cl}(\text{R})\text{P}-\text{N}(\text{R}')-\text{P}(\text{R})\text{Cl}$ -Verbindungen (**1** - **5**) und der Sechsring **19**, für die in Lösung bei RT ein Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Konfigurationsisomeren vorliegt, muss hier von einer gewissen Konfigurationsstabilität am Phosphor ausgegangen werden. Verschiedene Stereoisomere sind demzufolge nicht auf eine Phosphorinversion (die bei RT in Lösung zu einer Gleichgewichtsreaktion führen würde) sondern eher auf den Reaktionsmechanismus zurückzuführen.

Hinzu kommt, dass die 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidine in den ^{31}P -NMR-Spektren teilweise als zwei getrennte Signale mit Feinaufspaltung zum Dublett detektiert werden (Abb. 3.35, ^{31}P -NMR-Spektrum von **26**). Sowohl die verschiedenen chemischen Verschiebungen als auch das Auftreten von PP-Kopplungen belegen die Existenz eines asymmetrischen Isomers. Die möglichen Isomere der $[\text{P}_2\text{N}_3]$ -Ringe sind in Abb. 3.35 zusammengestellt. Asymmetrische Versionen der 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidine sind nur denkbar, wenn zusätzlich eine Inversionsstabilität an den Hydrazin-Stickstoffzentren besteht.

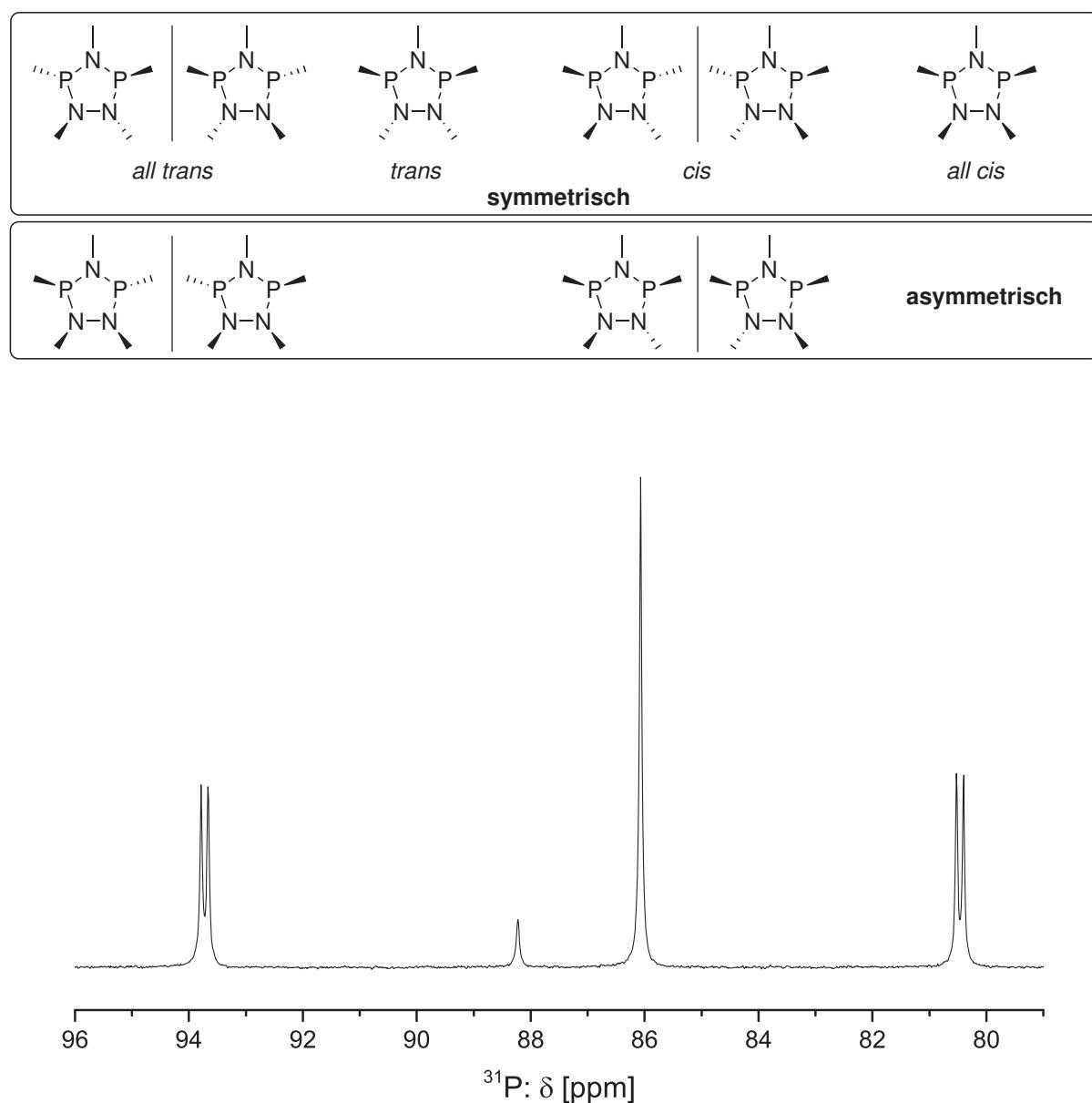


Abb. 3.35: Oben: Im Falle der Inversionsstabilität an den Stickstoff- und Phosphorzentren, sind theoretisch verschiedene symmetrische und asymmetrische Isomere der 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidine möglich. Unten: Im ^{31}P -NMR-Spektrum können drei verschiedene Spezies von **26** detektiert werden: Zwei Singulets bei 88.2 ppm (5 %) und 86.1 ppm (40 %), die für die Existenz zweier symmetrischer Isomere sprechen. Das dritte Signal besteht aus zwei zusammengehörenden Dupletts (97.7 und 80.5 ppm, ${}^3J_{\text{PPN}} = 14.9 \text{ Hz}$), die mit hoher Wahrscheinlichkeit einem asymmetrischen Isomer entstammen.

Eingeschränkte Stickstoffinversion cyclischer Hydrazine ist bereits für 1,3,4-Oxadiazolidine^[165], 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diphosphacyclohexane^[166] und bicyclische Heterocyclen^[167] beschrieben worden. Die Ursachen dafür werden in der Literatur kontrovers diskutiert, darunter fallen Abhängigkeit von Ringgröße, sterische Wechselwirkungen sowie elektronische Eigenschaften der Substituenten.^[168] Auch die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren benachbarter Stickstoffzentren wurde vor dem Hintergrund mechanistischer Modelle untersucht, die planare Übergangszustände während der Stickstoffinversion beschreiben.^[169]

Eine eingeschränkte Inversion an den Stickstoffzentren gäbe eine plausible Erklärung für die beobachtete Anzahl an Isomeren und deren Stabilität bzw. fehlende Gleichgewichtsreaktionen zwischen ihnen. Diese Inversionsstabilität ist ein existenzieller Unterschied zu den offenkettigen Analoga **6 - 16**, von denen in Lösung stets *meso*- und *rac*-Isomer detektiert werden. Strukturell unterscheiden sich weder PN-Bindungslängen noch PNP-Winkel drastisch.

Bemerkenswert ist allerdings, dass alle in dieser Arbeit synthetisierten Fünfringe (**22**, **23**, **25 - 28**) eine gewisse Stabilität ihrer Konfiguration aufweisen. Neben den soeben diskutieren 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidinen, kann von **22** ([P₄N]-Fünfring) und **23** ([P₃N₂]-Fünfring) NMR-spektroskopisch lediglich ein Isomer beobachtet werden. Hinweise auf ein Gleichgewicht durch Phosphorinversion (vgl. [P₄N₂]-Sechsring **19**) fehlen jedoch. Es scheint, als hätte die Ringgröße einen entscheidenden Einfluss auf auf Phosphor- und Stickstoffinversion. Im Laufe einer Inversion am N- oder P-Zentrum muss ein Übergangszustand durchlaufen werden, in dem das freie Elektronenpaar über reinen p-Charakter verfügt und sich alle Substituenten in derselben Ebene mit theoretisch Winkeln von 120° zueinander befinden. Diese Situation ließe die Ringspannung vermutlich auf solch ein Maximum ansteigen, dass eine Inversion praktisch nicht stattfindet.

3.3 Koordinationsverhalten der hergestellten Liganden

Im Anschluss an die Optimierung der Ligandsynthesen sowie der Charakterisierung der Verbindungen soll deren Koordinationsverhalten an Übergangsmetalle der sechsten Nebengruppe untersucht werden. Für ihre Verwendung und Beurteilung als potentielle Liganden in der chromkatalysierten Oligomerisierung von Ethen ist die Darstellung entsprechender Modellkomplexverbindungen von großer Bedeutung.

3.3.1 Umsetzung *N,N*-Bis{chloro(phenyl)phosphino}methylamin mit Cr(CO)₆

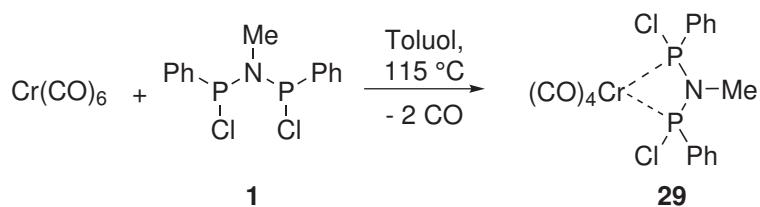


Abb. 3.36: Verbindung **1** koordiniert unter Substitution zweier Carbonyle über beide Phosphoratome als Chelatligand.

Das Refluxieren einer Lösung aus Chromhexacarbonyl und des Liganden **1** in Toluol wurde über sechs Tage ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei kann sowohl die Koordination des PNP-Liganden (Abb. 3.36) als auch der Reaktionsfortschritt durch die Detektion zwei neuer um rund 30 ppm tieffeldverschobener Signale nachvollzogen werden (von 137.9/135.3 ppm nach 166.8/163.4 ppm). Sie resultieren, wie beim Edukt, aus der Existenz zweier Stereoisomere, die als Gemisch aus der *rac*- und *meso*-Form vorliegen. Nach vollständiger Umsetzung des freien Liganden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt als gelber Feststoff in 89-%iger Ausbeute isoliert. Der gelbe Chromkomplex kristallisiert bei -78 °C aus Et₂O.

Die Molekülstruktur (Abb. 3.37) des *meso*-Isomers kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe *Pbca*) mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Komplex **29** besitzt ein verzerrt oktaedrisch koordiniertes Metallzentrum, das von vier Carbonyl- und zwei Phosphan-donoren umgeben ist. Die Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie ist dem chelatisierenden PNP-Liganden geschuldet, der über einen spitzen PCrP-Bisswinkel von 68.224(14) Å koordiniert. Die durchschnittlichen *cis*- (von 87.49(7) bis 94.89(7)°) und *trans*-CCrC-Winkel (176.67(7)°) befinden sich dagegen in nahezu perfekten Oktaederpositionen. Im Vergleich zum freien Liganden **1** ist der PNP-Winkel deutlich kleiner ((P1-N1-P2) = 99.21(6)°), entspricht allerdings empirischen Erfahrungswerten vergleichbarer (R¹)(R²)P-N(R³)-P(R¹)(R²)-Liganden tragender Tetracarbonyl-Chrom(0)komplexe.^[170–174] Interessanterweise besitzt Komplex **29** im Gegensatz zu ähnlichen Komplexverbindungen ((P-N) von 2.3328 bis 2.3756 Å)^[170–174] sowie zu den von Pykkö berechneten Summen der Kovalenzradien ($\sum r_{cov}$ (P-Cr) = 2.33 Å)^[108] deutlich kürzere PCr-Bindungslängen. Im Unterschied zu den ausgewählten Vergleichskomplexen trägt jedes Phosphoratom in **29** einen Chlorsubstituenten, der einen maßgeblichen Einfluss auf die Donoreigenschaften des Phosphors haben dürfte.

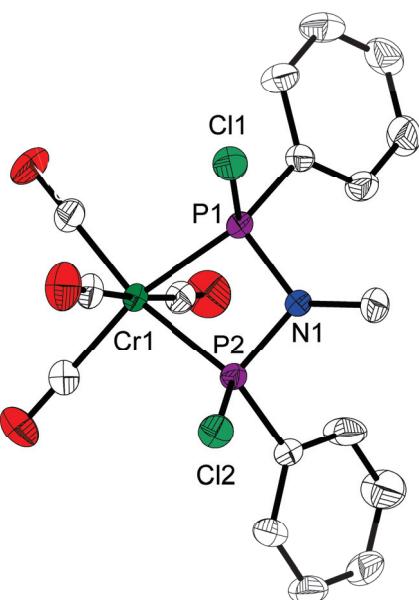


Abb. 3.37: Molekülstruktur von **29**. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: N1-P1 1.6858(12), P2-N1 1.6917(12), Cl1-P1 2.0607(5), Cl2-P2 2.0619(5), Cr1-P1 2.2911(4), Cr1-P2 2.2957(4). Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-N1-P2 99.21(6), P1-Cr1-P2 68.224(14), $\sum(\angle \text{N1})$ 358.25.

3.3.2 Koordination des 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraphosphorins (19) an Übergangsmetallcarbonylverbindungen der sechsten Nebengruppe

In ähnlicher Weise erfolgt der erste Koordinationsversuch eines cyclischen Liganden an Übergangsmetall-Carbonylverbindungen der sechsten Nebengruppe. Da das 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraphosphorin **19** über vier Phosphorzentren - und damit im Vergleich zu den *N,N*-Bis{chloro(aryl)}phosphino}aminen über zwei zusätzliche, Phosphordonoren - verfügt, wird es mit zwei Äq. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ umgesetzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann dabei sukzessive die Entstehung eines neuen Singuletts bei 143.0 ppm verfolgt werden. Nach 24 Stunden Refluxierens in Toluol ist das Edukt-Phosphorsignal bei 58.0 ppm nicht mehr vorhanden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand aus einem Toluol/*n*-Hexan-Gemisch kristallisiert. Durch die röntgenkristallografische Untersuchung der isolierten Einkristalle ist Verbindung **31** als zweikerniger Octacarbonyl-Molybdän(0)komplex zu identifizieren, dessen Metallzentren über Ligand **19** verbrückt sind (Abb. 3.38).^[99] Alternativ kann Komplex **31** mit einem anderen Metallprecursor $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2$ dargestellt werden. Dieser trägt zwei labile Piperidin-Liganden, die leicht durch stärkere Donoren, wie Phosphane, substituiert werden. Auf diesem Weg ist auch der einkernige Tetracarbonyl-Molybdän(0)komplex **30** selektiv zugänglich (Abb. 3.38), der sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein AA'XX'-Spinsystem äußert. Die Koordination lediglich zweier Phosphoratome erzeugt eine Asymmetrie der Verbindung, durch die sich die vier Phosphorkerne paarweise unterscheiden. Während die an das Metall bindenden Phosphoratome eine starke Tieffeldverschiebung erfahren (131.2 ppm), verändert sich die chemische Verschiebung der nicht bindenden Phosphoratome nicht signifikant (von 58.0 ppm im freien Liganden nach 65.1 ppm im Komplex).

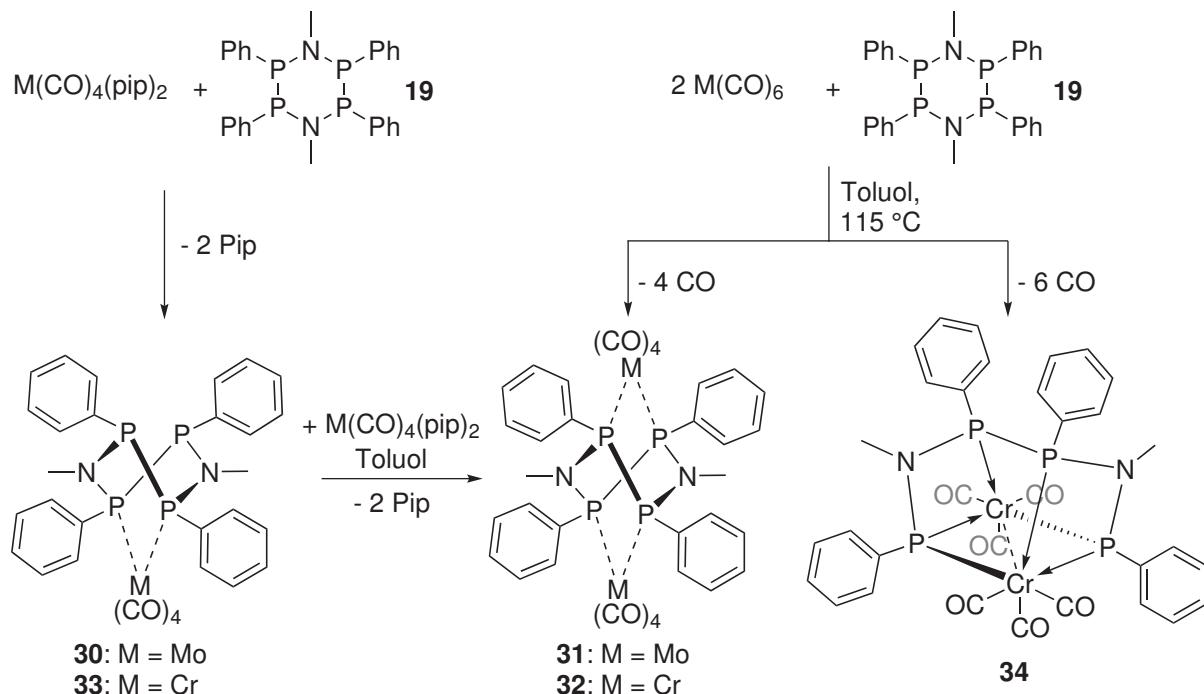


Abb. 3.38: Darstellung verschiedener Übergangsmetall-Carbonylkomplexe **30** - **34** ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$): Als Ligand zeigt **19** ein facettenreiches Koordinationsverhalten.

Als Ligand weist **19** ein interessantes Koordinationsverhalten auf: Anders als in Komplex **29** beobachtet, bindet **19** nicht unter Ausbildung zweier viergliedriger Metallacyclen über die PNP-Einheit an das Metallzentrum. Die Koordination erfolgt jeweils über die diagonal gegenüberliegenden Phosphoratome und erzeugt auf diese Weise fünfgliedrige $\text{Mo}[\text{PNPP}]$ -Metallacyclen.³ Diese Erweiterung der Ringgröße erlaubt ein Abwinkeln des Rings und dadurch die Möglichkeit, Ringspannung auszugleichen.

Die Moleküstrukturen von **30** und **31** sind in Abb. 3.39 dargestellt. Der mononukleare Tricarbonyl-Molybdän(0)komplex **30** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe $P2_1/c$) mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die oktaedrische Koordinationsgeometrie am Molybdänzentrum ist deutlich verzerrt; im Durchschnitt beträgt der *cis*-CMoC-Winkel 85.79° (von $79.92(7)$ bis $91.31(7)^{\circ}$), der *trans*-CMoC-Winkel $161.84(7)^{\circ}$. Anders als in der Molekülstruktur des freien Liganden **19** ($\text{P-N-P} = 110.85(6)^{\circ}$) sowie des binuklearen Komplexes **31** ($\text{P-N-P} = 110.72(9)^{\circ}$) ist der PNP-Winkel weniger spitz (**30**: $\text{P-N-P} = 119.99(9)^{\circ}$). Da lediglich zwei Phosphoratome durch Koordination an die Molybdänzentren fixiert sind, kann das $[\text{P}_4\text{N}_2]$ -Ringsystem mögliche Ringspannung durch Flexibilität in gewissem Rahmen kompensieren. Im Gegensatz zu **31**, in dem die Stickstoffatome in eine nahezu planare Geometrie gedrückt werden ($\sum(\angle N1) = 359.13^{\circ}$), ist die Konfiguration der Stickstoffzentren in **30** eher trigonal pyramidaler Natur ($\sum(\angle N1) = 353.70^{\circ}$, $\sum(\angle N2) = 350.54^{\circ}$) - vergleichbar mit den Werten des freien flexiblen Liganden ($\sum(\angle N2) = 351.79^{\circ}$).

Die PN-Bindungslängen ((P-N) von $1.7264(15)$ bis $1.7450(16)$ Å) sind im Vergleich zur Sum-

³ $\text{Mo}[\text{PNPP}]$ kennzeichnet hier in abstrahierter Weise die Ausbildung eines fünfgliedrigen Metallacyclus. Das Ligandengerüst koordiniert dabei über das erste und letzte Atom in der eckigen Klammer.

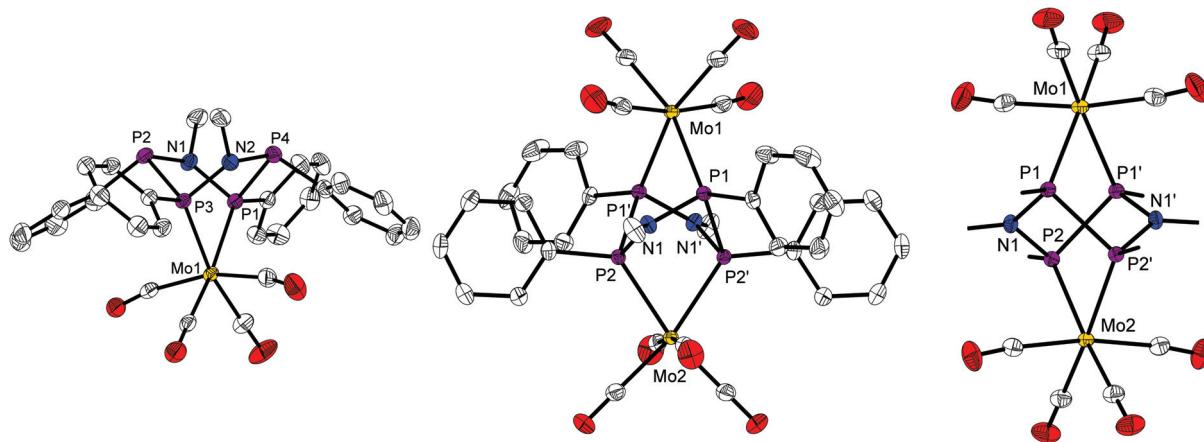


Abb. 3.39: Molekülstruktur von **30** (links) und **31** (Mitte). Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Rechts: Vereinfachte, um 90° gedrehte Darstellung von **31** zur Veranschaulichung der twisted-Form des ringförmigen [P₄N₂]-Liganden. *P*-Phenyl- und *N*-Methylsubstituenten sind nicht dargestellt. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tab. 3.6.

Tab. 3.6: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **30**, **31** und **32**

Komplex 30	Bdgs.-Längen [Å]		Komplex 31	Komplex 32
N1-P1	1.7264(15)		N1-P2	1.7134(15)
N1-P2	1.7277(15)		N1-P1	1.7163(15)
N2-P3	1.7320(15)		P1-P2	2.3310(6)
N2-P4	1.7450(16)		M1-P1	2.4912(5)
Mo1-P1	2.5061(4)		M2-P2	2.4996(5)
Mo1-P3	2.4601(5)			2.3536(8)
Bdgs.-Winkel [°]				
P1-N1-P2	119.99(9)		P1-N1-P2	110.72(9)
P3-N2-P4	119.99(9)		P1-M1-P1	68.41(2)
P3-Mo1-P1	68.908(15)		P2-M2-P2	69.40(2)
$\sum(\angle N1)$	353.70		$\sum(\angle N1)$	359.13
$\sum(\angle N2)$	350.54			359.41

me ihrer Kovalenzradien (ber. $\sum r_{cov}$ (P-N) = 1.82 Å)^[108] zwar verkürzt, liegen allerdings in vergleichbarer Größenordnung zu denen des nicht koordinierten **19**. Die MoP-Bindungslängen beider Komplexe ((Mo-P) von 2.4601(5) bis 2.5061(4) Å) entsprechen dem Erwartungswert von $\sum r_{cov}$ (P-N) = 2.49 Å.^[108]

Im zweikernigen Octacarbonyl-Molybdänkomplex zeigt Ligand **19** das gleiche Koordinationsverhalten. Die diagonal gegenüberliegenden Phosphoratome binden unter Ausbildung fünfgliedriger Mo[PNPP]-Metallacyclen jeweils an ein Metallzentrum. Der Ligand befindet sich dann in einer Art ‘reverse-Sandwich’-Komplex in der twisted-Form. Zur besseren Veranschaulichung der Konformation des Liganden im Komplex, ist dieser in vereinfachter Form rechts in Abb. 3.39 dargestellt. Die Substituenten am Stickstoff und Phosphor sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

IR-spektroskopische Untersuchungen des Carbonylkomplex **30** belegen charakteristische Carbonylbanden bei Frequenzen von $\nu_{\text{CO}} = 2012, 1915, 1906$ und 1884 cm^{-1} . Im direkten Vergleich zum zweizähnigen Phosphanligand des $\text{Mo}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{N}(\text{Me}))-\text{N}(\text{Me})-\text{P}(\text{Ph})_2](\text{CO})_4$ - sowie $\text{Mo}[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{Me})](\text{CO})_4$ -Komplex^[175,176] deuten die bathochrom verschobenen CO-Banden auf einen schwächer ausgeprägten π -akzeptierenden Charakter des Liganden **19** hin (Tab. 3.7). Der π -Rückbindungscharakter der CO-Liganden ist in Komplex **30** demzufolge stärker ausgeprägt. Die CO-Banden des zweikernigen Mo-Komplexes liegen bei sehr ähnlichen Frequenzen (Tab. 3.7), was nicht für eine signifikante Metall-Ligand-Metall-Wechselwirkung in **31** spricht.

Tab. 3.7: IR-Frequenzen der Carbonylschwingungen von **30**, **31** und Vergleichsverbindungen^[175,176]

Verbindung	ν_{CO} [cm ⁻¹]			
30	2012	1915	1906	1884
31	2004	1904	1894	1876
$\text{Mo}[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{N}(\text{Me}))-\text{N}(\text{Me})-\text{P}(\text{Ph})_2](\text{CO})_4$	2028	1945	1917	1912
$\text{Mo}[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}(\text{Me})](\text{CO})_4$	2023	1924	1907	1887
$\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_4$	2022	1929	1911	1899

Während der gleichen Reaktion von **19** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Toluol bei 115°C kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch ebenfalls die Abnahme des Eduktsignals bei 58.0 ppm und das Herauswachsen eines neuen, tieffeldverschobenen Singuletts bei 164.9 ppm verfolgt werden.^[177] Der Reaktionsfortschritt ist dabei deutlich langsamer als beim Molybdän-Analogon und innerhalb zweier Tage Refluxierens in Toluol ändert sich die Farbe langsam von gelb über orange nach tiefrot. Nach fünftätigem Erhitzen der Reaktion wird die tiefrote Lösung auf RT heruntergekühlt. Aus einem Gasphasendiffusions-Kristallisationsansatz mit *n*-Hexan lassen sich einige gelbe Einkristalle isolieren und anschließend röntgenkristallografisch untersuchen. Die isolierten Ausbeuten des identifizierten zweikernigen Chromkomplexes **32** sind auf diesem Syntheseweg allerdings stets zu gering, als dass eine vollständige Charakterisierung der Verbindung möglich wäre. Es liegt nahe, die Reaktion ebenfalls mit einem alternativen Metallprecursor durchzuführen. Unglücklicherweise stellt sich die selektive Synthese von Chromtetracarbonyl-Verbindungen, die über zwei labile Liganden verfügen, als schwierig heraus. Mehrtägiges Refluxieren von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Piperidin in *n*-Heptan, wie von Cotton *et al.* berichtet,^[178] reagiert nicht problemlos zum $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Pip})_2$ sondern liefert nicht auftrennbare Gemische aus den Tri-, Tetra- und Pentacarbonylkomplexen. Das isolierte Produkt wird trotz des unbekannten Reinheitsgrades ohne weitere Aufreinigung mit einem halben Äq. **19** umgesetzt. Da sich aus dieser Reaktion 84 % des zweikernigen Octacarbonyl-Chromkomplexes **32** in der Kälte isolieren lassen, muss das $\text{Cr}(\text{CO})_{6-x}(\text{Pip})_x$ -Rohprodukt prozentual mindestens den gleichen Anteil an $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Pip})_2$ enthalten. Je nach Stöchiometrie zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Pip})_2$ mit **19** ein zu Komplex **30** analoges AA'XX'-Spinsystem (61.2 und 158.0 ppm). Der einkernige Tetracarbonyl-Chromkomplex **33** ist demzufolge auf diesem Wege ebenfalls zugänglich.

Der zweikernige Octacarbonyl-Chromkomplex **32** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe *Pbcn*) mit vier Molekülen pro Elementarzelle (für die Einkristallstruktur

tur siehe Anhang S. 118). Es handelt sich, wie bei **31**, um einen ‘reverse-Sandwich’-Komplex, bei dem zwei Tetracarbonyl-Chromeinheiten über den $[P_4N_2]$ -Liganden verbrückt sind. Die PN-Bindungslängen entsprechen in etwa denen des Molybdän-Analogons **31** (Tab. 3.6). Unterschiede in den Winkelgrößen gründen sich auf die verschiedenen Metallzentren.

3.3.3 Metallvermittelte *in-situ*-Bildung neuer Liganden durch Koordination des 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraphosphorins (19)

Neben der Koordination des ‘intakten’ Liganden an Metallzentren, kann sich die Struktur eines Liganden bei Koordination an ein Metall verändern. Dabei wird ein ‘neuer’ Ligand *in situ* am Metall gebildet. Konkret beinhaltet das beispielsweise unter anderem die Öffnung von PP-Bindungen.

Das Öffnen einer Bindung kann auf homo- oder heterolytische Art und Weise geschehen. Homolytische PP-Bindungsspaltung von Diphosphanen in zwei Phosphanylradikale ist entweder photolytisch in Anwesenheit elektronenreicher Olefine (für Dichlordiphosphane) oder durch thermische Belastung möglich.^[179–181] Eine sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten am Phosphor oder elektronische Stabilisierung durch elektonegative Atome in direkter Nachbarschaft zu den Phosphorzentren begünstigen die homolytische PP-Bindungsspaltung.^[182] So weisen amino- oder alkylsubstituierte Diphosphane in Lösung thermisch getriebene Dissoziationsgleichgewichte auf (Abb. 3.40 (i))^[182–184]. Diese R_2P -Radikale können unter Umständen recht langlebig sein und bis zu einem Jahr existieren,^[181] Folgereaktionen mit Heteroallenlen unterliegen^[183] oder in Form von Phosphido-Metallcarbylen abgefangen werden.^[184]

Darüber hinaus induziert die Koordination von Elektrophilen an eines der beiden Phosphorzentren eine Polarisierung der zuvor symmetrischen Bindung und erleichtert auf diese Weise eine heterolytische Öffnung. Die Gruppe um Manners aktivierte kürzlich erst Polycyclophosphane mit ROTf ($R = H, Me, Cl, F; OTf = Trifluormethansulfonat$). Die auf diesem Wege gebildeten Phosphino-Phosphoniumketionen sind prädistiniert, Ringexpansions- oder Additionsreaktionen mit Nitrilen einzugehen (Abb. 3.40 (ii)).^[185] Burck und Gudat *et al.* führten in den 2000ern

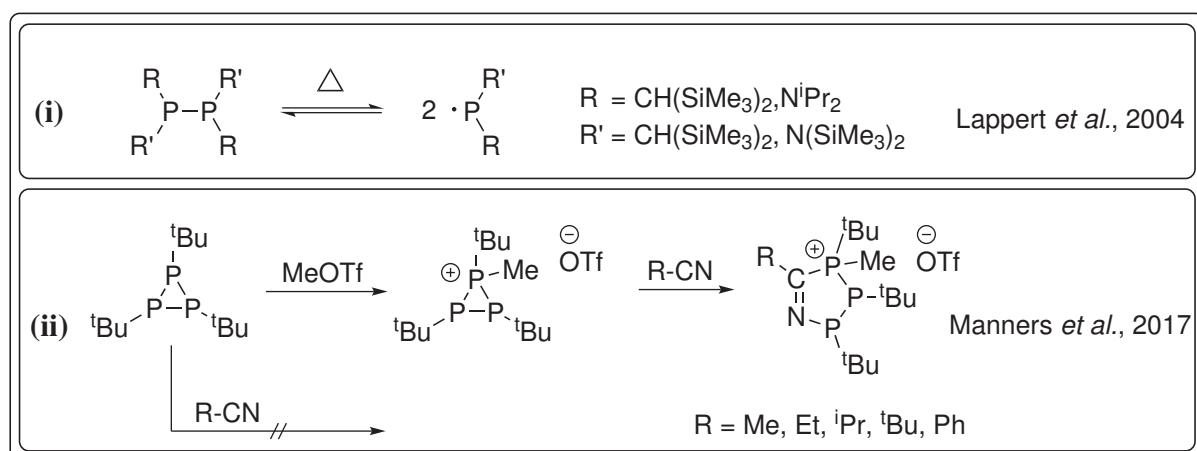


Abb. 3.40: Teil 1: PP-Bindungsbrüche sind entweder homolytischer Natur und resultieren in der Bildung zweier Phosphanylradikale oder verlaufen - im Falle polarisierter PP-Bindungen - heterolytisch, was auch metallvermittelt induziert werden kann.

zahlreiche Untersuchungen zur Reaktivität asymmetrisch substituierter Diphosphane durch. Die Asymmetrie erlaubt Reaktionen mit Alkenen und Alkinen bereits unter milden Bedingungen (Abb. 3.41 (iii)).^[186,187]

Neben der homolytischen Spaltung ($\text{R}_2\text{P}\cdot\text{PR}_2$) symmetrischer Diphosphane und der heterolytischen Öffnung ($\text{R}_2\text{P}^+\text{PR}_2^-$) asymmetrisch (demzufolge polarisierter) PP-Bindungen, existiert auch eine metallvermittelte Aktivierung. Wiederum Gudat und Burck *et al.* zeigten, dass ein asymmetrisches Diphosphan mit $\text{W}(\text{CO})_4(\text{cod})$ in MeCN, unter Insertion des MeCN in die PP-Bindung, zu einem Wolframkomplex mit chelatisierendem Phosphanligand reagiert (Abb. 3.41 (iv)).^[188] Des Weiteren reagieren N-heterocyclische Diphosphane mit Übergangsmetall-Olefin-Komplexen entweder unter Insertion des Metallatoms in die PP-Bindung zu Komplexverbindungen mit Phospholyl- bzw. N-heterocyclischen Phosphenium-Einheiten oder gehen σ -Bindungs-Metathese-Reaktionen ein (Abb. 3.41 (v)).^[189]

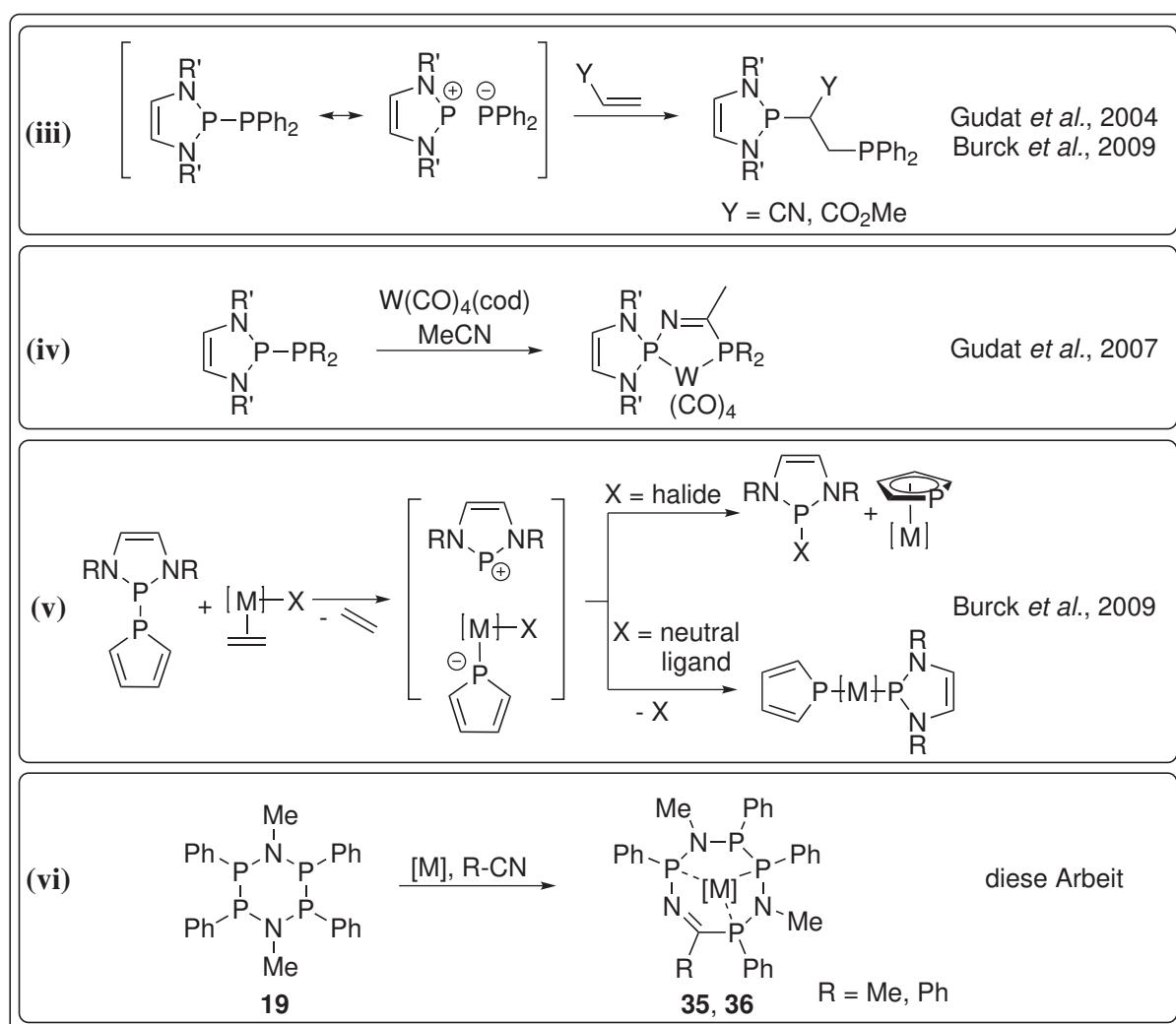


Abb. 3.41: Teil 2: PP-Bindungsbrüche sind entweder homolytischer Natur und resultieren in der Bildung zweier Phosphanylradikale oder verlaufen - im Falle polarisierter PP-Bindungen - heterolytisch, was auch metallvermittelt induziert werden kann.

Synthese des $\mu\text{-PR}_2$ -verbrückten Chromkomplexes 34

Diese Kenntnisse erleichtern die Interpretation der weiteren Ergebnisse: Auch wenn das *in-situ*- ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion zweier Äq. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit **19** (Abb. 3.38 - bis auf das Singulett von **32** bei 164.9 ppm - keine weiteren signifikanten Signale beinhaltet, kristallisiert aus der tiefroten Lösung in zweiter Fraktion die tiefrote, fast schwarze Verbindung **34** in Form feiner Nadeln aus.^[177] Die Kristalle sind extrem empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Auch jeglicher Versuch, die isolierte Verbindung wieder in Lösung zu bringen, führt zu sofortiger Zersetzung. Unter diesen Voraussetzungen ist die vollständige Charakterisierung dieser Verbindung **34** nicht möglich. Allerdings gelingt die Identifizierung unter inertnen Bedingungen röntgenkristallographisch als zweikerniger Hexacarbonyl-Chromkomplex **34**; die Molekülstruktur ist in Abb. 3.42 dargestellt. Im Massenspektrum (CI, *iso*-Butan) glückt die Detektion des Molekülions von **34** bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von m/z 762.

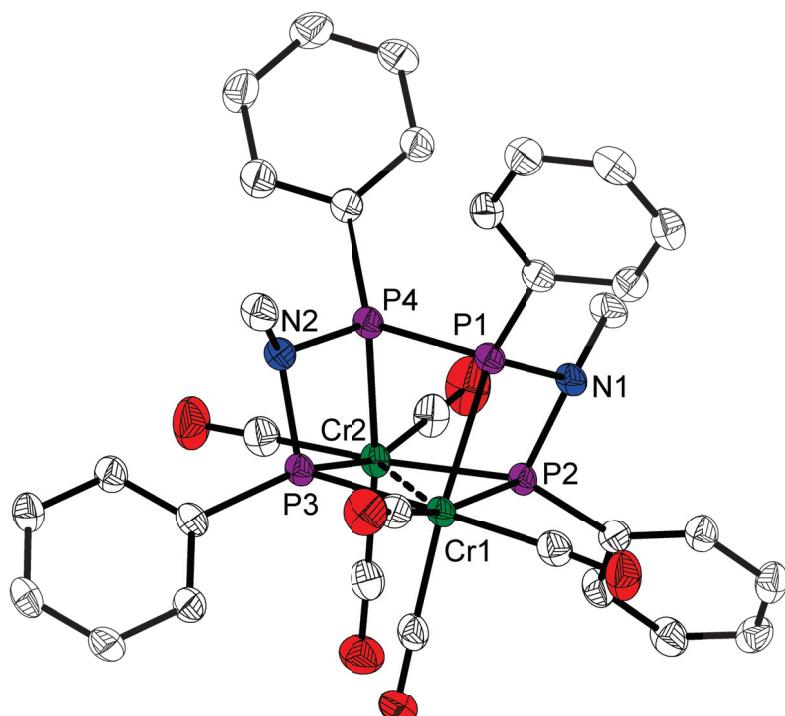


Abb. 3.42: Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Cr1-P3 2.2858(9), Cr1-P2 2.3095(8), Cr1-P1 2.3853(9), Cr2-P2 2.2921(9), Cr2-P3 2.3176(8), Cr2-P4 2.3627(10), N1-P2 1.743(2), N1-P1 1.710(2), N2-P4 1.712(2), N2-P3 1.742(2), P1-P4 2.2513(10), Cr1-Cr2 2.8925(8). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-N1-P2 95.32(11), P4-N2-P3 94.82(11), P3-Cr1-P2 101.61(3), P2-Cr2-P3 101.17(3).

Der homobinukleare $\mu\text{-PR}_2$ -verbrückte Chromkomplex **34** kristallisiert im triklinen Kristallsystem (Raumgruppe $P\bar{1}$) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Der leicht verzerrte Bioktaeder ist über eine gemeinsame Kante verbunden. Entlang der Cr-Cr-Achse unterliegt der zentrale Cr_2P_2 -Vierring einer leichten Faltung (Winkel zwischen den Ebenen $\text{Cr1-P2-Cr2/Cr1-P3-Cr2} = 11.70(4)$ °). Die CrP-Abstände innerhalb dieses Vierrings bewegen sich in einer Grö-

ßenordnung zwischen 2.2858(9) bis 2.3176(8) Å. Sie sind kürzer als die berechnete Summe ihrer Kovalenzradien ($\sum r_{cov} (\text{Cr-P}) = 2.33 \text{ \AA}$)^[108] bewegen sich allerdings im Rahmen der empirisch ermittelten durchschnittlichen Cr- μ -PR₂-Bindungslänge (emp. (Cr- μ -PR₂) = 2.319 Å)^[118] sowie den von Scheer *et al.* und Vahrenkamp festgestellten Werten in ähnlichen μ -PR₂-verbrückten Chromkomplexen.^[190,191] Im Gegensatz dazu sind die übrigen CrP-Bindungen mit (Cr1-P1) = 2.3853(9) Å bzw. (Cr2-P4) = 2.3627(10) Å signifikant länger. Der CrCr-Abstand beträgt 2.8925(8) Å und unterschreitet die durchschnittliche CrCr-Abstände vergleichbarer [(CO)₄Cr(μ -PR₂)]₂-Komplexe. Die Winkel innerhalb des [Cr₂P₂]-Vierrings entsprechen jedoch denen der erwähnten Verbindungen.^[190,191]

Erwartungsgemäß sind die PN-Bindungen auch in Komplex **34** leicht verkürzt (1.710(2) bis 1.742(2) Å), die PNP-Winkel weisen allerdings deutlich kleinere Werte auf (94.82(11) und 95.32(11)°) als bisher beobachtet. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich um eine Folge der bemerkenswerten strukturellen Änderung des Liganden, der in geöffneter Form ein S-förmig gefaltetes Rückgrat besitzt.

Ein Chromphosphid-Komplex als Resultat der thermischen Belastung von **19** und Cr(CO)₆ spricht für eine homolytische PP-Bindungsspaltung und die Existenz intermediärer Phosphanylradikale. Diphosphane, deren PP-Bindung sich in direkter Nachbarschaft zu sperrigen oder Aminsubstituenten befindet, neigen bekanntermaßen zu thermisch getriebener Bildung von R₂P-Radikalen.^[182,184] Beides trifft auf die PP-Bindungssituation in **19** zu. Es scheint, als wäre aufgrund der intensiven thermischen Belastung eine PP-Bindung des Liganden homolytisch gespalten worden. Unter Carbonylabspaltung koordinieren die Phosphanyl-Fragmente - unter Reduktion zu zwei phosphidischen P⁻ - an zwei Chromzentren, die formal von 0 auf +1 oxidiert werden. Der ‘neue’ Ligand kann als verbrückender dianionischer Vier-Elektronen-Donor-Ligand betrachtet werden.

Auf Basis der Valenzelektronenregel für Übergangsmetallkomplexe ergibt sich für **34** entweder ein 17- oder, unter Einbeziehung einer etwaigen Metall-Metall-Wechselwirkung, ein 18-VE-Komplex. Sowohl Chatt^[192,193] und Hayter^[194] als auch später verschiedene andere Arbeitsgruppen^[191,195–199] diskutierten für die von ihnen hergestellten [(CO)₄Cr(μ -PR₂)]₂-Komplexe stets die Existenz einer CrCr-Bindung und ein damit einhergehendes diamagnetisches Verhalten.

Leider geben weder NMR- noch EPR-spektroskopische Untersuchungen der dunkelroten *in-situ*-Lösung Aufschluss über die elektronische Natur des tiefroten Komplexes. Das Fehlen eines AA'XX'-Spinsystems für **34** in den ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen (Komplex **34** enthält vier, paarweise verschiedene Phosphorspezies) spricht gegen einen diamagnetischen Charakter bzw. die Existenz einer Metall-Metallbindung. EPR-spektroskopische Untersuchungen der *in-situ*-Lösung belegen lediglich die Existenz paramagnetischer Verbindungen innerhalb der Reaktionslösung, enthalten jedoch keinerlei Information über den isolierten Komplex.

Die Durchführung von DFT-Rechnungen bietet zusätzliche Hinweise hinsichtlich der Existenz einer CrCr-Bindung bzw. des magnetischen Verhaltens von **34**.^[177] Dafür werden auf Grundlage verschiedener Methoden (B3PW91/ TZVP und BP86/ TZVP) die Geometrien für den closed-shell-Singulett- (diamagnetisch), open-shell-Triplett- (paramagnetisch) und den open-shell-Singulett-Zustand (diamagnetisch) optimiert. Dabei zeigt sich erstens, dass die Singulett-

Zustände im Laufe der Optimierung konvergieren und zweitens, dass der Singulett-Zustand auf Grundlage des B3PW91/ TZVP Level gegenüber dem Triplet-Zustand energetisch um 129 kJ/mol (133 kJ/mol für BP86/ TZVP) begünstigt ist. Auch der Vergleich der optimierten CrCr-Abstände (Triplet-Zustand B3PW91/ TZVP 3.290 Å [BP86/ TZVP 3.341 Å], Singulett-Zustand B3PW91/ TZVP 2.922 Å [BP86/ TZVP 2.951 Å]) mit den experimentell bestimmten Werten der Einkristall-Röntgenstruktur (2.8925(8) Å) spricht eher für das Vorliegen eines diamagnetischen Komplexes mit einer entsprechenden kovalenten CrCr-Wechselwirkung.^[177]

Darüber hinaus wird durch das Ersetzen der Phenyl- durch Methylgruppen der Einfluss der Substituenten abgeschätzt (3M9). Wiederum ist der Singulett-Zustand auf Grundlage des B3PW91/ TZVP Level gegenüber dem Triplet-Zustand energetisch um 130 kJ/mol (135 kJ/mol für BP86/ TZVP) begünstigt. Der berechnete CrCr-Abstand des Singulett-Zustandes (2.925 Å bei B3PW91 [2.954 Å bei BP86/ TZVP]) kommt dem experimentellen Wert sehr nahe. Beide sind deutlich kürzer als der berechnete Cr-Cr-Abstand des Triplet-Zustands (3.3167 Å bei B3PW91 [3.376 Å bei BP86/ TZVP]). Die simulierten energetischen und strukturellen Daten sprechen für einen diamagnetischen Grundzustand bei Komplex **34**. Allerdings sind sowohl die berechneten als auch die gemessenen Cr-Cr-Abstände länger als die Summe ihrer Kovalenzradien ($\sum r_{cov}$ (Cr-Cr) = 2.44 Å)^[108]. Laut NBO-Analyse (Natural Bond Orbital) ergibt sich für **34** eine Teilbesetzung zu 74 % und demzufolge eine partielle Bindungsordnung zwischen beiden Cr-Atomen.

Für das Fehlen der NMR-Signale existiert bisher keine schlüssige Erklärung. Die EPR-Signale resultieren sehr wahrscheinlich aus der Bildung diverser, nicht identifizierter Nebenprodukte der thermischen Belastung von Cr(CO)₆ und **19**.

Eine forcierte Darstellung von **34** durch provozierte CO-Substitution gelingt nicht. Anstelle des angestrebten CO-Verlusts und reduktiver PP-Bindungsöffnung fällt bei Zugabe von Me₃NO^[200] oder katalytischen Mengen PdO^[201] zu **32** in Toluol bzw. Cr(CO)₆ und **19** in Toluol lediglich ein grüner Feststoff aus, bei dem es sich vermutlich um Cr₂O₃ handelt.

Metallvermittelte Nitrilinsertion in eine symmetrische PP-Bindung

Die Wahl eines Tricarbonyl-Metallprecursors eröffnet einen neuen Reaktionspfad, der allerdings nicht wie erhofft zu Komplex **34** führt. Wird in Toluol gelöstes **19** einer kräftig gelben Lösung aus Cr(CO)₃(MeCN)₃ in MeCN beigemengt, erfolgt sofort ein Farbumschlag nach rotorange. Unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie entsteht stets dasselbe unbekannte Produkt **35**. Die Reaktion ist hoch selektiv; je nach limitierendem Reagenz sind ³¹P-NMR-Ausbeuten bis zu 100 % möglich. Besonders erwähnenswert ist das außergewöhnliche Erscheinungsbild der ³¹P-NMR-Spektren, die jeweils vier komplex aufgespaltene Signale im Verhältnis von 1:1:1:1 enthalten (Abb. 3.43). Im Vergleich zum freien Liganden (58.0 ppm) erscheinen drei deutlich tieffeldverschoben. Wiederkehrende Kopplungskonstanten beweisen die Zusammengehörigkeit aller Signale, die demzufolge das Resultat einer und derselben Verbindung sind (Tab. 3.8). Es handelt sich um eine asymmetrische Verbindung mit vier magnetisch verschiedenen Phosphorkernen. Die starke Verschiebung ins Tieffeld spricht für eine Koordination dreier Phosphoratome an das Metallzentrum unter Substitution der labilen MeCN-Liganden. Die Größenord-

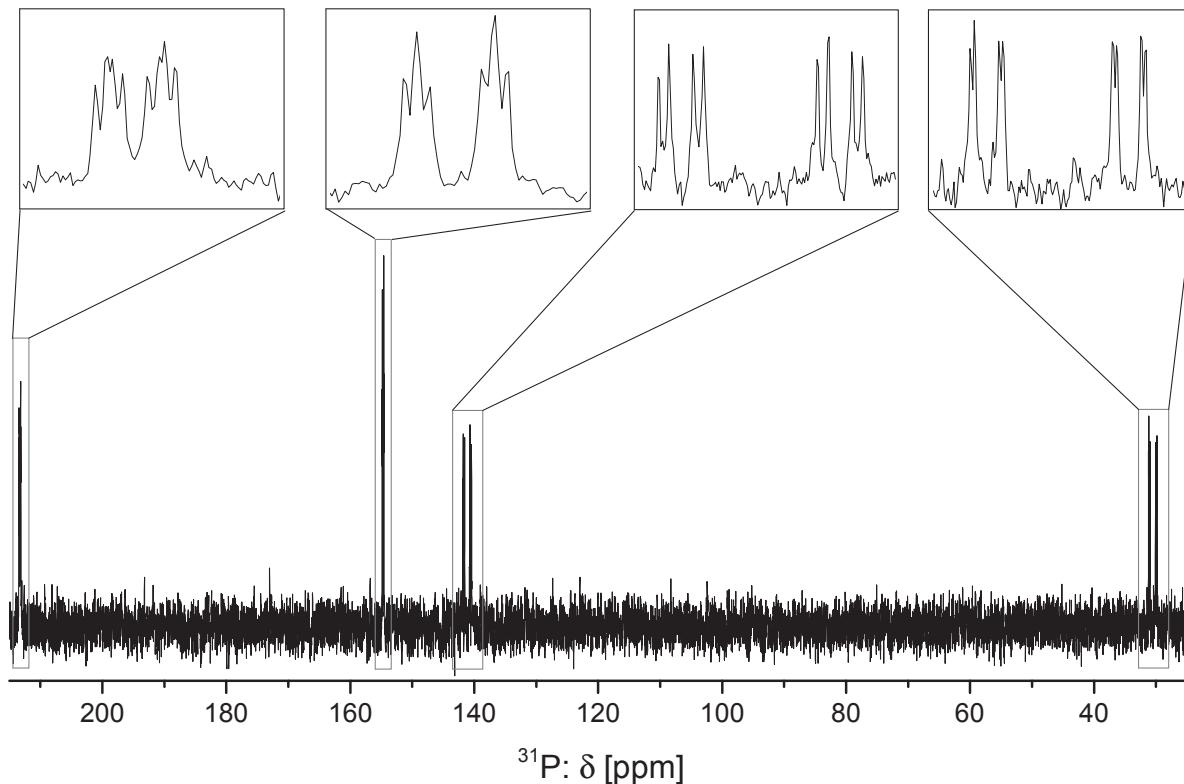


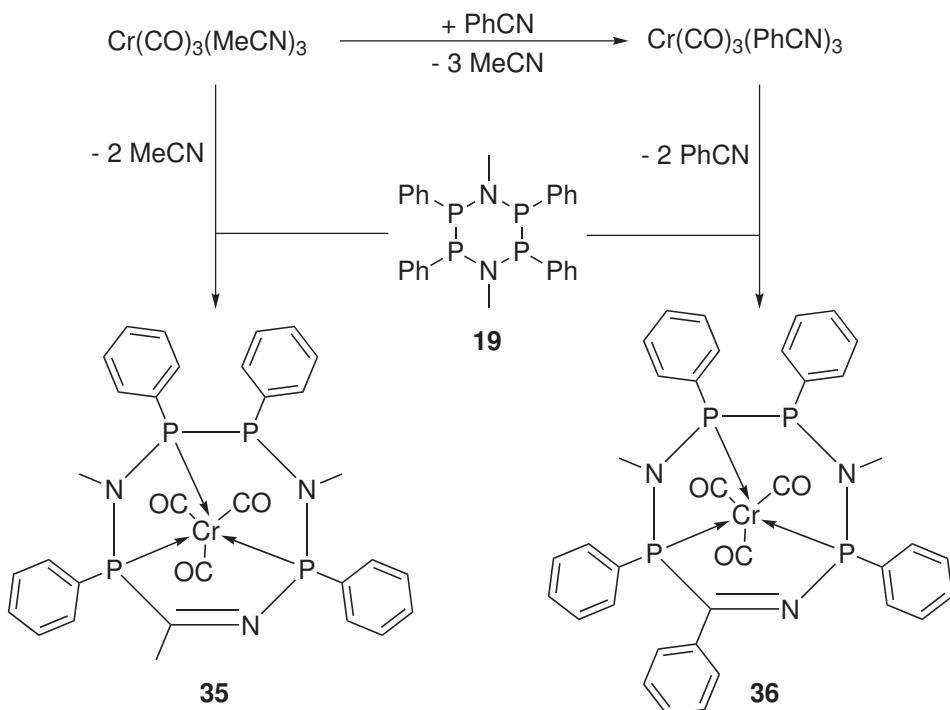
Abb. 3.43: Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **35** zeigt vier Signale, deren Kopplungskonstanten eine Zusammengehörigkeit beweisen (Tab. 3.8).

nungen der Kopplungskonstanten lassen auf die Existenz einer PP-Bindung (181.4 Hz) und mehrerer PNP-Fragmente (36.5/39.4 Hz) schließen. Die Identifizierung erfolgt durch die Untersuchung rotoranger Einkristalle: Es handelt sich, wie in Abb. 3.44 bzw. 3.45 dargestellt, um einen Tricarbonyl-Chrom(0)komplex, der von einem achtgliedrigen ringförmigen Liganden über drei Phosphoratome koordiniert ist.

35 kristallisiert bei 4 °C aus MeCN im triklinen Kristallsystem (Raumgruppe $P\bar{1}$) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die gleichzeitig der Elementarzelle entspricht. Durch die Koordination des dreizähnigen cyclischen Liganden und die damit einhergehenden kleinen PCrP-Bisswinkel (von 68.742(17) bis 82.027(18)°) ist die oktaedrische Geometrie am Chromzentrum deutlich verzerrt. Im Vergleich zu Komplex **32** besitzt der cyclische Ligand ein verändertes Verhalten hinsichtlich seiner Donoreigenschaften, was sich durch kürzere CrP-Bindungslängen ($\text{Cr1-P4} = 2.2781(5)$ Å, $(\text{Cr1-P3}) = 2.2901(5)$ Å [vgl. **32**: $(\text{Cr-P}) = 2.3491(8)/2.3536(8)$ Å;

Tab. 3.8: ^{31}P -NMR-Verschiebungen, Aufspaltungen und Kopplungskonstanten von **35**. Die Kopplungskonstanten zeigen eine Beziehung aller Signale untereinander auf und beweisen deren Zusammengehörigkeit zu ein und derselben Verbindung.

δ [ppm]	Aufspaltung	$n > 2 J$ [Hz]	$^2 J_{\text{PNP}}$ [Hz]	$^1 J_{\text{PP}}$ [Hz]
213.3	ddd	7.6/11.5	36.5	-
154.7	dt	6.4	39.4	-
141.2	ddd	12.0	39.4	181.4
30.5	ddd	5.3	36.5	181.4

**Abb. 3.44:** Synthese der Komplexe **35** und **36**.

$\sum r_{cov} (\text{Cr-P}) = 2.33 \text{ \AA}$ ^[108] äußert und auf ausgeprägtere Metall-Ligand-Rückbindung schließen lässt. Die Verkürzung der CrP-Bindungen geht mit einer leichten Verlängerung der angrenzenden PC-Bindung einher ($(\text{P4-C1}) = 1.8824(18) \text{ \AA}$ im Vergleich zu $\sum r_{cov} (\text{Cr-C}) = 1.86 \text{ \AA}$).^[108] Ein ähnlich verlängerte PC-Bindung, die aus MeCN-Insertion in eine PP-Bindung resultiert, konnte bereits durch Gudat *et al.* beobachtet werden ($(\text{P-C}) = 1.888(5) \text{ \AA}$).^[188] Bis auf ($\text{N1-P1}) = 1.7554(15) \text{ \AA}$ weisen die PN-Bindungen einen gewissen Mehrfachbindungscharakter (und kleinere Werte für (P-N) von $1.7071(15)$ bis $1.7194(15) \text{ \AA}$) auf. In guter Übereinstimmung stehen der experimentelle Wert für ($\text{C1=N1}) = 1.273(2) \text{ \AA}$ und die theoretisch berechneten Summe der Kovalenzradien für eine C=N-Doppelbindung ($\sum r_{cov} (\text{C=N}) = 1.27 \text{ \AA}$). Während der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ mit **19** in MeCN erfährt der Ligand durch die Insertion eines Äq. MeCN in die PP-Bindung eine Ringerweiterung, die hoch selektiv verläuft. In ähnlicher Weise gelang Gudat die metallvermittelte Einschiebung eines Nitriles in eine PP-Bindung. Er beschreibt die Reaktion jedoch eher als eine ‘metallgestützte Addition eines äußerst reaktiven N-heterocyclischen Phosphans an eine Dreifachbindung eines Nitriles’.^[188] Im Gegensatz zu **19** ist die PP-Bindung seines Edukts bereits vor der Wechselwirkung mit einem Metall polarisiert. Überdies berichtet er von einer Reversibilität der Reaktion, die in unserem Fall nicht vorliegt. Weder thermische Belastung noch katalytische Mengen eines Chromkomplexes ermöglichen eine Insertion von MeCN in die PP-Bindung von **19**. Die Darstellung des neuen, achtgliedrigen Liganden gelingt lediglich in der Koordinationsphäre des Metalls und kann als eine Art Templatzsynthese betrachtet werden.^[202] Oft verlaufen diese nur stöchiometrisch und die Abtrennung des Templat-Ions ist nicht möglich.

Anstatt der thermisch getriebenen Entstehung von Phosphanylradikalen (vgl. **34**), zieht die me-

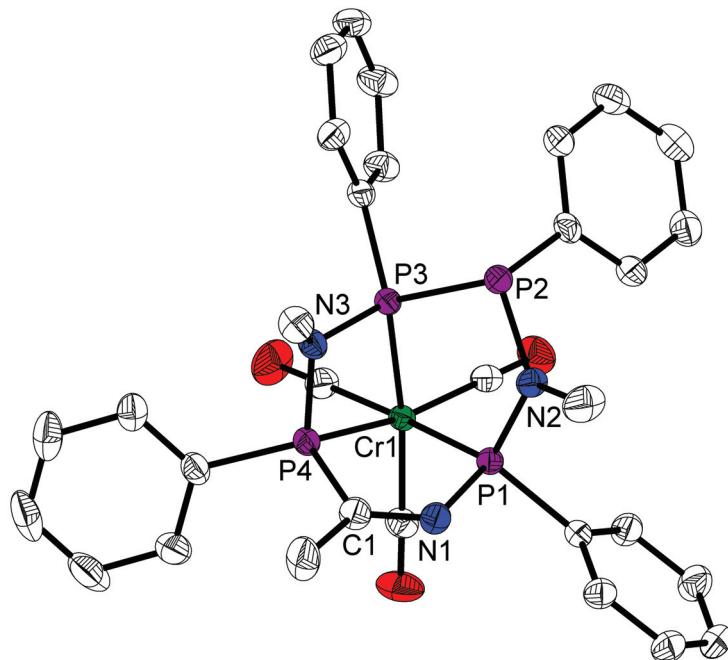


Abb. 3.45: Molekülstruktur von **35** im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K.

tallvermittelte Aktivierung von Nitril^[188] und Phosphanligand^[203] sowie deren Reaktion miteinander die Öffnung der PP-Bindung nach sich. Die Koordination an Metalle in niedriger Oxidationsstufe ermöglicht die Aktivierung eines Nitrils gegenüber elektrophilen Angriffen am ungesättigten C-Atom.^[204] Zusätzlich wirkt die Wechselwirkung von Metall und Phosphanligand polarisierend auf die homonukleare Bindung. In der Konsequenz kann die aktivierte Bindung mit dem koordinierten Nitril interagieren. Es folgt einerseits die Öffnung der PP-Bindung und andererseits die Knüpfung einer PC- und PN-Bindung.

Mit Benzonitril (PhCN) funktioniert die Insertionsreaktion in gleicher Weise. Der entsprechende Metall-Precursor wird zuerst in einer Ligandaustauschreaktion durch die Umsetzung von

Tab. 3.9: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **35**. Werte für das zweite Molekül sind in eckigen Klammern ergänzt.

Bdgs.-Längen [Å]			
N1-P1	1.7554(15) [1.7579(15)]	C1-N1	1.273(2) [1.275(2)]
N2-P1	1.7127(15) [1.7126(15)]	C1-P4	1.8824(18) [1.8784(18)]
N2-P2	1.7124(15) [1.7134(15)]	Cr1-P1	2.3153(5) [2.3016(5)]
N3-P3	1.7194(15) [1.7173(15)]	Cr1-P3	2.2901(5) [2.2932(5)]
N3-P4	1.7071(15) [1.7088(15)]	Cr1-P4	2.2781(5) [2.2695(5)]
P2-P3	2.2131(6) [2.2158(6)]		
Bdgs.-Winkel [°]			
P2-N2-P1	123.94(9) [123.94(9)]	P3-Cr1-P1	82.027(18) [82.325(18)]
P4-Cr1-P3	68.742(17) [68.642(17)]	P4-N3-P3	97.64(7) [97.34(7)]
P4-Cr1-P1	78.946(17) [79.212(18)]		

$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ mit einem Überschuss PhCN dargestellt und anschließend einer äquimolaren Menge **19** beigegeben. Die Reaktion zeichnet sich durch kräftige Farbänderungen von gelb über tiefrot ($\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PhCN})_3$ in PhCN) nach weinrot bis rotbraun aus. Das zu **35** analoge Produkt **36** kann durch wiederholte Extraktion mit Et_2O isoliert und vollständig charakterisiert werden. Dem entgegen scheinen die Isonitrile im $\text{Cr}(\text{CO})_3(^t\text{Bu-NC})_3$ -Komplex zu fest am Metall koordiniert, als dass eine Substitution gegen den Phosphanliganden **19** erfolgt. Erste Versuche, andere ungesättigte Verbindungen - wie Alkine - insertieren zu lassen, gelangen nicht. Problematisch ist dabei die Wahl eines geeigneten Chromtricarbonyl-Precursors, da die Insertion der koordinierten Nitrile der $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{RCN})_3$ -Komplexe bevorzugt scheint.

Synthese eines dreikernigen Nickelkomplexes **37**

Auch erste koordinationschemische Versuche mit **19** und Nickel-Precursoren veranschaulichen das facettenreiche Koordinationsverhalten des 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraphosphorins. Nach Zugabe des cyclischen Liganden zu einer dunkelblauen Lösung aus $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in Toluol wechselt die Farbe der Reaktionslösung nach rotbraun. ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeugt lediglich von der Freisetzung nicht koordinierten Triphenylphosphans, das in Form eines breiten Signals bei -4.4 ppm detektiert wird. Entfernen des Toluols im Vakuum und wiederholte Extraktion des Rückstands mit *n*-Hexan ermöglichen die Abtrennung des PPh_3 . Die anschließend aufgenommenen NMR-Spektren des verbleibenden rotbraunen Feststoffs enthalten jedoch keinerlei Signale, die auf ein diamagnetisches nickelhaltiges Produkt hinweisen. Das Protonenspektrum bietet neben scharfen Signalen der Toluol- und C_6D_6 -Lösungsmittelreste lediglich eine stark verbreiterte Erhebung im Arylprotonenbereich (8.00 - 6.00 ppm), die aber einerseits zum Teil durch die Toluol-ArH-Signale überlagert wird und andererseits keinen Informationsgehalt bezüglich eines etwaigen Produkts besitzt. Dies deutet wiederum auf einen paramagnetischen Charakter des Produkts hin.

Elementaranalyse sowie Massenspektrometrie entfallen als Analysemethoden für die Identifizierung, da sie ebenfalls keine Informationen zum Reinheitsgrad der unbekannten Verbindung liefern und in diesem Fall zur Strukturaufklärung weniger geeignet sind. Einzig und allein die

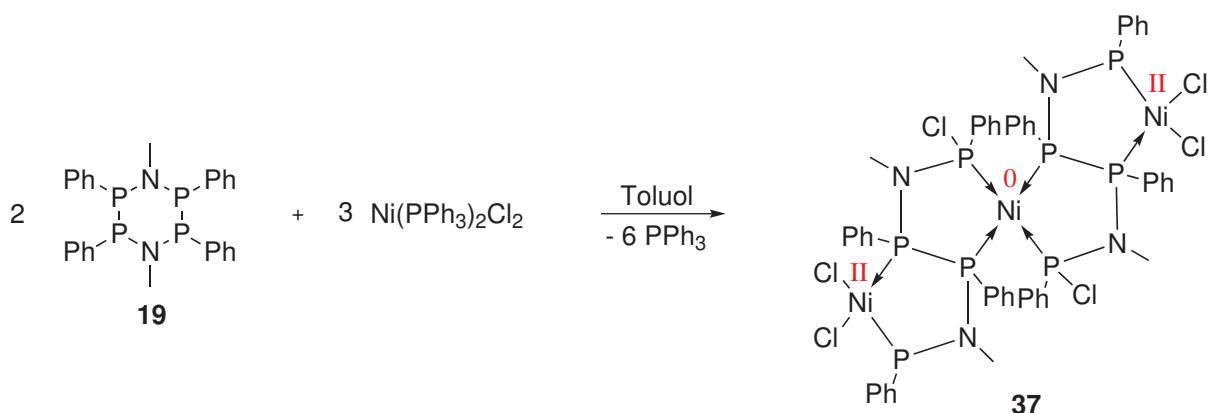


Abb. 3.46: **19** reagiert mit $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ zu einem gemischt-valenten, dreikernigen Nickelkomplex **37**.

röntgenkristallographische Vermessung eines roten Einkristalls kann Aufschluss geben. Verbindung **37** lässt sich auf diesem Wege als dreikerniger Nickelkomplex identifizieren, deren Metallzentren über zwei Liganden mit kettenförmigem [PNPPNP]-Rückgrat verbrückt sind (Abb. 3.46 und 3.47). Dabei bleibt allerdings eine Restelektronendichte an den äußeren Phosphorzentren P1, deren Ursache nicht eindeutig ist und per Röntgenstrukturanalyse nicht aufgeklärt werden kann.

Komplex **37** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe $C2/c$) mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Im Festkörper verfügt **37** über C_2 -Symmetrie und besteht aus vier nicht planaren fünfgliedrigen Ni[PNPP]-Metallacyclen. Die äußeren Ringe sind jeweils über eine gemeinsame P2-P4-Achse miteinander verbunden, wohingegen die inneren spirocyclisch über das zentrale Nickelatom verknüpft sind. Dieses ist verzerrt tetraedrisch von vier Phosphordonoren koordiniert ((P-Ni2-P) von 94.83(2) bis 115.33(3) $^\circ$). Vierfach koordinierte Ni^0 -Komplexe (d^{10}) besitzen für gewöhnlich Tetraedergeometrie, eine 18-Valenzelektronen-Konfiguration, diamagnetischen Charakter und sind oft durch π -Akzeptorliganden stabilisiert (z. B. CO, PR_3 , CN^-).^[205,206] Die (Ni2-P)-Bindungslängen sind mit 2.1043(6) und 2.1371(6) Å etwas kürzer als in anderen tetraedrischen Ni^0 -Komplexen^[207] und deutlich kürzer als die Summen ihrer Kovalenzradien ($\sum r_{cov} (\text{Ni-P}) = 2.21$ Å).^[108] Im Unterschied dazu sind die äußeren Ni1-Zentren quadratisch planar ($\sum (\angle \text{Ni1}) = 3360.76^\circ$, Winkel von 84.16(3) bis 97.35(3) $^\circ$) von zwei Chlorid- und zwei Phosphordonoren koordiniert. Es handelt sich um Ni^{II} -Zentren (d^8). Die Geometrie von $[\text{NiX}_2(\text{PR}-3)_2]$ -Komplexen (X = Halogen) kann in Abhängigkeit des Halogen-Substuenten

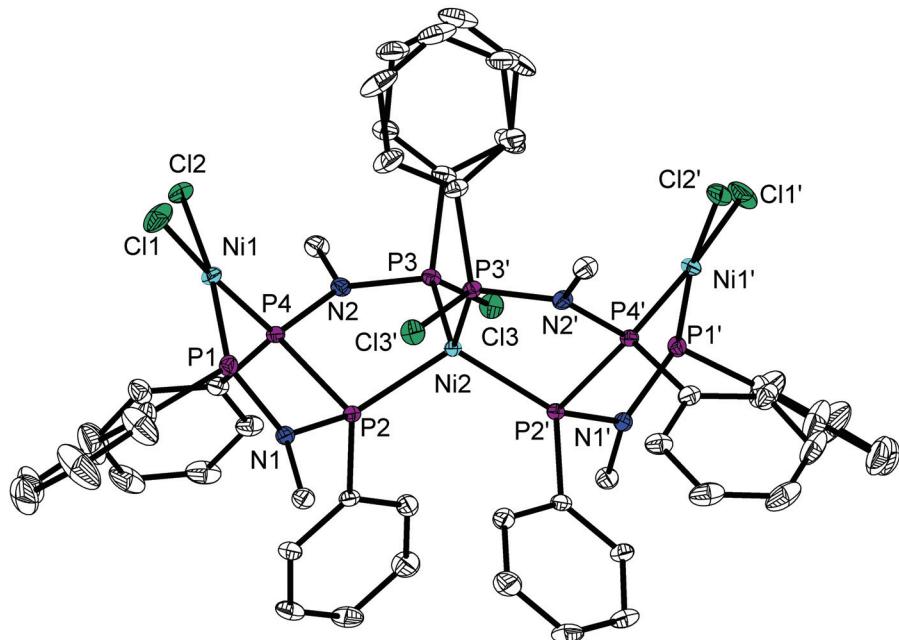


Abb. 3.47: Molekülstruktur von **37** im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt; thermische Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ni1-Cl1 2.2058(7), Ni1-Cl2 2.1847(7), Ni1-P1 2.1243(7), Ni1-P4 2.1262(6), Ni2-P2 2.1371(6), Ni2-P3 2.1043(6), N1-P1 1.6884(19), N1-P2 1.7238(19), N2-P4 1.6990(19), N2-P3 1.7104(19), P2-P4 2.2255(8). Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-Ni1-P4 90.94(2), P4-Ni1-Cl2 88.31(3), P1-Ni1-Cl1 84.16(3), Cl2-Ni1-Cl1 97.35(3), P2-Ni2-P2' 115.33(3), P3-Ni2-P3' 114.20(3), P3-Ni2-P2 94.83(2), P3-Ni2-P2' 119.79(2).

sowie den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Phosphanliganden entweder tetraedrisch (paramagnetisch) oder quadratisch planar (diamagnetisch) sein.^[208,209] Die (Ni1-P)-Bindungslängen betragen 2.1243(7) und 2.1262(6) Å, die unterschiedlich langen Ni1Cl-Abstände 2.2058(7) und 2.1847(7) Å (vgl. Ni-Cl in Ni(PR₂R')₂Cl₂ 2.201/2.197 Å^[210]).

Aufgrund der elektronischen Situation an den Metallzentren müsste es sich demnach um einen diamagnetischen Komplex handeln. Folglich muss die Ursache für den paramagnetischen Charakter von **37** woanders liegen.

Offensichtlich unterliegt das cyclische 1,4-Aza-2,3,5,6-tetraphosphorin erneut einer *in-situ*-Transformation in der Koordinationsphäre des Metalls zu einem ‘neuen’ kettenförmigen, verbrückenden Liganden in Komplex **37**. Die Wechselwirkung von **19** mit dem Nickel-Precursor provoziert vermutlich einen homolytischen PP-Bindungbruch, da die Fünffachkoordination des Nickelatoms zu einem instabilen Triplet-Zustand führen würde. Insgesamt sind zwei dieser Liganden zur Verbrückung dreier Nickelzentren beteiligt. Der geöffnete Ligand koordiniert unter Chloridübertragung an ein Nickelzentrum, das dabei formal durch die zwei Äq. des Liganden von +2 auf 0 reduziert wird. Unter der Prämisse einer intakten Elektronenbilanz verbleiben zwei Phosphanylradikal-Fragmente, die an die äußeren Ni^{II}-Zentren koordinieren.

Phosphanylradikale verfügen zusätzlich zum freien Elektronenpaar über ein ungepaartes Elektron am Phosphor, was sie potentiell zu sehr interessanten bifunktionalen Liganden macht. Es sind sehr wenig Übergangsmetallkomplexe mit koordinierten Phosphanylradikalen bekannt.^[211] Erwähnenswert sind die Arbeiten von Cowley *et al.*; sie stellten Eisen- und Cobaltkomplexe mit persistenten Dialkylphosphanylradikalen [(Me₃Si)₂CH]₂P· dar, deren ungepaartes Elektron vornehmlich am Metall lokalisiert ist.^[179,180,212] Des Weiteren gelangen Geoffroy *et al.* die photochemische Herstellung von Pentacarbonyl-Gruppe-6-Komplexen mit Diphenylphosphanylradikalen im Einkristall, bei denen das ungepaarte Elektron leicht über das Metall delokalisiert vorliegt.^[213] Streubel *et al.* berichteten über Pentacarbonyl-Wolframkomplexe mit RCIP· (R = CH(SiMe₃)₂, C₅Me₅) und die Gruppe um Ishida synthetisierte einen zweifach dialkylphosphanylkoordinierten Pd-Komplex, deren ungepaarte Elektronen sich hauptsächlich an den Phosphorzentren aufhalten.^[211]

Zusätzlich zur Möglichkeit des neutralen R₂P-Radikals, das an eine Übergangsmetalleinheit mit *n* d-Elektronen gebunden ist (B) gibt es zwei weitere Grenzfälle (Abb. 3.48): A) Der Ligand ist phosphidartig an das Übergangsmetall mit *n*-1 d-Elektronen gebunden. C) Das Übergangsmetall verfügt formal über *n*+1 d-Elektronen und ist von einer Phospheniumeinheit koordiniert.^[213]

Die röntgenkristallografisch gefundene Restelektronendichte am Phosphor spricht für das Vorliegen eines Nickelphosphanylkomplexes der Form B mit Radikalcharakter am Phosphor. Zur Klärung der elektronischen Struktur werden DFT-Rechnungen (auf BP86 Basis) durchgeführt. Die im Triplet-Zustand optimierte Struktur von **37** verfügt über C₂-Symmetrie; die optimierten Strukturparameter stimmen mit den experimentell bestimmten Werten der Einkristall-Röntgenstruktur-Analyse überein (Vergleich optimierter Strukturparameter mit experimentellen Daten in Tab. 5.46, S. 129 im Anhang). Eine Besetzungsanalyse ergibt die Delokalisierung des radikalischen Elektrons in Komplex **37**, die sich wie folgt zusammensetzt: 42 % befinden sich

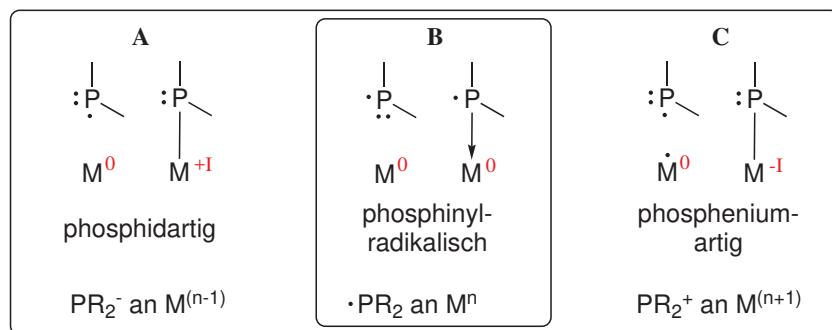


Abb. 3.48: Die elektronische Situation der Koordination des Phosphanylradikals an ein Übergangsmetall kann auf unterschiedliche Weisen betrachtet werden.^[213]

am äußeren Phosphorzentrum P1, was die röntgenkristallografisch beobachtete Restelektronendichte erklären würde. 25 % sind am Nickelatom Ni1 lokalisiert, 15 % am Stickstoff N1, 7 % an den beiden Chloratomen Cl1/Cl2 und die restlichen 6 % am Phenylring (P1-Ph). Ein Großteil der radikalischen Elektronendichte befindet sich somit am nickelkoordinierten Phosphoratom. Verbindung **37** kann demzufolge als dreikerniger, gemischtvalenter Nickelkomplex mit Biradikalcharakter bezeichnet werden.

3.4 Katalyseversuche

In der homogen katalysierten Selektivoligomerisierung haben sich *in-situ*-Katalysatorsysteme etabliert, was vor allem verfahrenstechnische Vorteile bietet. Anstelle eines fertigen Komplexes aus Chrom und PNP-Ligand, dessen Synthese, Aufarbeitung sowie Lagerung teuer und ineffizient wären, wird eine Lösung aus Ligand, Chromquelle, Cokatalysator und u. U. eines Modifiers direkt vor Überführung in den Reaktor hergestellt. Die Bildung des Präkatalysators und der aktiven Spezies erfolgt dann direkt im Autoklaven. Aufgrund der vielen Parameter handelt es sich bei diesen Katalysatoren um hoch komplexe Systeme. Abb. 3.49 veranschaulicht sowohl die Vielzahl möglicher Einflussgrößen auf das System als auch die breite Palette potentieller Produkte. Bereits die kleinste Veränderung einer Variablen kann drastische Auswirkungen auf Aktivität und Selektivität des Katalysatorsystems nach sich ziehen. Im Rahmen der vorliegen-

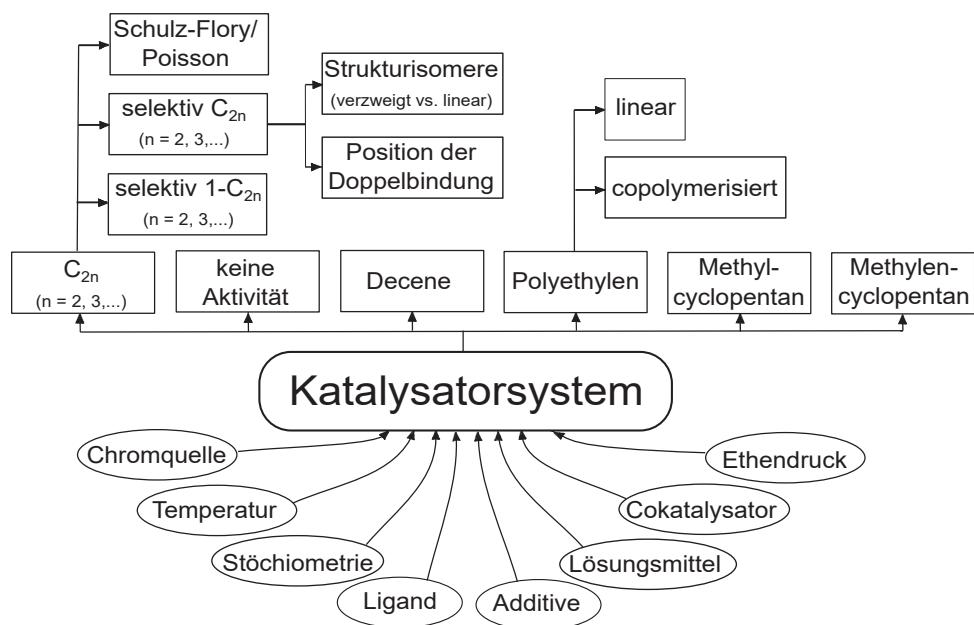


Abb. 3.49: Einflussgrößen auf das Katalysatorsystem und die mögliche Produktpalette. Schon die kleinste Änderung eines Parameters kann große Auswirkungen auf die Produktverteilung nach sich ziehen.

den Arbeit wird unter Standardbedingungen^[214] lediglich die Änderung eines Parameters, des Liganden, untersucht. Für die Herstellung der Katalysatorlösung werden die jeweiligen Mengen an Ligand und Cr(acac)₃ in ein Schlenkgefäß eingewogen und unter inertnen Bedingungen in trockenem Lösungsmittel gelöst. Alsdann erfolgt die Zugabe des Cokatalysators (entweder AlEt₃ oder MMAO-3A, 7 wt-% in *n*-Heptan) und der sofortige Transfer der 100 mL *in-situ*-Katalysatorlösung unter inertnen Bedingungen in den 300-mL-Autoklaven. Durch Anlegen von 30 bar Ethen, das durch einen Gaseintragsrührer in Lösung gebracht wird, startet die Reaktion. Der Ethenverbrauch lässt sich währenddessen über den Gewichtsverlust des Ethenvorratsgefäßes verfolgen, das auf einer Waage gelagert ist. Die Temperatur kann über einen äußeren Heizmantel und eine Kühlsschleife im Inneren des Reaktors kontrolliert und gegebenenfalls nachreguliert werden. Der Ethenverbrauch wird von einem computergestützten Messsystem aufgezeichnet. Wenn nicht anders erwähnt, erfolgt nach einem Maximalverbrauch von 80.00 g Ethen oder

einer Reaktionszeit von 60 Minuten der Abbruch der Reaktion durch Stoppen der Ethenzufuhr. Nach dem Abkühlen auf RT und Ablassen des Überdrucks wird die Reaktionslösung mit verdünnter HCl gequencht, die festen Bestandteile abfiltriert und ausgewogen und die flüssige Phase gaschromatografisch untersucht. Da sich diese Vorgehensweise sowie gewisse Reaktionsparameter (Ethendrücke, Reaktionstemperaturen, Lösungsmittel) bewährt haben, werden die folgenden Experimente unter den Standardbedingungen des PNPNH-Systems nach Rosenthal *et al.* durchgeführt.^[214] Abweichende Parameter sind in den Tabellen gekennzeichnet.

3.4.1 Chromkatalysierte Oligomerisierung mit *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amin-Liganden 1 - 5

Zunächst werden die in Abschnitt 3.1.1 auf S. 15 vorgestellten *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine auf ihre Eignung als Liganden in der chromkatalysierten Selektivoligomerisierung von Ethen untersucht. Zusätzlich wird der gemischt halogenierte Ligand **5*** in die Experimente einbezogen.⁴ Tab. 3.10 fasst die Ergebnisse für die Liganden **1** - **5** bzw. **5b** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (p_{Ethen} , T, LM) zusammen.

In Toluol verzeichnet das Katalysatorsystem mit Ligand **1** keinerlei Aktivität. Erst der Wechsel des Lösungsmittels zu Chlorbenzol ermöglicht eine katalytische Wirkung von **1**, die in einem Produktgemisch aus Hexen (26 % C6, davon 48 % 1-C6) und Okten (51 % C8, davon 98 % 1-C8) resultiert.

Anhand der Liganden **1** und **3** - **5** kann der Einfluss einer sukzessiven Steigerung des sterischen Anspruchs der *P*-Substituenten auf die Katalyse untersucht werden. Interessanterweise ergibt sich dabei eine Korrelation zwischen Struktur des Liganden und der resultierenden Produktverteilung. Während **1** nahezu keine Aktivität aufweist oder im besten Falle zu einer Mischung aus C6/C8 führt, ermöglicht die Einführung von *ortho*-Methylgruppen an den *P*-Arylsubstituenten eine Verdreifachung des Hexenanteils (Eintrag Nr. 2 (**1**) vs. 6 (**3**): in Chlorbenzol von 26 auf 89 % C6), eine Versechsfachung der Aktivität (von 19.2 auf 115.4 kg·g_{Cr}⁻¹·h⁻¹) und eine erhebliche Verbesserung der Reinheit der C6-Fraktion (von 48 auf 89 % 1-C6).

Die sukzessive Vergrößerung der *P*-Arylsubstituenten (**4**: Mesityl- und **5**: TiPP-) zieht eine kontinuierliche Verlagerung der Produktverteilung zugunsten von Hexen nach sich, welche ihr Maximum unter Verwendung des Liganden **5** (Tab. 3.10, Eintrag Nr. 11, 12 und 18) erreicht. Das TiPP-substituierte *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amin scheint Teil eines höchst aktiven Katalysatorsystems zu sein, das C6-Selektivitäten bis zu 95.4 % mit Reinheiten von über 99.9 % 1-C6-Anteil erreichen kann.

NOVA Chemicals beschrieb die Anwesenheit mindestens eines *P*-Chlorsubstituenten als essentielle Voraussetzung für ein aktives Cr/PNP-Trimerisierungssystem.^[24] Dem widersprechen allerdings die sehr ähnlichen Produktverteilungen der Experimente 11 bis 19 (Tab. 3.10). Unabhängig von der Verwendung des rein chlorierten Liganden **5** oder des gemischt halogenierten Liganden

⁴Die Synthese von **5** erfordert die Verwendung des bromierten Arylhalogenids. Die Umsetzung des Ar-MgBr mit PCl₃ und anschließend HMDS (siehe Anhang/Experimenteller Teil) führte zunächst nur zu Produktgemischen aus X(Ar)P-N(Me)-P(Ar)Y (X,Y = Cl/Cl, Br/Br, Cl/Br). Erst eine Halogenaustrauschreaktion mit ZnCl₂ ermöglicht die Isolierung des rein chlorierten Produkts **5**

Tab. 3.10: Ergebnisse der chromkatalysierten Oligomerisierung von Ethen unter Verwendung der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amin-Liganden **1 - 5**

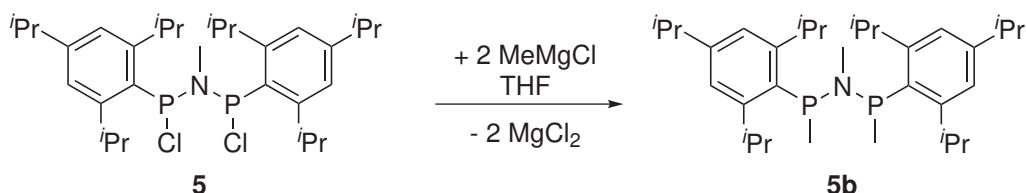
Nr. (Lig.)	LM	t [min]	Prod. [g]	Akt. [kg·g _{Cr} ⁻¹ ·h ⁻¹]	C4 ^a	C6 ^a (1-C6)	C8 ^a (1-C8)	C10+ ^a	PE
1) 1	Toluol	60	0	0.0	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.	–
2) 1	Chlorobenzol	60	20	19.2	4.4	26.4 (48.0)	50.6 (98.4)	18.6	1.20
3) 2	Toluol	60	0	0.0	k.D.	k.D.	k.D.	k.D.	–
4) 2	Chlorobenzol	60	45	43.3	2.8	30.6 (59.0)	57.9 (98.0)	8.7	0.7
5) 3	Toluol	60	25	24.0	1.6	86.9 (99.4)	2.5 (98.0)	9.0	0.45
6) 3	Chlorobenzol	40	80	115.4	0.8	89.4 (99.4)	3.1 (99+)	6.4	2.60
7) 4	Toluol	60	35	33.7	1.4	86.9 (99.4)	2.8 (99+)	8.9	0.40
8) 4	Chlorobenzol	30	80	153.9	0.9	89.6 (99.4)	3.1 (99+)	6.4	1.80
9) 4*	Chlorobenzol	60	70	67.3	1.0	86.5 (99.2)	7.1 (99.0)	5.4	2.00
10) 4*	Toluol	60	50	48.1	0.3	92.0 (99.1)	2.2 (99.0)	5.5	7.5
11) 5	Toluol	32	80	144.3	0.9	94.7 (99.9)	0.3 (99+)	4.1	0.45
12) 5	Chlorobenzol	30	80	153.9	0.8	93.5 (99.9)	0.2 (99+)	5.5	2.45
13) 5*	Toluol	60	77	74.1	0.7	94.1 (99.9)	0.3 (99+)	4.9	0.38
14) 5*	Dichlorobenzol	60	88	84.6	0.6	92.2 (99.9)	0.3 (99+)	6.9	2.20
15) 5* ^b	Toluol	90	60	38.5	1.0	94.6 (99.8)	0.5 (99+)	3.9	0.9
16) 5* ^c	Toluol	60	15	14.4	2.1	92.2 (99.8)	0.9 (99+)	4.8	10.0
17) 5* ^d	Toluol	90	40	25.7	1.1	93.4 (99.7)	0.3 (99+)	5.2	0.25
18) 5* ^e	Toluol	30	80	153.9	0.8	95.4 (99.8)	0.3 (99+)	3.5	0.57
19) 5b	Toluol	25	80	184.3	0.6	94.1 (99.9)	0.4 (99+)	4.9	1.20

30 bar Ethen, 50 °C, Cokatalysator 4.0 mL MMAO-3A (7 wt-% Al in *n*-Heptan), 96.0 mL LM,[Cr] 0.002 mmol/L, Lig./Cr(acac)₃ 1.5, Al/Cr 375. * Ligand als Cl/Br-Gemisch. a) In Masse-% innerhalb der flüssigen Phase (Anteil an 1-Hexen/1-Okten innerhalb der C6/C8-Fraktion), b) 30 °C, c) 75 °C, d) 15 bar Ethen, e) 40 bar Ethen.

5* ergeben sich C6-Fraktionen von 92 bis 95 % mit Anteilen von 1-C6 > 99.7 %. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Anwesenheit eines Chlorids für ein aktives und selektives Trimersierungssystem nicht zwingend notwendig ist. Vielmehr drängt sich die Vermutung auf, dass der Ligand aufgrund des großen Überschusses an Cokatalysator (in diesem Falle MMAO-3A) *in situ* zum methylierten Derivat reagiert.^[100] Demzufolge wären die *N,N*-Bis{methyl(aryl)phosphino}amine Teil der eigentlich katalytisch aktiven Spezies in der Selektivoligomerisierung von Ethen.

Um diese These zu prüfen, erfolgt in der Umsetzung von **5** mit einem Methyl-Grignard-Reagenz die gezielte Darstellung des *N,N*-Bis{methyl(TiPP)phosphino}methylamins **5b** (Abb. 3.50).

5b wurde vollständig charakterisiert und unter den Standardbedingungen in der Katalyse getestet. Erwartungsgemäß zeigt die Oligomerisierungsreaktion mit Ligand **5b** eine zu **5** und **5*** sehr ähnliche Produktverteilung (94 % C6 mit einer Reinheit von 99.9 % 1-C6).

**Abb. 3.50:** Methylierung von **5**.

Wie die Dichloride **1** - **5** liegt auch **5b** als Diastereomeren-Gemisch aus der *rac*- und *meso*-Form vor. Im Vergleich zur dichlorierten Verbindung **5** sind die ^{31}P -NMR-Signale um ca. 100 ppm ins Hochfeld verschoben (Abb. 3.51, **5**: 139.7/138.2 ppm, **5b**: 48.3/44.8 ppm). Die Zugabe eines Überschusses an MMAO (wie es als Cokatalysator in der Katalyse eingesetzt wird) zu **5** verursacht eine ähnlich starke Verschiebung ins Hochfeld (siehe Abb. 3.51), was für die *in-situ*-Methylierung des Liganden durch den Überschuss an Cokatalysator spricht. Aufgrund der inhomogenen Natur des MAO, insbesondere des MMAO-3A ('modifiziertes MAO' enthält verschiedene alkylierte Spezies), scheinen sich verschiedene alkylierte Spezies von **5** zu bilden. Im Vergleich zum ^{31}P -NMR-Spektrum des isolierten **5b** in deuteriertem LM, erscheinen die Signale von (**5** + MMAO-3A) leicht verbreitert und verschoben. Beides ist als Konsequenz der Koordination des Aluminiumzentrums an den Liganden zu deuten, was durch die Zugabe von MMAO zu isolierten **5b** nachvollzogen werden kann. Wie in Abb. 3.51 ersichtlich, bewirkt die Zugabe von MMAO-12 zu einer Lösung aus isoliertem **5b** in deuteriertem LM sowohl eine deutliche Signalverbreiterung als auch eine leichte Verschiebung der Signallagen.

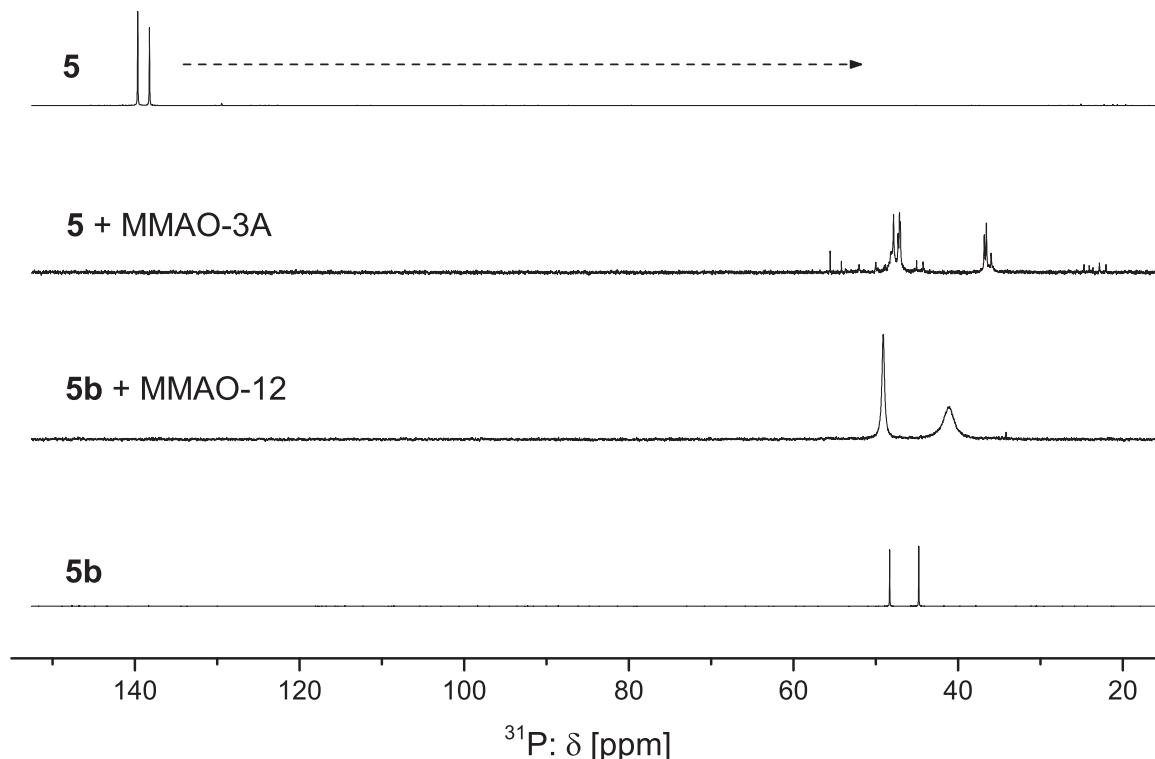


Abb. 3.51: Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von **5** und **5b** (mit und ohne Zugabe von MMAO).

Die Aktivitäten der Katalyseversuche unter Verwendung von **5** und **5*** (Tab. 3.10, Versuch Nr 11 bis 18) zeigen eine starke Varianz zwischen 14.4 bis 153.9 $\text{kg} \cdot \text{g}_{Cr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, die zu einem gewissen Teil die Konsequenz verschiedener Parameter - beispielsweise LM, Temperatur oder des jeweiligen Halogens innerhalb des katalytischen Systems - sein wird. In chlorierten LM sind generell etwas höhere Aktivitäten möglich, was bereits als 'Halogen-Effekt' untersucht worden ist. Durch die Anwesenheit ausgewählter Halogenverbindungen können sowohl die 1-C6-Selektivität als auch die katalytische Aktivität signifikant gesteigert werden. Chloride zeichnen sich durch einen

stärker ausgeprägten positiven Effekt auf die katalytische Aktivität aus als die entsprechenden Bromide oder Iodide,^[214–216] was eine plausible Erklärung für die etwas geringeren Aktivitäten des gemischt halogenierten Liganden **5*** bieten würde. Auch die *in-situ*-Methylierung der verschiedenen Halogenide (**5** und **5***) verläuft mit hoher Wahrscheinlichkeit mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten. Das wiederum hat Einfluss auf die Konzentration der katalytisch aktiven Katalysatorspezies und demzufolge auf die Aktivität der Katalysereaktion.

Des Weiteren ist die Vergrößerung des sterischen Anspruchs am Stickstoff des PNP-Rückgrats bereits als Ursache diskutiert worden, die α -Selektivität in der Oligomierisierung zu beeinflussen oder die 1-C6-Selektivität sogar zu steigern.^[217,218] Um den Einfluss sterisch gesteigerter *P*- (**3** - **5** und **5b**) mit anspruchsvollerer *N*-Substitution vergleichen zu können, wurde der *N*-cyclohexyl-substituierte Ligand **2** ebenfalls hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften getestet. In Toluol kann keinerlei Aktivität festgestellt werden; innerhalb der 60 Minuten Versuchslaufzeit wird kein Ethen verbraucht. Die Wiederholung des Experiments in Dichlorbenzol zeigt die Entstehung eines C6/C8-Gemisches (30.6 % C6, 57.9 % C8) bei geringer Aktivität (Tab. 3.10, Eintrag Nr 3 und 4). Die Werte sind denen des C6/C8-Verhältnisses und der Aktivität aus Experiment 2 (Ligand **1**) sehr ähnlich. Eine Vergrößerung des Substituenten am Stickstoff hat demzufolge keinen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung und Aktivität der Oligomerisierungsreaktion.

Aufgrund des Vermögens von PNP-Liganden, zwei Metallzentren verbrücken zu können, postulierten sowohl Rosenthal *et al.*^[47] als auch Gambarotta *et al.*^[219] einen zweikernigen Mechanismus für die Bildung von 1-Okten. PNP-Liganden mit großem Raumbedarf erschweren erstens die Bildung solcher Bimetallkomplexe und zweitens die Koordination eines vierten Ethenmoleküls. McGuinness veröffentlichte die Gegenüberstellung einer Mono- und Bisethen-Route. Auch diese sieht in den sperrigen PNP-Liganden den Grund für die Hinderung der Koordination weiterer Ethenmoleküle.^[23,220] Die in dieser Arbeit beobachtete Tendenz, mit sperriger werdenden Liganden einen größeren Hexenanteil in der Oligomerisierungsreaktion zu generieren, stellt keinen Widerspruch zu diesen Thesen dar (vgl. Abschnitt 1.1.3, S. 7).

Hinsichtlich der Natur der PNP-Liganden beschreiben frühere Arbeiten eine Notwendigkeit hemilabiler Donorliganden (OMe) in *ortho*-Position der *P*-Arylsubstituenten,^[19,22] der Anwesenheit von zwei raumfüllenden *ortho*-substituierter Arylsubstituenten pro Phosphorzentrum^[21] oder der Gegenwart mindestens eines chlorsubstituierten Phosphoratoms^[24] für eine selektive Ethentrimerisierung. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass ein sterisch anspruchsvoller Rest pro Phosphorzentrum genügt, um exzellente 1-C6-Selektivitäten zu erzielen. Nicht einmal ein *P*-gebundenes Chloratom ist für eine erfolgreiche Trimerisierung zwingend notwendig, was anhand der Katalyseversuche mit dem gemischt halogenierten Liganden **5*** und dem methylierten Liganden **5b** bewiesen werden kann. Darüber hinaus stützen die sehr ähnlichen Produktverteilungen und Aktivitäten von **5**, **5*** und **5b** die Annahme einer *in-situ*-Methylierung der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine. Dementsprechend sind die *N,N*-Bis{methyl(aryl)phosphino}-amine Teil der katalytisch aktiven Spezies.

3.4.2 Chromkatalysierte Oligomerisierung mit Diphosph(III)azan-Liganden mit NPNP-Rückgrat **6 - 16**

Eine leichte Modifikation des PNP-Ligandengerüsts ist durch die Substitution der Chloride gegen RR'N-Gruppen möglich. Strukturell weisen die aminofunktionalisierten Bis(phosphino)amine **6 - 16** keine gravierenden Unterschiede zu den *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen auf. Die PN-Bindungslängen und -winkel liegen in derselben Größenordnung wie bei **1 - 5b**. **6 - 16** fallen zwar auch als Stereoisomerengemisch aus *rac*- und *meso*-Form an, allerdings ist bei RT in Lösung kein dynamisches Gleichgewicht zu beobachten. Die Koordination an Chromzentren erfolgt, unter Ausbildung eines viergliedrigen Metallzyklus, erwartungsgemäß über die beiden Phosphoratome (siehe Rosenthal *et al.*: Cr(CO)₄**(6)** in Oktaedergeometrie).^[109] In der Untersuchung hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Ligand in der chromkatalysierten Oligomerisierung von Ethenen zeichnen sich **6 - 16** durch gute Aktivitäten und eine gewisse C6-/C8-Selektivität aus.^[109]

In Tab. 3.11 sind die Ergebnisse der Oligomerisierungsreaktion unter Verwendung des (Me)(Et)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Et)(Me)-Liganden **6** und Variation verschiedener Reaktionsparameter (p_{Ethen} , T, LM) dargestellt. Bei niedrigeren Temperaturen und hohen Ethendrücken kann die Gesamtausbeute an C8 bis zu 75 % gesteigert werden. Damit einher geht die Verringerung des C6-Anteils. Die C8-Reinheit bleibt dabei unverändert hoch bei 99+ % 1-C8 innerhalb der Oktenfraktion. Dahingegen korreliert die Reinheit der C6-Fraktion mit abnehmender Temperatur; sie bewegt sich lediglich noch zwischen 90 bis 81 %. Zu den bedeutendsten Nebenprodukten innerhalb der Hexenfraktion gehören Methyleneencyclopentan und Methylenyclopentan (vgl. Abschnitt 1.1.3).

Insgesamt belaufen sich die Ausbeuten an 1-C6 und 1-C8 auf gute 73 bis 83 %. Zu den Ne-

Tab. 3.11: Ergebnisse der chromkatalysierten Oligomerisierung von Ethen unter Verwendung des Liganden (Me)(Et)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Et)(Me) **6** und Variation der Reaktionsparameter

Nr. (Lig.)	LM	t [min]	Prod. [g]	Akt. [kg·g _{Cr} ⁻¹ ·h ⁻¹]	C4 ^a	C6 ^a (1-C6)	C8 ^a (1-C8)	C10+ ^a	PE
1) 6	Toluol	35	80	131.9	1.12	22.14 (89.0)	64.14 (99.3)	12.60	0.30
2) 6	Chlorobenzol	18	80	256.4	0.93	28.30 (93.8)	51.60 (99.2)	19.17	0.28
3) 6	Toluol	45	80	102.6	1.21	12.44 (81.5)	71.55 (99.3)	14.80	0.75
4) 6	Cyclohexan	50	80	92.3	1.33	10.50 (74.8)	73.50 (99.3)	14.67	0.75
5) 6^b	Cyclohexan	40	80	115.4	1.45	10.64 (70.8)	74.50 (99.2)	13.41	2.20
6) 6	1,2-Dichlorobenzol	40	80	115.4	1.20	15.86 (83.0)	66.68 (99.2)	16.26	0.85
7) 6	Toluol ^c	60	50	48.1	1.10	42.31 (95.3)	33.36 (99.2)	23.23	0.51
8) 6	Toluol	25	80	184.6	0.96	29.75 (90.3)	57.86 (99.5)	11.43	0.25
9) 6^d	Toluol	50	80	92.3	1.04	29.28 (90.9)	55.10 (99.6)	14.58	0.3
10) 6^e	Toluol	50	80	92.3	1.27	13.07 (73.9)	71.58 (99.0)	14.08	0.65
11) 6^f	Toluol	57	80	81.0	1.20	12.90 (78.2)	72.26 (99.3)	13.64	0.85
12) 6	Methyl-Cyclohexan	35	80	131.9	1.10	11.26 (80.0)	73.40 (99.4)	14.24	0.70

Lig./Cr(acac)₃ 1.5; MMAO/Cr 300; 80.0 mL LM, 30 bar Ethen. a) In Masse-% innerhalb der flüssigen Phase (Anteil an 1-Hexen/1-Okten innerhalb der C6/C8-Fraktion), b) 40 bar Ethen, c) 10 bar Ethen, d) CrCl₃(thf)₃, e) 200 Äq. MMAO, f) 900 Äq. MMAO.

benprodukten der Oligomerisierung zählen hauptsächlich höhere Olefine (C10, C12, C14). Im Vergleich zu den *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen kann in der Produktverteilung eine Änderung zugunsten der Oktenfraktion festgestellt werden. Allerdings sind die Selektivitäten hinsichtlich eines Olefins deutlich geringer. Demzufolge wäre eine Auftrennung und Reinigung des Produktgemischs notwendig.

Des Weiteren wird der Einfluss der Variation innerhalb der Ligandenklasse untersucht. Dazu wurden verschiedene Derivate hergestellt (Variation der *N*-Substituenten - sowohl der äußeren als auch des mittleren Stickstoffs) und deren Einfluss auf die Produktverteilung der Katalysereaktion eruiert. Tab. 3.12 fasst die Ergebnisse der umfangreichen Liganden-Bandbreite zusammen. Den deutlichsten Einfluss der unterschiedlichen *N*-Substitution auf die Katalyse zeigt der direkte Vergleich von Ligand **11** (Eintrag Nr. 22/23) und **12** (Eintrag Nr. 24/25). Während der *N(H)(o-OMeC₆H₄)*-substituierte Ligand **11** hauptsächlich trimerisiert (83 - 84 % C6), ist die Hexen-Selektivität mit Ligand **12** praktisch nicht mehr gegeben und der Anteil der C6-Fraktion verschwindend gering (0.1 - 0.2 % C6). Anstelle der gewünschten Oligomere wird unter Verwendung des *N(Me)(o-OMeC₆H₄)*-substituierten Liganden **12** lediglich die Bildung einer beträchtlichen Menge Polyethylens beobachtet (ca. 20 g PE). Auch die Gegenüberstellung von Ligand **13** (Eintrag Nr. 26) und **14** (Eintrag Nr. 27/28) verdeutlicht einen extreme Abhängigkeit von der Struktur des Liganden auf die Wirkung bzw. Produktverteilung in der Katalysereaktion. Der einzige strukturelle Unterschied liegt in der Position der Chloratome im Arylring. Während Ligand **13** (Cl in *para*-Position des *N*-Arylsubstituenten) eine Selektivität gegenüber Okten (51 %

Tab. 3.12: Ergebnisse der chromkatalysierten Oligomerisierung von Ethen unter Verwendung der $(R^3)(R^2)N\text{-P(Ph)}\text{-N}(R^1)\text{-P(Ph)}\text{-N}(R^2)(R^3)$ -Liganden **7 - 16**

Nr. (Lig.)	LM	t [min]	Prod. [g]	Akt. $[\text{kg}\cdot\text{g}_{Cr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}]$	C4 ^a	C6 ^a (1-C6)	C8 ^a (1-C8)	C10+ ^a	PE
13) 7	Toluol	30	80	153.8	1.3	57.6 (87.1)	33.8 (98.2)	7.3	0.28
14) 7	Chlorobenzol	50	80	92.3	1.07	59.11 (87.15)	30.76 (99.3)	9.05	1.50
15) 8	Toluol	46	80	100.3	0.77	41.69 (96.8)	43.88 (99.6)	13.66	0.48
16) 8	Chlorobenzol	55	80	83.9	0.73	47.92 (95.4)	40.00 (99.5)	11.35	-
17) 9	Toluol	36	80	128.2	1.10	55.29 (87.5)	33.55 (99.1)	10.06	0.4
18) 9	Chlorobenzol	29	80	159.2	0.70	58.80 (89.3)	29.70 (99.0)	10.80	0.6
19) 9^b	Toluol	60	50	48.1	0.85	43.17 (97.9)	43.45 (99.6)	12.53	0.18
20) 10	Toluol	60	80	76.9	0.59	67.99 (98.5)	24.99 (99.4)	6.43	6.2
21) 10	Chlorobenzol	30	80	153.8	0.60	67.22 (98.5)	20.72 (99.5)	11.46	2.45
22) 11	Toluol	60	30	28.8	1.50	83.20 (98.9)	11.43 (98.6)	3.87	2.1
23) 11	Chlorobenzol	60	40	38.5	1.20	84.00 (99.0)	8.53 (99.5)	6.27	2.9
24) 12^c	Toluol	10	20	115.4	<0.1	0.1	0.1	<0.1	19.9
25) 12^c	Chlorobenzol	18	20	64.1	<0.1	0.2	0.2	<0.1	19.8
26) 13	Toluol	52	80	88.8	1.10	39.36 (84.5)	51.10 (98.9)	8.44	0.4
27) 14	Toluol	28	80	164.8	0.77	82.96 (97.8)	9.31 (99.4)	6.96	0.7
28) 14	Toluol	30	80	153.8	0.54	84.18 (98.8)	5.26 (99.5)	10.02	12.0
29) 15	Toluol	60	62	59.6	1.0	45.67 (97.8)	40.66 (99.3)	12.67	4.0
30) 15	Chlorobenzol	30	80	153.8	0.86	47.09 (97.7)	34.32 (99.3)	17.70	1.55
31) 16	Toluol	60	0.5	0.5	<0.1	0.2	0.1	<0.1	0.3
32) 16	Chlorobenzol	60	50	48.1	1.47	64.37 (97.8)	24.74 (99.3)	9.42	2.1

Lig./Cr(acac)₃ 1.5; MMAO/Cr 300; 80.0 mL LM, 30 bar Ethen. a) In Masse-% innerhalb der flüssigen Phase (Anteil an 1-Hexen/1-Okten innerhalb der C6/C8-Fraktion), b) CrCl₃(thf)₃, c) 60 - 100 °C.

C8) aufweist, erzeugt die entsprechende *ortho*-Substitution in Ligand **14** (Cl in *ortho*-Position des *N*-Arylsubstituenten) ein selektives Trimerisierungssystem (83 bis 84 % C6).

Der *ortho*-OMe-phenyl-substituierte Ligand **12** unterscheidet sich maßgeblich von den *N*-alkyl-substituierten Analoga **6**, **7**, **8** und **9**. Dass *N*-*ortho*-OMe-phenyl-Substitution von ($R^1(R^2)P-N(R^3)-P(R^4)(R^5)$)-Liganden die Katalyse und Produktverteilung maßgeblich beeinflussen, ist bereits von Bercaw *et al.* beschrieben worden.^[221] Allgemein weisen Liganden mit NH-Funktion (**10**, **11**, **16**) zwar geringere Aktivitäten, etwas mehr PE-Bildung aber ausgeprägtere C6-Selektivität auf. Der Anteil an 1-Hexen innerhalb der C6-Fraktion ist in der Regel etwas höher.

Wird anstelle des MMAO-3A ein alternativer Cokatalysator AlEt₃/Modifier (Standardbedingungen für das Trimerisierungssystems von Linde/Sabic mit PNPNH-Ligand siehe Rosenthal *et al.*)^[214] verwendet, liegt keinerlei Aktivität vor. Eine allgemeingültige Korrelation zwischen strukturellen Parametern und katalytischer Wirkung (Selektivität und Aktivität) kann nicht festgestellt werden. Es scheint, als hätten die elektronischen Effekte und die Arylringsubstitution der äußeren Stickstoffatome einen größeren Einfluss auf die Aktivität/Selektivität der Katalyse als die Substituenten des mittleren N-Atoms. In beeindruckender Weise zieht die Substitution der Chlorid- gegen Amidgruppen am Phosphor einen drastischen Verlust der 1-C6-Selektivität nach sich.

3.4.3 Chromkatalysierte Oligomerisierung mit cyclischen [PN]-Liganden

Die Untersuchung cyclischer Liganden in der Selektivoligomerisierung von Ethen ist bisher nicht erfolgt. Bereits hinsichtlich ihrer stereochemischen Eigenschaften und ihres Koordinationsverhaltens offenbaren sich deutliche Unterschiede zu den acyclischen Verbindungen. Im Gegensatz zu den *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen existieren für die Ringverbindungen aufgrund eingeschränkter Inversion am Phosphor nur bedingt Gleichgewichte zwischen verschiedenen Stereoisomeren. Außerdem veranschaulichen die in Abschnitt 3.2.2 (beginnend auf S. 30) beschriebenen Koordinationsexperimente des [P₄N₂]-Sechsringes zwar die exzellenten Donoreigenschaften von **19**. Allerdings koordiniert Ligand **19**, anders als sein acyclisches Analogon **1**, unter Ausbildung fünfgliedriger Metallacyclen an Metallcarbonyle. Es ist unklar, inwieweit sich diese Unterschiede auf das Verhalten in der Katalyse auswirken.

Da Erfahrungswerte fehlen, sind die ersten Experimente eher explorativer Art und erfolgen auf Grundlage der etablierten Parameter des PNPNH-Systems von Rosenthal *et al.*^[214] in einem *in-situ*-System mit der Chromquelle Cr(acac)₃, dem Cokatalysator MMAO bei 50 ° und 30 bar Ethen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.13 zusammengefasst.

In Experiment Nr. 1 wird der Ligand **19** in leichtem Unterschuss eingesetzt und bei 30 bar mit MMAO als Cokatalysator kombiniert. Es zeigt sich, dass dieses Katalysatorsystem eine hohe Aktivität besitzt. Der Versuch unterliegt extremen Temperaturschwankungen, die durch das integrierte Kühlungssystem nicht kompensiert werden können. Trotz zusätzlicher externer Kühlung schwankt die Temperatur zwischen 43 und 59 °C. Nach 78 Minuten wird der Versuch abgebrochen, die Ethenzufuhr geschlossen und der Überdruck abgelassen. Das Öffnen des Autoklaven offenbart eine immense Bildung von Polyethylen (PE). Eine flüssige Phase, die für die gaschromatographische Analyse unzugänglich ist.

Tab. 3.13: Ergebnisse der chromkatalysierten Oligomerisierung von Ethen unter Verwendung der cyclischen Liganden **19** und **22**

Nr. (Lig.)	n _{Ligand} [mmol]	n _[Cr] [mmol]	Cokat.	p _{Ethen} [bar]	Temp. [°C]	t [min]	Verbrauch [g]	Produkt [g]	Akt. [kg·g _{Cr} ⁻¹ ·h ⁻¹]
1) 19	< 0.02	0.02	MMAO-3A	30	43 - 59	78	13.3	PE (13.3 g)	9.8
2) 19	0.02	0.02	MMAO-3A	30	> 50	20	15.0	PE (15.0 g)	43.3
3) 19	0.02	0.02	MMAO-3A	5	50	62	10.4	PE (10.4 g)	9.7
4) 19	0.02	0.04	MMAO-3A	5	50	66	14.9	PE (14.9 g)	13.0
5) 19	0.02	0.02	AlEt ₃	30	50	60	-	-	-
6) 19*	0.02	0.02	MMAO-3A	5	50	60	4.5	PE (4.5 g)	4.3
7) 22	0.02	0.02	MMAO-3A	30	50	60	4.5	PE (4.5 g)	4.3
8) 22	0.02	0.02	AlEt ₃	30	50	60	-	-	-

[Cr] = Cr(acac)₃ MMAO: 5 mL (7 wt-% in n-Heptan; Gesamtvolumen LM: 100.0 mL, LM = Toluol.

*) 20 mL n-Hexen, 75 mL Toluol, 5 mL MMAO

matografische Untersuchung ausreichend wäre, kann nicht isoliert werden. Das Experiment wird mit einer exakten 1:1-Stöchiometrie für Chrom/Ligand wiederholt (Versuch Nr. 2). Wiederum unterliegt der Versuch immensen Temperaturschwankungen (höher 50 °C) und nach 20 Minuten erfolgt der Abbruch der Reaktion. Es wird lediglich eine große Menge an PE (15 g) isoliert. Erst die Verringerung des Ethendrucks auf 5 bar (Versuch Nr. 3) erlaubt eine konstante Versuchstemperatur. Ethenverbrauch und Menge an isoliertem PE stimmen nahezu exakt überein, die GC-Analyse der flüssigen Phase zeigt keine höheren Olefine. In Versuch 4 wird die Stöchiometrie von Chrom/Ligand auf zwei zu eins erhöht (n_[Cr] = 0.04 mmol/n_{Ligand} = 0.02 mmol). Sollte es sich - wie die Koordinationsversuche von **19** vermuten lassen - bei der aktiven Katalysatorspezies um einen zweikernigen Chromkomplex handeln, könnte sich durch die doppelte Menge an Chrom auch die doppelte Menge des aktiven Chromkomplexes bilden. In der Konsequenz sollte sich die Aktivität verdoppeln. Im direkten Vergleich von Versuch Nr. 3 und 4 ist tatsächlich eine Steigerung der Aktivität zu beobachten. Dies ist zwar ein Indiz für eine bimetallische Katalysatorspezies und ein Hinweis auf eine Korrelation zwischen Stöchiometrie Chrom/Ligand und Aktivität, allerdings bedarf diese These weiterer Untersuchungen.

Die Substitution des Cokatalysators MMAOs gegen AlEt₃ (Nr. 5) zieht den Verlust jeglicher Aktivität nach sich. Auch die GC-Analyse der flüssigen Phase enthält keine höheren Olefine.

Ligand **19** scheint in Kombination mit Cr(acac)₃ und MMAO ein aktives Katalysatorsystem zu bilden, das hinsichtlich der Polymerisation von Ethen erstaunliche Selektivität aufweist. In Anbetracht der möglichen Produktpalette und der Tatsache, dass eine unselektive Oligomerisierung in der Regel eine Schulz-Flory-Produktverteilung nach sich zieht, ist die selektive PE-Bildung beachtenswert. Dass **19**, im Gegensatz zu den acyclischen Bis(phosphino)aminen, problemlos binukleare Metallkomplexe mit fünfgliedrigen Cr[PPNP]-Ringfragmenten ausbilden kann, hat womöglich deutliche Auswirkungen auf den Mechanismus der Ethenverknüpfung. Anstelle der Ausbildung der intermediären Metallacyclen spricht das polymere Produkt eher für einen Kettenwachstums-Mechanismus.

Im Vergleich zu PE-Nebenprodukten aus anderen Oligomerisationsversuchen mit acyclischen PNP-Liganden, fällt das getrocknete PE durch seine feinpulvrig Beschaffenheit auf und wird daraufhin auf Besonderheiten untersucht. Die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung (Brom-

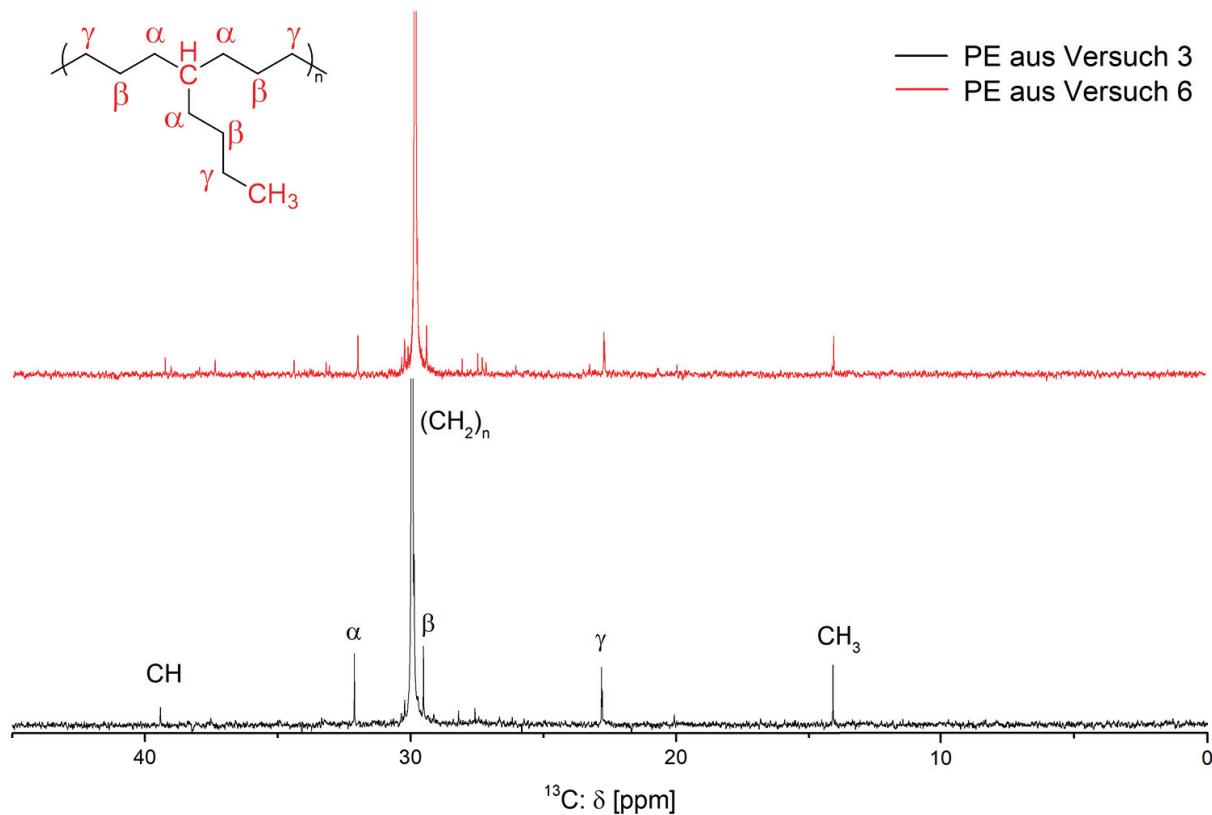


Abb. 3.52: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren des entstandenen PE in der Katalysereaktion mit Ligand **19**. Schwarz: PE aus Versuch 3; die zusätzlichen ^{13}C -Signale resultieren aus Polymerkettenverzweigungen und deuten auf eine Copolymerisation mit höheren Olefinen hin. Rot: PE aus Versuch 6; die Erhöhung der Hexenkonzentration führt nicht zur Intensivierung der Verzweigung. Anstelle dessen wird eine Verringerung der Aktivität und Produktselektivität beobachtet. (Messung in Brombenzol-d₅ bei 120 °C, 20000 Scans.)

benzol-d₅, 120 °C, 20000 Scans) zeigt neben dem Hauptsignal für die (-CH₂)_n-Spezies und den endständigen CH₃-Gruppen weitere Signale, die auf eine Verzweigung des Polymers hinweisen (Abb. 3.52, schwarzes Spektrum). Lineares PE, dessen Polymerkette kurze Seitenketten aufweisen, entstehen durch die Copolymerisation von Ethen mit bereits geknüpften höheren Olefinen. Eben diese Beobachtung bildete in den späten 1960er Jahren die Grundlage für die Entdeckung der Selektivoligomerisierung durch Manyik *et al.*^[14] Die von uns beobachtete Polymerstruktur aus den Katalyseversuchen 1 bis 4 (Tab. 3.13) lässt demzufolge vermuten, dass das Katalysatorschutzsystem mit Ligand **19** Ethen zu oligomerisieren und gleichzeitig zu copolymerisieren vermag. Da sich NMR-spektroskopisch jedoch lediglich die der Verzweigung folgenden drei C-Spezies unterscheiden, lässt sich anhand der ^{13}C -NMR-Spektren die Länge der Seitenketten nicht ermitteln.^[222] Der Schmelzpunkt der PE-Probe liegt bei ca. 123 °C; die pulverdiffraktometrische Analyse ergibt einen relativen Kristallinitätsanteil von 70 - 80 %.⁵

Ein Folgeexperiment soll klären, wie gut das Katalysatorschutzsystem aus [Cr]/**19**/MMAO Ethen und C₆-Bausteine copolymerisiert. Der Reaktionslösung werden vor der Überführung in den Autoklaven 20 mL Hexen hinzugefügt (Versuch Nr. 6). Im Vergleich zu Nr. 3 ist die Aktivität geringer.

⁵experimentelle Daten siehe Anhang

Das isolierte PE wird ebenfalls NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren (PE aus Versuch Nr. 3 vs. 6) sind in Abb. 3.52 vergleichend dargestellt: Es handelt sich in beiden Fällen um ein verzweigtes Polymer; die unterschiedlichen Kohlenstoffspezies an den Kettenverzweigungen sind deutlich erkennbar.

Die Erhöhung der Hexenkonzentration scheint die Aktivität des Systems allerdings eher zu hemmen, als durch Copolymerisation die Verzweigung des Polymers zu intensivieren. Begleitet wird dies von einer Verringerung der Produktselektivität, wie die Zunahme an Signalen im roten ^{13}C -NMR-Spektrum verdeutlicht. Unklar ist, ob eine Aktivierung des Hexens durch das gewählte Katalysatorsystem überhaupt möglich ist oder dessen Anwesenheit die Qualität des Katalysators lediglich hemmt. Daher werden einer Lösung aus **19** ($0.02 \cdot 10^{-3}$ mol) und $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ($0.02 \cdot 10^{-3}$ mol) in Toluol (25.0 mL) 10.0 mL Hexen hinzugefügt. Nach einer Stunde Erhitzen bei 50 °C wird die Lösung gaschromatografisch auf höhere Oligomere untersucht. Allerdings können weder Oligomere noch Polymere des Hexens nachgewiesen werden.

Es lässt sich folgendes zusammenfassen: Die Kombination aus Ligand **19**/ MMAO/ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ katalysiert die Polymerisierung von Ethen mit hoher Selektivität. Zusätzlich deuten die NMR-spektroskopischen Untersuchungen des entstandenen PE auf eine gewisse Tendenz zur Copolymerisation mit Olefinen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ mit $n \geq 6$) hin, die *in situ* gebildet werden. Allerdings scheinen höhere Olefine in hoher Konzentration die katalytische Aktivität hinsichtlich der Polymerisation und Copolymerisation zu hemmen. Reines Hexen kann durch dieses System nicht aktiviert werden.

Der fünfgliedrige Ligand **22** wird unter analogen Bedingungen, allerdings bei einem Ethendruck von 30 bar, getestet. Aufgrund der sich stark unterscheidenden Reaktionsparameter (p_{Ethen} , Temperaturkonstanz) bietet sich der direkte Vergleich der errechneten Aktivitäten in diesem Fall nicht an. Da in 60 Minuten bei 30 bar allerdings lediglich 4.5 g PE entstehen und sich in der GC-Analyse keine Hinweise auf höhere Olefine finden lassen, ist Ligand **22** als wenig aktiv und nicht oligomerisations-selektiv einzuführen. Wird AlEt_3 als Cokatalysator gewählt, besteht keinerlei Aktivität.

Überraschenderweise erweisen sich die 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidine in ersten Katalyseversuchen weder in Kombination mit MMAO noch mit AlEt_3 als katalytisch aktive Liganden. Im Vergleich zu ihren acyclischen Analoga **6 - 16**, die hohe Aktivitäten und C6/C8-Selektivitäten aufweisen, scheint die Einbettung des NPNNP-Motivs in eine rigide Ringstruktur den Verlust jeglicher Aktivität nach sich zu ziehen.

Kleinste Variationen des PNP-Motivs zeigen bemerkenswerte Auswirkungen auf die Produktverteilung der Oligomerisierungsreaktion. Wie in Abb. 3.53 dargestellt, kann die Selektivität des Katalysatorsystems allein durch die leichte Variation eines Parameters, in diesem Falle einer Modifikation des PNP-Liganden, vollständig zugunsten eines anderen Produkts verschoben werden.

Mit der Darstellung der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine gelang nicht nur die Entwicklung eines hoch selektiven Trimerisierungssystems, es konnte auch erfolgreich eine Struktur-Wirkungs-Beziehung zwischen Ligand und Produktverteilung herausgestellt werden. Dabei korreliert der sterische Anspruch der *P*-Substituenten mit dem Anteil und der Reinheit der C6-Fraktion. Zu-

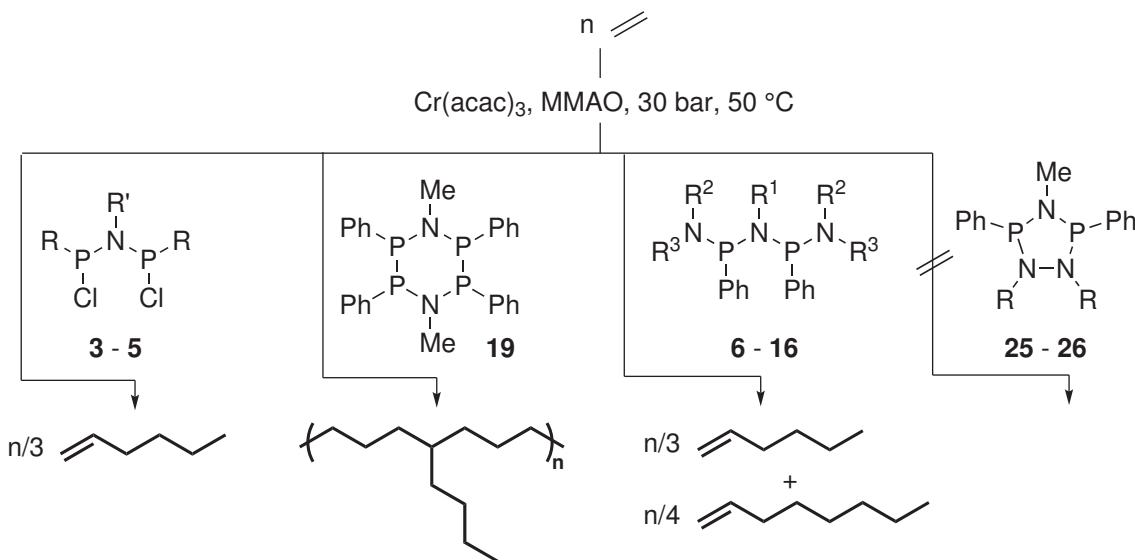


Abb. 3.53: Geringe strukturelle Variationen der PNP-Liganden ziehen drastische Veränderungen hinsichtlich Aktivität und Selektivität nach sich. Während die acyclischen Liganden **3 - 5** hervorragende C6-Selektivitäten aufweisen, bedingt die Einbettung des PNP-Motivs in eine Ringstruktur **19** die hoch selektive Bildung von PE. Die C6/C8-Selektivität der acyclischen NPNPN-Liganden **6 - 16** geht durch die Fixierung in den cyclischen 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidinen vollkommen verloren.

dem zeigt sich, dass die Anwesenheit eines Chlorids am Phosphor des Liganden für die Aktivität und Selektivität nicht zwingend notwendig ist. Während sich die acyclischen N,N -Bis{chloro(aryl)phosphino}amine hervorragend als Liganden für die Trimerisierung von Ethen eignen, bedingt die Einbettung des PNP-Motivs in eine sechsgliedrige Ringstruktur die selektive Bildung von Polyethylen. Im Gegensatz zu den Bis(phosphino)amin-Liganden ist der cyclische Ligand **19** prädestiniert, mehrere Metallzentren unter Ausbildung fünfgliedriger $M[\text{PNPP}]$ -Metallacyclen zu verbrücken. Cyclischer und acyclischer PNP-Ligand unterscheiden sich jedoch nicht nur hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens, sondern auch ihrer stereochemischen Eigenschaften. Die Inversionsbarriere am Phosphor ist in der Ringstruktur deutlich eingeschränkt, was zur Folge hat, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen *trans*- und *all-trans*-Form von **19** wesentlich langsamer vorstatten geht, als bei den acyclischen Bis(phosphino)aminen **1 - 5** zwischen *rac*- und *meso*-Form. Welche Rolle diese Unterschiede der Liganden im Einzelnen bei der Ausbildung der katalytisch aktiven Spezies in der Oligomerisierungs- bzw. Polymerisationsreaktion spielen, ist bisher unklar. Die unterschiedlichen Produkte (Oligomer vs. Polymer) lassen jedoch sogar einen Einfluss auf den Katalysemechanismus vermuten.

Die Substitution der *P*-Chloride (**3 - 5**) gegen *P*-Amidogruppen (-NRR' für **6 - 16**) zieht eine deutliche Verringerung der C6-Selektivität nach sich. Trotzdem erweisen sich die N,N -Bis{amido(phenyl)phosphino}amine als äußerst aktive Liganden in der Oligomerisierung von Ethen. Sie erzielen vornehmlich C6/C8-Produktgemische, deren Verhältnis sich durch Variation verschiedener Parameter (Lösungsmittel, Temperatur, Chromquelle) in einem gewissen Rahmen verschieben lassen.

Der Vergleich der N,N -Bis{amido(phenyl)phosphino}amine **6 - 16** mit ihren cyclischen Analoga, den 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidinen **26 - 28**, scheint besonders reizvoll, da beide ein

NPNPN-Motiv beinhalten. Jedoch resultiert die Fixierung dieses NPNPN-Rückgrats in eine rigide Ringstruktur im Versiegen jeglicher katalytischer Aktivität. Ein bemerkenswerter Unterschied findet sich in den Inversionsbarrieren an den N- und P-Zentren. Diese scheinen in den 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidinen so hoch, dass eine Umwandlung verschiedener Isomere ineinander nicht möglich ist. Ihr Koordinationsverhalten gegenüber Übergangsmetallen bleibt zu untersuchen.

4 Zusammenfassung

Kunststoffe nehmen im Spektrum der Materialien eine Schlüsselrolle ein, da ihre Attribute präzise für den jeweiligen Gebrauch angepasst und sie vielseitig eingesetzt werden können. Ein bedeutsamer Teil aller Kunststoffe basiert auf Polyethylen, deren Eigenschaften beispielsweise durch Copolymerisation mit linearen α -Olefinen (LAO) verändert werden können. LAOs dienen außerdem der Herstellung zahlreicher industrieller Folgeprodukte. Die Synthese dieser Verbindungsklasse erfolgt für gewöhnlich über die chromkatalysierte selektive Oligomerisierung von Ethen. Die Entwicklung aktiver und selektiver Katalysatorsysteme stellt demzufolge seit jeher eine akademische Herausforderung, die großes ökologisches und ökonomisches Potential birgt. Neben der Einsparung von Rohstoffen und fossilen Energieträgern, ist die Vermeidung von Nebenprodukten und teuren Aufreinigungsschritten möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das bekannte und in der chromkatalysierten Selektivoligomerisierung etablierte Bis(phosphino)amin-Motiv in neue acyclische und cyclische Liganden eingebettet. Die neuartigen PN-Verbindungen wurden charakterisiert, hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens an Übergangsmetalle untersucht und anschließend in der Katalyse getestet. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit sind:

1. Die Synthese des literaturbekannten *N,N*-Bis{chloro(phenyl)phosphino}methylamins konnte erheblich optimiert werden. Die Verwendung von DMF als Lösungsmittel erlaubt neben einer drastischen Verkürzung der Reaktionszeit eine bemerkenswerte Steigerung der Ausbeute auf bis zu 94 %. Außerdem gelang durch die Einführung von 2,6-Dimethylphenyl-(DMP), Mesyl- (Mes) bzw. 2,4,6-Tris(isopropyl)phenyl-Substituenten (TiPP) am Phosphor oder einer Cyclohexylgruppe am Stickstoff die Synthese neuer und sterisch sehr anspruchsvoller *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine. Die komplexe Darstellung dieser Derivate erfolgt über mehrere Schritte. Das stereochemische Verhalten dieser Verbindungen ist untersucht worden. Die Molekülstrukturen von **1**, **2** und **5** konnten röntgenkristallografisch ermittelt werden.

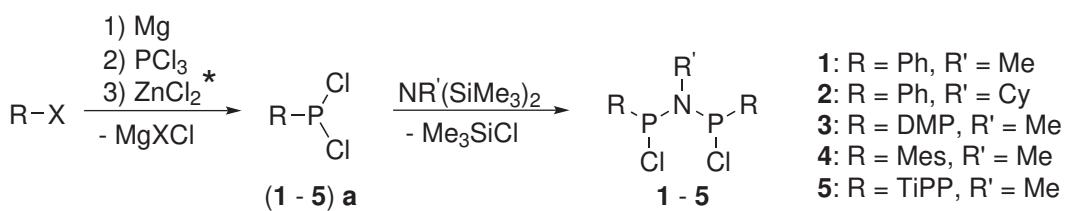


Abb. 4.1: Synthese der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine **1** - **5**.

2. Die Darstellung einer neuen potentiellen Ligandenklasse mit NPNPN-Rückgrat **6 - 16** erfolgt entweder durch direkte Aminolyse mit primären oder sekundären Aminen oder via Salzmetathese mit den *in situ* generierten Lithiumamiden und den entsprechenden *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen. Die Verbindungen wurden vollständig charakterisiert. Die Einkristall-Röntgenstrukturen von **7**, **9 - 12** und **15** konnten ermittelt werden.

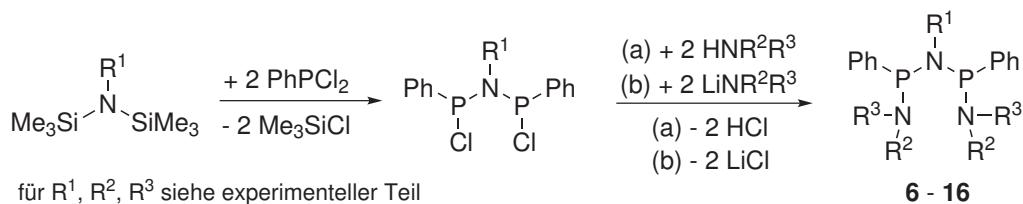


Abb. 4.2: Synthese der Diphosph(III)azane mit NPNPN-Rückgrat **6 - 16**.

3. Durch die Umsetzung zweier Äq. eines kinetisch stabilisierten Aminoiminophosphans mit $Pd(cod)Cl_2$ gelingt die hoch selektive metallvermittelte [2+1]-Cycloaddition der Aminoiminophosphane unter Ausbildung eines binuklearen μ -chlor-verbrückten Palladiumkomplexes. Dabei wird die Übertragung eines Chlorids vom Palladium auf das λ^3 -Phosphoratom beobachtet. Komplex **17** wurde vollständig charakterisiert und per Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht.

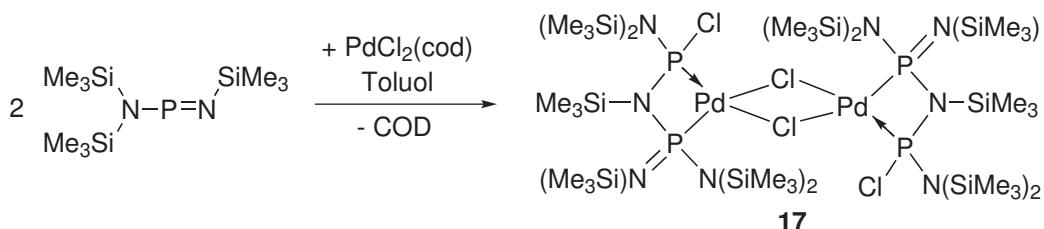


Abb. 4.3: Synthese des μ -chlor-verbrückten Palladiumkomplexes **17**.

4. Die Dehalogenierung des *P*-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyl)phosphordichlorids mit einem Äq. des Rosenthal-Reagenz $Cp_2Ti(\eta^2\text{-btmsa})$ in THF ermöglicht die Knüpfung einer PP-Doppelbindung. Durch die sterisch anspruchsvollen 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyl-Substituenten (TmP) kann die reaktive Doppelbindung stabilisiert werden. Interessanterweise ist das Diphosphen im Festkörper nicht inversionssymmetrisch. Die Einkristallstruktur von **18** zeigt entlang der PP-Achse eine Verdrehung der Tmp-Fragmente gegeneinander.

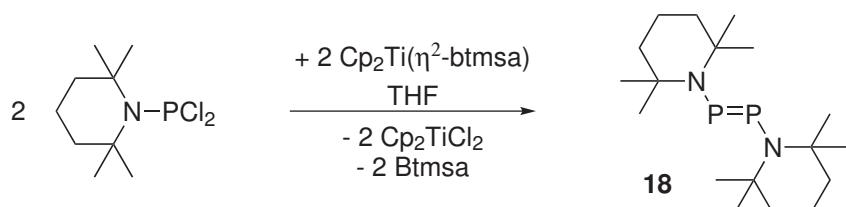


Abb. 4.4: Synthese eines stabilisierten Diphosphens **18**.

5. *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine erweisen sich als hervorragende Edukte zur Herstellung cyclischer PN-Verbindungen. Eine initiale Bedeutung besteht dabei in der Reduktion des *N,N*-Bis{chloro(phenyl)phosphino}methylamins (**1**) mit Magnesiumspänen. Diese Reaktion erwies sich als äußerst unselektiv und führte zu einem Produktgemisch aus mindestens fünf unbekannten Verbindungen. Durch geschickte Variation und Kombination der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Reaktionszeit, Zusatz eines basischen Säurefängers) und sterischen sowie elektronischen Eigenschaften des Edukts konnten alle unbekannten Verbindungen identifiziert und selektiv hergestellt werden. Ihre cyclische Natur ist die Schlüsselerkenntnis unserer Untersuchungen. Neben der Reduktion der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine erfolgte die Etablierung einer nukleophilen Substitution mit Hydrazinderivaten als Zugang zu den bisher wenig untersuchten 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidinen. Auch sie beinhalten das bedeutsame PNP-Motiv.

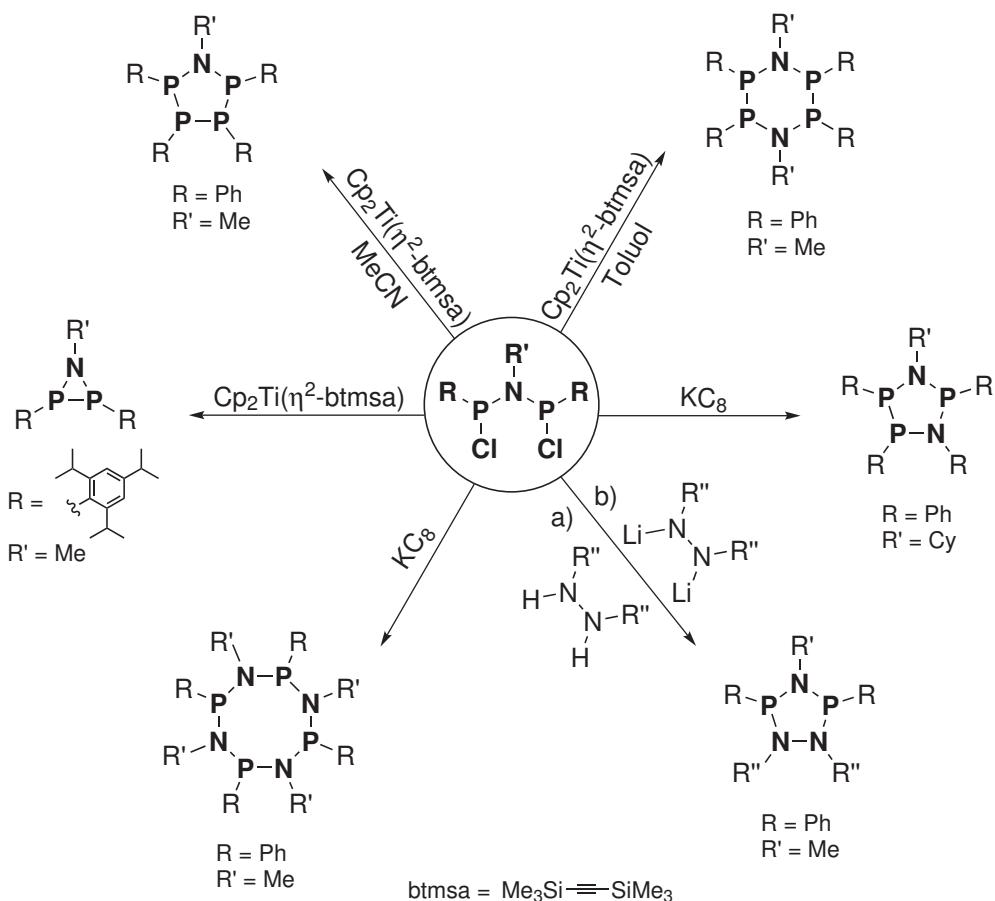


Abb. 4.5: *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine erweisen sich als hervorragende Edukte zur Herstellung cyclischer PN-Verbindungen.

6. Das intermolekulare Kupplungsprodukt von **1** ist ein $[\text{P}_4\text{N}_2]$ -Sechsring, dessen *trans*-Isomer in perfekter Sesselkonformation kristallisiert. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen jedoch die Existenz eines zweiten, thermodynamisch favorisierten *all-trans*-Isomers. Die energetische Differenz wurde sowohl experimentell durch temperaturabhängige NMR-

Experimente ermittelt als auch durch die Gruppe um Shamil Latypov quantenchemisch berechnet. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung miteinander. Im Gegensatz zu den acyclischen *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen **1** - **5** ist die Inversionsbarriere am Phosphor in der cyclischen Struktur eingeschränkt; die Gleichgewichtseinstellung kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

19 verfügt aufgrund der vier Phosphoratome über exzellente Donoreigenschaften in der Koordinationschemie und wurde hinsichtlich seines Koordinationsverhaltens an Übergangsmetallkomplexe untersucht.

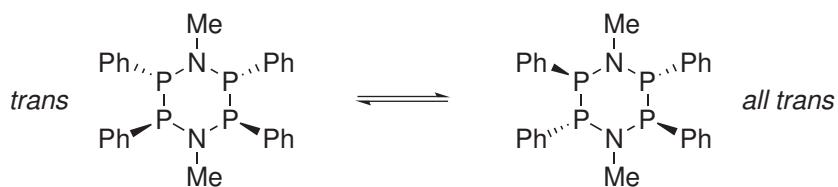


Abb. 4.6: Gleichgewicht zwischen *trans*- und *all-trans*-Isomer von **19**.

- Das Koordinationsvermögen der acyclischen und cyclischen Liganden **1** und **19** an Übergangsmetallcarbonyle der sechsten Nebengruppe ist untersucht worden. Wie exemplarisch an Komplex **29** veranschaulicht werden kann, chelatisieren die *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino)amine das Metallzentrum über beide Phosphoratome unter Ausbildung eines viergliedrigen M[PNP]-Metallacyclus. Im Gegensatz dazu äußert der cyclische Ligand **19** ein abweichendes Koordinationsverhalten: Die jeweils im Ring diagonal gegenüberliegenden Phosphoratome binden unter Ausbildung zweier fünfgliedriger M[PNPP]-Metallacyclen an ein Metallatom. Zudem ist Ligand **19** prädestiniert, zwei Metallzentren in einer Art ‘reversen Sandwich’-Komplex zu verbrücken.

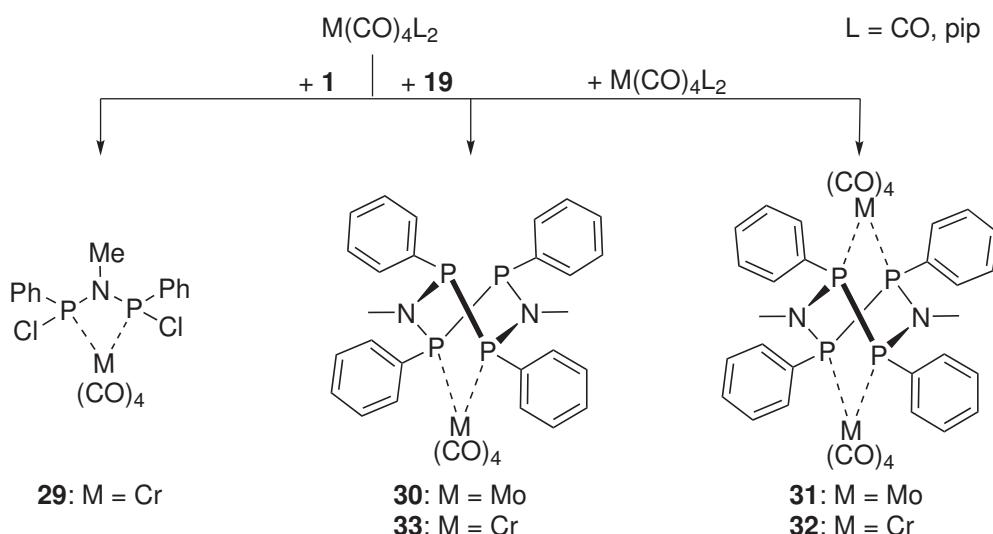


Abb. 4.7: Vergleich des Koordinationsverhaltens von **1** und **19**.

8. Das facettenreiche Koordinationsverhalten des cyclischen Liganden wird maßgeblich durch die Eigenschaft von **19** bereichert, selektiv einer PP-Bindungsöffnung innerhalb des Rings zu unterliegen. Eine thermische Belastung provoziert die homolytische PP-Bindungsöffnung. Die dabei entstehenden Phosphanylradikale werden bei der Umsetzung mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter Ausbildung eines binuklearen Chromphosphid-Komplexes abgefangen. Eine weitere homolytische Öffnung der PP-Bindung kann in der Umsetzung von **19** mit $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ beobachtet werden. In dem mehrkernigen Nickelkomplex werden drei Nickelzentren über zwei Äq. des ring-geöffneten Liganden verbrückt. Dabei wird, analog zur Synthese des Palladiumkomplexes **17**, ein Chlorid vom Metall auf ein Phosphoratom übertragen.

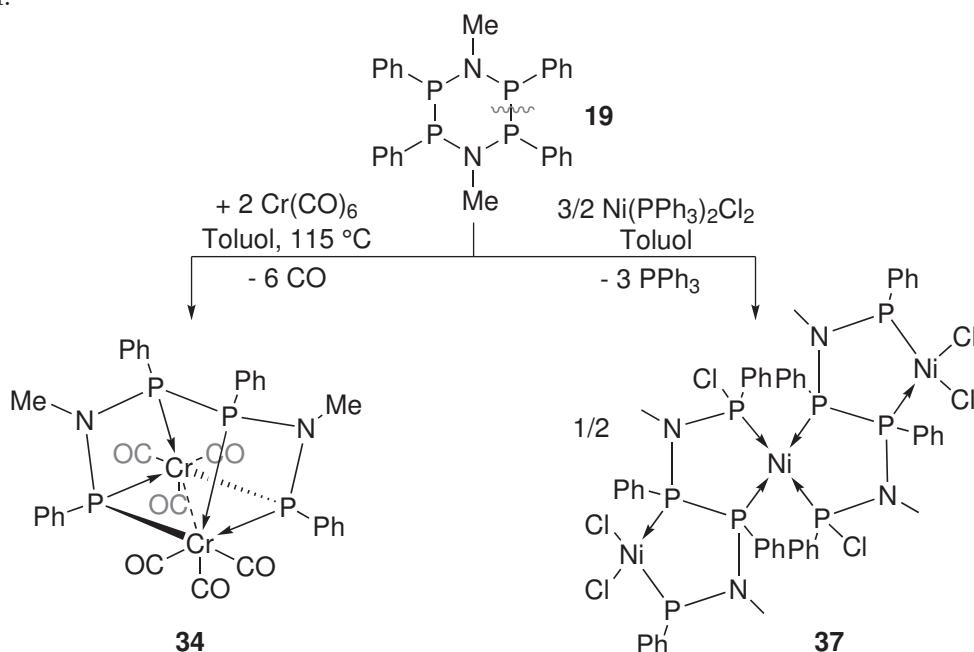


Abb. 4.8: Die homolytische Öffnung einer PP-Bindung von **19** resultiert in der Bildung mehrkerniger Komplexe **34** und **37**.

9. Besonders bemerkenswert verläuft die hoch selektive Reaktion von **19** mit $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{RCN})_3$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$). Unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie ($[\text{Cr}] / \text{Ligand}$) insertiert ein Nitril unter Ringerweiterung selektiv in eine der PP-Bindungen des Liganden **19**. Der neue, *in situ* gebildete Ligand koordiniert über drei Phosphorzentren an das Chromtricarbonyl-Fragment. Es handelt sich um die erste Insertion eines Nitrils in eine zuvor nicht polarisierte, symmetrische PP-Bindung.

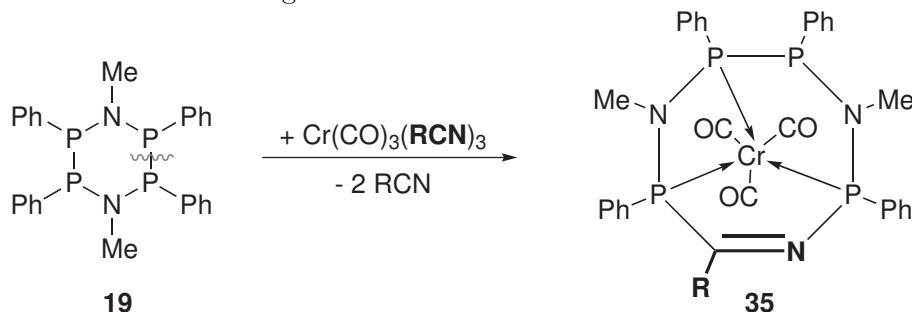


Abb. 4.9: Hochselektive, metallvermittelte Insertion eines Nitrils in eine PP-Bindung von **19**.

10. Unter Normalbedingungen handelt es sich bei Ethen, hinsichtlich einer Verknüpfung miteinander, um ein relativ reaktionsträges Gas. Erst die Verwendung chromhaltiger Katalysatoren ermöglicht zwar eine Aktivierung der Ethenmonomere, die jedoch nicht zwangsläufig in der Bildung der gewünschten Produkte resultiert. In der Regel ergeben sich Produktmischungen, die einer mathematischen Verteilung folgen. Durch die Verwendung eines geeigneten Liganden kann diese Mischung zugunsten weniger Produkte verschoben werden. Allerdings erfordert es zumeist aufwendiges Einstellen aller Reaktionsparameter, um die gewünschte Aktivität und Selektivität zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, durch kleinste Änderungen des PNP-Motivs im Liganden die Produktverteilung der Oligomerisierungsreaktion enorm zu verändern. Abb. 4.10 veranschaulicht, dass Ethen in Abhängigkeit des Liganden zu verschiedenen Produkten verknüpft wird.

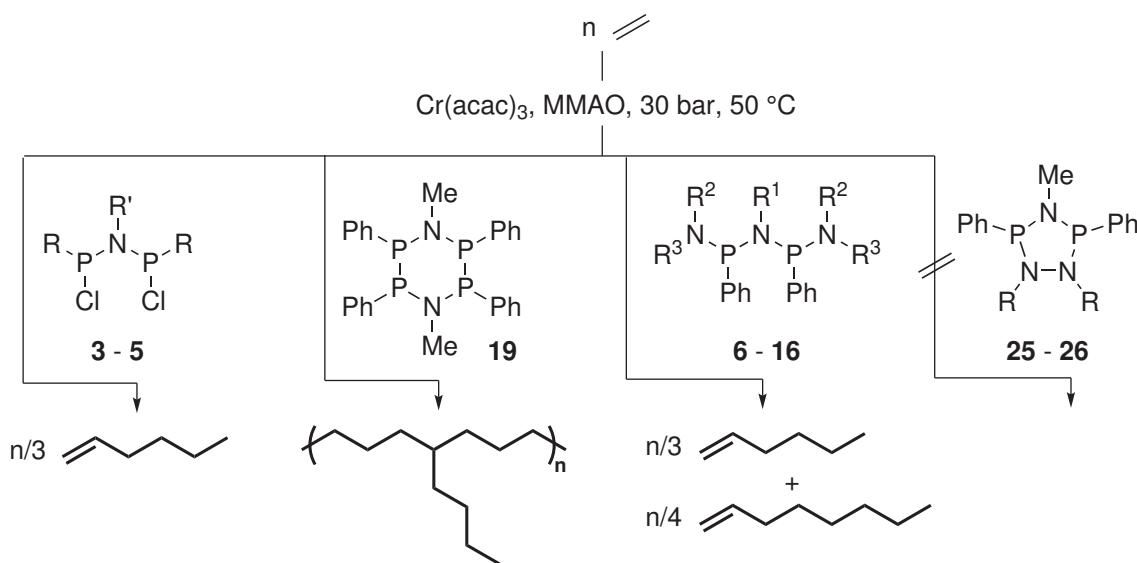


Abb. 4.10: Veränderung der Selektivität in Abhängigkeit der Liganden.

- 10.a Die *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine erweisen sich als exzellente Liganden für die selektive Trimerisierung von Ethen. Im Kombination mit $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und MMAO als Cokatalysator bilden sie äußerst aktive Katalysatorsysteme, mit denen bemerkenswert hohe C6-Selektivitäten bis zu 95.4 % und Reinheiten der Hexenfraktion über 99.9 % erzielt werden können. Dabei zeichnen sich Struktur-Wirkungs-Beziehungen ab; der sterische Anspruch des Liganden korreliert mit der Ausbeute an 1-Hexen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Ligand aufgrund des großen Überschusses an Cokatalysator *in situ* alkyliert wird.
- 10.b Die Einbettung des PNP-Motivs in die cyclische Verbindung **19** bedingt eine radikale Veränderung der Selektivität zugunsten von Polyethylen. NMR-spektroskopische Untersuchungen offenbaren die verzweigte Natur des entstandenen PE, die eine Konsequenz aus der Copolymerisation von Ethen mit höheren Olefinen ist.

-
- 10.c Die Substitution der Chloride gegen Aminogruppen (-NRR') geht mit einer Veränderung der katalytischen Selektivität einher. Die Verwendung der Liganden **6 - 16** führt zu C6/C8-Mischungen. Die Aktivität kann durch geeignete Kombination der Parameter (Lösungsmittel, Temperatur, Druck) beträchtlich gesteigert werden. Dabei sind die C6/C8-Mischungen stets durch eine erhebliche Menge verschiedener Nebenprodukte, wie Methylcyclopentan, Methylenencyclopentan, C10 und PE, begleitet.
- 10.d Die Fixierung dieses NPNPN-Fragments in die Ringstruktur der 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidine zieht den Verlust jeglicher Aktivität hinsichtlich einer Verknüpfung der Ethenmonomere nach sich.

5 Anhang

5.1 Experimenteller Teil

5.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die in dieser Arbeit beschriebenen elementorganischen und Übergangsmetallverbindungen sind bis auf Ausnahmen oxidations- und hydrolyseempfindlich. Daher wurden alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen der hergestellten Verbindungen unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in standardisierten Glasapparaturen (Schlenktechnik^[223]) bzw. in der Glovebox unter einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Die Lösungsmittel Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, Toluol sind über einem Grubbs-Typ Säulensystem Pure Solv MD-5 aufgereinigt, argongesättigt und anschließend in Schlenk-kolben abgefüllt worden. Andere Lösungsmittel (*n*-Pantan, *n*-Heptan, Benzol) sowie alle deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 , C_6D_6 , Toluol- d_8 , CD_3CN , THF- d_8 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$) wurden nach den üblichen Verfahren mit anschließender Destillation getrocknet. Zur Darstellung von Verbindungen, die in dieser Arbeit nicht näher beschrieben werden, sind die entsprechenden Literaturstellen angegeben.

5.1.2 Analysenmethoden und Geräte

Elementaranalyse

Die Proben für die quantitative Analyse wurden in der Glovebox präpariert und anschließend auf einem Microanalysator TruSpec CHNS (Leco) vermessen. Die Bestimmung von Halogeniden erfolgte mit Hilfe der Titrierstationen TIM 580 und TIM 870 (Radiometer Analytical), der Phosphorgehalt wurde per ICP-OES 715 (Varian) bestimmt. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in Prozent.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle der zu untersuchenden Substanzen wurden unter einem stetigen Stickstoffstrom bei 150 K auf einem automatischen 4-Kreisdiffraktometer des Typs Kappa APEX II Duo (Bruker AXS) oder einem STOE IPDS II / IPDS I vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS 97^[224]), die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL 97 bzw. SHELXL2014^[224]), die Strukturdarstellung mit DIAMOND^[225].

Pulver-Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverbeugung wurde mit einem Panalytical X’Pert Pro in Bragg-Brentano Geometrie unter Verwendung von $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ Strahlung ($\lambda = 1.540598, 1.544426 \text{ \AA}$), festen Divergenzschlitzen (0.125°) und eines X’Celerator Halbleiterdetektors durchgeführt. Cu-K β -Strahlung wurde adsorptiv über einen Ni-Filter entfernt. Die Messungen wurden in 0.0167° Schritten und 25s pro Schritt im Scanning-Modus durchgeführt. Die Anpassung der Positionen und Profile der Bragg-Reflexe erfolgte mit pseudo-Voigt-Funktionen mit dem Softwarepaket HighScore Plus. Phasenidentifikation wurde mit der ICDD pdf-2 Datenbank 2015 durchgeführt. Elementarzellen wurde mit Hilfe der Programme Treor oder Dicvol bestimmt.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden in Form von ATR-Aufnahmen auf einem FT-IR Spektrometer des Typs Nicolet 6700 (Thermo Electron) durchgeführt. Der Spektralbereich erstreckt sich von 4000 bis 400 cm^{-1} , die maximale Auflösung beträgt 0.5 cm^{-1} .

Massenspektrometrie

Für die Messung der MS-Spektren standen verschiedene Ionisationsmöglichkeiten zur Verfügung: EI (Electon Ionization, 70 eV), CI (Chemical Ionization, *iso*-Butan als CI-Gas) sowie ESI (Electro Spray Ionization). Die Proben für die ESI-Messung wurden in wasserfreien Lösungsmitteln gelöst. Genutzt wurden Massenspektrometer der Typen Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron), 6890 N/5973 (Agilent) sowie 6210 Time-of-Flight LC/MS (Agilent).

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Spektren erfolgte auf Geräten der Firma Bruker des Typs AV 300, AV 400 bzw. Fourier 300. Sofern nicht anders erwähnt, wurden die Proben bei 297 K gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard (C_6D_6 : ^1H 7.16 ppm, ^{13}C 128.06 ppm, THF- d_8 : ^1H 1.73; 3.58 ppm, ^{13}C 25.7; 67.57 ppm, Toluol- d_8 : ^1H 2.09 ppm, ^{13}C 20.04 ppm, CDCl_3 : ^1H 7.26 ppm, ^{13}C 77.16 ppm). Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf Phosphorsäure als externen Standard kalibriert. Alle verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Natrium unter Argon getrocknet (außer halogenhaltige Lösungsmittel) und vor Gebrauch durch Destillation absolutiert.

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte unter Argon in mit Wachs versiegelten Kapillaren mit einer METTLER-TOLEDO MP 70-Schmelzpunktapparatur. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.1.3 Synthesevorschriften und analytische Daten

Herstellung der *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}amine

Synthese von C₁₂H₁₂Cl₂NP₂ (1) Die Herstellung von **1** erfolgt analog zu einer von Colquhoun *et al.* publizierten Synthesevorschrift.^[226] Nach der Zugabe von Heptamethyldisilazan (MeN(SiMe₃)₂, HMDS) (10.45 mL, 0.048 mol) zu Dichlorphenylphosphan (PhPCl₂) (13.0 mL, 0.095 mol) wird das Reaktionsgemisch unter stetigem Rühren drei Tage lang auf 120 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird währenddessen ³¹P-NMR spektroskopisch verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung des PhPCl₂ werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende, leicht gelbliche Öl wird in *n*-Hexan (4.0 mL) aufgenommen und bei 4 °C kristallisiert. Das Produkt kann als weißer kristalliner Feststoff isoliert werden. **1** fällt als Isomerengemisch an (1 : 0.88).

Ausbeute: 14.286 g (0.045 mol, 94 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.64-7.58 (m, 2H, ArH, major), 7.55-7.48 (m, 2H, ArH, minor), 7.10-6.99 (m, 6H, ArH), 2.30 (t, ${}^2J_{\text{HP}} = 3.7$ Hz, 3H, CH ₃ , minor), 2.26 (t, ${}^2J_{\text{HP}} = 3.2$ Hz, 3H, CH ₃ , minor).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 138.4 (<i>i</i> -ArC), 138.3 (<i>i</i> -ArC), 130.5 (ArC), 130.3 (ArC), 129.0 (ArC), 128.9 (ArC), 30.9 CH ₃ .
³¹ P-NMR	(121 MHz, Toluol- <i>d</i> ₈ , 297 K): δ (ppm) 137.9 (major), 135.3 (minor).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2931 (w), 3016 (w), 3052 (w).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): <i>m/z</i> [C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ NP ₂] ⁺ 315, [C ₁₃ H ₁₃ ClNP ₂] ⁺ 280, [C ₁₃ H ₁₃ NP ₂] ⁺ 245, [C ₆ H ₅ Cl ₂ NP ₂] ⁺ 222, [C ₁₁ H ₁₁ NP ₂ +H] ⁺ 220.
EA	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ NP ₂ (%): C 49.40, H 4.15, N 4.43, P 19.60, Cl 22.43. Gef. (%): C 49.40, H 4.17, N 4.39, P 19.67, Cl 22.48.
Smp.	52 °C.

Synthese von C₁₈H₂₁Cl₂NP₂ (2) Die Synthese von **2** erfolgt in drei Stufen: 1) Bis(trimethylsilyl)cyclohexylamin CyN(SiMe₃)₂ wird nach einer Synthesevorschrift von Hamada *et al.* hergestellt.^[102] Eine Lösung aus Cyclohexylamin (10.000 g, 0.101 mol), *N*-(Trimethylsilyl)diethylamin (30.000 g, 0.206 mol) und Methyliodid (30.000 g, 0.211 mol) in Toluol (50.0 mL) wird vier Stunden refluxiert. Im Anschluss wird das gebildete Ammoniumsalz abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt unter reduziertem Druck destilliert. Das Produkt kann als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Ausbeute: 17.710 g (0.073 mol, 72 %). 2) Eine Lösung aus PhPCl₂ (4.330 g, 0.024 mol) und Bis(trimethylsilyl)cyclohexylamin (2.952 g, 0.012 mol) in Toluol wird sechs Tage refluxiert. Nach dem Aufkonzentrieren der Lösung kann das Produkt als weißer Feststoff mit *n*-Hexan bei -78 °C ausgefällt werden. **2** fällt als Isomerengemisch an (1 : 0.55).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NP}_2$ ($M = 384.22 \text{ g mol}^{-1}$) Ausbeute: 3.135 g ($8.160 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, 68 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.75-7.67 (m, ArH), 7.48-7.39 (br s, ArH), 7.02-6.76 (m, ArH, ∑ArH 10H), 3.31-3.01 (m, 1H, CyCH), 2.29-0.44 (m, 10H, CyCH ₂).
¹³ C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 138.6 (<i>i</i> -ArC), 138.2 (<i>i</i> -ArC), 131.1 (ArC, major), 130.9 (ArC, minor), 130.3 (ArC, major), 130.2 (ArC, minor), 128.7 (ArC, major), 128.6 (ArC, minor), 60.7 CyCH, minor), 60.4 (CyCH, major), 35.3 (CyCH ₂), 25.4 (CyCH ₂ , minor), 25.3 (CyCH ₂ , major).
³¹ P-NMR	(121 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 130.9 (major), 126.2 (minor).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2853 (m), 2931 (m), 3052 (w), 3072 (w).
MS	(EI, 70 eV): <i>m/z</i> [C ₁₈ H ₂₁ Cl ₂ NP ₂] ⁺ 383, [C ₁₈ H ₂₁ ClNP ₂] ⁺ 348, [C ₁₂ H ₁₀ ClNP ₂] ⁺ 264, [C ₆ H ₅ ClP] ⁺ 143.
EA	Ber. für C ₁₈ H ₂₁ Cl ₂ NP ₂ (%): C 56.27, H 5.51, N 3.65, P 16.12, Cl 18.45. Gef. (%): C 56.73, H 5.74, N 3.54, P 15.99, Cl 18.06.
Smp.	93 °C.

Synthese von C₁₇H₂₁Cl₂NP₂ (3) Die Synthese von **3** erfolgt in drei Stufen: 1) Eine Suspension aus 2-Chloro-1,3-dimethylbenzol (3.000 g, 0.021 mol) und 1.1 Äq. Mg (0.563 g, 0.023 mol) wird 24 Stunden in THF (50.0 mL) refluxiert. 2) Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wird die überstehende graugrüne Lösung auf eine zweite -78 °C kalte Lösung aus 10 Äq. PCl₃ (18.4 mL, 0.210 mol) in THF filtriert. Anschließend kann sich die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und wird weitere 16 Stunden gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert wird. Das Ar-PCl₂ wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 3.203 g (0.015 mol, 74 %). 3) Das isolierte Ar-PCl₂ wird dann zu einer Lösung aus 0.5 Äq. CH₃N(Si(CH₃)₃)₂ (1.7 mL, 7.770·10⁻³ mol) in DMF gegeben und drei Tage auf 60 °C erhitzt. Nach dem Entfernen des DMF wird der verbleibende Rückstand in heißem *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und das Produkt als weißer Feststoff bei -78 °C ausgefällt. **3** fällt als Isomerengemisch an (1 : 1.56) und wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute (NMR): 76 %.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NP}_2$ ($M = 372.21 \text{ g mol}^{-1}$) Ausbeute: 1.670 g ($4.510 \cdot 10^{-3}$ mol, 42 %)

¹ H-NMR	(400 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 6.99-6.91 (m, 2H, <i>p</i> -ArH), 6.81-6.74 (m, 4H, <i>m</i> -ArH), 2.69 (t, ² J _{HP} = 6.0 Hz, 3H, NCH ₃ , major), 2.69 (t, ² J _{HP} = 6.0 Hz, 3H, NCH ₃ = 5.5 Hz, 3H, NCH ₃ , minor), 2.58 (br s, 12H, <i>m</i> -ArCH ₃ , minor), 2.55 (br s, 12H, <i>m</i> -ArCH ₃ , major).
¹³ C-NMR	(100 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 143.2 (<i>i</i> -ArC), 133.2 (<i>o</i> -ArC), 131.3 (<i>m</i> -ArC, minor), 131.2 (<i>m</i> -ArC, major), 130.4 (<i>p</i> -ArC), 35.8 (NCH ₃), 23.5 (<i>o</i> -ArCH ₃ , minor), 23.3 (<i>o</i> -ArCH ₃ , major).
³¹ P-NMR	(163 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 139.6 (minor), 139.3 (major).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2867 (w), 2928 (w), 2969 (w), 2997 (w), 3052 (w).

MS (Cl, *iso*-Butan): m/z [C₁₆H₁₈ClNP₂+2]⁺ 323, [C₈H₉ClP]⁺ 171.
EA Ber. für C₁₇H₂₁Cl₂NP₂ (%): C 54.86, H 5.69, N 3.76, P 16.64. Gef. (%): C 54.83,
H 5.69, N 3.82, P 16.78.
Smp. 147 °C.

Synthese von C₁₉H₂₅Cl₂NP₂ (4) Die Synthese von **4** erfolgt in drei Stufen: 1) Mes-Br (7.590 g, 0.038 mol) wird zu einer gerührten Suspension aus Mg (1.000 g, 0.040 mol) in THF (40.0 mL) gegeben und anschließend gerührt, bis das Mg fast vollständig aufgebraucht ist. 2) Die überstehende graugrüne Lösung wird mit einer Schlauchfritte in eine -78 °C kalte Lösung aus 10 Äq. PCl₃ (33.3 mL, 0.380 mol) in THF (40.0 mL) transferiert und anschließend gerührt, bis eine Farbänderung nach gelb erfolgt. Die Lösung wird innerhalb von 16 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert, um das Mg-Salz zu entfernen. Nach Entfernen des *n*-Hexans wird das isolierte Zwischenprodukt Mes-PXY (X = Cl, Br. Y = Cl, Br) erneut in THF aufgenommen und mit einem Überschuss an ZnCl₂ (12.000 g, 0.088 mol) versetzt, um in einer Halogenaustausch-Reaktion das rein chlorierte Produkt zu erhalten. Die Reaktion wird 16 Stunden bei 60 °C gerührt, bevor das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert wird. Nach wiederholtem Entfernen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl unter reduziertem Druck destillativ aufgereinigt ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar, 250 °C). Ausbeute: 2.240 g, 0.001 mol, 26 %).

3) In DMF gelöste Mes-PCl₂ (2.240 g, 0.010 mol) wird mit 0.5 Äq. MeN(Si((Me)₃)₂ umgesetzt. Die resultierende Reaktionslösung wird anschließend zwei Tage bei 50 °C gerührt. Im Anschluss wird das DMF im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und das Produkt als weißer Feststoff bei -78 °C ausgefällt. Ausbeute: 1.038 g ($2.600 \cdot 10^{-3}$ mol, 52 %) **4** fällt als Isomerengemisch an (1 : 1.44).

$C_{19}H_{25}Cl_2NP_2$ ($M = 399.08 \text{ g mol}^{-1}$) Ausbeute: 1.038 g ($2.600 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, 7 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 6.65-6.59 (m, 4H, <i>m</i> -ArH), 2.78 (t, ² J _{HP} = 5.9 Hz, 3H, NCH ₃ , major), 2.72 (t, ² J _{HP} = 5.7 Hz, 3H, NCH ₃ , minor), 2.62 (br s, 12H, CH ₃ , <i>o</i> -ArCH ₃ , minor), 2.59 (br s, 12H, CH ₃ , <i>o</i> -ArCH ₃ , major), 1.99 (br s, 6H, CH ₃ , <i>p</i> -ArCH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 143.2 (<i>i</i> -ArC), 141.3 (ArCH), 141.1 (ArCH), 131.2 (<i>p</i> -ArC), 35.6 (NCH ₃), 23.4 (CH ₃), 20.9 (CH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 140.6 (minor), 139.9 (major).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2869 (w), 2922 (m), 2961 (m), 2995 (w), 3022 (w).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): <i>m/z</i> [C ₁₉ H ₂₅ Cl ₂ NP ₂] ⁺ 400, [C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ NP ₂] ⁺ 384, [C ₁₉ H ₂₅ ClNP ₂] ⁺ 364, [C ₁₀ H ₁₄ ClNP+2] ⁺ 216, [C ₁₀ H ₁₄ NP+1] ⁺ 180.
EA	Ber. für C ₁₉ H ₂₅ Cl ₂ NP ₂₂ (%): C 57.01, H 6.30, N 3.50, P 15.48. Gef. (%): C 57.09, H 6.28, N 3.51, P 15.34.
Smp.	120 °C.

Synthese von C₃₁H₄₉Cl₂NP₂ (5) Die Synthese von **5** erfolgt in drei Stufen: 1) 2,4,6-Tris(*iso*-propyl)phenylbromid (TiPP-Br) (5.950 g, 0.021 mol) wird zu einer gerührten Suspension aus 1.1 Äq. Mg (0.560 g, 0.023 mol) in THF (50.0 mL) gegeben und anschließend so lange gerührt, bis das Mg fast vollständig aufgebraucht ist. 2) Die graugrüne Lösung wird über eine Schlauchfritte in eine gerührte, -78 °C kalte Lösung aus 10 Äq. PCl₃ (18.3 mL, 0.210 mol) in THF überführt, wobei unter stetem Rühren eine Farbveränderung nach gelb erfolgte. Die Lösung wird innerhalb von 16 Stunden Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das THF in Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert, um das Mg-Salz abzutrennen. Nach Isolierung des Zwischenprodukts Ar-PXY (X= Cl, Br, Y= Cl, Br) wird dies erneut in THF aufgenommen und mit einem Überschuss an ZnCl₂ (14.300 g, 0.105 mol) versetzt, um in einer Halogenaustausch-Reaktion das rein chlorierte Produkt zu erhalten. Nach weiteren 14 Stunden Rühren wird das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und das Produkt bei -78 °C ausgefällt. (Ausbeute: 3.168 g, 0.010 mol, 49 %). 3) Einer Lösung aus dem TiPP-PCl₂ (3.168 g, 0.010 mol) in DMF (50.0 mL) wird MeN(Si(Me)₃)₂ (0.910 g, 0.005 mol) hinzugefügt und anschließend zwei Tage lang bei 50 °C gerührt. Nach dem Entfernen des DMF im Vakuum wird der ölige Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Das Produkt kann in der Kälte als weißer Feststoff ausgefällt werden. **5** fällt als Isomerengemisch an (1 : 0.68). (Ausbeute: 1.592 g, 2.800·10⁻³ mol, 56 %).

C₃₁H₄₉Cl₂NP₂ (M = 568.59 g mol⁻¹)

Ausbeute: 3.135 g (2.800·10⁻³ mol, 27 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 7.12-7.08 (m, 4H, ArH), 4.09-3.88 (m, 4H, <i>i</i> Pr-CH), 3.14 (t, ³ J _{HP} = 6.2 Hz, 3H, CH ₃ , minor), 2.99 (t, ³ J _{HP} = 4.7 Hz, 3H, CH ₃ , major), 2.95-2.83 (m, 2H, <i>i</i> Pr-CH), 1.36-1.19 (m, 36H, CH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, THF- <i>d</i> ₈ , 297 K): δ (ppm) 155.2 (t, ² J _{CP} = 10.8 Hz, <i>o</i> -ArC, minor), 155.1 (t, ² J _{CP} = 10.6 Hz, <i>o</i> -ArC, major), 153.9 (<i>p</i> -ArC, minor), 153.7 (<i>p</i> -ArC, major), 129.4 (t, ¹ J _{CP} = 14.6 Hz, <i>i</i> -ArC, minor), 129.2 (t, ¹ J _{CP} = 19.3 Hz, <i>i</i> -ArC, major), 123.9 (t, ³ J _{CP} = 2.1 Hz, <i>m</i> -ArC, minor), 123.8 (t, ³ J _{CP} = 1.9 Hz, <i>m</i> -ArC, major), 37.6 (t, ² J _{CP} = 4.0 Hz, NCH ₃ , major), 36.9 (t, ² J _{CP} = 4.2 Hz, NCH ₃ , minor), 35.5 (<i>i</i> PrCH, major, 35.4 (<i>i</i> PrCH, minor), 32.7 (t, ³ J _{CP} = 13.8 Hz, <i>i</i> PrCH, minor), 32.2 (t, ³ J _{CP} = 14.3 Hz, <i>i</i> PrCH, major), 25.5 (m, <i>i</i> PrCH ₃), 24.2 (m, <i>i</i> PrCH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 139.7 (major), 138.2 (minor).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2866 (m), 2925 (m), 2956 (m).
MS	(ESI, THF): <i>m/z</i> [C ₃₁ H ₄₉ Cl ₂ NP ₂ +H] ⁺ 568, [C ₃₀ H ₄₆ Cl ₂ NP ₂] ⁺ 554, [C ₃₁ H ₄₉ ClNP ₂ +H] ⁺ 532, [C ₁₆ H ₂₆ Cl ₂ NP ₂ +H] ⁺ 364.
EA	Ber. für C ₃₁ H ₄₉ Cl ₂ NP ₂ (%): C 65.59, H 8.69, N 2.46, P 10.89. Gef. (%): C 65.30, H 8.68, N 2.41, P 10.71.
Smp.	113 °C.

Synthese von C₃₃H₅₅NP₂ (5b) Unter Röhren wird zu einer gekühlten Lösung aus **5** in THF (10.0 mL) bei 0 °C eine MeMgCl-Lösung (0.56 mL, 1.680·10⁻³ mol; 3M in THF) getropft. Die Reaktionslösung wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Das entstandene MgCl₂ kann durch Extraktion mit *n*-Pentan abgetrennt werden. Aus dem Filtrat können nach einigen Tagen bei -40 °C farblose Kristalle isoliert werden. **5a** fällt als Isomerengemisch an (1 : 1.08).

C₃₃H₅₅NP₂ (M = 527.76 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.222 g (0.420·10⁻³ mol, 50 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.15-7.05 (m, 8H, ArH), 4.32-4.15 (m, 8H, <i>i</i> Pr-CH), 3.31-3.21 (m, 2H, <i>i</i> Pr-CH, minor), 2.81-2.65 (m, 2H, <i>i</i> Pr-CH, major), 2.64 (t, ³ J _{HP} = 3.7 Hz, 3H, N-CH ₃ , minor), 2.62 (t, ³ J _{HP} = 6.8 Hz, 3H, N-CH ₃ , major), 1.71 (t, ² J _{HP} = 5.4 Hz, 3H, P-CH ₃ , major), 1.57 (t, ² J _{HP} = 5.1 Hz, 3H, P-CH ₃ , minor), 1.36-1.23 (m, 48H, <i>i</i> Pr-CH ₃), 1.20-1.15 (m, 24H, <i>i</i> Pr-CH ₃).
¹³ C-NMR	(100 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 154.7 (t, ² J _{CP} = 8.0 Hz, <i>o</i> -ArC, major), 154.6 (t, ² J _{CP} = 7.9 Hz, <i>o</i> -ArC, minor), 150.4 (<i>p</i> -ArC, major), 150.3 (<i>p</i> -ArC, minor), 133.5 (<i>i</i> -ArC, minor), 133.4 (<i>i</i> -ArC, major), 122.2 (<i>m</i> -ArC, minor + major), 34.9 (t, ² J _{CP} = 5.0 Hz, NCH ₃ , minor), 32.3 (t, ² J _{CP} = 6.2 Hz, NCH ₃ , major), 34.7 (<i>i</i> PrCH, minor + major), 30.9 (t, ³ J _{CP} = 11.2 Hz, <i>i</i> PrCH), 30.5 (t, ³ J _{CP} = 12.6 Hz, <i>i</i> PrCH, minor), 25.6 (<i>i</i> PrCH ₃), 25.4 (<i>i</i> PrCH ₃), 25.2 (<i>i</i> PrCH ₃), 24.9 (<i>i</i> PrCH ₃), 24.2-24.0 (m, <i>i</i> PrCH ₃), 15.4 (t, ¹ J _{CP} = 5.1 Hz, PCH ₃ , minor), 15.0 (t, ¹ J _{CP} = 5.4 Hz, PCH ₃ , major).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 48.3 (minor), 44.8 (major).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2798 (w), 2841 (w), 2841 (w), 2869 (m), 2930 (m), 2957 (s), 3040 (w).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): <i>m/z</i> [C ₃₃ H ₅₅ NP ₂] ⁺ 528, [C ₃₂ H ₅₂ NP ₂] ⁺ 512, [C ₃₀ H ₄₈ NP ₂] ⁺ 484, [C ₁₈ H ₃₂ NP ₂] ⁺ 324, [C ₁₇ H ₂₉ NP] ⁺ 278.
EA	Ber. für C ₃₃ H ₅₅ NP ₂ (%): C 75.10, H 10.50, N 2.65, P 11.74. Gef. (%): C 74.88, H 10.51, N 2.65, P 11.47.
Smp.	96 °C.

Synthese der Liganden mit NPNPN-Rückgrat

NPNPN-haltige Liganden (6 - 16) Die Darstellung der Verbindungen **6** - **16** folgt einer der beiden Syntheserouten:

Route (a): 0.300·10⁻³ mol des in Toluol gelösten *N,N*-Bischloro(aryl)phosphinoamins werden bei 0 °C langsam in eine Lösung aus 0.300·10⁻³ mol des entsprechenden primären oder sekundären Amins und 0.600·10⁻³ mol NEt₃ in Toluol überführt. Die resultierende Lösung wird anschließend für 24 Stunden bei 40 °C gerührt, wobei eine Trübung eintritt. Im Anschluss werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in heißem *n*-Hexan aufgenom-

men und anschließend filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels können entweder farblose Feststoffe oder Öle isoliert werden, die durch wiederholte Umkristallisation aus EtOH, *n*-Pentan oder einem THF/*n*-Hexan-Gemisch aufgereinigt werden können.

Route (b): 0.600·10⁻³ mol des entsprechenden sekundären Amins werden mit einem Äq. MeLi bei 0 °C in Et₂O lithiiert. Die Lösung wird weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt bevor sie erneut auf 0 °C heruntergekühlt und mit einer Lösung aus 0.300·10⁻³ mol *N,N*-Bischloro(aryl)phosphinoamin in Et₂O umgesetzt wurde. Nach weiteren 24 Stunden Röhren bei RT wird die Aufarbeitung analog zu Route (a) durchgeführt.

Et(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)Et (6) Route a

C₁₉H₂₉N₃P₂ (M = 361.41 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.734 g (2.031·10⁻³ mol, 70 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.17-7.47 (m, 10H, ArH), 3.20 (m, 4H, CH ₂ CH ₃), 2.75 (t, ³ J _{HP} = 3.4 Hz, 3H, P ₂ NCH ₃), 2.69 (t, ³ J _{HP} = 3.6 Hz, 6H, NCH ₃), 1.14 ³ J _{HP} = 7.0 Hz, 6H, CH ₂ CH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 141.0 (ArC), 130.9 (ArC), 128.4 (ArC), 127.6 (ArC), 49.6 (CH ₂ CH ₃), 37.3 (N-CH ₃), 34.4 (P ₂ NCH ₃), 14.7 (CH ₂ CH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 101.6 (minor), 101.9 (major).
MS	(ESI TOF, MeCN): <i>m/z</i> [C ₁₉ H ₂₉ N ₃ P ₂ +H] ⁺ 362.19097.
EA	Ber. für C ₃₆ H ₃₁ CrN ₃ O ₃ P ₄ (%): C 63.14, H 8.09, N 11.63, P 17.14. Gef. (%): C 63.25, H 8.17, N 11.40, P 18.20.
Smp.	77 °C.

C₆H₁₁(Me)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(Me)C₆H₁₁ (7) Route b

C₂₇H₄₁N₃P₂ (M = 469.59 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.831 g (1.770·10⁻³ mol, 59 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.65-7.70 (m, 4H, ArH), 7.36 (t, ³ J _{HP} = 7.4 Hz, 4H, ArH), 7.16 (t, ³ J _{HP} = 7.2 Hz, 2H, ArH), 3.20 (m, 2H, CH), 2.78 (t, ³ J _{HP} = 2.6 Hz, 3H, NCH ₃), 2.63 (t, ³ J _{HP} = 1.7 Hz, NCH ₃), 0.86-2.07 (m, 20H, CH ₂).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 141.9 (ArC), 131.2 (ArC), 128.7 (ArC), 127.5(ArC), 63.6 (CH), 34.6 (NCH ₃), 33.6 (CH ₂), 32.7 (2 NCH ₃), 26.4 (CH ₂), 25.9 (CH ₂).
³¹ P-NMR	(121 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 98.2 (major).
MS	(ESI TOF, MeCN): <i>m/z</i> [C ₂₇ H ₄₁ N ₃ P ₂ +H] ⁺ 470.28546.
EA	Ber. für C ₃₆ H ₃₁ CrN ₃ O ₃ P ₄ (%): C 69.06, H 8.80, N 8.95, P 13.19. Gef. (%): C 68.97, H 8.93, N 8.90, P 13.62.
Smp.	134 °C.

C₆H₁₁(Me)N-P(Ph)-N(ⁱPr)-P(Ph)-N(Me)C₆H₁₁ (8) Route a; fällt als Isomerengemisch an (1 : 1)

C₂₉H₄₅N₃P₂ (M = 497.64 g mol⁻¹) Ausbeute: 1.120 g (2.251·10⁻³ mol, 75 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.72 (t, ³ J _{HP} = 6.4 Hz, 4H, ArH), 7.35 (t, ^{n>3} J _{HP} = 7.8 Hz, 4H, ArH), 7.18 (t, ^{n>3} J _{HP} = 7.3 Hz, 2H, ArH), 3.61 (m, 1H, CH(CH ₃) ₂), 0.84–3.47 (br, 34H, CH ₂ + CH(CH ₃) ₂ + CH).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 143 (br, ArC), 131.0 (ArC), 128.2 (ArC), 127.2 (ArC), 62.7 (br, CH(CH ₂) ₂), 50.9 (CH(CH ₃) ₂), 32.7 (CH ₂), 30.2 (NCH ₃), 26.1 (br, CH(CH ₃) ₂), 26.7 (CH ₂), 25.9 (CH ₂).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 82.6, 95.3.
MS	(ESI TOF, MeCN): m/z [C ₂₉ H ₄₅ N ₃ P ₂ +H] ⁺ 498.31615.
EA	Ber. für C ₃₆ H ₃₁ CrN ₃ O ₃ P ₄ (%): C 69.99, H 9.11, N 8.44, P 12.45. Gef. (%): 69.96, H 9.07, N 8.49, P 12.55.
Smp.	123 °C.

Me(Et)N-P(Ph)-N(C₆H₁₁)-P(Ph)-N(Et)Me (9) Route a

C₂₄H₃₇N₃P₂ (M = 429.53 g mol⁻¹) Ausbeute: 1.030 g (2.398·10⁻³ mol, 80 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.11-7.75 (m, 10H, ArH), 3.60 (br, 6H, NCH ₃), 3.13 (br, 4H, ₇ NCH ₂ CH ₃), 1.02 (br, 6H, NCH ₂ CH ₃), 0.95-3.27 (br, 11H, CH ₂).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 142 (ArC), 131.2 (ArC), 128.1 (ArC), 127.7 (ArC), 59.2 (CH(CH ₂) ₂), 50.0 (CH ₂ CH ₃), 37.2 (NCH ₃), 35.8 (CH ₂), 27.0 (CH ₂), 25.9 (CH ₂), 14.4 (CH ₂ CH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 93.4, 85.9.
MS	(ESI TOF, MeCN): m/z [C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ +H] ⁺ 430.25384.
EA	Ber. für C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ (%): C 67.11, H 8.68, N 9.78, P 14.42. Gef. (%): C 67.19, H 8.74, N 9.64, P 15.82.
Smp.	70 °C.

H(^tBu)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(^tBu)H (10) Route a

C₂₁H₃₃N₃P₂ (M = 389.46 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.841 g (2.159·10⁻³ mol, 72 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.34-7.40 (m, 6H, ArH), 7.15-7.27 (m, 4H, ArH), 2.46 (m, 1H, NH), 2.15 (t, ³ J _{HP} = 3.5 Hz, 3H, NCH ₃), 1.26 (s, 9H, C(CH ₃) ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 143.9 (ArC), 130.5 (ArC), 127.9 (ArC), 127.8 (ArC), 51.2 (C(CH ₃) ₃), 32.5 (C(CH ₃) ₃), 26.4 (NCH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 64.4 (major).

MS	(ESI TOF, MeCN): m/z [C ₂₁ H ₃₃ N ₃ P ₂ +H] ⁺ 390.2226.
EA	Ber. für C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ (%): C 64.76, H 8.54, N 10.79, P 15.91. Gef. (%): C 64.36, H 9.06, N 10.40, P 17.36.
Smp.	92 °C.

H(*o*-MeO-C₆H₄)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(*o*-MeO-C₆H₄)H (11) Route a
 C₂₇H₂₉N₃O₂P₂ (M = 489.49 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.881 g (1.180·10⁻³ mol, 60 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 6.59-7.59 (m, 18H, C ₆ H ₅ + C ₆ H ₄), 5.48 (m, 2H, NH), 3.71 (s, 6H, OCH ₃), 2.46 (t, ³ J _{HP} = 4.0 Hz, 3H, NCH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 147.9, 141.3, 135.6, 130.5, 128.8, 128.7, 121.4, 119.2, 115.3, 110.3 (C ₆ H ₅ + C ₆ H ₄), 55.8 (OCH ₃), 28.5 (NCH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 68.7 (major).
MS	(ESI TOF, MeCN): m/z [C ₂₇ H ₂₉ N ₃ O ₂ P ₂ +H] ⁺ 489,50226.
EA	Ber. für C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ (%): C 66.25, H 5.97, N 8.58, P 12.66. Gef. (%): C 66.35, H 5.91, N 8.63, P 12.74.
Smp.	139 °C.

Me(*o*-MeOC₆H₄)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(*o*-MeOC₆H₄)Me (12) Route b
 C₂₉H₃₃N₃O₂P₂ (M = 517.55 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.994 g (1.920·10⁻³ mol, 64 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 6.48-8.03 (m, 18H, C ₆ H ₅ + C ₆ H ₄), 3.30 (s, 6H, OCH ₃), 3.15 (t, ³ J _{HP} = 5.4 Hz, 3H, P ₂ NCH ₃), 3.09 (t, ³ J _{HP} = 1.0 Hz, 6H, NCH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 155.3, 141.4, 140.8, 131.5, 128.6, 128.4, 127.8, 124.9, 121.2, 111.9 (C ₆ H ₅ + C ₆ H ₄), 54.9 (OCH ₃), 38.9 (NCH ₃), 35.9 (P ₂ NCH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 100.2, 100.5 (Isomere).
MS	(ESI TOF, MeCN): m/z [C ₂₉ H ₃₃ N ₃ O ₂ P ₂ +H] ⁺ 518,21227.
EA	Ber. für C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ (%): C 67.30, H 6.43, N 8.12, P 11.97. Gef. (%): C 67.44, H 6.52, N 8.00, P 12.11.
Smp.	126 °C.

H(*p*-ClC₆H₄)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(*p*-ClC₆H₄)H (13) Route b
 C₂₇H₂₇Cl₂N₃P₂ (M = 526.39 g mol⁻¹) Ausbeute: 1.150 g (2.185·10⁻³ mol, 73 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 6.85-7.38 (m, 18H, C ₆ H ₅ + C ₆ H ₄), 2.67 (t, ³ J _{HP} = 4.6 Hz, 3H, P ₂ NCH ₃), 2.58 (br, 6H, NCH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 149.1, 138.6, 130.6, 129.1, 128.8, 128.6, 125.6, 119.1 (C ₆ H ₅ + C ₆ H ₄), 36.8 (NCH ₃), 35.5 (P ₂ NCH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 95.5 (ein Isomer).

MS	(ESI TOF, MeCN): m/z [C ₂₇ H ₂₇ Cl ₂ N ₃ P ₂] ⁺ 526.11263.
EA	Ber. für C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ (%): C 61.61, H 5.17, N 7.98, Cl 13.47, P 11.77. Gef. (%): C 62.58, H 5.34, N 7.88, Cl 13.20, P 11.76.
Smp.	123 °C.

H(*o*-ClC₆H₄)N-P(Ph)-N(Me)-P(Ph)-N(*o*-ClC₆H₄)H (14) Route b
 C₂₇H₂₇Cl₂N₃P₂ (M = 526.39 g mol⁻¹) Ausbeute: 1.250 g (2.375·10⁻³ mol, 79 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 6.55-7.94 (m, 18H, C ₆ H ₅ + C ₆ H ₄), 2.99 (br, 6H, NCH ₃), 2.9 (t, ³ J _{HP} = 3.2 Hz, 3H, P ₂ NCH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 148.6, 139.7, 131.4, 130.6, 129.3, 128.9, 128.4, 128.0, 127.7, 125.8 (C ₆ H ₅ + C ₆ H ₄), 39.0 (NCH ₃), 35.5 (P ₂ NCH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 100.4, 101.3 (zwei Isomere).
MS	(ESI TOF, MeCN): m/z [C ₂₇ H ₂₇ Cl ₂ N ₃ P ₂] ⁺ 526.11297.
EA	Ber. für C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ (%): C 61.61, H 5.17, N 7.98, Cl 13.47, P 11.77. Gef. (%): C 61.75, H 5.09, N 8.14, Cl 13.17, P 11.54.
Smp.	95 °C.

Me(ⁱPr)N-P(Me)-N(C₆H₁₁)-P(Me)-N(ⁱPr)Me (15) Route a
 C₂₆H₄₁N₃P₂ (M = 457.58 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.975 g (2.131·10⁻³ mol, 71 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 3.54 (br, 2H, CH(CH ₃) ₂), 3.00 (m, 1H, CH), 2.40 (d, ³ J _{PH} = 3 Hz, 6H, NCH ₃), 2.05 (br, 2H, CH ₂), 1.71 (b, 2H, CH ₂), 1.48 (br, 1H, CH ₂), 1.24 (d, ³ J _{PH} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂), 1.08 (br, 6H, CH(CH ₃) ₂ + 5H, CH ₂).
¹³ C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃ , 297 K): δ (ppm) 143.7, 130.8, 127.9, 127.1 (br, ArC), 59.3(CH(CH ₂) ₂), 54.5 (CH(CH ₂) ₂), 36.7 (CH ₂), 28.4 (NCH ₃), 27.1 (CH ₂), 25.8 (CH ₂), 21.3 (CH(CH ₃) ₂).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 84.9 , 93.7 (zwei Isomere).
MS	(ESI TOF, MeCN): m/z [C ₂₆ H ₄₁ N ₃ P ₂ +H] ⁺ 458.2852.
EA	Ber. für C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ (%): C 68.25, H 9.03, N 9.18, P 13.54. Gef. (%): C 67.82, H 9.17, N 8.86, P 15.04.
Smp.	123 °C.

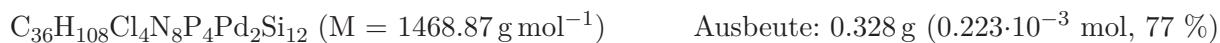
H(ⁱPr)N-P(Ph)-N(ⁱPr)-P(Ph)-N(ⁱPr)H (16), Synthese nach Hill *et al.*^[101]
 C₂₁H₃₃N₃P₂ (M = 389.46 g mol⁻¹)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.77 (m, 4H, ArH), 7.20 (t, ³ J _{PH} = 7.2 Hz, 4H, ArH), 7.16 (t, ³ J _{PH} = 7.1 Hz, 2H, ArH), 3.14 (m, 3H, CH), 2.19 (m, 2H, NH), 1.33 (d, ³ J _{PH} = 6.5 Hz, 6H, CH ₃), 1.04 (d, ³ J _{PH} = 6.4 Hz, 6H, CH ₃), 1.00 (d, ³ J _{HH} = 6.3 Hz, 6H, CH ₃).
--------------------	---

¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 145.9, 131.1, 128.0, 127.7 (C ₆ H ₅), 48.3, 46.4 (CH(CH ₃) ₂), 25.8, 25.9 (CH(CH ₃) ₂).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 60.6.
MS	(ESI TOF, MeCN): <i>m/z</i> [C ₂₁ H ₃₃ N ₃ P ₂ +H] ⁺ 390.22257.
EA	Ber. für C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂ (%): C 64.76, H 8.54, N 10.79, P 15.91. Gef. (%): C 64.70, H 8.42, N 10.68, P 16.16.
Smp.	100 °C.

Synthese eines zweikernigen Pd-Komplexes und eines Diphosphens

Synthese von C₃₆H₁₀₈Cl₄N₈P₄Pd₂Si₁₂ (17) Eine blassgelbe Lösung des Aminoiminophosphans (Me₃Si)₂N-P=N(SiMe₃) (0.354 g, 1.270·10⁻³ mol) in Toluol (5.0 mL) wird zu einer hellgelben Suspension aus PdCl₂(cod) in Toluol (15.0 mL) getropft. Nach zehn Minuten klart die Lösung auf und wird weitere zwölf Stunden bei RT gerührt, bevor das Lösung im Vakuum eingeengt wird. Nach dem Hinzufügen einiger mL Et₂O, kann das Produkt bei -40 °C kristallisiert werden. Ausbeute (NMR): 94 %.



¹ H-NMR	(400 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 0.74 (s, 12H, Si(CH ₃) ₃), 0.69 (s, 12H, Si(CH ₃) ₃), 0.57 (s, 24H, Si(CH ₃) ₃), 0.44 (s, 24H, Si(CH ₃) ₃).
¹³ C-NMR	(100 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.5 (Si(CH ₃) ₃), 6.3 (Si(CH ₃) ₃), 5.7 (Si(CH ₃) ₃), 3.8 (Si(CH ₃) ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) -88.5, -28.1 (br s).
²⁹ Si-NMR	(79 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 11.3 (Si(CH ₃) ₃), 8.3 ((Si(CH ₃) ₃)).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2897 (w), 2957 (w).
MS	(CI, iso-Butan): <i>m/z</i> [C ₃₆ H ₁₀₈ Cl ₄ N ₈ P ₄ Pd ₂ Si ₁₂ +2H] ⁺ 1466, [C ₃₀ H ₉₀ N ₇ P ₃ Pd ₂ Si ₁₀] ⁺ 1275, [C ₂₇ H ₈₁ N ₆ P ₃ Pd ₂ Si ₉ +3H] ⁺ 1158.
EA	Ber. für C ₃₆ H ₁₀₈ Cl ₄ N ₈ P ₄ Pd ₂ Si ₁₂ (%): C 29.44, H 7.41, N 7.63, P 8.43. Gef. (%): C 29.24, H 7.66, N 7.07, P 8.51.
Smp.	Zersetzung ab 74 °C.

Synthese von C₁₈H₃₆N₂P₂ (18)

Eine gelbbraune Lösung aus Cp₂Ti(η²-btmsa) (0.520 g, 1.500·10⁻³ mol) in THF (10 mL) wird zu einer gerührten Lösung aus (Tmp)PCl₂ (0.363 g, 1.500·10⁻³ mol) in THF (10 mL) getropft. Nach dem Farbwechsel von gelbbraun nach rot und zwölf weiteren Stunden Röhren bei RT wird das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Aus dem aufkonzentrierten Extrakt können nach zwei Wochen bei -78 °C rote Kristalle isoliert werden. Aufgrund der Schwierigkeiten, das Nebenprodukt Cp₂TiCl₂ abzutrennen, fallen die isolierten Ausbeuten sehr gering aus. Die Verbindung konnte nicht vollständig charakterisiert werden. Die identische

Verbindung wurde zuerst 1983 durch Markovski *et al.* auf anderem Wege dargestellt.^[129] Ausbeute (NMR): 97 %

$C_{18}H_{36}N_2P_2$ ($M = 342.43\text{ g mol}^{-1}$) Ausbeute: 0.021 g ($0.223 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$, 8 %)

^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 474.7.
 MS (CI, *iso*-Butan): m/z $[C_{18}H_{36}N_2P_2]^+$ 342, $[C_{36}H_{72}N_4P_4]^+$ 684, $[C_{27}H_{54}N_3P_4]^+$ 544, $[C_9H_{18}NP_2]^+$ 202, $[C_5H_6NP_2]^+$ 142.

Synthese cyclischer Liganden mit PNP-Motiv - Reduktionsreaktionen von *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen

Synthese von $C_{26}H_{26}N_2P_4$ (19) Die Zugabe einer Lösung aus **1** (0.911 g, $2.880 \cdot 10^{-3}$ mol) in Toluol (4.0 mL) zu einer gerührten Lösung aus $Cp_2Ti(\eta^2\text{-btmsa})$ (1.000 g, $\cdot 10^{-3}$ mol) in Toluol (8.0 mL) führt zu einer Veränderung von der gelbbraunen Lösung in eine leuchtend rote Suspension. Nach weiteren 12 Stunden Röhren wird die überstehende rote Lösung mit einer Schlauchfritte vom roten Cp_2TiCl_2 -Niederschlag abgetrennt und direkt auf trockenes Al_2O_3 (neutral, 25.000 g) überführt. Die resultierende Suspension wird gerührt, bis die überstehende Lösung eine leicht gelbe Farbe zeigt. Danach wird sie mit einer Schlauchfritte abfiltriert, das verbleibende Al_2O_3 zweimal mit THF gewaschen und die vereinten Filtrate im Vakuum sorgfältig getrocknet, um das verbleibende Btmsa zu entfernen. Zur vollständigen Entfernung des Toluols wird der Rückstand erneut in *n*-Pentan aufgenommen und trocken gezogen. Das Produkt kann als blassgelber Feststoff isoliert werden. Durch die Kristallisation aus einem THF/*n*-Hexan-Gemisch gelingt die Isolierung messbarer Einkristalle. **19** fällt als Isomerengemisch an (1 : 0.05). Ausbeute (NMR): 100 %.

$C_{26}H_{26}N_2P_4$ ($M = 490.4\text{ g mol}^{-1}$) Ausbeute: 0.463 g (0.001 mol, 66 %)

1H -NMR (300 MHz, Toluol- d_8 , 297 K): δ (ppm) 7.78-7.72 (m, 8H, *m*-ArH, major), 7.71-7.64 (m, 8H, *m*-ArH, minor), 7.16-6.96 (m, 16H, *o*-ArH/*p*-ArH), 3.02 (qt, $^3J_{PH} = 4.71$ Hz, 6H, CH_3 , major), 2.86 (qt, $^3J_{PH} = 3.31$ Hz 6H, CH_3 , minor).
 ^{13}C -NMR (75 MHz, THF- d_8 , 297 K): δ (ppm) 139.6 (*i*-ArC), 132.7 (*o*-ArC, qt, $^2J_{CP} = 7.2$ Hz), 129.7 (*p*-ArC), 129.4 (*o*-ArC), 44.7 (CH_3).
 ^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 58.6 (major), 70.6 (minor).
 IR (ATR, cm^{-1} , 297 K): $\nu = 2793$ (w), 2877 (w), 2997 (w), 3012 (w), 3046 (w), 3065 (w).
 MS (CI, *iso*-Butan): m/z $[C_{26}H_{26}N_2P_4]^+$ 490, $[C_{19}H_{18}NP_3+H]^+$ 354, $[C_{13}H_{13}NP_2+H]^+$ 246.
 EA Ber. für $C_{26}H_{26}N_2P_4$ (%): C 63.68, H 5.34, N 5.71, P 25.26. Gef. (%): C 63.61, H 5.52, N 5.57, P 25.17.

Smp. 76°C (onset), 139 (clear point).

Synthese von C₃₆H₄₂N₂P₄ (20) Die Synthese erfolgt analog zu der für **19** beschriebenen. Ausbeute (NMR): 68 %.

C₃₆H₄₂N₂P₄ (M = 626.64 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.080 g (0.128·10⁻³ mol, 38 %)

¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 8.12-8.00 (m, 8H, <i>o</i> -ArH), 7.32-7.16 (m, 8H, <i>m</i> -ArH), 7.15-7.08 (m, 4H, <i>p</i> -ArH), 2.89-2.69 (m, 2H, CH) 1.87-0.67 (m, 20H, CH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 141.0 (<i>i</i> -ArC), 132.0 (<i>o</i> -ArC), 131.9 (<i>m</i> -ArC), 128.7 (<i>p</i> -ArC)), 128.2 (<i>m</i> -ArC), 60.9 (CH), 33.3 (CH ₂), 27.2 (CH ₂), 26.3 (CH ₂), 25.7 (CH ₂).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 73.8.
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2850 (m), 2922 (m), 3051 (w), 3066 (w), 3360 (w).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): <i>m/z</i> [C ₃₆ H ₄₂ N ₂ P ₄] ⁺ 627, [C ₃₀ H ₃₇ N ₂ P ₃] ⁺ 519, [C ₃₆ H ₄₂ N ₂ P ₄] ⁺ 422, [C ₁₈ H ₂₁ NP ₂ +H] ⁺ 314, [C ₁₂ H ₁₆ NP+H] ⁺ 206, [C ₆ H ₁₁ NP] ⁺ 128.
EA	Ber. für C ₃₆ H ₄₂ N ₂ P ₄ (%): C 69.00, H 6.76, N 4.47, P 19.77. Gef. (%): C 69.20, H 6.75, N 3.74, P 19.64.
Smp.	184 °C.

Synthese von C₂₅H₂₃NP₄ (22) In MeCN (5.0 mL) gelöstes **1** (1.000 g, 3.160·10⁻³ mol) wird zu einer gerührten gelbbraunen Lösung aus Cp₂Ti(η²-btmsa) (1.096 g, 3.160·10⁻³ mol) in MeCN (7.0 mL) gegeben und 17 Stunden gerührt, wobei eine Farbveränderung nach weinrot erfolgt. Nach dem Entfernen des MeCN im Vakuum wird der verbleibende Feststoff mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum kann ein beige-farbener Feststoff isoliert werden. Ausbeute (NMR): 97 %.

C₂₅H₂₃NP₄ (M = 461.36 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.150 g (0.325·10⁻³ mol, 10 %)

¹ H-NMR	(400 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.74-7.65 (m, 4H, ArH), 7.19-7.10 (m, 4H, ArH), 6.89-6.76 (m, 12H, ArH), 3.07 (t, ³ J _{PH} = 11.8 Hz, 3H, CH ₃).
¹³ C-NMR	(100 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 137.7 (<i>i</i> -ArC), 133.9 (<i>i</i> -ArC), 131.4 (<i>m</i> -ArC), 129.8 (<i>m</i> -ArC), 128.4 (<i>o</i> -ArC, <i>p</i> -ArC), 128.2 (<i>o</i> -ArC, <i>p</i> -ArC), 36.5 (CH ₃).
³¹ P-NMR	(163 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 130.46-121.48 (m), 19.50-10.84 (m).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2791 (w), 2873 (w), 2995 (w), 3008 (w), 3046 (w), 3065 (w).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): <i>m/z</i> [C ₂₅ H ₂₃ NP ₄ +H] ⁺ 462, [C ₁₉ H ₁₇ NP ₄] ⁺ 383.

EA	Ber. für C ₂₅ H ₂₃ NP ₄ (%): C 65.08, H 5.03, N 3.04. Gef. (%): C 63.91, H 5.35, N 4.27.
Smp.	140 °C.

Synthese von C₃₀H₃₇N₂P₃ (23) Eine THF-Lösung aus **2** (0.500 g, 1.300·10⁻³ mol) wird langsam zu einer -78 °C kalten Suspension aus 4 Äq. Kaliumgraphit (0.700 g, 5.200·10⁻³ mol) in THF getropft. Über 16 Stunden kann sich die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Das Entfernen des THF im Vakuum und zweimalige Extrahieren des schwarzen Rückstands mit Toluol (10.0 mL), ergibt eine orange Lösung. Das sofortige Abziehen des Lösungsmittels ermöglicht die Isolierung des Produkts als orangen Feststoff. Ausbeute (NMR): 90 %.



¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 8.13-7.16 (m, 8H, ArH), 7.55-7.44 (m, 2H, ArH), 7.39-6.83 (m, 20H, ArH), 3.70-3.51 (m, 1H, Cy-CH), 3.21-3.04 (m, 1H, Cy-CH), 3.04-2.93 (m, 1H, Cy-CH), 2.93-2.80 (m, 1H, Cy-CH), 2.55-0.58 (m, 40H, Cy-CH ₂).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 146.3 (<i>i</i> -ArC), 142.3 (<i>i</i> -ArC), 142.9 (<i>i</i> -ArC), 131.9 (ArC), 131.7 (ArC), 131.2 (ArC), 129.4 (ArC), 129.3 (ArC), 128.3 (ArC), 128.2 (ArC), 128.0 (ArC), 127.7 (ArC), 62.7 (Cy-CH), 56.9 (Cy-CH), 56.7 (Cy-CH), 53.76 (Cy-CH), 37.6 (Cy-CH), 37.1 (Cy-CH ₂), 36.4 (Cy-CH ₂), 26.5 (Cy-CH ₂), 26.2 (Cy-CH ₂), 25.6 (Cy-CH ₂).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 130.2 (t, ² J _{PNP} = 29.5 Hz), 74.1 (dd, ¹ J _{PP} = 257.5 Hz, ² J _{PNP} = 30.3 Hz), 59.5 (dd, ¹ J _{PP} = 257.5 Hz, ² J _{PNP} = 29.5 Hz).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2851 (m), 2922 (m), 3000 (w), 3050 (w), 3069 (w).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): <i>m/z</i> [C ₃₀ H ₃₇ N ₂ P ₃ +H] ⁺ 518, [C ₂₄ H ₃₂ N ₂ P ₂ +H] ⁺ 411, [C ₁₇ H ₂₂ NP ₂ +3H] ⁺ 305, [C ₁₇ H ₂₂ NP ₂ +H] ⁺ 206, [C ₆ H ₅ NP+H] ⁺ 123.
EA	23 konnte lediglich als KCl-Addukt isoliert werden. Ber. für C ₃₀ H ₃₇ N ₂ P ₃ +KCl (%): C 60.75, H 6.29, N 4.72. Gef. (%): C 60.74, H 6.13, N 4.82.

Synthese von C₃₁H₄₉NP₂ (24) Zu einer gelbbraunen Lösung aus Cp₂Ti(η^2 -btmsa) (0.212 g, 0.400·10⁻³ mol) in THF (7.0 mL) wird eine zweite Lösung aus **5** (0.139 g, 0.400·10⁻³ mol) in THF (3.0 mL) getropft. Die Reaktion wird anschließend weitere 16 Stunden bei RT gerührt, wobei ein Farbwechsel nach kräftig rot eintritt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Verbindung **19** und **20**. Das Produkt kann in kleinen Ausbeuten als oranges Öl isoliert werden. Aufgrund der sehr geringen isolierten Ausbeuten, konnte die Verbindung nicht vollständig charakterisiert werden. Ausbeute (NMR): 100 %.



¹ H-NMR	(400 MHz, THF- <i>d</i> ₈ , 297 K): δ (ppm) 7.01 (s, 4H, <i>m</i> -ArH), 4.10 (sept, ³ JK _{HH} = 6.8 Hz, 4H, <i>o</i> -AriPrCH), 2.84 (sept, ³ JK _{HH} = 6.8 Hz, 4H, <i>p</i> -AriPrCH), 2.73 (t, ³ JK _{HP} = 11.1 Hz, 3H, CH ₃), 1.35 (d, ³ JK _{HH} = 6.8 Hz, 12H, <i>o</i> -AriPrCH ₃), 1.30 (d, ³ JK _{HH} = 6.8 Hz, 12H, <i>o</i> -AriPrCH ₃), 1.22 (d, ³ JK _{HH} = 6.8 Hz, 12H, <i>p</i> -AriPrCH ₃).
¹³ C-NMR	(100 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 154.4 (t, ² J _{CP} = 4.8 Hz, <i>o</i> -ArC), 150.8 (<i>p</i> -ArC), 119.3 (<i>i</i> -ArC), 37.9 (CH ₃), 35.4 (<i>p</i> -AriPrCH)), 34.2 (<i>o</i> -AriPrCH), 25.3 (<i>o</i> -AriPrCH ₃), 24.8 (<i>o</i> -AriPrCH ₃), 24.4 (<i>p</i> -AriPrCH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) -75.6.
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): <i>m/z</i> [C ₃₁ H ₄₉ NP ₂] ⁺ 498, [C ₂₈ H ₄₂ NP ₂] ⁺ 454, [C ₁₆ H ₂₆ NP] ⁺ 264.

Synthese cyclischer Liganden mit PNP-Motiv - nukleophile Substitutionsreaktionen mit *N,N*-Bis{chloro(aryl)phosphino}aminen

Synthese von C₁₇H₂₃N₃₄P₂ (25) Zu einer Lösung aus **1** (0.100 g, 0.320·10⁻³ mol) und NEt₃ (0.2 mL, 2.708·10⁻³ mol) in DMF (5.0 mL) wird ein Äq. des 1,2-ethylhsubstituierten Hydrazinhydrochlorids in 1.0 mL DMF getropft und 15 Stunden auf 75 °C erwärmt. Nach Abziehen des DMF und der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der weiße Rückstand mit *n*-Heptan filtriert, um das Hydrochlorid abzutrennen. Das *n*-Heptan wird entfernt und das Produkt kann als farbloses Öl isoliert werden. (Einkristalle können bei -78 °C aus *n*-Heptan gezogen werden.) Ausbeute (NMR): 91 %.



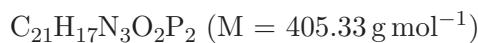
¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.61-7.55 (m, 4H, <i>o</i> -ArH), 7.21-7.08 (m, 6H, <i>m/p</i> -ArH), 3.12-2.98 (m, 2H, CH ₂), 3.00 (t, ³ JK _{HP} = 10.4 Hz, 3H, N-CH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 144.3 (<i>i</i> -ArC), 130.3 (t, ² JK _{HP} = 10.7 Hz, <i>o</i> -ArC), 129.3 (<i>p</i> -ArC), 128.6 (<i>m</i> -ArC), 53.6 (CH ₂), 53.2 (CH ₂), 31.0 (t, ³ JK _{CP} = 21.6 Hz, CH ₃), 16.1 (t, ³ JK _{CP} = 5.6 Hz, CH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 99.5.
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2806 (w), 2865 (m), 2924 (m), 2966 (m), 3066 (w).
MS	(ESI, MeCN): <i>m/z</i> [C ₁₇ H ₂₃ N ₃₄ P ₂ +H] ⁺ 332.
EA	Ber. für C ₁₇ H ₂₃ N ₃₄ P ₂ (%): C 61.62, H 7.00, N 12.68, P 18.70. Gef. (%): C 61.73, H 6.90, N 12.01, P 18.58.

Synthese von C₁₇H₁₉N₃O₂P₂ (26) Die Synthese erfolgte analog zu **25**. Allerdings fällt das Produkt als Gemisch aus drei Isomeren an. Aus diesem Grund werden keine Integrale zugeordnet. Ausbeute (NMR): 98 %.



¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 7.52-7.30 (m, <i>m</i> -ArH), 7.15-7.01 (m, <i>o/p</i> -ArH), 2.52-2.41 (m, CH ₃), 2.00 (d, ⁴ J _{HP} = 3.5 Hz, CH ₃ C=O), 1.34 (s, CH ₃ C=O), 1.00 (s, CH ₃ C=O).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 173.7 (CO), 139.6 (d, ¹ J _{CP} = 31.6 Hz, <i>i</i> -ArC), 137.6 (d, ¹ J _{CP} = 30.0 Hz, <i>i</i> -ArC), 131.5-129.1 (m, ArC), 30.2 (N-CH ₃), 22.4 (d, ³ J _{CP} = 15.6 Hz, CH ₃ CO).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 93.7 (d, ² J _{PP} = 14.8 Hz, major), 88.2 (s, minor), 86.1 (minor), 80.5 (d, ² J _{PP} , major).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2825 (w), 2930 (w), 3005 (w), 3043 (w), 3067 (w), 3220 (w).
MS	(ESI, MeCN): <i>m/z</i> [C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ P ₂ +H] ⁺ 360, [C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ P ₂ +Na] ⁺ 382.
EA	Ber. für C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ P ₂ (%): C 56.83, H 5.33, N 11.70, P 17.24. Gef. (%): C 57.45, H 5.44, N 11.56, P 17.24.
Smp.	154.1 °C.

Synthese von C₂₁H₁₇N₃O₂P₂ (27) Die Synthese erfolgte analog zu **25**. Allerdings fällt das Produkt als Gemisch aus zwei Isomeren an.



¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 8.40-8.33 (m, 2H, <i>m</i> -ArH, major), 8.00-7.97 (m, <i>m</i> -ArH, minor), 7.15-6.98 (m, 6H, <i>o/p</i> -ArH), 6.81-6.61 (m, 6H, <i>o/p</i> -ArH), 2.92 (t, ³ J _{HP} = 14.4 Hz, 6H, CH ₃ , major), 2.24 (t, ³ J _{HP} = 12.6 Hz, 6H, CH ₃ , major).
¹³ C-NMR	(75 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 158.8 (CO), 139.3 (ArC), 133.6 (ArC), 130.3 (ArC), 129.4 (ArC), 129.3 (ArC), 129.2 (ArC), 127.9 (ArC), 41.7 (CH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 127.5 (major), 126.4 (minor).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 2810 (w), 2932 (w), 2965 (w), 3003 (w), 3034 (w), 3048 (w), 3071 (w).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): <i>m/z</i> [C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ P ₂ +H] ⁺ 406.
EA	Ber. für C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ P ₂ (%): C 62.23, H 4.23, N 10.37, P 15.28. Gef. (%): C 62.21, H 4.23, N 10.33, P 15.22.
Smp.	174.7 °C.

Synthese von C₂₅H₂₃N₃P₂ (28) Eine Lösung aus Azobenzol (0.291 g, 1.600·10⁻³ mol) in THF (30 mL) wird mit Lithium-Draht (0.056 g, 9.930·10⁻³ mol) versetzt und 24 Stunden bei RT gerührt, wobei ein Farbwechsel von rot zu dunkelgrün zu beobachten ist. Anschließend wird die Lösung bei -78 °C auf eine zweite Lösung aus *N,N*-Bis(chlorophenylphosphino)methylamin **1** (0.504 g, 1.590·10⁻³ mol) in THF (15 mL) kanüliert. Dabei wechselt die Farbe von grün zu gelb.

Nach Entfernen des THF im Vakuum wird der Rückstand mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert und das Produkt bei 7 °C ausgefällt. Das Produkt fällt als Gemisch aus zwei Isomeren an, von welchen eines charakterisiert wurde. Ausbeute (NMR): 99 %.

$C_{25}H_{23}N_3P_2$ ($M = 427.43\text{ g mol}^{-1}$) **Ausbeute:** 0.112 g ($0.312 \cdot 10^{-3}$ mol, 95 %)

1H -NMR	(300 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 7.42-7.51 (m, 4H, ArH), 6.99-6.92 (m, 6H, ArH), 6.89-6.82 (m, 4H, ArH), 6.66-6.59 (m, 2H, ArH), 2.69 (t, $^3J_{HP} = 11.8$ Hz, 3H, CH_3).
^{13}C -NMR	(75 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 148.5 (m, <i>i</i> -ArC), 140.3 (m, <i>i</i> -ArC), 131.2 (m, ArC), 130.7 (ArC), 128.8 (m, ArC), 121.3 (ArC), 115.4 (m, ArC), 30.4 (NCH_3).
^{31}P -NMR	(121 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 83.8
MS	(EI, 70 eV): m/z $[C_{25}H_{23}N_3P_2 + H]^+$ 427, $[C_{23}H_{19}N_3P_2]^+$ 399, $[C_{12}H_{10}N_2 + 2H]^+$ 184, $[C_6H_5N + H]^+$ 92, $[C_6H_5]^+$ 77.
EA	Ber. für $C_{25}H_{23}N_3P_2$ (%): C 70.25, H 5.42, N 9.83. Gef. (%): C 70.27, H 5.20, N 9.32.
Smp.	106.1 °C.

Herstellung der Koordinationsverbindungen

Synthese von $C_{17}H_{13}Cl_2CrNO_4P_2$ (29) Nach dem Vereinen einer Lösung aus **1** (1.000 g, $3.164 \cdot 10^{-3}$ mol) in Toluol (4.0 mL) mit einer zweiten Lösung aus $Cr(CO)_6$ (0.696 g, $3.164 \cdot 10^{-3}$ mol) in Toluol (10.0 mL) wird die entstehende Reaktionslösung vier Tage bei 115 °C unter Verwendung eines Steigrohrs refluxiert, so dass sublimiertes $Cr(CO)_6$ in den Reaktionskolben zurückgeführt werden kann. Es erfolgt eine Farbänderung von farblos zu einem leuchtenden Gelb. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende gelbe Feststoff bei -78 °C aus Et_2O umkristallisiert. **29** fällt als Isomerengemisch an (1 : 0.73).

$C_{17}H_{13}Cl_2CrNO_4P_2$ ($M = 478.91\text{ g mol}^{-1}$) Ausbeute: 1.348 g (0.002 mol, 89 %)

1H -NMR	(300 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 7.71-7.56 (m, 8H, <i>m</i> -ArH), 7.08-6.93 (m, 12H, <i>o/p</i> -ArH), 2.21 (t, $^3J_{PH} = 10.8$ Hz, 3H, CH_3 , minor), 2.04 (t, $^3J_{PH} = 10.2$ Hz, 3H, CH_3 , major).
^{13}C -NMR	(75 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 225.4 (CO, major), 219.8 (CO, minor), 218.6 (CO, major), 217.9 (CO, major), 137.7 (ArC), 132.3 (ArC), 132.1 (ArC), 129.5 (ArC), 32.2 (CH_3 , minor), 31.7 (CH_3 , major).
^{31}P -NMR	(121 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 166.8 (major), 163.4 (minor).
IR	(ATR, cm^{-1} , 297 K): $\nu = 1895$ (s), 1918 (m), 1395 (m), 2023 (s).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): m/z $[C_{17}H_{13}Cl_2CrNO_4P_2]^+$ 480, $[C_{17}H_{13}ClCrNO_4P_2]^+$ 444, $[C_{15}H_{10}CrNO_3P_2 + H]^+$ 267, $[C_{17}H_{13}NP_2 + H]^+$ 246.

EA	Ber. für C ₁₇ H ₁₃ Cl ₂ CrNO ₄ P ₂ (%): C 42.53, H 2.73, Cl 14.77, N 2.92, P 12.90. Gef. (%): C 42.35, H 2.86, Cl 14.51, N 3.02, P 12.73.
Smp.	Zersetzung ab 125 °C.

Synthese von C₃₀H₂₆MoN₂O₄P₄ (30) Mit einer Spritze wird eine Lösung aus **19** (0.100 g, 0.200·10⁻³ mol) in Toluol (3.0 mL) zu einer gerührten, gelben Suspension aus Mo(CO)₄(pip)₂ (0.077 g, 0.200·10⁻³ mol) in Toluol (7.0 mL) getropft. Nach drei Stunden klarte die Reaktionslösung auf, woraufhin sie weitere 16 Stunden gerührt wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in 2.0 mL THF aufgenommen. Mittels eines THF/*n*-Hexan Gasphasendiffusionsansatzes können farblose Einkristalle gezogen und per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Ausbeute (NMR): 67 %.



¹ H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆ , 297 K): δ (ppm) 8.29-8.18 (m, 4H, <i>p</i> -ArH), 7.12-6.88 (m, 16H, <i>o</i> -ArH/ <i>m</i> -ArH), 3.11-3.01 (m, 6H, CH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, THF- <i>d</i> ₈ , 297 K): δ (ppm) 223.7 (CO), 221.6 (CO), 135.1 (ArC), 132.3 (ArC), 129.3 (ArC), 125.7 (ArC), 21.4 (CH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, THF- <i>d</i> ₈ , 297 K): δ (ppm) 65.1 (m), 131.2 (m).
IR	(ATR, cm ⁻¹ , 297 K): ν = 1885 (s), 1907 (m), 2013 (m).
MS	(ESI, THF): <i>m/z</i> [C ₂₉ H ₂₆ MoN ₂ O ₃ P ₄] ⁺ 673, [C ₂₉ H ₂₆ MoN ₂ O ₃ P ₄] ⁺ 667.
EA	Ber. für C ₃₀ H ₂₆ MoN ₂ O ₄ P ₄ (%): C 51.59, H 3.75, N 4.01. Gef. (%): C 51.90, H 3.94, N 4.00.
Smp.	Zersetzung ab 155-180 °C.

Synthese von C₃₄H₂₆Mo₂N₂O₈P₄ (31) Mit einer Spritze wird eine blassgelbe Lösung aus **19** (0.100 g, 0.200·10⁻³ mol) in Toluol (3.0 mL) zu einer gerührten, gelben Suspension aus Mo(CO)₄(pip)₂ (0.154 g, 0.400·10⁻³ mol) in Toluol (7.0 mL) getropft. Nach drei Stunden klart die Reaktionslösung auf, woraufhin sie weitere 16 Stunden gerührt wird. Nach dem Aufkonzentrieren der Lösung kann bei -78 °C ein gelber Feststoff ausgefällt werden. Dieser wird bei 4 °C aus Toluol umkristallisiert.



¹ H-NMR	(300 MHz, THF- <i>d</i> ₈ , 297 K): δ (ppm) 7.60 (m, 8H, <i>m</i> -ArH), 7.50-7.26 (m, 12H, <i>o</i> -ArH, <i>p</i> -ArH), 2.62 (qt, ³ J _{HP} = 5.9 Hz, 3H, CH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, THF- <i>d</i> ₈ , 297 K): δ (ppm) 217.9 (CO), 209.4 (CO), 134.3 (ArC), 133.7 (ArC), 129.9 (ArC), 129.6 (ArC), 33.8 (CH ₃).
³¹ P-NMR	(121 MHz, THF- <i>d</i> ₈ , 297 K): δ (ppm) 143.0.

IR	(ATR, cm^{-1} , 297 K): $\nu = 1875$ (s), 2006 (m), 2810 (w), 2874 (w), 2923 (w), 3062 (w).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): m/z $[\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4]^+$ 960, $[\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4]^+$ 909, $[\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_4]^+$ 851, $[\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4]^+$ 796, $[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4]^+$ 755.
EA	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4$ (%): C 45.05, H 2.89, N 3.09, P 13.67. Gef. (%): C 45.64, H 2.93, N 3.23, P 12.89.
Smp.	Zersetzung ab 138 °C.

Synthese von $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4$ (32) Nach der Zugabe von **19** (0.100 g, $0.200 \cdot 10^{-3}$ mol) zu einer grüngelben Suspension aus $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pip})_2$ (0.152 g, $0.410 \cdot 10^{-3}$ mol) in Toluol (7.0 mL) erfolgt ein langsamer Farbwechsel nach gelb. Die Reaktion wird weitere 16 Stunden gerührt, anschließend filtriert, die leuchtend gelbe Lösung stark eingeengt und das Produkt als gelber Feststoff bei -78 °C ausgefällt. Ausbeute (NMR): 84 %.



$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 7.66-7.57 (m, 8H, ArH), 6.82-6.75 (m, 12H, ArH), 2.51 (qt, $^3J_{\text{HP}} = 5.9$ Hz, 6H, CH_3).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 228.5 (CO), 218.9 (CO), 133.6 (ArC), 132.1 (ArC), 130.1 (ArC), 129.0 (ArC), 34.0 (CH_3).
$^{31}\text{P-NMR}$	(121 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 164.9.
IR	(ATR, cm^{-1} , 297 K): $\nu = 3067$ (w), 2924 (w), 2879 (w), 2812 (w), 2013 (w), 1990 (m), 1868 (s), 1855 (s), 1749 (m), 1733 (m), 1717 (m).
MS	(ESI, THF): m/z $[\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4]^+$ 818.
EA	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4$ (%): C 49.89, H 3.20, N 3.42. Gef. (%): C 49.85, H 3.21, N 3.66.
Smp.	Zersetzung ab 140-200 °C.

Synthese von $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (34) Eine Lösung aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (0.129 g, $0.590 \cdot 10^{-3}$ mol) und **19** (0.144 g, $0.290 \cdot 10^{-3}$ mol) in Toluol (15.0 mL) wird sieben Tage refluxiert. Dabei kann ein Farbwechsel von farblos über gelb, orange nach tiefrot beobachtet werden. Nach dem Einengen der Reaktionslösung im Vakuum können bei -78 °C tiefrote, beinahe schwarze Kristalle isoliert und per Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden. Aufgrund der geringen Ausbeuten und der extremen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Lösungsmitteln konnten nicht alle analytischen Daten erfasst werden.



MS (CI, *iso*-Butan): m/z [C₃₄H₂₆Cr₂N₂O₈P₄]⁺ 762, [C₃₀H₂₆Cr₂N₂O₄P₄]⁺ 706, [C₂₆H₂₆Cr₂N₂P₄]⁺ 594, [C₁₅H₁₇CrNP₂]⁺ 325, [C₅H₆NP]⁺ 111.

Synthese von C₃₁H₂₉CrN₃O₃P₄ (35) Einer gelben Lösung aus Cr(CO)₃(MeCN)₃ (0.079 g, 0.310·10⁻³ mol) in MeCN (6.0 mL) wird in Toluol (1.0 mL) gelöstes **19** (0.150 g, 0.310·10⁻³ mol) hinzugefügt. Sofort erfolgt ein Farbumschlag nach rotorange. Nach weiteren 16 Stunden Rühren wird die Lösung eingeeengt und das Produkt als oranger Feststoff bei 4 °C ausgefällt. Umkristallisation aus MeCN ermöglicht die Isolierung von rotorangen Einkristallen. Ausbeute (NMR): 93 %.

C₃₁H₂₉CrN₃O₃P₄ (M = 667.48 g mol⁻¹) Ausbeute: 0.172 g (0.260·10⁻³ mol, 85 %)

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 297 K): δ (ppm) 8.28-8.20 (m, 2H, ArH), 7.73-7.07 (m, 18H, ArH), 3.13 (t, ³J_{HP} = 8.6 Hz, 3H, CH₃), 3.08 (dd, ³>³J_{HP/PP} = 13.8 Hz und 0.9 Hz, 3H, CH₃), 2.45 (dd, ³>³J_{HP/PP} = 1.2 Hz und 2.5 Hz, 3H, CH₃).
¹³C-NMR (100 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ (ppm) 249.8 (CO), 234.1 (CO), 224.7 (CO), 188.1 (C-CH₃), 140.6 (ArC), 139.5 (ArC), 134.9 (ArC), 134.1 (ArC), 133.2 (ArCH), 132.1 (ArCH), 131.8 (ArCH), 131.7 (ArCH), 131.3 (ArCH), 130.5 (ArCH), 130.3 (ArCH), 129.8 (ArCH), 129.6 (ArCH), 129.2 (ArCH), 129.0 (ArCH), 128.2 (ArCH), 37.3 (N-CH₃), 34.5 (N-CH₃), 25.6 (C-CH₃).
³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆, 297 K): δ (ppm) 213.3 (ddd, ²J_{PNP} = 36.5 Hz, ^{n>2}J_{PNP} = 7.6 Hz, 11.5 Hz), 154.7 (dt, ²J_{PNP} = 39.4 Hz, ^{n>2}J_{PNP} = 6.4 Hz), 141.2 (ddd, ¹J_{PP} = 181.4 Hz, ²J_{PNP} = 39.4 Hz, ^{n>2}J_{PNP} = 12.0 Hz), 30.5 (ddd, ¹J_{PP} = 181.4 Hz, ²J_{PNP} = 36.5 Hz, ^{n>2}J_{PNP} = 5.3 Hz).
IR (ATR, cm⁻¹, 297 K): ν = 3067 (w), 3048 (w), 2983 (w), 2926 (w), 2877 (w), 2808 (w), 1931 (s), 1847 (s).
MS (CI, *iso*-Butan): m/z [C₃₁H₂₉CrN₃O₃P₄]⁺ 667, [C₃₀H₂₉CrN₃O₂P₄]⁺ 639, [C₂₈H₂₉CrN₃P₄]⁺ 583.
EA Ber. für C₃₁H₂₉CrN₃O₃P₄ (%): C 55.78, H 4.38, N 6.30, P 18.56. Gef. (%): C 55.90, H 4.35, N 6.10, P 18.05.
Smp. Zersetzung ab 240-250 °C.

Synthese von C₃₆H₃₁CrN₃O₃P₄ (36) Die Zugabe von gelben Cr(CO)₃(MeCN)₃ (0.079 g, 0.310·10⁻³ mol) in PhCN (6.0 mL) bewirkt sofort einen Farbumschlag nach dunkelrot. Um die Ligandenaustauschreaktion der MeCN- gegen die PhCN-Liganden zu vervollständigen, wird zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor eine Lösung aus **19** (0.150 g, 0.310·10⁻³ mol) in Toluol (1.0 mL) hinzugefügt wird. Die Lösung färbt sich rotbraun und wird weitere zwölf Stunden gerührt, bevor das PhCN im Vakuum entfernt wird. Der Rückstand wird vier mal mit Et₂O extrahiert und das Extrakt im Vakuum getrocknet. Das Produkt kann als rotbrauner Feststoff isoliert werden. Ausbeute (NMR): 89 %.

$C_{36}H_{31}CrN_3O_3P_4$ ($M = 729.55\text{ g mol}^{-1}$) Ausbeute: 0.132 g ($0.180 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$, 59 %)

1H -NMR	(300 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 8.80-8.71 (m, 2H, ArH), 6.98-6.59 (m, 23H, ArH), 3.18 (ddd, $^3J_{HNP} = 13.3$ Hz, $^3J_{HNP} = 5.1$ Hz, $^3J_{HNPP} = 0.75$ Hz, 3H, CH_3), 2.96 (t, $^3J_{HNP} = 8.5$ Hz, 3H, CH_3).
^{13}C -NMR	(100 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 258.8 (CO), 258.7 (CO), 140.45 (<i>i</i> -ArC), 139.71 (<i>i</i> -ArC), 136.86 (<i>i</i> -ArC), 135.34 (<i>i</i> -ArC), 134.32 (<i>i</i> -ArC), 133.18 (ArC), 132.10 (ArC), 132.09 (ArC), 131.44 (ArC), 131.08 (ArC), 131.00 (ArC), 130.73 (ArC), 130.45 (ArC), 129.09 (ArC), 129.04 (ArC), 128.94 (ArC), 128.73 (ArC), 128.60 (ArC), 128.60 (ArC), 128.31 (ArC), 128.21 (ArC), 37.8 (CH_3), 34.7 (CH_3).
^{31}P -NMR	(163 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ (ppm) 211.86 (dd, $^2J_{PNP} = 36.9$, ($n > 2$) $J_{PNPP} = 11.9$ Hz), 156.73 (dd, $^2J_{PNP} = 38.1$ Hz, ($n > 2$) $J_{PNPP} = 37.9$ Hz, ($n > 2$) $J_{PCNP} = 4.8$ Hz), 144.45 (ddd, $^1J_{PP} = 177.4$ Hz, $^2J_{PNP} = 37.6$ Hz, ($n > 2$) $J_{PNPP} = 12.0$ Hz), 29.64 (ddd, $^1J_{PP} = 176.9$ Hz, $^2J_{PNP} = 36.4$ Hz, ($n > 2$) $J_{PNPP} = 3.5$ Hz).
IR	(ATR, cm^{-1} , 297 K): $\nu = 3050$ (w), 2955 (w), 2924 (w), 2874 (w), 2852 (w), 2806 (w), 1927 (s), 1843 (s).
MS	(CI, <i>iso</i> -Butan): m/z $[C_{36}H_{31}CrN_3O_3P_4]^+$ 730, $[C_{30}H_{26}CrN_3O_3P_4 + 2H]^+$ 655, $[C_{27}H_{26}N_3P_4 + H]^+$ 517, $[C_{20}H_{15}CrNOP_2 + H]^+$ 400, $[C_{19}H_{15}N_2P_4 + H]^+$ 396, $[C_{12}H_{10}P_2]^+$ 216, $[C_7H_5N + H]^+$ 104, $[C_6H_5]^+$ 78.
EA	Ber. für $C_{36}H_{31}CrN_3O_3P_4$ (%): C 59.27, H 4.28, N 5.76, P 16.98. Gef. (%): C 59.31, H 4.34, N 5.75, P 17.07.
Smp.	Zersetzung ab 75-100 °C.

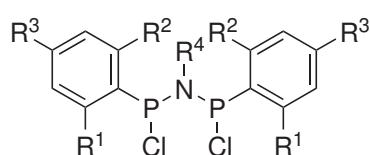
Synthese von $C_{52}H_{52}Cl_6N_4Ni_3P_8$ (37) $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ (0.173 g , $0.260 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$) werden in Toluol (7.0 mL) suspendiert. Nach dem Hinzufügen einer Lösung aus **19** (0.065 g , $0.130 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$) in Toluol (3.0 mL) wechselt die Farbe von dunkelblau nach rotbraun. Nach 24 weiteren Stunden Röhren bei RT wird das Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand drei mal mit *n*-Pentan extrahiert, um freies PPh_3 und verbleibendes $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ abzutrennen. Der rotbraune Rückstand wird erneut in wenig Toluol aufgenommen. Nach vier Wochen kann bei RT ein roter Einkristall isoliert und per Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Aufgrund des paramagnetischen Charakters von **37** und der sehr geringen Menge isolierten Materials, konnte die Verbindung nicht vollständig charakterisiert werden.

Standardprozedur zur katalysierten Oligomerisierungsreaktion von Ethen

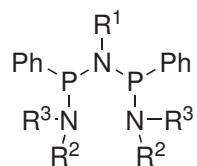
Die Reaktionen werden in einem 0.3 L Parr-Autoklaven durchgeführt, der mit einem Gaseintragsrührer versehen ist. Dabei wird Ethen aus einer 2 L-Aluminiumgasflasche, die auf einer Waage steht, auf den Autoklaven gepresst. Somit kann der Gewichtsverlust über die Zeit mittels eines Computerdatenaufnahmeprogramms aufgezeichnet werden. Die Temperatur im Reaktor

wird durch einen Thermosensor gemessen und entsprechend durch einen elektrischen Heizmantel und eine wassergekühlte Kühlslaufe nachreguliert. Die vorbereitete Katalysatorlösung wird durch den anliegenden Unterdruck in den evakuierten Autoklaven transferiert. Für die Katalysatorlösung des jeweiligen Versuchs werden Chromkomponente, der jeweilige Ligand und der Cokatalysator (AlEt_3 oder MAO) in 100 mL absolutiertem Toluol gelöst. Die eingesetzten Verhältnisse sind im Ergebnisteil bei den einzelnen Versuchen kenntlich gemacht. Der Reaktor wird dann mit 30 bar Ethen befüllt und die Reaktion bei einer konstanten Temperatur und Rührergeschwindigkeit durchgeführt. Nach einer Verweilzeit von 60 min (evtl. abweichende Verweilzeiten sind im Ergebnisteil angegeben) wird die Reaktorlösung auf RT abgekühlt, der Überdruck ablassen und die Lösung mit ca. 20.0 mL 0.1 M HCl gequencht und filtriert. Anfallendes PE wird gesammelt, getrocknet und ausgewogen. Zur Kontrolle der Selektivität erfolgt die Aufnahmen eines GC von der Flüssigphase.

5.2 Verbindungsübersicht

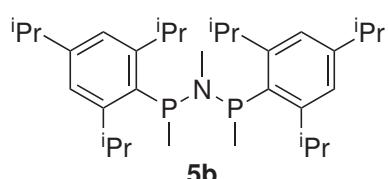


1 - 5



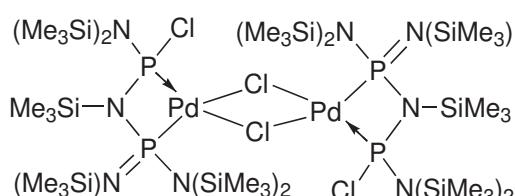
6 - 16

Verbg.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	H	H	H	Me
2	H	H	H	Cy
3	Me	Me	H	Me
4	Me	Me	Me	Me
5	iPr	iPr	iPr	Me

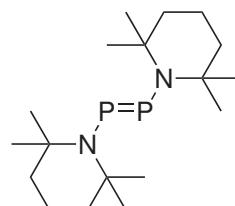


5b

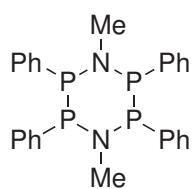
Verbg.	R ¹	R ²	R ³
6	Me	Et	Me
7	Me	cyc	Me
8	iPr	cyc	Me
9	cyc	Et	Me
10	Me	H	tBu
11	Me	H	<i>o</i> -OMeC ₆ H ₄
12	Me	Me	<i>o</i> -OMeC ₆ H ₄
13	Me	Me	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄
14	Me	Me	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄
15	cyc	Me	iPr
16	iPr	H	iPr



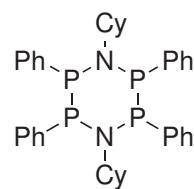
17



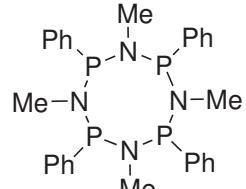
18



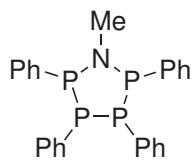
19



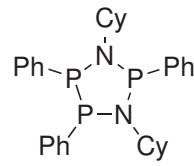
20



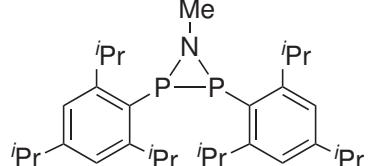
21



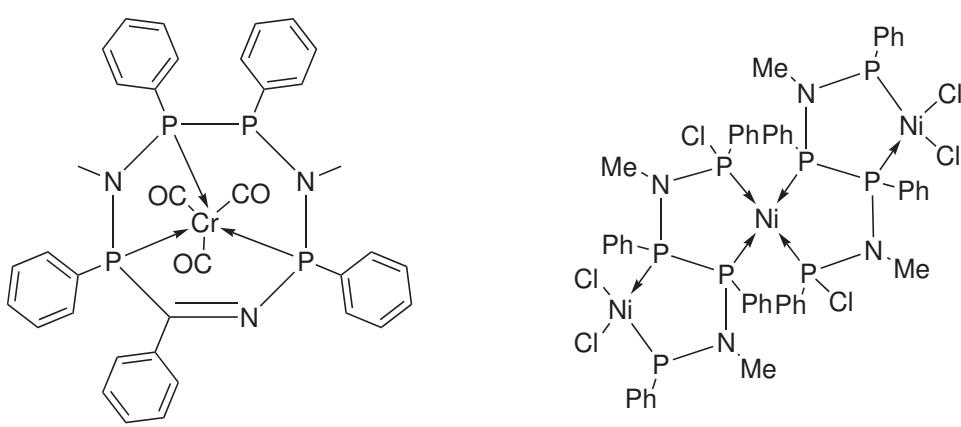
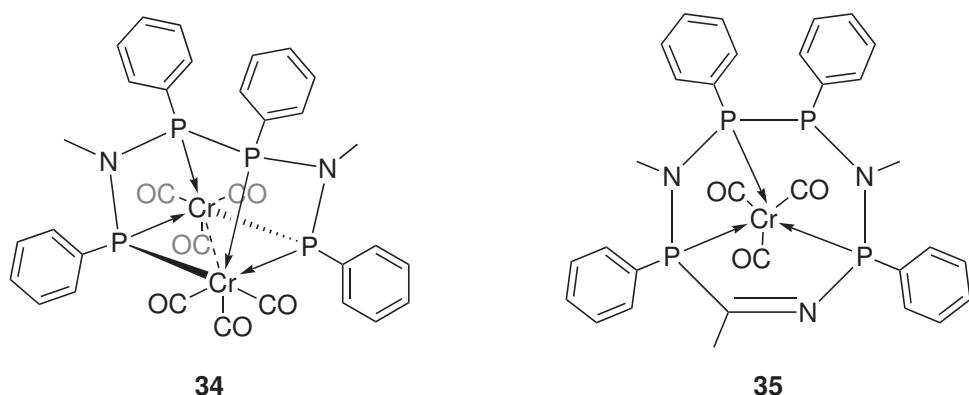
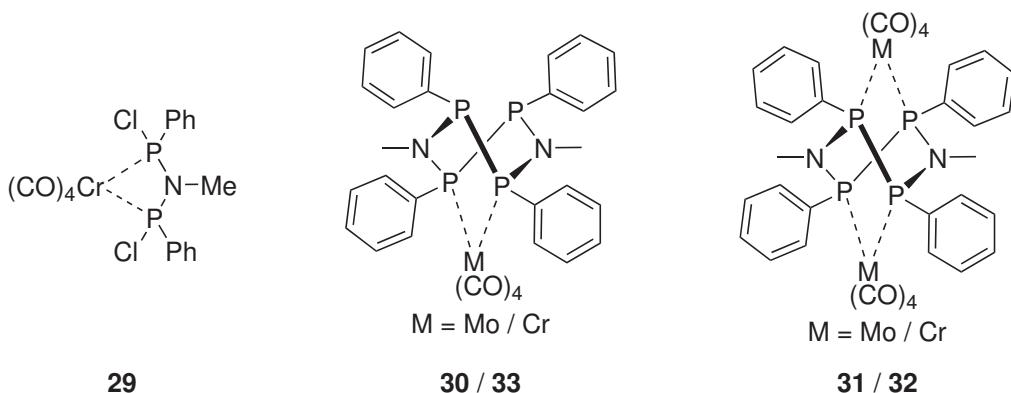
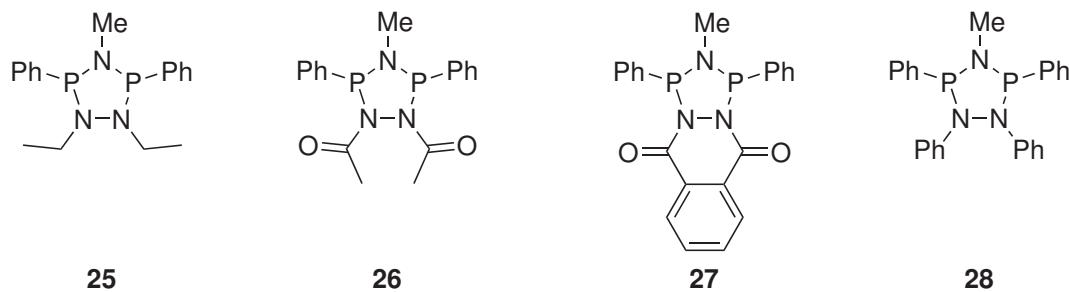
22



23



24



5.3 Molekülstruktur von Komplex 32

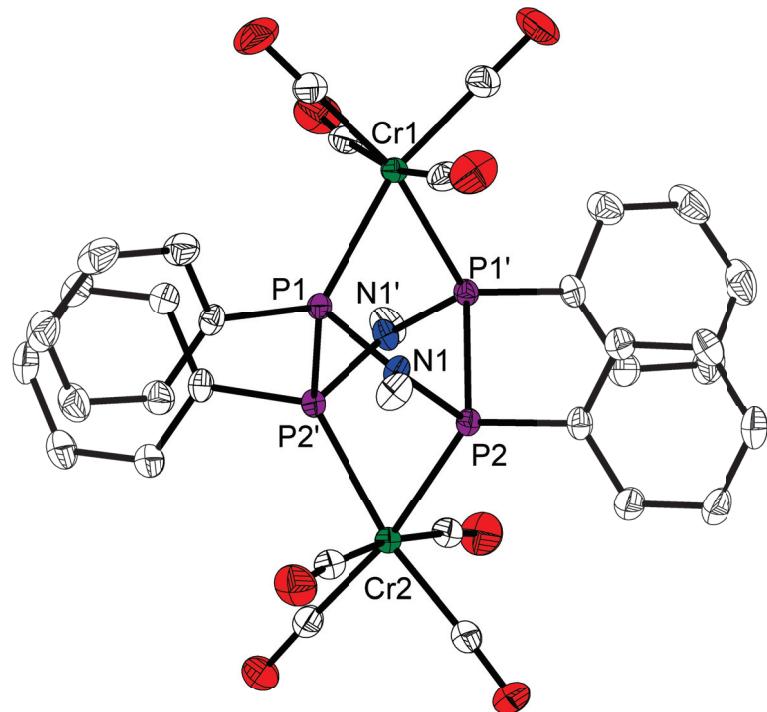


Abb. 5.1: Molekülstruktur für Komplex **32**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt, thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.4 Kristallographische Daten

Tab. 5.36: Kristallographische Daten für **1**, **2** und **5**

Verbindung	1	2	5
Summenformel	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ NP ₂	C ₁₈ H ₂₁ Cl ₂ NP ₂	C ₃₁ H ₄₉ Cl ₂ NP ₂
Molmasse [g/mol]	316.08	384.20	568.55
Farbe	farblos	farblos	farblos
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	Pbca (#61)	P ₁ (#2)
<i>a</i> [Å]	7.11450(10)	10.8723(2)	9.3818(2)
<i>b</i> [Å]	13.1751(2)	14.0822(3)	13.9448(4)
<i>c</i> [Å]	15.5472(3)	24.2595(5)	14.3304(4)
α [°]	90	90	101.3141(6)
β [°]	90	90	107.9519(6)
γ [°]	90	90	108.9227(6)
<i>V</i> [Å ³]	1457.31(4)	3714.27(13)	1593.17(7)
<i>Z</i>	4	8	2
μ [mm ⁻¹]	0.646	0.520	0.324
Dichte [g/cm ³]	1.441	1.374	1.185
Anz. Reflexe (gem.)	21444	54799	48327
Anz. Reflexe (unabh.)	3526	4713	6952
Anz. Reflexe (beob.)	3432	4216	6066
R _{int.}	0.0203	0.0245	0.0246
Anz. Parameter	164	208	372
GOF F ²	1.067	1.040	1.044
R ₁ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.0207	0.0290	0.0532
wR ₂ (alle Daten)	0.0546	0.0820	0.1410
CCDC Nr.	1511914	1511915	1511916

Tab. 5.37: Kristallographische Daten für **9**, **12** und **17**

Verbindung	9	12	17
Summenformel	C ₂₄ H ₃₇ N ₃ P ₂	C ₂₉ H ₃₃ N ₃ O ₂ P ₂	C ₃₆ H ₁₀₈ Cl ₄ N ₈ P ₄ Pd ₂ Si ₁₂ *2Et ₂ O
Molmasse [g/mol]	429.50	517.52	1617.10
Farbe	farblos	farblos	gelb
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C ₂ /c (#15)	P ₂ ₁ (#4)	P ₁ (#2)
<i>a</i> [Å]	28.2829(8)	9.8140(3)	12.7331(3)
<i>b</i> [Å]	9.4907(3)	6.7216(2)	12.9694(3)
<i>c</i> [Å]	18.7206(5)	20.3460(6)	14.6354(3)
α [°]	90	90	104.1592(6)
β [°]	107.0550(6)	99.8118(10)	101.3576(6)
γ [°]	90	90	112.6871(6)
<i>V</i> [Å ³]	4804.1(2)	1322.51(7)	2044.32(8)
<i>Z</i>	4	2	4
μ [mm ⁻¹]	0.196	0.196	0.861
Dichte [g/cm ³]	1.188	1.300	1.314
Anz. Reflexe (gem.)	41117	32668	40794
Anz. Reflexe (unabh.)	5809	6987	9871
Anz. Reflexe (beob.)	5145	6581	8984
R _{int.}	0.0248	0.0249	0.0209
Anz. Parameter	266	330	367
GOF <i>F</i> ²	1.050	1.074	1.030
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.0373	0.0333	0.0278
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0859	0.0760	0.0726
CCDC Nr.	1405813	1405815	-

Tab. 5.38: Kristallographische Daten für **18**, **19** und **20**

Verbindung	18	19	20
Summenformel	2	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ P ₄	C ₄₂ H ₅₆ N ₂ P ₄
Molmasse [g/mol]	4	490.37	712.76
Farbe	gelb	farblos	farblos
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (#61)	<i>P</i> ī (#2)	<i>P</i> ₁ /c (#14)
<i>a</i> [Å]	(4)	6.0462(4)	17.4215(5)
<i>b</i> [Å]	1)	8.7852(6)	10.1355(3)
<i>c</i> [Å]	18	11.6553(8)	22.8418(7)
α [°]	90	90.589(5)	90
β [°]	90	104.564(5)	95.1470(14)
γ [°]	90	94.020(5)	90
<i>V</i> [Å ³]	4092.95(19)	597.48(7)	4017.0(2)
<i>Z</i>	8	1	4
μ [mm ⁻¹]	0.999	0.334	1.959
Dichte [g/cm ³]	8	1.363	1.179
Anz. Reflexe (gem.)	36325	10431	30045
Anz. Reflexe (unabh.)	5187	2877	6486
Anz. Reflexe (beob.)	4603	2400	5917
R _{int.}	5	0.0172	0.0316
Anz. Parameter	245	146	444
GOF <i>F</i> ²	1.034	1.005	1.031
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.0265	0.0285	0.0359
w <i>R</i> ₂ (<i>alle Daten</i>)	0.0265	0.0808	0.0991
CCDC Nr.	1511917	1511918	1511919

Tab. 5.39: Kristallographische Daten für **21** und **22** und **25**

Verbindung	21	22	25
Summenformel	C ₃₀ H ₃₆ N ₄ P ₄	C ₂₅ H ₂₃ NP ₄	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ P ₂
Molmasse [g/mol]	548.49	461.32	331.32
Farbe	farblos	farblos	farblos
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmc21 (#36)</i>	<i>Pbcn (#60)</i>	<i>P2₁2₁2₁/c (#14)</i>
<i>a</i> [Å]	17.6279(4)	11.9230(3)	7.8803(4)
<i>b</i> [Å]	12.8066(3)	7.7492(2)	13.0541(7)
<i>c</i> [Å]	15.3527(3)	24.4541(6)	17.3852(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3465.93(13)	2259.4(1)	1788.42(16)
<i>Z</i>	4	4	4
μ [mm ⁻¹]	0.554	0.347	2.197
Dichte [g/cm ³]	1.377	1.356	1.231
Anz. Reflexe (gem.)	30428	20907	12922
Anz. Reflexe (unabh.)	4324	2732	3155
Anz. Reflexe (beob.)	4053	2526	3105
R _{int.}	0.0232	0.0209	0.0251
Anz. Parameter	205	138	203
GOF <i>F</i> ²	1.056	1.059	1.056
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.0332	0.0258	0.0233
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0895	0.0726	0.0626
CCDC Nr.	1511920	1511921	1576384

Tab. 5.40: Kristallographische Daten für **26** und **27** und **29**

Verbindung	26	27	29
Summenformel	$C_{17}H_{19}N_3O_2P_2$	$C_{21}H_{17}N_3O_2P_2 \cdot C_7H_8$	$C_{17}H_{13}Cl_2CrNO_4P_2$
Molmasse [g/mol]	359.29	497.45	480.12
Farbe	farblos	farblos	gelb
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/c (\#15)$	$P2_1/c (\#15)$	$Pbca (\#61)$
a [\AA]	18.0669(7)	10.9682(3)	14.4231(4)
b [\AA]	9.3123(4)	26.2652(7)	15.0200(4)
c [\AA]	10.3436(5)	9.4692(2)	18.8933(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	94.2301(15)	115.1501(7)	90
γ [°]	90	90	90
V [\AA ³]	1735.51(13)	2469.29(11)	4092.95(19)
Z	4	4	8
μ [mm ⁻¹]	0.265	0.208	0.999
Dichte [g/cm ³]	1.375	1.338	1.558
Anz. Reflexe (gem.)	12968	33026	36325
Anz. Reflexe (unabh.)	2101	5666	5187
Anz. Reflexe (beob.)	1961	4816	4603
$R_{int.}$	0.0183	0.0254	0.0225
Anz. Parameter	112	357	245
GOF F^2	1.065	1.024	1.033
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0295	0.0370	0.0265
wR ₂ (alle Daten)	0.0828	0.1014	0.0714
CCDC Nr.	1576385	1576386	1511917

Tab. 5.41: Kristallographische Daten für **30** und **31** und **32**

Verbindung	30	31	32
Summenformel	C ₃₀ H ₂₆ MoN ₂ O ₄ P ₄	C ₃₄ H ₂₆ Mo ₂ N ₂ O ₈ P ₄	C ₃₄ H ₂₆ Cr ₂ N ₂ O ₈ P ₄
Molmasse [g/mol]	698.35	906.33	818.45
Farbe	farblos	gelb	gelb
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2</i> 1/c (#14)	<i>Pbcn</i> (#60)	<i>Pbcn</i> (#60)
<i>a</i> [Å]	10.2238(3)	12.9925(8)	12.9123(4)
<i>b</i> [Å]	17.5722(4)	17.1787(10)	16.6646(5)
<i>c</i> [Å]	17.3556(4)	16.0938(10)	16.0174(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	100.7247(8)	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3063.55(13)	3592.0(4)	3446.60(18)
<i>Z</i>	4	4	4
μ [mm ⁻¹]	0.675	0.929	0.871
Dichte [g/cm ³]	1.514	1.676	1.577
Anz. Reflexe (gem.)	40961	28915	28889
Anz. Reflexe (unabh.)	6680	3534	4158
Anz. Reflexe (beob.)	5912	3080	3697
R _{int.}	0.0268	0.0265	0.0349
Anz. Parameter	372	228	228
GOF F ²	1.045	1.046	1.207
R ₁ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0252	0.0202	0.0413
wR ₂ (alle Daten)	0.0648	0.0527	0.1045
CCDC Nr.	1511922	1511923	1541509

Tab. 5.42: Kristallographische Daten für **34**, **35** und **37**

Verbindung	34	35	37
Summenformel	C ₃₉ H ₃₄ Cr ₂ N ₂ O ₆ P ₄	C ₃₁ H ₂₉ CrN ₃ O ₃ P ₄	C ₅₂ H ₅₂ Cl ₆ N ₄ Ni ₃ P ₈
Molmasse [g/mol]	854.56	667.45	1369.56
Farbe	rot	rot	rot
Temperatur [K]	150	150	150
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i>  (#2)	<i>P</i>  (#2)	<i>C</i> 2/c (#15)
<i>a</i> [Å]	10.183(2)	9.3155(3)	17.8357(11)
<i>b</i> [Å]	12.951(3)	15.1822(5)	21.6648(13)
<i>c</i> [Å]	14.969(4)	22.9035(7)	18.8639(16)
α [°]	87.761(4)	102.7304(7)	90
β [°]	84.794(4)	95.6281(7)	116.843(1)
γ [°]	78.910(4)	98.9210(7)	90
<i>V</i> [Å ³]	1928.7(8)	3091.85(17)	6503.7(8)
<i>Z</i>	2	4	4
μ [mm ⁻¹]	0.778	0.615	1.339
Dichte [g/cm ³]	1.472	1.434	1.399
Anz. Reflexe (gem.)	59532	122751	47357
Anz. Reflexe (unabh.)	7575	12183	7101
Anz. Reflexe (beob.)	6326	10630	5915
R _{int.}	0.0660	0.0300	0.0363
Anz. Parameter	469	763	284
GOF <i>F</i> ²	1.049	1.019	1.036
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0.0463	0.0293	0.0328
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1370	0.0293	0.0880
CCDC Nr.	1541510	1541511	1559978

Tab. 5.43: Kristallographische Daten der pulverdiffraktometrischen Untersuchung des PE aus den Katalyseversuchen mit Ligand **19**

Verbindung	Polyethylen (Versuch Nr. 1)	Polyethylen (Versuch Nr. 3)	Daten der ICDD pdf-2 Datenbank 2015
Summenformel	$(C_2H_4)_n$	$(C_2H_4)_n$	$(C_2H_4)_n$
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	-	-	orthorhombisch
Raumgruppe	-	-	<i>Pnma</i> (#62)
<i>a</i> [Å]	7.44(1)	7.49(2)	7.4650
<i>b</i> [Å]	4.967(9)	4.95(1)	4.9510
<i>c</i> [Å]	2.569(3)	2.556(5)	2.5600
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [10^6 pm ³]	94.88	94.70	94.62
Indexmethode	Divcol	Treor	-
Anz. Peaks _{indexed}	22	22	-
Anz. Linien _{unindexed}	0	0	-
Profilformfunktion	Pseudo-Voight	Pseudo-Voight	-
λ Cu _{Kα1} [Å]	1.54056	1.54056	-
R _{exp.}	4.05	4.05	-
R _p	3.61	3.61	-
R _{wp}	4.71	4.71	-
GOF <i>F</i> ²	1.16	1.16	-
relative	72.74810543	70.81917436	-
Kristallinität ^[227]			
Software	HighScore Plus	HighScore Plus	-
Bemerkungen	Bragg-Brentano	Bragg-Brentano	-

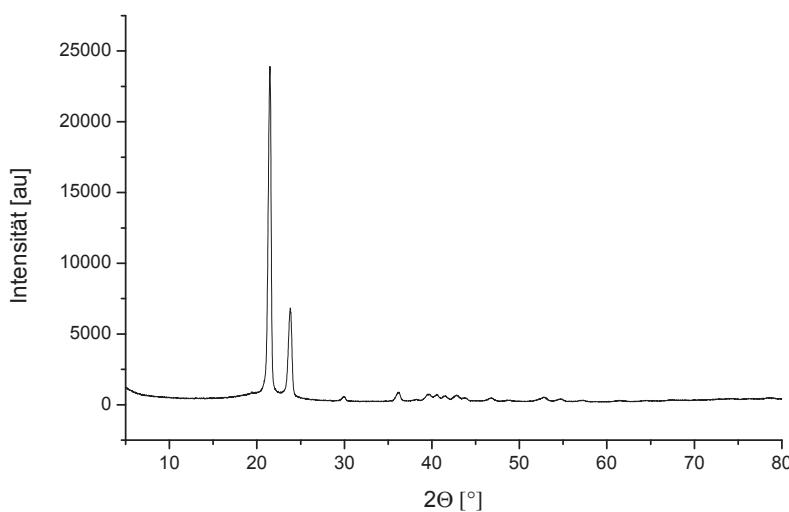


Abb. 5.2: Pulverdiffraktogramm des PE aus Katalyseversuch mit Ligand **19** Nr. 1

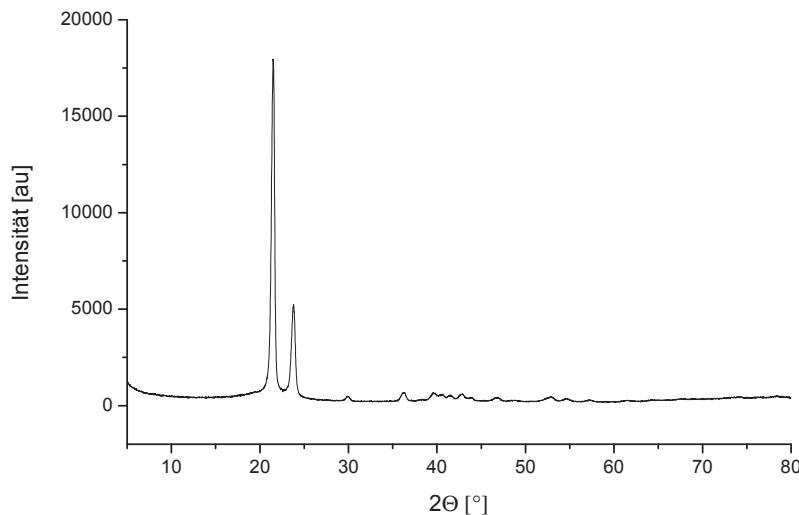


Abb. 5.3: Pulverdiffraktogramm des PE aus Katalyseversuch mit Ligand **19** Nr. 3

5.5 Modelle und Methoden der DFT-Rechnungen

Komplex 34 Alle Berechnungen wurden mit Gaussian 09^[228] durchgeführt. Strukturen sind auf Grundlage der B3PW91^[229] und BP86^[230] Level der Dichtefunktionaltheorie mit dem all-electron TZVP-Basisatz^[231] optimiert worden. Es wurden sowohl das reale Molekül **34** als auch die vereinfachte Form **34M** (Phenyl- gegen Methylgruppen substituiert) berechnet. In beiden Fällen liegt C_2 -Symmetrie vor. Basierend auf dem BP86/TZVP Level für beide Optimierungen von **34M**, sowohl die des Singulett- als auch des Triplett-Zustandes, konnten C_2 -symmetrische Geometrien im Grundzustand gefunden werden. Die Bestätigung dessen liefert die Abwesenheit imaginärer Werte in der Frequenzanalyse. Natural Bond Orbital (NBO) Analysen sind mit den B3PW91 optimierten Strukturen unter Verwendung der NBO-Methode^[231] durchgeführt worden.

Tab. 5.44: Details für Komplex **34**. Für weitere Informationen siehe M. Höhne, B. H. Müller, N. Peulecke, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3008-3014. [177]

	34 (Singulett-Zustand)	34 (Triplet-Zustand)
BP86/TZVP	HF = -5251.662896	HF = -5251.6122355
B3PW91/TZVP	HF = -5250.1877883	HF = -5250.1387029
	34M (Singulett-Zustand)	34M (Triplet-Zustand)
BP86/TZVP	HF = -4484.5116385 ZPE = 181.41636 $N_{Img} = 0$ $H_{tot} = -4484.185987$ $G_{tot} = -4484.288775$	HF = -4484.4601752 ZPE = 180.09706 $N_{Img} = 0$ $H_{tot} = -4484.135989$ $G_{tot} = -4484.241405$
B3PW91/TZVP	HF = -4483.3369134	HF = -4483.2871525

Komplex37 Alle Berechnungen wurden mit Gaussian 09^[228] durchgeführt. Strukturen sind auf Grundlage der B3PW91^[229] Level der Dichtefunktionaltheorie mit dem all-electron TZVP-Basisatz^[231] in der Gasphase optimiert worden. Es wurden sowohl das reale Molekül **37** als auch die vereinfachte Form **37M** (Phenyl- gegen Methylgruppen substituiert) berechnet. In beiden Fällen liegt C_2 -Symmetrie vor. Basierend auf dem BP86/TZVP Level für beide Optimierungen von **37M**, sowohl die des Singulett- als auch des Triplet-Zustandes, konnten C_2 -symmetrische Geometrien im Grundzustand gefunden werden. Die Bestätigung dessen liefert die Abwesenheit imaginärer Werte in der Frequenzanalyse. Natural Bond Orbital (NBO) Analysen sind mit den B3PW91 optimierten Strukturen unter Verwendung der NBO-Methode^[231] durchgeführt worden.

Tab. 5.45: Details für Komplex **33**; berechnete Energien für **33** und **33M** auf Basis BP86/TZVP.

37 (Triplet-Zustand state)	HF = -12251.4331325	
37M (Triplet-Zustand)	HF = -10717.1328375 ZPE = 306.79715 $N_{Img} = 0$	$H_{tot} = -10716.588557$ $G_{tot} = -10716.733708$
37M (open-shell Singulett)	HF = -10717.1239999 ZPE= 306.17794 $N_{Img} = 0$	$H_{tot} = -10716.580309$ $G_{tot} = -10716.727073$

Tab. 5.46: Vergleich optimierter Struktur- mit Einkristall-Röntgenstrukturdaten für Komplex **37**

	Einkristall- Röntgenstrukturdaten	optimierte Strukturdaten (BP86)
Ni1-P1	2.1243(7)	2.1608
Ni1-P4	2.1262(6)	2.1794
Ni1-Cl1	2.2058(7)	2.2599
Ni1-Cl2	2.1847(7)	2.2356
Ni2-P2	2.1371(6)	2.1897
Ni2-P3	2.1043(6)	2.1779
P2-P4	2.2255(8)	2.2975
N1-P1	1.6884(19)	1.7551
N1-P2	1.7238(19)	1.7812
N2-P3	1.7104(19)	1.7404
N2-P4	1.6990(19)	1.7347
P1-Ni1-P4	90.94(2)	91.812
P1-Ni1-Cl2	172.03(3)	172.974
P4-Ni1-Cl2	88.31(3)	88.201
P1-Ni1-Cl1	84.16(3)	88.337
P4-Ni1-Cl1	172.35(3)	175.122
Cl2-Ni1-Cl1	97.35(3)	96.675
P3-Ni2-P3	114.20(3)	113.876
P3-Ni2-P2	94.83(2)	94.788
P3-Ni2-P2	119.79(2)	116.350
P3-Ni2-P2	119.79(2)	116.350
P3-Ni2-P2	94.84(2)	94.788
P2-Ni2-P2	115.33(3)	122.198
N1-P1-Ni1	113.87(7)	113.545
N2-P4-Ni1	120.10(7)	119.308
N2-P4-P2	99.65(7)	99.776
Ni1-P4-P2	106.82(3)	106.664

5.6 Publikationen

Auszüge aus dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

Publikationen:

1. N. Peulecke, B. H. Müller, A. Spannenberg, M. Höhne, U. Rosenthal, A. Wöhl, W. Müller, A. Alqahtani, M. Al Hazmi, “Ligands with an NPNPN-framework and their application in chromium catalysed ethane tri-/tetramerization”, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8869-8874.
2. M. Höhne, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, “Di- μ -chlorido-bis(4-[bis(trimethylsilyl)amino]-6-chloro-2,2,8,8-tetramethyl-5,7-bis(trimethylsilyl)-3,5,7-triaza-4,6-diphosphab,8-disilanon-3-en-4-ido- κ^2 P,P’palladium(II)) diethyl ether disolvate”, *IUCrData* **2016**, *1*, x160986.
3. M. Höhne, M. Joksch, K. Konieczny, B. H. Müller, A. Spannenberg, N. Peulecke, U. Rosenthal, “Selective Reductions of N,N-Bischloro(aryl)-phosphino-amines Yielding Three-, Five-, Six-, and Eight-Membered Cyclic Azaphosphanes”, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4298-4309.

Coverprofile:

M. Höhne, M. Joksch, K. Konieczny, B. H. Müller, A. Spannenberg, N. Peulecke, U. Rosenthal, “Selective Reductions of N,N-Bischloro(aryl)-phosphino-amines Yielding Three-, Five-, Six-, and Eight-Membered Cyclic Azaphosphanes - Coverprofile”, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4232.

4. M. Höhne, N. Peulecke, K. Konieczny, B. H. Müller, U. Rosenthal, “Chromium Catalyzed Highly Selective Oligomerization of Ethene to 1-Hexene with N,N-bischloro(aryl)-phosphino-amine Ligands”, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2467-2472.

Coverprofile:

M. Höhne, N. Peulecke, K. Konieczny, B. H. Müller, U. Rosenthal, “Chromium Catalyzed Highly Selective Oligomerization of Ethene to 1-Hexene with N,N-bischloro(aryl)-phosphino-amine Ligands - Coverprofile”, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2431.

5. M. Höhne, B. H. Müller, N. Peulecke, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, “Highly Selective Chromium(0)-Mediated Insertion of Nitriles into a Nonpolar P-P Bond of a Substituted Hexahydro-1,4-diaza-2,3,5,6-tetraphosphorine”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3008-3014.

6. M. Höhne, A. Spannenberg, B. H. Müller, U. Rosenthal, “Diphosphene-1,2-diyl)bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)”, *IUCrData* **2017**, *2*, x170903.

7. B. H. Müller, K. Konieczny, M. Höhne, A. Spannenberg, N. Peulecke, J.-O. Moritz, M. Winterberg, U. Rosenthal, “Synthesis of 1,2,4-Triaza-3,5-diphospholidines”, *Monatsh. Chem.* **2018**. Accepted manuscript.

Coverbilder:

1. M. Höhne, M. Joksch, K. Konieczny, B. H. Müller, A. Spannenberg, N. Peulecke, U. Rosenthal, "Selective Reductions of N,N-Bischloro(aryl)-phosphino-amines Yielding Three-, Five-, Six-, and Eight-Membered Cyclic Azaphosphphanes", *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4298-4309.
2. M. Höhne, N. Peulecke, K. Konieczny, B. H. Müller, U. Rosenthal, "Chromium Catalyzed Highly Selective Oligomerization of Ethene to 1-Hexene with N,N-bischloro(aryl)-phosphino-amine Ligands", *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2467-2472.

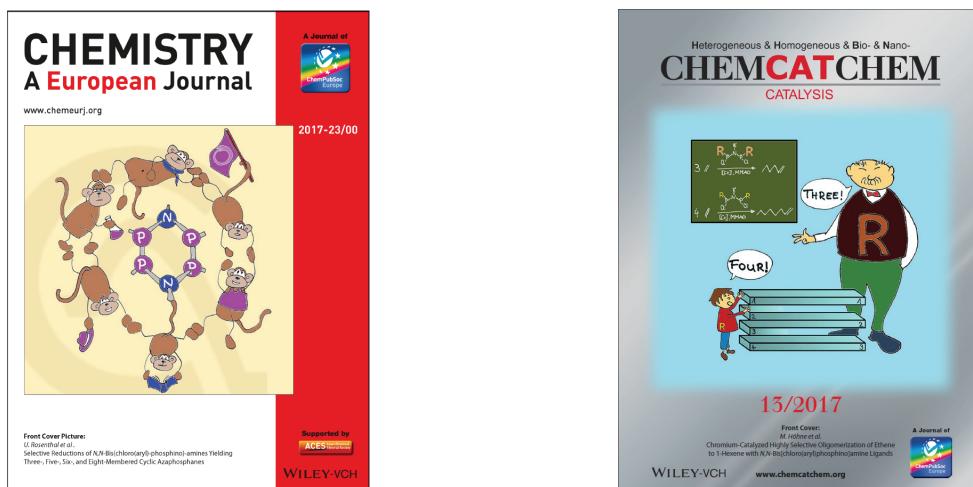


Abb. 5.4: Links: "Selective Reductions of N,N-Bischloro(aryl)-phosphino-amines Yielding Three-, Five-, Six-, and Eight-Membered Cyclic Azaphosphphanes", *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4298-4309. Rechts: "Chromium Catalyzed Highly Selective Oligomerization of Ethene to 1-Hexene with N,N-bischloro(aryl)-phosphino-amine Ligands", *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2467-2472.

Vorträge:

1. M. Höhne, U. Rosenthal, "Synthesis of Cyclic P-N-P Containing Ligands (and Their Potential Application in the Selective Oligomerization of Ethylene)", 19. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie, Hamburg (Deutschland), 15.09.-16.09.2016.
2. M. Höhne, "Ist da etwa Chemie drin?", Rostocks Eleven, Rostock (Deutschland), 07.06.-09.06.2017.

Posterpräsentationen:

1. M. Höhne, B. H. Müller, U. Rosenthal, "Strained Small Phosphorus Containing Rings", European Conference of Organometallic Chemistry (EuCOMC XXI), Bratislava (Slowakei), 05.09.-09.09.2015.
2. M. Höhne, B. H. Müller, U. Rosenthal, "Synthesis of Annular PNP Containing Ligands", The 11th international Congress on Catalysis and Fine Chemicals (CAFC-11), Lyon (Frankreich), 05.09.-08.09.2016.

3. M. Höhne, B. H. Müller, U. Rosenthal, "Synthesis of Phosphorus Containing Ligands for the Application in Homogeneous Catalysis", 8th International Phosphorus Workshop (IPW8), Rostock (Deutschland), 12.09-16.09.2016.
4. M. Höhne, B. H. Müller, U. Rosenthal, "Synthesis and Coordination of Circular P-N-P Containing Ligands", 4th Lower Saxonian Catalysis Symposium (NiKaS), Braunschweig (Deutschland), 19.09-20.09.2016.
5. M. Höhne, B. H. Müller, U. Rosenthal, "Synthesis of Cyclic P-N-P Containing Ligands and Their Coordination Chemistry to Group (VI) Transition Metal Carbonyls", EuCheMS International Organometallic Conference (EuCOMC XXII), Amsterdam (Niederlande), 09.-13.07.2017.
6. M. Höhne, B. H. Müller, U. Rosenthal, "Formation of P,N-Heterocycles by Reduction of N,N-Bis(chloroarylphosphino) amines and their Coordination Chemistry", Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry 2017 (BDSHC17), Linz (Österreich), 30.08-02-09.2017.

Andere Arbeiten:

Publikationen:

1. M. Höhne, A. Gutacker, J. Klein, E. Mejía, "Mono- and Binuclear Titanates Bearing Podand Diamidoamine Ligands and Their Use as Catalysts in Siloxane Cross-Linking", *Organometallics* **2017**, *36*, 2452-2459.

Patente:

1. E. Mejía, M. Höhne, U. Kragl, "Titanium chelate complexes as catalysts for the vulcanization of silicon containing polymer mixtures", European Patent Application 15200907.2; (filed on the 17th of December, **2015**).

Literaturverzeichnis

- [1] K. Hagel, “analytica / Messe München”, <http://www.analytica.de/messe-fuer-die-presse/trendberichte/materialanalytik/index.html>, **2016**, [Online; Zugriff 27.09.2017].
- [2] Consultic, *Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2015*, http://www.bkv-gmbh.de/fileadmin/documents/Studien/Consultic_2015_23.09.2016_Kurzfassung.pdf, **2015**, [Online; Zugriff 27.09.2017].
- [3] P. Vollhardt, N. Schore, *Organic Chemistry - Structure and Function*, W. H. Freeman and Company, New York, **2011**.
- [4] C. Thammanayakatip, *Linear Alpha Olefins*, NEXANT - Asia Petrochemical Industry Conference (APIC 2017), **2017**.
- [5] P.-A. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Catal. Letters* **2015**, *145*, 173–192.
- [6] U. Rosenthal, B. H. Müller, N. Peulecke, S. Peitz, A. Wöhl, W. Müller, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes, 3rd ed. - Selective Production of 1-Hexene and 1-Octene*, Wiley-VCH, **2017**.
- [7] G. R. Lappin, J. D. Sauer, *Alpha Olefins Applications Handbook*, Marcel Dekker, INC., **1989**.
- [8] J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3641–3668.
- [9] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 235–244.
- [10] H. V. Bölt, P. M. Fritz, *Linde Technology* **2004**, *12*, 38–45.
- [11] A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L. Saussine, *Oil Gas Sci. Technol* **2009**, *64*, 649–667.
- [12] A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani, *Catalysis today* **1992**, *14*, 1–121.
- [13] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse - 2te Auflage*, Vieweg + Teubner GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2010**.
- [14] R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, *US 3300458*, **1967**.
- [15] R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, *J. Catal.* **1977**, *47*, 197–209.

- [16] S. Tang, Z. Liu, X. Yan, N. Li, R. Cheng, X. He, B. Liu, *Appl. Catal. A* **2014**, *481*, 39–48.
- [17] Y. Yang, Z. Liu, R. Cheng, X. He, B. Liu, *Organometallics* **2014**, *33*, 2599–2607.
- [18] D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2321–2341.
- [19] A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutt, D. F. Wass, *Chem. Commun.* **2002**, 858–859.
- [20] A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14712–14713.
- [21] K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, *Chem. Commun.* **2005**, 620–621.
- [22] M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, *Chem. Commun.* **2005**, 622–624.
- [23] G. J. P. Britovsek, D. S. McGuinness, A. K. Tomova, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8234–8241.
- [24] G. Xiaoliang, C. C. A. Garret, *WO 2012/045147A1*, **2012**.
- [25] S. Härschel, F. E. Kühn, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, A. M. Alqahtani, B. H. Müller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1678–1682.
- [26] A. Wöhl, U. Rosenthal, B. H. Müller, N. Peulecke, S. Peitz, W. Müller, H. Böldt, A. Meiswinkel, B. R. Aluri, M. AlHazmi, M. Al-Masned, K. Al-Eidan, F. M. Mosa, *WO2010/115520A1*, **2010**.
- [27] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80–88.
- [28] P. Cossee, E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, *3*, 90–104.
- [29] J. R. Briggs, *J. Chem. Soc., ChemCommun.* **1989**, 674–675.
- [30] H. Hagen, W. P. Kretschmer, F. R. van Buren, B. Hessen, D. A. van Oeffelen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 237–247.
- [31] P. R. Elowe, C. McCann, P. G. Pringle, S. K. Spitzmesser, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2006**, *25*, 5255–5260.
- [32] H. Hagen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3544–3551.
- [33] Y. Yang, H. Kim, J. Lee, H. P. ang H. G. Jang, *Appl. Catal. A* **2000**, *193*, 29–38.
- [34] Z.-X. Yu, K. N. Houk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 808–811.
- [35] S. Tobisch, T. Ziegler, *Organometallics* **2003**, *22*, 5392–5405.

- [36] A. N. J. Blok, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Organometallics* **2003**, *22*, 2564–2570.
- [37] T. J. M. de Bruin, L. Magna, P. Raybaud, H. Toulhoat, *Organometallics* **2003**, *22*, 3404–3413.
- [38] M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, D. Hassbroeck, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10723–10730.
- [39] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15–24.
- [40] B. Rebenstorf, R. Larsson, *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 247–256.
- [41] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *J. Catal.* **2006**, *240*, 172–181.
- [42] O. Espelid, K. J. Børve, *J. Catal.* **2002**, *206*, 331–338.
- [43] J. F. Young, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *234th ACS National Meeting* **2007**, Boston, INORG 554.
- [44] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 677–690.
- [45] H. tom Dieck, M. Svoboda, J. Kopf, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1381.
- [46] G. Wilke, H. Benn, R. Goddard, C. Krüger, B. Pfeil, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 741–748.
- [47] S. Peitz, B. R. Aluri, N. Peulecke, B. H. Müller, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7670–7676.
- [48] F. A. Cotton, R. A. Walter, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1993**.
- [49] P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
- [50] R. Toreki, *Organometallic HyperTextBook*, <http://www.ilpi.com/organomet/phosphine.html>, **2015**, [Online; Zugriff 19.09.2017].
- [51] M. Evans, *The Organometallic Reader*, <https://organometallicchem.wordpress.com/2012/01/20/epic-ligand-survey-phosphines/>, **2012**, [Online; Zugriff 19.09.2017].
- [52] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [53] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [54] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [55] M. S. Balakrishna, D. J. Eislera, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [56] T. Chivers, R. S. Laitinen, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1357–1367.

- [57] M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12239–12596.
- [58] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.
- [59] I. Haiduc, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*. In: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.
- [60] A. Michaelis, G. Schroeter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1894**, *27*, 490–497.
- [61] A. Michaelis, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1903**, *326*, 126–258.
- [62] D. Barion, C. Gartner-Winkhaus, M. Link, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2187–2195.
- [63] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270.
- [64] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 309–310.
- [65] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 217–237.
- [66] A. Schulz, A. Villinger, A. Westenkirchner, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3183–3193.
- [67] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5784–5792.
- [68] M. Schaffrath, A. Villinger, D. Michalik, U. Rosenthal, A. Schulz, *Organometallics* **2008**, *27*, 1393–1398.
- [69] C. Fliedel, A. Ghisolfi, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9237–9304.
- [70] T. Ogawa, Y. Kajita, Y. Wasada-Tsutsui, H. Wasada, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 182–195.
- [71] F. Trentin, A. M. Chapman, A. Scarso, P. Sgarbossa, R. A. Michelin, G. Strukul, D. Wass, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1095–1104.
- [72] I. Stamatopoulos, M. Placek, V. Psycharis, A. Terzis, J. Svoboda, P. Kyritsis, J. J. Vohlídal, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 390–395.
- [73] M. S. Balakrishna, V. S. Reddy, S. S. Krishnamurthy, J. F. Nixon, J. C. T. R. Burckett-St-Laurent, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 1–90.
- [74] H. G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, New York, London, **1980**.
- [75] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304–9311.
- [76] S. Herler, P. Mayer, J. S. auf der Günne, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793.
- [77] F. F. Stewart, *Organophosphorus Chem.* **2015**, *44*, 397–430.

- [78] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. Lumsden, C. L. B. MacDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14012–14013.
- [79] O. J. Scherer, W. Gläbel, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3874–3888.
- [80] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. W. Schurko, D. Walsh, R. McDonald, R. E. Wasylishen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- [81] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2010**, *22*, 35–43.
- [82] E. W. Abel, D. A. Armitage, G. R. Willey, *J. Chem. Soc.* **1965**, 57–61.
- [83] J. Bresien, *Synthesis and Characterisation of Cyclic Polyphosphanes*, Dissertation (Universität Rostock), **2016**.
- [84] R. T. Oakley, N. L. Paddock, *Canad. J. Chem.* **1975**, *53*, 3038–3039.
- [85] M. Calichman, A. Derecskei-Kovacs, C. W. Allen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2011–2016.
- [86] K. D. Gallicano, N. L. Paddock, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 314–318.
- [87] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1064–1073.
- [88] E. G. Bent, J. M. Barendt, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Organomet. Polym.* **1988**, *360*, 303–312.
- [89] W. Zeiß, H. Henjes, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1655–1658.
- [90] W. Zeiß, W. Schwarz, H. Hess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 407–408.
- [91] K. D. Gallicano, N. L. Paddock, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1869–1873.
- [92] K. D. Gallicano, N. L. Paddock, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2415–2419.
- [93] W. Zeiß, T. Kuhn, D. Lux, W. Schwarz, H. Hess, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36B*, 561–565.
- [94] M. Driess, M. Faulhaber, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1892–1894.
- [95] G. Boeck, *August Michaelis: Erschöpft sich seine wissenschaftliche Leistung in der Michaelis-Arbusow-Reaktion? In: Mitteilungen der GDCh-Fachgruppe Geschichte der Chemie 16*, **2002**, 20–29.
- [96] G. Boeck, T. Peppel, D. Selent, A. Schulz, *Nachr. Chem.* **2017**, *65*, 1030–1033.
- [97] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [98] R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat, L. Stobbs, *Dalton Trans.* **1973**, 1414–1419.

- [99] M. Höhne, M. Joksch, K. Konieczny, B. H. Müller, A. Spannenberg, N. Peulecke, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4298 – 4309.
- [100] M. Höhne, N. Peulecke, K. Konieczny, B. H. Müller, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2467–2472.
- [101] T. G. Hill, R. C. Haltiwanger, T. R. Prout, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3461–3467.
- [102] Y. Hamada, Y. Yamamoto, H. Shimizu, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 1–6.
- [103] S. Yogendra, F. Hennersdorf, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8698–8704.
- [104] S. L. Renard, J. Fischer, C. A. Kilner, M. Thornton-pett, T. P. Kee, *Dalton Trans.* **2002**, 2921–2932.
- [105] G. Hägele, W. Kückelhaus, G. Tossing, J. Seega, R. K. Harris, C. J. Creswell, P. T. Jageland, *Dalton Trans.* **1987**, *0*, 795–805.
- [106] T. Roth, V. Vasilenko, H. Wadeohl, D. S. Wright, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7636–7644.
- [107] A. G. Sykes, *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 50, Academic Press, San Diego, London, **2000**.
- [108] P. Pyykkö, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2326–2337.
- [109] N. Peulecke, B. H. Müller, A. Spannenberg, M. Höhne, U. Rosenthal, A. Wöhl, W. Müller, A. Alqahtani, M. Al Hazmi, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8869–8874.
- [110] J. A. Suttil, P. Wasserscheid, D. S. McGuinness, M. G. Gardinera, S. J. Evans, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2574–2588.
- [111] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 1566–1574.
- [112] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 385–386.
- [113] E. Niecke, D. Gudat, M. Leuer, M. Lysek, E. Symalla, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, *30:1-2*, 467–470.
- [114] R. Streubel, E. Niecke, M. Nieger, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *65*, 115–118.
- [115] M. Höhne, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *IUCrData* **2016**, *1*, x160986.
- [116] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 59.
- [117] D. Hänssgen, T. Oster, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 59–65.

- [118] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [119] H. T. Al-Masri, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1012–1017.
- [120] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1994**, 13, 2899–2905.
- [121] P. K. Majhi, A. W. Kyri, A. Schmer, G. Schnakenburg, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15413 – 15419.
- [122] J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Evertz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 223–235.
- [123] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 1566–1574.
- [124] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 29–38.
- [125] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587–4589.
- [126] M. Yoshifuji, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 607–615.
- [127] M. Höhne, A. Spannenberg, B. H. Müller, U. Rosenthal, *IUCrData* **2017**, 2, x170903.
- [128] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 486–487.
- [129] L. N. Markovski, V. Romanenko, A. V. Kirisanov, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1983**, 18, 31–34.
- [130] R. Appel, D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, C. Porz, H. Westermann, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 865–883.
- [131] M. Baudler, G. Kupprat, *Z. Naturforsch.* **1982**, 36b, 527–530.
- [132] M. Baudler, *Pure & Appl. Chem.* **1980**, 52, 755–769.
- [133] R. Streubel, E. Niecke, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 765–767.
- [134] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, H. Severin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4627–4630.
- [135] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, 22, 884–900.
- [136] H. Goldwhite, J. Kaminski, G. Millhauser, J. Ortiz, M. Vargas, L. Vertal, M. F. Lappert, S. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 21–25.
- [137] C.-C. Chang, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2056–2062.
- [138] S. A. Laneman, F. R. Fronczek, G. G. Stanley, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1988**, 42, 97–102.
- [139] J. Heinicke, R. Kadyrov, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 131–137.

- [140] J. Grobe, D. L. Van, S. Martin, J. Szameitat, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 321–328.
- [141] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1–S19.
- [142] P. Pulay, J. F. Hinton, *eMagRes - Shielding Theory: GIAO Method*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [143] S. K. Latypov, F. M. Polyancev, D. G. Yakhvarov, O. G. Sinyashin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6976–6987.
- [144] S. K. Latypov, A. Strelnik, A. Balueva, Y. Spiridonova, A. Karasik, O. G. Sinyashin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1068–1084.
- [145] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie 1st ed.*, Wiley-VCH, **1987**.
- [146] M. L. Helm, B. C. Noll, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4478–4479.
- [147] R. M. Hands, M. Helm, B. C. Noll, A. D. Norman, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124&125*, 285–293.
- [148] S. M. Young, J. M. Barendt, V. Carperos, R. C. Haltiwanger, R. M. Hands, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5003–5012.
- [149] J. M. Barendt, E. G. Bent, S. M. Young, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1990**, *30*, 325–331.
- [150] B. Riegel, A. Pfitzner, G. Heckmann, H. Binder, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 8–15.
- [151] J. Lex, M. Baudler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 49–60.
- [152] M. Baudler, J. Vesper, P. Junkes, H. Sandmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 940.
- [153] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *435*, 21–32.
- [154] K. Issleib, C. Rockstroh, I. Duchek, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *360*, 77–87.
- [155] M. Baudler, P. Lutkeosmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *472*, 23–44.
- [156] L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, *20*, 808–809.
- [157] M. Baudler, B. Carlson, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 558–564.
- [158] M. Baudler, B. Carlsohn, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1490–1492.
- [159] K. Izod, J. C. Stewart, W. Clegg, R. W. Harrington, *Dalton Trans.* **2007**, 257–264.
- [160] R. Ullmann, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2851–2587.
- [161] H. Nöth, R. Ullmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1942–1963.

- [162] S. K. Vasisht, S. Dixit, K. Bandhu, *Indian J. Chem., Sect. A* **1998**, *37A*, 887–890.
- [163] D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2767–2776.
- [164] F. Gol, G. Hasselkuß, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* **1987**, *43b*, 31–44.
- [165] R. Kostyanovsky, G. Kadorkina, V. Kostyanovsky, V. Schurig, O. Trapp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2938–2940.
- [166] H.-J. Merrem, R. Ehehalt, U. Engelhardt, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3589–3597.
- [167] S. F. Nelsen, G. R. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *98*, 1842–1850.
- [168] J. E. Anderson, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 81–87.
- [169] R. G. Kostyanovsky, P. Rademacher, Y. I. El'natanov, G. K. Kadorkina, G. A. Nikiforov, I. I. Chervin, S. V. Usachev, V. R. Kostyanovsky, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 1291–1299.
- [170] T. Agapie, M. W. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2006**, *25*, 2733–2742.
- [171] L. E. Bowen, M. Charernsuk, T. W. Hey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 560–567.
- [172] L. E. Bowen, M. F. Haddow, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 1160–1168.
- [173] T. E. Stennett, T. W. Hey, L. T. Ball, S. R. Flynn, J. E. Radcliffe, C. L. McMullin, R. L. Wingad, D. F. Wass, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2946–2954.
- [174] A. Dulai, H. d. Bod, M. J. Hanton, D. M. Smith, S. Downing, S. M. Mansell, D. F. Wass, *Organometallics* **2009**, *28*, 4613–4616.
- [175] G. Johannsen, O. Stelzer, E. Ungernsen, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1259–1270.
- [176] S. Payne, A. P. Walker, *J. Chem. Soc.* **1966**, 498–499.
- [177] M. Höhne, B. H. Müller, N. Peulecke, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3008–3014.
- [178] F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, A. Fang, B. W. S. Kolthammer, D. Reed, J. L. Thompson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4090–4096.
- [179] S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburnee, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 2045–2046.
- [180] S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9045–9053.

- [181] J.-D. Guo, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics* **2015**, *34*, 2028–2033.
- [182] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, T. L. Roemmele, M. D. Lumsden, C. C. Pye, J. D. Masuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11837–11850.
- [183] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, J. D. Masuda, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12636–12638.
- [184] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nyocz, *Dalton Trans.* **2004**, 499–501.
- [185] S. S. Chitnis, R. A. Musgrave, H. A. Sparkes, N. E. Pridmore, V. T. Annibale, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4521–4537.
- [186] S. Burck, K. Götz, M. Kaupp, M. Nieger, J. Weber, J. S. a. d. Günne, D. Gudat, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10763–10774.
- [187] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4801–4804.
- [188] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2919–2922.
- [189] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Organometallics* **2009**, *28*, 1447–1452.
- [190] S. Bauer, C. Hunger, M. Bodensteiner, W.-S. Ojo, A. Cros-Gagneux, B. Chaudret, C. Nayral, F. Delpech, M. Scheer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11438–11446.
- [191] H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3472–3483.
- [192] J. Chatt, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2713–2716.
- [193] J. Chatt, D. A. Thornton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1005–1011.
- [194] R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 711–717.
- [195] A. Trenkle, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1366–1381.
- [196] A. Trenkle, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, 71–81.
- [197] G. A. Rizzi, G. Granozzi, M. Casarin, M. Basato, *Organometallics* **1987**, *6*, 2536–2545.
- [198] M. Basato, *Dalton Trans.* **1985**, 91–97.
- [199] R. E. Dessy, A. L. Rheingold, G. D. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 746–752.
- [200] J. Windhager, U.-P. Apfel, T. Yoshino, N. Nakata, H. Görls, M. Rudolph, A. Ishii, W. Weigand, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1600 – 1610.
- [201] M. O. Albers, E. Singleton, N. J. Coville, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 444–447.
- [202] Z. R. Laughrey, B. Gibb, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 1–65.
- [203] A. Özbolat Schön, M. Bode, G. Schnakenburg, A. Anoop, M. v. Gastel, F. Neese, R. Streubel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6894–6898.

- [204] V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771–1802.
- [205] L. Malatesta, *Prog. Inorg. Chem.* **1959**, *1*, 283–379.
- [206] J. Chatt, F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1378–1389.
- [207] G. Zhu, X. Li, G. Xu, L. Wang, H. Sun, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8595–8598.
- [208] R. H. Holm, M. J. O. Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, *14*, 241.
- [209] H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1239–1272.
- [210] R. Ghosh, A. Sarkar, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8283–8286.
- [211] T. Iwamoto, F. Hirakawa, S. Ishida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12111–12114.
- [212] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 331–332.
- [213] B. Ndiaye, S. Bhat, A. Jouaiti, T. Berclaz, G. Bernardinelli, M. Geoffroy, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9736–9742.
- [214] B. H. Müller, N. Peulecke, S. Peitz, B. R. Aluri, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wöhl, W. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6935–6938.
- [215] H.-K. Luo, D.-G. Li, S. Li, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *221*, 9–17.
- [216] S. Heinig, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, B. H. Müller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 514–521.
- [217] K. Blann, A. Bollmann, H. d. Bod, J. T. Dixon, E. Killian, P. Nongodlwana, M. C. Maumela, H. Maumela, A. E. McConnell, D. H. Morgan, M. J. Overett, M. Prétorius, S. Kuhlmann, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **2007**, *249*, 244–249.
- [218] N. Cloete, H. G. Visser, I. Engelbrecht, M. J. Overett, W. F. Gabrielli, A. Roodt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2268–2270.
- [219] Y. Shaikh, K. Albahily, M. Sutcliffe, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 1395–1398.
- [220] G. J. P. Britovsek, D. S. McGuinness, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16891–16896.
- [221] J. Bercaw, P. Elowe, S. Spitzmesser, *US 2007/185363A1*, **2007**.
- [222] T. R. Crompton, *The Analysis od Plastics*, Pergamon Series in Analytical Chemistry, Volume 8, **1986**.
- [223] R. B. King, *Organometallic Syntheses, Volume 1 Transition-Metal Compounds*, J. J. Eisch, R. B. King (Eds.), Academic Press, New York, London, **1965**.
- [224] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.

- [225] K. Brandenburg, *DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact Gbr.*, Bonn, Germany, **2007**.
- [226] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *Dalton Trans.* **1977**, 1674–1679.
- [227] M. D. Lechner, E. H. Nordmeier, K. Gehrke, *Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker - 4te Auflage*, Birkhauser Verlag, **2010**.
- [228] M. J. Frisch, et al., *Gaussian 09, Revision C.01* **2010**, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [229] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [230] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [231] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.