

# *N*-Heterocyclische Olefine als neuartige Ligandensysteme und die Chemie arylsubstituierter Triphosphirane

## Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium (Dr. rer. Nat.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von André Schumann, geb. am 09.12.1991 in Weißenfels

Rostock, den 16.07.2020



Die vorgelegte Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2017 bis Juli 2020 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V., einem An-Institut der Universität Rostock, in der Nachwuchsgruppe von Dr. Christian Hering-Junghans angefertigt.

**1. Gutachter:** Dr. Christian Hering-Junghans, Rostock, Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

**2. Gutachterin:** Prof. Dr. Evamarie Hey-Hawkins, Univ. Leipzig, Institut für Anorganische Chemie

**Jahr der Einreichung:** 2020

**Jahr der Verteidigung:** 2020



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Ligandenklassen untersucht. *N*-Heterocyclische Olefine (NHO) mit frei zugänglichen Rückgratprotonen durchlaufen bei der Koordination an Palladium(0) eine Isomerisierung und bilden sogenannte abnormale Carbenkomplexe. Stehen keine freien Rückgratprotonen zur Verfügung, wodurch eine Koordination über das exocyclische Methylenkohlenstoff erzwungen wird, so zerfällt der entstandene Komplex unmittelbar unter Freisetzung von elementaren Palladiumpartikeln. Dagegen können Palladium(II)-Komplexe der NHOs als Präkatalysatoren für die Buchwald-Hartwig-Aminierung eingesetzt werden. Allerdings zeigt sich die Bildung von Palladiumnanopartikeln, welche als eigentliche Katalysatoren agieren.

Unter üblichen Phospha-Wittig-Bedingungen reagieren Dihalogenphosphine mit 2,4,6-Tri-*iso*-propyl-phenyl- und 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-substituenten nicht zu den erwarteten Phosphaalkenen. Stattdessen werden mit hoher Selektivität die homoleptischen Triphosphirane des Typs  $P_3Ar_3$  erhalten. Eine Umsetzung der Triphosphirane mit  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  führt zur Fragmentierung des Phosphor-Dreirings, wodurch Titanocen-Diphosphenkomplexe gebildet werden. Ausgehend von Triphosphiranen können neuartige NHC-Phosphinidenaddukte synthetisiert werden, welche allerdings nicht erfolgreich zum Transfer des Phosphinidens genutzt werden können.

## Summary

Within the scope of this thesis, two different classes of ligands were explored. While coordinating to palladium(0), *N*-heterocyclic olefins with freely accessible backbone protons isomerize and form so-called abnormal carbene complexes. When there are no accessible backbone protons, which enforces a coordination *via* the exocyclic methylene carbon, the formed complex decomposes releasing elemental palladium particles. In contrast, palladium(II) complexes of NHOs can be deployed as precatalyst for Buchwald-Hartwig amination reactions. However, the formation of palladium nanoparticles can be observed, which act as the active catalyst for the reaction.

Dihalophosphines with 2,4,6-tri-*iso*-propyl-phenyl- or 2,6-di-*iso*-propyl-phenyl substituents do not form the expected phosphaalkenes under commonly used Phospha-Wittig conditions. Instead, homoleptic triphosphiranes of the type  $P_3Ar_3$  are obtained with high selectivity. By reaction of the triphosphiranes with  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  the three-membered phosphorus cycle is fragmented forming titanocene diphosphene complexes. Starting with triphosphiranes novel NHC phosphinidne adducts can be synthesized, which could not be used for the transfer of phosphinidenes.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung .....	V
Summary .....	VI
Inhaltsverzeichnis .....	VII
Abkürzungsverzeichnis .....	IX
Abbildungsverzeichnis .....	XII
Schemataverzeichnis .....	XIX
Tabellenverzeichnis .....	XXI
Vom SI-System abweichende Einheiten .....	XXIII
1. Einleitung .....	1
1.1. N-Heterocyclische Olefine .....	1
1.2. Phosphaalkene .....	8
1.3. Triphosphiran .....	13
2. Zielstellung .....	17
3. Ergebnisse und Diskussion .....	19
3.1. Unerwartete Isomerisierung von NHO-Liganden in der Koordinationssphäre von Palladium(0) .....	19
3.2. Palladium(II)-NHO-Komplexe als Präkatalysatoren für die Buchwald-Hartwig-Aminierung... .....	28
3.3. Synthese und Reaktivität von arylsubstituierten Triphosphiranen .....	35
3.3.1. Synthese von Triphosphiranen unter Phospha-Wittig-Bedingungen .....	35
3.3.2. Kristallographische Eigenschaften und Reaktivitätsuntersuchung der arylsubstituierten Triphosphiran .....	43
3.3.3. Titanocen-induzierte Fragmentierung von Triphosphiranen .....	49
3.3.4. Untersuchungen zum Mechanismus der Titanocen-induzierten Fragmentierung .....	54
3.3.5. Reaktionen der Diphosphenkomplexe .....	66
3.3.6. NHC-Phosphinidenaddukte als potenzielle Phosphinidentransferreagenzien .....	69
3.4. Triarsirane und deren Reaktivität .....	79
4. Zusammenfassung und Ausblick .....	89
Anhang .....	XXV
Allgemeine Bemerkungen zur Arbeitstechnik und den eingesetzten Chemikalien .....	XXV
Analysenmethoden .....	XXXI
Synthesevorschriften .....	XXXIII
Weitere Experimente .....	LXVIII
Quellenverzeichnis .....	LXXXVII

Spektrenanhang.....	.XCIV
Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse.....	CLXXXIII
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der gemessenen Kristallstrukturen.....	CXCII
Danksagung.....	CCX
Eigenständigkeitserklärung.....	CCXII

## Abkürzungsverzeichnis

aNHC	Abnormal koordinierendes <i>N</i> -heterocyclisches Carben
Anth	Anthracenyl
ATR	(engl.: attenuated total reflexion) Abgeschwächte Totalreflexion
Bbt	1,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl
BIAN	Bis(imino)acenaphthen
btmsa	Bis(trimethylsilyl)-acetylen
Bu	Butyl
CAAC	Cyclisches Alkylaminocarben
CI	Chemische Ionisierung
cod	Cycloocta-1,5-dien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undeca-7-en
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dvds	Divinyldisiloxan

EA	Elementaranalyse
EBTHI	Ethylen-1,2-bis(5-4,5,6,7, tetrahydro-1-indenyl)
EPR	(engl.: electron paramagnetic resonance)
	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
hept.	Heptett
i	<i>iso</i>
IR	Infrarotspektroskopie
LiPr	1,3-Bis( <i>iso</i> -propyl)-imidazol-2-yliden
IMe <sub>2</sub>	1,3-Dimethyl-imidazol-2-yliden
IMe <sub>4</sub>	1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(mesityl)-imidazol-2-yliden
IPr	1,3-Bis(dipp)-imidazol-2-yliden
m	Multiplett
<sup>Me</sup> LiPr	1,3-Bis( <i>iso</i> -propyl)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
<sup>Me</sup> IPr	1,3-Bis(dipp)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MIC	mesoionisches Carben
<i>n</i>	<i>normal</i>
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Nap	Naphthyl
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NHC <sup>OMe</sup>	<i>N,N</i> '-Bis(2-methoxyethyl)-2-methylimidazol-4-yliden

NHO	<i>N</i> -heterocyclisches Olefin
NHO <sup>OMe</sup>	<i>N,N'</i> -Bis(2-methoxyethyl)-2-methylenimidazolin
NMR	(engl.: nuclear magnetic resonance) Kernspinresonanzspektroskopie
OTf	Triflat
PCP	Phosphor-Kohlenstoff-Phosphor-Pincerligand
PE	Polyethylen
PEPPSI	(engl.: pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation) Pyridin-unterstützte Präkatalysatorpräparation, -stabilisierung und –initiierung
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sty	Styryl
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TEP	Tolmans Elektronischer Parameter
<i>tert</i>	Tertiär (auch t)
Tipp	2,4,6-Triisopropylphenyl

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Allgemeine Struktur der NHCs (A), aNHCs (B) und CAACs (C).....	1
Abbildung 2: Resonanzformeln der NHOs.....	2
Abbildung 3: Einige literaturbekannte Iridium-NHO-Komplexe. ....	8
Abbildung 4: Die jeweils ersten Beispiele von Verbindungstypen mit PC-Doppelbindungen. ....	9
Abbildung 5: Modi der Wechselwirkung zwischen Phosphaalkenen und Metallzentren.....	11
Abbildung 6: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 5a.....	22
Abbildung 7: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 5b. ....	25
Abbildung 8: Allgemeine Struktur von PEPPSI-basierten NHO-Palladium-Komplexe (A) und für die Buchwald-Hartwig-Aminierung vorgesehene NHO-Liganden (B-F).....	29
Abbildung 9: Darstellung der Ausbeute gegenüber der Reaktionszeit bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 4-Chlortoluol mit <i>p</i> -Toluidin. ....	33
Abbildung 10: Darstellung der Ausbeute gegenüber der Reaktionszeit bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 4-Chlortoluol mit <i>p</i> -Toluidin. ....	35
Abbildung 11: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 7b.....	43
Abbildung 12: $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zur Kontrolle der Reaktion von 7a mit Tris(pentafluorphenyl)-boran.....	46
Abbildung 13: POV-Ray-Darstellung (Ball and Stick) der Molekülstruktur von $[(\text{Tipp}_3\text{P}_3)\text{Ag}(\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6)]$ .....	47
Abbildung 14: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 8a.....	51
Abbildung 15: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 8b.....	52
Abbildung 16: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 9a.....	54
Abbildung 17: Experimentelles und simuliertes X-Band-EPR-Spektrum des Intermediats bei der Umsetzung von 7a mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ zu 8a in Benzol bei Raumtemperatur. ....	57
Abbildung 18: Ausbildung eines Komplexes mit gemischtem Diphosphinenliganden bei der Titanocen-induzierten Fragmentierungsreaktion von zwei äquimolar nebeneinander vorliegenden Triphosphiranen. ....	59
Abbildung 19: Abbau von $\text{P}_2\text{Tipp}_2$ in Lösung bei Raumtemperatur.....	65
Abbildung 20: Verdrängung des btmsa-Liganden aus $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ durch $\text{P}_2\text{Tipp}_2$ .....	66
Abbildung 21: Mögliche Isomere des gemischten Triphosphiran (MesP)( $\text{P}_2\text{Tipp}_2$ ). ....	67
Abbildung 22: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$ mit MesPCl <sub>2</sub> und Gruppierung der Resonanzen zu Signalen. ....	67
Abbildung 23: Strukturformeln der hier verwendeten NHCs.....	71
Abbildung 24: Mesomere Grenzformen zur Verdeutlichung der Polarisierung der zentralen CP-Bindung in NHC-Phosphinidenaddukten. ....	71
Abbildung 25: POV-Ray-Darstellung der Molekülstrukturen von 10a und 10b. ....	72
Abbildung 26: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von $^{\text{Me}}\text{liPrPO}_2\text{Tipp}$ . ....	74
Abbildung 27: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 11a, 11b und 11c. ....	75
Abbildung 28: POV-Ray-Darstellung (Ball and Stick) des Produkts der Umsetzung von $\text{IiPrPPh}$ mit Diphenyldiazomethan in der Gegenwart von Zink(II)chlorid.....	79
Abbildung 29: Die zwei Bestandteile des Ehrlich-Hata-Präparats.....	81
Abbildung 30: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 12a und 12b. ....	84
Abbildung 31: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 13.....	86
Abbildung 32: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 14.....	87
Abbildung 33: Mesomere Grenzformeln für das NHC-Arsinidenaddukt $\text{IiPrAsTipp}$ . ....	88

Abbildung A 1: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 1a.	XCIV
Abbildung A 2: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 1b.	XCV
Abbildung A 3: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 1c.	XCV
Abbildung A 4: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von 2a.	XCVI
Abbildung A 5: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von 2b'.	XCVI
Abbildung A 6: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 2b.	XCVII
Abbildung A 7: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{MeOD}$ ) von 2c'.	XCVII
Abbildung A 8: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2c.	XCVIII
Abbildung A 9: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3a.	XCVIII
Abbildung A 10: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3b.	XCIX
Abbildung A 11: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3c.	XCIX
Abbildung A 12: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ), von 4a.	C
Abbildung A 13: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 4b.	C
Abbildung A 14: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4c.	CI
Abbildung A 15: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von Palladium(0) mit den freien Liganden 4a und dvds.	CI
Abbildung A 16: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ mit den freien Liganden 4a und dvds.	CII
Abbildung A 17: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 5a.	CII
Abbildung A 18: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 5a.	CIII
Abbildung A 19: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 5b.	CIII
Abbildung A 20: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 5b.	CIV
Abbildung A 21: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von $[\text{Pd}_2(\text{dvds})_3]$ mit 4c.	CIV
Abbildung A 22: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 1d.	CV
Abbildung A 23: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 2d'.	CV
Abbildung A 24: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 2d.	CVI
Abbildung A 25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 2d.	CVI
Abbildung A 26: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3d.	CVII
Abbildung A 27: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3d.	CVII
Abbildung A 28: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 4d.	CVIII
Abbildung A 29: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 4d.	CVIII
Abbildung A 30: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6a.	CIX
Abbildung A 31: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6b.	CIX
Abbildung A 32: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6c.	CX
Abbildung A 33: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von 6d.	CX
Abbildung A 34: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6e.	CXI
Abbildung A 35: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6f.	CXI
Abbildung A 36: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6g.	CXII
Abbildung A 37: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6h.	CXII
Abbildung A 38: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6i.	CXIII
Abbildung A 39: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 6j.	CXIII
Abbildung A 40: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) der Reaktionsmischung bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 4-Bromtoluol mit <i>N,N</i> -Bis( <i>p</i> -tolyl)-amin.	CXIV
Abbildung A 41: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) der Reaktionsmischung bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 2-Bromthiophen mit <i>p</i> -Toluidin.	CXIV
Abbildung A 42: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TippPX <sub>2</sub> .	CXV
Abbildung A 43: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von TippPCl <sub>2</sub> .	CXV
Abbildung A 44: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von TippPCl <sub>2</sub> .	CXVI

Abbildung A 45: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von Dipp $\text{PCl}_2$ .....	CXVI
Abbildung A 46: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von Dipp $\text{PCl}_2$ .....	CXVII
Abbildung A 47: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktionsmischung der Phospha-Wittig-Reaktion von Tipp $\text{PCl}_2$ .....	CXVII
Abbildung A 48: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktionsmischung der Phospha-Wittig-Reaktion von Dipp $\text{PCl}_2$ .....	CXVIII
Abbildung A 49: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7a.....	CXVIII
Abbildung A 50: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7a.....	CXIX
Abbildung A 51: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7a.....	CXIX
Abbildung A 52: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 7b. ....	CXX
Abbildung A 53: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 7b. ....	CXX
Abbildung A 54: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von 7b. ....	CXXI
Abbildung A 55: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktionsmischung der Phospha-Wittig-Reaktion von Mes $\text{PCl}_2$ .....	CXXI
Abbildung A 56: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7c.....	CXXII
Abbildung A 57: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7c.....	CXXII
Abbildung A 58: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7c.....	CXXIII
Abbildung A 59: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{THF-d}_8$ ) nach der Reduktion des Rückstandes der Umsetzung von Tipp $\text{PCl}_2$ mit Trimethylphosphin unter Verwendung von Zinkpulver als Reduktionsmittel .....	CXXIII
Abbildung A 60: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{THF-d}_8$ ) nach der Reduktion des Rückstandes der Umsetzung von Tipp $\text{PCl}_2$ mit Trimethylphosphin unter Verwendung von Magnesium als Reduktionsmittel .....	CXXIV
Abbildung A 61: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des Niederschlags, der bei der Reaktion von Tipp $\text{PCl}_2$ mit Trimethylphosphin entsteht, nach der Umsetzung mit Silbertriflat. ....	CXXIV
Abbildung A 62: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von Tipp $\text{PCl}_2$ mit Magnesium.....	CXXV
Abbildung A 63: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von Dipp $\text{PCl}_2$ mit Magnesium.....	CXXV
Abbildung A 64: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von Mes $\text{PCl}_2$ mit Magnesium.....	CXXVI
Abbildung A 65: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion von $^t\text{BuPCl}_2$ mit Trimethylphosphin und Zinkpulver. ....	CXXVI
Abbildung A 66: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion von Ph $\text{PCl}_2$ mit Trimethylphosphin und Zinkpulver. ....	CXXVII
Abbildung A 67: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7a nach 36 h bei 80 °C. ....	CXXVII
Abbildung A 68: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 7a mit Tris(pentafluorphenyl)-boran nach 24 h bei Raumtemperatur.....	CXXVIII
Abbildung A 69: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 7a mit Tris(pentafluorphenyl)-boran nach 24 h bei 50 °C.....	CXXVIII
Abbildung A 70: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 7a mit Tris(pentafluorphenyl)-boran nach 24 h bei 80 °C.....	CXXIX
Abbildung A 71: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von $[(\text{Tipp}_3\text{P}_3)\text{Ag}(\text{C}\text{B}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6)]$ .....	CXXIX
Abbildung A 72: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von 7a mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in Toluol. ....	CXXX
Abbildung A 73: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von 7a mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in THF. ....	CXXX

Abbildung A 74: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von 7b mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in Toluol .....	CXXXI
Abbildung A 75: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von 7b mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in THF .....	CXXXI
Abbildung A 76: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ ) der Reaktion von 7a mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .....	CXXXII
Abbildung A 77: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8a.....	CXXXII
Abbildung A 78: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8a.....	CXXXIII
Abbildung A 79: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8a.....	CXXXIII
Abbildung A 80: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8b.....	CXXXIV
Abbildung A 81: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8b.....	CXXXIV
Abbildung A 82: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8b.....	CXXXV
Abbildung A 83: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8c .....	CXXXV
Abbildung A 84: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8c .....	CXXXVI
Abbildung A 85: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8c .....	CXXXVI
Abbildung A 86: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 9a.....	CXXXVII
Abbildung A 87: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 9a.....	CXXXVII
Abbildung A 88: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 9a.....	CXXXVIII
Abbildung A 89: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $\text{P}_3\text{Ad}_3$ mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .....	CXXXVIII
Abbildung A 90: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $\text{P}_5\text{Ph}_5$ mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .....	CXXXIX
Abbildung A 91: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach Reduktion von 7a mit $\text{KC}_8$ und anschließender Umsetzung mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ .....	CXXXIX
Abbildung A 92: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion von 7a mit $\text{KC}_8$ ohne anschließende Umsetzung mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ .....	CXL
Abbildung A 93: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion von 7a mit $\text{KC}_8$ ohne anschließende Umsetzung mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .....	CXL
Abbildung A 94: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach Reduktion von 7b mit $\text{KC}_8$ und anschließender Umsetzung mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ .....	CXLI
Abbildung A 95: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ mit einer Mischung gleicher Anteile von 7a und 7b. ....	CXLI
Abbildung A 96: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ mit einer Mischung gleicher Anteile von 7a und 7c.....	CXLII
Abbildung A 97: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ mit einer Mischung gleicher Anteile von 7b und 7c.....	CXLII
Abbildung A 98: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reduktion von (2,6-Dimesitylphenyl)-phosphordichlorid mit Magnesium. ....	CXLIII
Abbildung A 99: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TippPH <sub>2</sub> .....	CXLIII
Abbildung A 100: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TippPH <sub>2</sub> .....	CXLIV
Abbildung A 101: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von lithiiertem TippPH <sub>2</sub> mit TippPCl <sub>2</sub> vor der Umsetzung mit DABCO.....	CXLIV
Abbildung A 102: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von lithiiertem TippPH <sub>2</sub> mit TippPCl <sub>2</sub> und anschließender Umsetzung mit DABCO.....	CXLV
Abbildung A 103: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TippP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	CXLV
Abbildung A 104: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von TippP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	CXLVI
Abbildung A 105: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von TippP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mit TippPCl <sub>2</sub> nach 16 h bei Raumtemperatur. ....	CXLVI

Abbildung A 106: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von TippP(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mit TippPCl <sub>2</sub> nach weiteren 16 h bei 50 °C.....	CXLVII
Abbildung A 107: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Rohprodukts der Umsetzung von TippPH <sub>2</sub> mit je einem Äquivalent Methylolithium und Trimethylsilylchlorid. ....	CXLVII
Abbildung A 108: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von TippP(H)SiMe <sub>3</sub> und TippPCl <sub>2</sub> in der Gegenwart von <i>n</i> -BuLi.....	CXLVIII
Abbildung A 109: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPCl <sub>2</sub> .....	CXLVIII
Abbildung A 110: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 20 mol% Triethylphosphin nach 30 min bei -78 °C .....	CXLIX
Abbildung A 111: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 20 mol% Triethylphosphin nach 60 min bei -78 °C .....	CXLIX
Abbildung A 112: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 20 mol% Triethylphosphin nach 5 min bei Raumtemperatur.....	CL
Abbildung A 113: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 20 mol% Triethylphosphin nach 10 min bei Raumtemperatur.....	CL
Abbildung A 114: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 20 mol% Triethylphosphin nach 30 min bei Raumtemperatur.....	CLI
Abbildung A 115: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 20 mol% Triethylphosphin nach 60 min bei Raumtemperatur .....	CLI
Abbildung A 116: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 20 mol% Triethylphosphin nach 16 h bei Raumtemperatur.....	CLII
Abbildung A 117: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 10 mol% Triethylphosphin nach 60 min bei Raumtemperatur .....	CLII
Abbildung A 118: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 10 mol% Triethylphosphin nach 16 h bei Raumtemperatur.....	CLIII
Abbildung A 119: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 5 mol% Triethylphosphin nach 60 min bei Raumtemperatur .....	CLIII
Abbildung A 120: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> mit 5 mol% Triethylphosphin nach 16 h bei Raumtemperatur.....	CLIV
Abbildung A 121: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> direkt nach der Isolierung .....	CLIV
Abbildung A 122: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> nach einem Tag.....	CLV
Abbildung A 123: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> nach zwei Tagen.....	CLV
Abbildung A 124: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> nach sechs Tagen....	CLVI
Abbildung A 125: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> vor der Reaktion mit [Cp <sub>2</sub> Ti(btmsa)].....	CLVI
Abbildung A 126: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> nach der Reaktion bei Raumtemperatur mit [Cp <sub>2</sub> Ti(btmsa)].....	CLVII
Abbildung A 127: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NM-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 8a mit Benzophenon.....	CLVII
Abbildung A 128: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von [Cp <sub>2</sub> Ti(P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> )] mit TippPCl <sub>2</sub> .....	CLVIII
Abbildung A 129: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von [Cp <sub>2</sub> Ti(P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> )] mit MesPCl <sub>2</sub> .....	CLVIII
Abbildung A 130: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TippBCl <sub>2</sub> .....	CLIX
Abbildung A 131: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TippBCl <sub>2</sub> .....	CLIX

Abbildung A 132: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$ mit Tipp $\text{BCl}_2$ .....	CLX
Abbildung A 133: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$ mit $\text{BCl}_3$ .....	CLX
Abbildung A 134: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10a.....	CLXI
Abbildung A 135: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10a.....	CLXI
Abbildung A 136: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10a.....	CLXII
Abbildung A 137: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10b.....	CLXII
Abbildung A 138: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10b.....	CLXIII
Abbildung A 139: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10b.....	CLXIII
Abbildung A 140: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von IMes mit 7a... <td>CLXIV</td>	CLXIV
Abbildung A 141: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von IMes mit 7b. . <td>CLXIV</td>	CLXIV
Abbildung A 142: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $^{\text{Me}}\text{LiPr}$ mit 7a... <td>CLXV</td>	CLXV
Abbildung A 143: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $^{\text{Me}}\text{LiPr}$ mit 7b... <td>CLXV</td>	CLXV
Abbildung A 144: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $^{\text{Me}}\text{LiPr}$ mit 7c.. <td>CLXVI</td>	CLXVI
Abbildung A 145: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von $^{\text{Me}}\text{LiPrPO}_2\text{Tipp}$ .....	CLXVI
Abbildung A 146: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11a.....	CLXVII
Abbildung A 147: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11a. ....	CLXVII
Abbildung A 148: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11a.....	CLXVIII
Abbildung A 149: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11b.....	CLXVIII
Abbildung A 150: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11b. ....	CLXIX
Abbildung A 151: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11b. ....	CLXIX
Abbildung A 152: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11c.....	CLXX
Abbildung A 153: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11c. ....	CLXX
Abbildung A 154: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11c.....	CLXXI
Abbildung A 155: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 10a mit Benzophenon nach 16 h.....	CLXXI
Abbildung A 156: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 10a mit Benzophenon nach weiteren 16 h bei 80 °C.....	CLXXII
Abbildung A 157: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $\text{IiPrPPh}$ mit Pyridin-2-carbaldehyd. ....	CLXXII
Abbildung A 158: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $\text{IiPrPPh}$ mit Benzaldehyd. ....	CLXXIII
Abbildung A 159: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $\text{IiPrPPh}$ mit Benzaldehyde in der Gegenwart von Zink(II)chlorid.....	CLXXIII
Abbildung A 160: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $\text{IiPrPPh}$ mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd.....	CLXXIV
Abbildung A 161: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $\text{IiPrPPh}$ mit 4-Trifluomethylbenzaldehyd in der Gegenwart von Zink(II)chlorid.....	CLXXIV
Abbildung A 162: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von $\text{IiPrPPh}$ mit Diphenyldiazomethan.....	CLXXV
Abbildung A 163: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von Tipp $\text{AsCl}_2$ .....	CLXXV
Abbildung A 164: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von TippBr mit <i>n</i> -BuLi und Arsentrichlorid. ....	CLXXVI
Abbildung A 165: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von TippBr mit Magnesium, 1,4-Dioxan und Arsentrichlorid. ....	CLXXVI
Abbildung A 166: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Umsetzung von Dipp $\text{AsX}_2$ mit Zink(II)chlorid.....	CLXXVII

Abbildung A 167: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von DippBr mit <i>n</i> -BuLi und Arsentrichlorid.....	CLXXVII
Abbildung A 168: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von DippBr mit Magnesium, 1,4-Dioxan und Arsentrichlorid.....	CLXXVIII
Abbildung A 169: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) von DippAsCl <sub>2</sub> .....	CLXXVIII
Abbildung A 170: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von DippAsCl <sub>2</sub> .....	CLXXIX
Abbildung A 171: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 12a.....	CLXXIX
Abbildung A 172: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 12a.....	CLXXX
Abbildung A 173: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 12b.....	CLXXX
Abbildung A 174: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 12b.....	CLXXXI
Abbildung A 175: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 12a mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .....	CLXXXI
Abbildung A 176: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 12a mit iPr.....	CLXXXII

## Schemataverzeichnis

Schema 1: Syntheserouten zur Darstellung von NHOs .....	3
Schema 2: Synthese von $\text{IPrCH}_2$ -stabilisierten $\text{EH}_2$ -Addukten ( $\text{E} = \text{Ge, Sn}$ ).....	5
Schema 3: NHOs als Organokatalysatoren für die Aktivierung von $\text{CO}_2$ ; Bildung des $\text{NHO-CO}_2^-$ -Addukts (I) und katalytische Zykлизierung von Propargylalkoholen (II).....	6
Schema 4: Einsatz von NHOs in Polymerisationsreaktionen; NHO als Lewis-Base bei der Lewis-Paar-katalysierten Polymerisation von Acrylaten (I), NHO als "anionischer" Organokatalysator in der Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid. ....	7
Schema 5: Etablierte Syntheserouten von Phosphaalkenen.....	10
Schema 6: Synthesemöglichkeiten von Triphosphiranen unterteilt nach der Ringgrößenselektivität.....	15
Schema 7: Übersicht über die vielfältige Reaktivität von Triphosphiranen. ....	16
Schema 8: Verwendete Syntheserouten zur Darstellung der zu untersuchenden NHOs. ....	20
Schema 9: Fehlgeschlagene Syntheserouten zur Darstellung eines $[(\text{IPrCH}_2)\text{Pd}(\text{dvds})]$ -Komplexes. ....	21
Schema 10: Gezielte Synthese der $\alpha$ NHC-Komplexe 5.....	24
Schema 11: Verwendete Syntheseroute zur Darstellung des monomethylierten NHOs $^{\text{mMe}}\text{IMesCH}_2$ .....	27
Schema 12: Schematische Darstellung der Phospha-Wittig-Reaktion von Pyridin-2-carbaldehyd unter Verwendung verschiedener Substituenten: Bekannte Reaktion mit 2,6-Dimesitylphenyl-dichlorphosphin als Edukt (A). Geplante Reaktion mit 2,6- <i>Di-iso</i> -propylphenyl-dihalogenphosphin oder 2,4,6- <i>Tri-iso</i> -propylphenyl-dihalogenphosphin als Edukt (B). ....	36
Schema 13: Vergleich der durchgeführten Varianten der Synthese von $\text{P}_3\text{Tipp}_3$ (7a) und $\text{P}_3\text{Dipp}_3$ (7b).....	38
Schema 14: Identifizierung des Nebenprodukts der Reduktion von Aryldichlorphosphinen mit Trimethylphosphin. A) Reduktion des entstandenen Niederschlags mit Zinkpulver. B) Synthese von $\text{P}_3\text{Tipp}_3$ ausgehend von separat hergestelltem $\text{Me}_3\text{PCl}_2$ . C) Umsetzung des entstandenen Niederschlags mit $\text{AgOTf}$ .....	41
Schema 15: Anwendung der Reduktion mit Trimethylphosphin und Zinkpulver auf die Edukte $^{\text{t}}\text{BuPCl}_2$ (A) und $\text{PhPCl}_2$ (B).....	42
Schema 16: Literaturbekannte Übergangsmetallkomplexe zum Phosphinidentransfer auf Carbonylverbindungen und geplante Reaktion der Zielkomplexe $[\text{Cp}_2\text{TiPR}]$ für die Synthese von PN-Phosphaalkenliganden.....	49
Schema 17: Synthese von Titanocen-diphosphphenkomplexen 8.....	51
Schema 18: Synthese des Cyclotitanatriphosphins 9a.....	53
Schema 19: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Titanocen-induzierte Fragmentierung der Triphosphiranen.....	56
Schema 20: Geplante Reduktion der Triphosphiranen mit anschließender Rekombination mit $[\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}]$ .....	57
Schema 21: Experiment zum Nachweis freier Phosphinidene während der Titanocen-induzierten Fragmentierung von Triphosphiranen. ....	58
Schema 22: Getestete Syntheserouten für die Darstellung von Diphosphphenen.....	61
Schema 23: NHC-Phosphinidenaddukte als Phosphinidentransferreagenzien.....	70
Schema 24: Synthese der $\text{IMe}_2$ -Phosphinidenaddukte 10.....	71
Schema 25: Durchgeführte Testreaktionen zur Übertragung von Phosphinideneinheiten auf Carbonylverbindungen ausgehend von NHC-Phosphinidenaddukten. ....	77
Schema 26: Literaturbekannte Triarsirane und deren Synthese.....	80

Schema 27: Mögliche Synthesestrategien für die Darstellung der Dichlorarsine $\text{TippAsCl}_2$ und $\text{DippAsCl}_2$ .....	82
Schema 28: Synthese der Triarsirane 12.....	83

Schema A 1: Nummerierungsschema von 5a.....	CXCII
Schema A 2: Nummerierungsschema von 5b. .....	CXCIII
Schema A 3: Nummerierungsschema von 7b. .....	CXCIV
Schema A 4: Nummerierungsschema von $[(\text{Tipp}_3\text{P}_3)\text{Ag}(\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6)]$ .....	CXCV
Schema A 5: Nummerierungsschema von 8a.....	CXCVII
Schema A 6: Nummerierungsschema von 8b. .....	CXCVIII
Schema A 7: Nummerierungsschema von 9a.....	CXCIX
Schema A 8: Nummerierungsschema von 10a.....	CC
Schema A 9: Nummerierungsschema von 10b.....	CCI
Schema A 10: Nummerierungsschema von $^{\text{Me}}\text{LiPrPO}_2\text{Tipp}$ .....	CCII
Schema A 11: Nummerierungsschema von 11a.....	CCIII
Schema A 12:Nummerierungsschema von 11b.....	CCIV
Schema A 13: Nummerierungsschema von 11c. .....	CCV
Schema A 14: Nummerierungsschema von 12a.....	CCVI
Schema A 15: Nummerierungsschema von 12b. ....	CCVII
Schema A 16: Nummerierungsschema von 13.....	CCVIII
Schema A 17: Nummerierungsschema von 14.....	CCIX

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Experimentell bestimmte Frequenz der CO-Streckschwingung und daraus berechnete TEP für NHO- und NHC-Komplexe.....	4
Tabelle 2: Substratvariationen und Ausbeuten bei der Palladium-katalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierung unter optimierten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von <sup>Me</sup> IPrCH <sub>2</sub> als Ligand.....	30
Tabelle 3: Ausbeuten der untersuchten Synthesevarianten für P <sub>3</sub> Mes <sub>3</sub> (7c). .....	40
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Molekülstrukturen der Triphosphirane 7a-7c.....	44
Tabelle 5: Optimierung der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> .....	64
Tabelle 6: Signale im <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (121 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) der Reaktion von [Cp <sub>2</sub> Ti(P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> )] mit MesPCl <sub>2</sub> . .....	68

Tabelle A 1: Liste der eingesetzten Chemikalien, die nicht synthetisiert wurden, deren Herkunft und Reinigung. ....	XXVI
Tabelle A 2: Zusammenfassung der zusätzlich durchgeführten Versuche zur Optimierung der Synthese von P <sub>3</sub> Mes <sub>3</sub> (7c). ....	LIV
Tabelle A 3: Ergebnisse des Vergiftungsexperiments für die Buchwald-Hartwig-Aminierung unter Verwendung von <sup>Me</sup> IPrCH <sub>2</sub> als Liganden. Ausbeuten ermittelt über <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard (Mittelwerte aus jeweils drei Durchgängen). ....	LXVIII
Tabelle A 4: Ergebnisse des Vergiftungsexperiment für die Buchwald-Hartwig-Aminierung unter Verwendung von <sup>Me</sup> IPr als Liganden. Ausbeuten ermittelt über <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard. ....	LXIX
Tabelle A 5: Massen und Stoffmengen der für den Nachweis von freien Phosphinidenen bei der Titanocen-induzierten Fragmentierung der Triphosphirane verwendeten Reaktanden.....	LXXV
Tabelle A 6: Ergebnisse der <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektroskopie bei der Optimierung der katalytischen Reduktion von TippPBr <sub>2</sub> .....	LXXIX
Tabelle A 7: Ergebnisse der <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung des Abbaus von P <sub>2</sub> Tipp <sub>2</sub> . ....	LXXX
Tabelle A 8: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalyse von 5a und 5b.....	CLXXXIII
Tabelle A 9: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 7b und [(Tipp <sub>3</sub> P <sub>3</sub> )Ag(CB <sub>11</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>6</sub> )]. ....	CLXXXIV
Tabelle A 10: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 8a und 8b. ....	CLXXXV
Tabelle A 11: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 9a und 10a. ....	CLXXXVI
Tabelle A 12: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 10b und <sup>Me</sup> LiPrPO <sub>2</sub> Tipp. ....	CLXXXVII
Tabelle A 13: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 11a und 11b. ....	CLXXXVIII
Tabelle A 14: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 11c und 12a. ....	CLXXXIX
Tabelle A 15: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 12b und 13. ....	CXC
Tabelle A 16: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 14. ....	CXCI
Tabelle A 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 5a. ....	CXCII
Tabelle A 18: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 5b. ....	CXCIII
Tabelle A 19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 7b. ....	CXCIV
Tabelle A 20: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(Tipp <sub>3</sub> P <sub>3</sub> )Ag(CB <sub>11</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>6</sub> )]. ....	CXCV

Tabelle A 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 8a. ....	CXCVII
Tabelle A 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel von 8b. ....	CXCVIII
Tabelle A 23: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel von 9a. ....	CXCIX
Tabelle A 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 10a. ....	CC
Tabelle A 25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 10b. ....	CCI
Tabelle A 26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von <sup>Me</sup> LiPrPO <sub>2</sub> Tipp. ....	CCII
Tabelle A 27: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 11a. ....	CCIII
Tabelle A 28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 11b. ....	CCIV
Tabelle A 29: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 11c. ....	CCV
Tabelle A 30: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 12a. ....	CCVI
Tabelle A 31: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 12b. ....	CCVII
Tabelle A 32: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 13. ....	CCVIII
Tabelle A 33: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 14. ....	CCIX

## Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
Druck	MPa	Megapascal	$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ kg m s}^{-2}$
Energie	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
	nm	Nanometer	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ }^{\circ}\text{C} = (x + 273,15) \text{ K}$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 10^{-6} \text{ m}^3$
Stoffmenge	mmol	Millimol	$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$
Stoffmengenkonzentration	M	“Molar”	$1 \text{ M} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$
Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>	reziproker Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$



## 1. Einleitung

### 1.1. *N*-Heterocyclische Olefine

Die Entdeckung des ersten isolierbaren und lagerungsfähigen Carbens, welches von zwei benachbarten Stickstoffatomen stabilisiert wird, durch Arduengo und Kollegen im Jahre 1991,<sup>[1]</sup> markierte den Beginn enormen wissenschaftlichen Interesses an *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs, Abbildung 1, Struktur **A**). Die Bedeutung, die Carbene inzwischen erlangt haben, zeigt sich darin, dass sie sehr effektiv in Katalysatorsystemen für eine Vielzahl von katalytischen Umsetzungen genutzt werden können.<sup>[2]</sup>

Ausgehend von den NHCs haben sich in den letzten Jahren strukturverwandte Substanzklassen entwickelt. Mesoionische Carbene (MICs), welche in der Literatur auch als abnormale *N*-heterocyclische Carbene (aNHC) bezeichnet werden, koordinieren Metalle oder p-Blockelemente im Gegensatz zu den NHCs nicht über die C2-Position, sondern über C4 oder C5 (Abbildung 1, Struktur **B**). Für MICs können nur zwitterionische Lewisformeln formuliert werden. Die Koordination eines Imidazol-basierten Carbens über die C4-Position im sogenannten Rückgrat des Liganden wurde zuerst im Jahr 2001 von Crabtree und Kollegen beschrieben.<sup>[3]</sup> Die Reaktion des Iridiumpolyhydrids  $H_5\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$  mit einem Pyridin-substituierten NHC resultierte entgegen der Erwartungen in einem abnormal koordinierten Komplex. Der Austausch eines Stickstoffatoms der NHCs durch ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom führt zu Carbenen, welche weitaus bessere  $\pi$ -Akzeptoren sind und unter dem Namen cyclische Alkylaminocarbene (CAACs, Abbildung 1, Struktur **C**) bekannt sind.<sup>[4]</sup>

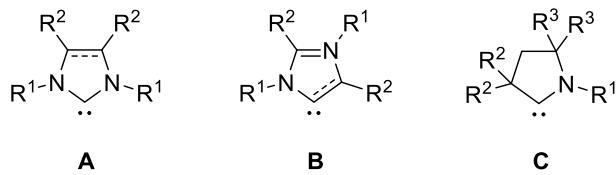


Abbildung 1: Allgemeine Struktur der NHCs (A), aNHCs (B) und CAACs (C).

*N*-heterocyclische Olefine (NHOs) sind formal mit einer exocyclischen Methylengruppe substituierte NHCs. Die exocyclische Doppelbindung ist stark polarisiert, was zu einer

erhöhten Nukleophilie der terminalen Olefinposition führt.<sup>[5]</sup> Die entsprechenden Resonanzformeln sind in Abbildung 2 dargestellt. Aus diesem Grund werden den NHOs die Eigenschaften einer weichen Lewis-Base zugeschrieben, wodurch sie besonders interessant werden für die Stabilisierung niedrigvalenter Metallzentren, wie Palladium(0) und Nickel(0), welche beispielsweise als Katalysatoren für Kreuzkupplungsreaktionen genutzt werden. NHOs sind wesentlich weichere  $\sigma$ -Donoren als ihre verwandten NHCs.<sup>[6]</sup> Die Donoreigenschaften dieser Verbindungen wurden bereits 1993 von Kuhn *et al.* durch die Darstellung von  $\text{BH}_3$ -Addukten und  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Komplexen des NHOs  $\text{IMe}_4\text{CH}_2$  ( $\text{IMe}_4 = 1,3,4,5$ -Tetramethyl-imidazol-2-yliden) beschrieben.<sup>[7]</sup> Eine Kombination aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen zeigte, dass es sich bei den NHOs um  $\sigma$ -Donoren moderater Stärke mit zu vernachlässigenden  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften handelt.<sup>[6, 8]</sup>

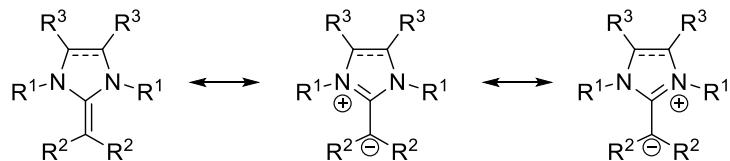
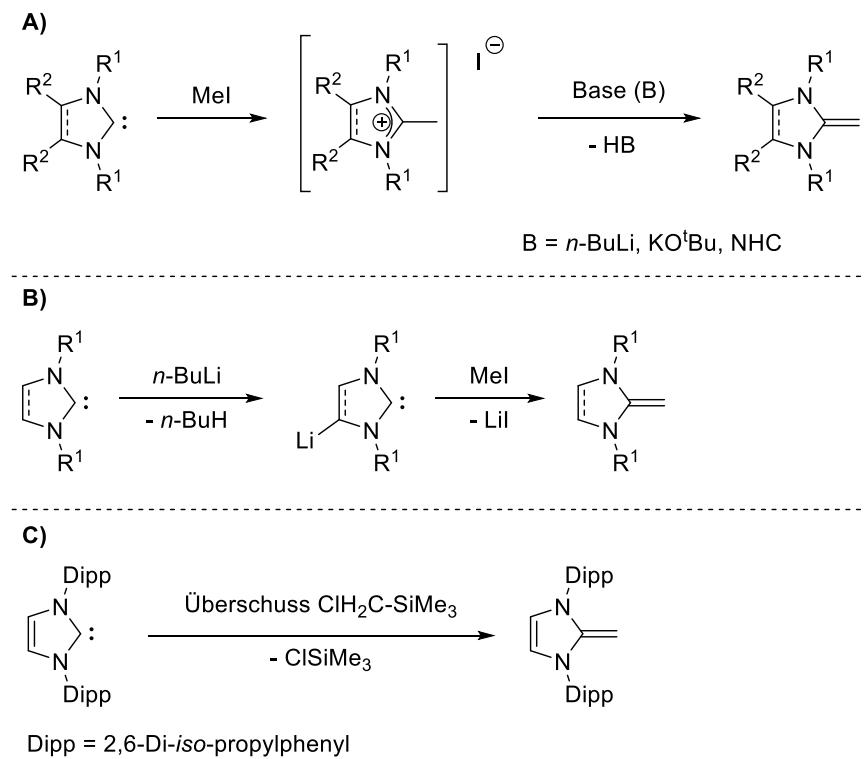


Abbildung 2: Resonanzformeln der NHOs.

Die Synthese von NHOs erfolgt ausgehend von den entsprechenden NHCs. In der Literatur sind heute hauptsächlich drei Methoden bekannt, welche in Schema 1 dargestellt sind. Die Reaktion von NHCs mit Methyliodid führt zur Bildung eines 2-Methylimidazoliumiodids, welches im darauffolgenden Schritt mit einer Base zum NHO deprotoniert werden kann (Schema 1, Reaktion A).<sup>[6-9]</sup> Dies ist die am häufigsten verwendete Synthesemethode für NHOs. Allerdings kann die Wahl der Base zu Problemen bei der Isolierung des Produkts führen. Bei der Verwendung von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) bildet sich das in THF sehr gut lösliche Nebenprodukt  $\text{Li}(\text{THF})_x\text{I}$ . Wird das verwendete Carben im Überschuss eingesetzt, um eine sofortige *in situ* Deprotonierung zu gewährleisten, so verbleibt meist nicht reagiertes NHC in der Reaktionsmischung. In beiden Fällen wird dadurch die Aufreinigung des Produktes erschwert. Eine alternative Syntheseroute besteht in der Deprotonierung einer Rückgratposition.<sup>[10]</sup> Die Umsetzung eines NHCs mit *n*-BuLi führt zur Bildung des in der C4-Position lithiierten NHCs, welches anschließend mit Methyliodid zum NHO umgesetzt werden kann (Schema 1, Reaktion B). Diese Methode kann bis jetzt jedoch nur im kleinen Maßstab durchgeführt werden. Die dritte Möglichkeit zur Darstellung von NHOs besteht in der Verwendung von Chlormethyltrimethylsilan  $\text{ClCH}_2\text{-SiMe}_3$  als direkte Methylenquelle (Schema

1, Reaktion C).<sup>[6]</sup> Das leichtflüchtige Chlortrimethylsilan, welches als Nebenprodukt anfällt, kann sehr einfach vom NHO getrennt werden, jedoch ist diese Darstellungsmethode in der Literatur nur für ein einziges Beispiel, das  $\text{IPrCH}_2$  ( $\text{IPr} = 1,3\text{-Bis(dipp)-imidazol-2-yliden}$ ), angewendet worden.



Schema 1: Syntheserouten zur Darstellung von NHOs

Tolmans Elektronischer Parameter (TEP) ist ein Maß für die Donorstärke eines Liganden.<sup>[11]</sup> Dabei sorgt ein starker Elektronendonor dafür, dass die  $\text{M(d)-CO}(\pi^*)$ -Rückbindung in einem Carbonylkomplex gestärkt wird. Durch die höhere Elektronendichte im antibindenden  $\pi^*$ -Orbital wird die CO-Bindung im Carbonylliganden geschwächt und die Frequenz der Carbonylstreckschwingung  $\nu(\text{CO})$  im IR-Spektrum wird zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Zur Bestimmung der TEP-Werte wurden häufig die IR-Daten von Nickelcarbonylkomplexen der Form  $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$  verwendet. Mit Blick auf die Toxizität von Nickelcarbonylen, können auch die analogen, thermisch weniger labilen Rhodiumkomplexe verwendet werden.<sup>[12]</sup> Rivard und Kollegen haben die TEPs einiger NHOs ausgehend von  $[(\text{IPrCH}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$  (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl),  $[(\text{IMesCH}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$  (IMes = 1,3-Bis(mesityl)-imidazol-2-yliden, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) und dem Rückgrat-substituierten  $[(^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$  ( $^{\text{Me}}\text{IPr} = 1,3\text{-Bis(dipp)-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$ )

bestimmt (Tabelle 1).<sup>[6]</sup> Für alle drei NHO-Komplexe sind die TEPs mit Werten zwischen 2028,2 cm<sup>-1</sup> und 2030,2 cm<sup>-1</sup> signifikant kleiner, als der des NHC-Komplexes  $[(\text{IPr})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$  von  $\nu(\text{CO}) = 2045,4 \text{ cm}^{-1}$ . Daraus kann abgeleitet werden, dass NHOs bessere Elektronendonoren sind als NHCs. Dabei wird allerdings nicht berücksichtigt, dass NHCs nicht nur starke  $\sigma$ -Donoren sind, sondern auch schwache bis mittelstarke  $\pi$ -Akzeptoren.<sup>[13]</sup> Durch eine Rückbindung vom Metall zum Carbenliganden wird die Elektronendichte am Metall reduziert, was zu höheren Schwingungsfrequenzen  $\nu(\text{CO})$  führt. Dagegen ist die Rückbindung vom Metall zum NHO vernachlässigbar gering.<sup>[6]</sup>

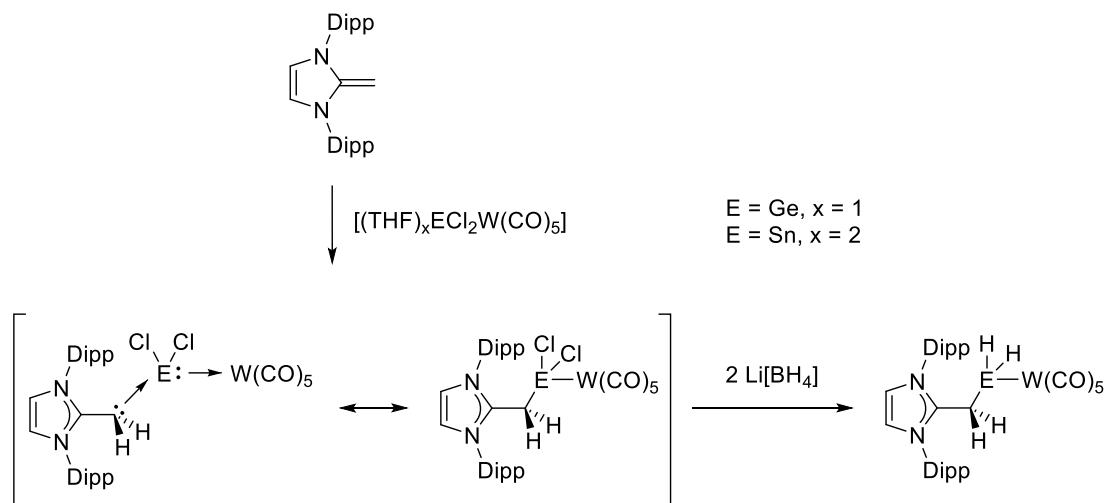
Die Umsetzung einer äquimolaren Mischung aus IPr und IPrCH<sub>2</sub> mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  zeigt, dass sich ausschließlich der NHC-Komplex  $[(\text{IPr})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$  bildet, woraus geschlossen wird, dass IPr die stärkere Lewis-Base ist.<sup>[6]</sup> Auch dieses Phänomen kann auf die fehlende Rückbindung vom Metall zum NHO zurückgeführt werden. Im Fall der NHCs führt die Rückbindung zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand als bei den NHOs und somit zu einer thermodynamischen Präferenz der NHC-Metall-Komplexbildung.

**Tabelle 1: Experimentell bestimmte Frequenz der CO-Streckschwingung und daraus berechnete TEP für NHO- und NHC-Komplexe (TEP = 0,8001 x  $\nu(\text{CO})$  + 420,0 cm<sup>-1</sup>).<sup>[6]</sup>**

Komplex	$\nu(\text{CO}) \text{ [cm}^{-1}]$	TEP $\text{[cm}^{-1}]$
$[(\text{IPrCH}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$	2010,5	2028,6
$[(\text{IMesCH}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$	2005,5	2024,6
$[(\text{MeIPrCH}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$	2012,5	2030,2
$[(\text{IPr})\text{RhCl}(\text{CO})_2]$	2031,5	2045,4

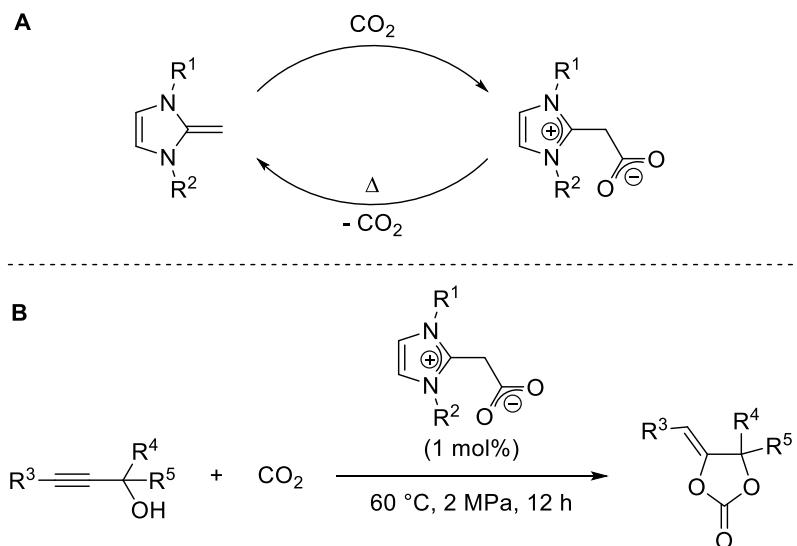
Durch Reaktion mit Aziden, Nitriloxiden oder Nitriliminen bilden NHOs die korrespondierenden Triazole, Isoxazole und Pyrazole.<sup>[14]</sup> Des Weiteren können NHOs als Dienophile für Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf, sowie weitere Cycloadditionsreaktionen verwendet werden.<sup>[14]</sup> Außerdem wurden sie bereits erfolgreich in katalytischen Systemen für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen, Polymerisationen und als Organokatalysatoren eingesetzt<sup>[15]</sup> und eignen sich für die Stabilisierung von Boreniumionen und Silylenen.<sup>[10, 16]</sup>

Das wissenschaftliche Interesse an Wasserstoff-Elementverbindungen der Gruppe 14 ist in den letzten Jahren gewachsen. Beispielsweise können hochreine Halbleitermaterialien mittels chemischer Gasphasenabscheidung von Tetrelanen  $\text{EH}_4$  hergestellt werden<sup>[17]</sup> und die Thermolyse von  $\text{GeH}_2$  eröffnet einen Weg zur Herstellung von lumineszierenden Germaniumnanopartikeln.<sup>[18]</sup> Zur Stabilisierung solcher Spezies können NHOs eingesetzt werden. Durch eine zweistufige Reaktion können NHO-stabilisierte  $\text{EH}_2$ -Komplexe ausgehend von  $[(\text{THF})_x \text{ECl}_2 \text{W}(\text{CO})_5]$  ( $\text{E} = \text{Ge, Sn}; x = 1, 2$ ) synthetisiert werden (Schema 2).<sup>[9]</sup> Auf dieselbe Weise kann auch das Germaniumäquivalent des Ethens stabilisiert werden.<sup>[19]</sup>



Schema 2: Synthese von  $\text{IPrCH}_2$ -stabilisierten  $\text{EH}_2$ -Addukten ( $\text{E} = \text{Ge, Sn}$ ).

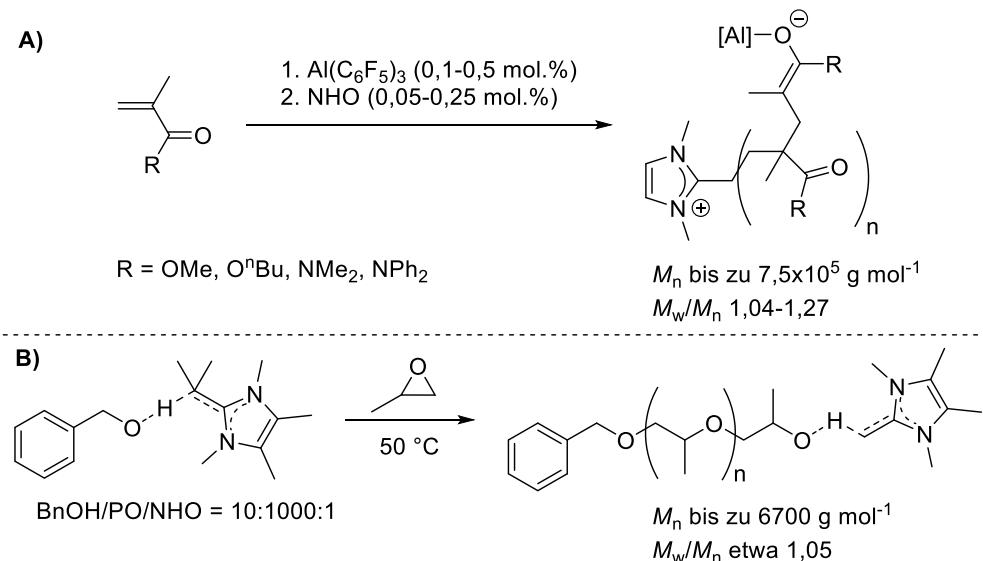
NHOs können  $\text{CO}_2$  binden und somit für weitere Umsetzungen aktivieren (Schema 3, Reaktion A). Durch Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass der CC-Bindungsabstand zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoff des NHOs und dem Kohlenstoff des Dioxids im NHO-Kohlenstoffdioxidaddukt länger ist, als bei der entsprechenden NHC-Verbindung,<sup>[15]</sup> was die thermische Decarboxylierung des Addukts bei Verwendung von NHOs im Vergleich zu NHC-Addukten begünstigt.<sup>[20]</sup> Dementsprechend konnten NHO- $\text{CO}_2$ -Addukte als sehr effiziente Katalysatoren für die Zyklisierung von Propargylalkoholen mit  $\text{CO}_2$  eingesetzt werden (Schema 3, Reaktion B), wobei sie etwa zehn- bis zweihundertmal effektiver waren als ihre NHC-Analoga.<sup>[15i]</sup> Des Weiteren können NHO-Addukte von  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$  dargestellt werden.<sup>[21]</sup> Alle drei Adduktklassen können als Organokatalysatoren für die Synthese von cyclischen Carbonaten aus Epoxiden genutzt werden. Die Katalytische Aktivität steigt dabei in der Reihenfolge  $\text{NHO-} \text{CS}_2 < \text{NHO-} \text{COS} < \text{NHO-} \text{CO}_2$ .



**Schema 3: NHOs als Organokatalysatoren für die Aktivierung von  $\text{CO}_2$ ; Bildung des NHO-CO<sub>2</sub>-Addukts (I) und katalytische Zykлизierung von Propargylalkoholen (II).**

Auch für Polymerisationsreaktionen sind NHOs als katalytische Spezies geeignet. Durch die große Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung können sie als Lewis-Basen agieren und so in Kombination mit starken Lewis-Säuren, analog zu frustrierten Lewis-Paaren, die Polymerisation von Acrylatmonomeren katalysieren (Schema 4, Reaktion A).<sup>[22]</sup> Dafür werden die Monomere zunächst mit  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  aktiviert und durch Zugabe des NHOs wird die Reaktion initiiert, wodurch Makromoleküle mit einer hohen molaren Masse und einer engen Molmassenverteilung generiert werden. Der Einsatz von vorher synthetisierten NHO- $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Paaren führt allerdings aufgrund ihrer hohen Stabilität nicht zum Erfolg, ebenso wenig, wie der Austausch der Lewis-Säure  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gegen Aluminiumhalogenide oder  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[22]</sup> Dennoch können auf diese Weise auch statistische Copolymeren unterschiedlicher Acrylate hergestellt werden. In einer analogen Methode können außerdem asymmetrische Divinylmonomere zu linearen Polymeren umgesetzt werden.<sup>[23]</sup> Diese Umsetzung ist chemoselektiv bezüglich der polareren Doppelbindung und führt ebenfalls zu hohen Molmassen und kleinen Polydispersitäten.

Naumann, Thomas und Dove zeigten ebenfalls das Potential der NHOs für Polymerisationsreaktionen. Sie nutzten ein System aus  $\text{IMe}_4\text{CMe}_2$  und Benzylalkohol für die Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid (Schema 4, Reaktion B).<sup>[15f]</sup> Auch in diesem Fall können kleine Molmassenverteilungen erlangt werden. Das NHO fungiert hier als Brønsted-Base und bildet im ersten Schritt einen Alkoxid-artigen Komplex, welcher dann an das Propylenoxid addiert, um die Polymerisation zu starten.



**Schema 4: Einsatz von NHOs in Polymerisationsreaktionen; NHO als Lewis-Base bei der Lewis-Paarkatalysierten Polymerisation von Acrylaten (I), NHO als "anionischer" Organokatalysator in der Ringöffnungspolymerisation von Propylenoxid.**

In der Literatur wurden bereits NHO-Komplexe der Übergangsmetalle Gold, Iridium, Rhodium, Molybdän und Wolfram veröffentlicht, [6-7, 15c, 15e, 24] dennoch existieren bisher nur wenige Beispiele von Übergangsmetallkomplexen mit NHO-Liganden. Die Darstellung des Pincer-Komplexes  $[(\text{PCP})\text{Ir}(\text{cod})]\text{PF}_6$  (Abbildung 3, Struktur A, PCP = 1,3-Bis(2-(diphenylphosphanyl)ethyl)-2-methylenimidazolin, cod = Cycloocta-1,5-dien) erfolgt über die *in situ* Deprotonierung des entsprechenden Methylimidazoliumchlorids, Umsetzung mit  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  und anschließendem Anionenaustausch.<sup>[15d]</sup> Der cod-Ligand kann anschließend von Kohlenstoffmonooxid verdrängt werden. Der erhaltene Dicarbonylcomplex (Abbildung 3, Struktur B) kann wiederum zu einem Dihydridokomplex (Abbildung 3, Struktur C) umgesetzt werden. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse kann der Wechsel des NHO-PCP-Liganden vom pseudo-facialen Koordinationsmodus im cod-Komplex zur meridionalen Koordination im Dihydridokomplex nachgewiesen werden. Dabei verändern sich die P-Ir-P- ( $106,44(3)^\circ$  für A;  $162,44(8)^\circ$  für C) und C-C-Ir-Bindungslängen ( $116,6(2)^\circ$  für A;  $103,9(9)^\circ$  für C) signifikant, während der CC-Bindungsabstand konstant bleibt ( $1,442(5)$  Å für A;  $1,445(12)$  Å für C).<sup>[15d]</sup> Dies wird den zwei unterschiedlichen Koordinationsmodi der NHOs, also Ylid über den exocyclischen Kohlenstoff, oder als Olefin über die  $\pi$ -Elektronen (siehe Resonanzformeln in Abbildung 2), erklärt. Das Metallzentrum eines derartigen Komplexes kann an der olefinischen Bindung zwischen den beiden Extrempositionen entlangwandern – dieses Phänomen ist in der Literatur als „Slippage“ (engl. für rutschen, gleiten) bezeichnet.<sup>[15c, 25]</sup>

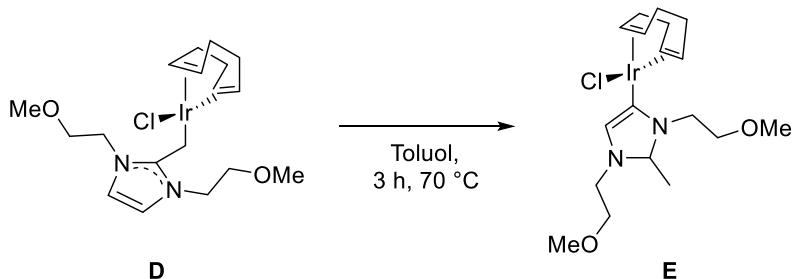
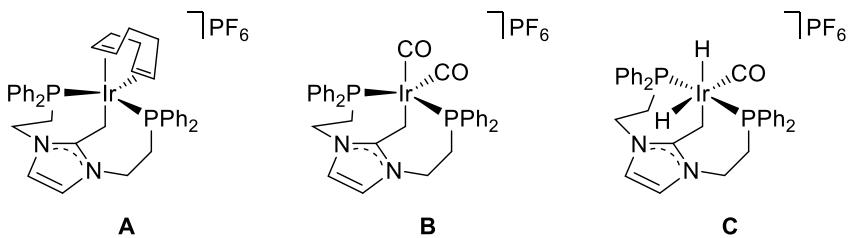


Abbildung 3: Einige literaturbekannte Iridium-NHO-Komplexe.

Der Versuch einen analogen Komplex zu synthetisieren, bei dem die flankierenden PPh<sub>2</sub>-Gruppen durch Methoxysubstituenten ersetzt werden, resultierte in der Darstellung des Komplexes  $[(\text{NHO})\text{IrCl}(\text{cod})]$  (Abbildung 3, Struktur **D**; NHO = 1,3-Bis(2-(methoxyethyl)-2-methylenimidazolin), bei dem die Methoxygruppen allerdings nicht am Iridium koordinieren.<sup>[24b]</sup> Interessanterweise kann eine irreversible Isomerisierung des NHO-Liganden zu einem abnormal koordinierenden NHC oberhalb von 60 °C beobachtet werden (Abbildung 3, Struktur **E**). Die zwei Komplexe  $[(\text{PCP})\text{Ir}(\text{cod})]\text{PF}_6$  und  $[(\text{NHO})\text{IrCl}(\text{cod})]$  wurden außerdem als Katalysatoren für die Transferhydrogenierung von Aldehyden, Ketonen und Iminen unter Einsatz von Isopropanol als Wasserstoffquelle verwendet.<sup>[24b]</sup>

## 1.2. Phosphaalkene

Der isolobale Austausch von CH<sub>2</sub> in Ethen gegen eine PH-Einheit führt formal zum Phosphaalken. Dabei handelt es sich um Verbindungen mit einer PC-Doppelbindung. Dimroth und Kollegen berichteten 1964 von den ersten strukturell charakterisierbaren Verbindungen mit einer PC- $\pi$ -Bindung, den sogenannten Phosphamethincyaninen (Abbildung 4, Struktur **A**).<sup>[26]</sup> Nur wenig später wurde 2,4,6-Triphenyl-phosphabenzen als erstes Phosphinin, das Phosphoranalogen zum Pyridin, mit einer integrierten PC-Doppelbindung beschrieben (Abbildung 4, Struktur **B**).<sup>[27]</sup> Aus der Reaktion von Pivalinsäurechlorid mit

Bis(trimethylsilyl)phosphinen  $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_2$  (mit  $\text{R} = \text{Me}, \text{tBu}, \text{Cy}, \text{Ph}$ ;  $\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$ ) resultiert in der Bildung von Silylacylphosphinen  $\text{RP}(\text{SiMe}_3)(\text{CO}^{\text{tBu}})$ , welche bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Phosphaalkenen tautomerisieren (Abbildung 4, Struktur **C**).<sup>[28]</sup> Diese sogenannten Becker-Phosphaalkene waren die ersten Beispiele für Phosphaalkene, welche nicht innerhalb eines Ringsystems stabilisiert werden. Das erste Phosphaalken, welches nur Kohlenstoffsubstituenten trägt, war  $\text{MesP}=\text{CPh}_2$  (Abbildung 4 **D**), welches durch Dehydrochlorinierung von  $\text{MesP}(\text{Cl})-\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2$  mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undeca-7en (DBU) synthetisiert wurde.<sup>[29]</sup>

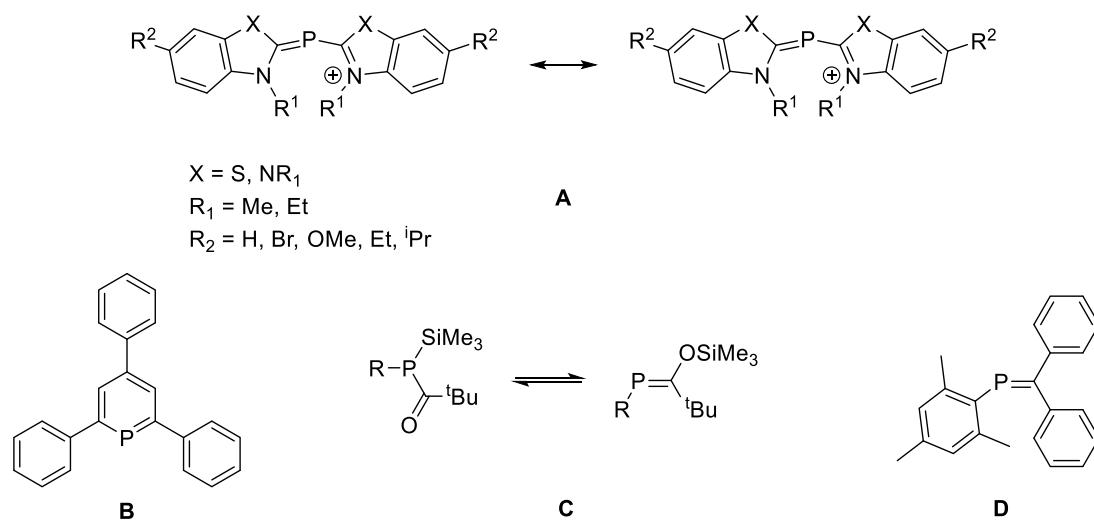
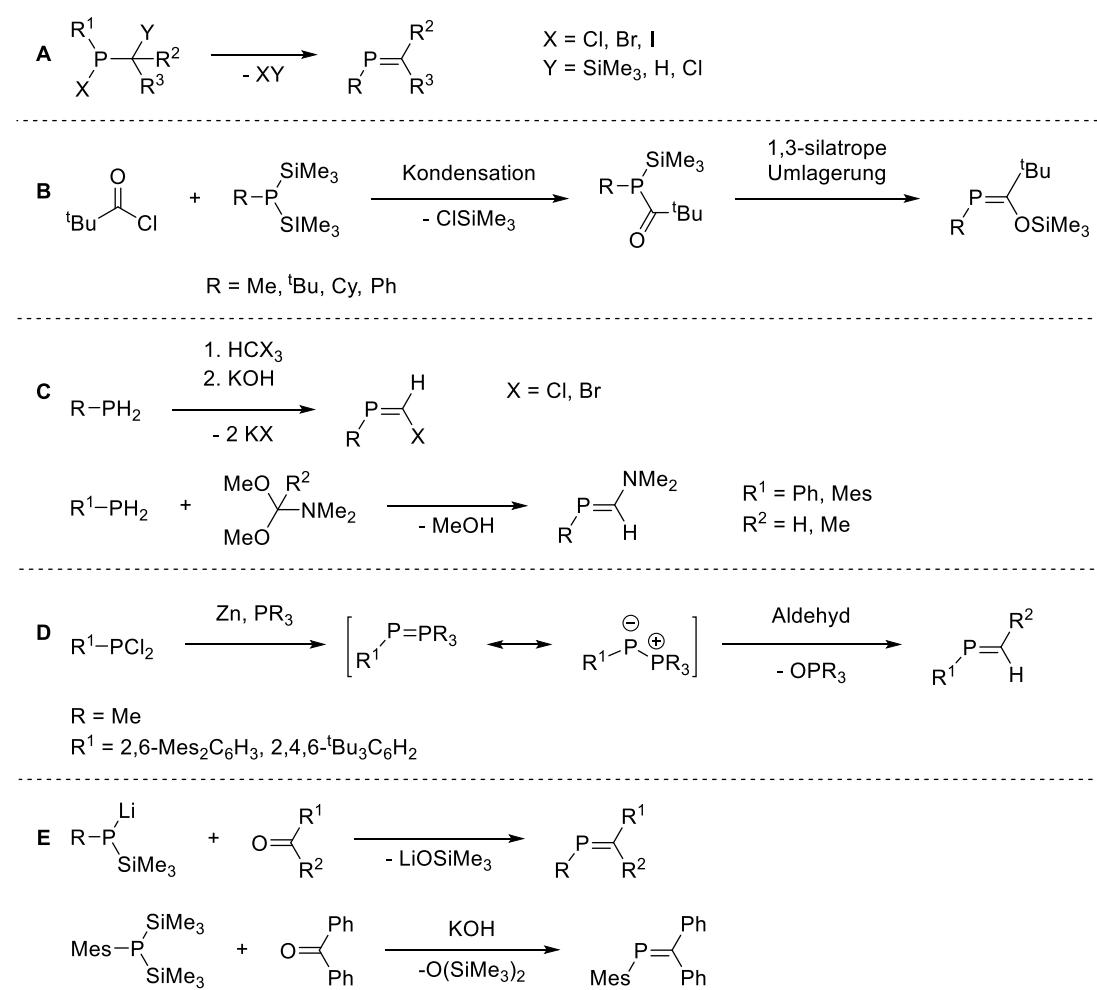


Abbildung 4: Die jeweils ersten Beispiele von Verbindungstypen mit PC-Doppelbindungen.

Für die Darstellung von Phosphaalkenen existieren verschiedene Synthesewege, welche in Schema 5 zusammengefasst sind. Eliminierungreaktionen (Schema 5, Reaktion **A**) können zur Ausbildung von PC-Doppelbindungen genutzt werden. Dazu zählen die Basen-induzierte Dehydrohalogenierung von Halogenphosphinen  $\text{R}^1(\text{X})\text{P}-\text{C}(\text{H})\text{R}^2\text{R}^3$ , die thermisch induzierte Halogensilan-Eliminierungsreaktion von  $\text{R}^1(\text{X})\text{P}-\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{R}^2\text{R}^3$  und die reduktive Dehalogenierung von 1,2-chlorierten Phosphinderivaten  $\text{R}^1(\text{Cl})\text{P}-\text{C}(\text{Cl})\text{R}^2\text{R}^3$ .<sup>[30]</sup> Eine weitere Möglichkeit besteht in der von Becker vorgestellten Kondensation von Säurechloriden und Disilylphosphinen, auf welche eine thermisch induzierte 1,3-silatrophe Umlagerung zum Phosphaalken folgt (Schema 5, Reaktion **B**).<sup>[28]</sup> Das Potential dieser Methode zeigt sich auch in der Möglichkeit, durch eine weitere Eliminierung von  $\text{O}(\text{SiR}_3)_2$  Phosphaalkine darstellen zu können.<sup>[31]</sup>

Eine Möglichkeit zur Synthese von Phosphaalkenen ausgehend von primären Phosphinen besteht ganz allgemein in Kondensationsreaktionen (Schema 5, Reaktion **C**). So konnten Appel und Kollegen zeigen, dass die Reaktion von 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenylphosphin mit Haloformen  $\text{HCX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in der Gegenwart von Kaliumhydroxid zur Bildung der entsprechenden Phosphaalkene führt.<sup>[32]</sup> Analog reagieren primäre Phosphine mit Acetalen unter Abspaltung der entsprechenden Alkohole ebenfalls zu Phosphaalkenen.<sup>[33]</sup>



**Schema 5: Etablierte Syntheserouten von Phosphaalkenen.**

Ein anderer, sehr eleganter Weg der Darstellung von Phosphaalkenen ist der Transfer eines Phosphinidens auf Carbonylverbindungen. Hierbei ist die Phospha-Wittig-Reaktion unbedingt zu erwähnen. Die Reaktion von Dihalogenphosphinen mit Zink und tertiären Phosphinen  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, n\text{-Bu}$ ) führt zur Bildung phosphinstabilisierter Phosphinidene (Schema 5, Reaktion **D**),<sup>[34]</sup> welche auch als Phosphinidenphosphorane bezeichnet werden können. Diese Phospha-Wittig-Reagenzien werden durch den sterischen Anspruch der

verwendeten Substituenten am Phosphor stabilisiert. Bei der Reaktion mit Aldehyden wird das Phosphiniden auf das Carbonylkohlenstoffatom übertragen, sodass das entsprechende Phosphaalken gebildet wird. Dabei fällt das entsprechende Phosphinoxid  $OPR_3$  als Abfallprodukt an. Alternativ können Phosphinidene auch ausgehend von Phosphiniden-Metallkomplexen übertragen werden. In der Literatur finden sich dafür Beispiele auf Grundlage von Tantal-, Zirconium- und Scandiumkomplexen,<sup>[35]</sup> wobei die Oxophilie dieser Metalle ausgenutzt wird.

Analog zur Peterson-Olefinierung können auch PC-Doppelbindungen mit Hilfe der sogenannten Phospha-Peterson-Reaktion, durch die Reaktion von lithiierten Silylphosphiden mit Carbonylverbindungen unter Eliminierung von Lithium-trimethylsilanolat, dargestellt werden (Schema 5, Reaktion E).<sup>[36]</sup> Eine verwandte Reaktion zwischen Mesityl-bis(trimethylsilyl)phosphin mit Benzophenon in der Gegenwart von Natriumhydroxid gibt 1-Mesityl-2,2'-diphenylphosphaethen.<sup>[36]</sup> Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das anfallende Hexamethyldisiloxan als leichtflüchtige Verbindung einfach im Hochvakuum abgetrennt werden kann.

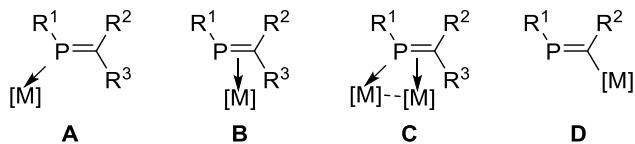


Abbildung 5: Modi der Wechselwirkung zwischen Phosphaalkenen und Metallzentren.

Phosphaalkene können als Liganden mit verschiedenen Koordinationsmodi dienen. 1981 berichteten Nixon *et al.* von *cis*-[M(CO)<sub>4</sub>(MesP=CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (mit M = Cr, Mo, W), den ersten  $\eta^1(P)$ -Komplexen mit Phosphaalkenliganden (siehe Abbildung 5, Struktur A).<sup>[37]</sup> Die Autoren stellten außerdem die Komplexe *trans*-[RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MesP=CPh<sub>2</sub>)], *trans*-[RhCl(CO)(MesP=CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], [Rh( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(MesP=CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], *cis*-[PtX<sub>2</sub>(MesP=CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (mit X = Cl, I, Me), *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)(MesP=CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)(MesP=CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] vor. Die  $\eta^1(P)$ -Koordination wird mit der Hochfeldverschiebung der Signale in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Komplexe im Vergleich zum Signal des freien Liganden belegt. Kurze Zeit später konnte dieser Koordinationsmodus anhand der Röntgenkristallstrukturanalysen der Komplexe [Cr(CO)<sub>5</sub>(MesP=CPh<sub>2</sub>)] und *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)(MesP=CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·CHCl<sub>3</sub> eindeutig belegt werden.<sup>[38]</sup> In der Literatur finden sich außerdem Beispiele für entsprechende Gold-,<sup>[39]</sup> Iridium-,<sup>[40]</sup>

Kupfer-[<sup>41</sup>] und Palladiumkomplexe,<sup>[42]</sup> sowie deren Anwendung in katalytischen Umsetzungen.<sup>[43]</sup>

Doch können nicht nur Übergangsmetalle über das Phosphoratom von Phosphaalkenen koordiniert werden. Bei der Optimierung der Darstellung von  $t\text{BuP}=\text{C}(\text{H})t\text{Bu}$  verwendeten Gates *et al.*  $\text{AlCl}_3$ .<sup>[44]</sup> Dabei konnten sie eine Reihe von P-alkylsubstituierten Phosphaalkenen, sowie deren  $\text{AlCl}_3$ - und  $\text{GaCl}_3$ -Addukte synthetisieren. Auf der Grundlage von theoretischen Untersuchungen stellten Jones und Kollegen die Hypothese auf, dass die Reaktion des Heterobutadiens  $(\text{Mes}^*\text{P}=\text{CH})_2$  mit  $\text{GaI}$  zur Bildung eines P-Heterozyklus mit integrierter  $\text{GaI}_2$ -Einheit führt. Das Experiment zeigte jedoch, dass es zu einer Disproportionierung des  $\text{GaI}$  kommt, wodurch  $\text{Ga}(0)$  und  $\text{GaI}_3$  gebildet werden.<sup>[45]</sup>  $\text{GaI}_3$  wird wiederum an die Phosphoratome des Diphosphaalkens koordiniert, welches dabei als Brückenligand fungiert.

Eine weitere Möglichkeit der Phosphaalkene zur Komplexbildung ist die Koordination über die  $\pi$ -Bindung zwischen Phosphor und Kohlenstoff (Abbildung 5, Struktur **B**). So konnten Deschamps *et al.* 1985 zeigen, dass der kurzlebige Phosphiniden-Komplex  $[\text{ClCH}_2\text{P}=\text{W}(\text{CO})_5]$  sich in den thermodynamisch stabileren Phosphaalken-Komplex  $[\eta^2-(\text{CIPCH}_2)\text{W}(\text{CO})_5]$  umlagert, welcher auch mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden charakterisiert werden konnte.<sup>[46]</sup> Wenig später konnten Werner und Kollegen zeigen, dass die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\text{CH}_2\text{I}]$  mit im Überschuss eingesetztem  $\text{LiPHPh}$  zur Bildung des Komplexes  $[\eta^2-(\text{PhPCH}_2)\text{Rh}(\text{CO})\text{Cp}^*]$  führt.<sup>[47]</sup> Des Weiteren kann durch die Umsetzung des Phosphaviny-Grignardreagenzes  $\text{CyP}=\text{C}(t\text{Bu})\text{MgCl}$  mit Dimethylzinndichlorid das Diphosphaalkenylstannan  $(\text{CyP}=\text{C}(t\text{Bu}))_2\text{Sn}_2$  erhalten werden, welches als Chelatligand eingesetzt werden kann.<sup>[48]</sup> Bei der Reaktion mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  kann es einen Carbonylliganden und das THF verdrängen und zwei Koordinationsstellen am Wolfram besetzen. Dabei erfolgt einmal eine Koordination über den Phosphor der einen Phosphaalkeneinheit und die zweite Koordination über die PC-Doppelbindung. Auch durch Hydrozirconierung des Phosphaalkinliganden im Komplex  $[(\text{dppe})\text{Pt}(\eta^2-t\text{BuCP})]$  ( $\text{dppe} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethan}$ ) mit anschließender Protolyse mit führt zu Bildung eines side-on koordinierten Phosphaalkenkomplexes,  $[(\text{dppe})\text{Pt}(\eta^2-(t\text{BuC=PH})]$ .<sup>[49]</sup>

Werden beide Koordinationsmodi kombiniert, können Phosphaalkene auch als verbrückende Liganden für zwei Metallzentren eingesetzt werden (Abbildung 5, Struktur **C**). Chlormethylphosphane  $\text{R}(\text{Cl})\text{PCH}_2\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{iPr}, t\text{Bu}, \text{NEt}_2, \text{NPh}_2, \text{ODipp}$ ) reagieren mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Gegenwart eines Dehalogenierungsreagenzes zu verschiedenen Eisencarbonylclustern, welche Phosphaalkene als verbrückende  $\eta^1, \eta^2$ -Liganden tragen.<sup>[50]</sup> Mays und Kollegen

zeigten, dass durch die Deprotonierung des zweikernigen Molybdänkomplexes  $[\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2(\mu\text{-PPhH})(\mu\text{-H})]$  mittels *t*-BuLi der Komplex  $[\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2(\eta^1, \eta^2\text{-}(\text{PhP}=\text{C}(\text{H})\text{Me}))]$  synthetisiert werden kann.<sup>[51]</sup> Hierbei verbrückt das Phosphaalken die beiden Metallzentren und es werden das *cis*- und das *trans*-Konformer beobachtet. Bei der Untersuchung der Reaktivität von Komplexen mit verbrückenden Phosphinidenringanden gegenüber Heterocumulenen konnten Graham *et al.* zeigen, dass bei der Reaktion von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-PNR}_2)]$  (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan,  $\text{NR}_2 = \text{N}^i\text{Pr}_2$ , 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl) mit Diazomethan zur Bildung der ebenfalls verbrückten Komplexe  $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppm})(\eta^1, \eta^2\text{-R}_2\text{NPCH}_2)]$  führt.<sup>[52]</sup>

Zusätzlich ist auch eine Wechselwirkung des Phosphaalkens mit dem Metallzentrum über den Kohlenstoff möglich (Abbildung 5, Struktur **D**). Dabei handelt es sich jedoch nicht um eine koordinative Wechselwirkung, zwischen Metall und Kohlenstoff wird eine  $\sigma$ -Bindung ausgebildet. Beispielsweise können Verbindungen der Art  $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{ArP}=\text{CCl})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tris}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}$ , 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl) durch oxidative Addition von  $\text{ArP}=\text{CCl}_2$  an  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  als eine Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere erhalten werden.<sup>[53]</sup> Im Fall von  $\text{Mes}^*\text{P}=\text{CCl}_2$  konnte sogar gezeigt werden, dass eine doppelte oxidative Addition an zwei Äquivalente  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$  möglich ist.<sup>[54]</sup>

### 1.3. *Triphosphirane*

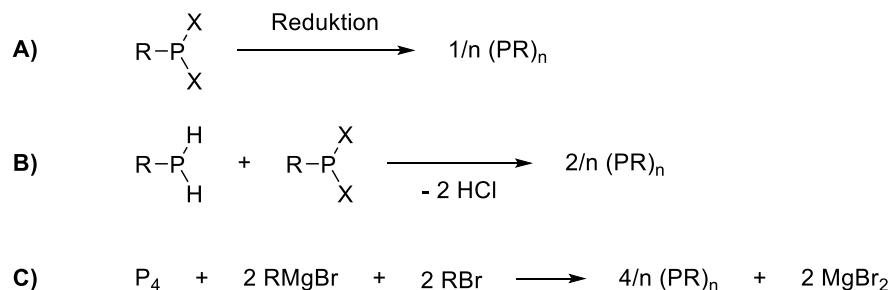
Das erste cyclische Oligophosphin wurde bereits vor über einhundertvierzig Jahren hergestellt. Im Jahr 1877 synthetisierten Köhler und Michaelis die erste Verbindung mit der formalen Zusammensetzung „PPh“ beim Versuch ein Phosphoranalogen des Azobenzols zu generieren.<sup>[55]</sup> Erst 1964, fast 100 Jahre später, wurde die erhaltene Verbindung durch eine Einkristallröntgenkristallstrukturanalyse als  $\text{P}_5\text{Ph}_5$  identifiziert.<sup>[56]</sup> Triphosphirane ( $\text{P}_3\text{R}_3$ ) sind die dreigliedrigen Vertreter der Cyclooligophosphine. Über die erste dieser Verbindungen,  $\text{P}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ , wurde von Cowley *et al.* bereits 1970 berichtet.<sup>[57]</sup> Allerdings konnte später gezeigt werden, dass unter den angegebenen Reaktionsbedingungen das Tetramer und das Pentamer gebildet werden.<sup>[58]</sup> Baudler und Kollegen beschrieben das erste isolierbare Triphosphiran,  $\text{P}_3^{\text{t}}\text{Bu}_3$ , im Jahr 1976.<sup>[59]</sup>

In der Literatur können verschiedene Methoden für die Synthese von Triphosphiranen gefunden werden. Dabei wird in spezifische und nicht spezifische Methoden bezüglich der

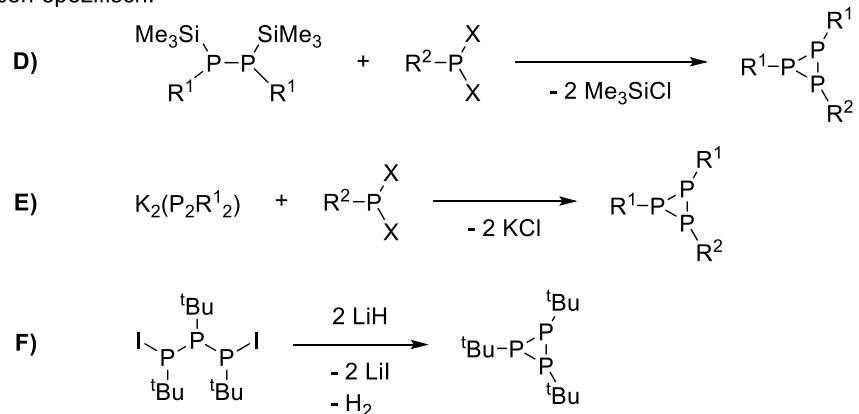
Ringgröße des Oligophosphins unterschieden.<sup>[60]</sup> Reduktionen von Dihalophosphinen  $RPX_2$  ( $X = Cl, Br$ ) ergeben ein Gemisch aus Cyclooligophosphinen mit verschiedenen Ringgrößen ( $n = 3, 4, 5, 6$ ) und gelten daher als unspezifisch (Schema 6, Reaktion **A**). Als Reduktionsmittel können dabei Metalle,<sup>[61]</sup> Metallhydride,<sup>[62]</sup> oder organische Verbindungen, wie beispielsweise Bis(2,5-diethylimidazoliden)<sup>[63]</sup> verwendet werden. Die Reduktion kann auch elektrochemisch erfolgen.<sup>[64]</sup> Zu den nicht spezifischen Methoden zählen außerdem die Reaktion von primären Phosphinen mit Dichlorphosphinen (Schema 6, Reaktion **B**),<sup>[55]</sup> sowie die Umsetzung von weißem Phosphor mit Alkyl-Grignardverbindungen und Alkylbromiden (Schema 6, Reaktion **C**).<sup>[65]</sup> Die Zusammensetzung des erhaltenen Produktgemisches hängt stark vom jeweiligen Substituenten ab. Der sterische Anspruch der Substituenten bestimmt dabei die Stabilität verschiedener Ringgrößen, wobei eine höhere Sterische Abschirmung durch den Substituenten die Bildung kleinerer Ringgrößen begünstigt.<sup>[66]</sup> Dagegen gibt es auch einige Synthesemethoden, welche gezielt das entsprechende Triphosphiran bilden. So können mit Hilfe von [2+1]-Zyklokondensationen von Bis(trimethylsilyl)diphosphinen und Dichlorphosphinen sowohl Triphosphirane mit drei gleichen Substituenten synthetisiert werden, als auch solche, die zwei verschiedene Substituenten tragen (Schema 6, Reaktion **D**).<sup>[59, 66a]</sup> Analog können für eine derartige Zyklokondensationen auch 1,2-Dikaliumdiphosphide mit Dichlorphosphinen umgesetzt werden (Schema 6, Reaktion **E**).<sup>[67]</sup> Die reduktive Zykлизierung von 1,3-Dihalogentriphosphinen mit LiH zählt auch zu den spezifischen Darstellungsmethoden (Schema 6, Reaktion **F**).<sup>[68]</sup> Allerdings treten auch bei den sogenannten spezifischen Synthesen sehr oft andere Ringgrößen als Nebenprodukte auf.

In der Literatur sind bisher nur vier arylsubstituierte Triphosphirane beschrieben worden. Bereits 1973 berichteten Baudler und Bock über  $P_3Ph_3$ , welches bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  zwar stabil ist, sich bei höheren Temperaturen allerdings zu  $P_5Ph_5$  umlagert.<sup>[69]</sup> Erst viel später wurde entdeckt, dass in Lösung ein Gleichgewicht verschiedener Spezies  $P_nPh_n$  (mit  $n = 3, 4, 5, 6$ ) vorliegt.<sup>[70]</sup> Das unsymmetrische Triphosphiran ( $P_2Anth_2(PBbt)$ ) ( $Anth = 9\text{-Anthracenyl}$ ,  $Bbt = 2,6\text{-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-4-[tris(trimethylsilyl)methyl]phenyl}$ ) kann in guten Ausbeuten durch Erhitzen einer Mischung aus  $AnthP=PBbt$  und  $^nBu_3P=Te$  synthetisiert werden.<sup>[71]</sup>  $P_3Tipp_3$  ( $Tipp = 2,4,6\text{-triisopropylphenyl}$ ) und  $P_3Mes_3$  wurden jeweils als eines der erhaltenen Produkte beschrieben, wenn freie Phosphinidene durch reduktive Dechlorinierung von  $RPCl_2$  ( $R = Tipp, Mes$ ) gebildet werden.<sup>[72]</sup> Zudem beschrieben Gaspar und Kollegen, dass die Freisetzung des Triplet-Phosphinidens  $PMes$  auch photochemisch ausgehend von  $MesP(C_2H_4)$  erfolgen kann.<sup>[73]</sup> Wenn dabei kein Reagenz zum Abfangen des Phosphinidens zugegen ist, oligomerisieren die freien Phosphinidene zum Trimer  $P_3Mes_3$  und zum Tetramer  $P_4Mes_4$ .

nicht Ringgrößen-spezifisch:



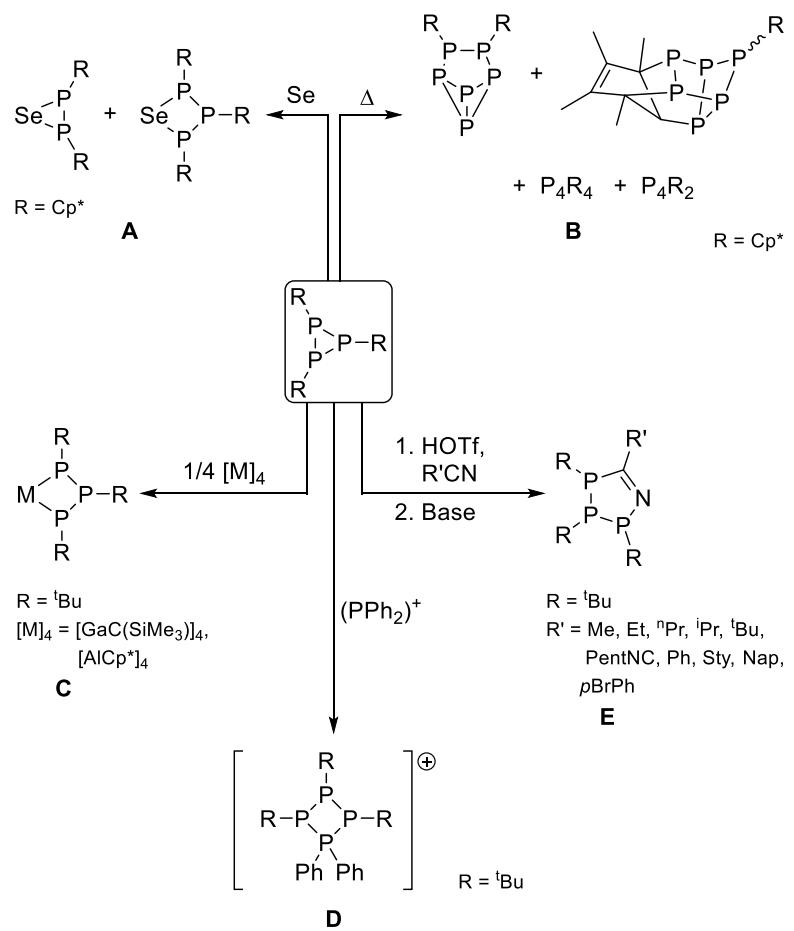
Ringgrößen-spezifisch:



Schema 6: Synthesemöglichkeiten von Triphosphiranen unterteilt nach der Ringgrößenselektivität.

Obwohl die Anzahl an Beispielen von Triphosphiranen in der Literatur relativ begrenzt ist, so gelten sie dennoch als vielversprechende Synthone für die anorganische Synthesechemie. So konnte gezeigt werden, dass Selen in die PP-Bindung von  $\text{P}_3\text{Cp}^*_3$  ( $\text{Cp}^* =$  Pentamethylcyclopentadienyl) insertieren kann und so eine Mischung aus cyclischem Selenotriphosphabutan und cyclischem Selenodiphosphapropan erhalten wird (Schema 7, Reaktion A).<sup>[74]</sup> Dagegen führt die Thermolyse von  $\text{P}_3\text{Cp}^*_3$  in Xylen zur Bildung verschiedener Phosphorcluster, unter anderem solche, die mit dem Hittofschem Phosphor strukturell verwandt sind (Schema 7, Reaktion B).<sup>[75]</sup> Uhl und Benter berichteten über eine Ringerweiterung des Triphosphiranen  $\text{P}_3^t\text{Bu}_3$  durch Umsetzung mit  $[\text{GaC}(\text{SiMe}_3)]_4$ .<sup>[76]</sup> Dabei insertiert eine Gallium(I)einheit in den Phosphorring und eröffnet so einen Weg für die Präparation von Cyclogalliumtriphosphabutanen (Schema 7, Reaktion C). Eine analoge Reaktivität kann bei der Reaktion von  $\text{P}_3^t\text{Bu}_3$  mit  $[\text{AlCp}^*_3]_4$  beobachtet werden.<sup>[77]</sup> Des Weiteren erfolgt auch eine Ringerweiterung mit einem  $(\text{PR}_2)^+$ -Fragment bei der Reaktion von  $\text{P}_3^t\text{Bu}_3$  mit  $\text{Me}_2\text{PCl}$  in der Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ <sup>[78]</sup> ( $\text{OTf} = \text{Triflat} = \text{F}_3\text{CSO}_3^-$ ) oder mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  in der Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  (Schema 7, Reaktion D).<sup>[79]</sup> Schließlich konnten Manners und Kollegen zeigen, dass nach der elektrophilen Aktivierung von  $\text{P}_3^t\text{Bu}_3$  durch eine

Additionsreaktion mit organischen Nitrilen verschiedenen substituierte 1-Aza-2,3,4-triphospholene synthetisiert werden können (Schema 7, Reaktion E).<sup>[80]</sup>



Schema 7: Übersicht über die vielfältige Reaktivität von Triphosphiranen.

## 2. Zielstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei unabhängige Klassen von Liganden untersucht werden. Im ersten Teil soll die Eignung von NHOs als Liganden in katalytischen Systemen von Palladium(0)-katalysierten Reaktionen überprüft werden. Dabei sind zwei Reaktionen von Interesse: die Telomerisationsreaktion von 1,3-Butadien mit Methanol und die Buchwald-Hartwig-Kupplung von Arylhalogeniden mit primären und sekundären Aminen. Für die Telomerisation von 1,3-Butadien haben sich Komplexe der Art  $[(\text{NHC})\text{Pd}(\text{dvds})]$  ( $\text{dvds} = 1,1,3,3\text{-Tetramethyl-1,3-divinylsiloxan}$ ) als besonders geeignet herausgestellt.<sup>[81]</sup> In Anlehnung daran sollen analoge Komplexe hergestellt werden, welche ein NHO anstelle eines NHC als Liganden tragen. Diese sollen anschließend als mögliche Katalysatoren für die Telomerisationsreaktion getestet werden. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Eric Rivard an der University of Alberta, Edmonton, sollen außerdem die Anwendungsmöglichkeiten von Palladium(II)-Komplexen der NHOs für Kupplungsreaktionen untersucht werden. In Anlehnung an PEPPSI-basierte (PEPPSI = Pyridin-unterstützte Präkatalysatorpräparation, -stabilisierung und -initiierung (engl.)) Palladium(II)-NHC Komplexe, welche sich als ausgesprochen gut geeignete Präkatalysatoren für Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen erwiesen haben,<sup>[82]</sup> soll die Eignung von strukturverwandten Palladium(II)-NHO-Komplexen als Präkatalysatoren für diese Art von Reaktionen anhand des Beispiels der Buchwald-Hartwig-Aminierung geprüft werden. Dabei wird im Rahmen dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf die Untersuchung der dabei einsetzbaren Substrate und die Bestimmung der Ausbeuten der isolierten Produkte gelegt.

Der zweite Teil der Arbeit soll sich mit der Synthese von neuartigen Phosphaalkenen beschäftigen. Dabei soll die Eignung der Phospha-Wittig-Reaktion zur Übertragung von Tipp- und Dipp-substituierten Phosphiniden-Einheiten auf geeignete Carbonylverbindungen untersucht werden. Shah und Protasiewicz haben feststellen können, dass bei Verwendung von Tipp-Substituenten die Stabilisierung des Phospha-Wittig-Reagenzes nicht ausreichend gegeben ist und bevorzugt das Triphosphiran  $\text{P}_3\text{Tipp}_3$  gebildet wird.<sup>[34]</sup> Es soll ermittelt werden, ob auf diesem Weg dennoch Phosphaalkene erhalten werden können. Ist dies nicht der Fall, so soll untersucht werden, ob die Methode im Umkehrschluss geeignet ist, die arylsubstituierten Triphosphirane gezielt herzustellen, da es in der Literatur bisher keine Beispiele für deren gezielte Synthese gibt. Sollte die Synthese von Phosphaalkenen *via* Phospha-Wittig-Reaktionen erfolglos bleiben, sollen alternative Wege zur Darstellung Tipp- und Dipp-Substituierter Phosphaalkene untersucht werden. Dazu können zwei Strategien

verfolgt werden. Zum einen konnten Stephan *et al.* zeigen, dass Zirconocen-Phosphinidenkomplexe genutzt werden können, um Phosphaalkene herzustellen.<sup>[35a, 83]</sup> In Anlehnung an diese Ergebnisse soll geprüft werden, ob ausgehend vom Titanocenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  ( $\text{btmsa} = \text{Bis(trimethylsilyl)-acetylen}$ ), bei dem das btmsa als Zuschauer-Ligand fungiert und während der Reaktion sehr einfach abgespalten werden kann, ein Titanocen-Phosphinidenkomplex der Form  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PAr})]$  (mit Ar = Tipp, Dipp) synthetisiert werden kann. Aufgrund des kleineren Atomradius von Titan im Vergleich zu Zirconium wird erwartet, dass kein zusätzlicher, stabilisierender Phosphinligand, wie bei  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PAr})(\text{PR}_3)]$ <sup>[84]</sup> gebraucht wird. Nach erfolgreicher Synthese soll der Titanocen-Phosphinidenkomplex dann als Phosphiniden-Transferreagenz getestet werden. Als Alternativen dazu sollen NHC-Addukte der Phosphinidene hergestellt werden. Grütmacher und Kollegen haben gezeigt, dass ein Lewis-Säure-gestützter Transfer des Phosphinidens ausgehend vom entsprechenden NHC-Addukt zur Darstellung von verschiedenen Phosphorheterozyklen möglich ist.<sup>[85]</sup> Es soll untersucht werden, ob eine ähnliche Methode zur Herstellung von Tipp- und Dipp-substituierten Phosphaalkenen verwendet werden kann.

Alle neuartigen Verbindungen sollen mittels geeigneter spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert werden. Ferner sollen die Verbindungen, soweit möglich, mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden, so dass die genaue Molekülstruktur beschrieben und eine genauere Vorstellung der jeweiligen Bindungssituation erhalten werden kann.

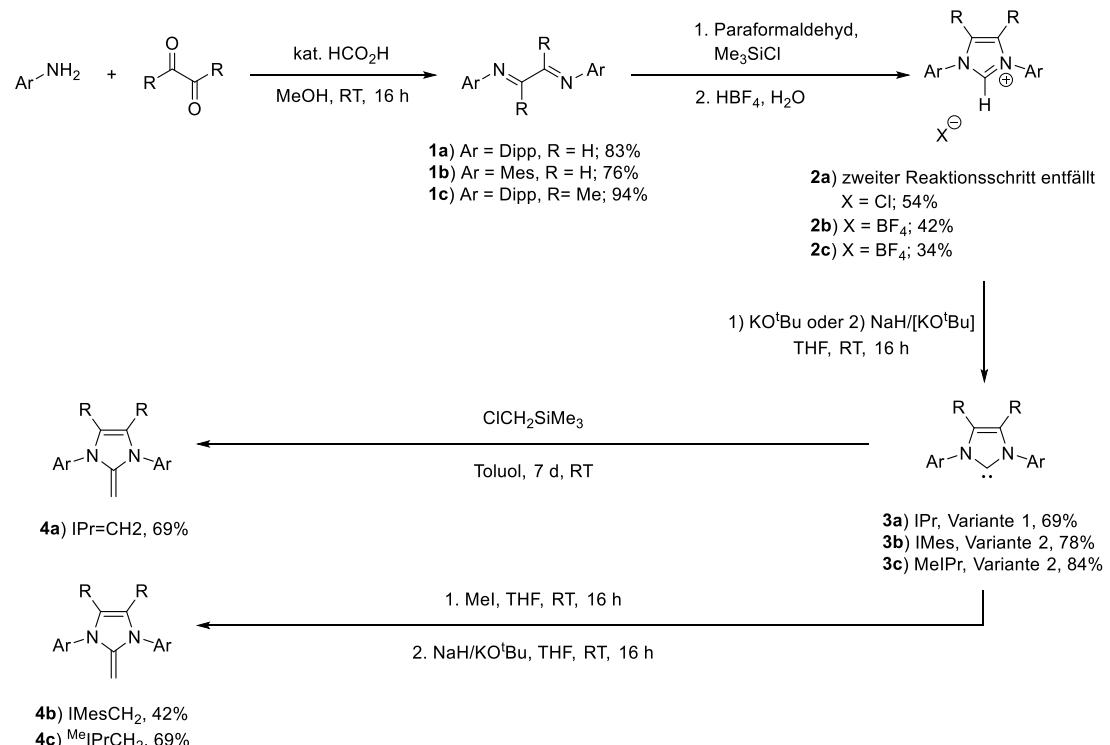
### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Unerwartete Isomerisierung von NHO-Liganden in der Koordinationssphäre von Palladium(0)

Für die Untersuchungen zur Eignung von NHOs in Katalysatorsystemen für die Telomerisation von 1,3-Butadienen mit Methanol sollten Palladium(0) Komplexe der allgemeinen Form  $[(\text{NHO})\text{Pd}(\text{dvds})]$  dargestellt werden. Der dvds-Ligand wurde gewählt, da sich Komplexe der Art  $[(\text{NHC})\text{Pd}(\text{dvds})]$  als Katalysatoren für diese Reaktion als sehr gut geeignet erwiesen haben.<sup>[81b]</sup> Als zu untersuchende NHOs wurden  $\text{IPrCH}_2$  und  $\text{IMesCH}_2$  ausgewählt, da diese synthetisch einfach zugänglich sind und zugleich eine gewisse Variation der sterischen Abschirmung der exocyclischen Methylengruppe bieten. Zusätzlich sollte  $^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2$  ( $^{\text{Me}}\text{IPr} = 1,3\text{-Bis}(\text{dipp})\text{-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$ ) als potenzieller Ligand untersucht werden, um den Einfluss der Substitution im Rückgrat des NHOs beurteilen zu können.

Die NHOs  $\text{IPrCH}_2$  und  $\text{IMesCH}_2$  wurden nach literaturbekannten Synthesewegen präpariert.<sup>[6, 22, 86]</sup> Dazu wurden im ersten Syntheseschritt ausgehend von Arylaminen durch Umsetzung mit Glyoxal oder Diacetyl die entsprechenden *N,N'*-Bisaryl-1,4-diazabuta-1,3-diene **1** (**1a**: Ar = Dipp, R = H; **1b**: Ar = Mes, R = H, **1c**: Ar = Dipp, R = Me) synthetisiert. Umsetzung mit Paraformaldehyd und Trimethylsilylchlorid führte zur Bildung der entsprechenden Imidazoliumchloride **2**. In den Fällen **b** und **c** war es notwendig, die entsprechenden Imidazoliumchloride durch Behandeln mit  $\text{HBF}_4$  umzusalzen, da die anschließende Deprotonierung der erhaltenen Imidazoliumtetrafluoroborate bessere Resultate liefert. Für die Deprotonierung zum freien NHC **3a** wurde Kalium-*tert*-butanolat in THF verwendet. Dagegen wurden die Tetrafluoroboratsalze mit stoichiometrisch eingesetztem Natriumhydrid und einem Zusatz von Kalium-*tert*-butanolat im katalytischen Maßstab behandelt, um  $\text{IMes}$  **3b** und  $^{\text{Me}}\text{IPr}$  **3c** zu erhalten. Die Reaktion von  $\text{IPr}$  mit Chlormethyltrimethylsilan in Toluol für 7 Tage ergab dann das gewünschte  $\text{IPrCH}_2$  **4a**. Für die Synthese von  $\text{IMesCH}_2$  **4b** und  $^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2$  **4c** wurde dagegen ein Zweistufenprozess verwendet, bei dem zunächst das freie Carben mit Methyliodid umgesetzt wurde. Dabei erfolgt eine Methylierung der Carbene in 2-Position und es ergeben sich die entsprechenden 2-Methylimidazoliumiodide. Diese Salze wurden im folgenden Schritt erneut unter Verwendung von Natriumhydrid und Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert, um so die

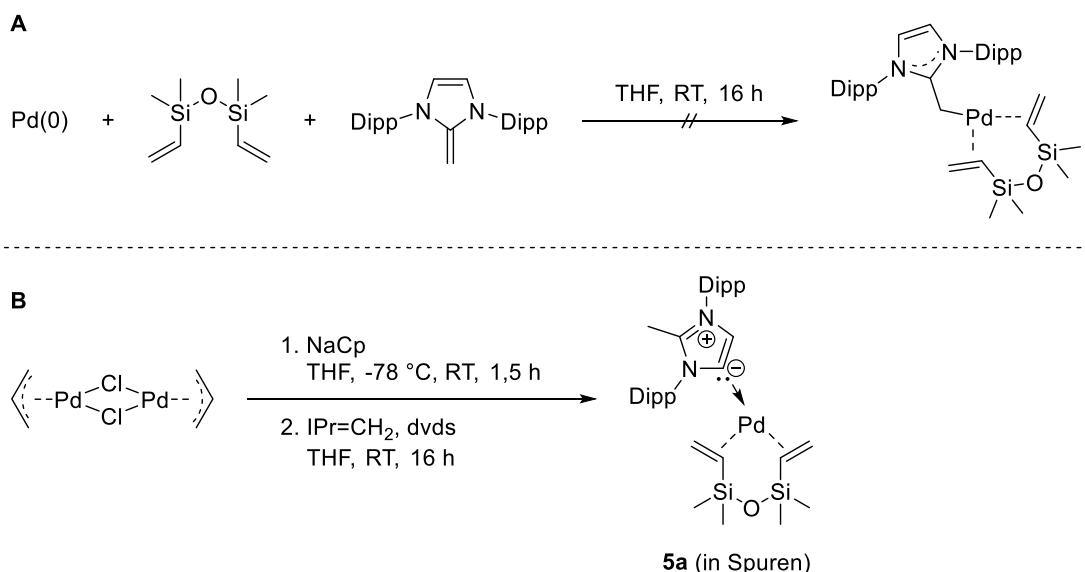
gewünschten NHOs zu erhalten. Der Erfolg der durchgeführten Syntheseschritte wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung A 1 bis Abbildung A 14 im Spektrenanhang).



Schema 8: Verwendete Syntheserouten zur Darstellung der zu untersuchenden NHOs.

In einem ersten Versuch wurde Palladium(0)-Pulver (Palladium black) mit den freien Liganden dvds und **4a** umgesetzt (Schema 9 A). Nach Rühren der Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsverlauf *via*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrometrie kontrolliert. Das entsprechende Spektrum (Abbildung A 15 im Spektrenanhang) legt den Schluss nahe, dass es nicht zu einer Koordination der Liganden an das Palladium gekommen ist. Das Singulettignal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 2,40$  ppm, mit einer relativen Intensität von zwei, kann eindeutig der exocyclischen Methylengruppe zugeordnet werden und hat sich im Vergleich mit dem Spektrum des freien IPrCH<sub>2</sub> (Abbildung A 12 im Spektrenanhang) nicht verändert. Zusätzlich spricht auch das Singulettignal bei  $\delta(^1\text{H}) = -0,16$  ppm, welches dem freien dvds-Liganden zugeordnet wird, gegen den Erfolg der Reaktion. Die gleichen Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Reaktionstemperatur auf 55 °C erhöht wurde.

Eine alternative Synthesestrategie beruhte auf der *in situ* Generierung von  $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  durch die Umsetzung von  $[(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$  mit  $\text{NaCp}$ .<sup>[87]</sup> Durch die anschließende Behandlung mit **4a** und dvds sollte der Zielkomplex erhalten werden. Die Reaktion des gelben Allylpalladiumchloriddimers mit  $\text{NaCp}$  führte zu einem Farbumschlag der Reaktionslösung in tiefrot, was in der Literatur beschrieben ist<sup>[88]</sup> und auf die Bildung von  $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  hinweist. Die freien Liganden wurden anschließend in Lösung zugegeben. Nach 24 h Reaktionszeit, dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung und Extraktion des Rückstandes mit *n*-Hexan wurde ein roter Feststoff erhalten. Daraus konnten Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse aus einer Mischung von Toluol und *n*-Hexan kristallisiert werden. Überraschenderweise zeigte sich dabei jedoch, dass nicht der gewünschte NHO-Komplex synthetisiert wurde. Stattdessen offenbarte die Kristallstruktur die Bildung des Komplexes  $[(\text{IPrCH}_3)\text{Pd}(\text{dvds})]$  **5a** (Schema 9 **B**), welcher das erste Beispiel eines abnormal koordinierten Palladium(0)-carbenkomplexes darstellt.



Schema 9: Fehlgeschlagene Syntheserouten zur Darstellung eines  $[(\text{IPrCH}_2)\text{Pd}(\text{dvds})]$ -Komplexes.

**5a** kristallisiert aus Toluol/*n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül **5a** und einem Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit (**5a**· $\text{C}_7\text{H}_8$ ). Aus *n*-Pentan kann ein lösungsmittelfreies Polymorph kristallisiert werden, ebenfalls in der triklinen Raumgruppe *P*-1. Die Nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf dieses lösungsmittelfreie Polymorph. Die metrischen Parameter sind in beiden Fällen nahezu identisch. Die Koordinationsumgebung am zentralen Palladiumatom ist verzerrt trigonal planar ( $\sum(<\text{Pd}) = 359,8^\circ$ ). Die Vinylgruppen sind side-on koordiniert. Der aNHC-Ligand ist über die 4-Position

koordiniert, während die exocyclische Methylengruppe des Ausgangsmaterials  $\text{IPrCH}_2$  gleichzeitig protoniert wurde. Dabei ist der CC-Bindungsabstand zwischen C3 und C4 mit 1,490(2) Å (zum Vergleich: 1,322(4) Å für die CC-Doppelbindung in  $\text{IPrCH}_2$ )<sup>[9]</sup> größer geworden, was bei einer Erniedrigung der Bindungsordnung zu erwarten ist. Mit 2,0931(18) Å ist die PdC-Bindungslänge in **5a** vergleichbar mit denen von ähnlichen [(NHC)Pd(dvds)] Komplexen (zum Vergleich: durchschnittliche PdC-Bindungslänge von 2,09 Å).<sup>[81b]</sup>

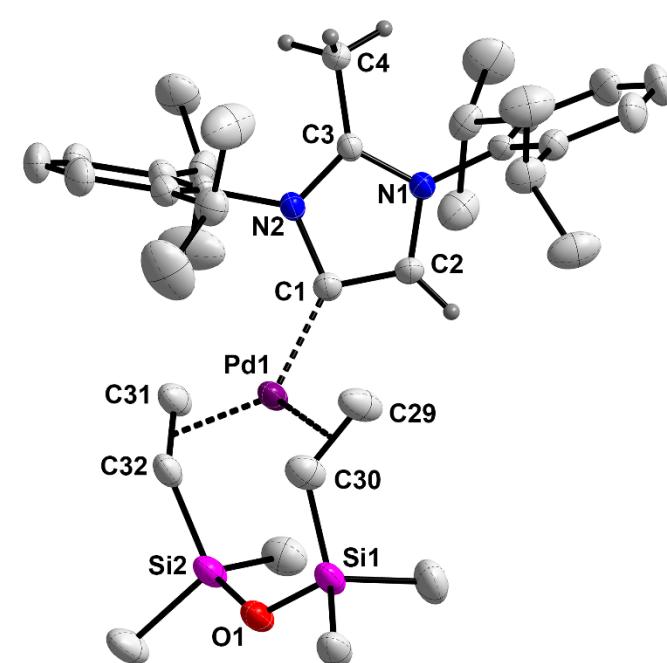


Abbildung 6: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **5a**. Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Wasserstoffatome, außer die am Imidazolinring, werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): C1-Pd1 2,0931(18), C1-C2 1,365(3), C1-N1 1,417(2), C2-N2 1,397(2), N2-C3 1,335(2), N1-C3 1,346(2), C3-C4 1,486(2), N2-C3-N1 106,68(15), C2-C1-N1 101,93(15).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5a** (in Benzol- $\text{d}_6$ ) zeigt eine Singulett-Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 1,53$  ppm, welche der exocyclischen Methylgruppe zugeordnet werden kann, die sich bei der Isomerisierung vom NHO zum aNHC bildet. Ferner kann das Singulett bei  $\delta(^1\text{H}) = 6,92$  ppm mit einer relativen Intensität von eins dem nunmehr einzelnen Rückgratproton zugeordnet werden, was ebenfalls als Beleg für die Isomerisierung gewertet werden kann. Durch die Koordinierung über die 4-Position ergibt sich eine Asymmetrie, wodurch die Umgebungen der Dipp-Substituenten sich unterscheiden. Dementsprechend sind im Spektrum für die Isopropylgruppen zwei Septetts mit Resonanzen

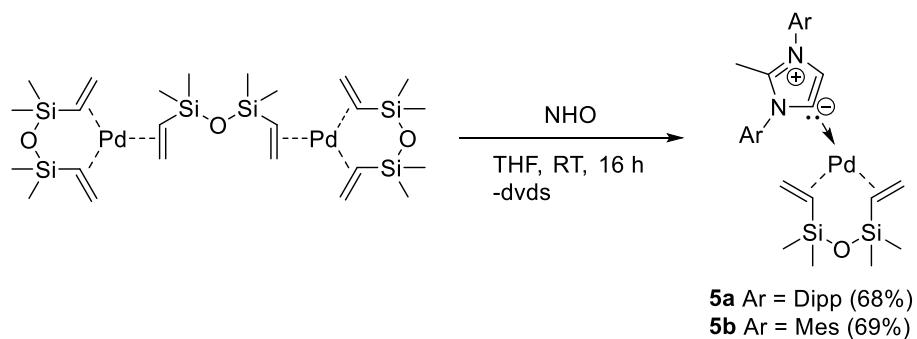
bei  $\delta(^1\text{H}) = 2,81$  ppm und  $\delta(^1\text{H}) = 2,45$  ppm, sowie vier Dubletts der Methylgruppen zu beobachten. Mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten konnte dem koordinierenden Carbenkohlenstoff eine  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von  $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 137,2$  ppm zugeschrieben werden. Im Vergleich mit dem entsprechenden NHC-Komplex  $[(\text{IPr})\text{Pd}(\text{dvds})]$  ( $^{13}\text{C}$ -Resonanz bei 200,8 ppm)<sup>[81b]</sup> ist hierbei eine Hochfeldverschiebung zu erkennen. Der aNHC-Palladium(II)-Komplex  $[(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4)\text{PdCl}_2]$  von Albrecht und Kollegen, der zwei äquivalente, über eine Methylengruppe verbrückte aNHC-Liganden trägt, zeigt dagegen für den an Palladium koordinierten Kohlenstoff eine Resonanz von  $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 117,4$  ppm.<sup>[89]</sup>

Eine ähnliche Isomerisierung von NHO zu aNHC wurde bereits von Iglesias und Oro in der Koordinationssphäre von Iridium beobachtet.<sup>[24b]</sup> Zur Untersuchung der thermischen Stabilität ihres Hydrogenierungs-Katalysators  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHO}^{\text{OMe}})]$  ( $\text{NHO}^{\text{OMe}} = N,N'\text{-Bis}(2\text{-methoxyethyl})\text{-2-methyleneimidazolin}$ ) wurde dieser im NMR-Spektrometer langsam erhitzt. Dabei konnte bei Temperaturen oberhalb von 60 °C die Bildung des zweiten Komplexes  $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{aNHC}^{\text{OMe}})]$  ( $\text{aNHC}^{\text{OMe}} = N,N'\text{-Bis}(2\text{-methoxyethyl})\text{-2-methylimidazol-4-yliden}$ ) beobachtet werden. Durch Erhöhung der Temperatur auf 70 °C konnte nach 3 h ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Liddle und Kollegen berichteten dagegen über die Isomerisierung von  $\text{IMe}_2\text{CH}_2$  ( $\text{IMe}_2 = 1,3\text{-Dimethyl-imidazol-2-yliden}$ ) zu  $\text{aIMe}_2\text{CH}_3$  durch die Reaktion mit f-Block-Amiden  $[\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$  ( $\text{M} = \text{U}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}$ ).<sup>[90]</sup> In beiden Fällen waren die Isomerisierungen irreversibel, was dadurch erklärt werden kann, dass NHCs durch ihre besseren  $\pi$ -Rückbindungseigenschaften stärkere Liganden sind, als die entsprechenden NHOs.

Die Synthese des aNHC-Komplexes **5a** ausgehend von  $[(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$  lieferte nur kleinste Mengen des Produkts und ist auch nicht einwandfrei reproduzierbar. Deshalb wurden weitere Experimente durchgeführt, um einen besseren Einblick in die beobachtete Reaktion zu gewinnen. Im ersten Schritt wurde das intermediär gebildete  $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  gezielt durch die Umsetzung von  $[(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$  mit  $\text{NaCp}$  in einer Mischung von fünf Teilen THF und vier Teilen Toluol bei –20 °C mit 52% Ausbeute synthetisiert. Die anschließende Umsetzung von  $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  mit den freien Liganden  $\text{IPrCH}_2$  und  $\text{dvds}$  führte jedoch nicht zum Erfolg. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 16 im Spektrenanhang) sind sehr deutlich die Signale des Ausgangskomplexes  $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  zu erkennen. Auffällig ist dabei vor allem die unveränderte Lage des Cp-Signals bei  $\delta(^1\text{H}) = 5,86$  ppm, was gegen eine Abspaltung des Cp-Liganden spricht. Analog verhält es sich mit den Signalen für das nicht reagierte  $\text{IPrCH}_2$ . Gerade die Singulett-Resonanz der exocyclischen Methylengruppe, welche unverändert bei  $\delta(^1\text{H}) = 2,44$  ppm zu beobachten ist, spricht gegen den Erfolg der Reaktion.

Auffällig ist auch, dass nur Spuren von dvds im Spektrum zu sehen sind. Dvds als leichtflüchtige Substanz wird beim Eindampfen der Reaktionsmischung zur Vorbereitung der NMR-Probe aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Bei erfolgreicher Reaktion wäre es jedoch gebunden. Deshalb könnte es durch das Eindampfen nicht entfernt werden und müsste dementsprechend auch eindeutig im NMR-Spektrum zu erkennen sein. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C führte nicht zum Erfolg.

Für einen alternativen Syntheseweg wurde auf eine kommerziell erhältliche Lösung von Palladium(0) in dvds zurückgegriffen. Diese Lösung mit einem Palladium-Gehalt von 10,7 Gewichtsprozent enthält formal den Komplex  $[\text{Pd}_2(\text{dvds})_3]$ , in welchem die Metallzentren über dvds-Moleküle zu einem Koordinationspolymer verbrückt sind. Die Umsetzung dieser Palladium(0)-Lösung mit freiem  $\text{IPrCH}_2$  **4a** in THF führte zur Bildung des aNHC-Komplexes **5a** in 68% Ausbeute (siehe Schema 10). Auf gleichem Weg konnte anschließend auch der strukturell verwandte Komplex  $[(\text{aIMesCH}_3)\text{Pd}(\text{dvds})]$  **5b** mit einer Ausbeute von 69% präpariert werden.



Schema 10: Gezielte Synthese der aNHC-Komplexe 5.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **5b** konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pantan gewonnen werden. Jedoch enthielten diese Kristalle reproduzierbar einen kleinen Anteil eines vermutlich zweiten Konformers, welcher jedoch nach der Messung nicht modelliert werden konnte. **5b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die nicht modellierbare Elektronendichte wird 1,27 Å entfernt von C4 detektiert. Die metrischen Parameter sind mit denen von **5a** vergleichbar und weisen keine größeren Abweichungen auf. Der auffälligste Unterschied zwischen den Molekülstrukturen besteht in der räumlichen Ausrichtung der dvds-Einheit. Bei **5b** orientiert sich das dvds in Richtung der flankierenden Mesitylgruppe, während bei **5a** das dvds-Gerüst von der Dipp-Gruppe weg orientiert ist.

Dieser Befund kann mit dem höheren sterischen Anspruch des Dipp-Substituenten begründet werden.

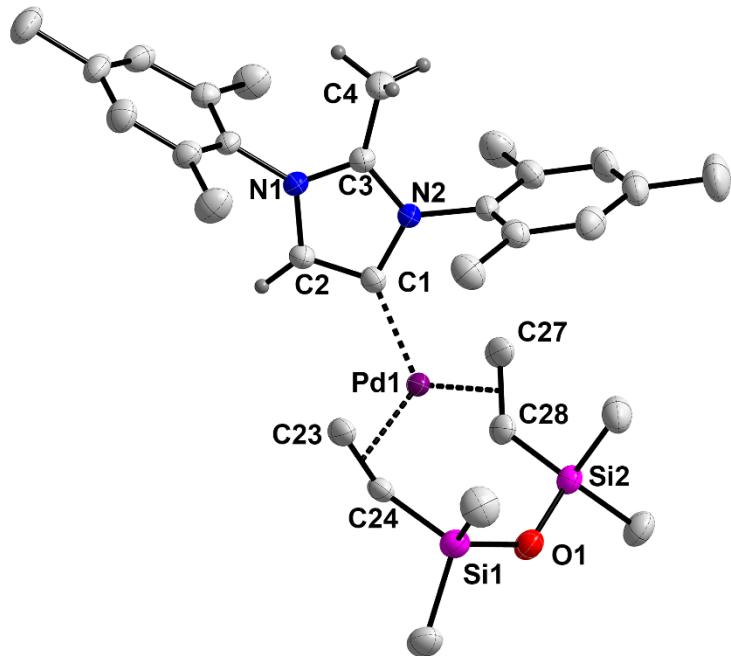


Abbildung 7: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 5b. Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Wasserstoffatome, außer die am Imidazolinring, werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): C1-C2 1,362(4), C2-N1 1,416(3), N1-C3 1,323(3), C3-C4 1,499(4), C3-N2 1,338(3), N2-C1 1,396(3), Pd1-C1 2,095(3), N2-C1-C2 101,6(2), N1-C3-N2 107,3(2), N1-C2-C1 110,8(2).

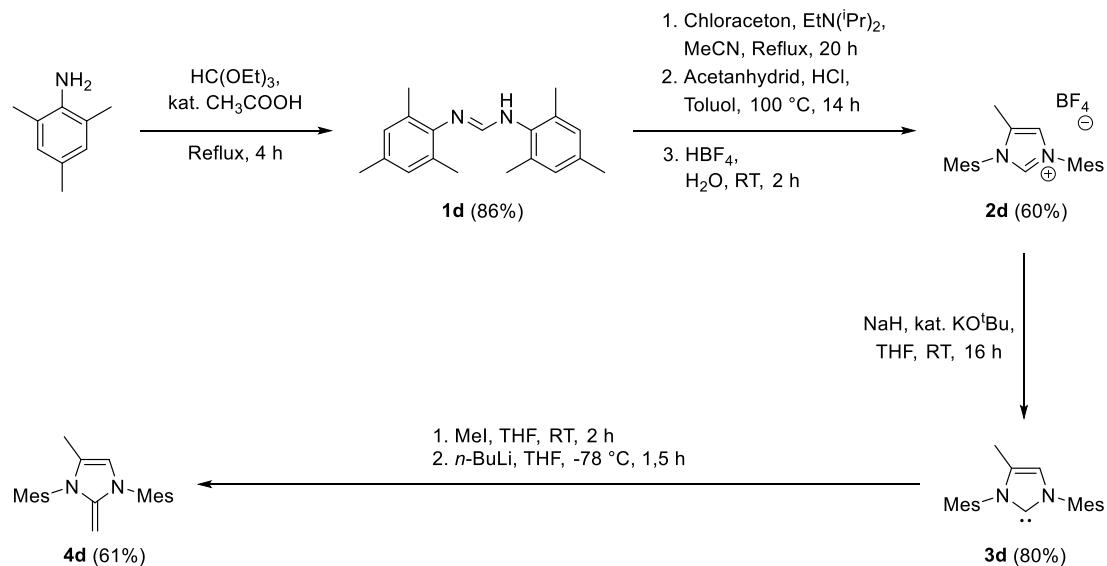
Die beobachtete Isomerisierung der NHOs in Gegenwart von Palladium(0) kann in der beschriebenen Form natürlich nur auftreten, wenn Protonen in 4- und 5-Position des Imidazolinrings vorhanden sind. Dementsprechend sollte eine Rückgradsubstitution wie bei  $^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2$  **4c** die Isomerisierung von NHO zu aNHC unterdrücken und somit den Zugang zu NHO-Palladium(0)-Komplexen ermöglichen. Um diese Hypothese experimentell zu prüfen, wurde  $[\text{Pd}_2(\text{dvdS})_3]$  mit **4c** umgesetzt. Nach vollständiger Zugabe der Ligandenlösung zum Startmaterial konnte nach kurzer Zeit beobachtet werden, dass sich die die leicht gelbe Färbung der Reaktionslösung intensivierte und verdunkelte, bevor ein feiner, schwarzer Niederschlag ausfiel. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung A 21 im Spektrenanhang) der Reaktionsmischung zeigt nur nicht umgesetztes  $^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2$ . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit *n*-Pentan und anschließender Kristallisation bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten farblose Kristalle erhalten werden, welche sich allerding als  $^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2$  herausstellten.

Aus den beschriebenen Beobachtungen wird geschlossen, dass es zunächst zu einer Koordination des Palladiums(0) durch den NHO-Liganden kommt, der erhaltene Komplex jedoch nicht stabil ist und sich zersetzt. Dabei wird  $^{Me}IPrCH_2$  freigesetzt und das Palladium fällt als Palladium-black aus. Spektroskopisch konnte die Bildung des NHO-Komplexes jedoch nicht nachgewiesen werden. Die aus diesem Experiment gefolgte Hypothese, dass NHOs nicht geeignet sind, als Liganden für elektronenreiche Metallzentren wie Palladium(0) zu fungieren, wird durch ein weiteres Experiment gestützt. Eine Lösung von **5a** in Benzol-d<sub>6</sub> wurde für 3 h auf 80 °C erhitzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, dass ungefähr 67% des Komplexes sich zersetzt hat und freies  $IPrCH_2$  und dvds zurückgebildet wurde. Das Palladium fiel erneut als elementares Metall aus. Daraus wird geschlossen, dass es durch das Erhitzen zu einer thermisch induzierten Isomerisierung vom aNHC zum NHO gekommen ist. Durch die Instabilität des entstehenden NHO-Komplexes kommt es dann zu dessen Zersetzung. Die thermische Instabilität der Palladium(0)-Komplexe sorgt dafür, dass sie als Katalysator für die Telomerisation von 1,3-Dienen mit Alkoholen nicht in Betracht gezogen werden, da für solche Umsetzungen typischerweise Temperaturen zwischen 70 °C und 90 °C benötigt werden.<sup>[81]</sup>

Nach den bisher dargestellten Ergebnissen stellte sich die Frage, ob ein NHO, bei dem nur eine Rückgratposition blockiert ist, ebenfalls als Edukt für die Darstellung eines entsprechenden aNHC-Komplexes geeignet ist. Dafür wurde das monomethylierte (mMe)  $^{mMe}IMesCH_2$  nach Schema 11 synthetisiert. Im ersten Schritt wird das *N,N'*-Bis(mesityl)-formamidin **1d** durch die Umsetzung von Mesitylamin mit Triethylorthoformiat in der Gegenwart von katalytischen Mengen Essigsäure nach einer von Kuhn und Grubbs beschriebenen Methode synthetisiert.<sup>[91]</sup> Glorius und Kollegen beschrieben die darauffolgende Umsetzung mit Chloraceton in der Gegenwart von Hünig-Base und die anschließende Behandlung mit Acetanhydrid und HCl, um das entsprechende Imidazoliumchlorid **2d'** zu erhalten.<sup>[92]</sup> Der Erfolg der Syntheseschritte wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung A 22 bis Abbildung A 28).

Durch Umsalzung des Imidazoliumchlorids **2d'** mit wässriger  $HBF_4$ -Lösung konnte das entsprechende Imidazoliumtetrafluoroborat **2d** erhalten werden. Die Deprotonierung von **2d** mit Natriumhydrid und katalytischen Mengen von Kalium-*tert*-butanolat lieferte wiederum das bis dahin unbekannte NHC  $^{mMe}IMes$  **3d** in 80% Ausbeute. Das Carben wurde mit Methyliodid behandelt, wodurch das Carbenkohlenstoff methyliert wurde, um so *in situ* das *N,N'*-Bismesityl-2,4-dimethylimidazoliumiodid zu generieren. Im gewählten one-pot-Verfahren wird das Salz bei tiefen Temperaturen mit *n*-BuLi deprotoniert. Auf diese Weise

kann das ebenfalls unbekannte  $\text{NHO}^{\text{mMeIMesCH}_2} \mathbf{4d}$  mit einer Ausbeute von 61% präpariert werden. Die nicht literaturbekannten Substanzen **2d**, **3d** und **4d** wurden mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert, sowie im Falle von **3d** und **4d** mit Hilfe von CI-MS (Isobutan; CI = chemische Ionisierung). Die Molpeaks bei den Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen von 332 für  $\{\text{mMeIMesCH}_2\}^+$  und 319 für  $\{\text{mMeIMes}+\text{H}\}^+$  konnten eindeutig identifiziert werden. In den entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abbildung A 24, Abbildung A 26 und Abbildung A 28) kann die schrittweise Umsetzung vom Imidazolium-Salz zum NHC und schließlich zum NHO sehr gut nachvollzogen werden. Für **2d** ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 8,71$  ppm mit einer relativen Intensität von eins zu erkennen, welches dem Proton in 2-Position des Imidazol-Rings zugeordnet werden kann. Diese Resonanz entfällt im Spektrum von **3d** ersatzlos, was mit der Bildung des Carbens erklärt werden kann. Für **4d** hingegen wird eine Resonanz bei  $\delta(^1\text{H}) = 2,53$  ppm detektiert. Die relative Intensität dieses Signals entspricht zwei Protonen und somit wird das Signal der exocyclischen Methylengruppe zugeordnet. Des Weiteren kann mit Hilfe der Spektren die Monosubstitution des Rückgrats belegt werden. Signale bei  $\delta(^1\text{H}) = 2,12$  ppm für **2d**,  $\delta(^1\text{H}) = 1,65$  ppm für **3d** und  $\delta(^1\text{H}) = 1,52$  ppm für **4d** mit einer relativen Intensität von jeweils drei werden dabei dem Methylsubstituenten zugeordnet. Gleichzeitig sind noch Resonanzen mit relativen Intensitäten von eins bei  $\delta(^1\text{H}) = 7,36$  ppm (**2d**),  $\delta(^1\text{H}) = 6,30$  ppm (**3d**) und  $\delta(^1\text{H}) = 5,54$  ppm (**4d**) zu erkennen, welche zu dem jeweils einzelnen Rückgratproton gehören.



Schema 11: Verwendete Syntheseroute zur Darstellung des monomethylierten NHOs  $^{\text{mMeIMesCH}_2} \mathbf{4d}$ .

In einem NMR-Versuch wurde  $^{mMe}IMesCH_2$  **4d** mit  $[Pd_2(dvds)_3]$  in THF-d<sub>8</sub> versetzt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Es konnte keine Isomerisierung von NHO zu aNHC beobachtet werden. Lediglich die Freisetzung von dvds wurde detektiert. Zusätzlich bildete sich innerhalb des NMR-Röhrchens ein optisch erkennbarer Palladium-Spiegel, was auf die Zersetzung eines sich intermediär gebildeten NHO-Komplexes zu Palladium(0) und den entsprechenden freien Liganden hinweist. Zwei Effekte können hierbei in Betracht gezogen werden. Zum einen kann aus diesem Experiment geschlussfolgert werden, dass die CH-Azidität im Rückgrat des verwendeten NHOs entscheidend für die Isomerisierung zum aNHC ist. Diese ist für das monomethylierte NHO durch den +I-Effekt des Methylsubstituenten im Vergleich zum unsubstituierten NHO herabgesetzt. Gleichzeitig stellt eine Substitution in 4-Position, auch wenn es sich in diesem Fall nur um eine Methylgruppe handelt, einen zusätzlichen sterischen Anspruch dar. Im Zusammenspiel mit dem sterischen Anspruch der flankierenden Mesitylgruppe im NHO und der zweifachen side-on-Koordination des Metallzentrums durch den dvds-Liganden, kann die Rückgratsubstitution zu einer sterischen Hinderung der Koordination als aNHC führen und somit die Isomerisierung unterdrücken.

### *3.2. Palladium(II)-NHO-Komplexe als Präkatalysatoren für die Buchwald-Hartwig-Aminierung*

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Professor Eric Rivard sollte die Eignung von NHO-Komplexen für die Palladium(0)-katalysierte Buchwald-Hartwig-Kupplungsreaktion von Arylhalogeniden mit primären und sekundären Aminen untersucht werden. Dabei wurden zwei mögliche Vorteile der NHOs gegenüber den bisher oft verwendeten NHCs ausgemacht. Zum einen kann angenommen werden, dass die weichen Donoreigenschaften der NHOs vorteilhaft für die Stabilisierung der Palladium(0)-Intermediate wirken können. Zum anderen kann der geringere sterische Anspruch der NHO-Liganden den Halogen-Amin-Austausch am Palladium-Zentrum fördern.<sup>[93]</sup> Die Vorarbeiten der Gruppe um Professor Rivard werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Die ursprüngliche Idee umfasste die Synthese von PEPPSI-basierten NHO-Komplexen (Abbildung 8A). Dazu sollten neben  $^{mMe}IPrCH_2$  die neuen NHOs aus Abbildung 8 berücksichtigt werden. Diese NHOs sind  $IPr(BIAN)CH_2$  (BIAN = Bis(imino)acenaphthene, **B**), welches ein Rückgrat mit erweitertem  $\pi$ -System aufweist, das vinylsubstituierte  $^{mMe}IPrCHCHCH_2$  (**C**),  $SIPrCH_2$  (**D**) mit einem gesättigten Rückgrat und das biskyklische  $^{mMe}IPrC(CH_2)_4$  (**F**). PEPPSI-Komplexe von  $IPr(BIAN)CH_2$ ,  $^{mMe}IPrCHCHCH_2$  und  $^{mMe}IPrCH_2$

konnten zwar synthetisiert werden, zeigten jedoch keine katalytische Aktivität in Buchwald-Hartwig-Kupplungsreaktionen von *p*-Chlortoluol mit *p*-Toluidin. Deshalb wurde auf ein katalytisches System zurückgegriffen, in welchem die erforderlichen Prækatalysatoren *in situ* aus der Reaktion der NHOs mit kommerziell erhältlichen Palladium-Quellen generiert werden.

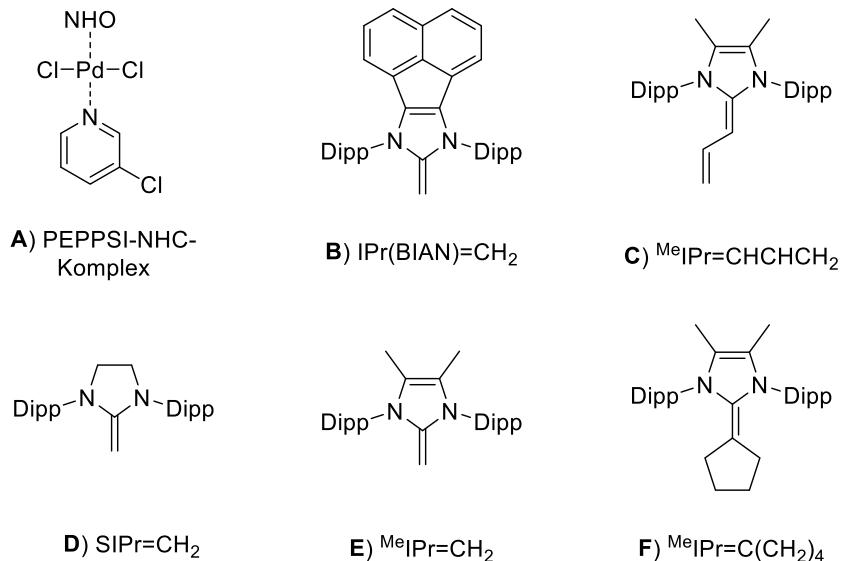


Abbildung 8: Allgemeine Struktur von PEPPSI-basierten NHO-Palladium-Komplexe (A) und für die Buchwald-Hartwig-Aminierung vorgesehene NHO-Liganden (B-F).

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 2), konnten bei der Kupplungsreaktion von *p*-Chlortoluol und *p*-Toluidin nach einer Reaktionszeit von nur einer Stunde und nach der säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes isolierte Ausbeuten von 96% erreicht werden. Zunächst wurde der Fokus auf die Reaktion sterisch anspruchsvoller Arylhalogenide mit sperrigen Arylaminen gelegt. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich wird, konnte in all diesen Fällen die Bildung der entsprechenden sekundären Amine beobachtet werden. Allerdings wird dabei kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch der Reaktanden und der erreichten Ausbeute festgestellt. So konnte Amin **6c** ausgehend von 4-Bromtoluol und DippNH<sub>2</sub> nur mit einer Ausbeute von 12% synthetisiert werden. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf zwei Tage führte nicht zur Steigerung der erhaltenen Ausbeute. Die Kupplungsreaktion von 2-Brommesitylen mit DippNH<sub>2</sub> zu Amin **6d** ergab dagegen auch nach einer Stunde Reaktionszeit Ausbeuten von 93%. Es hätte jedoch erwartet werden können, dass die höhere sterische Hinderung durch den Mesitylsubstituenten im Vergleich zur Tolylgruppe die Kupplungsreaktion behindert.

**Tabelle 2: Substratvariationen und Ausbeuten bei der Palladium-katalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierung unter optimierten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von  $^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2$  als Ligand.**

Substanz	Arylhalogenid	Amin	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
<b>6a</b>			96
<b>6b</b>			81
<b>6b</b>			94
<b>6c</b>			12
<b>6d</b>			93
<b>6e</b>			97
<b>6f</b>			98
<b>6g</b>			98
<b>6h</b>			80

6i			97
6j			88

[a] Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Durchschnittswert aus drei individuellen Einzelversuchen.

Nach dem sterischen Anspruch der Substituenten wurden auch weitere Einflüsse auf die Umsetzung der Substrate untersucht. Durch die erfolgreiche Umsetzung von 9-Bromanthracen mit *p*-Toluidin zu Amin **6e** mit einer isolierten Ausbeute von 97% konnte gezeigt werden, dass auch größere  $\pi$ -Systeme in diesem Reaktionssystem geduldet werden. Auch elektronische Einflüsse durch elektronenschiebende oder elektronenziehende Substituenten werden toleriert. So konnte sowohl 4-Bromanisol, als auch 4-Brom-1-fluorbenzol erfolgreich mit *p*-Toluidin zu den entsprechenden Aminen **6f** und **6g** in jeweils 98% isolierter Ausbeute umgesetzt werden. Der Substratpool konnte des Weiteren um die Alkylamine *p*-Methylbenzylamin und Morphin erweitert werden. Die entsprechenden Amine **6h** und **6i**, welche jeweils durch die Reaktion mit 4-Chlortoluol erhalten wurden, konnten mit sehr guten Ausbeuten von 80%, beziehungsweise 97% nach der säulenchromatographischen Aufreinigung synthetisiert werden. Dabei ist Morphin nicht nur ein Vertreter der Alkylamine, sondern gleichzeitig auch ein sekundäres Amin und kann somit auch als Beispiel für die Eignung sekundärer Amine in diesem System angeführt werden. Bestätigt werden kann das außerdem mit der Synthese von Amin **6j**. Hierbei konnten in der Aminierungsreaktion von 4-Clortoluol mit *N,N*-Methylphenylamin Ausbeuten von 88% erreicht werden.

Allerdings konnten auch die Grenzen des verwendeten Systems aufgezeigt werden. So war die Buchwald-Hartwig-Aminierung für zwei Substrate nicht erfolgreich. Im Gegensatz zu den bereits besprochenen sekundären Aminen, zeigte sich *N,N*-Bis(*p*-tolyl)amin als ungeeignet. Bei der Umsetzung mit 4-Bromtoluol konnte das entsprechende tertiäre Amin nicht synthetisiert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 40 im Spektrenanhang) zeigt eindeutig, dass die Kupplungsreaktion erfolglos blieb. Zu erkennen sind sowohl Signale für 1,3,5-Trimethoxybenzol bei Resonanzen von  $\delta(^1\text{H}) = 6,09$  ppm und  $\delta(^1\text{H}) = 3,77$  ppm, als auch ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 1,27$  ppm, welches Natrium-*tert*-butanolat zugeordnet werden kann.

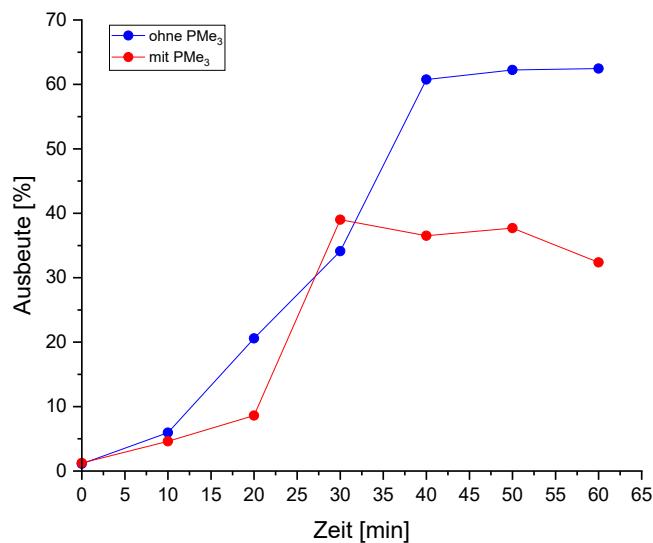
1,3,5-Trimethoxybenzol wurde der Reaktion als interner Standard zugesetzt, um die Ausbeute der Reaktion anhand des NMR-Spektrums ermitteln zu können. Natrium-*tert*-butanolat wurde standardmäßig als Base für die Buchwald-Hartwig-Aminierung genutzt. Neben diesen Signalen sind drei weitere Signale mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 2:2:3 zu erkennen. Zusammen mit den chemischen Verschiebungen von  $\delta(^1\text{H}) = 7,07$  ppm,  $\delta(^1\text{H}) = 6,95$  ppm und  $\delta(^1\text{H}) = 3,77$  ppm können diese Signale dem Substrat *N,N*-Bis(*p*-tolyl)amin zugeordnet werden (zum Vergleich Abbildung A 30 im Spektrenanhang). Das zweite Edukt, 4-Bromtoluol, ist bei Eindampfen der Reaktionslösung zur Vorbereitung der NMR-Probe verdampft und dementsprechend nicht im Spektrum zu erkennen. Auch eine Steigerung der Katalysatorbeladung von standardmäßig verwendetem 1 mol% auf 2 mol% und 4 mol% führte nicht zum Erfolg der Aminierungsreaktion mit *N,N*-Bis(*p*-tolyl)amin. Aus diesem Grund wurde der Verlauf der Reaktion mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen über einen längeren Zeitraum als die bisher verwendeten 60 Minuten, verfolgt. Allerdings wurde dieses Experiment abgebrochen, als nach 140 Minuten weiterhin keine Veränderung in den Spektren zu erkennen war.

Ein ähnliches Bild ergab sich bei der Verwendung von 2-Bromthiophen, welches als Vertreter für Heterozyklen gewählt wurde. Die Umsetzung mit *p*-Toluidin blieb ebenfalls erfolglos. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 41 im Spektrenanhang) zeigt neben Signalen für 1,3,5-Trimethoxybenzol und Natrium-*tert*-butanolat zusätzliche Resonanzen bei  $\delta(^1\text{H}) = 6,96$  ppm,  $\delta(^1\text{H}) = 6,61$  ppm und  $\delta(^1\text{H}) = 2,23$  ppm mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 2:2:3. Diese Signale können in diesem Fall eindeutig *p*-Toluidin zugeordnet werden.<sup>[94]</sup> Auch hier ist das zweite Edukt im Spektrum nicht zu sehen, da auch 2-Bromthiophen beim Eindampfen am Hochvakuum verdampft. Die Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 2 mol% und 5 mol% blieb auch hier ohne Erfolg. Selbst nach 24 h bei 80 °C konnte keine Umsetzung detektiert werden.

Um die Skalierbarkeit der vorgestellten Methode evaluieren zu können, wurde die Kupplung von 4-Chlortoluol mit *p*-Toluidin in einem Maßstab von 10 mmol durchgeführt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes konnte *N,N*-Bis(*p*-tolyl)amin in 94% Ausbeute isoliert werden.

Während der Reaktionen konnte immer beobachtet werden, wie sich die Reaktionslösungen nach kurzer Zeit dunkel färbten und zum Schluss war jeweils eine geringe Trübung der Lösung zu erkennen. Diese Beobachtungen können als Hinweis für die Bildung von Palladium-Nanopartikeln aufgefasst werden. Um über die mögliche Bildung solcher Nanopartikel Aufschluss zu erhalten wurden Vergiftungsexperimente durchgeführt. Die

Kooperationspartner aus der Arbeitsgruppe von Prof. Rivard nutzten für die Vergiftung des Katalysators Quecksilber, wobei sie den Abbruch der Katalyse durch Vergiftung zeigen konnten. Die Bildung von Palladiumamalgam allein ist jedoch nicht eindeutig genug, um auf Nanopartikel schließen zu können, da Reaktionen zwischen Quecksilber und eventuell vorhandenen gelösten Palladiumspezies nicht ausgeschlossen werden können.<sup>[95]</sup> Deshalb wurde ein zweites Experiment mit Trimethylphosphin als Vergiftungsreagenz durchgeführt.<sup>[96]</sup> Dazu wurde der Fortschritt der Reaktion zwischen 4-Chlortoluol und *p*-Toluidin mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Anschließend wird zu einem ebenfalls beobachteten, analogen Ansatz nach 30 Minuten eine substöchiometrische Menge Trimethylphosphin zugegeben, um die Auswirkung dieser Vergiftung des Katalysators im Vergleich mit einem nicht vergifteten Ansatz zu beurteilen. Das Ergebnis dieses Versuches ist in Abbildung 9 dargestellt.



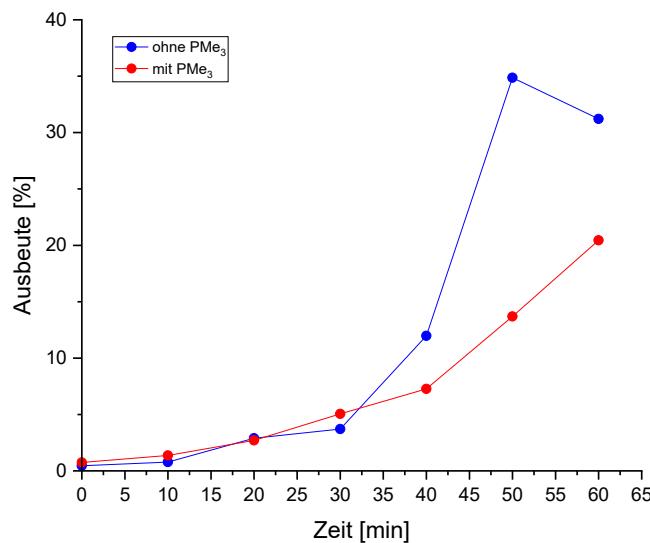
**Abbildung 9:** Darstellung der Ausbeute (bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard, dargestellte Ergebnisse sind jeweils über drei unabhängige Versuche gemittelt) gegenüber der Reaktionszeit bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 4-Chlortoluol mit *p*-Toluidin bei 80 °C in THF unter Verwendung von 1,5 Äquivalenten NaOtBu als Base, 0,5 mol% [Pd(cinnamyl)Cl]<sub>2</sub> als Palladium-Quelle und 1 mol% MeIPrCH<sub>2</sub> als Liganden. Substöchiometrische Mengen PMe<sub>3</sub> wurden zur Vergiftung des Katalysators nach 30 min zugegeben.

Für den nicht vergifteten Ansatz ist zu erkennen, dass die Ausbeute zu Beginn der Reaktion nur langsam steigt. Nach einer kurzen Initiationszeit von etwa zehn Minuten steigt die Rate,

mit der das Aminierungsprodukt gebildet wird. Nach etwa 30 min ist die Hälfte der maximal erreichbaren Ausbeute erreicht, weshalb dieser Zeitpunkt für die Vergiftung des zweiten Ansatzes gewählt wurde. Nach 60 min ist schließlich eine Ausbeute von etwa 62% erreicht, nachdem im Diagramm bereits eine Abflachung des Graphen ab einer Zeit von 40 min zu erkennen ist. Dass die Ausbeute hier um 34 Prozentpunkte geringer ausfällt liegt wahrscheinlich zum einen an dem hier gewählten, erheblich Vergrößerung des Reaktionsmaßstabs. Die Ansatzgröße musste für dieses Experiment im Vergleich zur Untersuchung des möglichen Substratpools auf das zwanzigfache vergrößert werden, um bei der darauffolgenden Vergiftung des Katalysators eine handhabbare Menge Trimethylphosphin verwenden zu können. Zum anderen wurde das Reaktionsgefäß zur Entnahme der NMR-Proben immer wieder geöffnet, was ebenfalls Auswirkungen auf den Ausgang der Reaktion genommen haben kann. Die Zugabe von 0,02 mmol Trimethylphosphin zum zweiten Ansatz zum Zeitpunkt  $t = 30$  min führt zum kompletten Einbruch der Katalysatoraktivität, was von der nicht weiter zunehmenden Ausbeute mit längerer Reaktionszeit abgeleitet werden kann. Dies weist auf eine tatsächliche Ausbildung von Palladium-Nanopartikeln hin, welche wiederum die Buchwald-Hartwig-Aminierung katalysieren. Durch die Bildung von Nanopartikeln verringert sich die Zahl der aktiven Katalysatorzentren. Für die Katalyse stehen nur noch die Zentren auf der Oberfläche der Partikel zur Verfügung, während der weitaus größere Teil im Inneren der Partikel abgeschirmt wird. Aus diesem Grund reicht auch die Zugabe substöchiometrischer Mengen des Vergiftungsreagenzes aus, um die gesamte katalytische Aktivität zu beenden. Das Trimethylphosphin vergiftet die Oberfläche der Nanopartikel, so dass diese nicht mehr für die Aminierungsreaktion zur Verfügung steht, während gleichzeitig der Großteil des zugesetzten Palladiums durch die Partikelbildung nicht als Katalysator wirken kann.

Um das hier beobachtete Verhalten der NHOs beim Einsatz in Palladium(0)-katalysierten Reaktionen zumindest qualitativ mit dem Muttercarben  $^{\text{Me}}\text{IPr}$  verglichen zu können, wurde ein analoges Experiment unter den gleichen Bedingungen, wie bereits beschrieben, durchgeführt. Der verwendete Ligand wurde einfach gegen  $^{\text{Me}}\text{IPr}$  ausgetauscht. Die hierbei verwendeten Reaktionsbedingungen sind allerdings nicht erneut optimiert worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 10 dargestellt. Hierbei kann gesehen werden, dass die Graphen für beide Ansätze bis zum Zeitpunkt von  $t = 30$  min, an dem die Zugabe von  $\text{PMe}_3$  erfolgt, nahezu den gleichen Verlauf aufweisen. Danach flacht der Graph für den vergifteten Ansatz im Vergleich zum Graphen des nicht vergifteten Ansatzes zwar deutlich ab, jedoch lässt er keine Anzeichen dafür erkennen, dass die katalytische Reaktion abgebrochen wird. Dieses Verhalten spricht dafür, dass in diesem Fall keine Nanopartikel

gebildet werden. Die substöchiometrische Menge Trimethylphosphin vergiftet zwar teilweise die aktiven Katalysatormoleküle, wodurch die beobachtete Ausbeute zu einem bestimmten Zeitpunkt geringer ist, als ohne Zusatz von Trimethylphosphin, allerdings stehen weitere Moleküle des Katalysatorkomplexes für die Fortsetzung der Reaktion zur Verfügung, wodurch die Ausbeute weiter ansteigt.



**Abbildung 10:** Darstellung der Ausbeute (bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard) gegenüber der Reaktionszeit bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 4-Chlortoluol mit *p*-Toluidin bei 80 °C in THF unter Verwendung von 1,5 Äquivalenten NaOtBu als Base, 0,5 mol% [Pd(cinnamyl)Cl]<sub>2</sub> als Palladium-Quelle und 1 mol% Me<sub>1</sub>Pr als Liganden. Substöchiometrische Mengen PMe<sub>3</sub> wurden zur Vergiftung des Katalysators nach 30 min zugegeben.

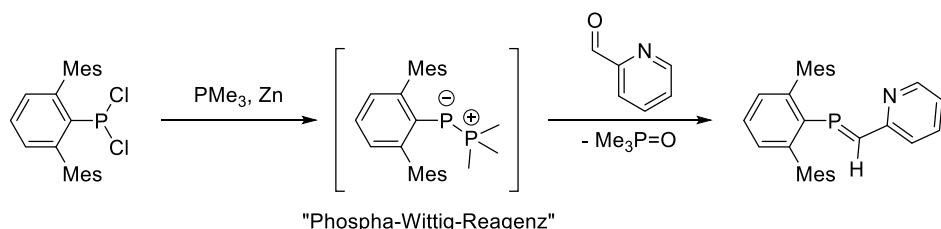
### 3.3. Synthese und Reaktivität von arylsubstituierten Triphosphiranen

#### 3.3.1. Synthese von Triphosphiranen unter Phospha-Wittig-Bedingungen

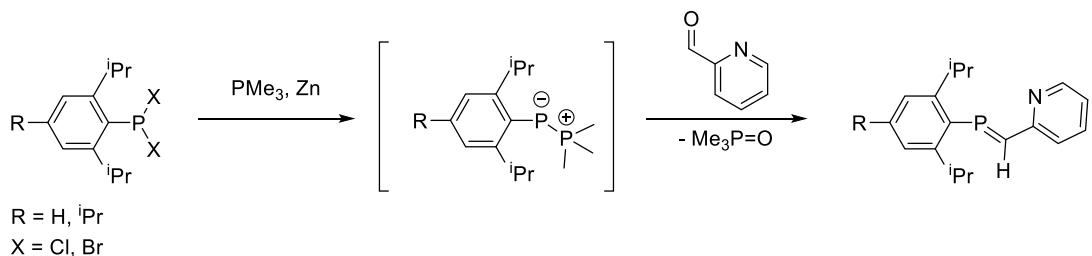
Unter Verwendung der Phospha-Wittig-Reaktion sollten neuartige Phosphaalkene ausgehend von Pyridin-2-carbaldehyd oder Pyridin-2,6-dicarbaldehyd als PN-beziehungsweise PNP-Liganden synthetisiert werden. Die Phospha-Wittig-Reaktion beinhaltet die Umsetzung organischer Dihalogenphosphine mit tertiären Phosphinen in Gegenwart von Zink zur Bildung des Phospha-Wittig-Reagenzes, welches wiederum die Phosphiniden-Einheit auf Carbonylverbindungen zur Bildung von Phosphaalkenen

übertragen kann (Schema 12). Zur Stabilisierung der Phospha-Wittig-Reagenzien ist eine hohe sterische Abschirmung durch die Substituenten vonnöten.<sup>[33b, 34]</sup> Es konnte bereits gezeigt werden, dass diese Strategie unter Verwendung von sterisch besonders anspruchsvollen terphenylartigen Substituenten erfolgreich angewendet werden konnte.<sup>[34, 97]</sup> Ausgehend von diesen vielversprechenden ersten Ergebnissen sollte die Eignung der sterisch nicht so anspruchsvollen Substituenten Dipp, Tipp und Mes untersucht werden. Zum einen kann so eine Aussage über den Einfluss unterschiedlich starker sterischer Abschirmungen getroffen werden, zum anderen sind die Ausgangsverbindungen in diesen Fällen kommerziell erhältlich, während die Herstellung von Terphenyl-substituierten Dihalogenphosphinen mit einem größeren synthetischen Aufwand verbunden ist.

A)



B)



**Schema 12: Schematische Darstellung der Phospha-Wittig-Reaktion von Pyridin-2-carbaldehyd unter Verwendung verschiedener Substituenten: Bekannte Reaktion mit 2,6-Dimesitylphenyl-dichlorophosphin als Edukt (A). Geplante Reaktion mit 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-dihalogenphosphin oder 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenyl-dihalogenphosphin als Edukt (B).**

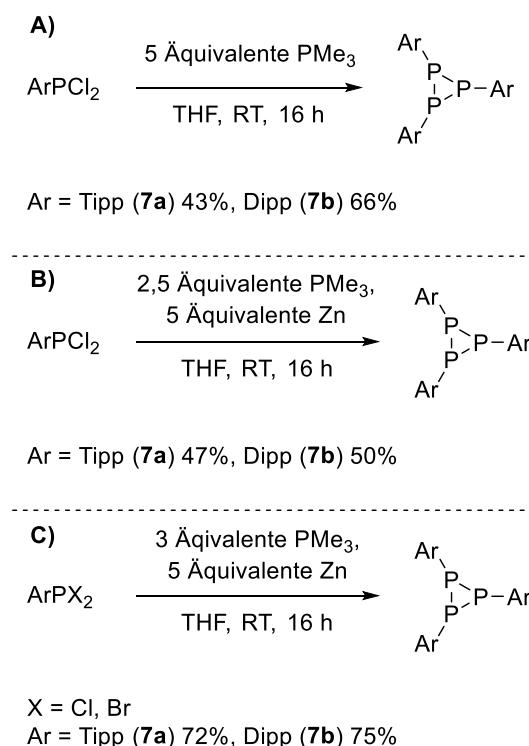
Die Dihalogenphosphine, welche als Edukte verwendet werden, konnten einfach durch die Umsetzung der entsprechenden Grignard-Verbindungen  $ArMgBr$  ( $Ar = Tipp, Dipp, Mes$ ) mit Phosphortrichlorid erhalten werden. Bei dieser Reaktion entstehen die gemischten Dihalogenphosphine  $ArPX_2$ , wobei Chlor- und Bromatome statistisch gemischt nebeneinander vorhanden sind. Um die reinen Dichlorphosphine zu erhalten, musste eine Halogenaustauschreaktion durch Reaktion mit Zink(II)chlorid erfolgen, welche einfach bei Raumtemperatur in THF durchgeführt werden konnte.<sup>[98]</sup>

Die Verwendung von DippPX<sub>2</sub> und TippPX<sub>2</sub> als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Phosphaalkenen mittels der Phospha-Wittig-Reaktion war nicht erfolgreich. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen (Abbildung A 47 und Abbildung A 48 im Spektrenanhang) können keine Resonanzen gefunden werden, welche den erwarteten Phosphaalkenen entsprechen würden. Stattdessen sind in beiden Spektren gleiche Signalmuster zu erkennen. Es handelt sich jeweils um ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von etwa  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -99$  ppm und einem Triplet bei ungefähr  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -132$  ppm, welche jeweils in einem Verhältnis von zwei zu eins integriert werden können. Die Kopplungskonstanten beider Resonanzen von etwa 178,5 Hz (Dipp) beziehungsweise 179,2 Hz (Tipp) deuten darauf hin, dass es sich um Signale handelt, die zusammengehören. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die bei der Reaktion entstandenen Produkte ein A<sub>2</sub>B-Spinsystem aufweisen.

Das hier beobachtete Phänomen passt zu den Ergebnissen einer Studie von Shah und Protasiewicz.<sup>[34]</sup> Darin berichten sie, dass bei der Reaktion von TippPCl<sub>2</sub> mit Trimethylphosphin in der Gegenwart eines Überschusses an Zink nicht, wie erwartet, das entsprechende Phospha-Wittig-Reagenz gebildet wird. Stattdessen konnten sie als Hauptprodukt dieser Umsetzung das cyclische Triphosphiran P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> identifizieren. Die Triphosphirane zeigen eine charakteristische räumliche Anordnung der Substituenten, bei der zwei Substituenten zu einer Seite der zentralen Ringebene ausgerichtet sind, während der dritte Substituent in der entgegengesetzten Richtung liegt. Diese Anordnung führt dazu, dass die Phosphorkerne chemisch inäquivalent sind, was zu den beobachteten Spinsystemen in den oben beschriebenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren passt. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Shah und Protasiewicz<sup>[34]</sup>, konnte allerdings keine Bildung von Phosphaalkenen durch Reaktion mit dem zugegebenen Pyridin-2-carbaldehyd beobachtet werden. Doch auch wenn entgegen der Erwartungen unter den Phospha-Wittig-Reaktionsbedingungen keine Phosphaalkene mit Dipp- oder Tipp-Substituenten dargestellt werden können, wurde die sehr selektive Reaktion zu den höchst interessanten Triphosphiranen weitergehend untersucht, da dies die erste selektive Synthese von arylsubstituierten Triphosphiranen darstellt.

Unter den verwendeten Bedingungen werden als Reaktanden Trimethylphosphin und Zink eingesetzt. Da beide Substanzen als Reduktionsmittel regieren können, wurde zunächst der Einfluss der einzelnen Komponenten untersucht. Dazu wurde TippPCl<sub>2</sub> jeweils mit den einzelnen Komponenten umgesetzt. Die Umsetzung von TippPCl<sub>2</sub> mit fünf Äquivalenten Zinkpulver in THF zeigte auch nach 24 h keine detektierbare Reaktion. Dagegen konnte durch

Reduktion von TippPCl<sub>2</sub> mit 2,5 Äquivalenten Trimethylphosphin das Triphosphiran P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> **7a** in isolierten Ausbeuten von bis zu 43% erhalten werden. Analog konnte durch die Reduktion von DippPCl<sub>2</sub> mit Trimethylphosphin P<sub>3</sub>Dipp<sub>3</sub> **7b** mit einer Ausbeute von bis zu 66% synthetisiert werden (siehe Schema 13, Reaktion **A**). Allerdings konnte bei den Reaktionen die Bildung von nicht weiter identifizierten Nebenprodukten beobachtet werden, was zuvor nicht beobachtet wurde. Die Verwendung von beiden Reaktanden in der Synthese der Triphosphirane erscheint somit sinnvoll.



Schema 13: Vergleich der durchgeföhrten Varianten der Synthese von P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> (**7a**) und P<sub>3</sub>Dipp<sub>3</sub> (**7b**).

Durch die Reduktion von Dipp- und Tipp-substituierten Dichlorphosphinen mit einer Kombination aus Trimethylphosphin und Zinkpulver können nach Kristallisation der Produkte aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei 5°C die Triphosphirane **7a** und **7b** in Ausbeuten von bis zu 47% beziehungsweise 50% erhalten werden (siehe Schema 13, Reaktion **B**). Die gemischten Dihalogenphosphine wurden ebenfalls als Edukte für die Reduktion zu Triphosphiranen getestet (siehe Schema 13, Reaktion **C**). Durch Extraktion des Rohproduktes mit Benzol konnten in diesen Experimenten die Triphosphirane in guten Ausbeuten von 72% (**7a**) und 75% (**7b**) als analytisch reine Feststoffe erhalten werden.

Da die Stabilisierung des Oligophosphin-Dreirings stark vom sterischen Anspruch des organischen Substituenten am Phosphor abhängt,<sup>[66a]</sup> wurde im nächsten Schritt untersucht, wie sich eine Reduktion des sterischen Anspruchs auf die Reaktion zum Triphosphiran auswirkt. Dazu wurde der Mesitylrest für die Untersuchung ausgewählt. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 3 dargestellt. Durch Reduktion von MesPCl<sub>2</sub> mit Trimethylphosphin und anschließender Umkristallisation des Rohprodukts aus *n*-Hexan konnten lediglich 18% des Triphosphirans P<sub>3</sub>Mes<sub>3</sub> **7c** isoliert werden. Wurde zusätzlich zum Trimethylphosphin Zinkpulver verwendet, stieg die Ausbeute auf 30%. Die besten Ausbeuten konnten erneut nach Variante C (siehe Schema 13) unter Verwendung des gemischten Dihalogenphosphins MesPX<sub>2</sub> als Edukt und einer Kombination aus Trimethylphosphin und Zinkpulver als Reduktionsmittel erzielt werden. In diesem Fall wurden nach Extraktion des Rohproduktes mit Diethylether und anschließender Kristallisation aus dem aufkonzentrierten Extrakt Ausbeuten von bis zu 52% erreicht. Für **7c** können jedoch nicht nur niedrigere Ausbeuten an Triphosphiran beobachtet werden. Durch die geringere sterische Abschirmung durch den Mesitylsubstituenten kommt es zu einem Sinken der Selektivität der Reaktion bezüglich der Ringgröße des erhaltenen Oligophosphins. Neben dem gewünschten Triphosphiran werden nun eine ganze Anzahl von weiteren Produkten in signifikanten Mengen gebildet, darunter auch Tetrakis(mesityl)-cyclotetraphosphin ( $\delta(^{13}\text{P}{}^{\{1\}\text{H}}) = -43,7 \text{ ppm}$ )<sup>[73]</sup>, wie dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zu entnehmen ist (Abbildung A 55 im Spektrenanhang). Da die erzielten Ergebnisse für die Synthese von **7c** mit dem gemischten Dihalogenphosphin die vielversprechendsten waren, wurde zusätzlich untersucht, ob die Ausbeute bei der Verwendung von MesPBr<sub>2</sub> weiter gesteigert werden kann. Zusätzlich wurde auch der Einsatz von Triethylphosphin als Reduktionsmittel getestet. Im Vergleich mit MesPCl<sub>2</sub> führte die Verwendung von MesPBr<sub>2</sub> nicht zu einer gesteigerten Ausbeute (siehe Tabelle 3, Eintrag 2 und 3). Mit gerade einmal 25% bleibt sie auch um mehr als die Hälfte hinter der Ausbeute beim Einsatz von gemischem MesPX<sub>2</sub> zurück (Eintrag 3). Das Ersetzen von Trimethylphosphin mit Triethylphosphin zeigt dagegen keinen eindeutigen Einfluss. Während bei MesPBr<sub>2</sub> durchaus eine Steigerung der Ausbeute gegenüber der Verwendung von Trimethylphosphin zu erkennen ist (Eintrag 6), kann bei der Kombination aus MesPCl<sub>2</sub> mit Triethylphosphin gar kein Triphosphiran erhalten werden (Eintrag 5).

Die Eignung von tertiären Phosphinen, wie dem hier verwendeten Trimethylphosphin, für Dechlorierungsreaktionen ist in der Literatur hinlänglich bekannt. Dabei wird das verwendete Phosphin oxidiert und reagiert zum Dichlorphosphoran,<sup>[99]</sup> oder es bildet sich [Me<sub>3</sub>PPMe<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>,<sup>[100]</sup> ein Salz mit homoleptischem Dikation. Dieses Prinzip wurde zum Beispiel

2015 von Burford *et al.* genutzt, um Cyclotetra(stibinophosphonium)triflate  $[\text{Sb}_4(\text{PR}_3)_4][\text{OTf}]_4$  (mit  $\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu}$ ) herzustellen,<sup>[100]</sup> welche als kationische Antimonanaloga der Cyclooligophosphine angesehen werden können.

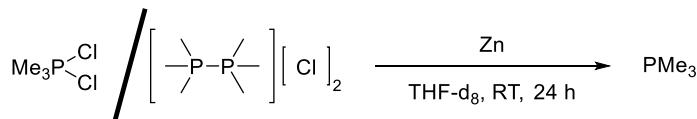
**Tabelle 3: Ausbeuten der untersuchten Synthesevarianten für  $\text{P}_3\text{Mes}_3$  (7c).**

Eintrag	X	R	Äquivalente $\text{PR}_3$	Äquivalente Zn	isolierte Ausbeute	
					7c	7c
1	Cl	Me	4	-	18%	
2	Cl	Me	2	5	30%	
3	Br	Me	2	5	25%	
4	Cl, Br	Me	2	5	52%	
5	Cl	Et	2	5	-	
6	Br	Et	2	5	44%	

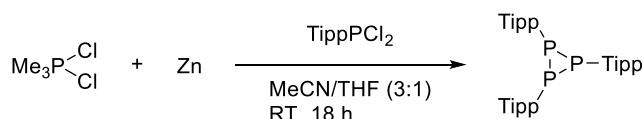
Um ein besseres Verständnis dieser Teilreaktion zu erlangen wurde der Niederschlag, der bei der Reduktion von Tipp $\text{PCl}_2$  mit Trimethylphosphin entsteht, isoliert und vorsichtig mit *n*-Hexan und Benzol gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff in einem NMR-Experiment mit Zink in  $\text{THF-d}_8$  umgesetzt. Nach 24 h zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 59 im Spektrenanhang), dass das Oxidationsprodukt der ursprünglichen Reaktion durch Zink reduziert und Trimethylphosphin rückgebildet wird ( $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -62,2 \text{ ppm}$ , siehe Schema 14, Reaktion A). Interessanterweise funktioniert diese Rückbildung nicht, wenn statt Zinkpulver Magnesium als Reduktionsmittel eingesetzt wird. Das Hauptprodukt einer analogen Reaktion mit Magnesium zeigt eine chemische Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 52,8 \text{ ppm}$  (Abbildung A 60 im Spektrenanhang). Trimethylphosphin ist dabei nur eines von einer Anzahl an Nebenprodukten. In einem weiteren Experiment, welches in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurde, wurde separat hergestelltes  $\text{Me}_3\text{PCl}_2$  mit Zink in der Gegenwart von Tipp $\text{PCl}_2$  umgesetzt (Schema 14, Reaktion B). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung konnte dabei **7a** als Hauptprodukt identifiziert werden. Diese Befunde

sprechen dafür, dass tatsächlich  $\text{Me}_3\text{PCl}_2$  als Oxidationsprodukt von Trimethylphosphin bei der Synthese von Triphosphiranen erhalten wird.

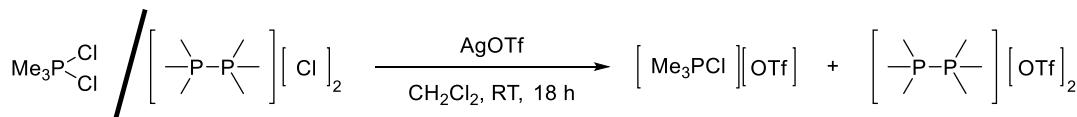
A)



B)



C)

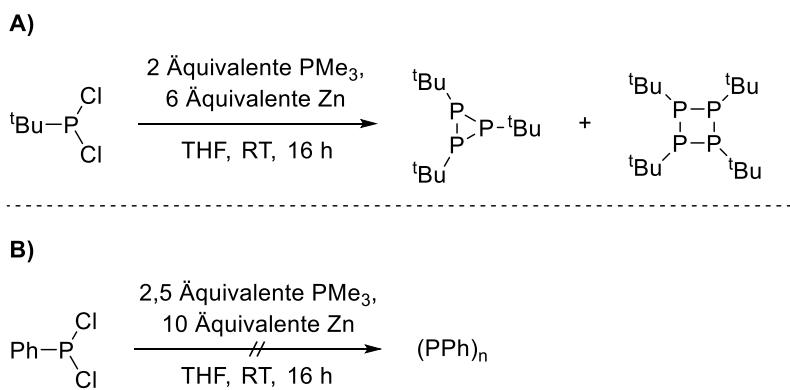


**Schema 14:** Identifizierung des Nebenprodukts der Reduktion von Aryldichlorphosphinen mit Trimethylphosphin. A) Reduktion des entstandenen Niederschlags mit Zinkpulver. B) Synthese von  $\text{P}_3\text{Tipp}_3$  ausgehend von separat hergestelltem  $\text{Me}_3\text{PCl}_2$ . C) Umsetzung des entstandenen Niederschlags mit AgOTf.

Um einen eindeutigen Beweis dafür zu finden, wurde der bereits zuvor verwendete Niederschlag der Reaktion von TippPCl<sub>2</sub> mit Trimethylphosphin und Silbertriflat in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 14, Reaktion C). Nach einer Filtration wurde aus dem Filtrat ein farbloser Feststoff isoliert. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in Acetonitril-d<sub>3</sub> (Abbildung A 61 im Spektrenanhang) zeigt neben drei nicht identifizierten PMe<sub>3</sub>-haltigen Spezies zwei relevante Resonanzen. Das Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 93,6$  ppm kann  $[\text{Me}_3\text{PCl}]\text{OTf}$  zugeordnet werden,<sup>[101]</sup> welches wahrscheinlich aus  $\text{Me}_3\text{PCl}_2$  gebildet wurde. Allerdings spricht das Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 28,4$  ppm, das  $[\text{Me}_3\text{PPMe}_3](\text{OTf})_2$  entspricht,<sup>[102]</sup> dafür, dass durch die Oxidation von Trimethylphosphin ebenfalls das Dikationsalz  $[\text{Me}_3\text{PPMe}_3]\text{Cl}_2$  entstanden ist.

Nachfolgend sollte die besprochene Synthesemethode mit literaturbekannten, reduktiven Methoden zur Darstellung von Cyclooligophosphinen verglichen werden. Der einfachste Ansatz für derartige Synthesen ist die Umsetzung von Dihalogenphosphinen mit elementaren Metallen, wie Magnesium.<sup>[61]</sup> Dementsprechend wurden die Dichlorphosphine ArPCl<sub>2</sub> mit Magnesium in THF umgesetzt. Aus den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (Abbildung A 62, Abbildung A 63

und Abbildung A 64 im Spektrenanhang) der Reaktionsmischungen nach 16 h Reaktionszeit geht hervor, dass zwar die Triphosphirane als Hauptprodukte gebildet werden, die Selektivität dieser Reduktionen allerdings sehr viel geringer ist und eine Anzahl nicht weiter identifizierter Nebenprodukte gebildet werden. Aus diesem Grund wurde auch auf die Isolierung der Triphosphirane aus diesen Produktmischungen verzichtet.



Schema 15: Anwendung der Reduktion mit Trimethylphosphin und Zinkpulver auf die Edukte  $\text{tBuPCl}_2$  (A) und  $\text{PhPCl}_2$  (B).

Aus der Literatur wird ersichtlich, dass die Reduktion von *tert*-Butyl-dichlorphosphin mit Magnesium in einer Mischung von Tris(*tert*-butyl)-triphosphiran und Tetrakis(*tert*-butyl)-cyclotetraphosphin in einem Mischungsverhältnis von etwa 6 zu 4 resultiert.<sup>[103]</sup> Deshalb wurde auch *tert*-Butyldichlorphosphin mit Trimethylphosphin in Gegenwart von Zinkpulver umgesetzt. Nach 16 h Reaktionszeit zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 65 im Spektrenanhang) nur zwei Substanzen. Das Hauptprodukt ist das Triphosphiran, welches den Signalen bei  $\delta^{(31)\text{P}\{1\text{H}\}} = -70,6 \text{ ppm}$  und  $\delta^{(31)\text{P}\{1\text{H}\}} = -109,0 \text{ ppm}$  zugeordnet werden kann.<sup>[103]</sup> Eine weitere Resonanz bei  $\delta^{(31)\text{P}\{1\text{H}\}} = -57,7 \text{ ppm}$  wird dem Cyclotetraphosphin zugeordnet.<sup>[79]</sup> Aus den Integralen der Signale ergibt sich, dass in der Mischung nur etwa 8% des Cyclotetraphosphins vorliegt. Somit zeigt die hier besprochene Methode auch mit *tert*-Butylsubstituenten eine Verbesserung der Selektivität zugunsten des Triphosphirans im Vergleich zur Reduktion mit Magnesium. Wird dagegen  $\text{PhPCl}_2$  als Ausgangsmaterial verwendet und unter den gleichen Bedingungen mit Trimethylphosphin und Zink umgesetzt, wird aus dem entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 66 im Spektrenanhang) ersichtlich, dass kein Triphosphiran gebildet wird. Die Reaktionsmischung enthält hauptsächlich nicht reagiertes Edukt und einige nicht identifizierte Verunreinigungen, die jedoch keinem Cyclooligophosphin zugeordnet werden können.

### 3.3.2. Kristallographische Eigenschaften und Reaktivitätsuntersuchung der arylsubstituierten Triphosphirane

Einkristalle von **7b**, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei einer Temperatur von 5 °C kristallisiert werden. Die erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 11 dargestellt. **7b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Die Struktur weist die erwartete Orientierung der Substituenten auf, wobei ein Substituent in entgegengesetzter Richtung zu den anderen beiden bezüglich der zentralen Ringebene ausgerichtet ist. Dabei ist der P<sub>3</sub>-Ring selbst leicht verzerrt. Der Bindungsabstand zwischen P2 und P3 (2,2440(4) Å) ist dabei etwas länger als die anderen PP-Bindungslängen (2,1991(4) Å und 2,2124 Å). Dementsprechend ist auch der gegenüberliegende Bindungswinkel P2-P1-P3 etwas größer als die anderen beiden (61,147(12)° *versus* 59,718(11)° und 59,135(11)°). Dennoch liegen die ermittelten Bindungslängen mit jeweils *circa* 2,2 Å im erwarteten Bereich für PP-Einfachbindungen ( $\sum r_{\text{cov}}(\text{P-P}) = 2,22 \text{ \AA}$ ).<sup>[104]</sup>

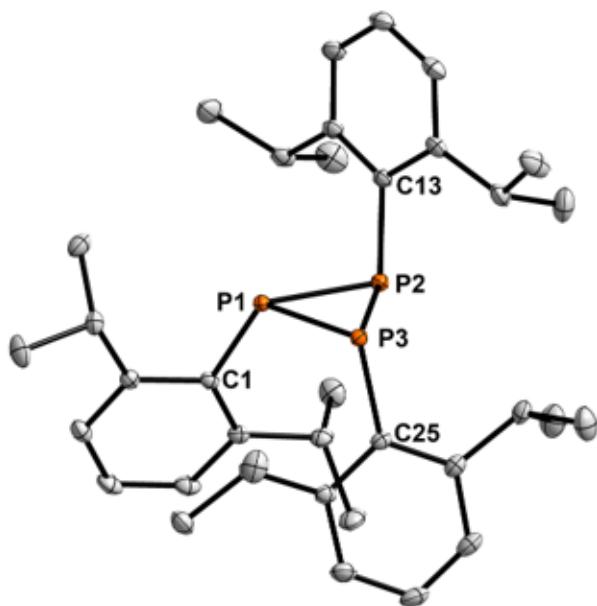


Abbildung 11: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **7b**. Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Wasserstoffatome der Dipp-Substituenten werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1-P2 2,1991(4), P2-P3 2,2440(4), P1-P3 2,2124(3), P1-C1 1,8526(10), P2-C13 1,8594(10), P3-C25 1,8526(10); P1-P2-P3 59,718(11), P2-P1-P3 61,147(12), P1-P3-P2 59,135(11).

Zum Vergleich sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Triphosphirane **7a-c** in Tabelle 4 gegenübergestellt. Dabei sind die Parameter für **7a** und **7c** den bereits veröffentlichten molekularen Strukturen entnommen.<sup>[105]</sup>

**Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Molekülstrukturen der Triphosphirane **7a-7c**.**

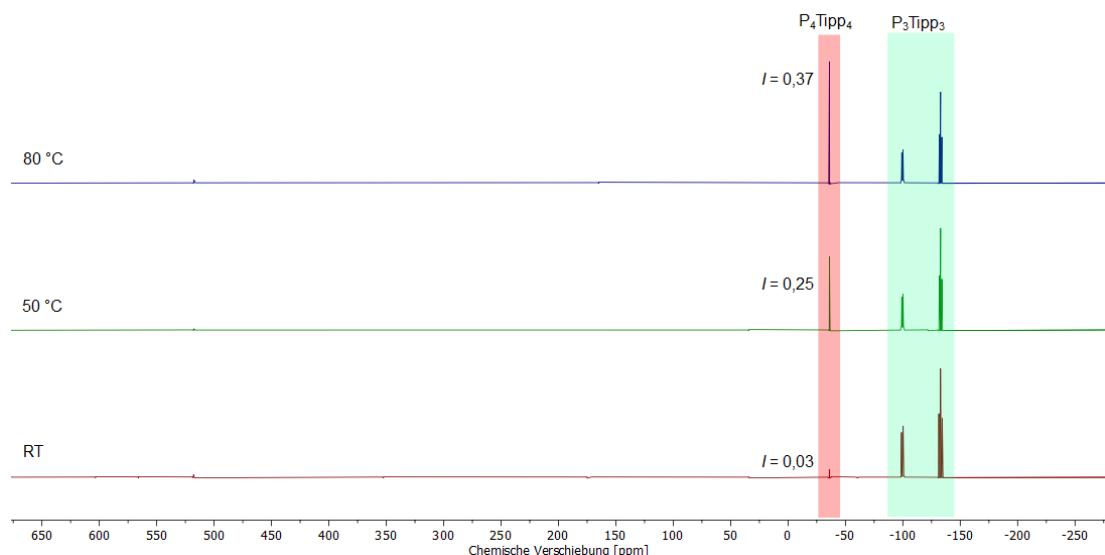
Parameter	$P_3Tipp_3$ <b>7a</b>	$P_3Dipp_3$ <b>7b</b>	$P_3Mes_3$ <b>7c</b>
P1-P2	2,2367(6)	2,1991(4)	2,2092(16)
P2-P3	2,2060(6)	2,2440(4)	2,2307(16)
P1-P3	2,2151(6)	2,2124(3)	2,2220(15)
$\Delta(P-P)$	0,031	0,045	0,022
$\phi(P-P)$	2,219	2,219	2,220
P1-C1	1,852(2)	1,8526(10)	1,852(4)
P2-C <sub>Substituent 2</sub>	1,864(2)	1,8594(10)	1,853(4)
P3-C <sub>Substituent 3</sub>	1,849(2)	1,8526(10)	1,851(4)
$\Delta(P-C)$	0,015	0,007	0,002
$\phi(P-C)$	1,855	1,855	1,852
P1-P2-P3	59,81(2)	59,718(11)	60,06(5)
P2-P1-P3	59,41(2)	61,147(12)	60,45(5)
P1-P3-P2	60,78(2)	59,135(11)	59,49(5)
$\Delta(P-P-P)$	1,37	2,01	0,96

Es zeigt sich, dass die zentralen Dreiringe alle leicht verzerrt sind. Für **7a** und **7b** zeigt sich, dass eine Seite etwas länger ist, als die anderen und der gegenüberliegende Bindungswinkel ist dementsprechend der größte. Die Differenz zwischen längstem und kürzestem Bindungsabstand ist für **7b** größer. Dafür ist die Differenz zwischen größtem und kleinstem Bindungswinkel hier kleiner als für **7a**. Sowohl die Differenz der Bindungswinkel als auch die Differenz der Bindungslängen sind für **7c** am geringsten, was für eine geringere Verzerrung

des  $P_3$ -Rings spricht. Außerdem ist der durchschnittliche PC-Bindungsabstand in **7c** ein wenig kleiner als für die anderen beiden Triphosphirane. Die Unterschiede bezüglich der Struktur von  $P_3Mes_3$  zu den von  $P_3Tipp_3$  und  $P_3Dipp_3$  kann als Folge des geringeren sterischen Anspruchs des Mesitylsubstituenten im Vergleich mit den Tipp- und Dipp-Gruppen angesehen werden.

Die freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen bieten einen idealen Zugang für weitere chemische Manipulationen der Triphosphirane. Dementsprechend wurde **7a** in einem Versuch im NMR-Maßstab mit der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran umgesetzt, um eine mögliche Wechselwirkung mit den Phosphoratomen zu untersuchen. Abbildung 12 zeigt die  $^{31}P$ -NMR-Spektren (Originalspektren im Spektrenanhang), welche zur Verfolgung der Reaktion angefertigt wurden. Nach 24 h bei Raumtemperatur ist zu erkennen, dass sich ein wenig Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin ( $\delta(^1H) = 35,9$  ppm) gebildet hat. Durch Erhitzen des Reaktionsgemischs auf zunächst 50 °C und anschließend auf 80 °C konnte der Anteil des gebildeten Tetraphosphins sukzessive erhöht werden. Gleichzeitig wurde zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Triphosphirane  $P_3Tipp_3$  in Benzol-d<sub>6</sub> gelöst, auf 80 °C erhitzt und  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Doch auch nach 36 h erhitzen zeigt sich kaum eine Veränderung im Spektrum (Abbildung A 67 im Spektrenanhang). Es ist lediglich ein kleines zusätzliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -35,9$  ppm zu erkennen, welches dem Cyclotetraphosphin zugeordnet wird. Die Integrale der Signale zeigen jedoch, dass gerade einmal *circa* 0,14% des Vierrings in der Mischung vorliegt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Ringerweiterungsreaktion durch die Zugabe der Lewis-Säure erheblich schneller abläuft. Aus der Literatur ist bekannt, dass in protischen Lösungsmitteln Ringerweiterungsreaktionen von Cyclooligophosphinen zu thermodynamisch favorisierten Ringgrößen stattfinden können.<sup>[61b]</sup> Allerdings wurden bis heute kaum Studien zur gezielten Ringerweiterung von Triphosphiranen zu Cyclotetraphosphinen veröffentlicht. Burford und Weigand konnten zeigen, dass Tris(*tert*-butyl)-triphosphiran in der Gegenwart von Galliumtrichlorid stabil ist und nicht zum  $P_4$ -Ring reagiert, während durch die Zugabe von Trimethylsilyl triflat zu Tris(*tert*-butyl)-triphosphiran eine vollständige Umsetzung zum Cyclotetraphosphin bei Raumtemperatur erreicht werden kann.<sup>[79]</sup> Ihre Hypothese dabei lautet, dass zunächst ein Komplex des Triphosphirans mit dem Trimethylsilylkation gebildet wird. Dieser dissoziiert in das Diphosphen  $P_2^{t}Bu_2$ , welches zum  $P_4$ -Ring dimerisiert, und einem Phosheniumkation, welches unter Abspaltung des  $Me_3Si$ -Kations in einen weiteren  $P_3$ -Ring insertiert. Die Arbeitsgruppe von Manners führte Studien zur Ringerweiterung von  $P_3^{t}Bu_3$  mit Nitrilen durch. Dabei konnten sie zum einen feststellen, dass keine Insertion in eine PP-Bindung des Triphosphirans ohne elektrophile Aktivierung der

Bindung erfolgt.<sup>[80a]</sup> Dies steht im Einklang mit der hier festgestellten thermischen Stabilität von  $P_3Tipp_3$ . Durch das Einführen von Donor- und Akzeptorgruppen wird die Bindung polarisiert und somit geschwächt. Analog kann die PP-Bindung der Triphosphirane durch den Einsatz von Elektrophilen aktiviert werden, was sowohl bei Weigand *et al.* als auch bei der Arbeitsgruppe von Manners zur Ringerweiterung führte und somit als Grund angeführt werden kann, dass unter dem Einfluss von Tris(pentafluorphenyl)boran **7a** zu Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin reagiert. Untersuchungen von Manners und Kollegen zum Einfluss des Elektrophils belegen, dass bei einer Aktivierung mit einer Lewis-Säure die Lewis-Acidität maßgeblich ist.<sup>[80b]</sup> Damit könnte sich der Unterschied zwischen der von Weigand und Kollegen beobachteten Reaktivität von Tris(tert-butyl)-triphosphiran gegenüber Galliumtrichlorid und der festgestellten von **7a** gegenüber der stärkeren Lewis-Säure (abgeleitet von der Fluoridionenaffinität<sup>[106]</sup>) Tris(pentafluorphenyl)-boran erklären lassen.



**Abbildung 12:**  $^{31}P$ -NMR-Spektren zur Kontrolle der Reaktion von **7a** mit Tris(pentafluorphenyl)-boran - nach 24 h bei Raumtemperatur (rot), nach weiteren 24 h bei 50 °C (grün) und nach weiteren 24 h bei 80 °C (blau). Die Integrale sind auf das Triplettsignal bei  $\delta^{(31}P\{^1H\}) = -132,8$  ppm normiert.

Im nächsten Schritt der Reaktivitätsuntersuchungen wurden die Triphosphirane mit Metallsalzen umgesetzt, welche schwach koordinierende Anionen tragen. Bei der Reaktion von **7a** mit dem Silbercarborat  $Ag[CB_{11}H_5Br_6]$  konnte ein farbloser feinkristalliner Feststoff isoliert werden. Einkristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer gesättigten Toluollösung bei einer Temperatur von -78 °C kristallisiert werden. Die Molekülstruktur (Abbildung 13) zeigt eine Koordination des Triphosphirans an

das Silberatom über ein einzelnes Phosphoratom. Dabei ist das Silbercarborat zur sterisch weniger beanspruchten Molekülseite des Triphosphirans ausgerichtet.

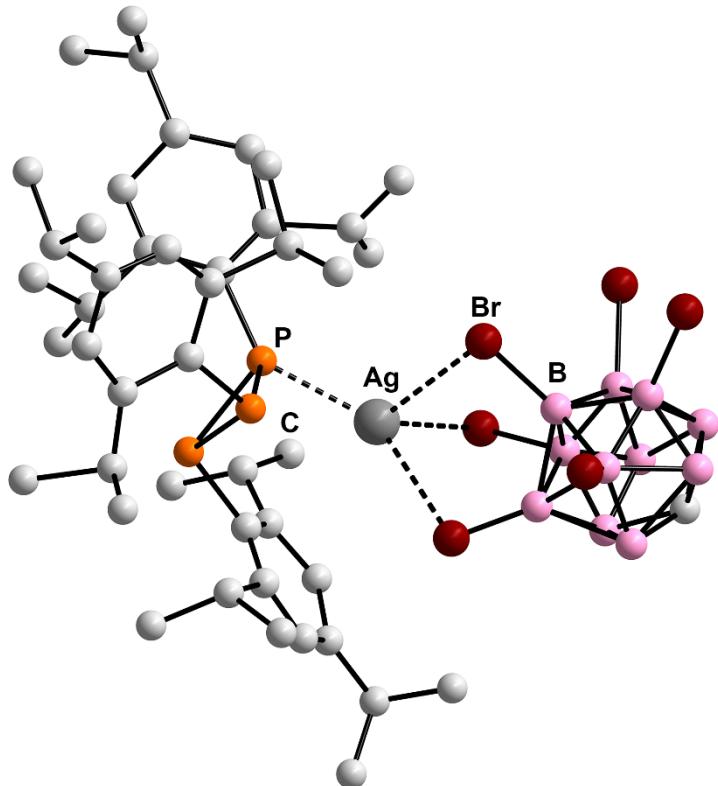


Abbildung 13: POV-Ray-Darstellung (Ball and Stick) der Molekülstruktur von  $[(\text{Tipp}_3\text{P}_3)\text{Ag}(\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6)]$ . Wasserstoffatome der Tipp-Substituenten und des Carboratanions werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1-P2 2,2193(18), P1-P3 2,20(2), P2-P3 2,264(19), P1-C17 1,88(5), P2-C2 1,87(5), P3-C32 1,84(5), P1-Ag1 2,459(15), Ag1-Br1 2,661(9), Ag1-Br2 2,901(9), Ag1-Br3 3,014(8), P1-P2-P3 59,1(1), P2-P1-P3 62,1(6), P1-P3-P2 58,8(6), C17-P1-P2 117,0(16), C17-P1-P3 19,4(16), C2-P2-P1 101,3(15), C2-P2-P3 102,7(15), C32-P3-P1 112,0(19), C32-P3-P2 108,5(18), Ag1-P1-C17 138,6(16), Ag1-P1-P2 101,5(6), Ag1-P1-P3 90,9(6).

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A67 im Spektrenanhang) konnten zwei Signale detektiert werden – ein Triplet bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -127,9$  ppm und ein breites Singulett bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -91,2$  ppm. Die Signale sind durch die Koordination im Vergleich zu **7a** tieffeldverschoben, was für eine zusätzliche Entschirmung der Phosphorkerne spricht und somit auf eine Übertragung von Elektronendichte zum Metall hinweist. Die Kopplungskonstante des Tripletsignals ist für den Silberkomplex um knapp 14 Hz größer als für das freie Triphosphiran. Da das Silber über eines der vorher äquivalenten Phosphoratome koordiniert ist, wird die chemische Äquivalenz teilweise aufgehoben. Da

jedoch im Spektrum das dritte Phosphoratom als Triplettsignal erscheint und die beiden anderen Phosphoratome durch ein breites Singulett repräsentiert werden, kann geschlossen werden, dass in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen Isomeren (Koordination *via* P1 oder P3) vorliegt.

In der Literatur finden sich einige Beispiele einkerniger Carbonylkomplexe  $[(OC)_{4/5}M(P_3R_3)]$  (mit M = Cr, W, Fe, Ni; R = Cy, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu, Mes, Ph, Menthyl).<sup>[107]</sup> Während das entsprechende Triphosphiran bei  $[(OC)_5Fe(P_3Cy_3)]$  und  $[(OC)_4Ni(P_3Cy_3)]$  als  $\eta^3$ -Ligand fungiert<sup>[107a]</sup>, ist der Koordinationsmodus der anderen Beispiele analog zu der hier beobachteten  $\eta^1$ -Koordination. Jedoch ist in keinem dieser Beispiele ein ähnliches Gleichgewicht zwischen den Isomeren beobachtet worden; die Komplexe weisen jeweils ein ABX- oder ABC-Spinsystem mit scharfen Signalen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum auf.

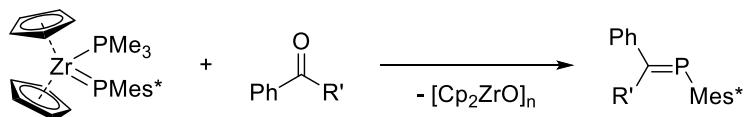
Wird jedoch anstelle des Silbersalzes Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat verwendet ist keine Komplexbildung zu beobachten. Die Reaktivität der Triphosphirane ähnelt hier eher der Reaktivität gegenüber Tris(pentafluorphenyl)-boran. Nach der Reaktion von **7a** mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in Toluol zeigen sich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung A 72 im Spektrenanhang) zwei Spezies: nicht reagiertes Triphosphiran **7a** und das entsprechende Cyclotetraphosphin in einem molaren Verhältnis von etwa 5 zu 1. Da das verwendete Natriumsalz in Toluol nur schwer löslich ist, wurde das Lösungsmittel ausgetauscht und der Reaktionsmischung noch 16 h Reaktionszeit in THF gegeben. Danach zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung A 73 im Spektrenanhang) nun eine zusätzliche Spezies mit einer Resonanz bei  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = 23,3$  ppm, welche nicht weiter identifiziert werden konnte. Das Molare Verhältnis dieser drei Substanzen beträgt *circa* 7 zu 1 zu 1. Auffällig dabei ist, dass das molare Verhältnis zwischen Triphosphiran zu Cyclotetraphosphin nach der zweiten Reaktionsstufe gestiegen ist.

Ein analoges Experiment wurde mit **7b** als Ausgangsmaterial durchgeführt. Die Spektren sind im Spektrenanhang abgebildet (Abbildung A 74 und Abbildung A 75). Es ist zu erkennen, dass auch bei dieser Umsetzung das Cyclotetraphosphin entsteht. Nach 16 h Reaktionszeit in Toluol zeigt sich ein molares Verhältnis von  $P_3Tipp_3$  zu  $P_4Tipp_4$  von etwa 8 zu 2. Dieses steigt im zweiten Reaktionsschritt in THF nur minimal an, was darauf schließen lässt, dass sich kein zusätzliches Cyclotetraphosphin gebildet hat. Vielmehr scheint es, als hätte ein gewisser Teil des vorher gebildeten  $P_4$ -Rings zum Triphosphiran zurück reagiert.

### 3.3.3. Titanocen-induzierte Fragmentierung von Triphosphiranen

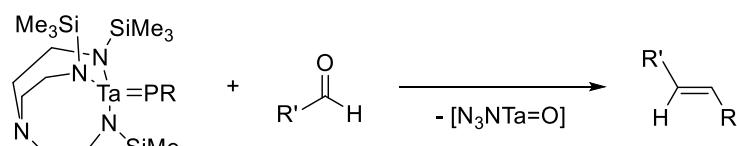
Da die Synthese der Tipp- und Dipp-substituierten Phosphaalkene unter Phospha-Wittig-Bedingungen nicht zum gewünschten Ziel führte, wurde nach alternativen Möglichkeiten zur Darstellung der gewünschten Verbindungen gesucht. Stephan und Kollegen haben den Zirconocenphosphinidenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)\text{PMes}^*]$  genutzt, um unter Abspaltung von polymerem Zirconocenoxid die Phosphinideneinheit auf Aldehyde zu übertragen und auf diesem Wege Phosphaalkene zu synthetisieren (siehe Schema 16, Reaktion A).<sup>[35a]</sup> Eine analoge Reaktivität konnte von Cummins und Schrock für die terminalen Phosphinidenkomplexe  $[(\text{N}_3\text{N})\text{TaPR}]$  ( $\text{N}_3\text{N} = (\text{Me}_3\text{Si}-\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, {}^t\text{Bu}$ ) gezeigt werden (Schema 16, Reaktion B).<sup>[35b]</sup>

A)



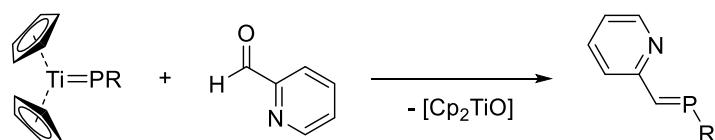
$\text{R}' = \text{H, Ph}$

B)



$\text{R} = \text{Ph, Cy,} {}^t\text{Bu; R}' = {}^t\text{Bu, Fc}$

Ziel:



$\text{R} = \text{Tipp, Dipp}$

Schema 16: Literaturbekannte Übergangsmetallkomplexe zum Phosphinidentransfer auf Carbonylverbindungen und geplante Reaktion der Zielkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{TiPR}]$  für die Synthese von PN-Phosphaalkenliganden.

In Anlehnung an diese Studien sollte nun versucht werden, einen terminalen Phosphinidenkomplex des Titanocens darzustellen, welcher für

Phosphinidentransferreaktionen genutzt werden könnte (siehe Schema 16). Als Ausgangsmaterial wurde der Titanocenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  (btmsa = Bis(trimethylsilyl)-acetylen) ausgewählt. In diesem Komplex wird der btmsa-Ligand bei den meisten Reaktionsbedingungen sehr einfach abgespalten, was das freie Titanocen  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ , einen 14-Elektronenkomplex, für Reaktionen zugänglich macht.<sup>[108]</sup>

Die Umsetzung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  mit dem Triphosphiran **7a** in einem stöchiometrischen Verhältnis von 3 zu 1 führte jedoch nicht zur Bildung eines Phosphinidenkomplexes. Stattdessen kann bei Raumtemperatur die langsame, aber selektive Bildung einer Spezies mit einer Resonanz von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 292,0 \text{ ppm}$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 76 im Spektrenanhang) beobachtet werden. Vollständige Umsetzung konnte erreicht werden, indem ein weiteres Äquivalent  $\text{P}_3\text{Tipp}_3$  zugegeben und das Reaktionsgemisch auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten aus Benzol-d<sub>6</sub> kristallisiert werden. Die erhaltene Molekülstruktur zeigte, dass sich der Diphosphenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  **8a** gebildet hat (Abbildung 14). Durch die Anwendung der korrekten Stöchiometrie von zwei Äquivalenten der Triphosphirane **7a-c** und drei Äquivalenten des Titanocenprecursors konnten somit selektiv Titanocen-diphosphenkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Ar}_2)]$  **8** ( $\text{Ar} = \text{Tipp}$  (**8a**), Dipp (**8b**), Mes (**8c**)) hergestellt werden (Schema 17). Interessanterweise können in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Diphosphenkomplexe (Abbildung A 77, Abbildung A 80 und Abbildung A 83 im Spektrenanhang) für die Diphosphensubstituenten zwei Signalsets detektiert werden. So zeigen sich für **8a** drei verschiedene Septetts und für **8b** zwei unterschiedliche Septetts, welche jeweils die *iso*-Propylgruppen der Substituenten stehen. Analog erkennt man für **8c** drei Signale, die für unterschiedliche Methylgruppen stehen. Dies deutet darauf hin, dass die Rotation um die PC-Bindung aus sterischen Gründen gehindert ist. Durch die so entstehende räumliche Nähe einer der *iso*-Propyl- (für  $\text{Ar} = \text{Tipp}$ , Dipp) beziehungsweise Methylgruppen (für  $\text{Ar} = \text{Mes}$ ) zur Titanoceneinheit erscheinen deren Signale im Spektrum wesentlich hochfeldverschobener als die Signale für die von der Titanoceneinheit abgewandten Substituenten.

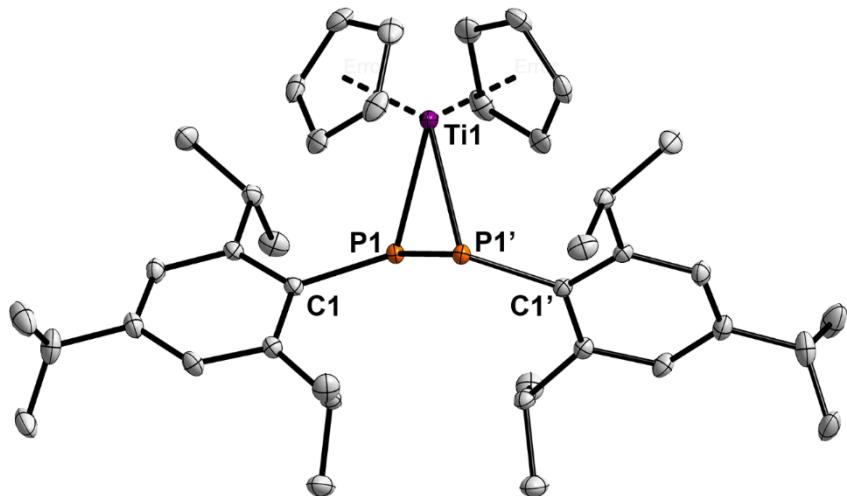
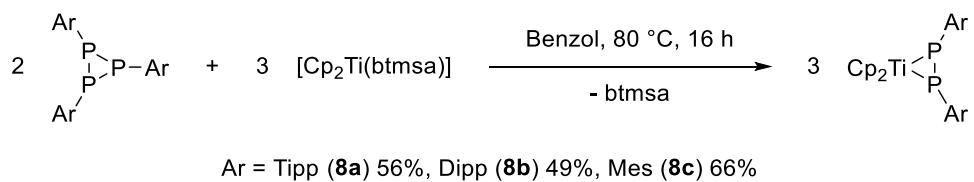
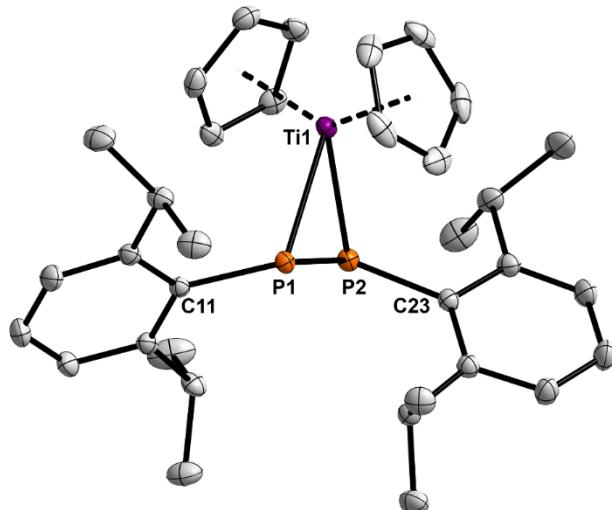


Abbildung 14: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **8a**. Die Ellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1–P1' 2,1826(7), P1–C1 1,8548(13), P1–Ti1 2,5329(5); C1–P1–P10 108,39(5), P1–Ti1–P10 51,042(17).



Schema 17: Synthese von Titanocen-diphosphphenkomplexen **8**.

Aus Benzol konnten für **8a** und **8b** Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden, für **8c** konnten dagegen keine Einkristalle erhalten werden. Die Identität von **8c** konnte allerdings durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie gesichert werden. **8a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/c mit vier Molekülen und vier Molekülen Benzol-d<sub>6</sub> innerhalb der Einheitszelle (Abbildung 14). In Abbildung 15 ist die Molekülstruktur von **8b** abgebildet, welches in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/c mit vier Molekülen pro Einheitszelle kristallisiert.

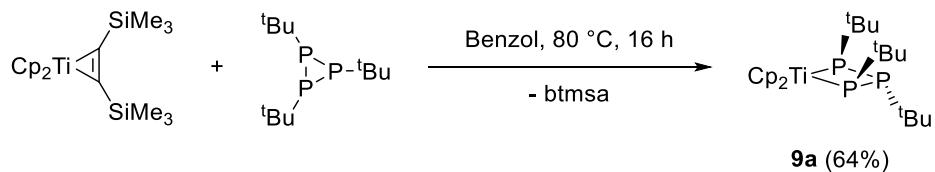


**Abbildung 15: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 8b. Die Ellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1–P2 2,1699(5), P1–Ti1 2,5425(5), P1–C11 1,8548(13), P2–C23 1,8495(13); C11–P1–P2 108,88(4), C23–P2–P1 112,53(4), P1–Ti1–P2 50,725(12).**

Die PP-Bindungslängen sind mit 2,1826(7) Å für **8a** und 2,1699(5) Å für **8b** signifikant größer, als es für PP-Doppelbindungen erwartet wird und reichen schon beinahe an die Länge von PP-Einfachbindungen heran ( $\sum r_{\text{cov}} \text{ (P=P)} = 2,04 \text{ Å}$ ,  $\text{ (P-P)} = 2,22 \text{ Å}$ )<sup>[104]</sup>. Der einzige literaturbekannte Titanocen-diphosphphenkomplex [*rac*-(EBTHI)Ti(P<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)] (EBTHI = Ethylen-1,2-bis(5-4,5,6,7, tetrahydro-1-indenyl)) weist ebenfalls eine ähnliche PP-Bindungslänge (2,174(3) Å) auf.<sup>[109]</sup> [*rac*-(EBTHI)Ti(P<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)] ist im Gegensatz zu **8a** und **8b** in herkömmlichen nichthalogenierten Lösungsmitteln nicht löslich, weshalb kein Vergleich der NMR-Daten vorgenommen werden kann. Es sind jedoch einige andere Beispiele von Komplexen mit  $\eta^2$ -Diphosphphenen als Liganden bekannt.<sup>[110]</sup> Aus der Gruppe Vier sind die anionische Spezies [Cp<sub>2</sub>ZrBr(P<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)] mit einer PP-Bindungslänge von 2,145(6) Å und [Cp<sub>2</sub>Zr(P<sub>2</sub>Mes<sub>2</sub>)] mit einem PP-Abstand von 2,188(3) Å bekannt.<sup>[111]</sup> Deren Molekülstrukturen weisen somit Ähnlichkeiten mit **8a** und **8b** auf. Sowohl die TiP-Bindungslängen von 2,5329(5) Å in **8a** und 2,5425(5) Å in **8b**, als auch die PTiP-Bindungswinkel von 51,042(17) ° (**8a**) und 50,725(12) ° (**8b**) sind nahezu identisch mit denen von [(EBTHI)Ti(P<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)] (Ti-P 2,525(2) Å, P-Ti-P 51,00(6) °)<sup>[109]</sup> und weisen eher auf ein Titan(IV)-Zentrum innerhalb eines Titana-cyclopropans anstelle eines Titana-cyclopropens hin.

Um die Reaktivität der arylsubstituierten Triphosphirane gegenüber [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)] mit der von ihren alkylsubstituierten Analoga zu vergleichen, wurde das literaturbekannte Tris(*tert*-butyl)-triphosphiran P<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>3</sub><sup>[103]</sup> unter analogen Bedingungen mit [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)] umgesetzt. Mit Hilfe von <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie konnte nach der Reaktion ein neues A<sub>2</sub>B-Spinsystem

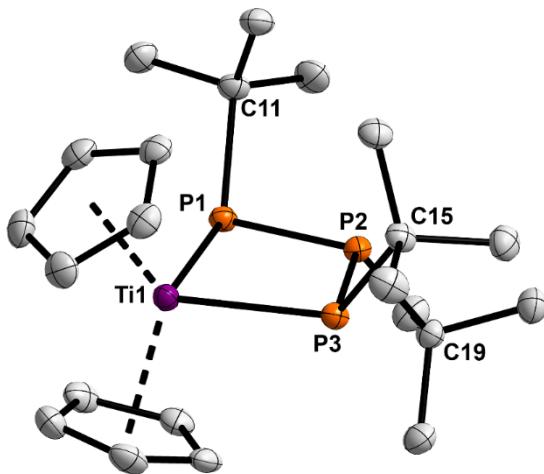
detektiert werden, wobei das Doublettsignal im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial  $P_3^{t\text{Bu}_3}$  wesentlich tieffeldverschobener bei  $\delta^{(31\text{P}\{^1\text{H}\})} = 251,0 \text{ ppm}$  auftritt (Abbildung A 88 im Spektrenanhang). Dies spricht für die Insertion der Titanoceneinheit in die PP-Bindung des Phosphordreirings, bei der die Substituenten in die gleiche Raumrichtung angeordnet sind, so dass das Cyclotitanatriphosphin  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_3^{t\text{Bu}_3})]$  (**9a**) entsteht (Schema 18). Komplex **9a** wurde bereits in der Literatur als Kondensationsprodukt von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  und  $\text{K}_2[\text{P}^{t\text{Bu}}]_2$  beschrieben.<sup>[112]</sup> Die NMR-Daten stimmen überein.



Schema 18: Synthese des Cyclotitanatriphosphins **9a**.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten Einkristalle aus Diethylether kristallisiert werden und die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 16 abgebildet. **4a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Molekülen innerhalb der Einheitszelle. Die Bindungsabstände zwischen den Phosphoratomen von  $2,1953 \text{ \AA}$  (P1-P2) beziehungsweise  $2,1840(8) \text{ \AA}$  (P2-P3) sind etwas kleiner, als sie für PP-Einfachbindungen erwartet werden ( $\sum r_{\text{cov}}(\text{P-P}) = 2,22 \text{ \AA}$ )<sup>[104]</sup>. Der PTiP-Bindungswinkel von  $90,34(2)^\circ$  ist größer, als für die Komplexe **8a** und **8b**, ist dafür aber vergleichbar mit dem PZrP-Bindungswinkel des verwandten Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{P}_3\text{Ph}_3)]$  von  $89,8(2)^\circ$ .<sup>[111b]</sup>

Die gleiche Reaktivität ist für die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  Tris(adamantyl)-triposphiran  $\text{P}_3\text{Ad}_3$ <sup>[113]</sup> zu beobachten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 89 im Spektrenanhang) der Reaktionsmischung zeigt die Bildung einer neuen Spezies mit zwei Resonanzen: ein Triplet bei  $\delta^{(31\text{P}\{^1\text{H}\})} = -156,0 \text{ ppm}$  und ein im Vergleich zu den Signalen des Ausgangsmaterials sehr tieffeldverschobenes Dublett bei  $\delta^{(31\text{P}\{^1\text{H}\})} = 251,0 \text{ ppm}$ . Diese Befunde stimmen mit den Beobachtungen bei der Synthese von **9a** überein und weisen somit auf die Bildung des Cyclotitanatriphosphins  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_3\text{Ad}_3)]$  (**9b**) hin. Dennoch konnte durch die schlechte Löslichkeit von  $\text{P}_3\text{Ad}_3$  kein vollständiger Umsatz erreicht werden, so dass nur etwa 40% des Eduktes zum Produkt reagieren konnten (*vide infra*). Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte keine reine Fraktion des Titanocenkomplexes **9b** isoliert werden.



**Abbildung 16:** POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 9a. Die Ellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1–P2 2,1953(8), P2–P3 2,1840(8), Ti1–P1 2,5354(6), Ti1–P2 3,0348(7), Ti1–P3 2,5480(7); P1–Ti1–P3 90,34(2).

Interessanterweise ist dagegen unter den gleichen Bedingungen keine Komplexbildung zu beobachten, wenn Pentaphenyl-cyclopentaphosphin  $P_5Ph_5$  mit  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  umgesetzt wird. Obwohl sich beim Erhitzen in Benzol- $d_6$  ein Farbumschlag zu tiefblau beobachten lässt, zeigt das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 90 im Spektrenanhang) neben zwei kleinen Verunreinigungen hauptsächlich eine Resonanz, die als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -3,7$  ppm erscheint. Dieses Signal kann eindeutig dem Edukt  $P_5Ph_5$  zugeordnet werden.<sup>[114]</sup>

### 3.3.4. Untersuchungen zum Mechanismus der Titanocen-induzierten Fragmentierung

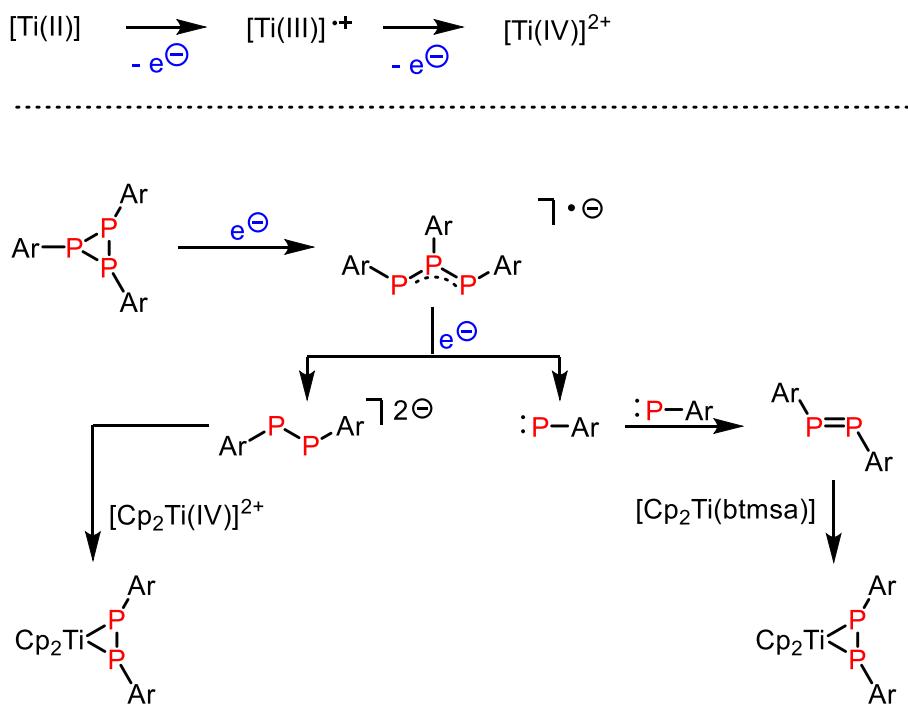
Um diese unerwartete Reaktivität der Triphosphirane gegenüber  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  besser zu verstehen, sollte der Reaktionsmechanismus genauer betrachtet werden. Erste Hinweise lagen dabei schon vor. Wie bereits erwähnt, sprechen Bindungswinkel und -längen dafür, dass in den erhaltenen Diphosphenkomplexen ein Titan(IV)-Zentrum und eine PP-Einfachbindung vorliegt, sodass während der Reaktion Redoxprozesse involviert sein könnten. Bei der Reaktion der Triphosphirane mit dem Titanocenkomplex kann ein Farbumschlag der Reaktionslösung beobachtet werden. Die zu Beginn gelbe Reaktionslösung färbt sich im Verlauf der Reaktion tiefbraun. Dabei ist jedoch intermediär eine grüne Färbung zu erkennen. Beide Beobachtungen zusammen weisen auf einen Elektronentransfer

ausgehend von Titan hin, bei dem die Zwischenstufe Titan(III) durchlaufen wird, was die grüne Farbe der Reaktionslösung erklären würde.

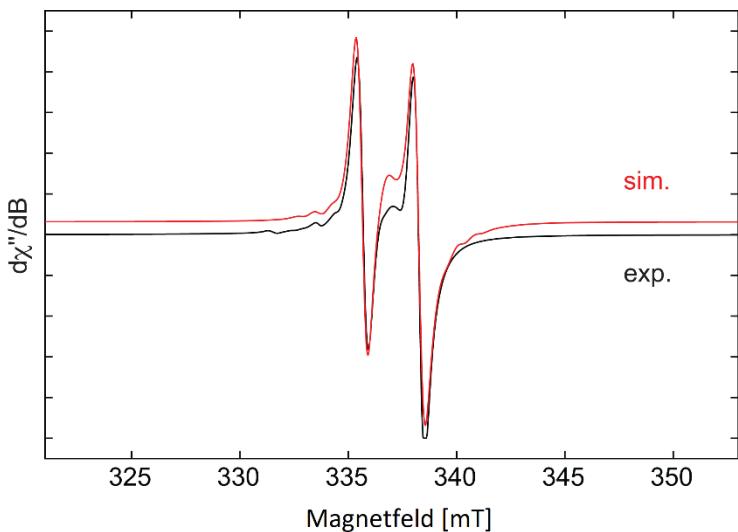
Basierend auf DFT-Berechnungen, welche von Dr. Haijun Jiao und Dr. Christian Hering-Junghans für diese Untersuchungen durchgeführt wurden, wird der in Schema 19 dargestellte Mechanismus postuliert. Die Berechnungen ergaben, dass zwei Enelektronentransferschritte exergonisch verlaufen und thermodynamisch bevorzugt werden, während ein Zweielektronentransfer endergonisch und somit thermodynamisch ungünstiger ist. Das spricht für die Annahme der intermediären Titan(III)-Spezies, welche für die grüne Farbe der Reaktionslösung verantwortlich ist. Mit Hilfe von Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR-Spektroskopie, EPR = electron paramagnetic resonance) konnte die Titan(III)-Spezies auch nachgewiesen werden. Das in Abbildung 17 gezeigte Spektrum stammt von einer Reaktionslösung von  $P_3Tipp_3$  und  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  nach 1 h erhitzen bei 80 °C. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Zu erkennen ist ein Signal für ein EPR-aktives Intermediat mit einem isotropen *g*-Faktor von 1,978. Dieses Dublett zeigt eine starke Kopplung zu einem  $^{31}P$ -Kern mit  $a(^{31}P) = 72$  MHz, sowie eine Hyperfeinkopplung zu Titan  $a(^{49/47}Ti) = 22$  MHz. Der vergleichsweise hohe *g*-Faktor und die geringe Hyperfeinkopplung zu Titan weist auf eine Spezies mit einer hohen Spindichte am Phosphor hin, bei der nur ein Phosphor an das Titan gebunden ist. Wären mehr Phosphoratome an Titan gebunden, würde ein wesentlich komplexeres Signal erwartet werden.<sup>[115]</sup> Zusätzlich ist ein weiteres Signal mit  $g_{iso} = 1,973$  und  $a(^1H) = 32$  MHz unter dem ersten zu erkennen, welches aus  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  stammt.<sup>[116]</sup> Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass seine hydridische Spezies wie  $[Cp_2Ti(III)-H]$  involviert ist, welche bereits als ein maskiertes Titanocen in Lösung diskutiert wurde.<sup>[117]</sup> In diesem Fall würde das freie Titanocen durch Wasserstoffeliminierung erhalten werden.

Mit jedem Elektronentransfer vom Titan zum Triphosphiran wird eine PP-Bindung gespalten, so dass im ersten Schritt ein offenkettiges Radikalanion gebildet und im zweiten Schritt ein Phosphiniden freigesetzt wird. Außerdem entsteht dabei ein Diphosphadianion. Dieses kann mit der Titan(IV)-Spezies rekombinieren, um den  $TiP_2$ -Dreiring zu bilden. In diesem Fall sollte auch ein separat synthetisiertes Dianion mit einem Titan(IV)-Precursor analog reagieren können. Um dies zu überprüfen sollte ausgehend vom Titanocen durch Reduktion mit Kaliumgraphit ein offenkettiges  $[P_3R_3]$ -Dianion synthetisiert werden, welches im nächsten Reaktionsschritt mit  $[Cp_2TiCl_2]$  umgesetzt werden sollte (siehe Schema 20), um Strukturen analog zu **9a** zu erhalten. Derartige offenkettige Dianionen konnten bereits von Baudler und Kollegen durch die Reduktion von Cyclooligophosphinen mit elementaren Alkalimetallen

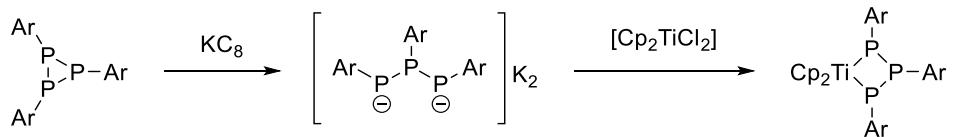
hergestellt werden.<sup>[118]</sup> Dabei ist jedoch zu erwähnen, dass bei diesen Reduktionen Dianionen unterschiedlicher Kettenlänge erhalten werden. Da auch die DFT-Rechnungen zum Fragmentierungsmechanismus ergeben, dass mit jedem Elektronentransfer eine PP-Bindung gespalten wird, ist es also durchaus denkbar, dass anstelle des erwarteten Titana-triphosphacyclobutans durch Abspaltung eines Phosphinidens Komplex **8a** gebildet wird. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde aufgrund der besseren Handhabbarkeit gegenüber der von Alkalimetallen Kaliumgraphit  $KC_8$  als Reduktionsmittel gewählt. Nach der Reduktion von **7a** mit  $KC_8$  und anschließender Umsetzung mit Titanocendichlorid  $[Cp_2TiCl_2]$  als Titan(IV)-Quelle zeigt das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 91 im Spektrenanhang) fünf Signale im Bereich zwischen  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -98$  ppm und  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -159$  ppm. Von diesen Signalen konnten zwei eindeutig dem eingesetzten Edukt **7a** zugeordnet werden. Es sind jedoch keine Resonanzen zu erkennen, die einem der erwarteten Titanazyklen entsprechen würden.



Schema 19: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Titanocen-induzierte Fragmentierung der Triphosphirane.



**Abbildung 17:** Experimentelles (schwarz) und simulierte (rot) X-Band-EPR-Spektrum des Intermediats bei der Umsetzung von **7a** mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  zu **8a** in Benzol bei Raumtemperatur. Die Simulation enthält eine Verunreinigung ( $g_{\text{iso}} = 1,973$ ,  $a(^1\text{H}) = 32$  MHz), welche vom  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  stammt. Parameter für die Simulation:  $g_{\text{iso}} = 1,978$ ,  $a(^{31}\text{P}) = 72$  MHz und  $a(^{47/49}\text{Ti}) = 22$  MHz.

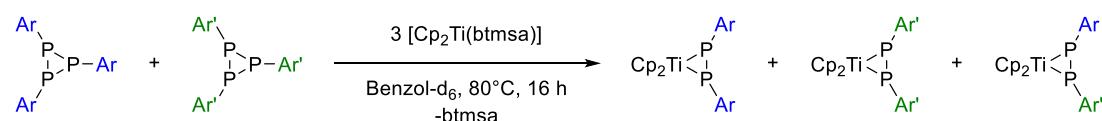


**Schema 20:** Geplante Reduktion der Triphosphirane mit anschließender Rekombination mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .

Aus diesem Grund sollte zunächst die Bildung des Dianions mit Hilfe von NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Dazu wurde **7a** in einem NMR-Versuch mit  $\text{KC}_8$  in  $\text{THF}-d_8$  reduziert. In Abbildung A 92 im Spektrenanhang ist das entsprechende  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum abgebildet. Es zeigt neben einigen kleinen Verunreinigungen zwei Resonanzen bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -76,7$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -153,4$  ppm, welche beide als Singulett auftreten. Das dazu gehörende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 93 im Spektrenanhang) zeigt vier verschiedene Septettsignale, welche zwei unterschiedliche Tipp-Substituenten anzeigen. Die relativen Intensitäten dieser Signale von 2:1:1:2 zeigen jedoch an, dass eine 1:1 Verteilung dieser Substituenten vorliegt. Dies würde daher eher dem Anion  $[\text{P}_2\text{Tipp}_2]^{2-}$  entsprechen, als  $[\text{P}_3\text{Tipp}_3]^{2-}$ . Fluck und Issleib haben Untersuchungen zum  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{K}_2[\text{P}_2\text{Et}_2]$  angestellt.<sup>[118a]</sup> Dabei konnten sie zeigen, dass für  $\text{K}_2[\text{P}_2\text{Et}_2]$  eine Resonanz bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 79,6$  ppm zu detektieren ist, welche der *meso*-Form des Anions entspricht. Eine zweite mögliche Resonanz bei ähnlicher chemischer Verschiebung, welche das Racemat aus *D*- und *L*-Form repräsentiert, erscheint in diesem Fall nicht. Dagegen wäre für ein  $[\text{P}_3\text{R}_3]^{2-}$ -Anion im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein  $\text{A}_2\text{B}$ -

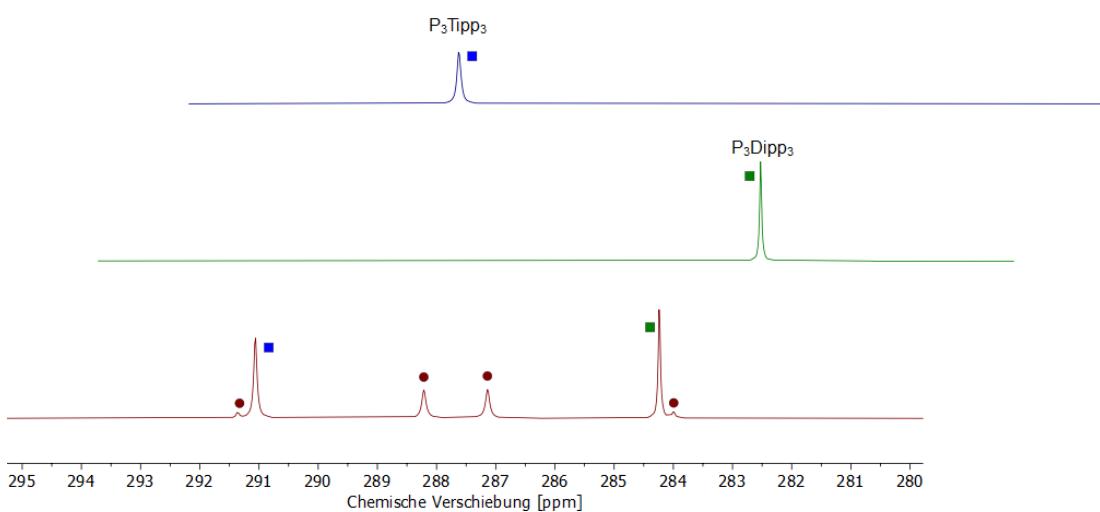
Spinsystem zu erwarten.<sup>[118a]</sup> Beide Möglichkeiten entsprechen allerdings nicht den Beobachtungen für die Reduktion von **7a** mit  $\text{KC}_8$ . Daraus muss geschlossen werden, dass keine der dianionischen Spezies gebildet wurde. Die Reduktion von **7b** mit  $\text{KC}_8$  mit anschließender Umsetzung mit  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  blieb ebenfalls erfolglos. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 94 im Spektrenanhang) zeigt in diesem Fall ausschließlich das entsprechende Ausgangsmaterial.

Beim zweiten Elektronentransfer wird allerdings nicht nur das Dianion gebildet, sondern auch ein freies Phosphinid. Zwei dieser Phosphinidene rekombinieren zum Diphosphen, welches im ursprünglichen Titanocenkomplex den btmsa-Liganden verdrängt. Um die Bildung des freien Phosphinidens nachzuweisen wurde in einem NMR-Experiment  $[\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}]$  mit einer Mischung aus gleichen Teilen **7a** und **7b** umgesetzt (siehe Schema 21). Durch den Einsatz unterschiedlich substituierter Triphosphiranen sollten nicht nur die symmetrischen Komplexe **8a** und **8b** erhalten werden, sondern auch der Mischkomplex **8ab**, da bei der Rekombination freier Phosphinidene statistisch auch Phosphinidene mit verschiedenen Substituenten rekombiniert werden.



Schema 21: Experiment zum Nachweis freier Phosphinidene während der Titanocen-induzierten Fragmentierung von Triphosphiranen.

Abbildung 18 zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach 16 h bei 80 °C (Originalspektrum siehe Abbildung A 95 im Spektrenanhang) im Vergleich zu den Spektren der reinen Komplexe **8a** und **8b**. In der Reaktionsmischung sind eindeutig die Singulettsignale für **8a** ( $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 291,4 \text{ ppm}$ ) und **8b** ( $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 284,2 \text{ ppm}$ ) zu identifizieren. Des Weiteren sind aber noch zwei Dubletts zu sehen, welche dem gemischten Komplex **8ab** zugeordnet werden und darauf hinweisen, dass es entweder zu einem Endgruppenaustausch einer PAr-Einheit kommt oder dass im Einklang mit dem postulierten Mechanismus Phosphinidene freigesetzt werden, welche zufällig rekombinieren.



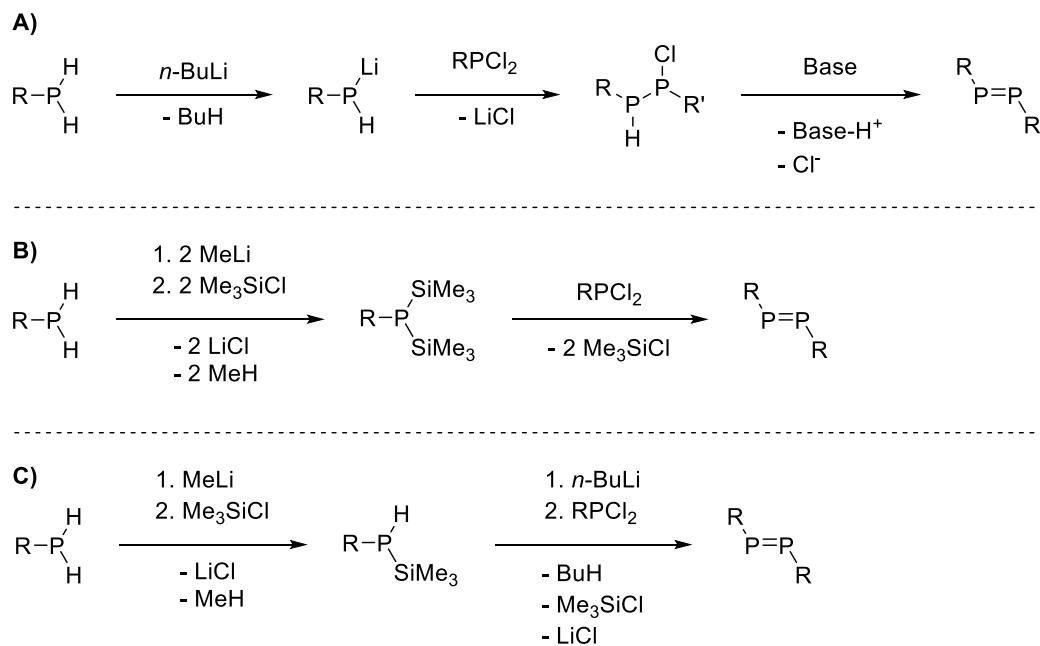
**Abbildung 18: Ausbildung eines Komplexes mit gemischemtem Diphosphenliganden bei der Titanocen-induzierten Fragmentierungsreaktion von zwei äquimolar nebeneinander vorliegenden Triphosphiranen.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8a (blau), 8b (grün) und der Reaktionsmischung von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  mit 7a und 7b nach 16 h bei 80 °C (rot).**

Um zu zeigen, dass ein Diphosphen, welches durch Rekombination zweier Phosphinidene entsteht, den btmsa-Liganden im ursprünglichen Titanocenkomplex verdrängen kann, musste zunächst das freie Diphosphen hergestellt werden. Diphosphene gelten als äußerst reaktive Spezies und müssen über den sterischen Anspruch der Substituenten stabilisiert werden.<sup>[72a]</sup> Die Schwierigkeit besteht also darin, eine Synthesemöglichkeit zu finden, bei der das entsprechende Diphosphen als das kinetisch bevorzugte Produkt gegenüber einer thermodynamisch stabileren Verbindung gebildet wird, da die sterische Hinderung durch die verwendeten Tipp- oder Dipp-Substituenten allein nicht ausreicht. Diphosphene, die durch sterisch anspruchsvolle Substituenten kinetisch stabilisiert werden, können sehr einfach durch Reduktion der entsprechenden Dichlorphosphine mit Magnesium synthetisiert werden.<sup>[97c, 119]</sup> Allerdings konnte bereits gezeigt werden, dass bei der Reduktion von Tipp $\text{PCl}_2$  und Dipp $\text{PCl}_2$  mit Magnesium hauptsächlich das entsprechende Triphosphiran **7** erhalten wird (siehe Kapitel 3.3.1: Synthese von Triphosphiranen unter Phospha-Wittig-Bedingungen). Um die PP-Doppelbindung zu stabilisieren, muss der sterische Anspruch der Substituenten offensichtlich erhöht werden. Die Umsetzung von (2,6-Dimesitylphenyl)-dichlorphosphin mit Magnesium in THF führt zwar zur Bildung des Diphosphens, allerdings nur als eines aus einer Anzahl von Produkten. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 98 im Spektrenanhang) zeigt insgesamt neun Signale, von welchen das bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 492,4$  ppm Bis(2,6-dimesitylphenyl)-diphosphen zugeordnet werden kann.<sup>[120]</sup> Es war jedoch

nicht möglich, das Diphosphen aus dieser Reaktionsmischung zu isolieren. DFT-Rechnungen von Dr. Haijun Jiao und Dr. Christian Hering-Junghans zeigten jedoch auch, dass ein Diphosphen mit so großen sterischen Anforderungen nicht in der Lage wäre, an das Titanocen zu koordinieren. Eine ähnliche Beobachtung konnten Schulz und Rosenthal für das Diphosphen Mes\*PPMes\* machen, welches sie durch Reduktion von Mes\*PCl<sub>2</sub> mit [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)] herstellten.<sup>[121]</sup> Deshalb wurde sich im Folgenden weiter auf die Tipp- und Dipp-Substituenten konzentriert.

Eine alternative Vorgehensweise für die Darstellung von Diphosphenen ist die Reaktion lithierter, primärer Organophosphine mit Dichlorphosphinen und anschließender Eliminierung von Chlorwasserstoff durch Umsetzung mit einer Base (Schema 22, Reaktion A).<sup>[122]</sup> Die Synthese von TippPH<sub>2</sub> erfolgte einfach ausgehend von gemischem TippPX<sub>2</sub> durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.<sup>[123]</sup> Nach Reaktion desselben mit *n*-BuLi und TippPCl<sub>2</sub> erkennt man im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A 101 im Spektrenanhang) dass neben einigen unidentifizierten Spezies auch noch Edukt vorliegt, welches nicht umgesetzt wurde ( $\delta(^{31}\text{P}^{1\text{H}}) = -159,0 \text{ ppm}$ ). Zusätzlich sind zwei Dubletts bei  $\delta(^{31}\text{P}^{1\text{H}}) = 100,4 \text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}^{1\text{H}}) = 73,0 \text{ ppm}$  zu erkennen, welche aufgrund ihrer Lage im Spektrum, ihrer Aufspaltung und ihren relativen Intensitäten von eins zu eins dem erwarteten Diphosphin TippP(H)-P(Cl)Tipp zugeordnet werden. Es muss jedoch festgestellt werden, dass nur ein vergleichsweise geringer Anteil des Edukts zum Diphosphen reagiert hat. Dagegen ist keine Resonanz im Spektrum zu sehen, welche dem zweiten Edukt TippPCl<sub>2</sub> entspricht, was darauf hinweist, dass dieses vollständig abreagiert ist.

Die weitere Umsetzung mit DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) zur formalen Eliminierung von Chlorwasserstoff aus dem Diphosphin wurde dennoch durchgeführt. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A 102 im Spektrenanhang) zeigt neben den bereits erwarteten unidentifizierten Signalen, welche bereits vor der Zugabe von DABCO detektiert wurden, auch weiterhin nicht reagiertes TippPH<sub>2</sub>. Die Resonanzen, welche dem Diphosphin zugeordnet wurden, sind dagegen nicht mehr detektierbar. Dafür sind nun Signale zu erkennen, welche eindeutig P<sub>4</sub>Tipp<sub>4</sub> und P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> zugeordnet werden können. Es ist vorstellbar, dass bei der Reaktion des Diphosphins mit DABCO das Diphosphen entstanden ist, dieses aber durch fehlende sterische Abschirmung der Tipp-Substituenten nicht genug stabilisiert wird und deshalb zu P<sub>4</sub>Tipp<sub>4</sub> und **7a** weiter reagiert.



**Schema 22: Getestete Syntheserouten für die Darstellung von Diphosphenen. A) Lithiierung primärer Organophosphine mit anschließender Umsetzung mit Dichlorphosphinen und baseninduzierter Eliminierung von Chlorwasserstoff, B) Umsetzung primärer Phosphine zu Bis(trimethylsilyl)-phosphinen und anschließende Kondensationsreaktion mit Dichlorphosphinen, C) Umsetzung primärer Phosphine zu Trimethylsilylphosphinen mit anschließender Kondensationsreaktion mit Dichlorphosphinen und Eliminierung von Lithiumchlorid.**

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Diphosphenen ist die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-phosphinen mit Dichlorphosphinen, wobei zweimal Trimethylsilylchlorid eliminiert wird (Schema 22, Reaktion B).<sup>[72a, 124]</sup> TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> konnte durch Lithiierung von TippPH<sub>2</sub> und anschließende Reaktion mit Trimethylsilylchlorid in 76% Ausbeute synthetisiert werden. Dieses wurde dann mit TippPCl<sub>2</sub> umgesetzt. Abbildung A 105 im Spektrenanhang zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach 16 h. Es ist zu erkennen, dass das Ausgangsmaterial nicht komplett umgesetzt wurde ( $\delta(^{31}\text{P}{}^1\text{H}) = -170,1 \text{ ppm}$ ). Außerdem zeigt das Spektrum zwei Sets von jeweils zwei Dublettsignalen bei  $\delta(^{31}\text{P}{}^1\text{H}) = 100,2 \text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}{}^1\text{H}) = 73,0 \text{ ppm}$ , sowie  $\delta(^{31}\text{P}{}^1\text{H}) = -78,0 \text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}{}^1\text{H}) = -93,6 \text{ ppm}$ . Anhand der Ähnlichkeit dieser Signale zu denen von TippP(H)-P(Cl)Tipp wird geschlossen, dass sich bei der Reaktion zwei unterschiedliche Diphosphinspezies gebildet haben müssen, welche allerdings aufgrund fehlender Vergleichsdaten nicht genau identifiziert werden können. Um zu sehen, ob ein vollständiger Umsatz des Edukts erreicht werden kann, und somit auch um die Produkte identifizieren zu können, wurde die NMR-Probe für 16 h auf 50 °C erwärmt. Danach zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A 106 im Spektrenanhang), dass die Anteile der Diphosphine in der Reaktionsmischung im Vergleich zum Edukt zunehmen, es konnte allerdings kein vollständiger Umsatz erreicht werden. Zusätzlich kann im Spektrum

bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 517,5 \text{ ppm}$  nun aber das gewünschte Diphosphen  $\text{P}_2\text{Tipp}_2$  detektiert werden. Gleichzeitig mit dem Diphosphen tritt auch dessen Dimerisierungsprodukt  $\text{P}_4\text{Tipp}_4$  ( $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -36,0 \text{ ppm}$ ) auf. Da für diese Reaktion offensichtlich höhere Temperaturen benötigt werden und diese mit der geringen Stabilität sterisch wenig gehinderter Diphosphene nicht kompatibel sind, wurde diese Methode zur Synthese von  $\text{P}_2\text{Tipp}_2$  verworfen.

Die Bildung der Diphosphine lässt darauf schließen, dass die einfache Kondensation zwischen  $\text{TippP}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{TippPCl}_2$  unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid stattfinden kann. Im nächsten Versuch (Schema 22, Reaktion C) sollte dies genutzt werden. Dazu wurde  $\text{TippPH}_2$  mit jeweils einem Äquivalent Methylolithium und Trimethylsilylchlorid umgesetzt, um das monosilylierte  $\text{TippP}(\text{H})\text{SiMe}_3$  zu erhalten. Dabei ist nicht zu verhindern, dass ein Teil des Eduktes doppelt silyliert wird und entsprechend ein Teil des  $\text{TippPH}_2$  zurückbleibt. Diese drei Verbindungen lassen sich auch nicht auftrennen. Aus diesem Grund wurde das Rohprodukt weiter genutzt, welches 87,5%  $\text{TippP}(\text{H})\text{SiMe}_3$ , 7,5%  $\text{TippPH}_2$  und 5%  $\text{TippP}(\text{SiMe}_3)_2$  enthält (*vide infra*, Abbildung A 107 im Spektrenanhang). Dieses Rohprodukt wurde anschließend lithiiert und mit  $\text{TippPCl}_2$  umgesetzt. Aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 108 im Spektrenanhang) kann entnommen werden, dass auf diese Weise ebenfalls kein Diphosphen erhalten werden kann. Bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -36,7 \text{ ppm}$  lässt sich lediglich das Dimerisierungsprodukt des Diphosphins,  $\text{P}_4\text{Tipp}_4$ , als einziges Produkt der Umsetzung detektieren.

Da die gezielte Synthese eines Bis(tipp)-diphosphins nicht erfolgreich war, wurde eine andere Strategie verfolgt. Es konnte gezeigt werden, dass das Nebenprodukt der Synthese der Triphosphiranen **7**, welches als farbloser Niederschlag während der Reaktion anfällt, durch Reduktion mit Zink das eingesetzte Trimethylphosphin zurückbilden kann (siehe Kapitel 3.3.1: Synthese von Triphosphiranen unter Phospha-Wittig-Bedingungen). Daraus entstand die Idee einer Triphosphiransynthese mit katalytischen Mengen Trimethylphosphin. Ein erster Versuch einer solchen katalytischen Reaktion zeigte allerdings die Bildung des Diphosphins  $\text{TippP}(\text{Cl})\text{-P}(\text{Cl})\text{Tipp}$  anstelle des Triphosphirans. Das entsprechende  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 109 im Spektrenanhang) zeigt jedoch, dass zusätzlich eine nicht zu vernachlässigende Menge des Diphosphins als eines der Nebenprodukte gebildet wird ( $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 517,6 \text{ ppm}$ ). Gleichzeitig konnten in unserer Arbeitsgruppe Spuren des Diphosphins nach der Umsetzung von  $\text{TippPBr}_2$  mit Triethylphosphin und Zinkpulver kristallisiert werden. Diese beiden Experimente wurden kombiniert, um eine möglichst große

Menge  $P_2Tipp_2$  innerhalb eines Produktgemisches zu erhalten. Dazu erfolgte die Reduktion von  $TippPBr_2$  mit katalytischen Mengen Triethylphosphin in der Gegenwart von Zink.

Tabelle 5 fasst die Untersuchungen zu den nötigen Bedingungen, um eine möglichst große Menge des Diphosphens zu erhalten, zusammen. Es wurde ursprünglich davon ausgegangen, dass tiefe Temperaturen und kurze Reaktionszeiten sich positiv auf die Menge des erhaltenen Diphosphens auswirken. Unter Verwendung von 20 mol% des Triethylphosphins wird bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Reaktionszeit von 30 min keine vollständige Umsetzung des Edukts erreicht. Das Hauptprodukt der Reaktion ist das Diphosphin  $TippP(\text{Br})-\text{P}(\text{Br})Tipp$ , welches im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Singulettsignale, eines bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 65,4\text{ ppm}$  und ein kleineres direkt daneben bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 64,5\text{ ppm}$ , repräsentiert wird. Mit einem Anteil von nur 7% des Stoffgemischs ist die erhaltene Menge des Diphosphens ( $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 517,6\text{ ppm}$ ) vergleichsweise gering. Ein vollständiger Umsatz des eingesetzten  $TippPBr_2$  wird erst nach 30 min bei Raumtemperatur detektiert. Es sind zwei Produkte zu erkennen: Zu 91% wurde das Diphosphin gebildet und zu 9% konnte dabei das Diphosphen erhalten werden. Nach der doppelten Reaktionszeit änderte sich an diesem Ergebnis nichts. Der höchste Anteil an Diphosphen konnte bei Raumtemperatur nach 16 h Reaktionszeit erhalten werden, was der ursprünglichen Annahme der Begünstigung durch tiefe Temperaturen und kurze Reaktionszeiten deutlich widerspricht. Im Produktgemisch lag das Diphosphen mit 30% vor. Interessanterweise wird in dem Fall im Spektrum kein Diphosphin gesehen. Es tauchen jedoch Signale für **7a** und  $P_4Tipp_4$  als weitere Produkte auf, wobei **7a** das Hauptprodukt darstellt. Wird die Menge des eingesetzten Triethylphosphins reduziert, erhöht sich nicht nur die Zeit, bis ein vollständiger Umsatz des Edukts erreicht wird, es wird auch selektiv das Diphosphin gebildet. Es konnten in diesen Fällen keine weiteren Produkte identifiziert werden.

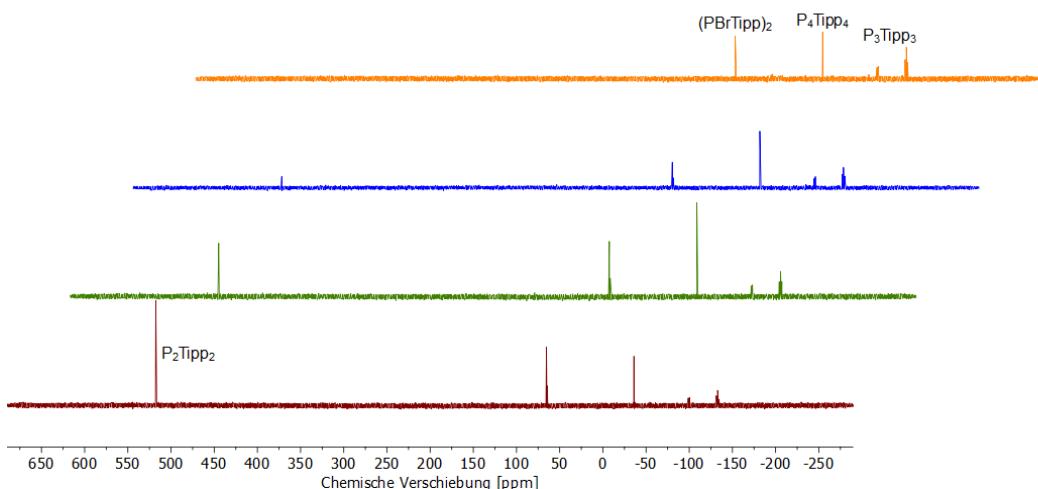
Aus einer Produktmischung mit einem sehr hohen Anteil an Diphosphen konnten durch Kristallisation mit Diphosphen angereicherte Fraktionen erhalten werden. Es war jedoch nicht möglich  $P_2Tipp_2$  als Reinstoff zu erhalten. Das liegt auch an der Instabilität des Diphosphens. Abbildung 19 zeigt die Veränderung einer Probe, in der Bis(tipp)-diphosphen angereichert wurde, über die Zeit bei Raumtemperatur. Die Originalspektren sind im Spektrenanhang abgebildet (Abbildung A 121 bis Abbildung A 124). Es ist zu erkennen, dass zu Beginn noch das Diphosphen als Hauptbestandteil der Mischung vorliegt. Daneben sind noch das Diphosphin  $TippP(\text{Br})-\text{P}(\text{Br})Tipp$ ,  $P_4Tipp_4$  und  $P_3Tipp_3$  enthalten. Anhand der relativen Intensität der Signale ist zu erkennen, dass über die Zeit immer weniger Diphosphen zu detektieren ist. Nach sechs Tagen ist die entsprechende Resonanz komplett

verschwunden. Interessanterweise bleibt der Anteil des Diphosphins in den Produktmischungen relativ konstant, was darauf hinweist, dass es nicht aus dem Diphosphen gebildet wird. Die Signale der Cyclooligophosphine hingegen gewinnen mit zunehmender Zeit eindeutig an Intensität. Es ist somit anzunehmen, dass sie die bevorzugten Produkte des Diphosphenabbaus sind.

**Tabelle 5: Optimierung der katalytischen Reduktion von TippPBr<sub>2</sub>.**

Eintrag	n(Kat.) [mol.%]	θ	T	A		B		C		D		E	
				[%] <sup>[a]</sup>									
1	20	-78 °C	30 min	8	85	7	0	0	0	0	0	0	0
2	20	RT	30 min	0	91	9	0	0	0	0	0	0	0
3	20	RT	60 min	0	91	9	0	0	0	0	0	0	0
4	20	RT	16 h	0	0	30	19	51	0	0	0	0	0
5	10	RT	60 min	37	63	0	0	0	0	0	0	0	0
6	10	RT	16 h	3	97	0	0	0	0	0	0	0	0
7	5	RT	60 min	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	5	RT	16 h	27	73	0	0	0	0	0	0	0	0

[a] Anteile der Komponenten mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie bestimmt und repräsentieren die absolute Menge der zu dem Signal zugehörigen Phosphoratome (nicht normiert). Die Spektren sind im Spektrenanhang abgebildet (Abbildung A 110 bis Abbildung A 120).



**Abbildung 19: Abbau von  $P_2\text{Tipp}_2$  in Lösung bei Raumtemperatur.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $P_2\text{Tipp}_2$  direkt nach Isolierung (rot), nach einem Tag (grün), nach zwei Tagen (blau) und nach sechs Tagen (orange).

Dennoch sollte in einem Experiment gezeigt werden, dass  $P_2\text{Tipp}_2$  in der Lage ist, btmsa als Liganden im Titanocenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}]$  zu verdrängen. Dazu wurde eine Probe, in der  $P_2\text{Tipp}_2$  zu 63% angereichert wurde mit dem Titanocen bei Raumtemperatur umgesetzt. Zusätzlich zum Diphosphen liegen in der Probe  $P_4\text{Tipp}_4$  und **7a** vor. Die Umsetzung bei Raumtemperatur soll die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}]$  mit dem Triphosphiran unterdrücken, welche bei erhöhten Temperaturen vollständig abläuft. In Abbildung 20 ist das Ergebnis des Experiments dargestellt (Originalspektren: Abbildung A 125 und Abbildung A 1262 im Spektrenanhang). In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung ist zu erkennen, dass die Resonanz des Diphosphens bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 517,5$  ppm nach der Reaktion nicht mehr detektiert wird. Stattdessen ist nun die Resonanz für den Titanocenkomplex **8a** bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 290,9$  ppm zu erkennen. Nach wie vor sind auch die Cyclooligophosphine enthalten. Die relativen Intensitäten der Signale sind in etwa konstant geblieben, was auf eine direkte Reaktion vom freien  $P_2\text{Tipp}_2$  zum Titanocenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(P_2\text{Tipp}_2)]$  schließen lässt und somit für die direkte Verdrängung des btmsa-Liganden spricht, wie es im Fragmentierungsmechanismus postuliert wurde.

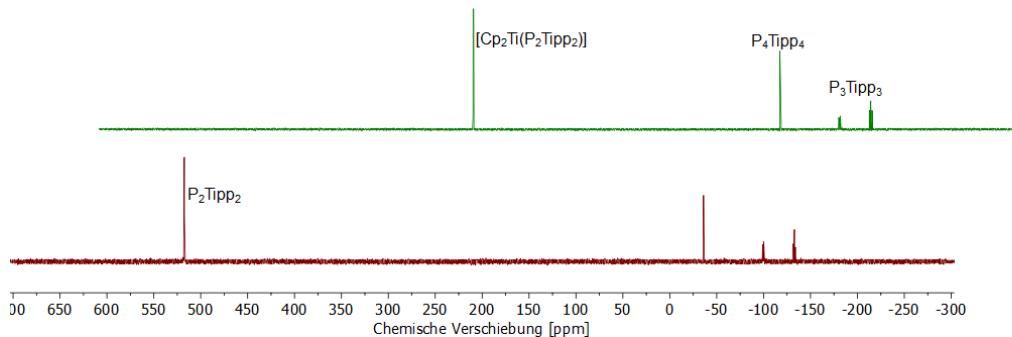


Abbildung 20: Verdrängung des btmsa-Liganden aus  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  durch  $\text{P}_2\text{Tipp}_2$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{P}_2\text{Tipp}_2$  bevor (rot) und nach (grün) der Reaktion mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .

### 3.3.5. Reaktionen der Diphosphenkomplexe

Nachdem festgestellt werden konnte, dass durch die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  mit den Triphosphiranen **7** keine Phosphinidenkomplexe erhalten werden konnten, stellte sich die Frage, ob die erhaltenen Diphosphenkomplexe **8** dennoch Phosphinideneinheiten auf Carbonylverbindungen übertragen können. Die Oxophilie des Titans sollte dabei von Vorteil sein.<sup>[125]</sup> In einem NMR-Versuch wurde entsprechend **8a** mit Benzophenon in einem molaren Verhältnis von eins zu eins in Benzol- $\text{d}_6$  bei 50 °C umgesetzt. Nach 6 h zeigt das erhaltene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 28 im Spektrenanhang) jedoch, dass sich lediglich ein sehr kleiner Anteil  $\text{P}_4\text{Tipp}_4$  gebildet hat und ansonsten kein Umsatz beobachtet werden kann. Da keine Reaktion des Diphosphenkomplexes erkannt werden kann, wurden keine weiteren Untersuchungen zur Übertragung eines Phosphinidens ausgehend von **8** unternommen.

In der Literatur lassen sich einige Beispiele finden, bei denen Titana- oder Zirconazyklen für die Synthese von Hauptgruppenelement-Heterozyklen verwendet werden.<sup>[126]</sup> Um zu überprüfen, ob die erhaltenen Komplexe **8** für ähnliche Reaktionen geeignet sind, wurde **8a** mit  $\text{TippPCl}_2$  umgesetzt. Dabei ist ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von gelb nach rot zu beobachten. Dies weist auf die Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  hin, welches als zweites Produkt bei dieser Umsetzung erwartet wurde. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 128 im Spektrenanhang) beweist, dass als Hauptprodukt dieser Reaktion das Triphosphiran **7a** gebildet wird. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Diphosphenkomplexe **8** ein nützliches Werkzeug zur Synthese neuartiger, heterozyklischer Verbindungen darstellen können. Gleichzeitig muss es auch möglich sein, auf diese Weise zu Triphosphiranen mit unterschiedlichen Substituenten zu gelangen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der

Reaktionsmischung (Abbildung A 129 im Spektrenanhang) einer analogen Reaktion zwischen  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  und  $\text{MesPCl}_2$  zeigt zwei komplizierte Signalcluster. Eines dieser Cluster, im Bereich um  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -35$  ppm, entstammt verschiedenen, gemischten Cyclotetraphosphinen. Im Bereich zwischen  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -95$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -145$  ppm tauchen die entsprechenden Triphosphiranresonanzen auf, welche im Folgenden näher aufgeschlüsselt werden sollen.

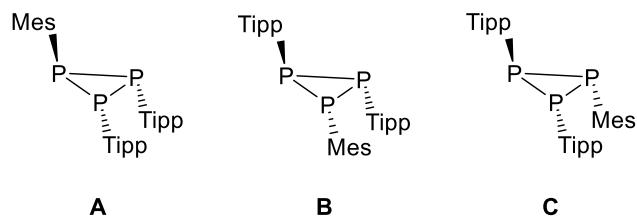


Abbildung 21: Mögliche Isomere des gemischten Triphosphirans (MesP)(P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub>).

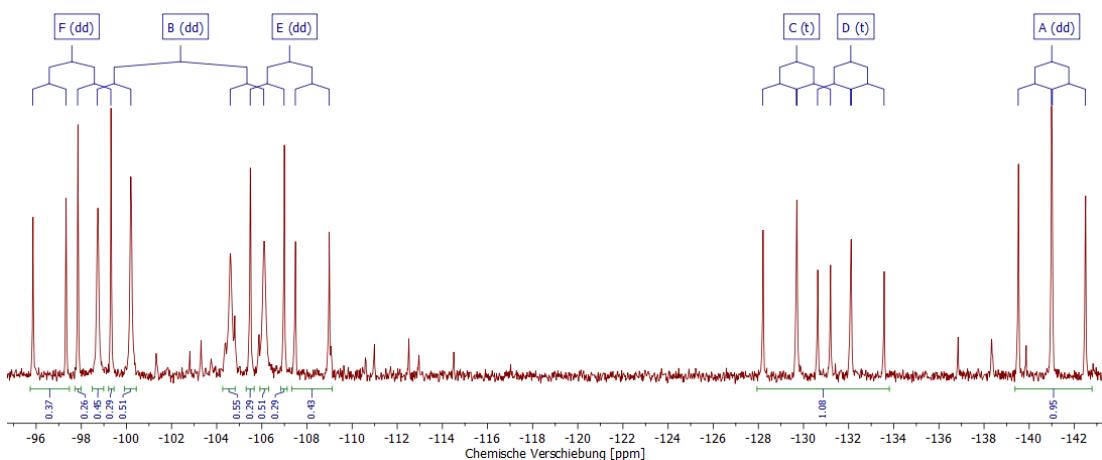


Abbildung 22: Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  mit  $\text{MesPCl}_2$  und Gruppierung der Resonanzen zu Signalen.

Das gemischte Triphosphiran (MesP)(P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub>) hat drei mögliche Isomere, die in Abbildung 21 dargestellt sind. Abbildung 22 zeigt den relevanten Teil des NMR-Spektrums und die Zuordnung der einzelnen Resonanzlinien zu komplexeren Signalen und Tabelle 6 fasst die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung zusammen. Die Signale A und B können in einem Verhältnis von etwa eins zu zwei integriert werden. Daraus wird geschlossen, dass diese zu einem Isomer gehören. Signal A wird als Doppeldublett mit zwei Kopplungskonstanten ähnlicher Größe detektiert und erinnert in Form und chemischer Verschiebung stark an das hochfeldverschobene Signal von **7c** ( $\delta(^{31}\text{P}[^1\text{H}]) = -144,4 \text{ ppm}$ ). Aus

diesem Grund wird es dem Isomer A zugeordnet. Dass das zugehörige Signal B als Dublett eines Dubletts mit  $J = 716,1$  Hz detektiert wird, ist dagegen überraschend. In Analogie zu den Triphosphiranen **7** wird für Isomer A ein  $A_2B$ -Spinsystem erwartet, bei dem lediglich ein Dublett zu sehen wäre. Worauf diese große Aufspaltung beruht, konnte nicht geklärt werden. Es wäre auch möglich, dass es sich um zwei getrennte Dubletts handelt, wovon jedes einem einzelnen Phosphoratom entspricht. Allerdings sind sich die Kopplungskonstanten aus Signal A so ähnlich, dass eine derartige Inäquivalenz der Phosphorkerne eher unwahrscheinlich scheint.

**Tabelle 6:** Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  mit  $\text{MesPCl}_2$ .

Signal	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	$J$ [Hz]	rel. Intensität	Isomer
A	-141,0	dd	$J_1 = 178,0$ Hz	1H	<b>A</b>
			$J_2 = 183,3$ Hz		
B	-102,4	dd	$J_1 = 180,3$ Hz	2H	<b>A</b>
			$J_2 = 716,1$ Hz		
C	-129,7	t	$J = 182,5$ Hz	0,5H	<b>B,C</b>
D	-132,1	t	$J = 178,8$ Hz	0,5H	<b>B,C</b>
E	-107,2	dd	$J_1 = 182,8$ Hz	1H	<b>B,C</b>
			$J_2 = 242,4$ Hz		
F	-97,6	dd	$J_1 = 178,1$ Hz	1H	<b>B,C</b>
			$J_2 = 241,8$ Hz		

Bei den Isomeren B und C handelt es sich um Enantiomere, bei denen die Zuordnung zu den Signalen nicht getrennt voneinander erfolgt. Als Triplet mit einer Kopplungskonstante von etwa  $J = 180$  Hz, welche im Vergleich zu Signal A leicht tieffeldverschoben auftreten, werden die Signale C und D den Tipp-substituierten Phosphorkernen zugeschrieben, welche den Substituenten in entgegengesetzter räumlicher Richtung tragen, als die anderen Phosphoratome. Durch die unterschiedlichen Substituenten an den anderen beiden P-Atomen könnte eine Aufspaltung zum Doppeldublett erwartet werden, jedoch sind die PP-

Kopplungskonstanten offensichtlich so ähnlich, dass Triplettsignale detektiert werden. Somit bleibt für die Signale E und F nur die Zuordnung zu den räumlich gleich ausgerichteten PMes- und PTipp-Einheiten der Isomere B und C. Die Aufspaltung dieser Signale zu Doppeldoubletts ist hier durch die Kopplung mit zwei chemisch inäquivalenten benachbarten Phosphorkernen zu erwarten.

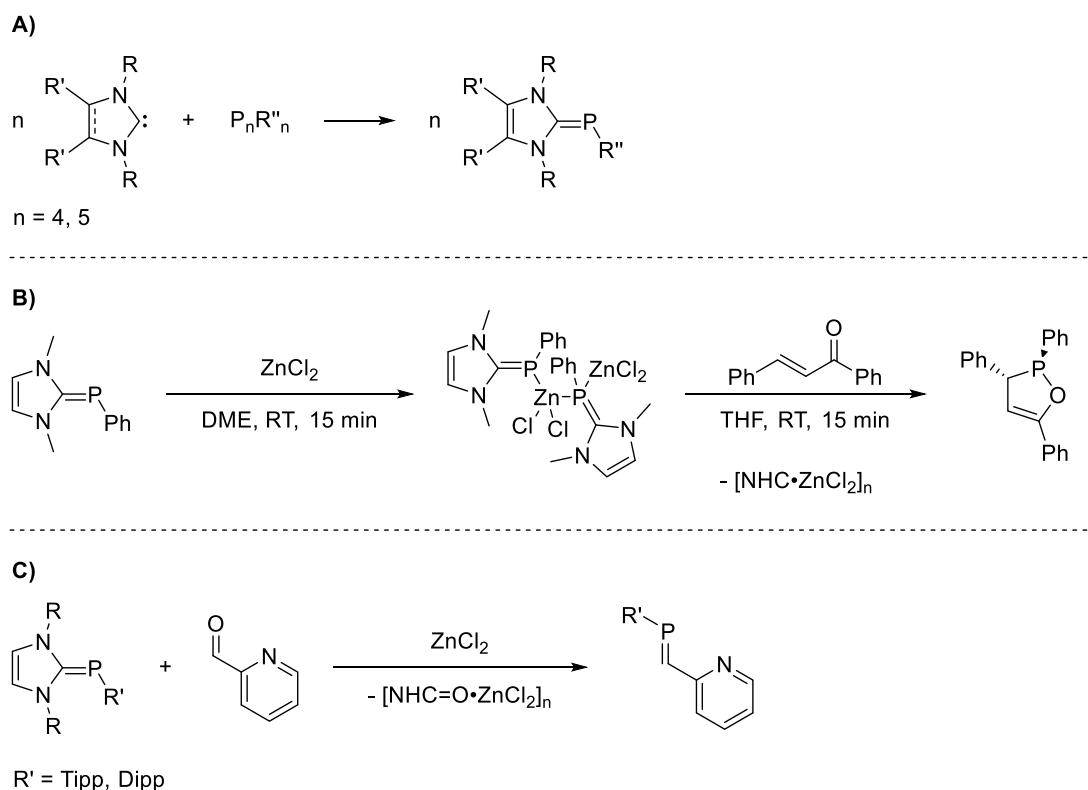
Es muss darauf hingewiesen werden, dass die hier getroffenen Zuordnungen anhand verschiedener Parameter aus dem NMR-Spektrum postuliert werden. Auf genauere Untersuchungen, sowie unterstützende quantenchemische Rechnungen wurde jedoch verzichtet. Die Intention des Experiments war es, zu zeigen, dass ausgehend von den Titanocen-diphosphenkomplexen Triphosphirane mit verschiedenen Substituenten synthetisiert werden können. Auch ohne eine eindeutige Zuordnung der Signale kann mit Hilfe des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung gezeigt werden, dass bei der Reaktion von **8a** mit MesPCl<sub>2</sub> neben einem kleinen Anteil von Cyclotetraphosphinen gemischte Triphosphirane der Form (MesP)(P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub>) als Hauptprodukte entstehen.

Im nächsten Schritt sollte geprüft werden, ob, stellvertretend für andere Heteroatome, unter den gleichen Bedingungen ein Boradiphosphiran (RB)(P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub>) erhalten werden kann. Ausgehend von TippBr wurde durch Lithiierung und anschließende Umsetzung mit Bortrichlorid TippBCl<sub>2</sub> synthetisiert. Dieses wurde in einem NMR-Versuch mit **8a** versetzt und für 16 h bei 80 °C erhitzt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 132 im Spektrenanhang) zeigt neben einem kleinen Teil der Ausgangsverbindung ein Hauptprodukt mit einer Resonanz bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -36,0$  ppm, welches eindeutig P<sub>4</sub>Tipp<sub>4</sub> zugeordnet werden. Eine analoge Reaktion, bei der statt des TippBCl<sub>2</sub> direkt Bortrichlorid eingesetzt wurde, blieb ebenfalls erfolglos.

### 3.3.6. NHC-Phosphinidenaddukte als potenzielle Phosphinidentransferreagenzien

Vor kurzer Zeit zeigte die Grützmacher-Gruppe, dass ein über eine Lewis-Säure vermittelter Phosphinidentransfer ausgehend von NHC-Phosphinidenaddukten möglich ist.<sup>[85]</sup> Unter Verwendung von Zink(II)-chlorid konnten sie dabei verschiedene Phosphor-Heterozyklen ausgehend von 1,2-Benzochinonen, Ketenen oder offenkettigen Enonen synthetisieren. Eine Vielzahl von solchen NHC-Phosphinidenaddukten können durch die direkte Umsetzung der freien Carbene mit Cyclooligophosphinen dargestellt werden.<sup>[127]</sup> Dabei wurden bisher allerdings noch keine Triphosphirane eingesetzt. Die den Carben-Kohlenstoff flankierenden

Stickstoffatome sind  $\pi$ -Elektronendonoren. Durch die Delokalisierung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs kommt es zu einer erheblichen Polarisierung der CP-Bindung, welche im Vergleich zu herkömmlichen Phosphaalkenen invers ist (siehe Abbildung 24).<sup>[128]</sup> Durch diese hohe Polarisierung der Bindung, weisen die Addukte Ähnlichkeiten zu Wittig-Reagenzien auf. Eine Umsetzung mit Carbonylverbindungen könnte daher unter Abspaltung der zyklischen Harnstoffe zur Bildung von Phosphaalkenen führen. Die für dieses Kapitel relevanten NHCs sind in Abbildung 23 dargestellt.



**Schema 23:** NHC-Phosphinidenaddukte als Phosphinidentransferreagenzien. **A)** Allgemeine Darstellungsmethode der Addukte ausgehend von Cyclooligophosphinen. **B)** Beispielreaktion der Übertragung eines Phosphinidens auf eine Carbonylverbindung nach Grützmacher *et al.*<sup>[85]</sup> **C)** Geplante Reaktion zur Darstellung von Phosphaalkenliganden ausgehend von NHC-Phosphinidenaddukten.

Die Umsetzung von **7a** mit *in situ* durch Deprotonierung vom entsprechenden Imidazoliumiodid generiertem  $\text{IMe}_2$  (Abbildung 23) in THF (Schema 24) führte zur Bildung des Adduktes  $\text{IMe}_2\text{PTipp}$  **10a**, welches in einer Ausbeute von 47% isoliert werden konnte. Nach einer analogen Reaktion von **7b** konnte das Addukt  $\text{IMe}_2\text{PDipp}$  **10b** mit 23% Ausbeute erhalten werden. Einkristalle, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren,

konnten jeweils aus gesättigten Lösungen in *n*-Pentan bei 5 °C erhalten werden. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 25 dargestellt.

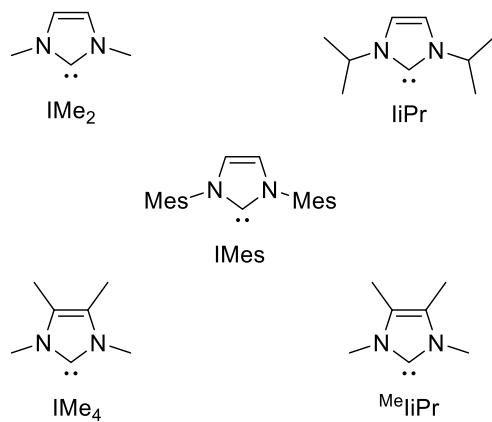


Abbildung 23: Strukturformeln der hier verwendeten NHCs.

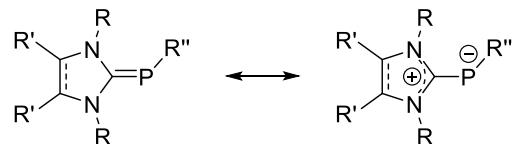
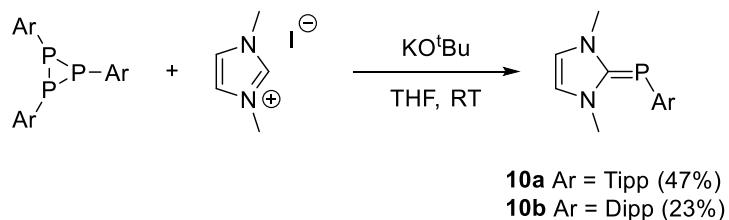


Abbildung 24: Mesomere Grenzformen zur Verdeutlichung der Polarisierung der zentralen CP-Bindung in NHC-Phosphinidenaddukten.



Schema 24: Synthese der IMe<sub>2</sub>-Phosphinidenaddukte 10.

**10a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*, während **10b** die orthorhombische Raumgruppe *Pbca* aufweist. Bei beiden sind jeweils acht Moleküle innerhalb der Einheitszelle zu finden. Der PC-Bindungsabstand zwischen dem zentralen Phosphoratom und dem Arylsubstituenten von 1,8546(12) Å (**10a**) beziehungsweise 1,850(2) (**10b**) liegt in dem für PC-Einfachbindungen erwarteten Bereich.<sup>[104]</sup> Mit 1,7637(12) Å (**10a**) beziehungsweise 1,768(3) Å (**10b**) liegen die Bindungslängen vom Phosphor zum Carbenkohlenstoff zwischen den erwarteten Werten für eine PC-Einfach- und eine PC-Doppelbindung ( $\sum r_{\text{cov}}(\text{P}=\text{C}) = 1,69$  Å,

$(P-C) = 1,86 \text{ \AA}$ .<sup>[104]</sup> Es ist bekannt, dass die PC-Bindungslängen zum Carben in Phosphinidenaddukten der NHCs im Vergleich zu klassischen Phosphaalkenen größer sind, wobei die höhere  $\pi$ -Acidität des jeweiligen Carbens zu kürzeren Bindungen führt.<sup>[127a]</sup> Im Fall von **10a** und **10b** weisen die relativ langen Bindungsabstände also auf eine geringe  $\pi$ -Rückbindung und somit auch auf eine stark polarisierte Bindung hin. Bei einer solchen Polarisierung der Carben-Phosphiniden-Bindung kann erwartet werden, dass sich die Substituenten ungehindert aus der Ebene des Carbens herausdrehen, wodurch der Valenzwinkel am Phosphor im Vergleich zum Mutterphosphinidenaddukt  $\text{NHC=PH}$  unverändert bleibt. Die Torsionswinkel zwischen der Carbenebene und der Ebene des Arylrings von  $82,90(10)^\circ$  (**10a**) und  $67,8(2)^\circ$  (**10b**) zeigen eindeutig eine solche Verdrehung der Substituenten an. Allerdings sind die Valenzwinkel von  $105,27(5)^\circ$  (**10a**) beziehungsweise  $103,77(12)^\circ$  (**10b**) am zentralen Phosphoratom im Vergleich zu dem von kristallisiertem  $\text{IMe}_2\text{PH}$  mit nur  $96,0^\circ$  wesentlich größer.<sup>[129]</sup> Dies kann dem sterischen Anspruch der Substituenten zugeschrieben werden, da auch zu sehen ist, dass der Valenzwinkel in der Reihe  $\text{IMe}_2\text{PH} < \text{IMe}_2\text{PPh}$ <sup>[85]</sup>  $< \text{IMe}_2\text{PMes}$ <sup>[130]</sup>  $< \mathbf{10a}/\mathbf{10b}$  mit steigendem sterischen Anspruch des jeweiligen Substituenten größer wird.

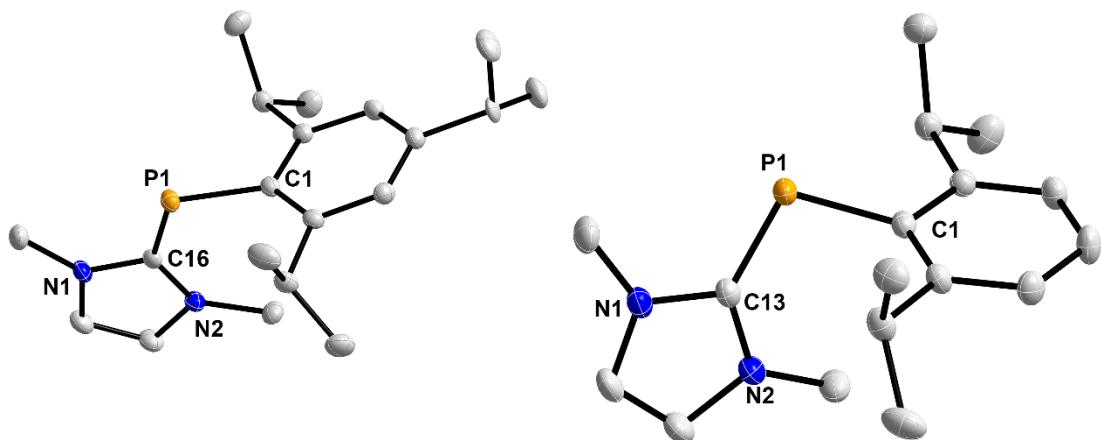


Abbildung 25: POV-Ray-Darstellung der Molekülstrukturen von **10a** (links) und **10b** (rechts). Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ): **10a** -  $\text{P1-C1}$  1,8546(12),  $\text{P1-C16}$  1,7637 (12),  $\text{N1-C16}$  1,3679(15),  $\text{N2-C16}$  1,3716(15);  $\text{C1-P1-C16}$  105,27(5),  $\text{C2-C1-P1-C16}$  82,90(10); **10b** -  $\text{P1-C1}$  1,850(2),  $\text{P1-C13}$  1,768(3),  $\text{N1-C13}$  1,360(3),  $\text{N2-C13}$  1,372(3);  $\text{C1-P1-C13}$  103,77(12),  $\text{C2-C1-P1-C13}$  67.8(2).

In Anlehnung zu bereits bekannten NHC-Phosphinidenaddukten<sup>[129, 131]</sup> des IMes (Abbildung 23) wurde versucht, analog zu den Addukten **10** IMesPTipp und IMesPDipp zu synthetisieren. In beiden Fällen konnte zwar die Bildung des entsprechenden Addukts im jeweiligen

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -77,1$  ppm für IMesPTipp beziehungsweise  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -76,9$  ppm für IMesPDipp nachgewiesen werden (Abbildung A 140 und Abbildung A 141 im Spektrenanhang), es konnten jedoch keine reinen Produkte isoliert und charakterisiert werden. Das gleiche gilt für die Addukte von  $^{\text{Me}}\text{LiPr}$  ( $^{\text{Me}}\text{LiPr} = 1,3\text{-Bis}(iso\text{-propyl})\text{-4,5-dimethylimidazol-2-yliden}$ ). Abbildung A 142, Abbildung A 143 und Abbildung A 144 im Spektrenanhang zeigen die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen der Umsetzungen von **7a**, **7b** und **7c** mit dem freien Carben  $^{\text{Me}}\text{LiPr}$  (Abbildung 23). Die Resonanzen der Addukte treten bei chemischen Verschiebungen von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -102,6$  ppm ( $^{\text{Me}}\text{LiPrPTipp}$ ),  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -101,9$  ppm ( $^{\text{Me}}\text{LiPrPDipp}$ ) und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -85,0$  ppm ( $^{\text{Me}}\text{LiPrPMes}$ ) auf. Es ist jedoch zu erwähnen, dass bei einem der Versuche zur Synthese von  $^{\text{Me}}\text{LiPrPTipp}$  ein unerwartetes Ergebnis erzielt wurde. Bei einer Reaktion von **7a** mit dem freien Carben  $^{\text{Me}}\text{LiPr}$  wurde nach 16 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 145 im Spektrenanhang) zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs gemessen. Darin zeigte sich eine einzelne Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 3,7$  ppm, welche nicht erklärt werden konnte. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Bei 5 °C konnten eine kleine Menge von hellgelben Kristallen kristallisiert werden, welche zwar nicht für die Charakterisierung der Verbindung ausreichten, allerdings für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 26 abgebildet. Bei der erhaltenen Substanz handelte es sich um das oxidierte NHC-Addukt  $^{\text{Me}}\text{LiPrPO}_2\text{Tipp}$ , welches vermutlich durch Spuren von in die Apparatur eingedrungen Sauerstoffs gebildet wurde. Diese Beobachtung eröffnet die Möglichkeit zur gezielten Synthese von NHC-stabilisierten Phosphindioxiden. Dies wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

Phosphindioxide sind in der Literatur bisher nur als Intermediate bekannt, welche in Abwesenheit eines Abfangreagenzes oligomerisieren.<sup>[132]</sup> Das NHC-stabilisierte Phosphindioxid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Einheitszelle. Der PC-Bindungsabstand zwischen dem zentralen Phosphor und dem Arylsubstituenten beträgt 1,851(1) Å und liegt somit, im Vergleich zu NHC-Phosphinideaddukten unverändert, im erwarteten Bereich für PC-Einfachbindungen. Mit 1,484(2) Å sind die PO-Bindungslängen im Vergleich zu den erwarteten Werten für PO-Doppelbindungen extrem verkürzt ( $\sum r_{\text{cov}}(\text{P=O}) = 1,59$  Å).<sup>[104]</sup> Die einzige bekannte Kristallstruktur eines Phosphindioxids stammt von  $\text{Mes}^*\text{PO}_2$ , welches durch eine  $\eta^2$ -Koordination an  $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ru}(\eta^6\text{-Ar})]$  (Ar = *p*-Cymol) über eine PO-Doppelbindung stabilisiert wurde.<sup>[133]</sup> Für  $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ru}(\text{O}_2\text{PMes}^*)(\eta^6\text{-Ar})]$  wurde dabei eine PO-Bindungslänge für die nicht

koordinierte PO-Bindung von 1,491(5) Å detektiert, welche sehr ähnlich zu der hier gemessenen PO-Bindungslänge von  ${}^{\text{Me}}\text{LiPrPO}_2\text{Tipp}$  ist. Dagegen ist der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem Carbenkohlenstoff im Vergleich zu den Phosphinideaddukten sehr viel länger und liegt mit 1,892 Å noch oberhalb des Wertes, den man für eine PC-Einfachbindung erwarten würde.<sup>[104]</sup> Dies weist eher auf eine dative Bindung des Carbens, als eine tatsächlich kovalente Bindung zum Phosphor hin. Durch die Oxidation des Phosphors ist die  $\pi$ -Rückbindung zum Carben unterdrückt, wodurch sich der Arylsubstituent frei zur Carbenebene verdrehen kann, um die sterische Hinderung durch die *iso*-Propylgruppen auszugleichen. Der Torsionswinkel zwischen dem Carben und dem Arylsubstituenten beträgt dabei 54,2 °.

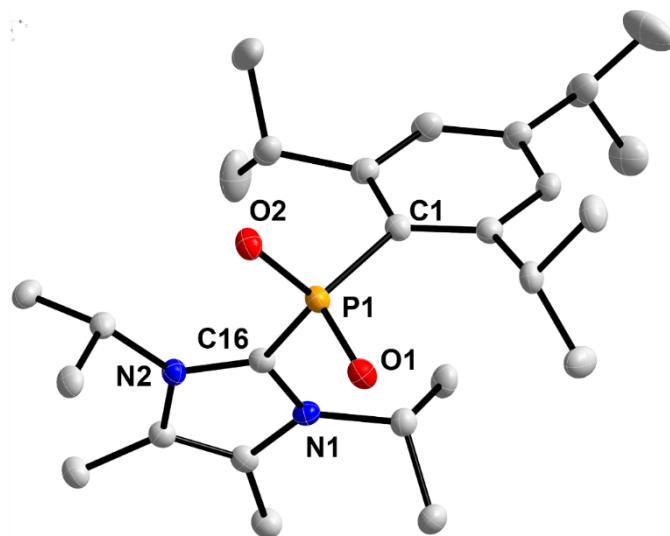


Abbildung 26: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von  ${}^{\text{Me}}\text{LiPrPO}_2\text{Tipp}$ . Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1-C1 1,851(1), P1-C12 1,892(2), P1-O1 1,484(2), P1-O2 1,484(3), N1-C12 1,362(4), N2-C12 1,351(5); C12-P1-C1 101,73(11), C12-P1-C1-C2 54,2(3).

Die Umsetzung des NHCs  $\text{IMe}_4$  (Abbildung 23) mit den Triphosphiranen **7a** und **7b** führte dagegen zur Bildung der entsprechenden NHC-Phosphinidenaddukte **11a** und **11b**, welche durch Kristallisation aus *n*-Hexan in Ausbeuten von 67% beziehungsweise 45% isoliert werden konnten. Im Falle der Reaktion von  $\text{IMe}_4$  mit **7c** konnten allerdings nur Spuren des Addukts **11c** isoliert werden, welche zur Charakterisierung der Verbindung genutzt werden konnten. Von allen drei  $\text{IMe}_4$ -Addukten konnten durch die Kristallisation aus *n*-Hexan Kristalle erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 27 dargestellt.

**11a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit acht Molekülen pro Einheitszelle. Dagegen kristallisiert **11b** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen innerhalb der Einheitszelle. Für **11c** wird die monokline Raumgruppe  $Cc$  mit vier Molekülen je Einheitszelle detektiert.

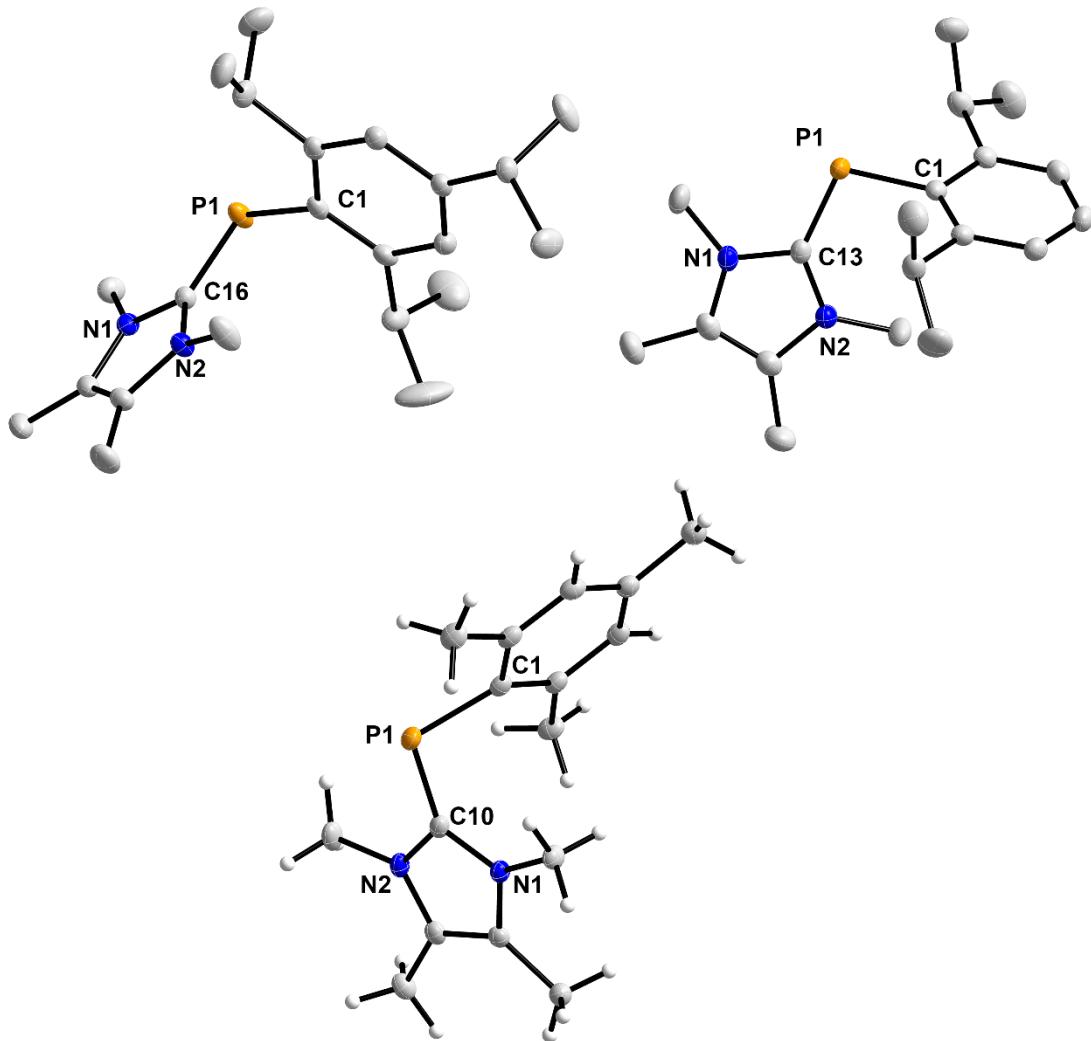
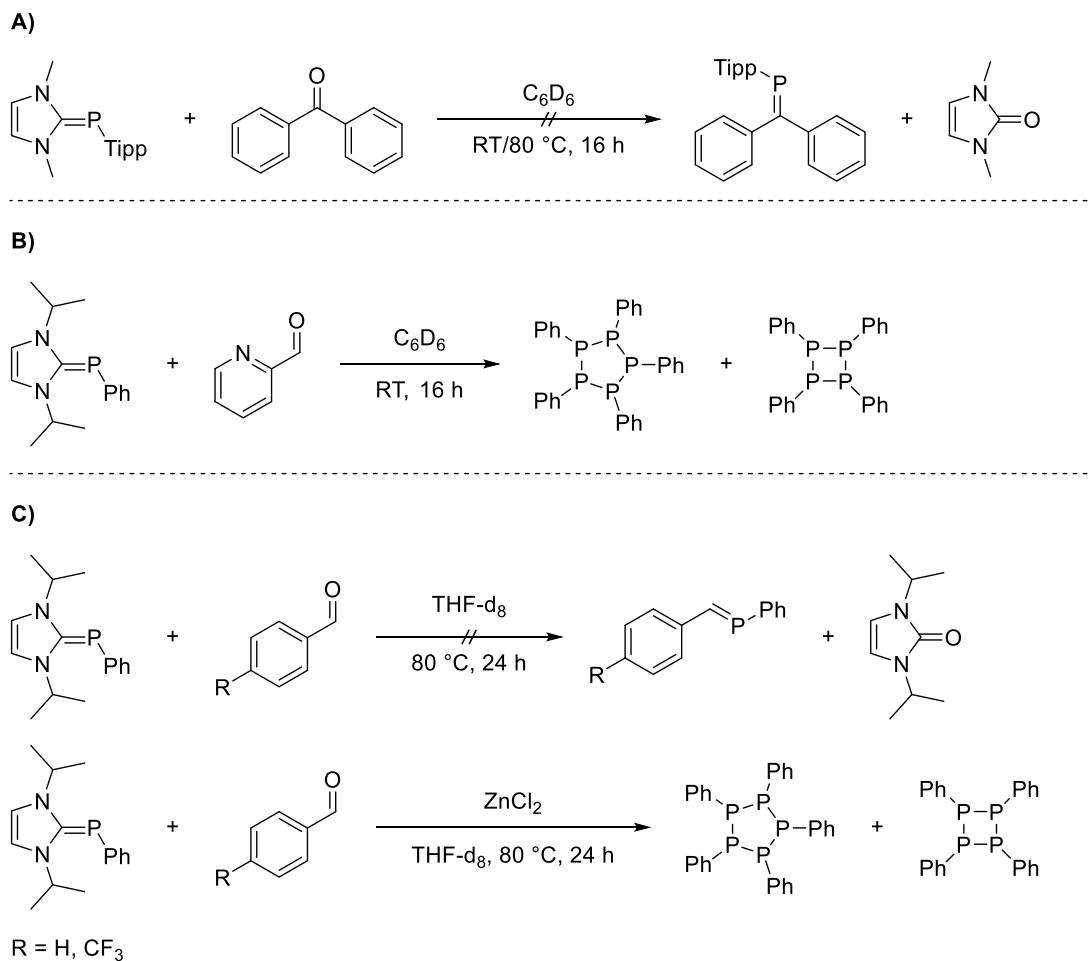


Abbildung 27: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **11a** (oben links), **11b** (oben rechts) und **11c** (unten). Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): **11a** - P1-C1 1,860(2), P1-C16 1,773(2), N1-C16 1,368(3), N2-C16 1,367(3); C16-P1-C1 104,47(9), C16-P1-C1-C2 79,93(19); **11b** - P1-C1 1,8504(12), P1-C13 1,7721(12), N1-C13 1,3708(15), N2-C13 1,3709(16); C13-P1-C1 103,53 (5), C13-P1-C1-C2 67,10(10), **11c** - P1-C1 1,837(2), P1-C10 1,789(2), N1-C10 1,360(3), N2-C10 1,357(3), C10-P1-C1 102,92(10), C10-P1-C1-C2 43,0(2).

Analog zu den Addukten **10** liegen auch bei den Addukten des  $\text{IMe}_4$  die Bindungsabstände zwischen Phosphor und Carbenkohlenstoff zwischen den erwarteten Werten für PC-Doppel- und PC-Einfachbindungen.<sup>[104]</sup> Mit  $1,773(2)$  Å (**11a**),  $1,7721(12)$  Å (**11b**) beziehungsweise  $1,789(2)$  Å (**11c**) stimmen die gemessenen Werte sehr gut mit dem vom literaturbekannten Addukt  $\text{IMe}_4\text{P}(\text{Dmp})$  ( $1,799(3)$  Å, Dmp = 2,6-Dimesitylphenyl) überein.<sup>[134]</sup> Die vergleichsweise langen Bindungsabstände zum Carbenkohlenstoff weisen auch hier auf eine geringe  $\pi$ -Azidität des Carbens hin. Dementsprechend können sich die sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten ungehindert aus der Carbenebene herausdrehen. Die Torsionswinkel zwischen Carben und Arylsubstituent steigt in der Reihe **11c** < **11b** < **11a**, während gleichzeitig der Valenzwinkel am Phosphoratom kleiner wird. Das einzige Literaturbekannte  $\text{IMe}_4$ -Addukt  $\text{IMe}_4\text{P}(\text{Dmp})$  liegt dabei jeweils zwischen **11b** und **11c**.<sup>[134]</sup>

Als nächster Schritt wurde untersucht, ob Phosphaalkene durch die Übertragung von Phosphinidenen auf Carbonylverbindungen ausgehend von NHC-Phosphinideaddukten synthetisiert werden können. In einem ersten Experiment wurde in einem NMR-Versuch  $\text{IMe}_2\text{PTipp}$  mit Benzophenon in Benzol-d<sub>6</sub> umgesetzt (Schema 25, Reaktion **A**). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 155 im Spektrenanhang) zeigt nach 16 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur nur das Edukt bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -84,6$  ppm. Dies ändert sich auch nicht, nachdem die Reaktionsmischung auf  $80$  °C erwärmt wurde (Abbildung A 156 im Spektrenanhang). Ein analoges Experiment, bei dem das NHC-Phosphinidenaddukt  $\text{IiPrPPh}$  ( $\text{IiPr}$  = 1,3-Bis(*iso*-propyl)-imidazol-2-yliden, Abbildung 23) mit Pyridin-2-carbaldehyd umgesetzt wurde, zeigte ebenfalls keinen Erfolg (Schema 25, Reaktion **B**). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 157 im Spektrenanhang) sind zwei Hauptprodukte zu erkennen. Das stark aufgespaltene Multiplett im Bereich um  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -4,0$  ppm kann dem Cyclopentaphosphin  $\text{P}_5\text{Ph}_5$  zugeordnet werden. Die Resonanz bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -48,3$  ppm gehört zum entsprechenden viergliedrigen  $\text{P}_4\text{Ph}_4$ . Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass aus dem NHC-Addukt  $\text{IiPrPPh}$  die Phenylphosphinidene freigesetzt werden, welche dann zu ihrer Stabilisierung oligomerisieren.



**Schema 25:** Durchgeführte Testreaktionen zur Übertragung von Phosphinideneinheiten auf Carbonylverbindungen ausgehend von NHC-Phosphinidenaddukten.

Wird *i*PrPPh allerdings mit Benzaldehyd bei einer Temperatur von 80 °C umgesetzt, ist wiederum keine Reaktion zu beobachten (Schema 25, Reaktionen C). Nach 24 h Reaktionszeit zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A 158 im Spektrenanhang) immer noch hauptsächlich das eingesetzte Addukt mit einer Resonanz bei  $\delta^{(31)\text{P}\{1\}\text{H}} = -62,2$  ppm. Die Zugabe von Zink(II)chlorid, wie es auch von Grützmacher *et al.* genutzt wurde,<sup>[85]</sup> um die Freisetzung des Phosphinidens zu fördern, führte zur Bildung der Cyclooligophosphine P<sub>5</sub>Tipp<sub>5</sub> und P<sub>4</sub>Tipp<sub>4</sub> (siehe Abbildung A 159 im Spektrenanhang). Die gleichen Beobachtungen konnten für die Umsetzung von *i*PrPPh mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd gemacht werden (siehe <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung, Abbildung A 160 und Abbildung A 161 im Spektrenanhang). Die Bildung von P<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub> und P<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> zeigt, dass die Phosphinidene in Gegenwart von Zink(II)chlorid als Lewis-Säure freigesetzt werden können, allerdings gelingt deren Übertragung auf die verwendeten Carbonylverbindungen nicht.

Nach diesen Ergebnissen musste eine Alternative zum Einsatz der Carbonylverbindungen gesucht werden. Dazu wurde die Substanzklasse der Diazomethane gewählt. Die Freisetzung von Stickstoff bei der Übertragung von Phosphinidenen sollte dabei als zusätzliche Triebkraft wirken. Die Zugabe von Zink(II)chlorid zu einer Lösung von  $\text{LiPrPPh}$  in THF führte zur Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung, was auf die Bildung eines  $\text{ZnCl}_2$ -Komplexes schließen lässt, wie es auch von Grützmacher und Kollegen beschrieben wurde.<sup>[85]</sup> Bei der Reaktion mit Diphenyldiazomethan konnte ein Farbumschlag zu orange beobachtet werden. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 162 im Spektrenanhang) der Reaktionsmischung zeigt fünf Signale. Die beiden tieffeldverschobensten bei chemischen Verschiebungen von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 122,8 \text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 39,4 \text{ ppm}$  treten als Doublets auf. Die übrigen Resonanzen sind bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 23,2 \text{ ppm}$ ,  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 16,4 \text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -48,2 \text{ ppm}$  als Singulets zu erkennen. Keines dieser Signale spricht für die Bildung eines Phosphaalkens, allerdings können sie auch nicht dem eingesetzten NHC-Phosphinidenaddukt zugeordnet werden. Aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan konnten bei 5 °C Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristalle waren nur von geringer Qualität, so dass aus der erhaltenen Struktur nur die Konnektivität der Atome abgeleitet werden kann. Abbildung 28 zeigt die gemessene Molekülstruktur. Daraus wird deutlich, dass das Phosphiniden aus dem eingesetzten NHC-Addukt freigesetzt wurde. Gleichzeitig kam es durch eine unbekannte Sauerstoffquelle zur Oxidation des Phosphinidens zum Phosphinidenoxid. Unter den eingesetzten Bedingungen kam es nicht zum Verlust von elementarem Stickstoff aus dem Diphenyldiazomethan. Zwei Äquivalente Diazomethan koordinieren über die endständigen Stickstoffatome an das gebildete Phosphinidenoxid. Zusätzlich sind noch zwei verbrückende  $(\text{LiPr})\text{ZnCl}$ -Einheiten in das erhaltene Molekül integriert.

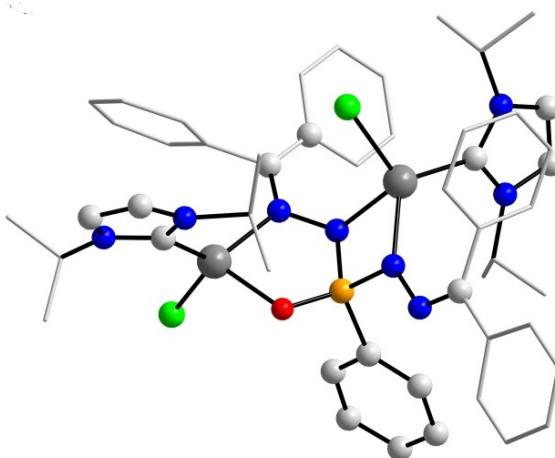


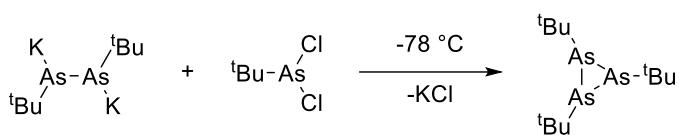
Abbildung 28: POV-Ray-Darstellung (Ball and Stick) des Produkts der Umsetzung von  $\text{LiPrPPh}$  mit Diphenyldiazomethanin der Gegenwart von Zink(II)chlorid. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die Phenyl- und *iso*-Propyl vereinfacht dargestellt und die Wasserstoffatome werden nicht gezeigt. Farbcode: weiß C, blau N, orange P, grau Zn, grün Cl, rot O.

### 3.4. *Triarsirane und deren Reaktivität*

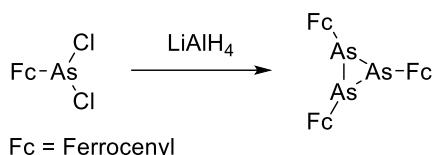
Obwohl es nicht gelungen ist, Phosphaalkene mit Tipp- und Dipp-Substituenten zu synthetisieren, zeigen die besprochenen Experimente jedoch eine äußerst interessante Chemie des Phosphors. Auf dieser Grundlage sollte nun untersucht werden, ob diese Reaktivitäten auch auf die schwereren Analoga der Gruppe 15 des Periodensystems übertragen werden können. Dazu wurde sich auf die Arsenanaloga konzentriert.

Es lassen sich bis zu diesem Zeitpunkt nur fünf Beispiele von Triarsiranen in der Literatur finden. In Schema 26 sind die Synthesen für die vier gezielt hergestellten Triarsiranen dargestellt. Das erste Triarsiran,  $\text{As}_3^{\text{tBu}}_3$ , wurde von Baudler und Bachmann durch die Cyclo kondensation von  $\text{K}_2\text{As}_2^{\text{tBu}}_2$  und  $^{\text{tBu}}\text{AsCl}_2$  bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt.<sup>[135]</sup> Das Ferrocenyl-substituierte Triarsiran  $\text{As}_3^{\text{Fc}}_3$  kann durch Reduktion von  $\text{FcAsCl}_2$  mit Lithiumaluminiumhydrid synthetisiert werden.<sup>[136]</sup> Die Reaktion von  $[\text{M}]^{\text{CAs}}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$  ( $[\text{M}]=[\text{Tp}^*(\text{CO})_2\text{M}]$  mit  $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$  und  $\text{Tp}^*=\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{-pyrazolyl})_3$ ) mit  $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$  führt zur Bildung des Carbin-substituierten Triarsiran  $\text{As}_3^{\text{C}}(\text{C}[\text{M}])_3$ .<sup>[137]</sup>

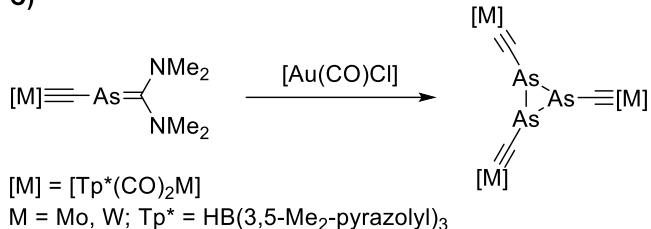
A)



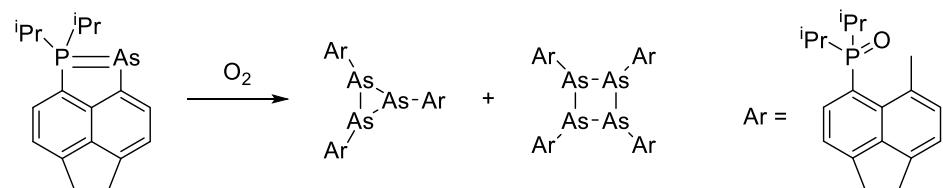
B)



C)



D)



Schema 26: Literaturbekannte Triarsirane und deren Synthese.

Kilian und Kollegen konnten zeigen, dass durch eine limitierte Menge von Luft der Phosphor in ihrer Arsenylidenphosphoran-Verbindung (siehe Schema 26, Reaktion D) oxidiert werden kann.<sup>[138]</sup> Dadurch wird eine Mischung des entsprechenden Triarsirans und des analogen Cyclotetraarsins erhalten. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass durch massenspektrometrische Messungen herausgefunden wurde, dass die zweite Komponente des sogenannten Ehrlich-Hata-Präparats (Handelsname: Salvarsan), welches als erstes chemotherapeutisches Mittel gegen die Syphilis eingesetzt wurde, neben dem Arsen-Fünfring, die Triarsiranstruktur  $\text{As}_3(3\text{-NH}_2\text{-4-OH-Ph})_3$  darstellt (Abbildung 29).<sup>[139]</sup>

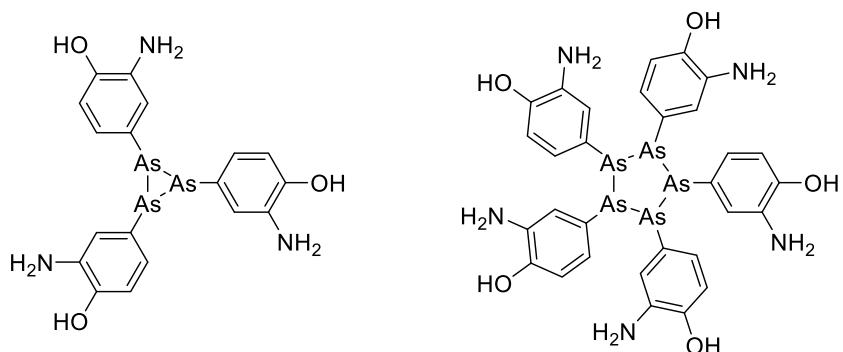
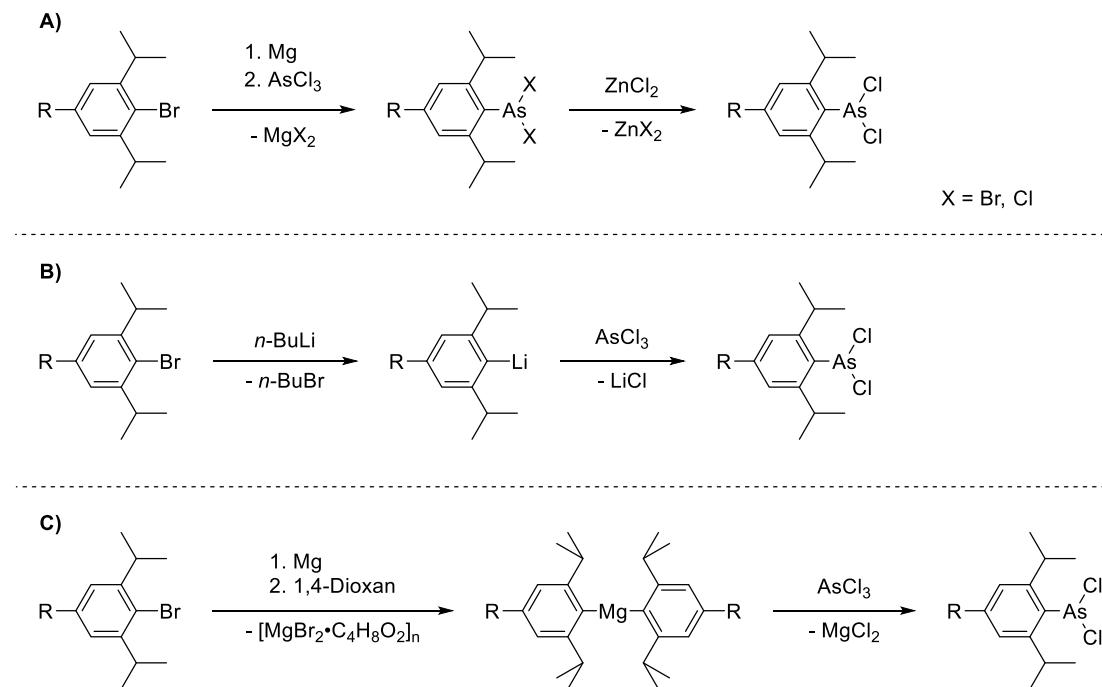


Abbildung 29: Die zwei Bestandteile des Ehrlich-Hata-Präparats.

Analog zur Synthese der Dihalogenphosphine können durch die Reaktion der Grignard-Verbindungen  $\text{ArMgBr}$  ( $\text{Ar} = \text{Tipp, Dipp}$ ) mit Arsentrichlorid die gemischten Dihalogenarsine  $\text{ArAsX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ) hergestellt werden.<sup>[140]</sup> Es ist jedoch nicht möglich, die Anteile der sich gebildeten Spezies mittels NMR zu bestimmen, wie es bei den Phosphoranaloga der Fall war, da für die Dihalogenarsine keine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in Frage kommen und sich die Signale der einzelnen Spezies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum überlagern. Für das genaue Arbeiten ist es also vonnöten, die reinen Dichlorarsine darzustellen. Für TippAsCl<sub>2</sub> war es möglich, den Halogenaustausch ausgehend vom gemischten Dihalogenarsin TippAsX<sub>2</sub> mit Zink(II)chlorid durchzuführen (siehe Schema 27, Reaktion A) und somit reines TippAsCl<sub>2</sub> in einer Ausbeute von 71% zu erhalten, obwohl in den meisten Fällen noch Spuren anderer Dihalogenarsine im Produkt enthalten waren. Dagegen ist es für DippAsX<sub>2</sub> nicht gelungen mit Hilfe von Zink(II)chlorid einen vollständigen Halogenaustausch zu realisieren. Es waren immer noch Resonanzen von weiteren Dipp-haltigen Spezies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erkennen (siehe Abbildung A 166 im Spektrenanhang), welche den Dihalogenarsinen DippAs(Br)Cl und DippAsBr<sub>2</sub> zugeschrieben wurden. Zwei alternative Synthesestrategien zum Erhalt reiner Dichlorarsine wurden deshalb getestet. Zum einen wurden die entsprechenden Arylbromide durch Reaktion mit  $n\text{-BuLi}$  lithiiert und anschließend mit Arsentrichlorid umgesetzt (siehe Schema 27, Reaktion B), wie es in der Literatur bereits mit dem Mes-Substituenten durchgeführt wurde.<sup>[141]</sup> In beiden Fällen ist nach der Lithiierung und der anschließenden Umsetzung mit Arsentrichlorid jeweils nur eine Spezies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erkennen (siehe Abbildung A 164 und Abbildung A 167 im Spektrenanhang). Die chemischen Verschiebungen der Septettsignale sprechen jedoch gegen den Erfolg der Synthesen. Für die Synthese von DippAsCl<sub>2</sub> ergibt sich für das Septett eine chemische Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 3,95 \text{ ppm}$ , welche charakteristisch für das eingesetzte Edukt DippBr ist.<sup>[142]</sup> Die detektierten chemischen Verschiebungen von  $\delta(^1\text{H}) = 3,22 \text{ ppm}$  und  $\delta(^1\text{H}) = 2,82 \text{ ppm}$  für die

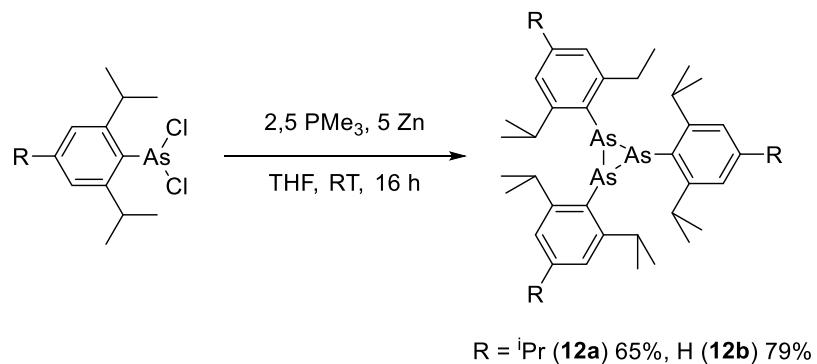
*iso*-Propylgruppen des Tipp-Substituenten können keiner Substanz zugeordnet werden, entsprechen allerdings nicht den Literaturdaten für TippAsCl<sub>2</sub>.<sup>[140]</sup>



Schema 27: Mögliche Synthesestrategien für die Darstellung der Dichlorarsine TippAsCl<sub>2</sub> und DippAsCl<sub>2</sub>.

Als zweite Alternative wurde zur Grignard-Lösung 1,4-Dioxan zugegeben, um die Diorganylmagnesium-Verbindungen zu erhalten (siehe Schema 27, Reaktion C). Durch Filtration wird das ausgefällte Dioxan-Magnesiumbromidpolymer abgetrennt, wodurch bei der anschließenden Umsetzung des Diorganylmagnesiums mit Arsentrichlorid kein Brom mehr zugegen ist. Auf diese Weise soll selektiv nur das entsprechende Dichlorarsin synthetisiert werden. Im Fall von TippAsCl<sub>2</sub> war diese Methode nicht erfolgreich. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung A 165 im Spektrenanhang) zeigt, dass das erhaltene Produkt als Hauptkomponente TippAsCl<sub>2</sub> enthält, aber dennoch weitere Tipp-Substituierte Spezies enthalten sind, welche auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht entfernt werden können. Dagegen kann DippAsCl<sub>2</sub> auf diesem Weg sehr selektiv synthetisiert werden, so dass reines DippAsCl<sub>2</sub> in einer Ausbeute von 33% erhalten werden kann. Die Dichlorarsine sind sehr empfindlich gegenüber Licht, was sich durch eine rasche Braunfärbung der ursprünglich gelblichen Öle zeigt. Aus diesem Grund empfiehlt sich ein Arbeiten unter weitestgehendem Ausschluss von Licht und eine entsprechende Lagerung im Gefrierschrank bei -30 °C.

Die isolierten Dichlorarsine wurden nun unter den bereits verwendeten Phospha-Wittig-Bedingungen mit Trimethylphosphin und Zinkpulver umgesetzt (siehe Schema 28). Auf diese Weise konnten die Triarsirane  $\text{As}_3\text{Tipp}_3$  (**12a**) und  $\text{As}_3\text{Dipp}_3$  (**12b**) in guten Ausbeuten von 65% beziehungsweise 79% synthetisiert werden. Aus *n*-Hexan können bei  $-30^\circ\text{C}$  für beide Derivate für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Molekülstrukturen der Triarsirane (Abbildung 30) zeigen die auch für die Triphosphirane charakteristische *cis-cis-trans*-Anordnung der Substituenten. **12a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Einheitszelle. Mit vier Molekülen pro Einheitszelle kristallisiert **12b** innerhalb der monoklinen Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>/*c*. Wie bei den Triphosphirananen bilden auch hier die drei zentralen Atome ein leicht verzerrtes Dreieck, bei dem jeweils zwei AsAs-Bindungsabstände mit 2,4514(2) Å und 2,4530(2) Å (**12a**) beziehungsweise 2,4463(2) Å und 2,4554(2) Å (**12b**) kürzer sind als die dritte Seite mit 2,4767(2) Å (**12a**) beziehungsweise 2,4769(15) Å. Die detektierten Bindungslängen sind etwas länger, als man es für AsAs-Einfachbindungen erwartet ( $\sum r_{\text{cov}} (\text{As-As}) = 2,42$  Å),<sup>[104]</sup> was als die Folge des sterischen Anspruchs der Substituenten gewertet werden kann.



Schema 28: Synthese der Triarsirane **12**.

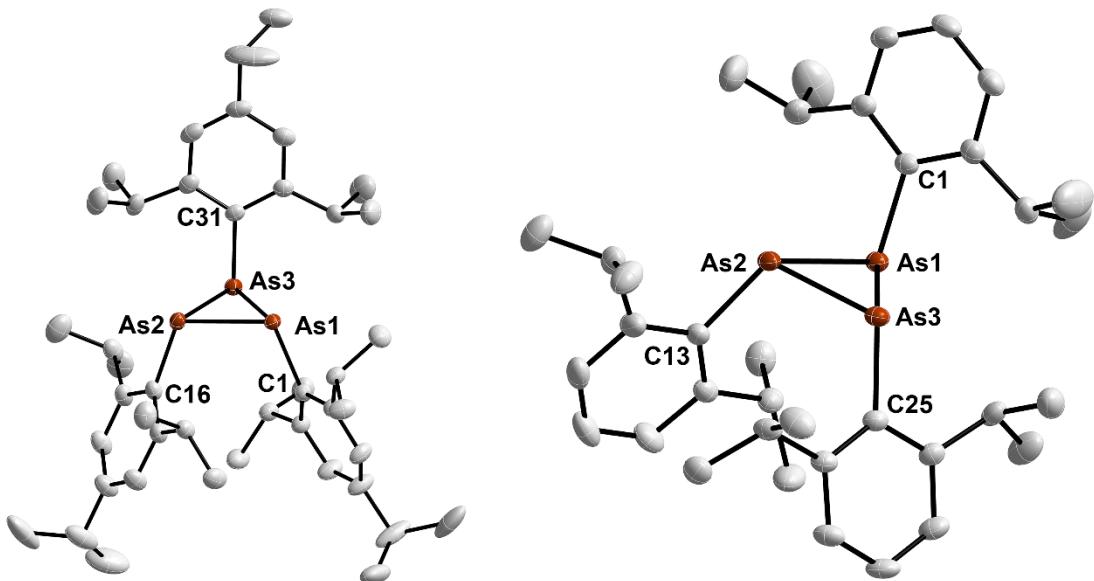


Abbildung 30: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von **12a** (links) und **12b** (rechts). Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): **12a** - As1-As2 2,4514(2), As2-As3 2,4767(2), As1-As3 2,4530(2), As1-C1 1,9845(14), As1-C16 1,9819(5), As3-C31 1,9926(15), As1-As2-As3 59,664(6), As2-As1-As3 60,609(7), As1-As3-As2 59,727(7); **12b** - As1-As2 2,4463(2), As2-As3 2,4554(2), As1-As3 2,4769(15), As1-C1 1,9949(15), As2-C13 1,9831(16), As3-C25 1,9849(15), As1-As2-As3 60,705(6), As2-As1-As3 59,831(6), As1-As3-As2 59,464(6).

In der Literatur findet sich nur ein Beispiel eines Triarsirans, dessen Molekülstruktur gemessen wurde.  $\text{As}_3\text{Ar}_3$  (mit  $\text{Ar} = 6\text{-}(1,2\text{-Dihydro-5-di-}i\text{-propylphosphin)\text{-acenaphthyl}}$ ) besteht ebenfalls aus einem verzerrten, zentralen Dreieck mit drei signifikant verschiedenen AsAs-Bindungsabständen von 2,4388(8) Å, 2,472(1) Å und 2,502(1) Å.<sup>[138]</sup> Damit ist in diesem Fall zwar die Differenz zwischen der längsten und der kürzesten AsAs-Bindung größer, als die bei **12a** und **12b**, die durchschnittliche AsAs-Bindungslänge ist jedoch für alle drei Verbindungen nahezu identisch. Für andere Cyclooligoarsine zeigt sich ein Trend, wonach im Vergleich von  $\text{As}_4\text{Mes}_4$  ( $\langle \text{As-As} \rangle = 2,4843$  Å)<sup>[143]</sup> zu  $\text{As}_4(\text{CF}_3)_4$  ( $\text{As-As} = 2,454(1)$  Å)<sup>[144]</sup>, genauso wie im Vergleich von  $\text{As}_5(p\text{-Tol})_5$  ( $\langle \text{As-As} \rangle = 2,456$  Å)<sup>[145]</sup> zu  $\text{As}_5\text{Me}_5$  ( $\langle \text{As-As} \rangle = 2,4284$  Å)<sup>[146]</sup> die Länge der AsAs-Bindung mit steigendem sterischen Anspruch des Substituenten größer wird. Dies erklärt die sehr langen Bindungen der Triarsirane **12a** und **12b**. Auch die Bindungslängen zwischen Arsen- und Kohlenstoffatomen von 1,9845(14) Å, 1,9819(5) Å und 1,9926(15) Å für **12a** beziehungsweise 1,9949(15) Å, 1,9831(16) Å und 1,9849(15) Å für **12b** sind leicht größer, als erwartet ( $\sum r_{\text{cov}}(\text{As-C}) = 1,96$  Å),<sup>[104]</sup> sind jedoch im Einklang mit den Werten, welche für andere Cyclooligoarsine gefunden wurden.<sup>[138, 143-144, 147]</sup> Genau wie bei den Triphosphiranen sorgt die Verzerrung des zentralen Dreiecks auch bei den

Triarsiranen dazu, dass ein Arsenvalenzwinkel mit  $60,609(7)^\circ$  (**12a**) beziehungsweise  $60,705(6)^\circ$  (**12b**) ein klein wenig größer ist, als die anderen beiden von  $59,664(6)^\circ$  und  $59,727(7)^\circ$  (**12a**) beziehungsweise  $59,831(6)^\circ$  und  $59,464(6)^\circ$  (**12b**).

Erste Reaktivitätsuntersuchungen der Triarsirane im NMR-Maßstab zeigen, dass in Analogie zu den Reaktionen der Triphosphirane, sowohl Titanocen-diarsenkomplexe, als auch NHC-Arsinidenaddukte ausgehend von Triarsiranen synthetisiert werden können. Bei der Umsetzung des Triarsirans  $\text{As}_3\text{Tipp}_3$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigte sich ein Farbumschlag der ursprünglich gelben Lösung zu einem tiefen Violett. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung A 175 im Spektrenanhang) zeigt eine Singulettresonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 0,15$  ppm mit einer relativen Intensität von 18. Dieses Signal entspricht freiem btmsa. Die übrigen Signale können dem Titanocen-diarsenkomplex zugeordnet werden. Interessant dabei ist, dass drei unterschiedliche Heptettsignale für die CH-Gruppen der *iso*-Propylsubstituenten detektiert werden. Diese Beobachtung steht in Analogie zu den Beobachtungen, die für die Titanocen-Diphosphenkomplexe gemacht werden. Deshalb wird auch für den Komplex **13** eine Hinderung der Rotation um die AsC-Bindung angenommen, wodurch eine *iso*-Propylgruppe der Tipp-Substituenten in räumliche Nähe zum Titanocenfragment ausgerichtet ist, was deren Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sehr stark ins Hochfeld zu  $\delta(^1\text{H}) = -0,33$  ppm verschiebt.

Aus der Reaktionslösung konnten Kristalle isoliert werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltene Molekülstruktur (siehe Abbildung 31) zeigt eindeutig, dass der Diarsenkomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{As}_2\text{Tipp}_2)]$  (**13**) erhalten wurde. Dabei kristallisiert **13** mit 4 Molekülen innerhalb der Einheitszelle in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*. Der gemessene AsAs-Bindungsabstand von  $2,4877(3)$  Å ist leicht größer, als der für eine AsAs-Einfachbindung erwartete Wert ( $\sum r_{\text{cov}}(\text{As-As}) = 2,42$  Å)<sup>[104]</sup> und weist auch eine Verlängerung gegenüber den AsAs-Bindungslängen des Triarsirans **12a** auf. Damit steht der Diarsenkomplex im Gegensatz zum analogen Diphosphenkomplex, bei dem eine Verkürzung der PP-Bindungslänge im Diphosphenkomplex im Vergleich zum Triphosphiran festgestellt werden kann. Die genaue Bindungssituation der Diarsenkomplexe muss jedoch noch untersucht werden.  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{As}_2\text{Tipp}_2)]$  stellt das erste Beispiel eines Diarsenkomplexes mit Titanzentrum dar. Im Gegensatz dazu wurden bei den literaturbekannten Diarsenkomplexen  $[(\text{OC})_5\text{Fe}(\text{As}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$  (As-As = 2,388 Å)<sup>[148]</sup>,  $[\mu^3-(\text{As}_2\text{Ph}_2)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_3]$  (As-As = 2,371 Å)<sup>[149]</sup>,  $[\text{LNi}(\text{As}_2\text{Ph}_2)]$  (As-As = 2,372(1) Å)<sup>[150]</sup> (mit L = 2,3-Bis(diphenylphosphino)-*N*-methylmaleimid) und

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{As}_2(\text{CF}_3)_2)]$  (As-As = 2,341(1) Å) <sup>[151]</sup> deutlich kürzere AsAs-Bindungslängen gemessen, die unterhalb der Erwartungen für eine entsprechende Einfachbindung liegen.

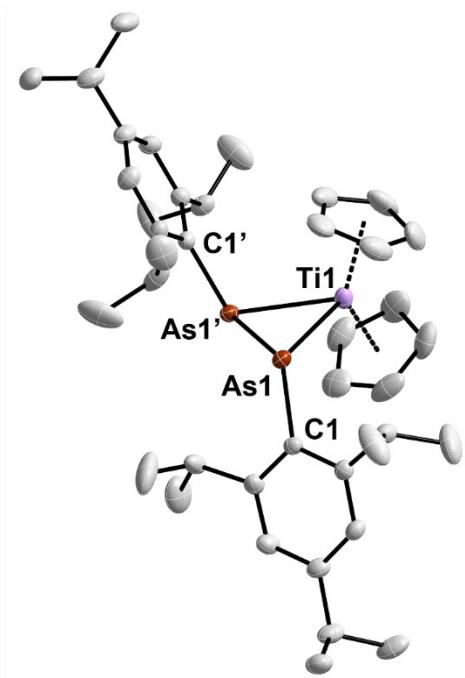


Abbildung 31: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 13. Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As1-As1' 2,4877(3), As1-C1 1,9982(14), As1-Ti1 2,6255(4), As1'-As1-Ti 61,721(6), As1-Ti1-As1' 56,558(11).

Die Reaktion von Triarsiran **12a** mit drei Äquivalenten des freien Carbens  $\text{liPr}$  bei Raumtemperatur führte zur Bildung des NHC-Arsinidenaddukts  $\text{liPrAsTipp}$  (**14**). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 176 im Spektrenanhang) sind neben den Signalen für überschüssiges  $\text{liPr}$  eindeutig die Signale für das entstandene NHC-Arsinidenaddukt zuordenbar. Weitere Spezies wurden nicht detektiert. Auch vom Arsinidenaddukt konnten Kristalle bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus einer gesättigten *n*-Pantanlösung erhalten werden, welche für die Röntgenkristallstrukturanalyse verwendet werden konnten. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 32 dargestellt.

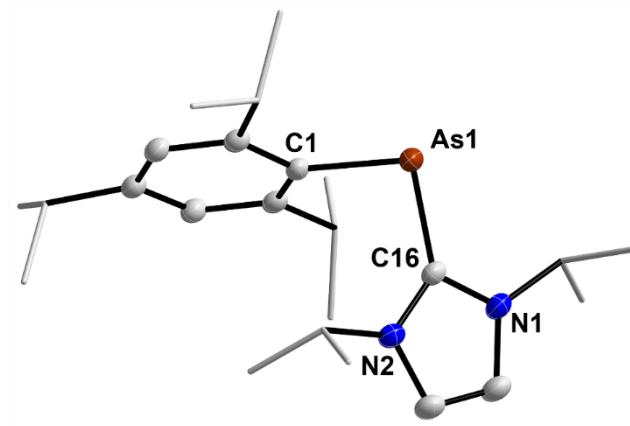


Abbildung 32: POV-Ray-Darstellung der Molekülstruktur von 14. Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As1-C1 1,9854(15), As1-C16 1,9376(16), C16-N1 1,351(2), C16-N2 1,352(2), C16-As1-C1 94,97(7), C16-As1-C1-C2 58,62.

**14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Pro Einheitszelle werden 8 Moleküle detektiert. Die AsC-Bindungslänge zwischen dem zentralen Arsenatom und dem Carbenkohlenstoff beträgt 1,9376(16) Å. Damit liegt sie leicht unter dem Wert, den man für eine AsC-Einfachbindung erwarten würde.<sup>[104]</sup> Dies spricht für eine hohe Polarisierung der Bindung zwischen Arsen und Carben (siehe Abbildung 33), wie sie auch bei entsprechenden Phosphoranaloga gesehen werden kann. Die daraus freie Drehbarkeit des Tipp-Substituenten aus der Ebene des Carbens wird durch den Torsionswinkel zwischen Carben und Arylsubstituenten von 58,62 ° bestätigt. Dabei beträgt der Valenzwinkel am zentralen Arsenatom 94,97(7) °. Die ersten NHC-Arsinidenaddukte, IMesAsPh und IMesAs(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), wurden 1997 von Arduengo *et al.* beschrieben.<sup>[131a]</sup> Im Vergleich zu **14** weisen diese etwas kürzere Bindungsabstände des Arsens zum Carbenkohlenstoff und etwas größere Valenzwinkel am zentralen Arsenatom auf. Dies kann als Folge der besseren  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft des IMes im Vergleich zu iPr interpretiert werden. Die bessere Rückbindung zum Carben sorgt für eine geringere Polarisierung der Bindung und gleichzeitig kann durch den höheren Doppelbindungscharakter der Substituent nicht mehr so einfach aus der Carbenebene herausdrehen. Der sterische Anspruch des Arsindensubstituenten muss dann durch größere Valenzwinkel kompensiert werden.

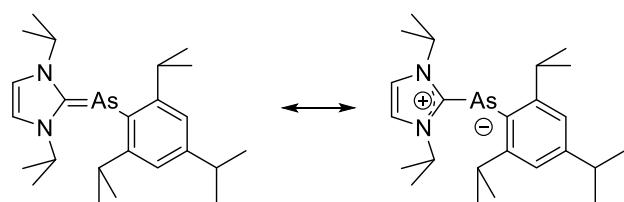


Abbildung 33: Mesomere Grenzformeln für das NHC-Arsinidenaddukt **1iPrAsTipp**.

Obwohl sowohl für **13** als auch für **14** die Kristallstrukturen gemessen werden konnten, waren die erhaltenen Mengen der beiden Substanzen gerade ausreichend für die Bestimmung der Kristallstruktur. Auf eine weitere Untersuchung der Substanzen und deren Derivate wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktivitäten der Triphosphirane auf die Triarsirane übertragen werden können. Weitere Experimente diesbezüglich werden in der Zukunft durchgeführt werden.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Das erste Ziel dieser Arbeit war es, die Eignung der NHOs als Liganden für Palladium(0)-katalysierte Umsetzungen zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die NHOs  $\text{IPrCH}_2$  und  $\text{IMesCH}_2$  eine Koordination des Palladium(0)-Zentralatoms über das Rückgrat bevorzugen. Bei der Umsetzung der freien Liganden mit einer Palladium(0)-Quelle kommt es zu einer Isomerisierung des NHO-Liganden, so dass Komplexe erhalten werden, bei denen der Ligand als aNHC koordiniert ist. Die so erhaltenen aNHC-Komplexe des Palladiums(0) sind thermisch nicht stabil. Beim Erhitzen zerfallen sie unter Freisetzung des enthaltenen Metalls, welches elementar als Niederschlag aus der Reaktionslösung ausfällt. Somit sind diese Komplexe auch nicht geeignet, als Katalysator für die Telomerisation von 1,3-Butadien eingesetzt zu werden. Werden dagegen NHOs verwendet, bei denen die Isomerisierung durch Substitution des Rückgrades verhindert wird, fällt sofort das Metall aus der Reaktionslösung aus, woraus geschlossen werden kann, dass die gebildeten NHO-Komplexe nicht stabil sind und umgehend zerfallen.

Es konnte auch gezeigt werden, dass Palladium(II)-Komplexe der NHOs prinzipiell geeignet sind, um als Präkatalysatoren für die Buchwald-Hartwig-Aminierung eingesetzt zu werden. Die besten Ergebnisse lieferten dabei allerdings nicht die Komplexe nach dem PEPPSI-Typ, sondern ein *in situ* generierter Komplex aus  $[\text{Pd}(\text{cinnamyl})\text{Cl}]_2$  und  ${}^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2$ . Eine große Anzahl verschiedener Substrate mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen und elektronischen Eigenschaften konnte in zumeist sehr guten Ausbeuten für die Kupplungsreaktion eingesetzt werden. Es konnte aber auch bewiesen werden, dass während der Reaktion zunächst Palladium(0)-Nanopartikel gebildet werden, welche nachfolgend die Reaktion katalysieren.

Ein anderes Ziel dieser Arbeit war es, Phosphaalkenliganden mit Tipp- und Dipp-Substituenten zu synthetisieren. Es zeigte sich, dass unter üblichen Phospha-Wittig-Bedingungen keine Tipp- und Dipp-substituierten Phosphaalkene generiert werden können. Stattdessen werden sehr selektiv die entsprechenden Triphosphirane erhalten. Unter diesen Bedingungen konnten zum ersten Mal gezielt arylsubstituierte Triphosphirane synthetisiert werden. Diese stellen interessante Synthone für die anorganische Synthesekemie dar. Da nun eine Möglichkeit für deren selektive Synthese zur Verfügung steht, kann ihre Reaktivität gezielter untersucht und ihr Potential umfassender erschlossen werden.

Die Synthese eines Titanocen-Phosphinidenkomplexes als Phosphiniden-Transferreagenz als Alternative zur Phospha-Wittig-Reaktion blieb leider ohne Erfolg. Unerwarteterweise zeigte sich bei der Reaktion der Triphosphirane mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  eine Fragmentierung des  $\text{P}_3$ -Rings, so dass als Produkt dieser Umsetzung Titanocen-Diphosphenkomplexe erhalten wurden, von denen in der Literatur bisher nur ein einziges Beispiel existiert. Zu dieser Fragmentierungsreaktion wurde ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen, welcher durch einige experimentelle Untersuchungen unterstützt wird. Des Weiteren konnten eine Reihe neuer NHC-Phosphinidenaddukte hergestellt werden, welche ebenfalls als potenzielle Phosphiniden-Transferreagenzien für die Darstellung von Phosphaalkenen synthetisiert wurden. Es zeigt sich jedoch, dass die Synthese von Phosphaalkenen mit ihrer Hilfe nicht erfolgreich war.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es leider nicht gelungen Tipp- und Dipp-substituierte Phosphaalkene zu synthetisieren. Um diese Liganden zu erhalten, müssen demnach andere Synthesemethoden gefunden werden. Allerdings konnten interessante Einblicke in die Chemie der Triphosphirane erhalten werden. Bisher gab es nur wenige Studien zur Reaktivität der Triphosphirane, da kaum Möglichkeiten zu deren gezielten Synthese bekannt waren. Zudem scheint es interessant, zu untersuchen, ob die gefundenen Reaktivitäten auch auf die schweren Homologe aus der Gruppe 15 übertragen werden können. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass gleich der Triphosphirane auch die Tipp- und Dipp-substituierten Triarsirane unter den gleichen Bedingungen dargestellt werden können. Des Weiteren zeigten erste Reaktivitätsuntersuchungen die Bildung von Titanocen-Diarsenkomplexen, sowie von NHC-Arsinidenaddukten in Analogie zu den entsprechenden Phosphorspezies.

Die Untersuchung der Chemie der Arsenverbindungen steht noch ganz am Anfang und wird sehr wahrscheinlich in Folgeprojekten weitergeführt. Genau wie die Triphosphirane stellen auch die Triarsirane interessante Ausgangsverbindungen für die Synthese neuartiger Verbindungen dar. So könnten mit ihrer Hilfe beispielsweise verschiedene arsenhaltige Heterozyklen zugänglich werden. Denkbar wäre außerdem die Ausweitung der besprochenen Reaktionen auf Antimonverbindungen, da Antimon das nächste Homolog innerhalb der 15. Gruppe darstellt.

## Anhang

### *Allgemeine Bemerkungen zur Arbeitstechnik und den eingesetzten Chemikalien*

Soweit nicht anders angegeben, werden alle Experimente unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser innerhalb einer inerten Atmosphäre von Argon durchgeführt, wobei die Schlenk-Technik angewendet wurde. Die verwendeten Glasgeräte werden vor dem Experiment dreimal mit Hilfe einer Heat-Gun (Heißluftgebläse, Steinel HG 2320 E) bei 650 °C im Hochvakuum ausgeheizt und anschließend unter einer Argonatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Einwaagen von Edukten und Reagenzien erfolgt innerhalb einer Glovebox (MBraun LABstar ECO). Vor ihrer Verwendung werden Chemikalien entsprechend Tabelle A 1 vorbereitet. Die verwendeten Lösungsmittel werden vor ihrer Nutzung über ein Säulensystem des Grubbs-Typs aufgereinigt und anschließend über Natrium/Benzophenon in der Siedehitze getrocknet und destilliert. Die deuterierten Lösungsmittel für NMR-spektroskopische Untersuchungen werden durch Destillation über Natrium/Benzophenon getrocknet. Die Überführung der trockenen Lösungsmittel erfolgt mit handelsüblichen Spritzen mit Stahlkanüle, welche zuvor dreimal mit Argon gespült werden, oder im Fall von Mengen von mehr als 20 mL über einen PE-Schlauch unter Nutzung eines Argonüberdrucks im Vorratsgefäß.

Die Synthese von  $\text{NaCp}$ ,<sup>[152]</sup>  $[(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ ,<sup>[153]</sup>  $\text{DippBr}$ ,<sup>[142]</sup>  $\text{MesPX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ) und  $\text{TippPX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ),<sup>[123]</sup>  $\text{P}_3^t\text{Bu}_3$ ,<sup>[103]</sup>  $\text{P}_3\text{Ad}_3$ ,<sup>[113]</sup>  $\text{P}_5\text{Ph}_5$ ,<sup>[154]</sup>  $\text{TippBCl}_2$ ,<sup>[155]</sup>  $\text{IMe}_2\text{HI}$ ,<sup>[156]</sup>  $\text{MeLiPr}$  und  $\text{IMe}_4$ ,<sup>[86b]</sup> Benzophenonhydrazon,<sup>[157]</sup> Diphenyldiazomethan,<sup>[158]</sup>  $\text{TippAsCl}_2$  und  $\text{DippAsCl}_2$ ,<sup>[140]</sup>  $\text{AsCl}_3$ ,<sup>[159]</sup> sowie die Umsetzung von  $\text{RPX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ) zu  $\text{RPCl}_2$ ,<sup>[98]</sup> erfolgten nach den in der Literatur beschriebenen Methoden. Dagegen wurden die Vorschriften für die Synthese der  $\text{NHOs}$ ,<sup>[6, 22, 86]</sup> des Formiats **1d**,<sup>[91]</sup> des Imidazoliumchlorids **2d'**,<sup>[92]</sup> von  $\text{TippPH}_2$ ,<sup>[123]</sup>  $\text{TippP}(\text{TMS})_2$  und  $\text{TippPH}(\text{TMS})$ ,<sup>[160]</sup> sowie  $\text{TippPX}_2$ ,  $\text{DippPX}_2$ ,  $\text{MesPX}_2$ ,  $\text{TippPCl}_2$ ,  $\text{DippPCl}_2$ ,  $\text{MesPCl}_2$ ,<sup>[98]</sup> abgeändert und wie in den folgenden Synthesevorschriften beschrieben durchgeführt.

**Tabelle A 1: Liste der eingesetzten Chemikalien, die nicht synthetisiert wurden, deren Herkunft und Reinigung.**

CAS-Nummer	Hersteller (Reinheit)	Aufreinigungsschritte
<b>Substanzname</b>		
108-24-7	Sigma Aldrich ( $\geq 98\%$ )	keine
Acetanhydrid		
	Schenkung aus der AG	keine
Ag[CB <sub>11</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>6</sub> ]	Prof. Dr. Axel Schulz	
64-18-6	Sigma Aldrich ( $\geq 90\%$ )	keine
Ameisensäure		
104-92-7	Sigma Aldrich ( $\geq 99\%$ )	Entgasen
p-Bromanisol		
1564-64-3	abcr (95%)	Entgasen
9-Bromanthracen		
460-00-4	TCI ( $>98\%$ )	Entgasen
4-Brom-1-fluorbenzol		
576-83-0	Alfa Aesar (99%)	Entgasen
2-Brommesitylen		
106-38-7	Riedel-de Haen AG Seelze Hannover (99%)	Entgasen
4-Bromtoluol		
25979-07-1	Bestand aus der Arbeitsgruppe	keine
<sup>t</sup> BuPCl <sub>2</sub>		
78-95-5	Sigma Aldrich (95%)	keine
Chloraceton		
2344-80-1	Sigma Aldrich (98%)	Destillation unter Argon
Chlormethyltrimethylsilan		

106-43-4	TCI (>98%)	Entgasen
4-Chlortoluol		
7647-01-0	Fischer Chemical	keine
Chlorwasserstoff	(37% wässrige Lösung)	
121913-39-1	Schenkung aus der AG	keine
[Cp <sub>2</sub> Ti(btsma)]	Dr. Fabian Reiß	
431-03-8	TCI (>98%)	keine
Diacetyl		
24544-04-5	abcr (90%)	Destillation und Entgasen
2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenylamin		
-	Bestand aus der Arbeitsgruppe DippPX <sub>2</sub>	keine
2627-95-4	TCI (>98%)	Destillation unter Argon
1,1,3,3-Tetramethyl-1,3- divinylsiloxan		
64-19-7	Walter CMP (≥99%)	keine
Essigsäure		
107-22-2	abcr	keine
Glyoxal	(40% wässrige Lösung)	
7087-68-5	Alfa Aesar (99%)	keine
Di- <i>iso</i> -propyl-ethylamin		
1442459-49-5	Schenkung aus der AG	keine
lPrPPh	Prof. Dr. Udo Radius	
865-47-4	Sigma Aldrich (≥97%)	keine
Kalium- <i>tert</i> -butanolat		

16853-85-3	TCI (>95%)	keine
Lithiumaluminiumhydrid (Pulver)		
7439-95-4	Acros Organics (99%)	samt Glasapparatur bei 650 °C im Hochvakuum ausgeheizt
Magnesiumspäne		
616-47-7	TCI (>99%)	keine
1-Methylimidazol		
74-88-4	Acros Organics (99%)	keine
Methyliodid		
576-83-0	Alfa Aesar (99%)	keine
Mesylbromid		
88-05-1	Alfa Aesar (98%)	Destillation und Entgasen
Mesitylamin		
87437-12-5	Bestand aus der Arbeitsgruppe	keine
MesPBr <sub>2</sub>		
6781-96-0	Bestand aus der Arbeitsgruppe	keine
MesPCl <sub>2</sub>		
-	Bestand aus der Arbeitsgruppe	keine
MesPX <sub>2</sub>		
104-84-7	Alfa Aesar (98%)	Gefrieretrocknung und Entgasen
<i>p</i> -Methylbenzylamin		
100-61-8	Sigma Aldrich (98%)	Gefrieretrocknung und Entgasen
Methylphenylamin		
110-91-8	abcr (99%)	Gefrieretrocknung und Entgasen
Morpholin		

7646-69-7	Sigma Aldrich (95%)	keine
Natriumhydrid		
865-48-5	Sigma Aldrich (97%)	keine
Natrium- <i>tert</i> -butanolat		
1372602-65-7	Alfa Aesar (99%)	keine
Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)-borat		
30525-89-4	abcr (95%)	keine
Paraformaldehyd		
12121-44-1	Sigma Aldrich (97%)	keine
[Pd(cinnamyl)Cl] <sub>2</sub>		
252062-59-2	Umicore (Spende, 10,72 Gew.% Pd in dvds)	keine
[Pd <sub>2</sub> (dvds) <sub>3</sub> ]		
7786-60-8	Sigma Aldrich (95-98%)	Destillation über P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Phosphortribromid		
7719-12-2	Sigma Aldrich (99%)	Destillation über P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Phosphortrichlorid		
2923-28-6	TCI (>98%)	keine
Silbertriflat		
16872-11-0	Alfa Aesar	keine
Tetrafluorborsäure (48% wässrige Lösung)		
554-70-1	Strem Chemicals (≥99%)	keine
Triethylphosphin		

21524-34-5	abcr (96%)	keine
2,4,6-Tri- <i>iso</i> - propylphenylbromid		
594-09-2	Strem Chemicals (≥98%)	keine
Trimethylphosphin		
75-77-4	Sigma Aldrich (≥99%)	destilliert unter Argon
Trimethylsilylchlorid		
634-36-6	TCI (>98%)	keine
1,3,5-Trimethoxybenzol		
106-49-0	Alfa Aesar (≥99%)	Entgasen
<i>p</i> -Toluidin		
122-51-0	TCI (≥98%)	keine
Triethylorthoformiat		
1109-15-5	abcr (95-98%)	keine
Tris(pentafluorphenyl)-boran		
7440-66-6	Sigma Aldrich (≥98%)	keine
Zinkpulver		
7646-85-7	Alfa Aesar	in Thionyl-chlorid unter
ZnCl <sub>2</sub>	(≥98%, wasserfrei)	Rückfluss Erhitzen, Filtrieren und im Hochvakuum bei 50 °C Trocknen

## *Analysenmethoden*

### *Röntgenkristallstrukturanalyse*

Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse werden bei Raumtemperatur in Fomblin YR-1800 Perfluorether (Alfa Aesar) ausgewählt. Während der Messung werden die Proben auf eine Temperatur von 150(2) K gekühlt. Die Daten werden mit Hilfe eines Bruker Kappa APEX II Duo Diffraktometer gemessen, wobei eine Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) verwendet wurde. Die Lösung der Strukturen erfolgt durch Iterationsverfahren (*SHELXT*)<sup>[161]</sup> und die erhaltenen Strukturen werden durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL*)<sup>[162]</sup> verfeinert. Es werden semi-empirische Absorptionskorrekturen angewendet (*SADABS*).<sup>[163]</sup> Die Positionen der Wasserstoffatome werden anhand der  $sp^2$ -beziehungsweise  $sp^3$ -Geometrie der gebundenen Kohlenstoffatome zugewiesen und mit thermischen Parametern versehen, welche 20% höher sind als die ihrer Ursprungsatome.

### *NMR-Spektroskopie*

Für die Messung von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden AV300-, AV400- oder Fourier300-Spektrometer der Firma Brucker verwendet. Alle  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden durch die Nutzung der chemischen Verschiebung der Resonanzen der Lösungsmittelprotonen referenziert.<sup>[164]</sup> Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm relativ zur Resonanz von Tetramethylsilan angegeben. Für die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) als externer Standard verwendet.

### *IR-Spektroskopie*

IR-Spektren werden an einem Bruker Alpha II IR-Spektrometer innerhalb einer Argonatmosphäre im ATR-Modus aufgenommen.

### *Raman-Spektroskopie*

Raman-Spektren kristalliner Substanzen werden auf einem LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON-Spektrometer, ausgestattet mit einem Olympus BX41 Mikroskop mit variablen Linsen,

aufgenommen. Die Anregung erfolgt durch einen roten Laser ( $\lambda = 633$  nm,  $P = 17$  mW, luftgekühlter HeNe-Laser). Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur.

#### *Elementaranalyse*

Für die Elementaranalyse wird ein Leco Tru Spec Elementaranalysator verwendet. Die Schmelzpunkte werden an einer Mettler-Toledo MP 70-Apparatur bestimmt.

#### *Schmelzpunktbestimmung*

Die Bestimmung der Schmelztemperaturen wird in Glaskapillaren in einer Atmosphäre aus Argon durchgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

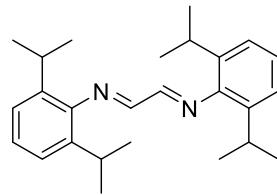
#### *Massenspektrometrie*

Für die Aufnahme von Massenspektren wird ein MAT 95XP Massenspektrometer von Thermo Fischer verwendet. Die Ionisierung erfolgt im  $\text{Cl}^+/\text{Cl}^-$ -Modus mit Isobutan.

## Synthesevorschriften

### ***N,N'-Bis(dipp)-1,4-diazabuta-1,3-dien (1a):***

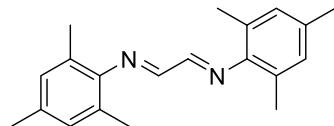
In 250 mL Methanol werden 40 g (0,226 mol) DippNH<sub>2</sub> gelöst. Nach der Zugabe von 16,35 g (0,113 mol) 40%iger wässriger Glyoxallösung und 0,5 ml Ameisensäure wird die Reaktionsmischung über 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich bereits nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt und dreimal mit kaltem Methanol gewaschen. Nach anschließendem Trocken im Hochvakuum werden 35,13 g (93,3 mmol, 83%) *N,N'-Bis(dipp)-1,4-diazabuta-1,3-dien* als gelber, feinkristalliner Feststoff erhalten, welcher für folgende Umsetzungen nicht weiter aufgereinigt wird.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8,12 (s, 2H, N=CH); 7,23 (m, 6H, ArH); 2,96 (sept.,  $J$  = 6,9 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,23 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>).

### ***N,N'-Bismesityl-1,4-diazabuta-1,3-dien (1b):***

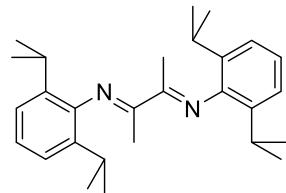
Zu einer Lösung von 40 g (0,296 mol) Mesitylamin in 250 mL Methanol werden 21,47 g (0,148 mol) 40%iger wässriger Glyoxallösung und 0,5 mL Ameisensäure gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der sich dabei gebildete gelbe Niederschlag wird durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt. Nach dreimaligem Waschen mit kaltem Methanol und Trocknen im Hochvakuum werden 33,12 g (0,113 mol, 76%) *N,N'-Bismesityl-1,4-diazabuta-1,3-dien* als gelber, feinkristalliner Feststoff erhalten, welcher für folgende Umsetzungen nicht weiter aufgereinigt wird.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8,10 (s, 2H, N=CH); 6,91 (s, 4H, ArH); 2,30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,16 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

***N,N'*-Bis(dipp)-2,3-dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-dien (1c):**

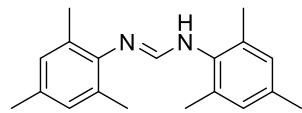
In 250 mL Methanol werden 40 g (0,226 mol) DippNH<sub>2</sub> gelöst. Dazu werden 9,79 g (0,113 mol) Diacetyl und 0,5 mL Ameisensäure gegeben und die Reaktionsmischung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach ungefähr 3 h beginnt sich dabei ein gelber Niederschlag zu bilden, welcher nach Abschluss der Reaktionszeit von der überstehenden Lösung abgetrennt wird. Der Niederschlag wird dreimal mit kaltem Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die als gelber, feinkristalliner Feststoff erhaltenen 42,83 g (105,8 mmol, 94%) *N,N'*-Bis(dipp)-2,3-dimethyl-1,4-diazabuta-1,3-dien werden für folgende Umsetzungen nicht weiter aufgereinigt.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,26-7,08 (m, 6H, ArH); 2,73 (sept.,  $J$  = 6,9 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,20 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>).

***N,N'*-Bismesitylformamidin (1d):**

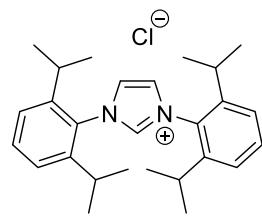
Eine Mischung aus 8,11 g (60 mmol) Mesitylamin, 4,45 g (30 mmol) Triethylorthoformiat und 86  $\mu$ L (1,5 mmol) Essigsäure wird unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Nach 4 h ist nur noch grauweißer Feststoff vorhanden. Der feste Rückstand wird in 50 mL kaltem *n*-Pentan zerrieben und filtriert. Der Filterkuchen wird dreimal mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es werden 7,22 g (25,8 mmol, 86%) *N,N'*-Bismesitylformamidin als weißes Pulver erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Wie in der Literatur angegeben<sup>[91]</sup>, sind im Spektrum zwei Isomere zu erkennen. Es ist ein leichter Überschuss des zweiten Isomers zu erkennen. Isomer 1:  $\delta$  [ppm] = 6,98 (d,  $J$  = 11,87 Hz, 1H, NCHN); 6,93 (d,  $J$  = 0,62 Hz, 2H, ArH); 6,58 (s, 2H, ArH); 5,04 (d,  $J$  = 11,65 Hz, 1H, NH); 2,35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,89 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). Isomer 2:  $\delta$  [ppm] = 6,87 (2, 1H, NCHN); 6,77 (s, 4H, ArH); 2,20 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 2,15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

***N,N'*-Bis(dipp)imidazoliumchlorid (2a):**

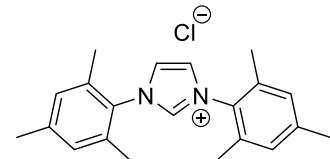
In 150 mL Ethylacetat werden 26,3 g (69,9 mmol) **1a** und 2,31 g (78,9 mmol) Paraformaldehyd gelöst und die Reaktionslösung wird auf 50 °C erwärmt. Unter Rühren werden über einen Zeitraum von 10 min 10,43 g (96,0 mmol) Trimethylsilylchlorid zugetropft. Dabei ist ein Farbumschlag von gelb nach braun und die Bildung eines hellbraunen Niederschlags zu beobachten. Nach vollständiger Zugabe des Trimethylsilylchlorids wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt. Das so erhaltene Rohprodukt wird in so wenig Methanol, wie möglich gelöst. Die konzentrierte Lösung wird zum Ausfällen in 500 mL Diethylether getropft. Durch Filtration wird der erhaltene Feststoff von der Etherphase getrennt. Dieser Umfällungsprozess wird zwei weitere Male wiederholt. Anschließend wird das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet. *N,N'*-Bis(dipp)imidazoliumchlorid (16,04 g, 37,7 mmol, 54%) wird als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 10,73 (s, 1H, NCHN); 7,71 (d, *J* = 1,54 Hz, 2H, Rückgrat-CH); 7,57-7,52 (m, 2H, ArH); 7,32 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, ArH); 2,35 (sept., *J* = 7,9 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,19 (dd, *J*<sub>1</sub> = 6,9 Hz, *J*<sub>2</sub> = 7,9 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>).

***N,N'*-Bismesitylimidazoliumchlorid (2b'):**

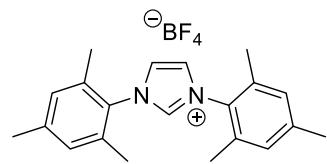
Eine Lösung aus 10 g (34,2 mmol) **1b** und 1,13 g (37,6 mmol) Paraformaldehyd in 100 mL THF wird auf 50 °C erwärmt. 4,83 g (44,5 mmol) Trimethylsilylchlorid werden langsam zu der Reaktionslösung getropft, wobei ein Farbumschlag von gelb nach braun beobachtet werden kann. Nach zwei Stunden Rühren bei 50 °C wird die abgekühlte Reaktionsmischung in 600 mL Diethylether gegeben. Der dabei ausgefallene, braune Niederschlag wird durch Filtration isoliert. Mit so wenig Methanol wie möglich wird der Filterkuchen gelöst und durch Zutropfen zu 500 mL frischem Diethylether erneut gefällt. Dieser Umfällungsprozess wird ein weiteres Mal durchgeführt. Nach Trocknung des so erhaltenen Produkts im Hochvakuum werden 5,02 g (14,7 mmol, 43%) *N,N'*-Bismesitylimidazoliumchlorid als hellbrauner, feinkristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 11,02 (s, 1H, NCHN); 7,57 (s, 2H, Rückgrat-CH); 7,10 (s, 4H, ArH); 2,38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,19 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

***N,N'*-Bismesitylimidazoliumtetrafluoroborat (2b):**

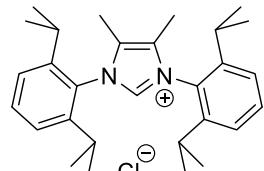
Zu einer Suspension von 4,5 g (13,2 mmol) **2b'** in 150 mL Wasser werden bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise 2,65 g (14,5 mmol) einer 48%igen wässrigen  $\text{HBF}_4$ -Lösung zugegeben. Es bildet sich sofort ein feiner, weißer Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird 30 min weiter gerührt. Die Suspension wird mit Chloroform extrahiert. Die gelbbraune organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der feste Rückstand wird in der kleinstmöglichen Menge Dichlormethan gelöst und durch Zutropfen zu 500 mL Diethylether erneut gefällt. Dieser Umfällungsprozess wird noch zweimal wiederholt. Nach Trocknung im Hochvakuum werden 5,1 g (13 mmol, 98%) *N,N'*-Bismesitylimidazoliumtetrafluoroborat als gelber, feinkristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,86 (t,  $J$  = 1,6 Hz, 1H,  $\text{NCHN}$ ); 7,56 (d,  $J$  = 1,6 Hz, 2H, Rückgrat-CH); 7,02 (s, 4H, ArH); 2,34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,10 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

***N,N'*-Bis(dipp)-4,5-dimethylimidazoliumchlorid (2c'):**

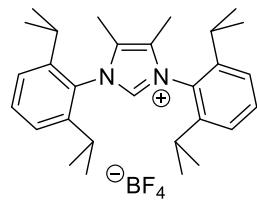
In 100 mL THF werden 10 g (24,7 mmol) **1c** und 0,82 g (27,2 mmol) Paraformaldehyd gelöst. Die Lösung wird auf 50 °C erhitzt und 3,49 g (32,1 mmol) Trimethylsilylchlorid werden unter Rühren über einen Zeitraum von 45 min langsam zugetropft, wobei ein langsamer Farbumschlag von gelb nach rot und die Bildung eines hellen Niederschlags zu beobachten ist. Es wird kurze Zeit weiter gerührt, bis die Farbe der Lösung gerade beginnt in braun umzuschlagen. Die Reaktionsmischung wird unverzüglich in 600 mL Diethylether gegeben. Der sich gebildete Niederschlag wird durch Filtration von der Etherphase abgetrennt und in möglichst wenig Methanol aufgenommen. Diese konzentrierte Lösung wird in 500 mL Diethylether getropft, wodurch das Produkt wieder ausgefällt wird. Der Umfällungsprozess wird dreimal durchgeführt und das erhaltene Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. So werden 5,33 g (12,5 mmol, 51%) *N,N'*-Bis(dipp)-4,5-dimethylimidazoliumchlorid als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{MeOD}$ ):  $\delta$  [ppm] = 9,79 (s, 1H,  $\text{NC(H)N}$ ); 7,72-7,66 (m, 2H, ArH); 7,54 (d,  $J$  = 7,5 Hz, 4H, ArH); 2,41 (hept.,  $J$  = 7,0 Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,17 (s, 6H, CH); 1,34 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,22 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

***N,N'*-Bis(dipp)-4,5-dimethylimidazoliumtetrafluorborat (2c):**

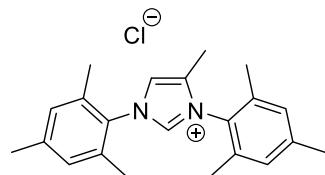
Zu einer Suspension von 1 g (2,2 mmol) **2c'** in 30 mL Wasser werden bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise 468 mg (2,3 mmol) einer 48%igen wässrigen  $\text{HBF}_4$ -Lösung zugegeben, wobei sich augenblicklich ein feiner, weißer Niederschlag bildet. Nach 30 min Rühren wird die Suspension mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in der kleinstmöglichen Menge Methanol aufgenommen und zum Fällen in 100 mL Diethylether getropft. Nach Filtration und Trocknung im Hochvakuum werden 730 mg (1,45 mmol, 66%) *N,N'*-Bis(dipp)-4,5-dimethylimidazoliumtetrafluorborat als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, MeOD):  $\delta$  [ppm] = 9,76 (s, 1H, NC(H)N); 7,76-7,63 (m, 2H, ArH); 7,53 (d,  $J$  = 8,1 Hz, 4H, ArH); 2,42 (hept.,  $J$  = 6,9 Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,34 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,22 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

***N,N'*-Bismesityl-4-methylimidazoliumchlorid (2d'):**

7,0 g (25 mmol) *N,N'*-Bismesitylformamidin **2d'** werden in 50 mL Acetonitril suspendiert. Zu dieser Suspension werden erst 3,88 g (30 mmol) Di-*iso*-propyl-ethylamin und anschließend 4,63 g (50 mmol) Chloraceton gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt und gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung braun färbt. Alle leichtflüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 75 mL Toluol suspendiert. Unter Rühren werden 7,66 g (75 mmol) Acetanhydrid und 3,11 mL (37,5 mmol) konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 14 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in eine 1:1 Mischung aus jeweils 100 mL Wasser und Dichlormethan getrennt. Die wässrige Phase wird noch einmal mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen werden vereint und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleibt ein braunes, hochviskoses Öl zurück. Das Rohprodukt wird durch Flash-Chromatographie (Silica, Chloroform/Methanol 10:1,  $R_f$  = 0,6) aufgereinigt. Der erhaltene, hellbraune Feststoff wurde aus Dichlormethan/n-Hexan umkristallisiert. Nach Trocknung im Hochvakuum wurden 7,03 g

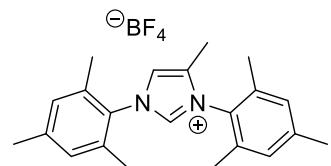


(19,8 mmol, 79%) *N,N'*-Bismesityl-4-methylimidazoliumchlorid als braunweißer Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.45 (s, 1H, NCHN); 7,51 (s, 1H, Rückgrat-CH); 6,94 (d,  $J$  = 15,9 Hz, 4H, ArH); 2,27 (d,  $J$  = 6,7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,02 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

***N,N'*-Bismesityl-4-methylimidazoliumtetrafluoroborat (2d):**

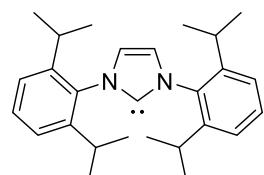
3,9 g (21,4 mmol) einer 48%igen wässrigen HBF<sub>4</sub>-Lösung wurden tropfenweise zu einer Suspension von 6,9 g (19,4 mmol) **2d'** in 100 mL Wasser gegeben und die Reaktionsmischung wurde 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird mit 100 mL Chloroform extrahiert und die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der feste Rückstand in der minimal möglichen Menge Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wird zur Fällung des Produktes in 600 mL Diethylether getropft. Dieser Umfällungsprozess wird zwei weitere Male wiederholt. Nach Trocknung im Hochvakuum werden 5,98 g (14,7 mmol, 76%) *N,N'*-Bismesityl-4-methylimidazoliumtetrafluoroborat als weißer Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,71 (d,  $J$  = 1,7 Hz, 1H, NCHN); 7,36 (dd,  $J$ <sub>1</sub> = 1,1 Hz,  $J$ <sub>2</sub> = 1,7 Hz, 1H, Rückgrat-CH); 7,03 (d,  $J$  = 0,64 Hz, 2H, ArH); 6,97 (d,  $J$  = 0,64 Hz, 2H, ArH); 2,34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,12 (d,  $J$  = 1,1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,02 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).  
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 141,6; 141,2; 136,5; 134,6; 134,2; 133,4; 130,7; 130,1; 128,6; 121,8; 21,3; 21,2; 17,3; 17,2; 9,0.

**IPr (3a):**

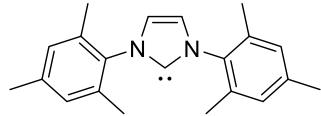
10 g (23,5 mmol) **2a** und 3,43 g (30,6 mmol) Kalium-*tert*-butanolat werden in 100 mL THF gelöst und 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der feste Rückstand wird in 200 mL Toluol aufgenommen. Die Mischung wird über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte filtriert, wobei eine tiefrote, gelartige Verunreinigung zurückbleibt. Das Lösungsmittel wird aus dem leicht gelben Filtrat im Vakuum entfernt und der feste Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Auf diese Weise werden 6,31 g (16,25 mmol, 69%) IPr als leicht gelber Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,30 (dd,  $J_1$  = 6,8 Hz,  $J_2$  = 8,6 Hz, 2H, ArH); 7,20 (s, 2H, ArH); 7,17 (d,  $J$  = 1,1 Hz, 2H, ArH); 2,96 (sept.,  $J$  = 6,9 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,29 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,19 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**IMes (3b):**

In 50 mL THF werden 2 g (5,1 mmol) **2b**, 244 mg (10,2 mmol)

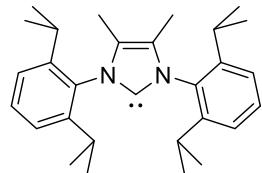


Natriumhydrid und 29 mg (0,25 mmol) Kalium-*tert*-butanolat gelöst. Nachdem die Reaktionsmischung 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird in 50 mL Toluol aufgenommen und über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte filtriert. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Trocknung im Hochvakuum werden 1,21 g (4 mmol, 78%) IMes als bräunlicher Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6,81 (dq,  $J_1$  = 0,6 Hz,  $J_2$  = 1,2 Hz, 4H, ArH); 6,49 (s, 2H, Rückgrat-CH); 2,16 (s, 18H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>Me</sup>IPr (3c):**

Eine Lösung aus 4,6 g (9,12 mmol) **2c**, 305 mg (12,7 mmol) Natriumhydrid und 29 mg (0,25 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in

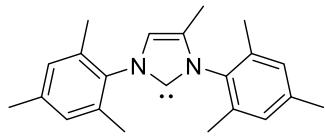


50 mL THF wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein hellgrauer Niederschlag bildet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der feste Rückstand wird in 50 mL Toluol aufgenommen und die Mischung wird über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockenheit eingedampft. Nach der Trocknung im Hochvakuum werden 3,2 g (7,7 mmol, 84%) <sup>Me</sup>IPr als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,31 (dd,  $J_1$  = 6,7 Hz,  $J_2$  = 8,6 Hz, 2H, ArH); 7,21 (m, 4H, ArH); 2,91 (sept.,  $J$  = 6,9 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,67 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,32 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,20 (d,  $J$  = 7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### <sup>mMe</sup>IMes (3d):

Eine Suspension von 812 g (2 mmol) **2d**, 96 mg (4 mmol) Natriumhydrid und 12 mg (0,1 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 20 mL THF wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der feste Rückstand wird mit 15 mL Toluol extrahiert. Im Vakuum wird das Toluol entfernt und das Rohprodukt wird aus *n*-Pentan umkristallisiert, wodurch 510 mg (1,6 mmol, 80%) <sup>mMe</sup>IMes als grauweißer, kristalliner Feststoff erhalten werden.



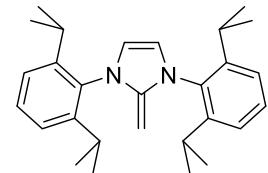
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6,83 (s, 2H, ArH); 6,80 (s, 2H, ArH); 6,30 (q, *J* = 1,1 Hz, 1H, Rückgrat-CH); 2,22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,65 (d, *J* = 1,1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 219,0; 139,6; 137,3; 137,1; 136,0; 135,5; 129,2; 129,1; 128,2; 118,0; 21,1; 18,2; 18,1; 9,3.

MS (CI, Isobuten): m/z = 319(100%) {<sup>mMe</sup>IMes+H}<sup>+</sup>.

### IPrCH<sub>2</sub> (4a):

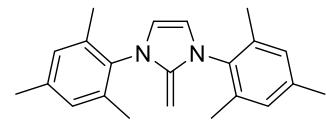
Zu einer Lösung von 10,3 g (26,5 mmol) IPr (**3a**) in 200 mL Toluol werden 13,5 g (110 mmol) Chlormethyltrimethylsilan gegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur für 7 d gerührt, während der Verlauf der Reaktion mittels <sup>1</sup>H-NMR verfolgt wird. Dabei werden sukzessiv zusätzlich 5,7 g (46.5 mmol) Chlormethyltrimethylsilan zugegeben, um die vollständige Umsetzung des eingesetzten Carbens zu gewährleisten. Nach vollständiger Reaktion wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Der feste Rückstand wird in 150 mL *n*-Hexan aufgenommen und über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt mittels Gefrieretrocknung getrocknet. So werden 7,13 g (17,7 mmol, 69%) IPrCH<sub>2</sub> als off-white Feststoff erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,23 (m, 2H, ArH); 7,16 (m, 4H, ArH); 5,87 (s, 2H, Rückgrat-CH); 3,37 (sept., *J* = 6,8 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,43 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,38 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,24 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**IMesCH<sub>2</sub> (4b):**

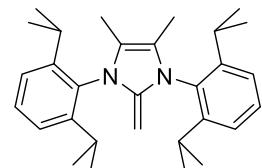
In 20 mL THF werden 1,8 g (5,3 mmol) IMes (**3b**) gelöst. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt und 1,13 g (7,9 mmol) Methyliodid werden langsam zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Nach Zugabe von 262 mg (10,6 mmol) Natriumhydrid und 10 mg (0,09 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wird die Mischung erneut in 20 mL THF gelöst und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen und über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknung des Produktes im Hochvakuum werden 700 mg (2,2 mmol, 42%) IMesCH<sub>2</sub> als bräunlicher Feststoff erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6,80 (s, 4H, ArH); 5,71 (s, 2H, Rückgrat-CH); 2,57 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 2,31 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 2,12 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**MeIPrCH<sub>2</sub> (4c):**

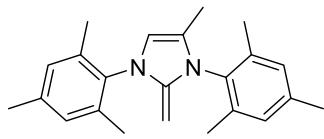
Zu einer Lösung von 300 mg (0,72 mmol) MeIPr (**3c**) in 20 mL THF werden 0,12 g (0,86 mmol) Methyliodid zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Zugabe von 35 g (1,44 mmol) Natriumhydrids und 10 mg (0,09 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wird die Mischung erneut in 20 mL THF gelöst und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der feste Rückstand wird in 20 mL *n*-Hexan aufgenommen und über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft. Nach Trocknung des so erhaltenen Produkts im Vakuum werden 215 mg (0,5 mmol, 69%) MeIPrCH<sub>2</sub> als gelber Feststoff erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,30-7,24 (m, 2H, ArH); 7,20-7,16 (m, 4H, ArH); 3,34 (hept., J = 6,9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,33 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,59 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,43 (d, J = 6,8 Hz, 12H CH<sub>3</sub>); 1,23 (d, J = 7,0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

### <sup>m</sup>MeIMesCH<sub>2</sub> (4d):

Eine Lösung von 200 mg (0,6 mmol) <sup>m</sup>MeIMes (**3d**) in 15 mL THF wurde mit 132 mg (0,9 mmol) Methyliodid versetzt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden tropfenweise 0,25 mL (0,6 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (2,5 M in *n*-Hexan) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt bevor alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden und der feste Rückstand mit 15 mL *n*-Hexan extrahiert wird. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum werden 128 mg (0,38 mmol, 61%) <sup>m</sup>MeIMesCH<sub>2</sub> als hellgelber Feststoff erhalten.



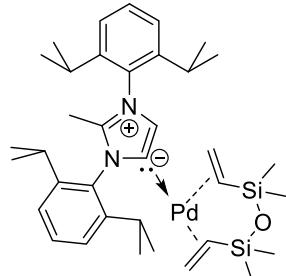
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6,84 (m, 2H, ArH); 6,81 (m, 2H, ArH); 5,55 (m, 1H, Rückgrat-CH); 2,54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2,36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,53 (d, *J* = 1,4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 149,0; 138,0; 137,4; 137,4; 137,0; 134,7; 132,8; 129,3; 129,2; 120,3; 108,8; 41,1; 25,3; 20,7; 18,0; 18,6; 9,7.

MS (Cl, Isobutan): m/z = 332(100%) {<sup>m</sup>MeIMesCH<sub>2</sub>}<sup>+</sup>.

### [(aIPrCH<sub>3</sub>)Pd(dvds)] (5a):

**Variante 1:** Eine Mischung aus 125 mg (0,35 mmol)  $[(\mu\text{-Cl})\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$  und 62 mg (0,7 mmol) NaCp wird bei -78°C in 5 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 1,5 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 282 mg (0,7 mmol) IPrCH<sub>2</sub> **4a** und 261 mg (1,4 mmol) dvds in 10 mL THF langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der feste Rückstand wird mit Toluol extrahiert. Nach Filtration über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Darauffolgt ein weiterer Extraktionsschritt mit *n*-Hexan. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden Spuren von  $[(\text{aIPrCH}_3)\text{Pd}(\text{dvds})]$  als farblose Kristalle durch Kristallisation aus einer konzentrierten Lösung in Toluol erhalten, welche mit *n*-Hexan überschichtet wurde.



**Variante 2:** Zu einer Lösung aus 150 mg (0,15 mmol, 10,72 Gew.% Palladium in dvds) [Pd<sub>2</sub>(dvds)<sub>3</sub>]-Lösung in 3 mL THF wird eine zweite Lösung von 63 mg (0,15 mmol) IPrCH<sub>2</sub> **4a** in 1 mL THF langsam zugetropft. Die hellgelbe Reaktionslösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die leichtflüchtigen Bestandteile der Mischung werden im Vakuum entfernt und der feste Rückstand wird in der kleinstmöglichen Menge *n*-Pentan

aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und anschließend bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Nach 24 h sind aus der Lösung 71 mg (0,102 mmol, 68%)  $[(\text{aIPrCH}_3)\text{Pd}(\text{dvds})]$  als farblose Kristalle kristallisiert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7,25$  (t,  $J = 7,8$  Hz, 1H, ArH); 7,15 (t,  $J = 7,4$  Hz, 1H, ArH); 7,10 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H, ArH); 6,98 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H, ArH); 6,92 (s, 1H, N-CH); 2,81 (sept., 2H,  $J = 6,9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,45 (sept., 2H,  $J = 6,9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,53 (s, 1H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N}$ ); 1,31 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,01 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,99 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,97 (d,  $J = 6,9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,60 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,13 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

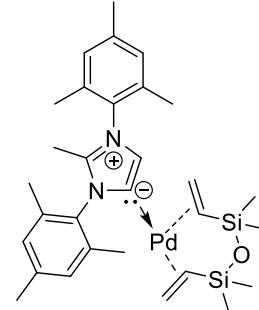
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 168,1$ ; 145,8; 145,6; 142,1; 137,2; 132,0; 130,8; 130,1; 129,5; 128,3; 124,6; 124,3; 59,8; 55,6; 28,7; 24,7; 24,1; 21,1; 23,4; 11,3; 2,4; -0,5.

**EA:** theoretisch für  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{OPdSi}_2$ : C 62,18; H 8,12; N 4,03%. experimentell: C 62,17; H 8,27; N 4,07%.

**MS** (CI, Isobutane):  $m/z = 694$ (10%)  $\{[(\text{aIPrCH}_3)\text{Pd}(\text{dvds})]\}^+$ , 403(100%)  $\{\text{IPrCH}_2+\text{H}\}^+$ .

**$[(\text{aIMesCH}_3)\text{Pd}(\text{dvds})]$  (5b):**

100 mg (0,1 mmol, 10,72 Gew.% Palladium in dvds)  $[\text{Pd}_2(\text{dvds})_3]$ -Lösung werden in 3 mL THF gelöst. Eine Lösung aus 32 mg (0,1 mmol)  $\text{IMesCH}_2$  **4b** in 1 mL THF wird unter Rühren langsam zugetropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur werden alle leichtflüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird in gerade so viel *n*-Pentan wie nötig aufgenommen. Nach Filtration der Lösung werden daraus bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  42 mg (0,069 mmol, 69%)  $[(\text{aIMesCH}_3)\text{Pd}(\text{dvds})]$  als farblose Kristalle kristallisiert.



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6,77$  (s, 2H, ArH); 6,59 (s, 2H, ArH); 6,57 (s, 1H, N-CH); 3,38 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ); 3,04 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ); 2,84 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2$ ); 2,14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,03 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,72 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0,64 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ); -0,02 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 168,3$ ; 140,4; 139,5; 138,7; 134,9; 134,8; 132,5; 129,6; 129,5; 127,7; 125,8; 58,9; 54,4; 21,1; 21,0; 18,0; 17,0; 9,2; 2,4; -0,5.

**EA:** theoretisch für  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{OPdSi}_2$ : C 58,95; H 7,26; N 4,58%. experimentell: C 59,05; H 7,26; N 4,65%.

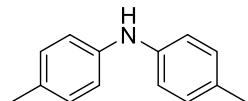
**MS** (CI, Isobutane):  $m/z = 610$ (2%)  $\{[(\text{aIMesCH}_3)\text{Pd}(\text{dvds})]\}^+$ , 318(100%)  $\{\text{IMesCH}_2\}^+$ .

### Generelle Durchführung der Buchwald-Hartwig-Aminierung:

Unter inerten Bedingungen werden 1 mmol Arylhalogenid, 1,2 mmol Amin und 1,5 mmol Natrium-*tert*-butanolat in 2 mL THF gelöst. Zu der Reaktionsmischung werden 100  $\mu$ L einer 0,1 M Stammlösung von  $^{\text{Me}}\text{IPrCH}_2$  (0,01 mmol) und 400  $\mu$ L einer 0,0125 M Stammlösung von  $[\text{Pd}(\text{cinnamyl})\text{Cl}]_2$  (0,005 mmol) zugegeben. Zusätzlich wurde Molsieb zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 80 °C gerührt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde anschließend durch Säulenchromatographie oder Flash-Chromatographie isoliert.

#### *N,N*-Bis(*p*-tolyl)amin (6a):

**Kleiner Maßstab:** Amin **6a** wird ausgehend von 127 mg (1 mmol) 4-Chlortoluol und 129 mg (1,2 mmol) *p*-Toluidin synthetisiert. Nach der Flash-Chromatographie (Silica, *n*-Hexan) werden 189 mg (0,96 mmol, 96%) *N,N*-Bis(*p*-tolyl)amin als farbloser Feststoff erhalten.

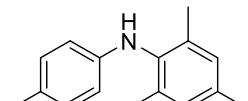


**Großer Maßstab:** Ausgehend von 1,27 g (10,0 mmol) 4-Chlortoluol und 1,29 g (12 mmol) *p*-Toluidin wird Amin **6a** nach der generellen Durchführung der Buchwald-Hartwig-Aminierung synthetisiert. Nach der Flash-Chromatographie (Silica, *n*-Hexan) werden 1,85 g (9,4 mmol, 94%) *N,N*-Bis(*p*-tolyl)amin als farbloser Feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  [ppm] = 7,07 (d,  $J$  = 8,1 Hz, 4H, ArH); 6,96 (d,  $J$  = 8,3 Hz, 4H, ArH); 5,71 (br, 1H, NH); 2,26 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### *N*-(*p*-Tolyl)-2,4,6-trimethylanilin (6b):

**Variante 1:** Amin **6b** wird ausgehend von 171 mg (1 mmol) 4-Bromtoluol und 162 mg (1,2 mmol) Mesitylamin synthetisiert. Nach der Flash-Chromatographie (Silica, *n*-Hexan) werden 183 mg (0,81 mmol, 81%) *N*-(*p*-Tolyl)-2,4,6-trimethylanilin als grauweißer Feststoff erhalten.

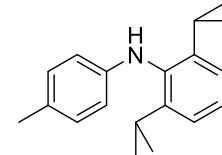


**Variante 2:** Amin **6b** wird ausgehend von 199 mg (1 mmol) 2-Brommesitylen und 126 mg (1,2 mmol) *p*-Toluidin synthetisiert. Nach der Flash-Chromatographie (Silica, *n*-Hexan) werden 212 mg (0,94 mmol, 94%) *N*-(*p*-Tolyl)-2,4,6-trimethylanilin als gelbes Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6,96 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 2H, ArH); 6,93 (s, 2H, ArH); 6,43 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 2H, ArH); 2,30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,17 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**N-Dipp-N-(*p*-tolyl)amin (6c):**

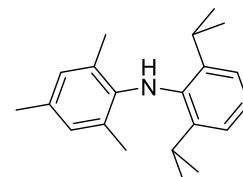
Amin **6c** wird ausgehend von 171 mg (1 mmol) 4-Bromtoluol und 213 mg (1,2 mmol) DippNH<sub>2</sub> synthetisiert. Nach der Flash-Chromatographie (Silica, *n*-Hexan) werden 32 mg (0,12 mmol, 12%) *N*-Dipp-*N*-(*p*-tolyl)amin als farbloser Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,35-7,22 (m, 3H, ArH); 6,98 (d,  $J$  = 8,1 Hz, 2H, ArH); 6,44 (d,  $J$  = 7,8 Hz, 2H, ArH); 5,06 (s, 1H, NH); 3,24 (hept.,  $J$  = 6,9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,18 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**N-Dipp-2,4,6-trimethylanilin (6d):**

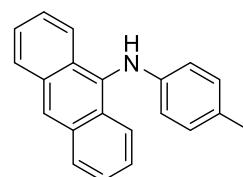
Amin **6d** wird ausgehend von 199 mg (1 mmol) 2-Brommesitylen und 213 mg (1,2 mmol) DippNH<sub>2</sub> synthetisiert. Nach der Flash-Chromatographie (Silica, *n*-Hexan) werden 275 mg (0,93 mmol, 93%) *N*-Dipp-2,4,6-trimethylanilin als farbloses Öl erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,10 (m, 3H, ArH); 6,75 (s, 2H, ArH); 4,75 (s, 1H, NH); 3,13 (hept.,  $J$  = 6,9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,95 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,11 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**N-(9-Anthracyl)-*N*-(*p*-tolyl)amin (6e):**

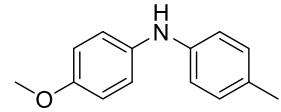
Amin **6e** wird ausgehend von 257 mg (1 mmol) 9-Bromantracen und 129 mg (1,2 mmol) *p*-Toluidin synthetisiert. Nach der Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) werden 275 mg (0,97 mmol, 97%) *N*-(9-Anthracyl)-*N*-(*p*-tolyl)amin als oranger Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8,40 (s, 1H, ArH); 8,20 (d,  $J$  = 9,0 Hz, 2H, ArH); 8,05 (d,  $J$  = 7,4 Hz, 2H, ArH), 7,56-7,36 (m, 4H, ArH); 6,97 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 2H, ArH); 6,53 (d,  $J$  = 8,5 Hz, 2H, ArH); 5,93 (s, 1H, NH); 2,26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-Methoxy-N-(*p*-tolyl)anilin (6f):

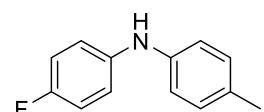
Amin **6f** wird ausgehend von 187 mg (1 mmol) *p*-Bromanisol und 129 mg (1,2 mmol) *p*-Toluidin synthetisiert. Nach der Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) werden 209 mg (0,98 mmol, 98%) 4-Methoxy-N-(*p*-tolyl)amin als grauweißer Feststoff erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,05 (t, *J* = 6,9 Hz, 4H, ArH); 6,91-6,82 (m, 4H, ArH); 3,81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4-Fluor-4'-methyldiphenylamin (6g):

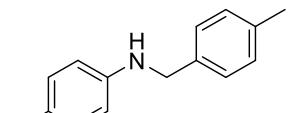
Amin **6g** wird ausgehend von 175 mg (1 mmol) 4-Brom-1-fluorbenzol und 129 mg (1,2 mmol) *p*-Toluidin synthetisiert. Nach der Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) werden 197 mg (0,98 mmol, 98%) 4-Fluor-4'-methyldiphenylamin als farbloser Feststoff erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,07 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH); 7,03-6,88 (m, 6H, ArH); 5,38 (s, 1H, NH); 2,30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### *N*-(*p*-Methylbenzyl)-4-methylanilin (6h):

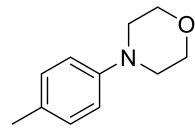
Amin **6h** wird ausgehend von 127 mg (1 mmol) 4-Chlortoluol und 145 mg (1,2 mmol) *p*-Methylbenzylamin synthetisiert. Nach der Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) werden 169 mg (0,8 mmol, 80%) *N*-(*p*-Methylbenzyl)-4-methylanilin als grauweißer Feststoff erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,28 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H, ArH); 7,16 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, ArH); 7,00 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, ArH); 6,58 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, ArH); 4,28 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 3,95 (s, 1H, NH); 2,36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**N-(*p*-Tolyl)-morpholin (6i):**

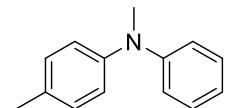
Amin **6i** wird ausgehend von 127 mg (1 mmol) 4-Chlortoluol und 105 mg (1,2 mmol) Morpholin synthetisiert. Nach der Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) werden 172 mg (0,97 mmol, 97%) *N*-(*p*-Tolyl)-morpholin als grauweißer Feststofferhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,09 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H, ArH); 6,84 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H, ArH); 3,86 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,11 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,28 (s, 3H, CH<sub>2</sub>).

**N,4-Dimethyl-N-Phenylanilin (6j):**

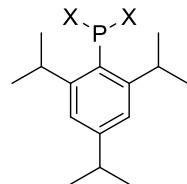
Amin **6j** wird ausgehend von 127 mg (1 mmol) 4-Chlortoluol und 129 mg (1,2 mmol) *N,N*-Methylphenylamin synthetisiert. Nach der Säulenchromatographie (Silica, *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) werden 173 mg (0,88 mmol, 88%) *N*,4-Dimethyl-*N*-Phenylanilin als gelbes Öl erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,31-7,20 (m, 2H, ArH); 7,14 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, ArH); 7,02 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, ArH); 6,99-6,85 (m, 3H, ArH); 3,31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**Tipp-bromchlorphosphin, TippPX<sub>2</sub>:**

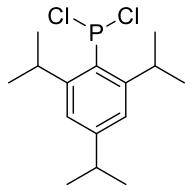
472 mg (19,4 mmol) Magnesiumspäne werden in 60 mL THF suspendiert. Dazu werden langsam 5 g (17,7 mmol) TippBr getropft. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nebenbei wird eine Lösung von 4,6 ml (53 mmol) Phosphortrichlorid in 20 mL THF auf -78 °C gekühlt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Grignard-Lösung wird in der Kälte langsam zum Phosphortrichlorid getropft. Dabei entsteht ein voluminöser, farbloser Niederschlag. Das Lösungsmittel wird entfernt. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nachdem die Magnesiumsalze durch Filtration abgetrennt wurden, wird das Filtrat bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Es werden 5,3 g (16,1 mmol, 91%,  $\bar{M}$  = 328,5 g/mol per <sup>31</sup>P-NMR) TippPX<sub>2</sub> als weißer Feststoff erhalten.



**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 164,8 (52,4%, TippPCl<sub>2</sub>); 159,4 (40,9%, TippPBrCl); 151,9 (6,7%, TippPBr<sub>2</sub>).

### Tipp-dichlorphosphin, TippPCl<sub>2</sub>:

**Variante 1:** Eine Suspension von 830 mg (2,5 mmol) TippPX<sub>2</sub> und 2,6 g (20 mmol) Zink(II)chlorid in 75 mL THF wird für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt wurde, wird der feste Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Durch Filtration werden die Feststoffe abgetrennt. Das Lösungsmittel wird aus dem Filtrat abgedampft und der erhaltene Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Es werden 665 mg (2,18 mmol, 87%) TippPCl<sub>2</sub> als weißer Feststoff erhalten.



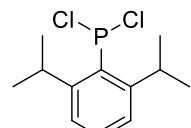
**Variante 2:** In 50 mL THF werden 472 mg (19,4 mmol) Magnesiumspäne suspendiert. 5 g (17,7 mmol) TippBr werden langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird zunächst für 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h lang unter Rückfluss erhitzt. Gleichzeitig werden 3,1 mL (35,4 mmol) Phosphortrichlorid in 10 mL THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung wird die inzwischen auf Raumtemperatur abgekühlte Grignard-Lösung langsam zugetropft, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Über einen PE-Schlauch mit Glasfaserfilter wird die überstehende Lösung zu 12,1 g (88,5 mmol) Zink(II)chlorid gegeben. Die Suspension wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Die festen Bestandteile der Suspension werden durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird bis zur Trockenheit eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus THF umkristallisiert. Es werden 3,46 g (11,3 mmol, 64%) TippPCl<sub>2</sub> als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,14 (d,  $J$  = 3,5 Hz, 1H, ArH); 6,96 (s, 1H, ArH); 4,16 (dhept.,  $J_1$  = 4,7 Hz,  $J_2$  = 6,8 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,93 (dhept.,  $J_1$  = 5,2 Hz,  $J_2$  = 6,9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,35 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,30 (d,  $J$  = 7,0 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 164,9.

### Dipp-dichlorphosphin, DippPCl<sub>2</sub>:

Zu einer Suspension von 1,46 g (60 mmol) Magnesiumspänen in 80 mL THF werden langsam 9,85 g (40,84 mmol) DippBr zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend noch 2 h unter Rückfluss erhitzt. 10,5 mL (120 mmol) Phosphortrichlorid werden in 20 mL Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nachdem die Grignard-Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie langsam in der Kälte zur PCl<sub>3</sub>-Lösung getropft, wobei ein voluminöser, weißer



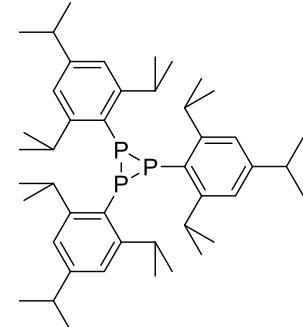
Niederschlag entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einer Filtration, um die Magnesiumsalze abzutrennen, wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat entfernt. Der Rückstand wird mit 27,25 g (200 mmol) Zink(II)chlorid versetzt und in 200 mL THF aufgenommen. Die Suspension wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird durch Filtration die flüssige Phase der Reaktionsmischung isoliert. Das Lösungsmittel wird abgedampft. Der zurückgebliebene Feststoff wird mit *n*-Hexan extrahiert und mittels Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Es werden 3,82 g (14,5 mmol, 36%) DippPCl<sub>2</sub> als weißer Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,11 (ddd,  $J_1$  = 8,4 Hz,  $J_2$  = 7,0 Hz,  $J_3$  = 0,6 Hz, 1H, ArH); 7,00-6,94 (m, 2H, ArH); 4,15 (dhept.,  $J_1$  = 4,5 Hz,  $J_2$  = 6,7 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,14 (dd,  $J_1$  = 6,7 Hz,  $J_2$  = 0,5 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 164,2.

### Tris(tipp)-triphenylphosphiran (7a):

**Variante 1:** Eine Lösung von 1,22 g (4 mmol) TippPCl<sub>2</sub> in 15 mL THF wird bei einer Temperatur von -78 °C tropfenweise mit 20 mL einer 1 M Stammlösung (20 mmol) von Trimethylphosphin in THF versetzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet und ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten ist. Die Suspension wird noch für eine Stunde bei -78 °C gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur erwärmt wird. Nachdem sie für 16 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Suspension filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden evapiert. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und erwärmt, um die gebildeten Kristalle wieder aufzulösen. Aus dieser gesättigten Lösung können 410 mg Tris(tipp)-triphenylphosphiran (0,58 mmol, 43%) bei 5 °C als farbloser, kristalliner Feststoff kristallisiert werden.



**Variante B:** Eine Mischung aus 610 mg (2 mmol) TippPCl<sub>2</sub> und 654 mg (10 mmol) Zinkpulver wird in 20 mL THF aufgeschlämmt, auf -78 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 515 µL (5 mmol) Trimethylphosphin in 5 mL THF versetzt. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag der Lösung zu hellgelb erfolgt. Die Mischung wird filtriert und das Filtrat wird eingedampft, bis nur noch ein trockener, fester Rückstand bleibt. Dieser

wir mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einer Filtration wird das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und die gebildeten Kristalle werden durch Erwärmen wieder aufgelöst. Das Produkt wird aus dieser konzentrierten Lösung bei 5 °C kristallisiert. Es werden in zwei Fraktionen 220 mg (0,27 mmol, 47%) Tris(tipp)-triposphiran als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

**Variante C:** Zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension von 880 mg (2,44 mg,  $\bar{M} = 360,3$  g/mol per  $^{31}\text{P}$ -NMR) TippPX<sub>2</sub> und 660 mg (10,1 mmol) Zinkpulver in 15 mL THF werden langsam 620  $\mu\text{L}$  (6,11 mmol) Trimethylphosphin zugetropft. Die Suspension mit neu entstandenem, farblosem Niederschlag wird über 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die überstehende Lösung gelb färbt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat eingedampft, bis nur noch ein fester Rückstand bleibt. Dieser wird mit Benzol extrahiert. Nach erneuter Filtration wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat entfernt. So werden 520 mg (0,58 mmol, 72%) Tris(tipp)-triposphiran als hellgelber Feststoff erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,13 (d,  $J = 2,1$  Hz, 2H, ArH); 7,03 (s, 4H, ArH); 4,75 (sept.,  $J = 6,9$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4,09 (br, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,76 (sept.,  $J = 6,9$  Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,64 (sept.,  $J = 6,9$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,42 (d,  $J = 6,8$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,25-1,05 (m, 42H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 155,4 (d,  $J = 4,56$  Hz); 154,4 (d,  $J = 8,87$  Hz); 149,8; 149,4; 133,1; 132,4; 122,4; 122,1; 34,6; 34,6; 33,7; 33,4; 24,9; 24,2; 24,0; 24,0.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = -99,5 (d,  $J = 179,2$  Hz, 2P); -132,8 (t,  $J = 179,3$  Hz, 1P).

**IR** (ATR, 32 scans):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3044 (w), 2958 (s), 2927 (m), 2865 (m), 1597 (m), 1554 (w), 1536 (w), 1457 (s), 1418 (m), 1381 (m), 1360 (s), 1344 (w), 1307 (m), 1292 (w), 1257 (w), 1237 (w), 1189 (w), 1165 (w), 1156 (w), 1132 (w), 1099 (m), 1066 (w), 1053 (m), 952 (w), 940 (m), 876 (s), 839 (w), 752 (m), 647 (m), 622 (w), 569 (w), 533 (w), 521 (w), 480 (w), 456 (w).

**RAMAN** (633 nm, 10 s, 20 scans):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3048 (1), 3012 (0), 2967 (6), 2934 (5), 2906 (6), 2866 (4), 2754 (0), 2710 (0), 1601 (8), 1557 (0), 1463 (3), 1446 (1), 1429 (1), 1383 (0), 1362 (0), 1345 (2), 1329 (0), 1311 (1), 1293 (1), 1257 (9), 1238 (2), 1193 (0), 1165 (0), 1159 (0), 1135 (1), 1106 (3), 1066 (0), 1058 (1), 1031 (8), 956 (2), 944 (1), 932 (0), 922 (0), 883 (7), 842 (0), 816 (0), 755 (0), 650 (0), 627 (1), 575 (2), 535 (8), 515 (10), 492 (1), 463 (1), 433 (2), 399 (1), 389 (2), 363 (1), 337 (1), 273 (5), 209 (1), 170 (1), 139 (4).

**EA:** theoretisch für C<sub>45</sub>H<sub>69</sub>P<sub>3</sub>: C 76,89; H 9,89%. experimentell: C 76,69; H 9,92 %.

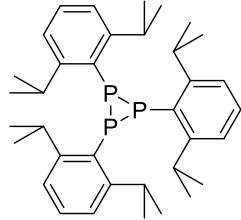
**Schmelzpunkt:** 167 °C.

**MS (EI):** m/Z = 702 (11,3%) {Tipp<sub>3</sub>P<sub>3</sub>}<sup>+</sup>, 468 (100%) {Tipp<sub>2</sub>P<sub>2</sub>}<sup>+</sup>, 233 (56%) {(TippP)-H}<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):** m/Z = 703(100%) {M+H}<sup>+</sup>.

### Tris(dipp)-triposphiran (7b):

**Variante 1:** Bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  werden zu einer Lösung von 1,05 g (4 mmol) Dipp $\text{PCl}_2$  in 15 mL THF tropfenweise 20 mL einer 1 M Stammlösung (20 mmol) von Trimethylphosphin in THF zugegeben. Sofort beginnt sich ein farbloser Niederschlag zu bilden und die Farbe der Lösung schlägt langsam zu gelb um. Die Reaktionsmischung wird für eine Stunde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend für 16 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach Filtration der gebildeten Suspension wird das Filtrat bis zur Trockenheit eingedampft. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und nach einer erneuten Filtration bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die gebildeten Kristalle werden in der Wärme wieder aufgelöst. Durch Kristallisation aus dieser gesättigten Lösung bei  $5^{\circ}\text{C}$  werden in zwei Fraktionen 420 mg (0,88 mmol, 66%) Tris(dipp)-triposphiran als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.



**Variante 2:** Eine Suspension aus 526 mg (2 mmol) Dipp $\text{PCl}_2$  und 654 mg (10 mmol) Zinkpulver in 20 mL THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung aus 515  $\mu\text{L}$  (5 mmol) Trimethylphosphin in 5 mL THF zugegeben. Es kann eine unmittelbare Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung zu hellgelb umschlägt, und anschließend filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der feste Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach erneuter Filtration wird das Filtrat eingeengt, bis eine beginnende Kristallisation zu beobachten ist. Die Kristalle werden durch Erwärmen aufgelöst und das Produkt kann aus dieser konzentrierten Lösung bei  $5^{\circ}\text{C}$  kristallisiert werden. So werden in zwei Fraktionen 190 mg (0,33 mmol, 50%) Tris(dipp)-triposphiran als farblose Kristalle erhalten.

**Variante 3:** 648 mg (2,18 mmol;  $\bar{M} = 298,4 \text{ g/mol per } {}^{31}\text{P-NMR}$ ) Dipp $\text{PX}_2$  und 654 mg (10 mmol) Zinkpulver werden in 15 mL THF suspendiert. Die Suspension wird bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  tropfenweise unter Rühren mit 5,5 mL einer 1 M Stammlösung (5,5 mmol) von Trimethylphosphin in THF versetzt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat eingedampft. Der feste Rückstand wird mit Benzol extrahiert und erneut filtriert. Das Benzol wird im Vakuum aus dem Filtrat entfernt und es werden 320 mg (0,55 mmol, 75%) Tris(dipp)-triposphiran als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,26 (m, 1H, ArH); 7,18 (dd, J<sub>1</sub> = 7,1 Hz, J<sub>2</sub> = 8,3 Hz, 2H, ArH); 7,12 (dd, J<sub>1</sub> = 2,3 Hz, J<sub>2</sub> = 7,7 Hz, 2H, ArH); 7,04 (d, J = 7,5 Hz, 4H, ArH); 4,41 (sept., J = 6,7 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3,38 (br, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,33 (d, J = 6,8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,02 (m, 24H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 155,1; 153,9 (d, J = 8,87 Hz); 130,1; 129,7; 129,2; 128,8; 123,9; 123,6; 33,5 (br); 33,0 (q, J = 5,09 Hz); 24,7; 24,1.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = -99,5 (d, J = 178,5 Hz, 2P), -132,9 (t, J = 178,5 Hz, 1P).

**IR** (ATR, 32 scans): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3053 (w), 2956 (s), 2937 (m), 2865 (m), 1580 (w), 1566 (w), 1449 (m), 1412 (w), 1381 (m), 1358 (m), 1336 (w), 1315 (w), 1288 (w), 1242 (w), 1223 (w), 1177 (w), 1160 (w), 1146 (w), 1127 (w), 1105 (w), 1053 (m), 1027 (w), 967 (w), 954 (w), 925 (w), 896 (w), 883 (w), 794 (s), 734 (s), 676 (w), 634 (w), 569 (w), 538 (w), 511 (w), 453 (w).

**RAMAN** (633 nm, 10 s, 10 scans): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3162 (0), 3059 (2), 2979 (2), 2967 (4), 2934 (5), 2910 (7), 2863 (5), 2753 (0), 2705 (0), 1582 (5), 1567 (1), 1466 (3), 1442 (3), 1417 (0), 1390 (0), 1364 (0), 1359 (0), 1339 (5), 1318 (0), 1293 (1), 1287 (1), 1245 (3), 1228 (8), 1177 (1), 1160 (1), 1149 (1), 1125 (1), 1106 (2), 1053 (2), 1034 (5), 1028 (5), 967 (0), 954 (1), 922 (1), 897 (1), 886 (5), 804 (0), 798 (0), 744 (1), 733 (3), 635 (1), 619 (2), 577 (0), 540 (10), 510 (3), 502 (5), 451 (5), 436 (6), 429 (5), 401 (2), 389 (2), 357 (1), 351 (2), 331 (2), 297 (2), 269 (3), 215 (2), 210 (2), 164 (3).

**EA:** theoretisch für C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>P<sub>3</sub>: C 74,29; H 8,73%. experimentell: C 74,97; H 8,91%.

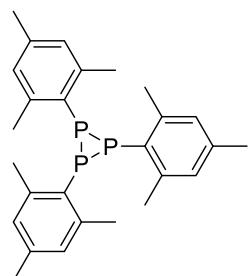
**Schmelzpunkt:** 193 °C.

**MS (EI):** m/Z = 576 (12,6%) {Dipp<sub>3</sub>P<sub>3</sub>}<sup>+</sup>, 384 (100%) {Dipp<sub>2</sub>P<sub>2</sub>}<sup>+</sup>, 191 (74%) {DippP)-H}<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):** m/Z = 577(100%) {M+H}<sup>+</sup>.

### Tris(mesityl)-triposphiran (7c):

**Variante 1:** In 15 mL THF werden 884 mg (4 mmol) MesPCl<sub>2</sub> gelöst und die Lösung wird auf -78 °C gekühlt. 20 mL einer 1 M Stammlösung (20 mmol) von Trimethylphosphin in THF werden langsam unter Rühren zugegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Reaktionsmischung wird zunächst eine Stunde bei -78 °C gerührt und danach für 16 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die Lösung färbt sich währenddessen gelb. Durch Filtration wird die flüssige Phase von den Feststoffen getrennt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der Lösung im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Der Extrakt wird durch Filtration vom Feststoff getrennt und dann bis zur



beginnenden Kristallisation eingeengt. Die Kristalle werden durch Erwärmen aufgelöst. Aus dieser konzentrierten Lösung kristallisieren bei 5 °C 110 mg (0,24 mmol, 18%) Tris(mesityl)-triphosphiran als farblose Kristalle.

**Variante 2:** Eine Suspension aus 177 mg (2,7 mmol) Zinkpulver und 100 mg (0,45 mmol) MesPCl<sub>2</sub> in 5 mL THF wurde bei -78 °C tropfenweise mit 1,25 mL einer 1 M Stammlösung (1,25 mmol) von Trimethylphosphin in THF versetzt. Dabei kann die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung langsam gelb färbt. Nach einer Filtration der Mischung wird das Filtrat bis zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand anschließend mit *n*-Hexan extrahiert. Der durch Filtration abgetrennte Extrakt wird solange aufkonzentriert, bis sich die ersten Kristalle bilden. Diese werden wieder aufgelöst, indem die Lösung leicht erwärmt wird. Aus dieser konzentrierten Lösung wird das Produkt bei -5 °C kristallisiert. So können 20 mg (0,044 mmol, 30%) Tris(mesityl)-triphosphiran als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

**Variante 3:** 721 mg (2,8 mmol,  $\bar{M} = 257,4$  g/mol per <sup>31</sup>P-NMR) MesPX<sub>2</sub> und 915 mg (14 mmol) Zinkpulver werden in 17 mL THF suspendiert. Dazu werden langsam 5,8 mL einer 1 M Stammlösung (5,8 mmol) von Trimethylphosphin in THF getropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die Mischung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kann ein Farbumschlag der Lösung zu gelb beobachtet werden. Die flüchtigen Komponenten der Suspension werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert. Nach einer Filtration wird das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und die gebildeten Kristalle werden in der Wärme wieder aufgelöst. Kristallisation aus dieser konzentrierten Lösung bei -30 °C liefert 215 mg (0,47 mmol, 52%) Tris(mesityl)-triphosphiran als farbloser, kristalliner Feststoff.

**Weitere Versuche zur Optimierung der Synthese:** Zusätzlich erfolgt die Untersuchung des Einsatzes von MesPBr<sub>2</sub> als Edukt, sowie Triethylphosphin als Reduktionsmittel in Gegenwart von Zinkpulver. Diese Experimente erfolgen in Analogie zu Variante 2, so dass die Beschreibung von Variante 2 als allgemeine Versuchsvorschrift für die nachfolgenden Untersuchungen angesehen wird. Es werden jeweils 100 mg des entsprechenden Mesyldihalogenphosphins (0,45 mmol bei MesPCl<sub>2</sub>, 0,32 mmol für MesPBr<sub>2</sub>) mit zwei Äquivalenten des verwendeten Trialkylphosphins PR<sub>3</sub> und fünf Äquivalenten Zinkpulver umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten stehen für die Menge des isolierten Produkts. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle A 2 zusammengefasst.

**Tabelle A 2: Zusammenfassung der zusätzlich durchgeführten Versuche zur Optimierung der Synthese von  $P_3Mes_3$  (7c).**

Eintrag	MesPX <sub>2</sub>	PR <sub>3</sub>	Ausbeute
1	MesPBr <sub>2</sub>	PM <sub>3</sub>	25%
2	MesPCl <sub>2</sub>	PEt <sub>3</sub>	-
3	MesPBr <sub>2</sub>	PEt <sub>3</sub>	44%

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6,69 (s, 2H, ArH); 6,51 (s, 4H, ArH); 2,79 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,49 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 2,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,92 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 144,06 (t,  $J$  = 7,37 Hz); 142,36 (d,  $J$  = 9,97 Hz); 137,73; 137,20; 129,64; 129,48; 24,35; 24,12; 20,57; 20,48.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = -109,91 (d,  $J$  = 184,06 Hz, 2P); -144,40 (t,  $J$  = 181,09 Hz, 1P).

**IR** (ATR, 32 scans):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3015 (m), 2966 (m), 2943 (m), 2912 (m), 2852 (m), 1597 (m), 1546 (w), 1443 (s), 1434 (s), 1404 (m), 1381 (m), 1368 (w), 1288 (m), 1238 (w), 1172 (w), 1119 (w), 1024 (m), 1010 (m), 954 (w), 925 (w), 876 (w), 845 (s), 711 (m), 606 (m), 571 (w), 548 (m).

**RAMAN** (633 nm, 10 s, 10 scans):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3018 (1), 2978 (1), 2972 (1), 2943 (1), 2916 (3), 2855 (0), 2740 (0), 2726 (0), 1600 (5), 1556 (0), 1461 (0), 1435 (0), 1405 (0), 1392 (0), 1380 (2), 1368 (1), 1288 (5), 1261 (0), 1175 (0), 1102 (0), 1048 (6), 1035 (2), 1011 (1), 955 (0), 883 (0), 713 (0), 611 (4), 578 (6), 570 (3), 557 (0), 538 (1), 520 (9), 503 (9), 428 (10), 403 (1), 386 (0), 338 (2), 305 (1), 285 (1), 222 (2), 196 (1), 150 (3) 144 (3).

**EA:** theoretisch für C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>P<sub>3</sub>: C 71,99; H 7,38%. experimentell: C 71,94; H 7,46 %.

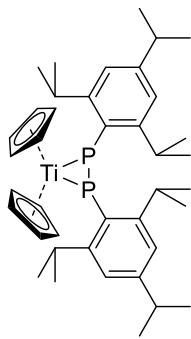
**Schmelzpunkt:** 205 °C.

**MS (EI):** m/Z = 450 (63,1%) {Mes<sub>3</sub>P<sub>3</sub>}<sup>+</sup>, 299 (100%) {Mes<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-H}<sup>+</sup>.

**MS (CI, Isobutan):** m/Z = 451(100%) {M}<sup>+</sup>.

### (Bis(tipp)-diphospheno)-titanocen (8a):

Eine Lösung von 150 mg (0,21 mmol)  $P_3Tipp_3$  und 110 mg (0,32 mmol)  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  in 10 mL Benzol wird für 16 h bei 80 °C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden verdampft und der feste Rückstand wird in frischem Benzol gelöst. Nach Filtration dieser Lösung wird sie bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. In der Wärme wurden die gebildeten Kristalle wieder aufgelöst. Aus dieser Lösung können 127 mg (0,18 mmol, 56%) (Bis(tipp)-diphospheno)-titanocen als tiefgelber, kristalliner Feststoff kristallisiert werden.



$^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,49 (d,  $J$  = 1,9 Hz, 2H, ArH); 7,10 (s, 2H, ArH); 6,45 (s, 10H, Cp); 4,59-4,50 (m, 2H,  $CH(CH_3)_2$ ); 3,00 (sept.,  $J$  = 6,9 Hz, 2H,  $CH(CH_3)_2$ ); 1,92 (d,  $J$  = 6,7 Hz, 6H,  $CH_3$ ); 1,40 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 12H,  $CH_3$ ); 1,17 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 6H,  $CH_3$ ); 0,75 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 6H,  $CH_3$ ); 0,59 (d,  $J$  = 6,7 Hz, 6H,  $CH_3$ ); -0,99 (sept.,  $J$  = 6,7 Hz, 2H,  $CH(CH_3)_2$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 152,0; 146,2; 128,6 (cokristallisiertes Benzol); 123,00; 119,9; 119,6; 34,6; 32,4; 31,8; 26,3; 25,8; 24,7; 24,6; 23,5; 21,8.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 290,7.

IR (ATR, 32 scans):  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 2956 (m), 2923 (m), 2862 (m), 1597 (w), 1550 (w), 1459 (m), 1416 (w), 1378 (w), 1358 (m), 1307 (w), 1257 (w), 1237 (w), 1190 (w), 1163 (w), 1130 (w), 1103 (w), 1053 (w), 1017 (m), 934 (w), 876 (m), 841 (m), 806 (s), 752 (m), 643 (m), 627 (m), 570 (m), 524 (m).

**RAMAN:** Die Probe verdampft durch das Einwirken des Laserstrahls bei Raumtemperatur.

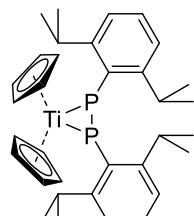
**EA:** theoretisch für  $C_{46}H_{62}P_2Ti$ : C 74.29; H 8.73%. experimentell: C 74.08; H 8.67%.

**Schmelzpunkt:** 162 °C.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  = 646(100%)  $[M]^+$ , 469  $[Tipp_2P_2]^+$ .

### (Bis(dipp)-diphospheno)-titanocen (8b):

108 mg (0,19 mmol)  $P_3Dipp_3$  und 103 mg (0,30 mmol)  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  werden in 6 mL Benzol gelöst und 16 h lang bei 80 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird bis zur Trockenheit eingedampft. Der Rückstand wird mit frischem Benzol extrahiert und anschließend wird die Mischung filtriert. Das Filtrat wird aufkonzentriert, bis eine beginnende Kristallisation zu beobachten ist. Die Kristalle werden durch Erwärmen wieder aufgelöst. Bei Raumtemperatur werden aus dieser



konzentrierten Lösung 82 mg (0,15 mmol, 49%) (Bis(dipp)-diphospheno)-titanocen als tiefgelber, kristalliner Feststoff kristallisiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,48 (dd, J<sub>1</sub> = 7,8 Hz, J<sub>2</sub> = 1,4 Hz, 2H, ArH); 7,24 (t, J = 7,6 Hz, 2H, ArH); 7,06 (d, J = 6,9 Hz, 2H, ArH); 6,40 (s, 10H, Cp); 4,51 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,83 (d, J = 6,7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,11 (d, J = 6,9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,64 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,58 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); -0,99 (sept., J = 6,7 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 151,7; 125,9; 124,8; 121,3; 119,1; 32,0; 31,3; 25,6; 25,4; 23,00; 21,2.

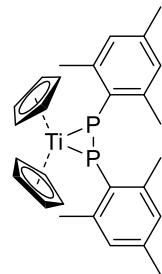
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 284,1.

**EA:** theoretisch für C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>P<sub>2</sub>Ti: C 72,59; H 7,88%. experimentell: C 71,42; H 7,84 % (Abweichung ist akzeptabel, da Titancarbide gebildet werden).<sup>[165]</sup>

**MS** (CI, Isobutan): m/Z = 562(100%) [M]<sup>+</sup>.

### (Bis(mesityl)-diphospheno)-titanocen (8c):

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss wird eine Lösung von 32 mg (0,07 mmol) P<sub>3</sub>Mes<sub>3</sub> und 38 mg (0,11 mmol) [Cp<sub>2</sub>Ti(btmsa)] in 0,8 mL Benzol-d<sub>6</sub> für 16 h bei 80 °C erhitzt. Die Lösung wird in einen Schlenkkolben transferiert und alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden evaporiert. Der Feststoff wird in Diethylether aufgenommen und die Mischung wird filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation aufkonzentriert. Die gebildeten Kristalle werden in der Wärme wieder aufgelöst. Aus dieser Lösung werden 35 mg (0,072 mmol, 66%) (Bis(mesityl)-diphospheno)-titanocen als tiefgelber, mikrokristalliner Feststoff kristallisiert.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,13 (s, 2H, ArH); 6,78 (s, 2H, ArH); 6,36 (s, 10H, Cp); 3,04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 140,7; 134,3; 130,7; 129,0; 120,2; 28,3; 23,47; 21,0.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 312,5.

**IR (ATR, 32 scans):** ν [cm<sup>-1</sup>] = 3065 (w), 3011 (w), 2954 (w), 2912 (w) 2888 (w), 2851 (w), 1601 (w), 1455 (m), 1441 (m), 1428 (m), 1373 (w), 1286 (w), 1241 (w), 1175 (w), 1117 (w), 1043 (w), 1012 (m), 952 (w), 902 (w), 876 (w), 845 (m), 814 (s), 711 (w), 1053 (w), 1017 (m), 934 (w), 876 (m), 841 (m), 806 (s), 752 (m), 643 (m), 627 (m), 598 (m), 567 (m), 544 (m), 509 (w), 439 (m).

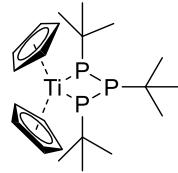
**EA:** theoretisch für C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>P<sub>2</sub>Ti: C 70,30; H 6,74%. experimentell: C 70,33; H 6,60%.

**MS** (CI, Isobutan): m/Z = 478(100%) [M]<sup>+</sup>.

**Melting Point:** 139 °C.

**(Tris(tert-butyl)- $P^1, P^3$ -triphosphanato)-titanocen 9a:**

Eine Lösung von 132 mg (0,5 mmol)  $P_3^{t\text{Bu}_3}$  und 174 mg (0,5 mmol) in 15 mL THF wird 16 h lang bei 80 °C gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag der Lösung von gelb zu tiefrot zu beobachten. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert und die Mischung wird filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und die entstandenen Kristalle werden durch Erwärmen der Lösung wieder aufgelöst. Aus dieser konzentrierten Lösung werden 142 mg (0,32 mmol, 64%) (Tris(tert-butyl)- $P^1, P^3$ -triphosphanato)-titanocen als tiefvioletter, kristalliner Feststoff kristallisiert.



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $C_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 5,79 (s, 5H, Cp); 5,70 (m, 5H, Cp); 1,45-1,39 (m, 27H,  $C(CH_3)_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz,  $C_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 110,3; 106,5; 34,3; 32,7.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (162 MHz,  $C_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 255,65 (d,  $J$  = 336 Hz, 2P), -141,27 (t,  $J$  = 336 Hz, 1P).  
**IR** (ATR, 32 scans):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2933 (w), 2885 (w), 2855 (m), 1468 (w), 1455 (m), 1381 (w), 1356 (m), 1249 (w), 1218 (w), 1156 (m), 1070 (w), 1039 (m), 1010 (m), 975 (m), 913 (m), 895 (m), 847 (m), 837 (s), 824 (s), 802 (s), 789 (s), 759 (m), 645 (m), 625 (m), 550 (m), 482 (m), 464 (m).

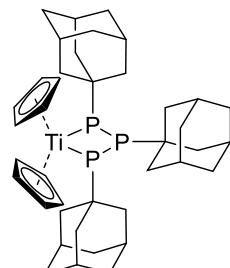
**EA:** theoretisch für  $C_{22}\text{H}_{37}\text{P}_3\text{Ti}$ : C 59,74; H, 8,43%. experimentell: C 59,67, H 8,31%.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/Z$  = 442(100%) [ $\text{M}^+$ ], 265 (96%)  $[(P_3^{t\text{Bu}_3})+\text{H}]^+$ .

**Melting Point:** 160 °C.

**(Tris(adamantyl)- $P^1, P^3$ -triphosphanato)-titanocen 9b:**

100 mg (0,2 mmol)  $P_3\text{Ad}_3$  und 75 mg (0,22 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  werden in 10 mL THF gelöst und für 16 h auf 80 °C erhitzt. Dabei ist ein Farbumschlag der Lösung von gelb zu tiefbraun zu beobachten. Ein Aliquot der Reaktionsmischung wird entnommen, die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff wird für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung in Benzol- $d_6$  aufgenommen. Das Spektrum (Abbildung A 89 im Spektrenanhang) zeigt neben kleineren Verunreinigungen zwei Spezies – das Edukt  $P_3\text{Ad}_3$  und (Tris(adamantyl)- $P^1, P^3$ -triphosphanato)-titanocen 9b.

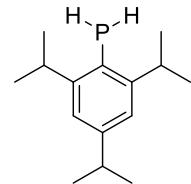


Die restliche Reaktionsmischung wird bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Der erhaltene amorphe Feststoff enthält erneut sowohl das Edukt als auch das Produkt. Ein Umkristallisieren aus Benzol führt ebenfalls nicht zur gewünschten Trennung der beiden Substanzen.

**$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR** (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 251,0 (d,  $J$  = 336,4 Hz, 2P), -156,0 (t,  $J$  = 336,2 Hz, 1P).

#### Tipp-phosphin, TippPH<sub>2</sub>:

In 10 mL THF werden 201 mg (5,3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid suspendiert. Die Suspension wird auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 800 mg (2,41 mmol,  $M$  = 331,7 g/mol per  $^{31}\text{P}$ -NMR) TippPX<sub>2</sub> in 15 mL THF wird langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der Mischung werden im Vakuum entfernt und der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Filtration der Mischung wird das Lösungsmittel abgedampft. Nach Trocknen im Hochvakuum werden 400 mg (1,7 mmol, 71%) 2,4,6-Tri-*iso*-propylphosphin als farbloses Öl erhalten.

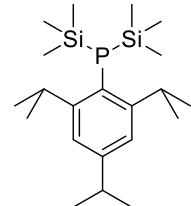


**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,08 (d,  $J$  = 2,4 Hz, 2H, ArH); 3,84 (d,  $J$  = 203,4 Hz, 2H, PH<sub>2</sub>); 3,44 (dsept.,  $J_1$  = 10,0 Hz,  $J_2$  = 6,8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,77 (sept.,  $J$  = 9,6 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,21 (dd,  $J_1$  = 6,9 Hz,  $J_2$  = 2,3 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>).

**$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR** (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 159,00.

#### Tipp-bis(trimethylsilyl)phosphin, TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

40 mL Diethylether werden auf 0 °C gekühlt und mit 2,65 mL einer 1,6 M Lösung (4,25 mmol) von Methylolithium in Diethylether versetzt. In der Kälte wird eine Lösung von 400 mg (1,7 mmol) TippPH<sub>2</sub> in 5 mL Diethylether zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend unter Reflux für 1,5 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 540  $\mu\text{L}$  (4,25 mmol) Trimethylsilylchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wird nochmals unter Reflux für 2 h gerührt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die flüssige Phase durch Filtration vom entstandenen Niederschlag getrennt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einer weiteren Filtration wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat abgedampft und der Rückstand wird bei einem Druck von



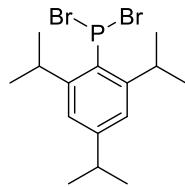
$10^{-3}$  mbar und einer Temperatur von  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  umkondensiert. Es werden 490 mg (1,3 mmol, 76%) Tipp-bis(trimethylsilyl)phosphin als leicht gelbliches Öl erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,16 (d,  $J = 2,7\text{ Hz}$ , 2H, ArH); 4,35 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,77 (hept.,  $J = 6,9\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,35 (d,  $J = 6,8\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,19 (d,  $J = 6,9\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,30 (d,  $J = 6,1\text{ Hz}$ , 18H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -170,1.

#### Tipp-dibromphosphin, TippPBr<sub>2</sub>:

Eine Suspension von 270 mg (11 mmol) Magnesiumspänen in 50 mL THF wird tropfenweise mit 2,83 g (10 mmol) TippBr versetzt. Die Reaktionsmischung wird noch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt.



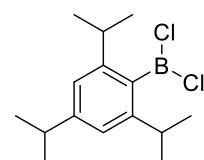
Anschließend wird die Reaktionsmischung für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Währenddessen werden 1,42 mL (15 mmol) Phosphortribromid in 15 mL THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In der Kälte wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Grignard-Lösung zur  $\text{PBr}_3$ -Lösung getropft. Es bildet sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. *In vacuo* wird das Lösungsmittel entfernt und der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einer Filtration, um die Magnesiumsalze abzutrennen, wird das Filtrat stark aufkonzentriert. Bei einer Temperatur von  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  können daraus 2,01 g (5,1 mmol, 51%) TippPBr<sub>2</sub> als gelbe Nadeln kristallisiert werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,03 (d,  $J = 3,7\text{ Hz}$ , 2H, ArH); 4,23 (s, 2H, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,61 (hept.,  $J = 6,9\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,24 (d,  $J = 6,3\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,08 (d,  $J = 6,9\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 151,8.

#### Tipp-dichlorboran:

Eine Lösung von 3 g (10,6 mmol) TippBr in 30 mL Diethylether wird auf  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In der Kälte werden tropfenweise 4,45 mL einer 2,5 M Lösung (11,1 mmol) von *n*-BuLi in *n*-Hexan zugefügt. Die Reaktionsmischung wird 2 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur ist, werden die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 40 mL Toluol aufgenommen und auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren werden langsam 10,6 mL einer 1 M Lösung (10,6 mmol) von Bortrichlorid in *n*-Heptan zugetropft. Die



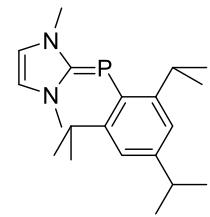
Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h lang gerührt. Nach der Evaporation des Lösungsmittels wird der feste Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die Kristalle werden durch Erwärmen wieder aufgelöst. Aus dieser konzentrierten Lösung werden 1,45 g (5,1 mmol, 48 %) Tipp-dichlorboran als farblose Kristalle kristallisiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,02 (s, 2H, ArH); 3,63 (hept., *J* = 6,9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,78-2,64 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,20 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,17 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 147,9; 147,5; 123,8; 122,3; 34,1; 33,6; 23,9; 22,9.

### IMe<sub>2</sub>PTipp (10a):

Eine Mischung aus 60 mg (0,09 mmol) P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub>, 57 mg (0,26 mmol) *N,N'*-Dimethylimidazoliumiodid und 30 mg (0,26 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wird auf -78 °C gekühlt und in der Kälte in 5 mL THF gelöst.



Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein Farbumschlag zu intensivem Gelb zu erkennen ist. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum entfernt. Der harzige Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Aus dem aufkonzentrierten Filtrat werden bei 5 °C 40 mg (0,12 mmol, 47%) IMe<sub>2</sub>PTipp als gelber, mikrokristalliner Feststoff kristallisiert.

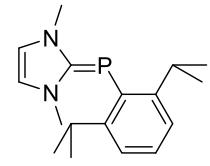
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,19 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H, ArH); 5,54 (s, 2H, Rückgrat-CH); 4,74 (dhept., *J*<sub>1</sub> = 4,8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6,9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,89 (hept., *J* = 6,9 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,71 (d, *J* = 1,7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,37 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,31 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 169,5 (d, *J* = 104,1 Hz); 154,5 (d, *J* = 8,3 Hz); 147,4; 135,5 (d, *J* = 44,9 Hz); 120,4; 117,7 (d, *J* = 3,5 Hz); 35,3; 35,1; 34,4; 33,7; 33,5.

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = -84,5.

### IMe<sub>2</sub>PDipp (10b):

58 mg (0,1 mmol) P<sub>3</sub>Dipp<sub>3</sub>, 67 mg (0,3 mmol) *N,N'*-Dimethylimidazoliumiodid und 34 mg (0,3 mmol) Kalium-



*tert*-butanolat werden bei einer Temperatur von -78 °C in 5 mL THF gelöst und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei schlägt die Farbe zu intensivem Gelb um. Die Reaktionsmischung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und

anschließend filtriert. Aus dem hoch aufkonzentrierten Filtrat werden 20 mg (0,07 mmol, 23%)  $\text{IMe}_2\text{PDipp}$  als gelbe Kristalle isoliert.

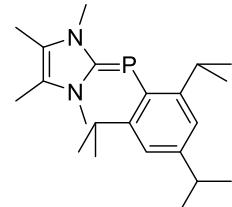
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,29 (m, 1H, ArH); 7,23-7,17 (m, 2H, ArH); 5,51 (s, 2H, Rückgrat-CH); 4,70 (dhept.,  $J_1$  = 4,9 Hz,  $J_2$  = 6,9 Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,67 (d,  $J$  = 1,6 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,32 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 169,4 (d,  $J$  = 103,7 Hz); 154,5 (d,  $J$  = 8,1 Hz); 138,7 (d,  $J$  = 46,1 Hz); 127,3; 122,3; 117,7 (d,  $J$  = 3,3 Hz); 35,2 (d,  $J$  = 11,4 Hz); 33,50 (d,  $J$  = 11,4 Hz); 23,9.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -84,0.

### **$\text{IMe}_4\text{PTipp}$ (11a):**

In 5 mL Benzol werden 210 mg (0,3 mmol)  $\text{P}_3\text{Tipp}_3$  und 120 mg (0,97 mmol) 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden gelöst. Die Farbe der Lösung schlägt rasch von Rot nach Gelborange um. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgedampft. Der ölige Rückstand wird in wenig *n*-Hexan aufgenommen und *in vacuo* bis zur vollständigen Trockenheit getrocknet. Der zurückbleibende Feststoff wird mit *n*-Hexan extrahiert und die flüssige Phase wird durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird stark eingeengt. Aus dieser konzentrierten Lösung können 215 mg (0,6 mmol, 67%)  $\text{IMe}_4\text{PTipp}$  als gelbe Kristalle kristallisiert werden.



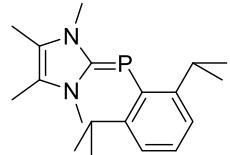
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,23 (d,  $J$  = 1,8 Hz, 2H, ArH); 4,88-4,74 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,93 (hept.,  $J$  = 6,9 Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,81 (d,  $J$  = 1,2 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,42 (dd,  $J_1$  = 6,9 Hz,  $J_2$  = 0,7 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,35 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,27 (d,  $J$  = 1,0 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 168,9 (d,  $J$  = 104,0 Hz); 154,1 (d,  $J$  = 8,4 Hz); 146,8; 137,1 (d,  $J$  = 46,9 Hz); 120,4; 120,2 (d,  $J$  = 3,5 Hz); 34,5; 33,7 (d,  $J$  = 11,5 Hz); 31,7 (d,  $J$  = 13,0 Hz); 24,2; 24,1; 8,0.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = -86,74.

**IMe<sub>4</sub>PDipp (11b):**

49 mg (0,085 mmol) P<sub>3</sub>Dipp<sub>3</sub> und 32 mg (0,255 mmol) 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden werden in 3 mL THF gelöst und für 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist ein rascher Farbumschlag von Rot nach Gelborange zu beobachten. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung entfernt. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach der Filtration wird das Filtrat aufkonzentriert. Daraus werden bei -30 °C 36 mg (0,114 mmol, 45%) IMe<sub>4</sub>PDipp als gelbe Kristalle kristallisiert.



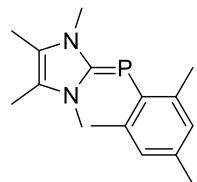
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,31 (dd, *J*<sub>1</sub> = 8,7 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6,5 Hz, 1H, ArH); 7,26-7,21 (m, 2H, ArH); 4,74 (dhept., *J*<sub>1</sub> = 4,8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6,8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,80 (d, *J* = 1,2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,35 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 168,8 (d, *J* = 103,1 Hz); 154,0 (d, *J* = 8,5 Hz); 140,5 (d, *J* = 48,5 Hz); 126,7; 122,4; 120,4 (d, *J* = 3,5 Hz); 33,6; 33,5; 31,9; 31,7; 24,0; 8,1.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = -86,5.

**IMe<sub>4</sub>PMes (11c):**

Eine Lösung von 140 mg (0,299 mmol) P<sub>3</sub>Mes<sub>3</sub> und 112 mg (0,9 mmol) 1,3,4,5-Tetramethyl-imidazol-2-yliden in 5 mL THF wird für 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt.



Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nachdem durch Filtration die flüssige Phase isoliert ist, wird das Filtrat stark eingeengt. Bei -30 °C kristallisieren daraus 11 mg (0,04 mmol, 5%) IMe<sub>4</sub>PMes als gelbe Kristalle.

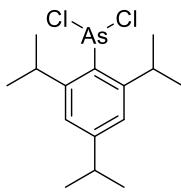
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,01 (m, 2H, ArH); 2,81 (d, *J* = 0,9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,72 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,24 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 142,2 (d, *J* = 10,2 Hz); 133,2; 127,9; 120,6 (d, *J* = 3,3 Hz); 32,0 (d, *J* = 11,6 Hz); 24,7 (d, *J* = 12,5 Hz); 20,9; 8,1.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = -74,9.

### Tipp-dichlorarsin:

Die Synthese von Tipp-dichlorarsin erfolgt aufgrund der Lichtempfindlichkeit des Produkts unter weitestgehendem Ausschluss von Licht.



**Variante 1:** 465 mg (19,4 mmol) Magnesiumspäne werden in 125 mL THF suspendiert. Tropfenweise werden 5 g (17,6 mmol) TippBr zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Gleichzeitig werden 1,5 mL (17,9 mmol) Arsentrichlorid in 125 mL THF gelöst. Diese Lösung wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In der Kälte wird unter Rühren langsam die Grignard-Lösung zum  $\text{AsCl}_3$  getropft. Dabei ist ein Farbumschlag nach gelb und die Bildung eines farblosen, voluminösen Niederschlags zu beobachten. Die Suspension wird für 16 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen kann. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden im Vakuum aus der Reaktionsmischung entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird aus dem Filtrat abgedampft. Der harzartige Rückstand wird mit 6 g (44 mmol) Zink(II)chlorid versetzt und in 125 mL THF gelöst. Die resultierende Suspension wird für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Filtration wird die flüssige Phase vom Feststoff getrennt. Das Filtrat wird bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 4,35 g (12,5 mmol, 71%) Tipp-dichlorarsin als hochviskoses, gelbliches Öl erhalten.

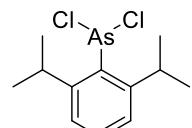
**Variante 2:** In 125 mL THF werden 5 g (17,6 mmol) TippBr gelöst. Die Lösung wird auf  $0^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und tropfenweise mit 8,5 mL einer 2,5 M Lösung (21,1 mmol) *n*-BuLi in *n*-Hexan versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag nach orange zu beobachten ist. 2,95 mL (35,2 mmol) Arsentrichlorid werden in 100 mL THF gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die erste Lösung wird in der Kälte langsam zur  $\text{AsCl}_3$ -Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen kann. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Die Mischung wird filtriert und das Filtrat wird bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Vom Rückstand wird eine NMR-Probe angefertigt. Das  $^1\text{H}$ NMR-Spektrum (Abbildung A 164 im Spektrenanhang) zeigt zwei Heptettsignale bei chemischen Verschiebungen von  $\delta(^1\text{H}) = 3,22$  ppm und  $\delta(^1\text{H}) = 2,82$  ppm mit relativen Intensitäten von 1 zu 2. Diese können nicht dem Produkt  $\text{TippAsCl}_2$  zugeordnet werden.

**Variante 3:** Zu einer Suspension von 465 mg (19,4 mmol) Magnesiumspänen in 125 mL THF werden langsam 5 g (17,6 mmol) TippBr getropft. Die Reaktionsmischung wird für 2 h unter Reflux erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. Unter Rühren werden 20 mL (234 mmol) 1,4-Dioxan zugegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird noch für 2,5 h gerührt. Gleichzeitig werden 2,95 mL (35,2 mmol) Arsentrichlorid in 100 mL THF gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Über einen PE-Schlauch mit Glasfaserfilter wird der Überstand der Suspension langsam in der Kälte zur  $\text{AsCl}_3$ -Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird aus dem Filtrat abgedampft und das Rohprodukt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 1,86 g (theoretisch 5,33 mmol, 30%) farbloser Kristalle erhalten, welche bereits bei Handwärme schmelzen und ein farbloses, hochviskoses Öl ergeben. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung A 165 im Spektrenanhang) zeigt, dass es sich nicht um reines TippAsCl<sub>2</sub> handelt. Es liegt mindestens noch eine weitere Spezies mit Tipp-Substituenten vor, welche auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht entfernt werden kann.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,04 (d,  $J$  = 3,0 Hz, 2H, ArH); 3,92 (hept.,  $J$  = 6,7 Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,63 (hept.,  $J$  = 7,0 Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,20 (d,  $J$  = 6,7 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,10 (d,  $J$  = 6,9 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### Dipp-dichlorarsin:

Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit des Produkts gegenüber Licht, erfolgt die Synthese von Dipp-dichlorarsin unter weitestgehendem Ausschluss von Licht.



**Variante 1:** Zu einer Suspension von 377 mg (15,5 mmol) Magnesiumspänen in 80 mL THF werden langsam 4 g (16,6 mg) DippBr zugetropft. Die Reaktionslösung wird erst 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 2 h unter Rückfluss gerührt. Eine Lösung von 1,2 mL (14,1 mmol) Arsentrichlorid in 40 mL THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In der Kälte wird die inzwischen abgekühlte Grignard-Lösung langsam zum Arsentrichlorid getropft, wobei ein voluminöser, farbloser Niederschlag ausfällt. Zu der Reaktionsmischung werden 3,84 g (28,2 mmol) Zink(II)chlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einer Filtration der Suspension wird das

Lösungsmittel aus dem Filtrat abgedampft und das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2,46 g (theoretisch 8 mmol, 57%) eines hochviskosen, gelblichen Öls erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 166 im Spektrenanhang) zeigt, dass es sich dabei nicht um reines DippAsCl<sub>2</sub> handelt. Es ist noch eine weitere, sehr ähnlich Spezies enthalten, die einen Dipp-Substituententrägt.

**Variante 2:** Eine Lösung von 5 g (20,7 mmol) DippBr in 125 mL Diethylether werden auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 10 mL einer 2,5 M Lösung (25 mmol) von *n*-BuLi in *n*-Hexan versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen werden 1,65 mL (19,7 mmol) Arsentrichlorid in 70 mL THF gelöst und auf eine Temperatur von –78 °C gekühlt. Die erste Lösung wird langsam in der Kälte zum Arsentrichlorid getropft. Die Reaktionsmischung wird 16 h lang gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen kann. Dabei entsteht ein rotbrauner Niederschlag. Durch Filtration wird die Überstehende Lösung abgetrennt. Das Lösungsmittel wird aus dem Filtrat entfernt. Aus dem Rückstand wird eine NMR-Probe gewonnen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 167 im Spektrenanhang) zeigt ein einzelnes Heptettsignal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 3,95$  ppm, welche dem Edukt DippBr zugeordnet werden kann.

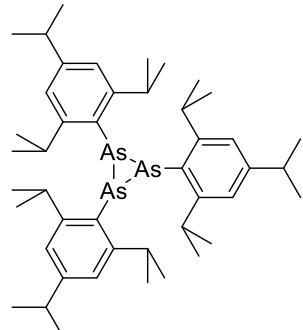
**Variante 3:** 550 mg (22,6 mmol) Magnesiumspäne werden in 125 mL THF suspendiert. 5 g (20,7 mmol) DippBr werden langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wird anschließend für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit 20 mL (234 mmol) 1,4-Dioxan versetzt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird noch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine zweite Lösung aus 3,47 mL (41,4 mmol) Arsentrichlorid in 100 mL THF wird auf –78 °C gekühlt und in der Kälte über einen PE-Schlauch mit Glasfaserfilter tropfenweise mit der Grignard-Lösung versetzt. Die vereinten Lösungen werden 16 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen können. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Durch Filtration wird der Extrakt vom Feststoff getrennt. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand gefriergetrocknet. Es werden 2,13 g (6,9 mmol, 33%) DippAsCl<sub>2</sub> als hochviskoses, gelbliches Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,17-7,06 (m, 1H, ArH); 6,94 (dd,  $J_1$  = 7,8 Hz,  $J_2$  = 4,7 Hz, 2H, ArH); 3,63 (hept.,  $J$  = 6,7 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,02 (d,  $J$  = 6,7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 153,8; 141,4; 132,5; 124,8; 31,4; 24,6.

### Tris(tipp)-triarsiran (12a):

Eine Suspension von 1 g (2,86 mmol) TippAsCl<sub>2</sub> und 935 mg (14,3 mmol) Zinkpulver in 20 mL THF wird mit 740  $\mu$ L (7,15 mmol) Trimethylphosphin versetzt und anschließend bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag nach gelb, sowie die Bildung eines farblosen Niederschlags zu erkennen. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Durch Filtration werden die Feststoffe abgetrennt und das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Durch Erwärmen werden die gebildeten Kristalle wieder aufgelöst. Aus der konzentrierten Lösung können bei 5 °C 520 mg (0,62 mmol, 65%) Tris(tipp)-triporphiran als farblose Kristalle kristallisiert werden.

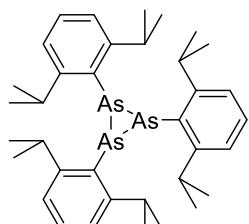


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,14 (s, 2H, ArH); 7,01 (s, 4H, ArH); 4,81 (hept.,  $J$  = 6,8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3,86 (hept.,  $J$  = 6,7 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,77 (hept.,  $J$  = 6,9 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,67 (hept.,  $J$  = 6,9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,44 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,24-1,10 (m, 42H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 154,9; 154,3; 149,2; 149,0; 136,4; 134,0; 121,7; 121,7; 35,5; 35,0; 34,2; 24,7; 24,2; 23,8; 23,7.

### Tris(dipp)-triarsiran (12b):

In 20 mL THF werden 1 g (3,26 mmol) DippAsCl<sub>2</sub> gelöst und 1,07 g (16,3 mmol) Zinkpulver suspendiert. Diese Suspension wird unter Rühren mit 840  $\mu$ L (8,15 mmol) Trimethylphosphin versetzt, wobei die Farbe der überstehenden Lösung zu gelb umschlägt und ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* aus der Reaktionsmischung entfernt. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und durch Filtration wird die Hexanlösung vom Feststoff getrennt. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die gebildeten Kristalle werden



durch Erwärmen wieder aufgelöst. Aus dieser konzentrierten Lösung werden bei 5 °C 610 mg (0,86 mmol, 79%) Tris(dipp)-triarsiran als farblose Kristalle kristallisiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,21-7,13 (m, 1H, ArH); 7,11-7,00 (m, 4H, ArH); 6,98-6,93 (m, 4H, ArH); 4,73 (hept., *J* = 6,8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3,79 (hept., *J* = 6,7 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,35 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,07 (dd, *J*<sub>1</sub> = 10,3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6,7 Hz, 24H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 155,2; 154,6; 139,7; 137,2; 129,5; 129,2; 124,0; 124,0; 35,8; 35,4; 25,0; 24,6.

## Weitere Experimente

### Vergiftungsexperiment für die Buchwald-Hartwig-Aminierung unter Verwendung von $^{Me}IPrCH_2$ :

Zwei identische Ansätze werden durchgeführt. Dazu werden jeweils 2,53 g (20 mmol) 4-Chlortoluol, 2,57 g (24 mmol) *p*-Toluidin, 2,88 g (30 mmol) NaOtBu, 52 mg (0,1 mmol)  $[Pd(cinnamyl)Cl]_2$ , 86 mg (0,2 mmol)  $^{Me}IPrCH_2$ , sowie 840 mg (5 mmol) 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard in 50 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischungen werden bei 80 °C für 1 h gerührt. Einer der Ansätze wird nach 30 min mit 2  $\mu$ L (0,02 mmol) PMe<sub>3</sub> versetzt. Alle zehn Minuten wird ein Aliquot für eine <sup>1</sup>H-NMR-Messung entnommen. Aus den erhaltenen Spektren wird die Ausbeute zum jeweiligen Zeitpunkt bestimmt.

**Tabelle A 3: Ergebnisse des Vergiftungsexperiments für die Buchwald-Hartwig-Aminierung unter Verwendung von  $^{Me}IPrCH_2$  als Liganden. Ausbeuten ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard (Mittelwerte aus jeweils drei Durchgängen).**

Zeit [min]	Ausbeute [%]	
	ohne Zusatz von PMe <sub>3</sub>	mit Zusatz von PMe <sub>3</sub>
0	1,13	1,24
10	5,96	4,61
20	20,58	8,61
30	34,13	39,01
40	60,75	36,51
50	62,25	37,69
60	62,46	32,37

**Vergiftungsexperiment für die Buchwald-Hartwig-Aminierung unter Verwendung von MeIPr:**

Zwei Reaktionsansätze werden durchgeführt und verglichen. Alle zehn Minuten wird ein Aliquot für eine  $^1\text{H}$ -NMR-Messung entnommen. Aus den erhaltenen Spektren wird die Ausbeute zum jeweiligen Zeitpunkt bestimmt.

**A)** Eine Lösung von 633 mg (5 mmol) 4-Chlortoluol, 643 mg (6 mmol) *p*-Toluidin, 721 mg (7,5 mmol) Natrium-*tert*-butanolat, 13 mg (0,025 mmol)  $[\text{Pd}(\text{cinnamyl})\text{Cl}]_2$ , 21 mg (0,05 mmol) MeIPr, sowie 42 mg (0,25 mmol) 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard in 25 mL THF wird für 1 h bei 80 °C gerührt.

**B)** Eine Lösung von 2,53 g (20 mmol) 4-Chlortoluol, 2,57 g (24 mmol) *p*-Toluidin, 2,88 g (30 mmol) Natrium-*tert*-butanolat, 52 mg (0,1 mmol)  $[\text{Pd}(\text{cinnamyl})\text{Cl}]_2$ , 83 mg (0,2 mmol) MeIPr, sowie 168 mg (1 mmol) 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard in 40 mL THF wird für 1 h bei 80 °C gerührt. Nach 30 min werden 0,2  $\mu\text{L}$  (0,02 mmol) PMe<sub>3</sub> zugegeben.

**Tabelle A 4: Ergebnisse des Vergiftungsexperiment für die Buchwald-Hartwig-Aminierung unter Verwendung von MeIPr als Liganden. Ausbeuten ermittelt über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie gegen 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard.**

Zeit [min]	Ausbeute [%]	
	ohne Zusatz von PMe <sub>3</sub>	mit Zusatz von PMe <sub>3</sub>
0	0,45	0,74
10	0,78	1,37
20	2,90	2,70
30	3,71	5,05
40	11,98	7,28
50	34,87	13,70
60	31,22	20,45

### **Identifikation des Nebenprodukts der Reduktion von $\text{TiPPCl}_2$ mit Trimethylphosphin:**

**Experiment 1:** Eine Lösung von 153 mg (0,5 mmol)  $\text{TiPPCl}_2$  in 4 mL THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 130  $\mu\text{L}$  Trimethylphosphin in 2 mL THF versetzt. Sofort ist die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten. Während die Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt wird, schlägt die Farbe der Lösung zu gelb um. Die flüssige Phase wird durch Filtration abgetrennt. Der Niederschlag wird erst mit *n*-Hexan und anschließend noch einmal mit Benzol gewaschen und dann *in vacuo* getrocknet. 20 mg des erhaltenen Niederschlags werden in 0,5 mL THF- $d_8$  gelöst und mit 44 mg (0,68 mmol) Zinkpulver versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in THF- $d_8$ ; Abbildung A 59 im Spektrenanhang) zeigt  $\text{PMe}_3$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -62,26$  ppm eindeutig als Hauptprodukt der Reaktion.

**Experiment 2:** Der Niederschlag aus Experiment 1 wird erneut verwendet. 50 mg des getrockneten Feststoffs und 115 mg (0,45 mmol) Silbertriflat werden in 5 mL Dichlormethan gemischt und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat wird bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft, wodurch ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten wird. Dieser wird mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR in Acetonitril- $d_3$  untersucht. Es zeigen sich  $[\text{Me}_3\text{PCl}]\text{OTf}$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 93,6$  ppm und  $[\text{Me}_3\text{PPMe}_3](\text{OTf})_2$  bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 28,4$  ppm, sowie drei unidentifizierte Produkte (Abbildung A 61 im Spektrenanhang).

### **Reduktion von $^t\text{BuPCl}_2$ mit Trimethylphosphin und Zink:**

Eine Mischung von 100 mg (0,63 mmol)  $^t\text{BuPCl}_2$  und 247 mg (3,78 mmol) Zinkpulver in 5 mL THF wird auf  $-198^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 1,26 mL einer 1 M Stammlösung (1,26 mmol) von Trimethylphosphin in THF versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich ein farbloser Niederschlag und die Farbe der Lösung schlägt um zu gelb. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird ein Aliquot der Mischung entnommen und alle flüchtigen Bestandteile aus dem Aliquot entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wird in 0,5 mL Benzol- $d_6$  aufgenommen und es wird ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung gemessen (Abbildung A 65 im Spektrenanhang). Daraus wird deutlich, dass sich Tris(*tert*-butyl)-triphosphiran und Tetrakis(*tert*-butyl)-cyclotetraphosphin in einem molaren Verhältnis von 92 zu 8 gebildet haben.

### **Reduktion von PhPCl<sub>2</sub> mit Trimethylphosphin und Zink:**

Eine Suspension von 358 mg (2 mmol) PhPCl<sub>2</sub> und 654 mg (10 mmol) Zinkpulver in 20 mL THF wird bis zu einer Temperatur von -78 °C gekühlt und in der Kälte mit 515 µL Trimethylphosphin versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein Aliquot der Suspension wird entnommen und *in vacuo* bis zur Trockenheit eingedampft. Der feste Rückstand wird in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> aufgenommen und für die Aufnahme eines <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums (Abbildung A 66 im Spektrenanhang) verwendet. Das erhaltene Spektrum zeigt neben einigen unidentifizierten Verunreinigungen hauptsächlich nicht reagiertes Edukt.

### **Reaktion von 7a mit Tris(pentafluorphenyl)-boran:**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss werden 20 mg (0,028 mmol) P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> und 14 mg (0,028 mmol) Tris(pentafluorphenyl)-boran in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A 68 im Spektrenanhang) hauptsächlich nicht reagiertes Edukt und zusätzlich ein kleines Signal bei  $\delta^{(31)}\text{P}^{(1}\text{H}) = -35,9$  ppm, welches Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin zugeordnet wird, sowie eine kleine Verunreinigung vom Diphosphen P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub> bei  $\delta^{(31)}\text{P}^{(1}\text{H}) = 517,8$  ppm. Die Reaktionsmischung wird im NMR-Rohr für 24 h auf 50 °C erhitzt und anschließend nochmal für 24 h auf 80 °C erhitzt. Nach beiden Erhitzungsschritten wird jeweils eine <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Messung durchgeführt (Abbildung A 69 und Abbildung A 70 im Spektrenanhang), welche zeigen, dass sich die Menge des gebildeten Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphins jeweils erhöht hat.

### **Untersuchung der thermischen Stabilität von 7a:**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss werden 30 mg (0,045 mmol) P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> für 36 h bei 80 °C erhitzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der der Probe nach dem Erhitzen zeigt (siehe Abbildung A 67 im Spektrenanhang), dass sich ein kleiner Anteil von Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin gebildet hat. In der Mischung macht dieser Anteil etwa 0,14 mol% aus.

### Reaktion von **7a** mit $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ :

Ein Feststoffgemisch von 70 mg (0,1 mmol)  $\text{P}_3\text{Tipp}_3$  und 72 mg (0,1 mmol)  $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$  wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und 4 mL Toluol werden hinzu kondensiert und die Lösung wird 16 h lang gerührt, wobei sie sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird aus der Reaktionsmischung entfernt. Der feste Rückstand wird mit Benzol extrahiert und die flüssige Phase durch Filtration isoliert. Das Filtrat wird bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Das feste Rohprodukt wird mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und anschließen *in vacuo* getrocknet. Es werden 110 mg (0,077 mmol, 77%)  $[(\text{Tipp}_3\text{P}_3)\text{Ag}(\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6)]$  als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] =  $-91,20$  (s(br), 2P);  $-127,93$  (t,  $J = 193,5$  Hz, 1P).

### Reaktion von **7a** mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat:

Zu 70 mg (0,1 mmol)  $\text{P}_3\text{Tipp}_3$  und 89 mg (0,1 mmol) Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat werden bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  4 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt, während sie sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum (Abbildung A 72 im Spektrenanhang) zeigt, neben kleineren Verunreinigungen, das Edukt als Hauptbestandteil und Tetrakis(tipp)cyclotetraphosphin bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -36,0$  ppm als Nebenbestandteil. Die beiden Substanzen liegen in einem molaren Verhältnis von 0,775 zu 0,225 vor.

Der feste Rückstand wird nun in 4 mL THF aufgenommen. Die Reaktionsmischung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel wieder abgedampft wird und der feste Rückstand erneut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht wird. Abbildung A 73 im Spektrenanhang zeigt das entsprechende Spektrum. Darin ist zu erkennen, dass das Edukt **7a** weiterhin Hauptbestandteil der Mischung ist. Der Anteil vom Cyclotetraphosphin hat allerdings abgenommen. Zusätzlich hat sich nun eine dritte, nicht identifizierte Komponente gebildet, welche eine Resonanz bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 23,3$  ppm aufweist. Das molare Verhältnis von **7a** zu Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin und der dritten Verbindung beträgt dabei 0,777 zu 0,116 zu 0,107.

### Reaktion von **7b** mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat:

Eine Mischung aus 58 mg (0,1 mmol)  $P_3Dipp_3$  und 89 mg (0,1 mmol) Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat wird bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 4 mL Toluol versetzt. Die Suspension wird 16 h lang gerührt, während sie sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der feste Rückstand wird  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Im Spektrum (Abbildung A 74 im Spektrenanhang) sind neben kleineren Verunreinigungen zwei Substanzen zu identifizieren: das Edukt **7b** und ein kleinerer Anteil Tetrakis(dipp)-cyclotetraphosphin bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -34,2$  ppm. Die beiden Verbindungen liegen in einem molaren Verhältnis von 0,793 zu 0,207 vor.

Zum Rückstand werden 4 mL THF gegeben und die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt. Der erhaltene Rückstand wird für eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung verwendet. Das entsprechende Spektrum (Abbildung A 75 im Spektrenanhang) zeigt erneut die beiden Komponenten Tris(dipp)-triposphiran und Tetrakis(dipp)-cyclotetraphosphin, diesmal in einem molaren Verhältnis von 0,826 zu 0,174.

### Reaktion von $P_5Ph_5$ mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ :

Eine Lösung aus 54 mg (0,1 mmol)  $P_5Ph_5$  und 87 mg (0,25 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  in 2 mL Benzol-d<sub>6</sub> wird für 16 h bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. 0,5 mL der Reaktionsmischung werden entnommen und für die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung in ein NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss transferiert. Das Spektrum (Abbildung A 90 im Spektrenanhang) zeigt zwei kleine Verunreinigungen bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -25,2$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -48,3$  ppm, sowie ein Multiplett bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -3,7$  ppm, welches dem Edukt  $P_5Ph_5$  zugeordnet wird.

### Reaktion von **7a** mit $KC_8$ und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ :

In 5 mL THF werden 29 mg (0,21 mmol)  $KC_8$  suspendiert. Die Suspension wird auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren wird in der Kälte langsam eine Lösung aus 50 mg (0,07 mmol)  $P_3Tipp_3$  in 5 mL THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird zunächst noch 0,5 h in der Kälte gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere 1,5 h gerührt. Über einen PE-Schlauch, der mit einem Glasfilterpapier ausgestattet ist, wird die überstehende Lösung langsam zu einer auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung aus 18 mg (0,07 mmol)

$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  in 5 mL THF getropft. Nach langsamem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur, wird noch 2 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und ein Teil des festen Rückstandes für die NMR-spektroskopische Untersuchung in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> aufgenommen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 91 im Spektrenanhang) zeigt eine Anzahl von Signalen im Bereich von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -98$  ppm bis  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -159$  ppm, von denen allerdings nur die vom Ausgangsmaterial  $\text{P}_3\text{Tipp}_3$  eindeutig zugeordnet werden können.

#### **Reduktion von 7a mit $\text{KC}_8$ :**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss werden 12 mg (0,09 mmol)  $\text{KC}_8$  vorgelegt. Eine Lösung aus 20 mg (0,03 mmol)  $\text{P}_3\text{Tipp}_3$  in 0,5 mL THF-d<sub>8</sub> wird langsam zugetropft. Die NMR-Messung der Reaktionslösung erfolgt nach 16 h Reaktionszeit. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 92 im Spektrenanhang) zeigt neben kleineren Verunreinigungen zwei Signale bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -76,7$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -153,4$  ppm, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 93 im Spektrenanhang) zeigt vier unterschiedliche Heptettsignale bei chemischen Verschiebungen von  $\delta(^1\text{H}) = 5,49$  ppm, 4,06 ppm, 3,19 ppm und 3,00 ppm mit relativen Intensitäten von 2:1:1:2.

#### **Reaktion von 7b mit $\text{KC}_8$ und $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ :**

12 mg (0,88 mmol)  $\text{KC}_8$  werden in 5 mL Diethylether aufgeschämmmt und bis zu einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. In der Kälte wird unter Rühren eine Lösung von 20 mg (0,035 mmol)  $\text{P}_3\text{Dipp}_3$  in 5 mL Diethylether langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch 1,5 h weiter gerührt. Die Reaktionsmischung wird erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 9 mg (0,35 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung 2,5 h gerührt. Durch Filtration wird die Lösung von den Feststoffen getrennt. Das Filtrat wird *in vacuo* bis zur Trockenheit eingedampft und in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung (Abbildung A 94 im Spektrenanhang) zeigt nur das Edukt  $\text{P}_3\text{Dipp}_3$ .

**Nachweis freier Phosphinidene bei der Titanocen-induzierten Fragmentierungsreaktion von Triphosphiranen:**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss werden äquimolare Mengen zweier Triphosphiranen und 3 Äquivalenten  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Die Reaktionsmischungen werden für 16 h auf 80 °C erwärmt und direkt für die NMR-spektroskopische Untersuchung verwendet. Die eingewogenen Massen und die dazugehörigen Stoffmengen sind in Tabelle A 5 aufgelistet. In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen (Abbildung A 95, Abbildung A 96 und Abbildung A 97) ist jeweils neben den entsprechenden symmetrischen Diphosphenkomplexen ein Doppeldoublett zu erkennen, welches den gemischten Komplexen zugeordnet werden kann.

**Tabelle A 5: Massen und Stoffmengen der für den Nachweis von freien Phosphinidenen bei der Titanocen-induzierten Fragmentierung der Triphosphiranen verwendeten Reaktanden.**

	$\text{P}_3\text{Ar}_3$	$m(\text{P}_3\text{Ar}_3)$	$\text{P}_3\text{Ar}'_3$	$m(\text{P}_3\text{Ar}'_3)$	$m([\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})])$
		$(n(\text{P}_3\text{Ar}_3))$		$(n(\text{P}_3\text{Ar}'_3))$	$(n([\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]))$
<b>8ab</b>	$\text{P}_3\text{Tipp}_3$	15 mg (0,021 mmol)	$\text{P}_3\text{Dipp}_3$	12 mg (0,021 mmol)	22 mg (0,063 mmol)
<b>8ac</b>	$\text{P}_3\text{Tipp}_3$	10 mg (0,014 mmol)	$\text{P}_3\text{Mes}_3$	7 mg (0,014 mmol)	15 mg (0,042 mmol)
<b>8cb</b>	$\text{P}_3\text{Dipp}_3$	10 mg (0,017 mmol)	$\text{P}_3\text{Mes}_3$	8 mg (0,017 mmol)	18 mg (0,051 mmol)

**Reduktion von (2,6-Dimesitylphenyl)-phosphordichlorid mit Magnesium:**

In 5 mL THF werden 14 mg (0,55 mmol) Magnesium suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung aus 207 mg (0,5 mmol) (2,6-Dimesitylphenyl)-phosphordichlorid in 5 mL THF tropfenweise zugegeben. Nach und nach ist ein Farbumschlag zu tiefviolettt zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgedampft. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einer Filtration wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat entfernt. Für die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung wird ein Teil des erhaltenen Feststoffs in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Das

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 98 im Spektrenanhang) zeigt neun Resonanzen. Das Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 492,4 \text{ ppm}$  kann Bis(2,6-dimesitylphenyl)-diphosphen zugeordnet werden. Dieses kann jedoch nicht isoliert werden.

### Reaktion von TippPH<sub>2</sub> mit TippPCl<sub>2</sub>:

Eine Lösung von 118 mg (0,5 mmol) TippPH<sub>2</sub> in 10 mL *n*-Hexan wird auf -78 °C gekühlt. In der Kälte werden vorsichtig 0,22 mL einer 2,5 M Lösung (0,55 mmol) von *n*-BuLi in *n*-Hexan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf -20 °C erwärmt und eine Lösung von 153 mg (0,5 mmol) TippPCl<sub>2</sub> in 10 mL *n*-Hexan wird langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird so lange gerührt, bis sie wieder Raumtemperatur erreicht hat. Ein Aliquot der Lösung wird für die Bereitung einer NMR-Probe zur Verfolgung der Reaktionsverlaufs entnommen. Die übrige Lösung wird bei einer Temperatur von -20 °C langsam zu einer Lösung von 62 mg DABCO in 5 mL *n*-Hexan getropft. Die Lösung wird langsam erwärmt, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur während der folgenden Schritte nicht über 0 °C steigt. Die Reaktionsmischung wird noch 1 h gerührt und anschließend kalt filtriert. Aus dem Filtrat wird ein Aliquot für die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion entnommen.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vor der Umsetzung mit DABCO (Abbildung A 101 im Spektrenanhang) zeigt nicht reagiertes Edukt TippPH<sub>2</sub> bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -159,0 \text{ ppm}$ , einige unidentifizierte Signale im Bereich von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -76,0 \text{ ppm}$  bis  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -117,0 \text{ ppm}$  und zwei Dublettsignale bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 100,4 \text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 73,0 \text{ ppm}$ , welche dem Diphosphin zugeordnet werden. Nach der Umsetzung mit DABCO sind im entsprechenden Spektrum (Abbildung A 102 im Spektrenanhang) weiterhin die Signale für das Ausgangsmaterial TippPH<sub>2</sub>, sowie einige Verunreinigungen im Bereich zwischen  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -94,0 \text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -117,1 \text{ ppm}$  zu erkennen. Das vorher entstandene Diphosphen ist nicht mehr detektierbar. Dafür sind sowohl P<sub>4</sub>Tipp<sub>4</sub> als auch **7a** eindeutig zu identifizieren.

### **Reaktion von TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit TippPCl<sub>2</sub>:**

Eine Mischung von 20 mg (0,05 mmol) TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 15 mg (0,5 mmol) TippPCl<sub>2</sub> wird auf -78 °C gekühlt. Tropfenweise werden 2 mL THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h lang gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen kann. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> aufgenommen. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum dieser Probe (Abbildung A 105 im Spektrenanhang) zeigt das Edukt TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei  $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = -170,1$  ppm, zwei Sets von jeweils zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von  $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = 100,2$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = 73,0$  ppm, sowie  $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = -78,0$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = -93,6$  ppm, von denen jeweils ein Set einem nicht weiter identifizierten Diphosphin zugeordnet wird, und einige unidentifizierte Spezies als Verunreinigungen.

Die NMR-Probe wird anschließend noch für 16 h auf 50 °C erwärmt und erneut gemessen. Dabei zeigt sich im erhaltenen Spektrum (Abbildung A 106 im Spektrenanhang), dass sich die Menge der Diphosphine gegenüber dem Edukt erhöht hat. Zusätzlich tritt nun auch bei  $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = 517,5$  ppm eine Resonanz auf, die dem Diphosphen zugeordnet werden kann. Gleichzeitig kann bei  $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = -36,0$  ppm das Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin detektiert werden.

### **Reaktion von TippP(H)SiMe<sub>3</sub> mit TippPCl<sub>2</sub> und n-BuLi:**

200 mg (0,85 mmol) TippPH<sub>2</sub> werden in 25 mL Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu werden langsam 590 µL einer 1,6 M Lösung (0,94 mmol) von Methylolithium in Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 1,5 h unter Reflux erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden vorsichtig 120 µL (0,94 mmol) Trimethylsilylchlorid zugegeben. Nach weiteren 2 h erhitzen unter Rückfluss und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur, wird die erhaltene Suspension filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt. Es werden 95 mg (0,31 mmol, 36%) TippP(H)SiMe<sub>3</sub>-Rohprodukt als gelbliches Öl erhalten. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Rohproduktes (Abbildung A 107 im Spektrenanhang) zeigt, dass es 77,2% TippP(H)SiMe<sub>3</sub> ( $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = -165,8$  ppm), 6,6% TippPH<sub>2</sub> ( $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = -159,0$  ppm) und 4,4% TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\delta(^{31}\text{P}{}^{1\text{H}}) = -170,1$  ppm) enthält.

Von diesem Rohprodukt werden 31 mg (theoretisch: 0,1 mmol) in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 50 µL einer 2,5 M Lösung (0,125 mmol)

von *n*-BuLi in *n*-Hexan versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 1 h unter Reflux gerührt. Anschließend wird bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 34 mg (0,11 mmol) TippPCl<sub>2</sub> in 5 mL THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen kann. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Der feste Rückstand wird als Probe für die NMR-Spektroskopie in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> aufgenommen. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung A 108 im Spektrenanhang) sind drei zuordenbare Signale zu erkennen:  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -170,1\text{ ppm}$  für TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -165,9\text{ ppm}$  für nicht abreagiertes TippP(H)SiMe<sub>3</sub> und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -36,7\text{ ppm}$ , was Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin zugeordnet werden kann.

### **Katalytische Reduktion von TippPCl<sub>2</sub>:**

Eine Suspension aus 100 mg (0,33 mmol) TippPCl<sub>2</sub> und 129 mg (1,97 mmol) Zinkpulver in 5 mL THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In der Kälte werden 66  $\mu\text{L}$  einer 1 M Lösung (0,066 mmol, 20 mol%) von Trimethylphosphin in THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten. Ein Aliquot der Lösung wird entnommen, eingedampft und als NMR-Probe in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Abbildung A 109 im Spektrenanhang zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung. Darin sind zwei Dublett-Resonanzen bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 165,8\text{ ppm}$  und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 76,0\text{ ppm}$  zu sehen, welche dem Diphosphin TippP(Cl)-P(Cl)Tipp zugeordnet werden. Außerdem zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 517,6\text{ ppm}$  die Bildung vom Diphosphen P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub> als Nebenprodukt an.

### **Optimierung der katalytischen Reduktion von TippPBr<sub>2</sub>:**

Für jeden Durchlauf wird eine Suspension aus 100 mg (0,25 mmol) TippPBr<sub>2</sub> und 49 mg (0,75 mmol) Zinkpulver in 5 mL THF hergestellt. Diese Suspension wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 70  $\mu\text{L}$  (0,05 mmol, 20 mol%), 35  $\mu\text{L}$  (0,025 mmol, 10 mol%) oder 18  $\mu\text{L}$  (0,0125 mmol, 5 mol%) einer 0,71 M Stammlösung von Triethylphosphin in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  oder bei Raumtemperatur gerührt. Für die NMR-Untersuchungen werden jeweils 0,5 mL der Reaktionslösungen entnommen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft und der feste Rückstand wird in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Aus den erhaltenen <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (Abbildung A 110 bis Abbildung A 120 im Spektrenanhang) werden die Anteile des Edukts und der entstandenen Produkte über Integration der erhaltenen Signale erhalten. Die Integrale werden nicht auf die Anzahl der P-

Atome normiert und stehen somit für die absolute Menge an Phosphor, die zum entsprechenden Signal gehört.

**Tabelle A 6: Ergebnisse der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei der Optimierung der katalytischen Reduktion von TippPBr<sub>2</sub>.**

<b><math>n</math>(Kat.)</b>	<b><math>\vartheta</math></b>	<b><math>T</math></b>	<b>TippPBr<sub>2</sub></b>	<b>(PBrTipp)<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>4</sub>Tipp<sub>4</sub></b>	<b>P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub></b>
			[mol%]	[%]	[%]	[%]	[%]
20	-78 °C	30 min	8	85	7	0	0
20	-78 °C	60 min	47	53	0	0	0
20	RT	5 min	40	60	0	0	0
20	RT	10 min	57	43	0	0	0
20	RT	30 min	0	91	9	0	0
20	RT	60 min	0	91	9	0	0
20	RT	16 h	0	0	30	19	51
10	RT	60 min	37	63	0	0	0
10	RT	16 h	3	97	0	0	0
5	RT	60 min	100	0	0	0	0
5	RT	16 h	27	73	0	0	0

#### **Untersuchung des Abbaus von P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub>:**

Eine Suspension von 100 mg (0,25 mmol) TippPBr<sub>2</sub> und 49 mg (0,75 mmol) Zinkpulver in 5 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und mit 70 µL einer 0,71 M Stammlösung (0,05 mmol, 20 mol%) von Triethylphosphin in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung werden abgedampft. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die entstandenen Kristalle werden wieder aufgelöst. Aus dieser konzentrierten Lösung wird bei 5 °C eine Probe kristallisiert, welche 53% P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub>, 11% TippP(Br)-P(Br)Tipp, 11% P<sub>4</sub>Tipp<sub>4</sub>

und 25%  $P_3Tipp_3$  enthält (*vide infra*, Abbildung A 121 im Spektrenanhang, prozentuale Anteile beziehen sich auf die absolute Zahl an Phosphoratomen für jede Spezies). Die davon angefertigte Probe wird bei Raumtemperatur gelagert und in bestimmten Zeitabständen erneut vermessen. In Tabelle A 7 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengefasst. Die entsprechenden Spektren sind im Spektrenanhang abgebildet (Abbildung A 122 bis Abbildung A 124).

**Tabelle A 7: Ergebnisse der  $^{31}P\{^1H\}$  NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung des Abbaus von  $P_2Tipp_2$ .**

Zeit	$P_2Tipp_2$ [%]	$(PBrTipp)_2$ [%]	$P_4Tipp_4$ [%]	$P_3Tipp_3$ [%]
Startpunkt	53%	11%	11%	25%
1 Tag	23%	9%	20%	48%
2 Tage	9%	10%	21%	60%
6 Tage	0%	13%	16%	71%

**Reaktion von  $P_2Tipp_2$  mit  $[Cp_2Ti(btmsa)]$ :**

100 mg (0,25 mmol)  $TippPBr_2$  und 49 mg (0,75 mmol) Zinkpulver werden in 5 mL THF suspendiert. Die Suspension wird auf  $-78^\circ C$  gekühlt und mit 70  $\mu L$  einer 0,71 M Stammlösung (0,05 mmol, 20 mol%) von Triethylphosphin in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe nach gelb umschlägt. Im Vakuum wird die Reaktionsmischung eingedampft. Der zurückgebliebene Feststoff wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Abtrennung des Filtrats durch Filtration wird dieses bis zur beginnenden Kristallisation aufkonzentriert. Die Kristalle werden wieder aufgelöst. Aus dieser konzentrierten Lösung kann eine Probe kristallisiert werden, die 63%  $P_2Tipp_2$ , 5%  $P_4Tipp_4$  und 32%  $P_3Tipp_3$  enthält (*vide infra*, Abbildung A 125 im Spektrenanhang, prozentuale Anteile beziehen sich auf die absolute Zahl der Phosphoratome für jede Spezies).

Von dieser Probe werden 10 mg mit 8 mg (0,023 mmol)  $[Cp_2Ti(btmsa)]$  in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> bei Raumtemperatur umgesetzt. Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 126 im Spektrenanhang) zeigt eine Mischung von 68%  $[Cp_2Ti(P_2Tipp_2)]$ , 7%  $P_4Tipp_4$  und 25%  $P_3Tipp_3$  an.

### **Reaktion von 8a mit Benzophenon:**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss wird eine Lösung von 30 mg (0,041 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  und 7,5 mg (0,41 mmol) Benzophenon in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> für 6 h bei 50 °C erwärmt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 127 im Spektrenanhang) zeigt danach eine kleine Verunreinigung bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -36,0$  ppm, welche Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin zugeordnet werden kann. Ansonsten ist nur ein Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 290,4$  ppm zu sehen, das dem Ausgangskomplex  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  entspricht.

### **Metathesereaktion von 8a mit TippPCl<sub>2</sub>:**

Eine klare gelbe Lösung von 64 mg (0,1 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  und 31 mg (0,1 mmol) TippPCl<sub>2</sub> in 2 mL Benzol-d<sub>6</sub> wird 16 h lang bei 50 °C gerührt. Dabei wird ein Farbumschlag der Reaktionsmischung zu Rot beobachtet. Ein Aliquot der Lösung wird für eine NMR-Messung entnommen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 128 im Spektrenanhang) zeigt die Bildung von P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> an. Anschließend werden Reaktionsmischung und NMR-Probe wiedervereinigt. Das Lösungsmittel wird abgedampft. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einer Filtration wird das Lösungsmittel aus dem Filtrat entfernt und es werden 45 mg (0,064 mmol, 64%) Tris(tipp)-triposphiran als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten.

### **Metathesereaktion von 8a mit MesPCl<sub>2</sub>:**

Eine Lösung von 16 mg (0,03 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  und 7 mg (0,03 mmol) MesPCl<sub>2</sub> in 0,5 mmol Benzol-d<sub>6</sub> wird in einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss für 16 h auf 50 °C erwärmt. Dabei ist ein Farbumschlag von gelb nach rot zu beobachten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 129 im Spektrenanhang) zeigt zwei Signalcluster. Das erste wird im Bereich um  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -35,0$  ppm detektiert und wird Cyclotetraphosphinen mit verschiedenen Substitutionsmustern zugeordnet. Im Bereich zwischen  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -95,0$  ppm und  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -145,0$  ppm ist das zweite Cluster zu detektieren. Dieses wird unterschiedlichen Triphosphiranen zugeschrieben.

### **Metathesereaktion von 8a mit TippBCl<sub>2</sub>:**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss wird eine Lösung von 22 mg (0,03 mmol) [Cp<sub>2</sub>Ti(P<sub>2</sub>Tipp<sub>2</sub>)] in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> mit 9 mg (0,03 mmol) TippBCl<sub>2</sub> versetzt. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 80 °C für 16 h zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 132 im Spektrenanhang) neben einem kleinen Rückstand des Edukts bei  $\delta(^{31}\text{P}{}^{\{1\}\text{H}}) = 290,8$  ppm eine Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}\text{P}{}^{\{1\}\text{H}}) = -36,0$  ppm, welche dem Tetrakis(tipp)-cyclotetraphosphin zugeordnet wird.

### **Reaktion von 7a mit IMes:**

Bei einer Temperatur von -78 °C werden 91 mg (0,3 mmol) IMes und 70 mg (0,1 mmol) P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> in 15 mL THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Es ist ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und ein Teil des festen Rückstands wird für die NMR-spektroskopische Untersuchung in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> aufgenommen. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A 140 im Spektrenanhang) zeigt neben einigen Verunreinigungen und Resten von P<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> eine Resonanz bei  $\delta(^{31}\text{P}{}^{\{1\}\text{H}}) = -77,14$  ppm, welche dem Addukt IMesPTipp zugeordnet wird.

### **Reaktion von 7b mit IMes:**

Eine Mischung aus 91 mg (0,3 mmol) IMes und 58 mg (0,1 mmol) P<sub>3</sub>Dipp<sub>3</sub> wird in 10 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird abgedampft und ein Teil des übriggebliebenen Feststoffs wird für die NMR-spektroskopische Untersuchung verwendet. Es zeigt sich, dass die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen ist. Der Rückstand wird deshalb in 15 mL Diethylether gelöst und erneut für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Trocknung im Vakuum zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung A 141 im Spektrenanhang) neben Rückständen von P<sub>3</sub>Dipp<sub>3</sub> und mehreren kleineren Verunreinigungen ein Signal bei  $\delta(^{31}\text{P}{}^{\{1\}\text{H}}) = -76,88$  ppm. Dieses wird dem NHC-Phosphinidenaddukt IMesPDipp zugeordnet.

### **Reaktion von 7a mit $^{Me}LiPr$ :**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss werden 22 mg (0,12 mmol)  $^{Me}LiPr$  und 28 mg (0,04 mmol)  $P_3Tipp_3$  in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zeigt das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 142 im Spektrenanhang) zeigt neben nicht reagiertem Edukt  $P_3Tipp_3$  und einer unidentifizierten Verunreinigung eine Resonanz bei  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -102,62$  ppm, welche  $^{Me}LiPrPTipp$  zugeordnet wird.

### **Reaktion von 7b mit $^{Me}LiPr$ :**

22 mg (0,12 mmol)  $^{Me}LiPr$  und 23 mg (0,04 mmol)  $P_3Dipp_3$  werden in einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur ist im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 143 im Spektrenanhang) neben einigen Verunreinigungen ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -101,93$  ppm zu sehen, die dem Phosphinidenaddukt  $^{Me}LiPrPDipp$  zugordnet wird.

### **Reaktion von 7c mit $^{Me}LiPr$ :**

Eine Lösung von 54 mg (0,3 mmol)  $^{Me}LiPr$  und 45 mg (0,1 mmol)  $P_3Mes_3$  in 10 mL THF wird für 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine intensiv gelbe Farbe ausbildet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Nach einer Filtration wird das Filtrat stark eingeengt. Aus dieser konzentrierten Lösung fällt bei einer Temperatur von 5 °C ein gelber Niederschlag aus. Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum dieses Niederschlags (Abbildung A 144 im Spektrenanhang) zeigt drei Spezies. Die Resonanz bei  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = -84,96$  ppm wird dem Addukt  $^{Me}LiPrPMes$  zugeordnet.

### **Darstellung von $^{Me}LiPrPO_2Tipp$ :**

In 5 mL THF werden 35 mg (0,19 mmol)  $^{Me}LiPr$  und 45 mg (0,064 mmol)  $P_3Tipp_3$  gelöst. Die Reaktionslösung wird 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag zu einem kräftigen Gelb zu beobachten ist. Eine  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Messung (Abbildung A 145 im Spektrenanhang) zeigt ein einziges Produkt mit einer Resonanz bei  $\delta(^{31}P\{^1H\}) = 3,66$  ppm. Die Reaktionsmischung wird bis zur Trockenheit eingedampft, in Benzol aufgenommen und stark aufkonzentriert. Bei einer Temperatur von 5 °C kristallisieren aus dieser konzentrierten Lösung kleine Mengen von hellgelben Kristallen, welche für die

Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind. Diese ergibt, dass es sich um das oxidierte Addukt  ${}^{\text{Me}}\text{LiPrPO}_2\text{Tipp}$  handelt.

#### **Reaktion von 10a mit Benzophenon:**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss werden 30 mg (0,09 mmol)  $\text{IMe}_2\text{PTipp}$  und 17 mg (0,09 mmol) Benzophenon in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Nach 16 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zeigt das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 155 im Spektrenanhang) lediglich die Resonanz, die zum Edukt gehört. Nach weiteren 16 h Reaktionszeit bei 80 °C ist im entsprechenden  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 156 im Spektrenanhang) keine Änderung zu erkennen.

#### **Reaktion von LiPrPPh mit Pyridin-2-carbaldehyd:**

20 mg (0,1 mmol) LiPrPPh und 10 mg (0,1 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd werden in einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst. Es setzt sofort ein Farbumschlag zu einem tiefen Rot ein. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei Raumtemperatur hat sich ein roter Niederschlag gebildet. Das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 157 im Spektrenanhang) zeigt  $\text{P}_5\text{Ph}_5$  als Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta({}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -4,2$  ppm und  $\text{P}_4\text{Ph}_4$  als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta({}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -48,3$  ppm als Hauptprodukte der Umsetzung.

#### **Reaktion von LiPrPPh mit Benzaldehyd:**

Eine Lösung von 26 mg (0,1 mmol) LiPrPPh und 11 mg (0,1 mmol) Benzaldehyd in 0,5 mL THF-d<sub>8</sub> wird in einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss für 24 h auf 80 °C erhitzt. Das anschließend von der Reaktionsmischung angefertigte  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 158 im Spektrenanhang) zeigt neben kleineren Verunreinigungen eine Resonanz bei  $\delta({}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -62,2$  ppm, die dem Edukt zugeordnet werden kann. Es werden 27 mg (0,2 mmol) Zink(II)chlorid zugegeben und die Reaktionsmischung wird erneut 24 h lang auf 80 °C erhitzt. Danach zeigt das  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 159 im Spektrenanhang) die Bildung von  $\text{P}_5\text{Ph}_5$  durch ein charakteristisches Multiplett bei etwa  $\delta({}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -3$  ppm und von  $\text{P}_4\text{Ph}_4$  durch eine Resonanz bei  $\delta({}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -44,8$  ppm an.

### **Reaktion von $\text{LiPrPPh}$ mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd:**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss wird eine Lösung von 26 mg (0,1 mmol)  $\text{LiPrPPh}$  und 17 mg (0,1 mmol) 4-Trifluormethylbenzaldehyd in 0,5 mL  $\text{THF-d}_8$  für 24 h auf 80 °C erhitzt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 160 im Spektrenanhang) zeigt hauptsächlich das Edukt mit einer Resonanz von  $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = -63,0$  ppm. Anschließend werden 27 mg (0,2 mmol) Zink(II)chlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird erneut auf 80 °C erhitzt. Nach 24 h zeigen sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung A 161 im Spektrenanhang) die Signale für die Cyclooligophosphine  $\text{P}_5\text{Ph}_5$  und  $\text{P}_4\text{Ph}_4$ .

### **Reaktion von $\text{LiPrPPh}$ mit Diphenyldiazomethan:**

Eine Lösung von 68 mg (0,26 mmol)  $\text{LiPrPPh}$  in 20 mL THF wird mit 36 mg (0,26 mmol) Zink(II)chlorid versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kann die Entfärbung der gelben Lösung beobachtet werden. Die Lösung wird auf eine Temperatur von -78 °C gekühlt und unter Röhren tropfenweise mit einer Lösung von 50 mg (0,26 mmol) Diphenyldiazomethan in 5 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt, wobei sie sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen kann. Nach und nach kann dabei ein Farbumschlag der ursprünglich violetten Lösung zu orange beobachtet werden. Ein Aliquot der Reaktionslösung wird für die NMR-spektroskopische Untersuchung entnommen. Dazu wird dieses Aliquot im Hochvakuum bis zur Trockenheit eingedampft und in 0,5 mL Benzol- $\text{d}_6$  aufgenommen. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 162 im Spektrenanhang) zeigt keine Resonanz, die einem eventuell entstandenen Phosphaalken entsprechen würde.

Die übrige Reaktionsmischung wird eingedampft, bis nur noch ein trockener, fester Rückstand zurückbleibt. Dieser wird mit *n*-Hexan extrahiert und über einen PE-Schlauch mit Glasfaserfilter filtriert. Das Filtrat wird sehr stark eingeengt. Bei 5 °C können daraus Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.

### **Reaktion von 12a mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ :**

In einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss wird eine Lösung aus 20 mg (0,024 mmol)  $\text{As}_3\text{Tipp}_3$  und 13 mg (0,036 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$  in 0,5 mL Benzol- $\text{d}_6$  für 16 h auf 80 °C erhitzt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung A 175 im Spektrenanhang) zeigt ein Signal mit einer relativen Intensität von 18 bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 0,15$  ppm,

welches dem ungebundenen btmsa zugeordnet werden kann. Die übrigen Signale stimmen mit den Erwartungen für den Titanocen-Diarsenkomplex überein.

Die Reaktionslösung wird bis zur Trockenheit eingedampft und anschließend in möglichst wenig *n*-Pantan aufgenommen. Die Lösung wird über Glaswolle filtriert. Aus dieser Lösung können bei einer Temperatur von -30 °C Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.

#### **Reaktion von 12a mit LiPr:**

Eine Lösung von 20 mg (0,024 mmol) As<sub>3</sub>Tipp<sub>3</sub> und 11 mg (0,072 mmol) LiPr in 0,5 mL Benzol-d<sub>6</sub> wird in einem NMR-Rohr mit Nadelventilverschluss für 16 h auf 80 °C erhitzt. Danach zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung A 176 im Spektrenanhang) zwei Sets von Signalen. Das erste Set kann dem NHC-Arsinidenaddukt zugeordnet werden. Dieses ist Hauptbestandteil der Mischung. Das zweite Set entspricht Rückständen von nicht reagiertem LiPr.

Die Reaktionslösung wird bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Der Rückstand wird mit *n*-Pantan extrahiert und über Glaswolle filtriert. Das Filtrat wird stark eingeengt. Bei einer Temperatur von -30 °C können aus dem Filtrat Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden.

## Quellenverzeichnis

- [1] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [2] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309; b) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676; c) M. J. Ingleson, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3579-3589; d) K. V. S. Ranganath, S. Onitsuka, A. K. Kumar, J. Inanaga, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2161-2181; e) F. Izquierdo, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14926-14937; f) D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307-9387.
- [3] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473-10481.
- [4] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046-10068.
- [5] a) R. D. Crocker, T. V. Nguyen, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2208-2213; b) R. S. Ghadwal, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16081-16095; c) M. M. D. Roy, E. Rivard, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2017-2025.
- [6] K. Powers, C. Hering-Junghans, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Polyhedron* **2016**, *108*, 8-14.
- [7] a) N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1405-1407; b) N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1136-1137.
- [8] S. Kronig, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2301-2314.
- [9] S. M. Ibrahim Al-Rafia, A. C. Malcolm, S. K. Liew, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6987-6989.
- [10] Y. Wang, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, D. R. Sexton, P. Wei, G. H. Robinson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6639-6642.
- [11] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [12] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952.
- [13] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049.
- [14] K.-M. Wang, S.-J. Yan, J. Lin, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 1129-1145.
- [15] a) A. Balint, M. Papendick, M. Clauss, C. Müller, F. Giesselmann, S. Naumann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2220-2223; b) M. Blümel, J.-M. Noy, D. Enders, M. H. Stenzel, T. V. Nguyen, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2208-2211; c) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210-3214; d) M. Iglesias, A. Iturmendi, P. J. Sanz Miguel, V. Polo, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12431-12434; e) D. A. Imbrich, W. Frey, S. Naumann, M. R. Buchmeiser, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6099-6102; f) S. Naumann, A. W. Thomas, A. P. Dove, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9550-9554; g) P. Walther, S. Naumann, *Macromolecules* **2017**, *50*, 8406-8416; h) Q. Wang, W. Zhao, J. He, Y. Zhang, E. Y. X. Chen, *Macromolecules* **2017**, *50*, 123-136; i) Y.-B. Wang, Y.-M. Wang, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11996-12003.
- [16] a) R. S. Ghadwal, S. O. Reichmann, F. Engelhardt, D. M. Andrade, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9440-9442; b) R. S. Ghadwal, C. J. Schürmann, F. Engelhardt, C. Steinmetzger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014.
- [17] E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 989-1003.
- [18] a) T. K. Purkait, A. K. Swarnakar, G. B. De Los Reyes, F. A. Hegmann, E. Rivard, J. G. C. Veinot, *Nanoscale* **2015**, *7*, 2241-2244; b) A. K. Swarnakar, S. M. McDonald, K. C. Deutsch, P. Choi, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8662-8671.

- [19] S. M. I. Al-Rafia, M. R. Momeni, M. J. Ferguson, R. McDonald, A. Brown, E. Rivard, *Organometallics* **2013**, *32*, 6658-6665.
- [20] G. Fiorani, W. Guo, A. W. Kleij, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1375-1389.
- [21] Y.-B. Wang, D.-S. Sun, H. Zhou, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4009-4015.
- [22] Y.-B. Jia, Y.-B. Wang, W.-M. Ren, T. Xu, J. Wang, X.-B. Lu, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1966-1972.
- [23] Y.-B. Jia, W.-M. Ren, S.-J. Liu, T. Xu, Y.-B. Wang, X.-B. Lu, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 896-899.
- [24] a) M. Viciana, M. Feliz, R. Corberán, J. A. Mata, E. Clot, E. Peris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5304-5314; b) A. Iturmendi, N. García, E. A. Jaseer, J. Munárriz, P. J. Sanz Miguel, V. Polo, M. Iglesias, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12835-12845.
- [25] a) T. C. T. Chang, B. M. Foxman, M. Rosenblum, C. Stockman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7361-7362; b) O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4308-4320.
- [26] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 384-384.
- [27] G. Märkl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 846-847.
- [28] G. Recker, *Z. anorg. allg. Chem.* **1976**, *423*, 242-254.
- [29] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4886-4888.
- [30] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4957-4960.
- [31] a) M. Brym, C. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3665-3667; b) A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, *1998*, 1305-1313.
- [32] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 895-896.
- [33] a) H. Oehme, E. Leissring, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1141-1144; b) J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4539-4549.
- [34] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Chem. Commun.* **1998**, 1585-1586.
- [35] a) T. L. Breen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914-11921; b) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758-761; c) B. F. Wicker, J. Scott, J. G. Andino, X. Gao, H. Park, M. Pink, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3691-3693.
- [36] G. Becker, W. Uhl, H.-J. Wessely, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, *479*, 41-56.
- [37] H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199-200.
- [38] a) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. Van Herk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 211-221; b) H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1982**, *1*, 89-95.
- [39] a) S. Ito, S. Kusano, N. Morita, K. Mikami, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 291-296; b) E. Öberg, A. Orthaber, C. Lescop, R. Réau, M. Hissler, S. Ott, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8421-8432; c) A. Orthaber, H. Löfås, E. Öberg, A. Grigoriev, A. Wallner, S. H. M. Jafri, M.-P. Santoni, R. Ahuja, K. Leifer, H. Ottosson, S. Ott, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 10634-10638.
- [40] a) M. Brym, C. Jones, M. Waugh, *Dalton Trans.* **2003**, 2889-2893; b) J. Dugal-Tessier, G. R. Dake, D. P. Gates, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8064-8067.
- [41] a) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1685-1688; b) A. Orthaber, F. Belaj, R. Pietschnig, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 211-215.
- [42] a) J. Dugal-Tessier, G. R. Dake, D. P. Gates, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4667-4669; b) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Terron, G. Bernardinelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 155-156; c) A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Terron, G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2251-2258.
- [43] a) O. Daugulis, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2002**, *21*, 5935-5943; b) B. Deschamps, X. Le Goff, L. Ricard, P. Le Floch, *Heteroatom Chem.* **2007**, *18*, 363-

- 371; c) S. Ikeda, F. Ohhata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4512-4513.
- [44] J. I. Bates, B. O. Patrick, D. P. Gates, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1660-1666.
- [45] T. Gans-Eichler, C. Jones, S. Aldridge, A. Stasch, *X-ray Struc. Anal. Online* **2008**, *24*, x109-x110.
- [46] B. Deschamps, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1010-1012.
- [47] H. Werner, W. Paul, J. Wolf, M. Steinmetz, R. Zolk, G. Müller, O. Steigelmann, J. Riede, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1061-1066.
- [48] C. Jones, A. F. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3233-3234.
- [49] M. Helena A. Benvenutti, N. Cenac, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1997**, 1327-1328.
- [50] D. J. Brauer, A. Ciccu, J. Fischer, G. Heßler, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 111-123.
- [51] J. E. Davies, M. J. Mays, P. R. Raithby, A. D. Woods, *Chem. Commun.* **1999**, 2455-2456.
- [52] T. W. Graham, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Commun.* **2005**, 4441-4443.
- [53] S. M. Cornet, K. B. Dillon, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, M. D. Roden, A. L. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3630-3637.
- [54] H. Jun, V. G. Young, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9379-9380.
- [55] H. Köhler, A. Michaelis, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1877**, *10*, 807-814.
- [56] J. J. Daly, L. Maier, *Nature* **1964**, *203*, 1167-1168.
- [57] A. H. Cowley, T. A. Furtsch, D. S. Dierdorf, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 523-524.
- [58] P. S. Elmes, M. E. Redwood, B. O. West, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 1120-1120.
- [59] M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth, D. Koch, *Z. anorg. allg. Chem.* **1977**, *432*, 67-78.
- [60] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623-1667.
- [61] a) M. Baudler, D. Grenz, U. Arndt, H. Budzikiewicz, M. Fehér, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1707-1709; b) W. A. Henderson, M. Epstein, F. S. Seichter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2462-2466; c) F. Pass, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem. verw. Tl.* **1959**, *90*, 148-156.
- [62] a) L. Horner, H. Hoffmann, P. Beck, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1583-1588; b) J. W. B. Reesor, G. F. Wright, *The Journal of Organic Chemistry* **1957**, *22*, 385-387.
- [63] 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.
- [64] a) H. Matschiner, H. Tanneberg, *Z. Chem.* **1980**, *20*, 218-219; b) H.-P. Stritt, H. P. Latscha, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *542*, 167-174.
- [65] T. J. DuPont, J. L. Mills, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2487-2489.
- [66] a) M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, in *Z. Naturforsch. B*, Vol. *31*, **1976**, p. 558; b) M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, in *Z. Naturforsch. B*, Vol. *39*, **1984**, p. 438.
- [67] M. Baudler, W. Driehsen, S. Klautke, *Z. anorg. allg. Chem.* **1979**, *459*, 48-58.
- [68] M. Baudler, J. Hellmann, in *Z. Naturforsch. B*, Vol. *36*, **1981**, p. 266.
- [69] M. Baudler, M. Bock, *Z. anorg. allg. Chem.* **1973**, *395*, 37-49.
- [70] K. Schwedtmann, R. Schoemaker, F. Hennersdorf, A. Bauzá, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11384-11396.
- [71] N. Tokitoh, A. Tsurusaki, T. Sasamori, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 979-986.
- [72] a) C. N. Smit, T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2031-2034; b) L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1033-1038; c) D. G. Yakhvarov, E. Hey-Hawkins, R. M. Kagirov, Y. H. Budnikova, Y. S. Ganushevich, O. G. Sinyashin, *Russian Chem. Bull.* **2007**, *56*, 935-942.
- [73] X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8526-8531.
- [74] P. Jutzi, N. Brusdeilins, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 997-1001.
- [75] P. Jutzi, N. Brusdeilins, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 1375-1380.

- [76] W. Uhl, M. Benter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3133-3135.
- [77] C. Üffing, C. v. Hänisch, H. Schnöckel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 1557-1560.
- [78] C. A. Dyker, N. Burford, G. Menard, M. D. Lumsden, A. Decken, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4277-4285.
- [79] M. H. Holthausen, D. Knackstedt, N. Burford, J. J. Weigand, *Aust. J. Chem.* **2013**, 66, 1155-1162.
- [80] a) S. S. Chitnis, R. A. Musgrave, H. A. Sparkes, N. E. Pridmore, V. T. Annibale, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 4521-4537; b) S. S. Chitnis, H. A. Sparkes, V. T. Annibale, N. E. Pridmore, A. M. Oliver, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 9536-9540.
- [81] a) R. Jackstell, M. Gómez Andreu, A. Frisch, K. Selvakumar, A. Zapf, H. Klein, A. Spannenberg, D. Röttger, O. Briel, R. Karch, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 986-989; b) R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M. S. Viciu, S. P. Nolan, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3891-3900.
- [82] a) C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4743-4748; b) M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. Sayah, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2443-2452; c) T. Tu, W. Fang, J. Jiang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12358-12360; d) K. H. Hoi, J. A. Coggan, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 843-845; e) M. Pompeo, J. L. Farmer, R. D. J. Froese, M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 3223-3226; f) S. Sharif, R. P. Rucker, N. Chandrasoma, D. Mitchell, M. J. Rodriguez, R. D. J. Froese, M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 9507-9511.
- [83] D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 314-329.
- [84] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, 12, 3158-3167.
- [85] T. Krachko, M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, D. Stein, M. Baker, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, H. Grützmacher, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 7948-7951.
- [86] a) X. Bantrel, S. P. Nolan, *Nat. Protoc.* **2011**, 6, 69-77; b) S. J. Ryan, S. D. Schimler, D. C. Bland, M. S. Sanford, *Org. Lett.* **2015**, 17, 1866-1869.
- [87] P. Vertesaljai, P. V. Navaratne, A. J. Grenning, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 317-320.
- [88] N. Komine, R. Ito, H. Suda, M. Hirano, S. Komiya, *Organometallics* **2017**, 36, 4160-4168.
- [89] M. Heckenroth, A. Neels, M. G. Garnier, P. Aebi, A. W. Ehlers, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9375-9386.
- [90] J. A. Seed, M. Gregson, F. Tuna, N. F. Chilton, A. J. Woole, E. J. L. McInnes, S. T. Liddle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 11534-11538.
- [91] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2075-2077.
- [92] K. Hirano, S. Urban, C. Wang, F. Glorius, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1019-1022.
- [93] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 27-50.
- [94] R. A. A. Abdine, G. Kurpik, A. Walczak, S. A. A. Aeash, A. R. Stefankiewicz, F. Monnier, M. Taillefer, *J. Catal.* **2019**, 376, 119-122.
- [95] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1536-1554; b) O. N. Gorunova, I. M. Novitskiy, Y. K. Grishin, I. P. Gloriozov, V. A. Roznyatovsky, V. N. Khrustalev, K. A. Kochetkov, V. V. Dunina, *Organometallics* **2018**, 37, 2842-2858.
- [96] C. S. Higman, A. E. Lanterna, M. L. Marin, J. C. Scaiano, D. E. Fogg, *ChemCatChem* **2016**, 8, 2446-2449.
- [97] a) S. Shah, T. Concolino, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3860-3867; b) R. C. Smith, X. Chen, J. D. Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5468-5470; c) Rhett C. Smith, John D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 998-1006; d) V. B. Gudimetla, A. L. Rheingold, J. L. Payton, H.-L. Peng, M. C. Simpson, J. D.

- Protasiewicz, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4895-4901; e) V. B. Gudimetla, L. Ma, M. P. Washington, J. L. Payton, M. Cather Simpson, J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 854-865.
- [98] M. Höhne, M. Joksch, K. Konieczny, B. H. Müller, A. Spannenberg, N. Peulecke, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4298-4309.
- [99] a) R. Appel, H. Schöler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2382-2384; b) A. Aistars, R. J. Doedens, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4360-4365.
- [100] S. S. Chitnis, A. P. M. Robertson, N. Burford, J. J. Weigand, R. Fischer, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2559-2574.
- [101] J. J. Weigand, N. Burford, A. Decken, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4868-4872.
- [102] A. P. M. Robertson, S. S. Chitnis, H. A. Jenkins, R. McDonald, M. J. Ferguson, N. Burford, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7902-7913.
- [103] M. Baudler, K. Glinka, in *Inorg. Synth.*, Vol. 25, **1989**, pp. 1-5.
- [104] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [105] a) C. Frenzel, E. Hey-hawkins, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, *143*, 1-17; b) K. S. A. Motolko, D. J. H. Emslie, H. A. Jenkins, J. F. Britten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 2920-2927.
- [106] H. Böhrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489-7499.
- [107] a) M. Baudler, M. Bock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 147-148; b) M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, **1982**, *37*, 1529; c) R. A. Barlett, H. V. R. Dias, K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5693-5698; d) A.-M. Hinke, A. Hinke, W. Kuchen, **1988**, *43*, 280; e) N. H. Tran Huy, Y. Inubushi, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 2506-2508; f) N. H. Tran Huy, Y. Lu, F. Mathey, *Organometallics* **2011**, *30*, 1734-1737.
- [108] T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 18-28.
- [109] S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307-5313.
- [110] L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1839-1906.
- [111] a) S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 203-207; b) J. Ho, T. L. Breen, A. Ozarowski, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 865-870.
- [112] H. Köpf, R. Voigtländer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2731-2743.
- [113] J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *620*, 173-176.
- [114] M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12645-12646.
- [115] A. T. Normand, Q. Bonnin, S. Brandès, P. Richard, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers, C. Balan, P. Le Gendre, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2803-2815.
- [116] J. Pinkas, R. Gyepes, I. Císařová, J. Kubišta, M. Horáček, N. Žilková, K. Mach, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8921-8932.
- [117] M. Polášek, J. Kubišta, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4073-4083.
- [118] a) E. Fluck, K. Issleib, *Z. anorg. allg. Chem.* **1965**, *339*, 274-280; b) K. Issleib, K. Krech, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1310-1315; c) M. Baudler, C. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski, U. Özer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, *446*, 169-176.
- [119] a) Y. Masaaki, S. Takahiro, I. Naoki, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1735-1738; b) M. Yoshifuji, S. Sasaki, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1732-1733; c) T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 450-462.
- [120] E. Urnėžius, J. D. Protasiewicz, *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 369-372.
- [121] M. Schaffrath, A. Villinger, D. Michalik, U. Rosenthal, A. Schulz, *Organometallics* **2008**, *27*, 1393-1398.
- [122] a) K. Toyota, Y. Matsushita, N. Shinohara, M. Yoshifuji, *Heteroatom Chem.* **2001**, *12*, 418-423; b) Rhett C. Smith, T. Ren, John D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2779-2783; c) M. Freytag, F. T. Edelmann, L. Ernst, P. G. Jones, R. Schmutzler,

- Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 377-383; d) A. Orthaber, F. Belaj, R. Pietschnig, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 974-980; e) A. Tsurusaki, R. Ura, K. Kamikawa, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4437-4441.
- [123] D. Dhara, D. Mandal, A. Maiti, C. B. Yildiz, P. Kalita, N. Chrysochos, C. Schulzke, V. Chandrasekhar, A. Jana, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 19290-19298.
- [124] J. Escudie, C. Couret, J. D. Andriamizaka, J. Satge, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, C76-C78.
- [125] a) J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708-4709; b) S. H. Pine, G. Kim, V. Lee, *Organic Syntheses* **1990**, *69*, 72-79.
- [126] a) T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681-4727; b) X. Yan, C. Xi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 935-946.
- [127] a) T. Krachko, J. C. Slootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 2734-2754; b) A. Doddì, M. Peters, M. Tamm, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6994-7112.
- [128] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2425-2441.
- [129] M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmacher, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 649-658.
- [130] A. K. Adhikari, T. Grell, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 620-622.
- [131] a) A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151-2158; b) O. Lemp, C. von Hänsch, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 659-661; c) K. Pal, O. B. Hemming, B. M. Day, T. Pugh, D. J. Evans, R. A. Layfield, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1690-1693.
- [132] a) S. Bracher, J. I. G. Cadogan, I. Gosney, S. Yaslak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 857-858; b) T. A. VanDer Knaap, F. Bickelhaupt, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **1983**, *18*, 47-50.
- [133] R. Menye-Biyogo, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, P. Rivière, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5610-5612.
- [134] C. M. E. Graham, C. R. P. Millet, A. N. Price, J. Valjus, M. J. Cowley, H. M. Tuononen, P. J. Ragogna, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 672-680.
- [135] M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 123-124.
- [136] C. Spang, F. T. Edelmann, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1247-1254.
- [137] L. Weber, G. Dembeck, P. Lönneke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 2288-2293.
- [138] B. A. Chalmers, M. Bühl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6247-6250.
- [139] N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 941-944.
- [140] A. C. Behrle, J. R. Walensky, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10042-10049.
- [141] V. Matuska, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3064-3069.
- [142] M. W. Wallasch, D. Weismann, C. Riehn, S. Ambrus, G. Wolmershäuser, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 806-813.
- [143] A. J. Roering, J. J. Davidson, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2008**, 4488-4498.
- [144] N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr. B* **1971**, *27*, 476-480.
- [145] A. L. Rheingold, O. M. Kekia, J. B. Strong, *Main Group Chem.* **1997**, *2*, 31-35.
- [146] J. H. Burns, J. Waser, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 859-864.
- [147] R. L. Wells, C.-Y. Kwag, A. P. Purdy, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *Polyhedron* **1990**, *9*, 319-327.
- [148] P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1971**, 747b-748.

- [149] G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 234-234.
- [150] D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 635-637.
- [151] J. Grobe, A. Karst, B. Krebs, M. Läge, E.-U. Würthwein, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632*, 599-608.
- [152] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- [153] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101-4111.
- [154] J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford, C. D. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12083-12086.
- [155] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988.
- [156] Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 7790-7793.
- [157] A. Kondoh, K. Koda, M. Terada, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2277-2280.
- [158] M. I. Javed, M. Brewer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1789-1792.
- [159] S. K. Pandey, A. Steiner, H. W. Roesky, S. Kamepalli, A. H. Cowley, in *Inorg. Synth.*, Vol. 31, **1997**, pp. 148-150.
- [160] Y. Takeda, K. Hatanaka, T. Nishida, S. Minakata, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10360-10364.
- [161] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [162] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [163] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2* **2004**, University of Göttingen, Germany.
- [164] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [165] E. Samuel, Y. Mu, J. F. Harrod, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435-3439.

## Spektrenanhang

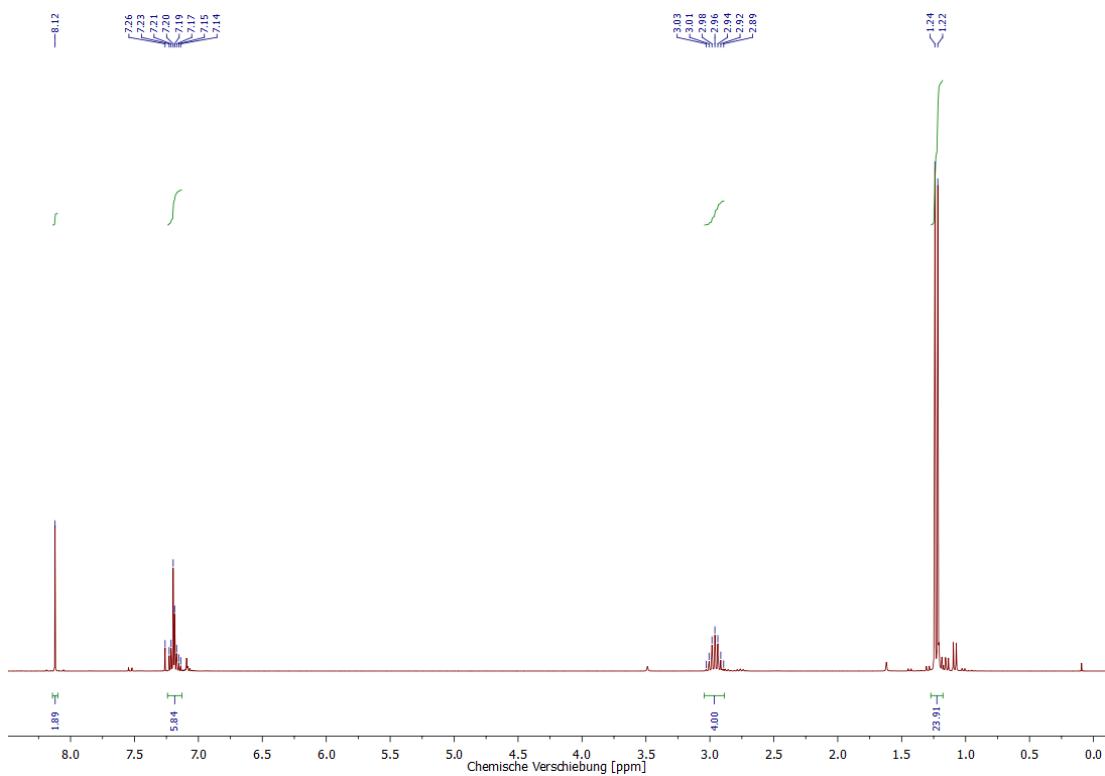


Abbildung A 1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 1a.

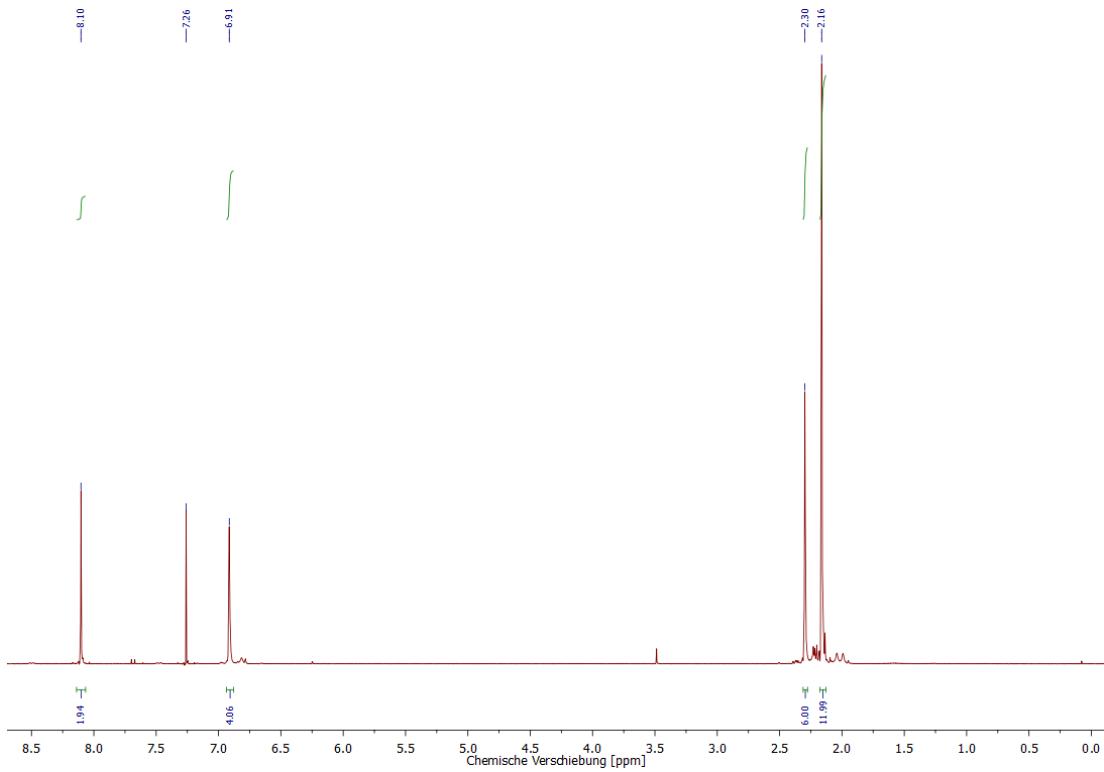


Abbildung A 2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 1b.

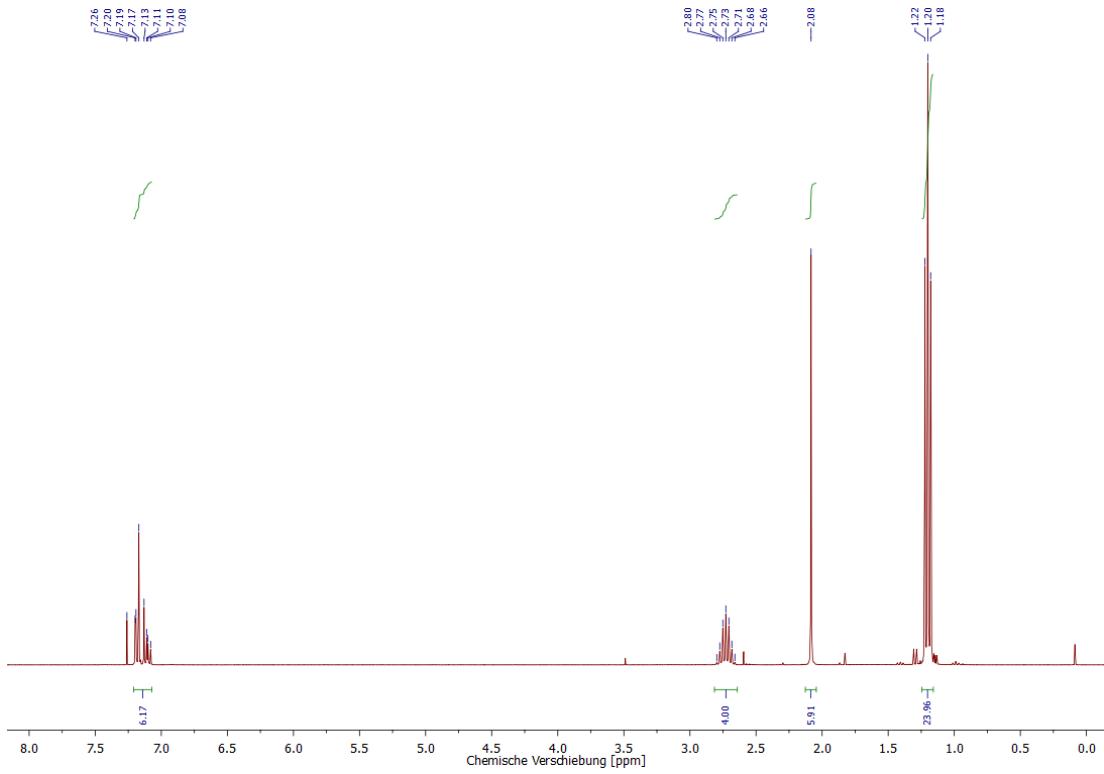


Abbildung A 3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 1c.

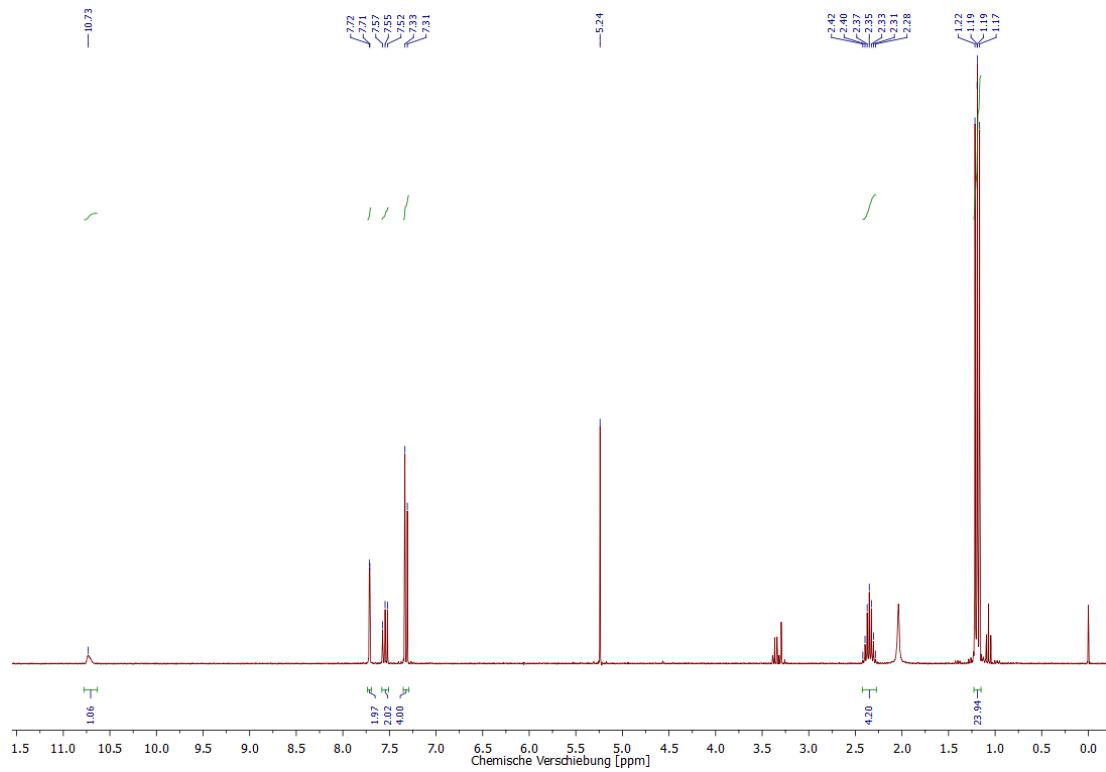


Abbildung A 4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von 2a.

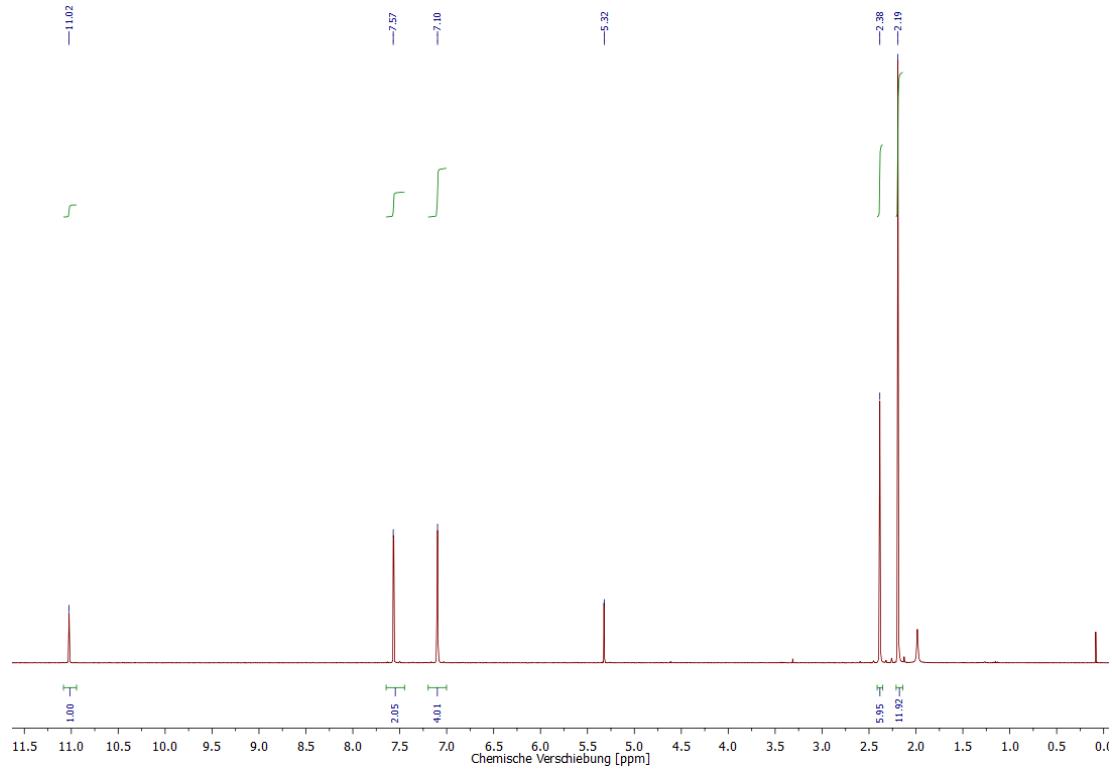


Abbildung A 5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von 2b'.

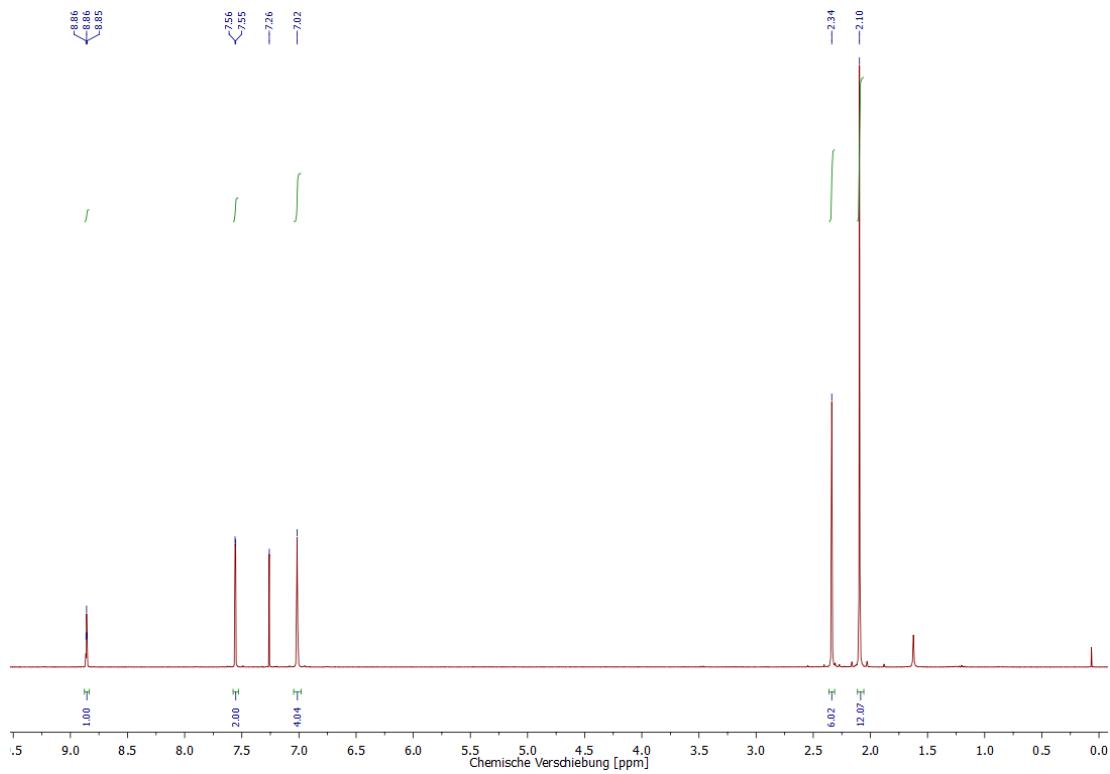


Abbildung A 6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2b.

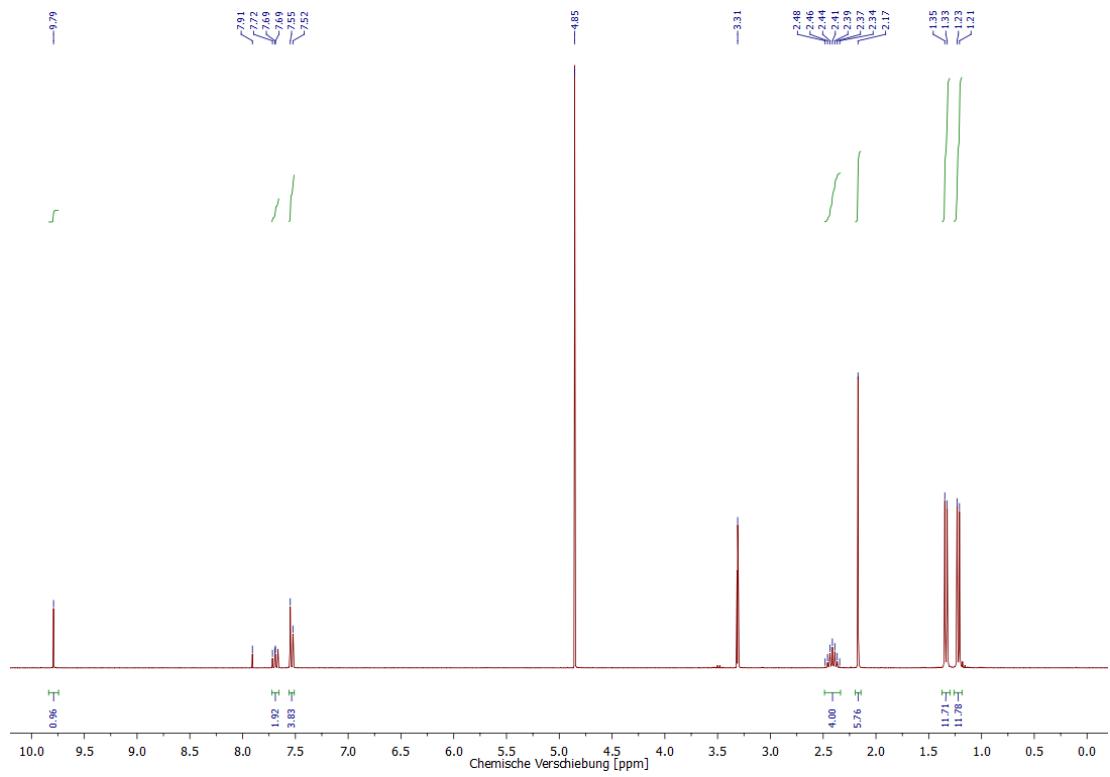


Abbildung A 7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{MeOD}$ ) von 2c'.

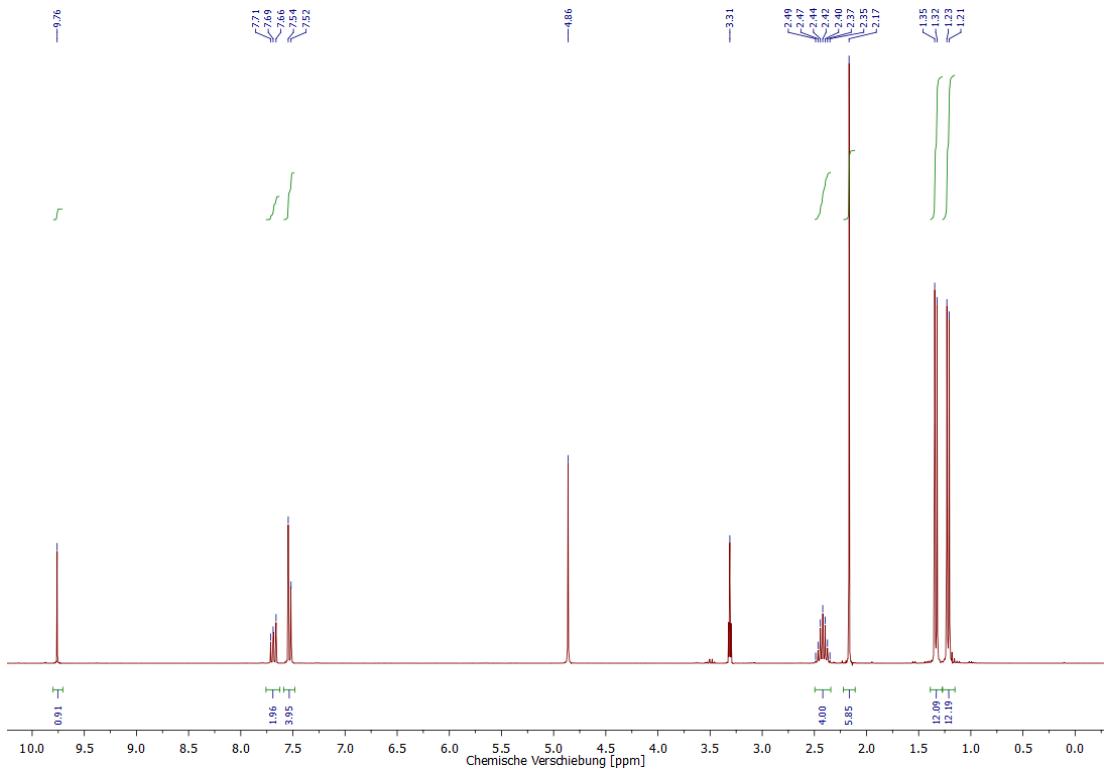


Abbildung A 8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2c.

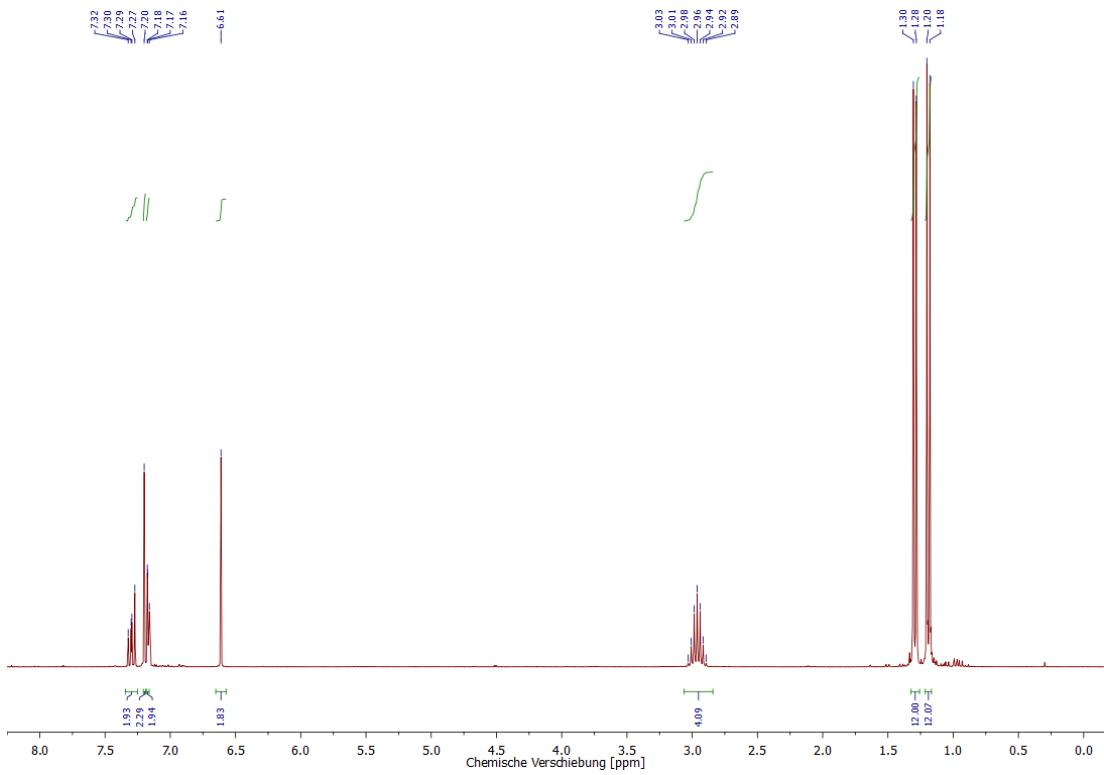


Abbildung A 9:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3a.

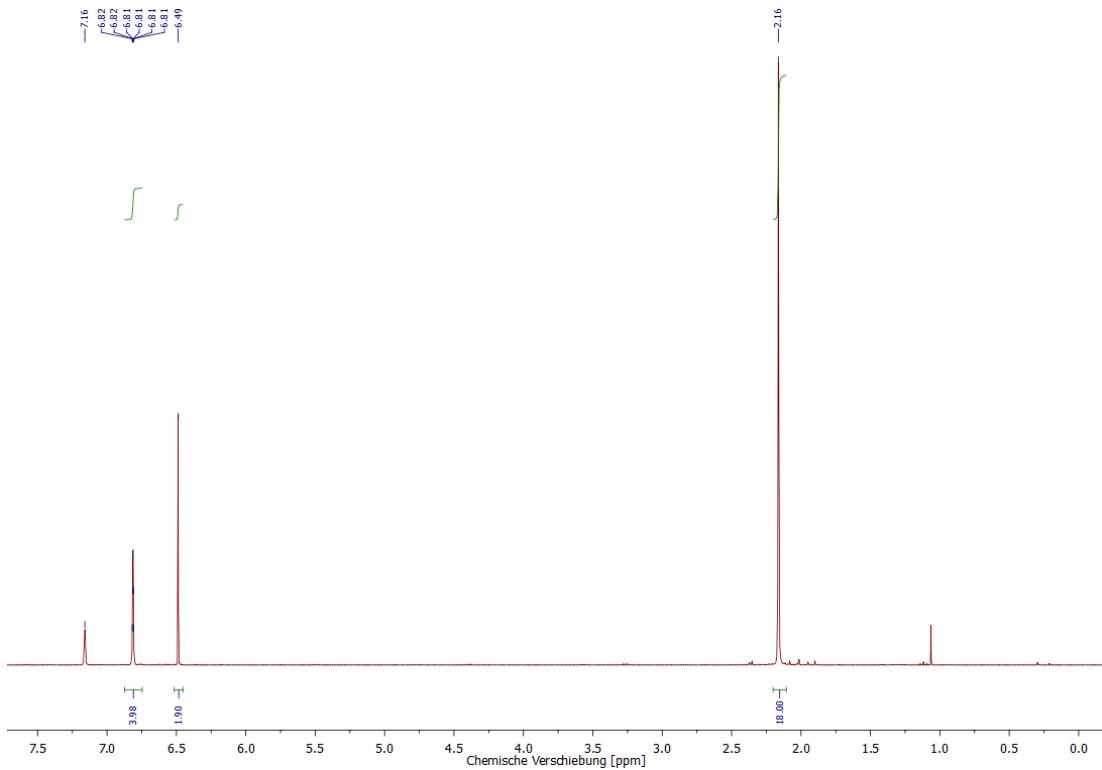


Abbildung A 10:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3b.

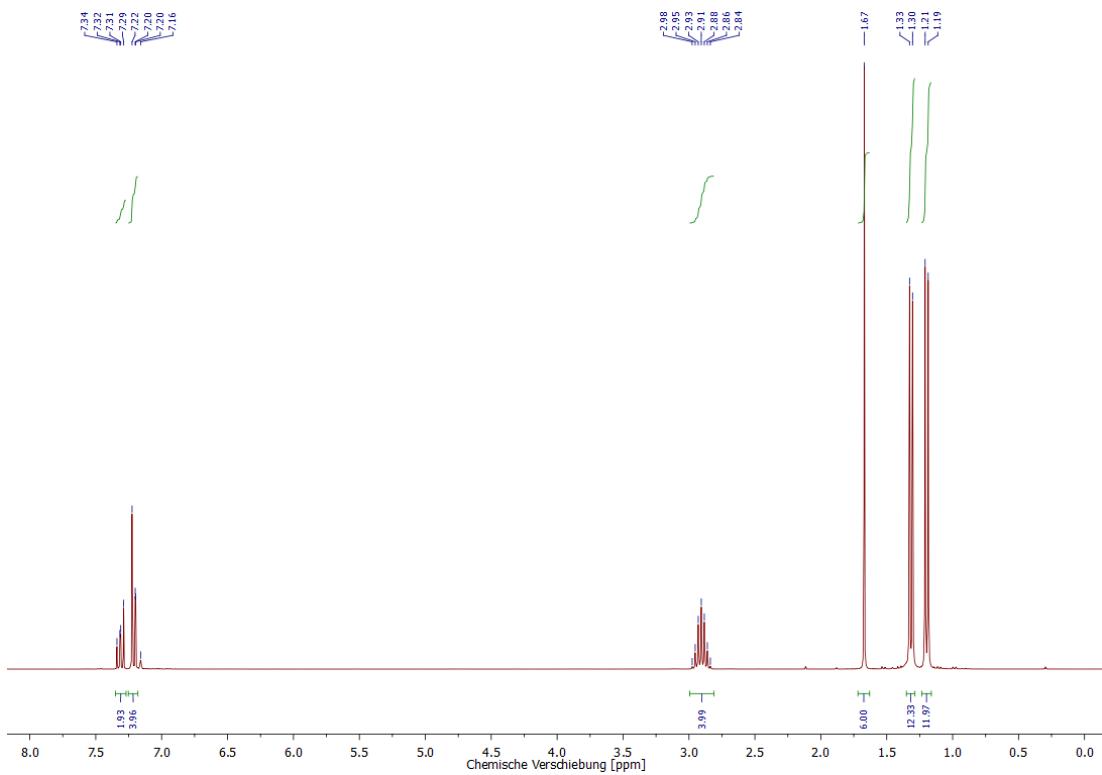


Abbildung A 11:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3c.

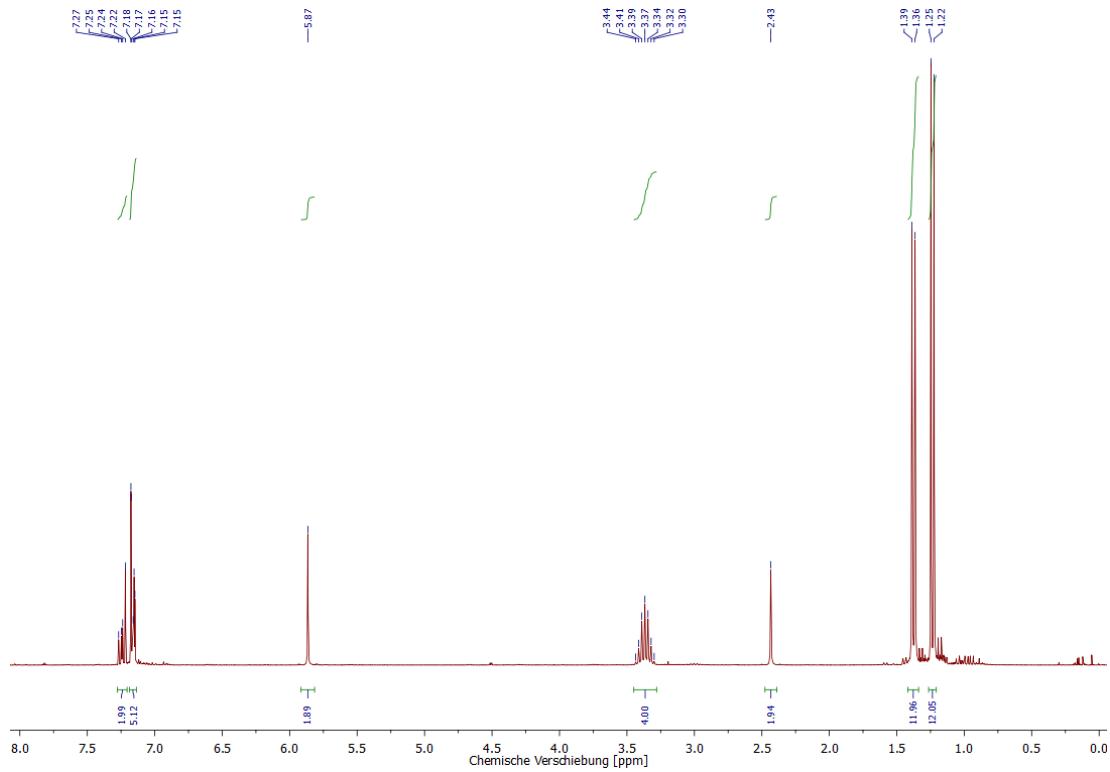


Abbildung A 12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), von 4a.

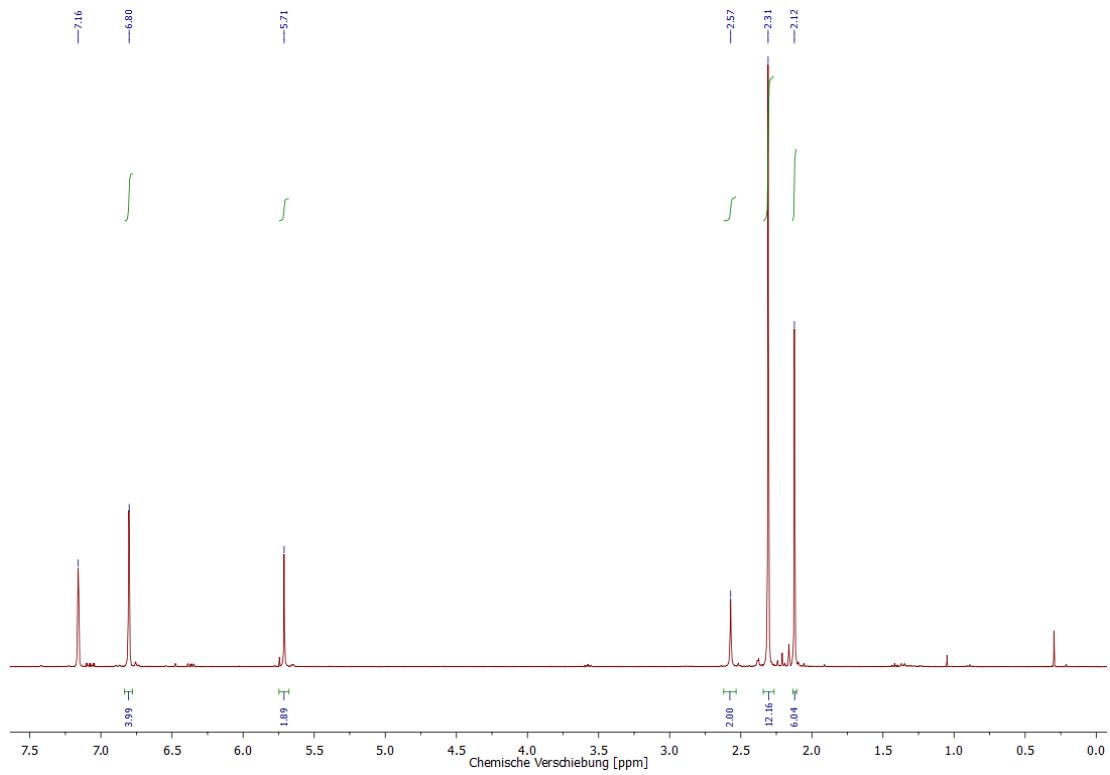


Abbildung A 13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 4b.

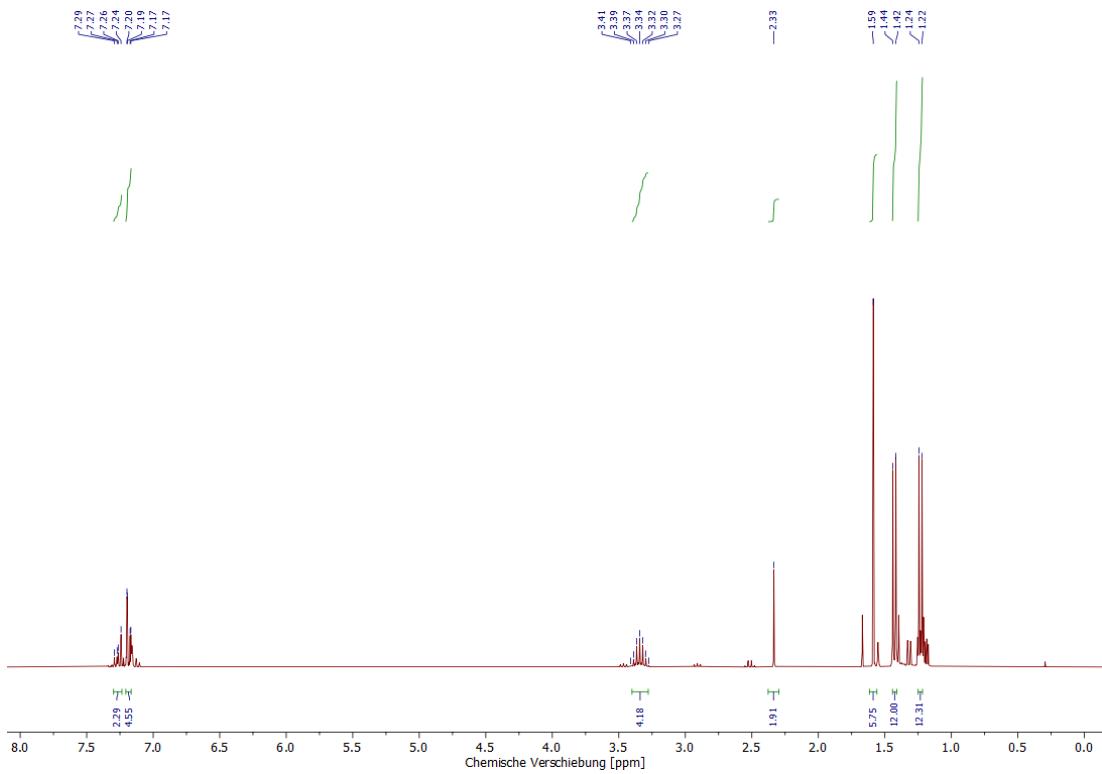


Abbildung A 14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4c.

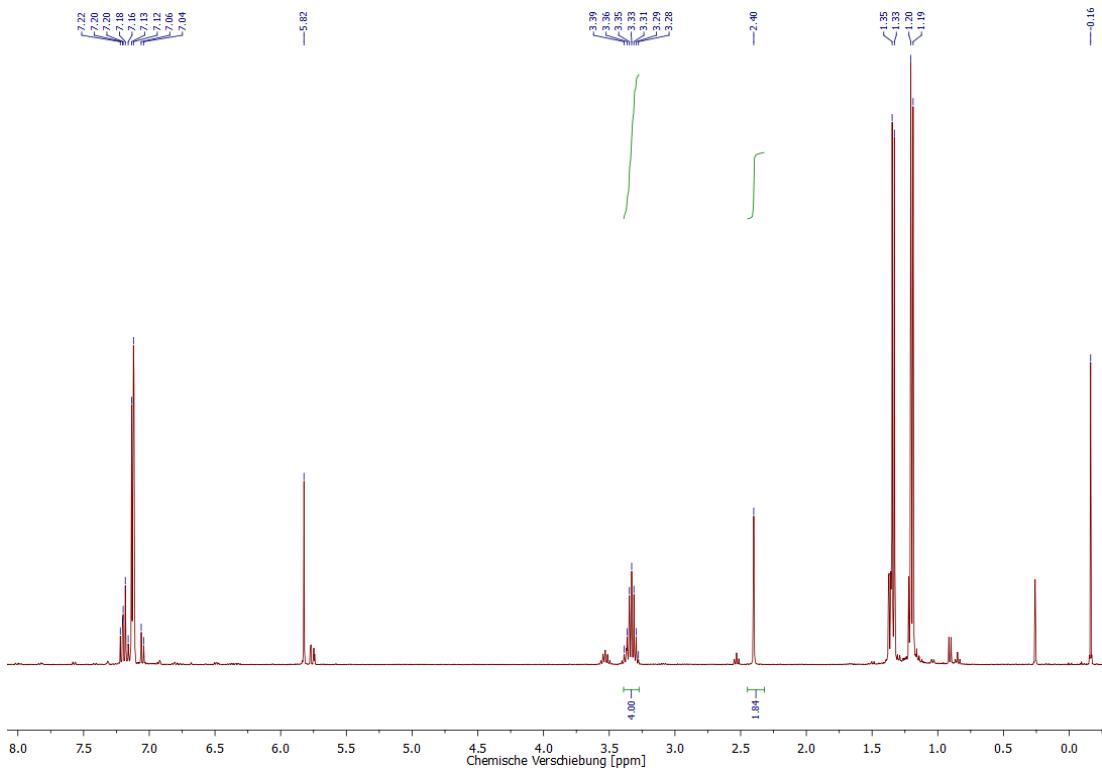
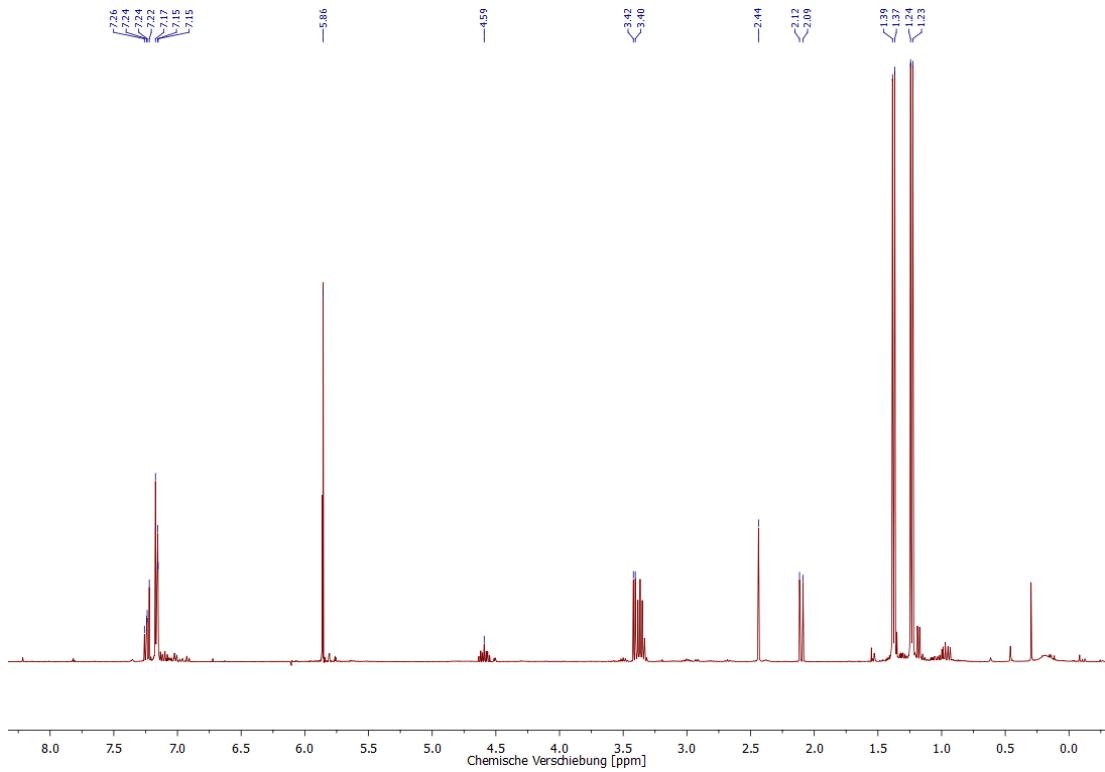
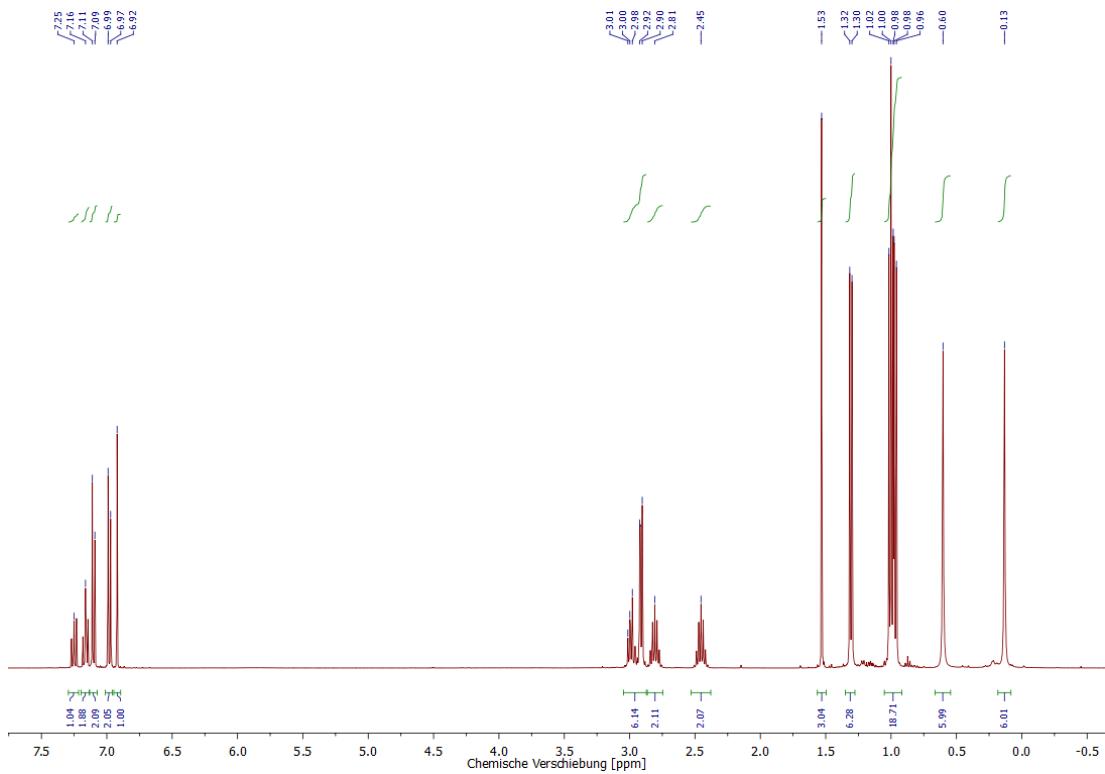


Abbildung A 15:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von Palladium(0) mit den freien Liganden 4a und dvds.



**Abbildung A 16:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von  $[\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$  mit den freien Liganden 4a und dvds.



**Abbildung A 17:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 5a.

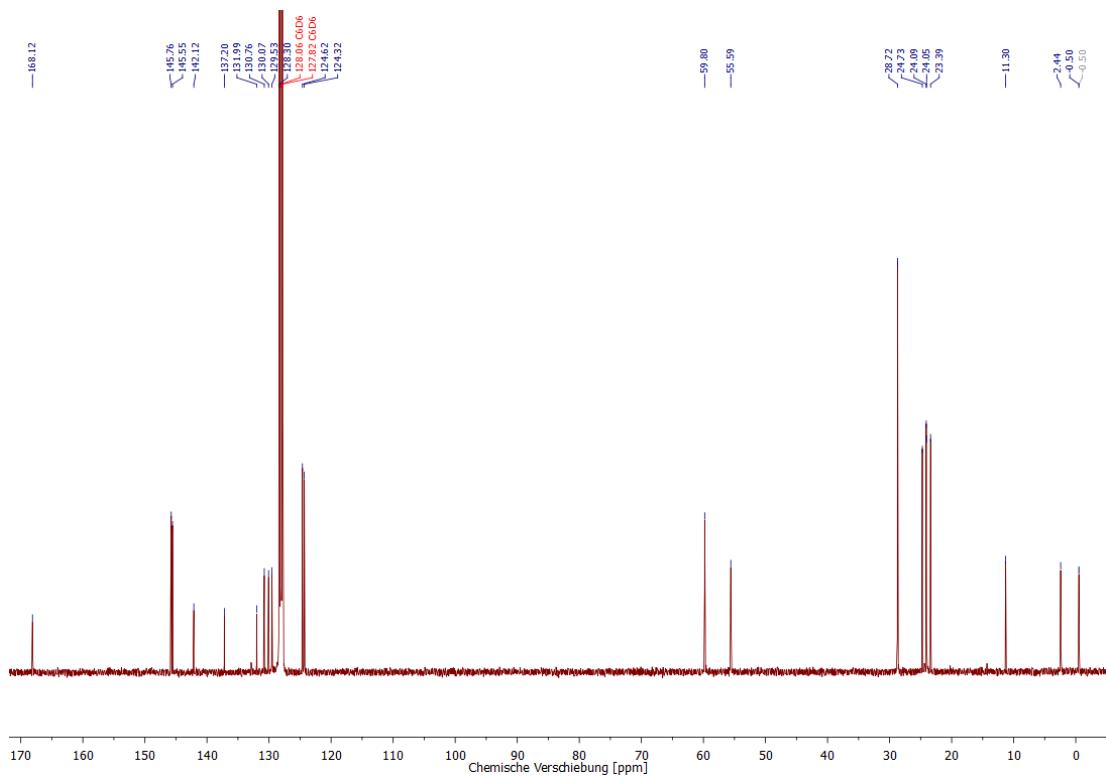


Abbildung A 18:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 5a.

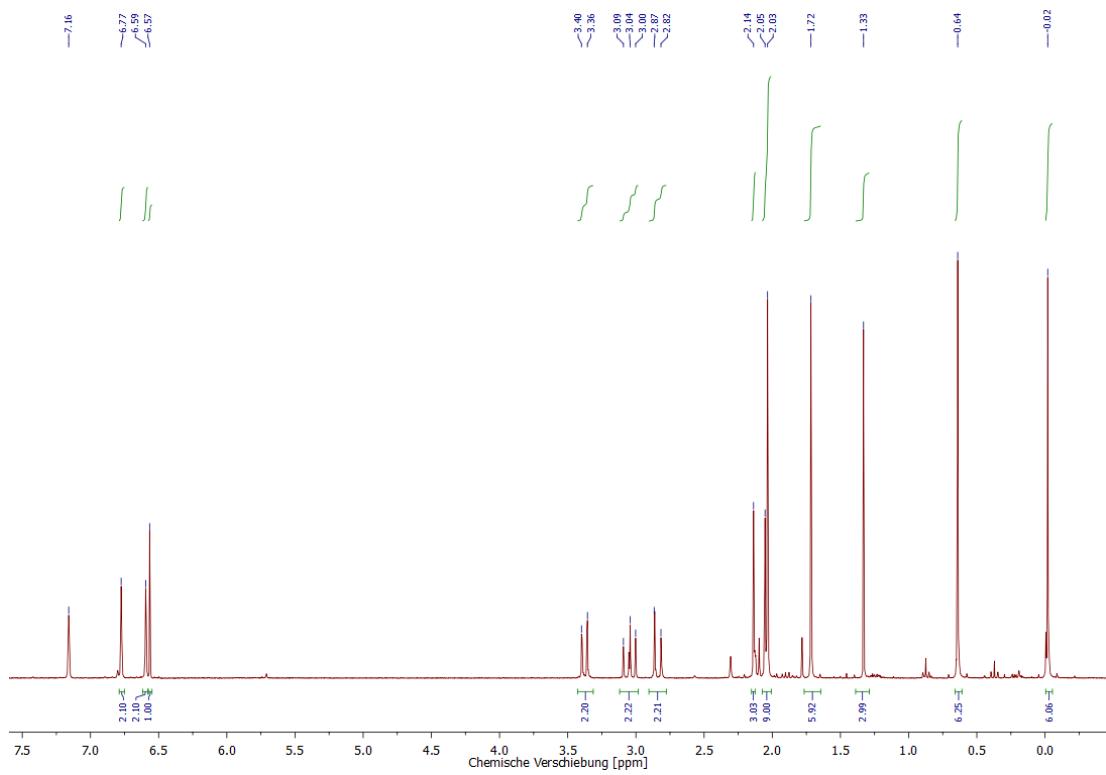


Abbildung A 19:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 5b.

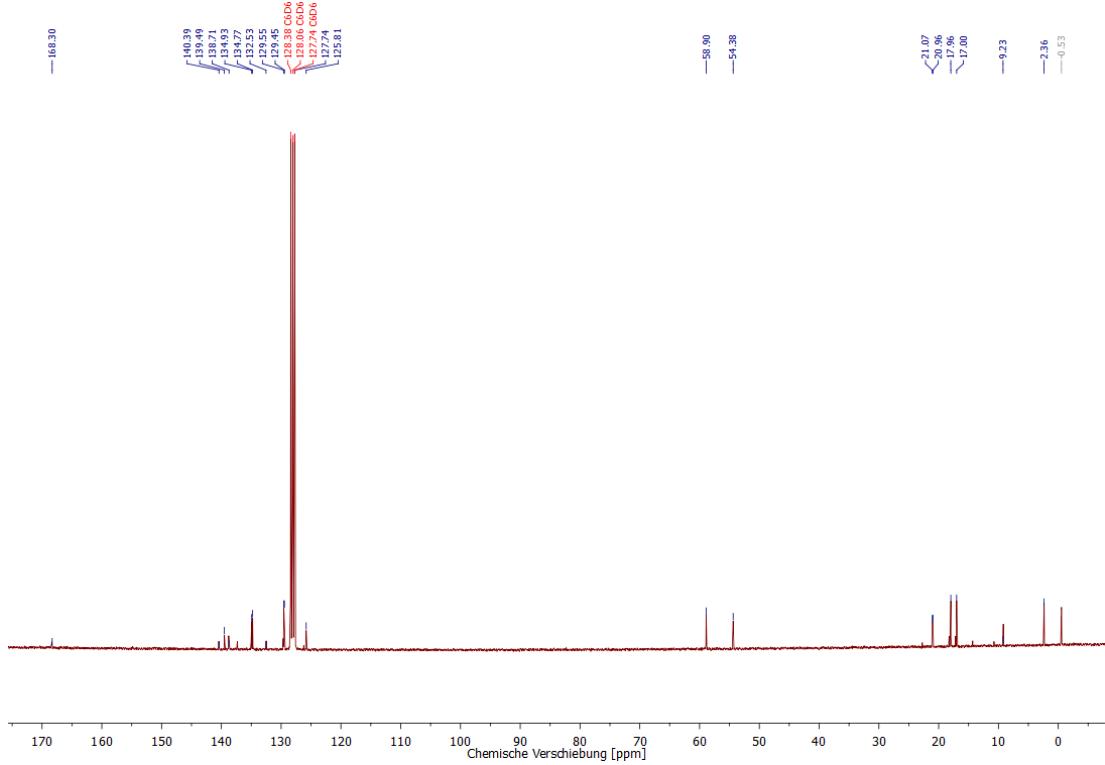


Abbildung A 20:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 5b.

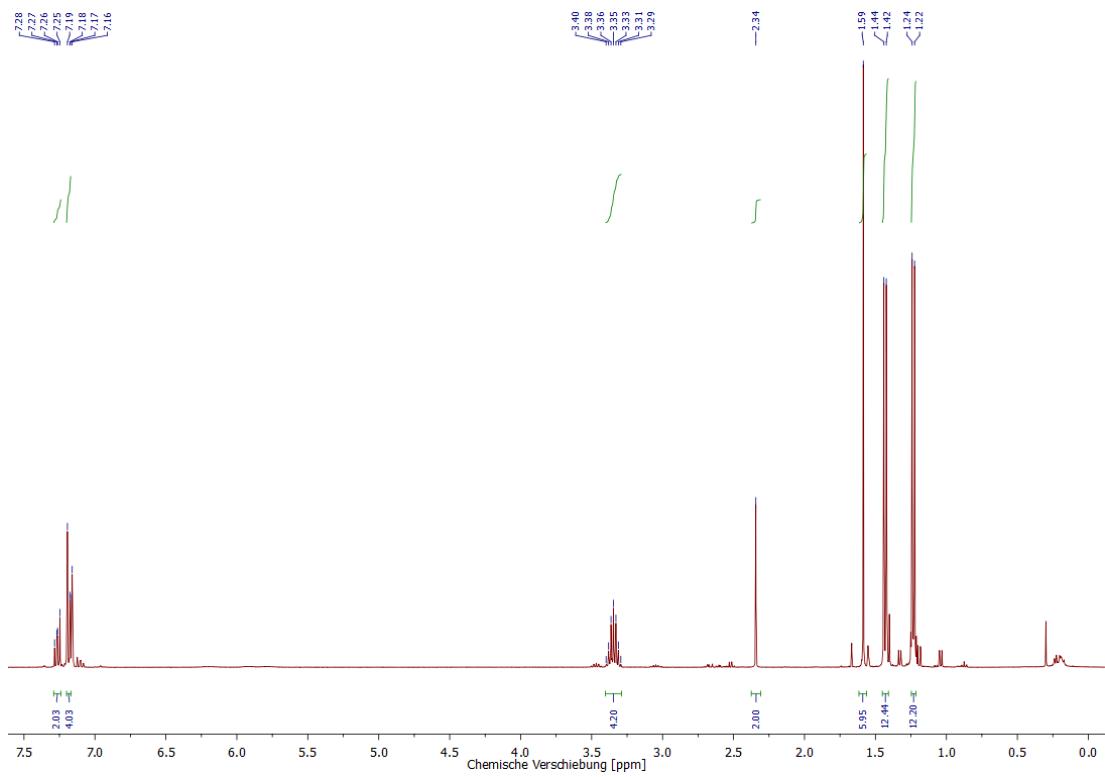


Abbildung A 21:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von  $[\text{Pd}_2(\text{dvds})_3]$  mit 4c.

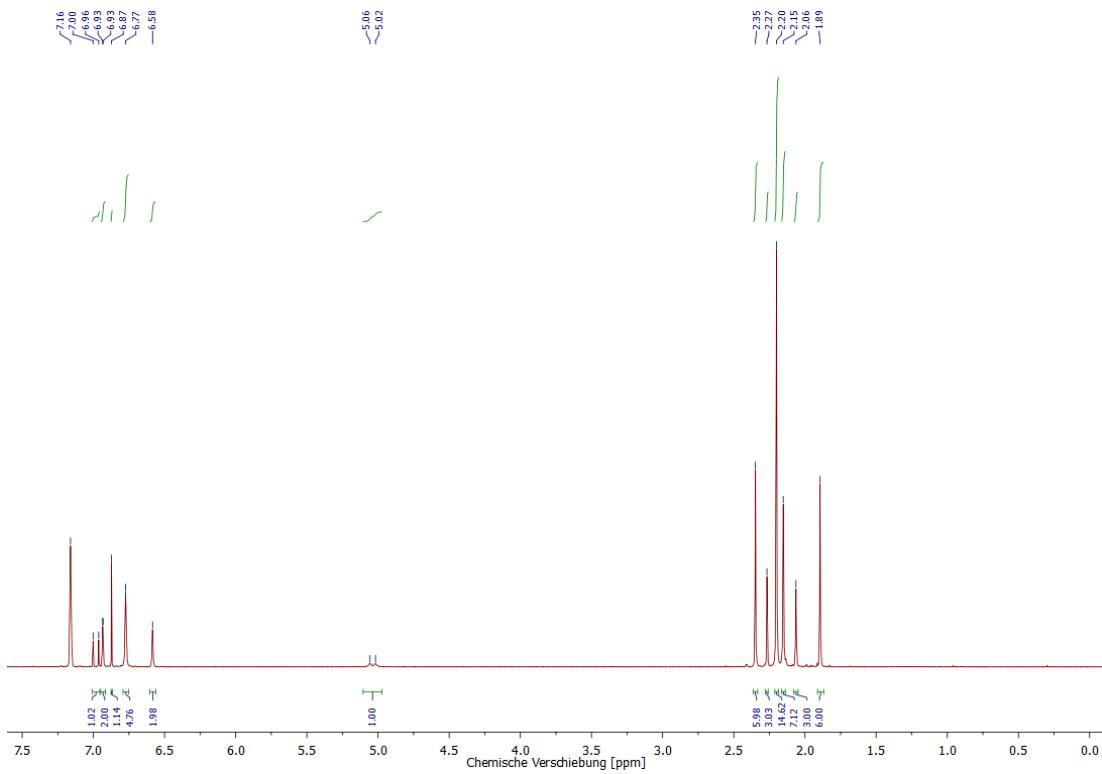


Abbildung A 22:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 1d.

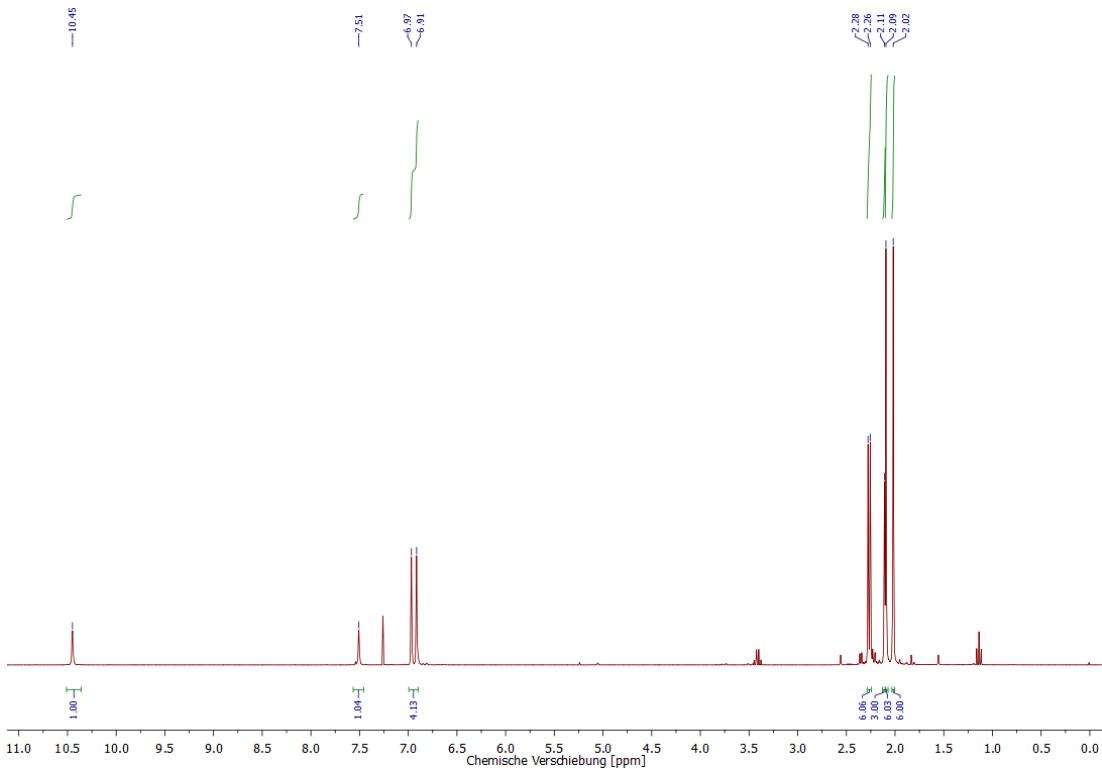


Abbildung A 23:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2d<sup>1</sup>.

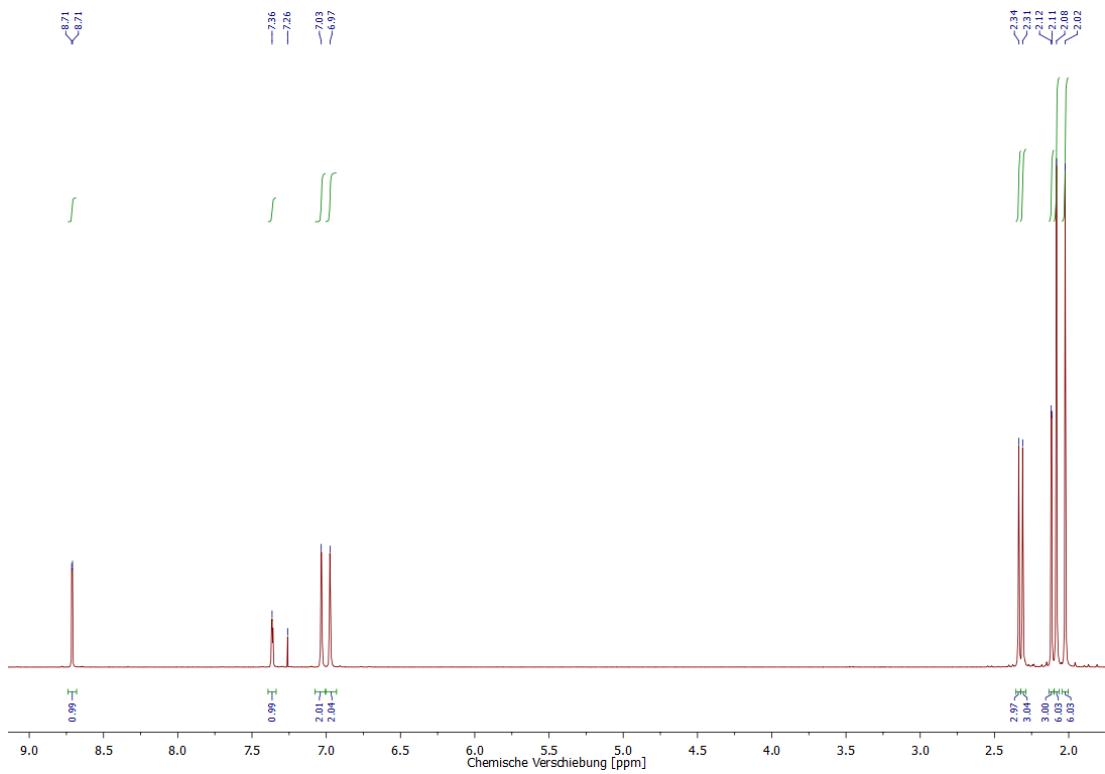


Abbildung A 24:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2d.

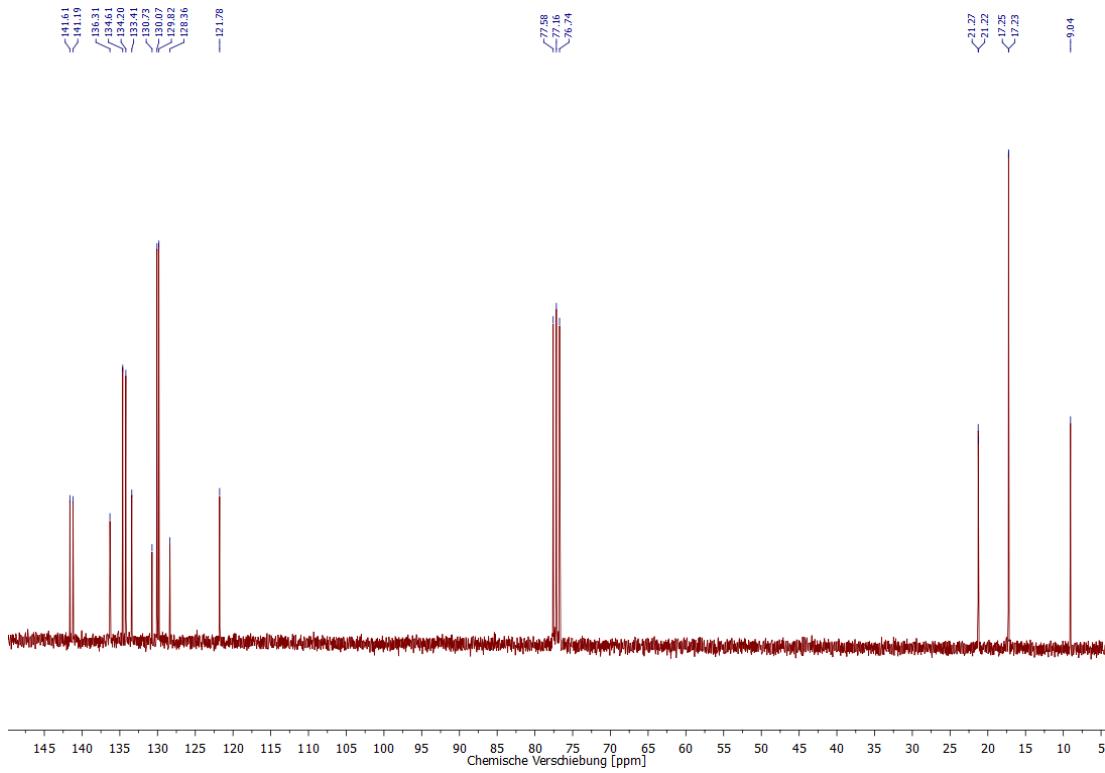


Abbildung A 25:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2d.

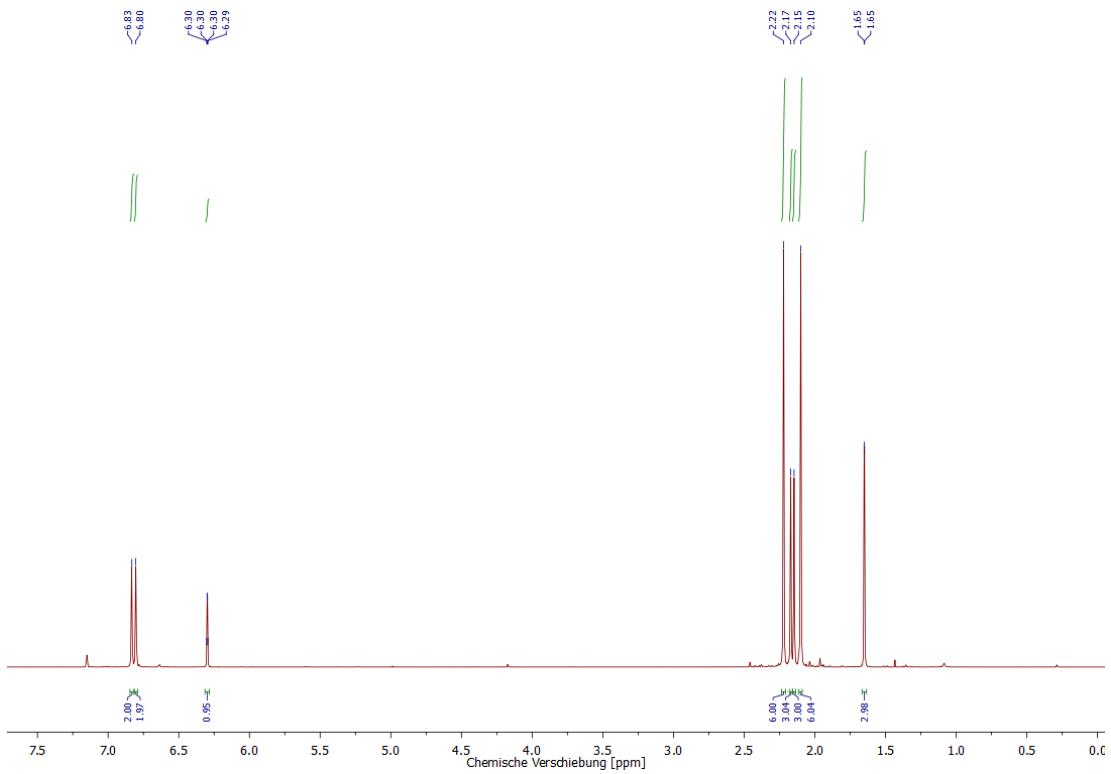


Abbildung A 26:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3d.

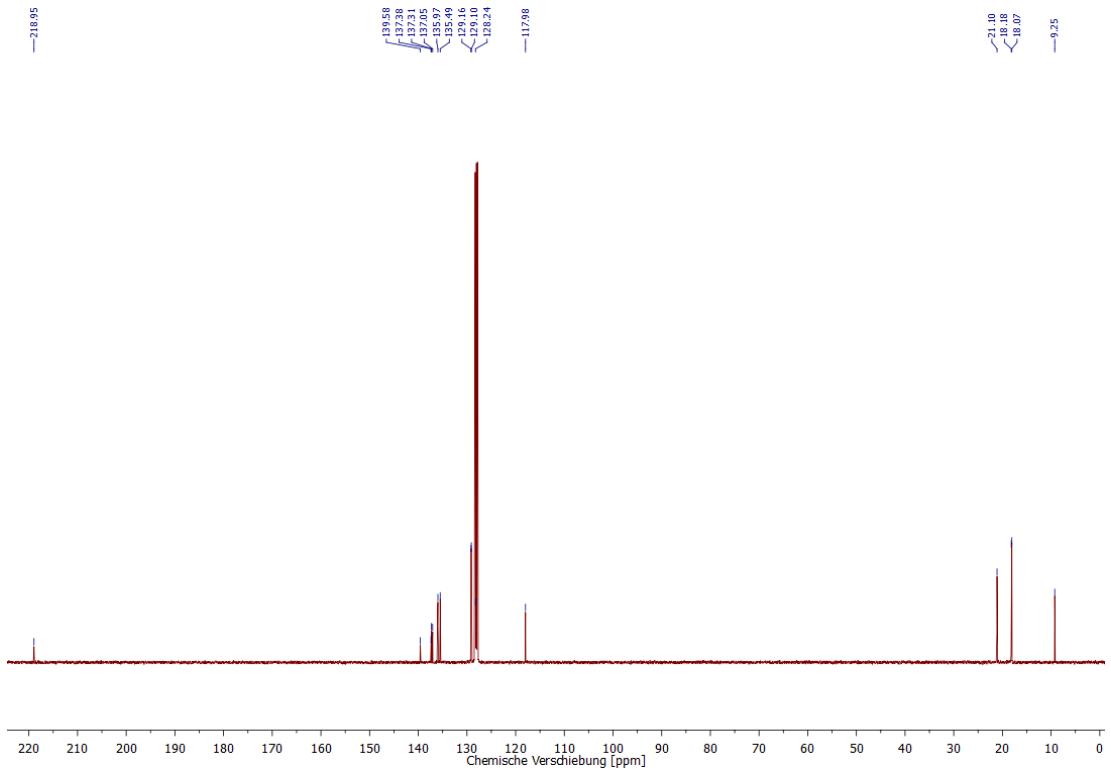


Abbildung A 27:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 3d.

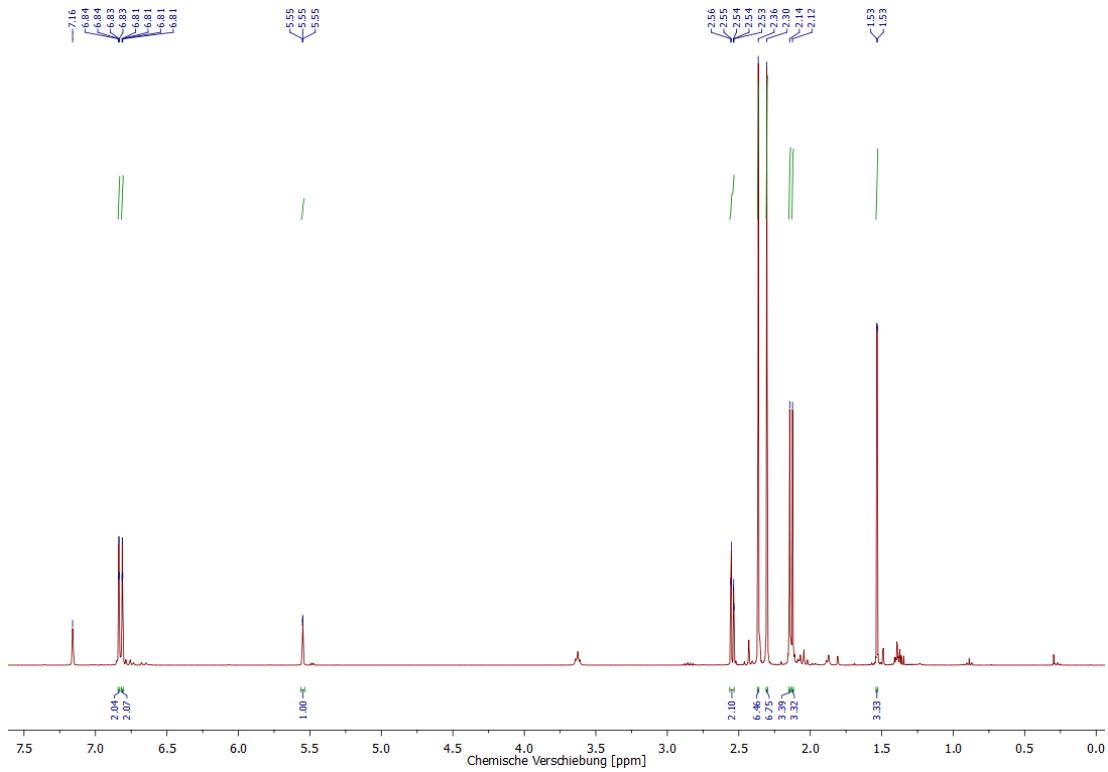


Abbildung A 28:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 4d.

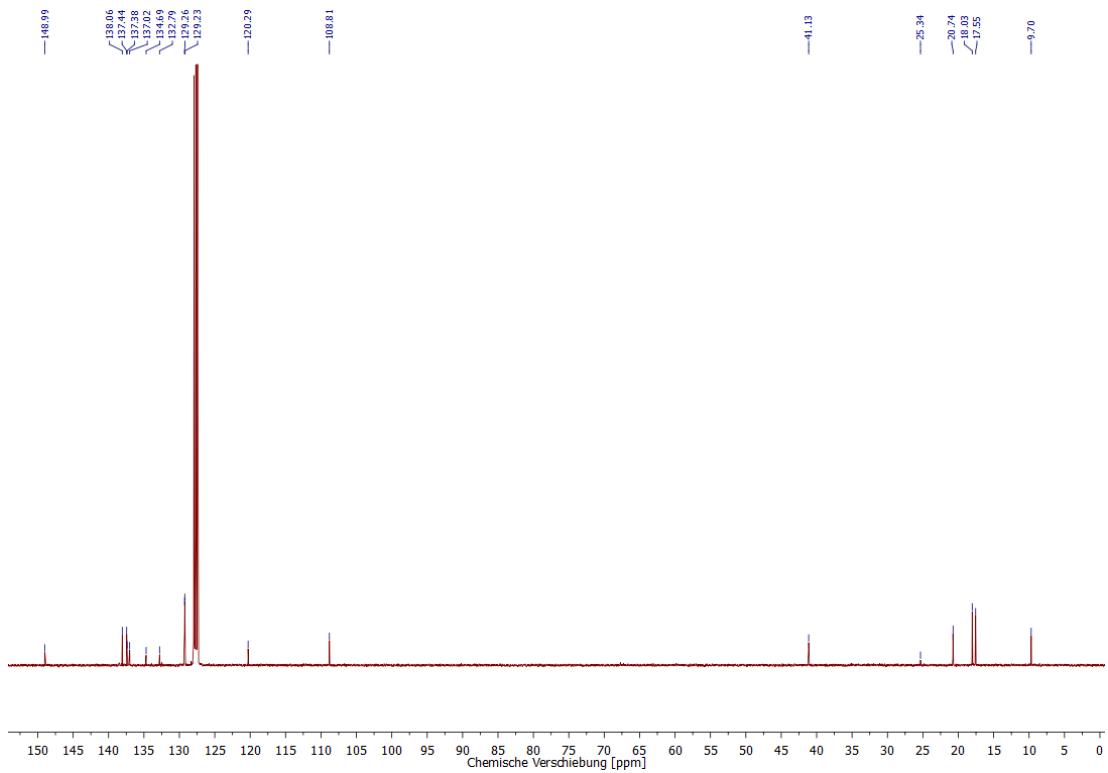


Abbildung A 29:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 4d.

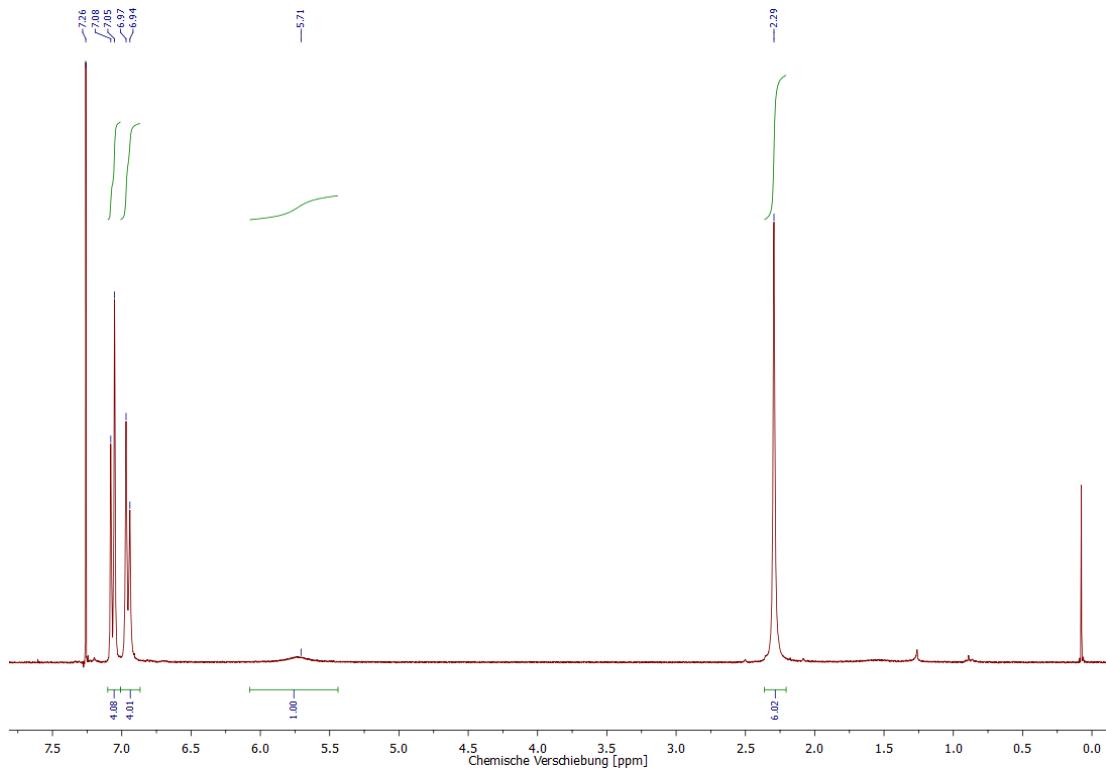


Abbildung A 30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6a.

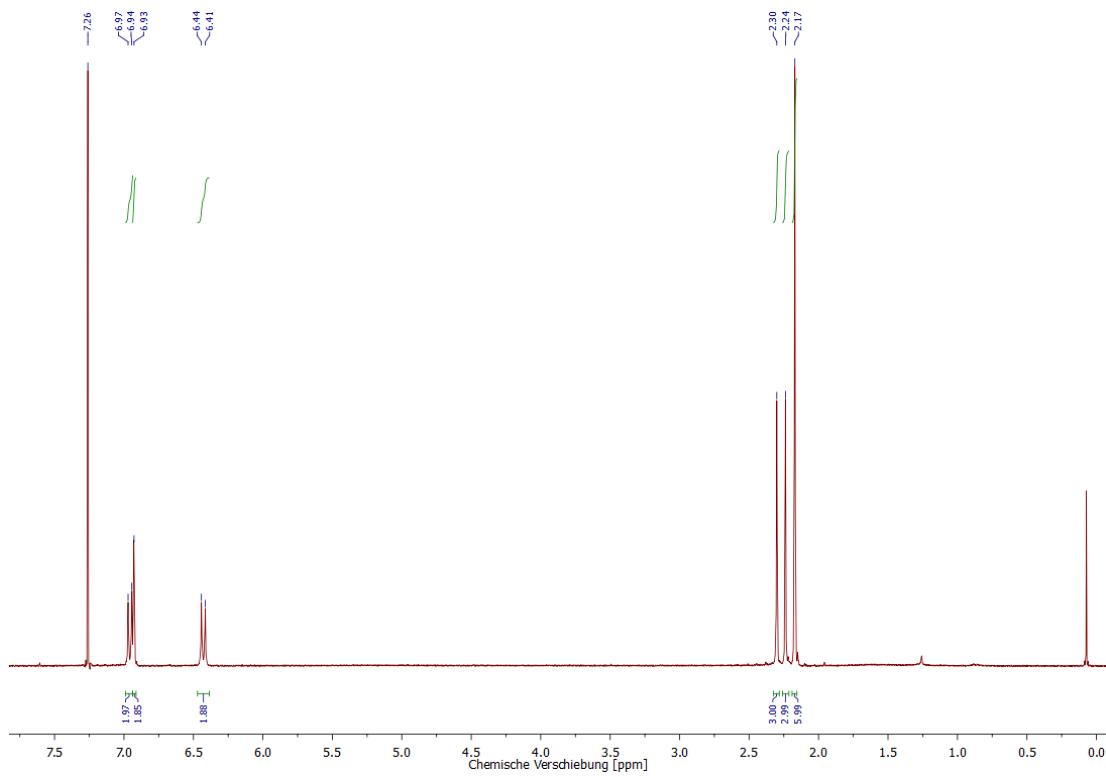


Abbildung A 31:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6b.

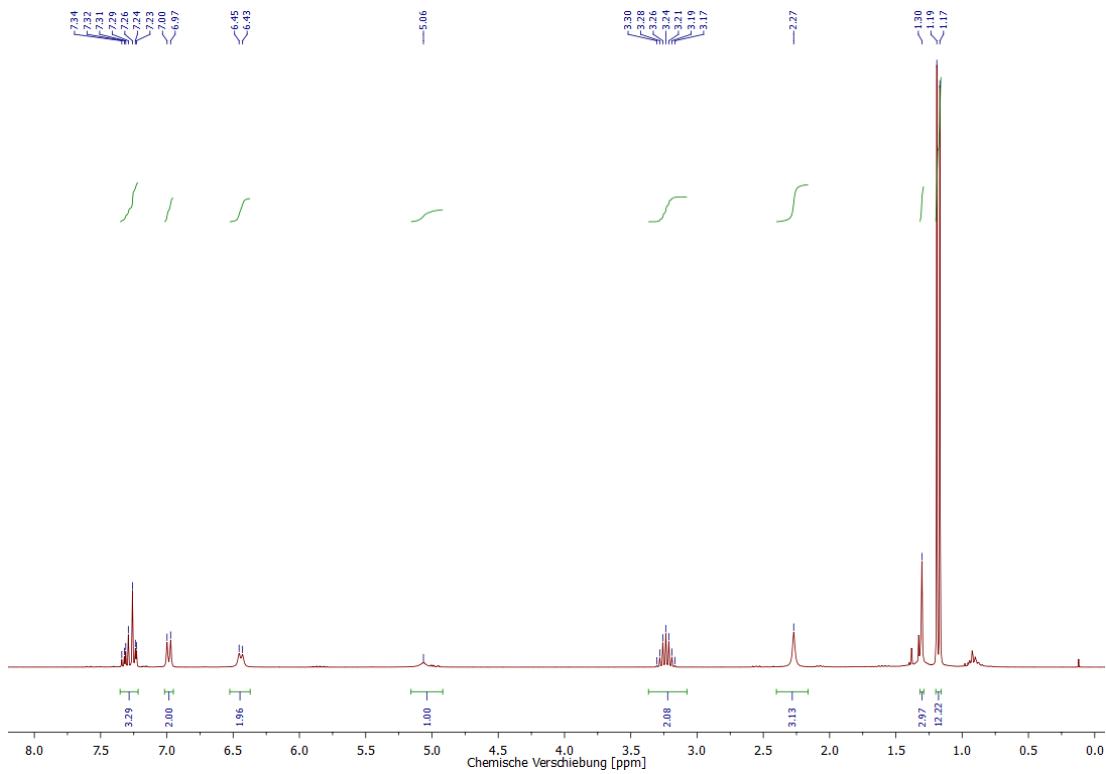


Abbildung A 32:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6c.

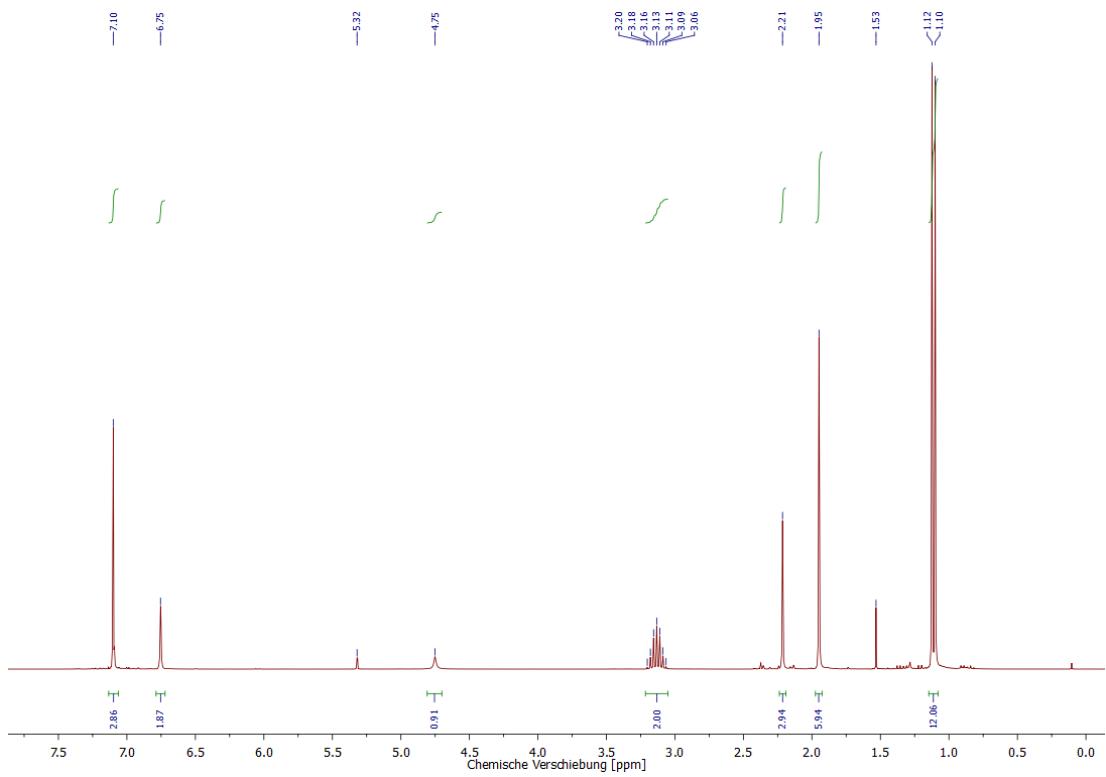


Abbildung A 33:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von 6d.

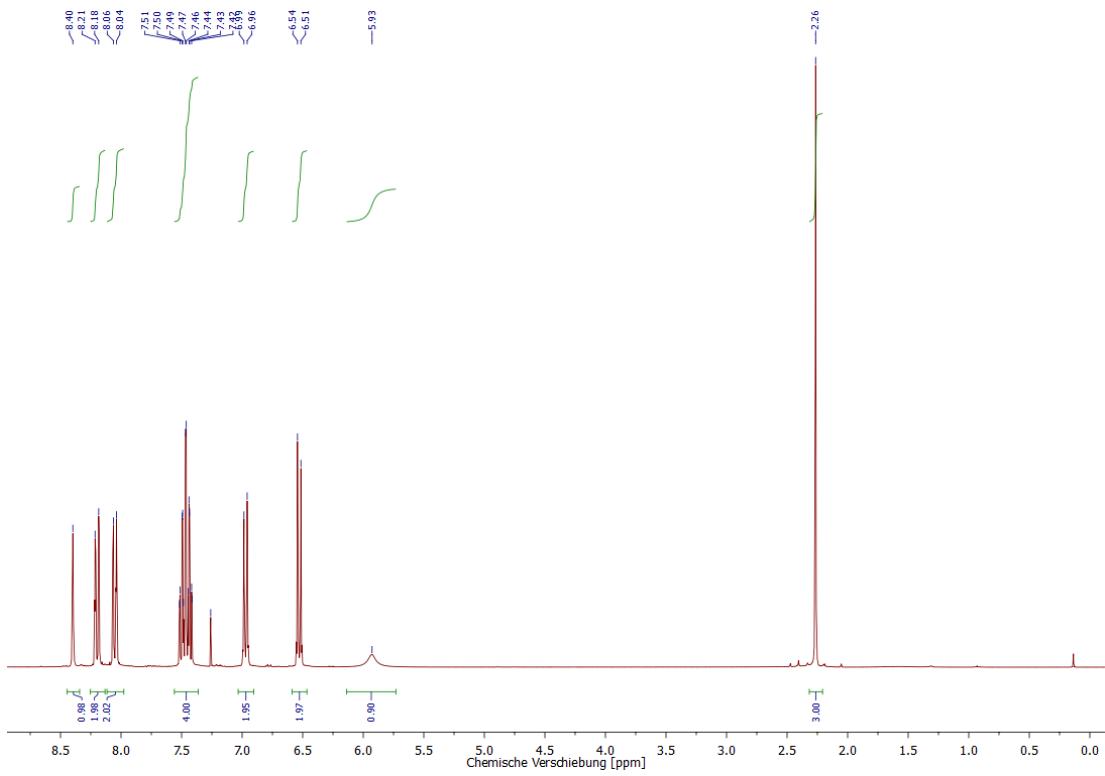


Abbildung A 34:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6e.

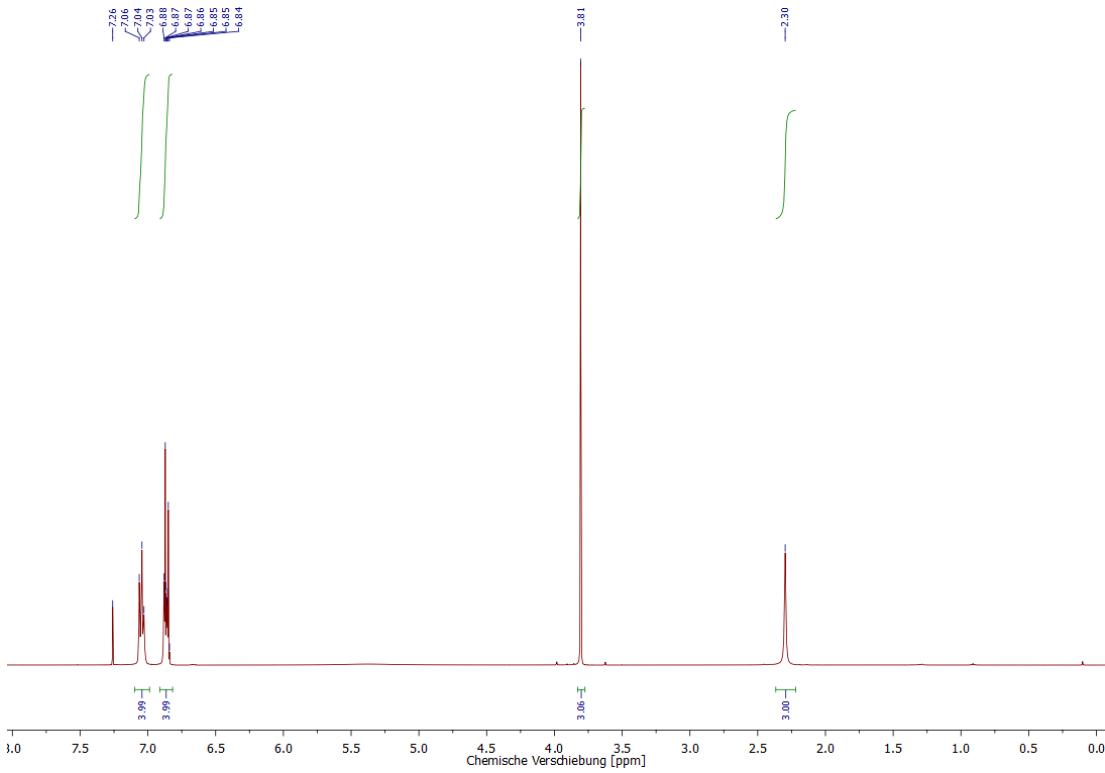


Abbildung A 35:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6f.

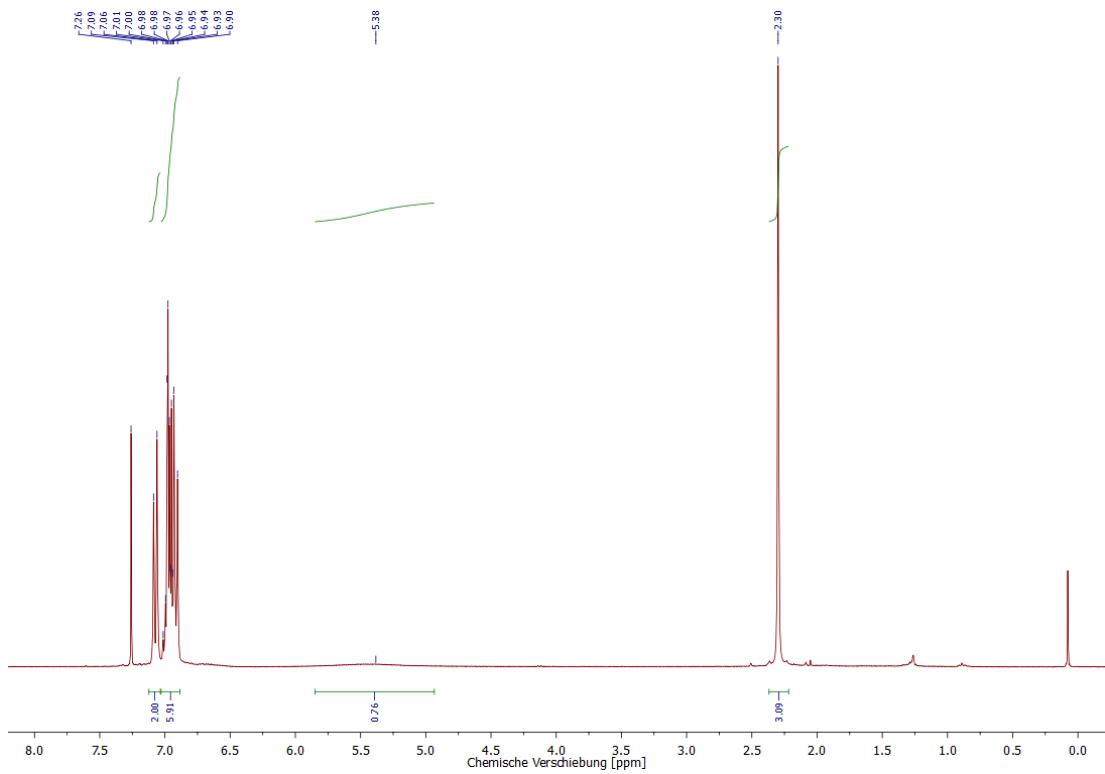


Abbildung A 36:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6g.

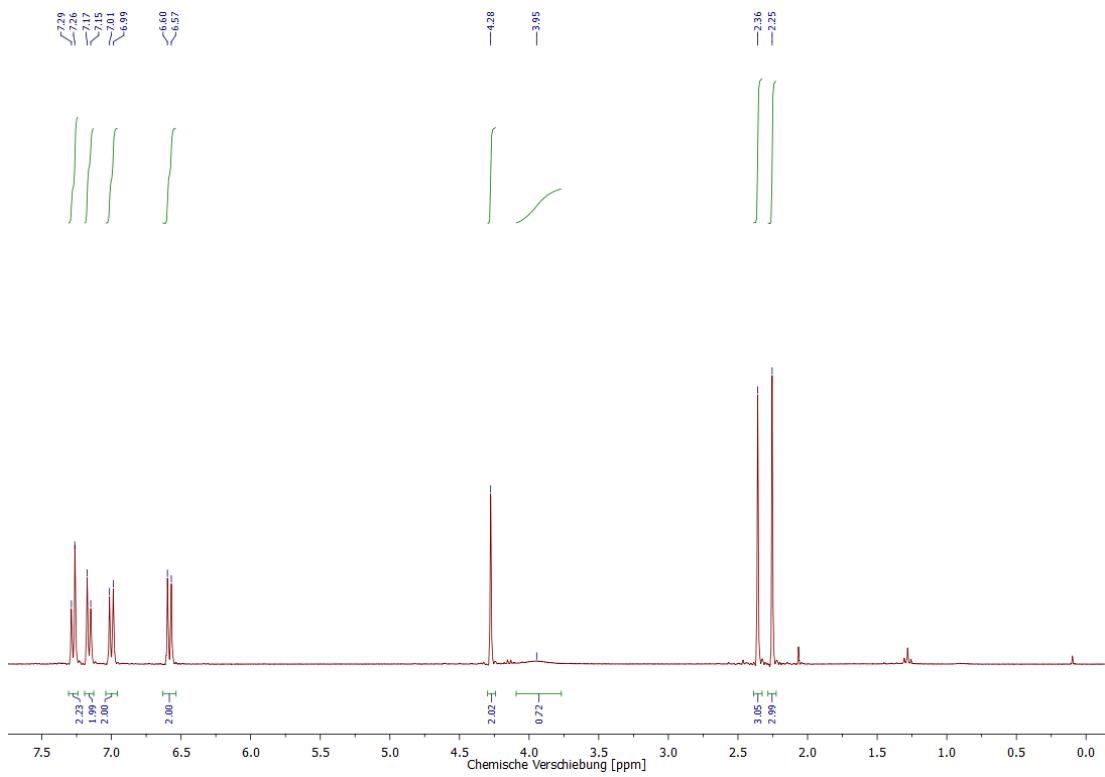


Abbildung A 37:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6h.

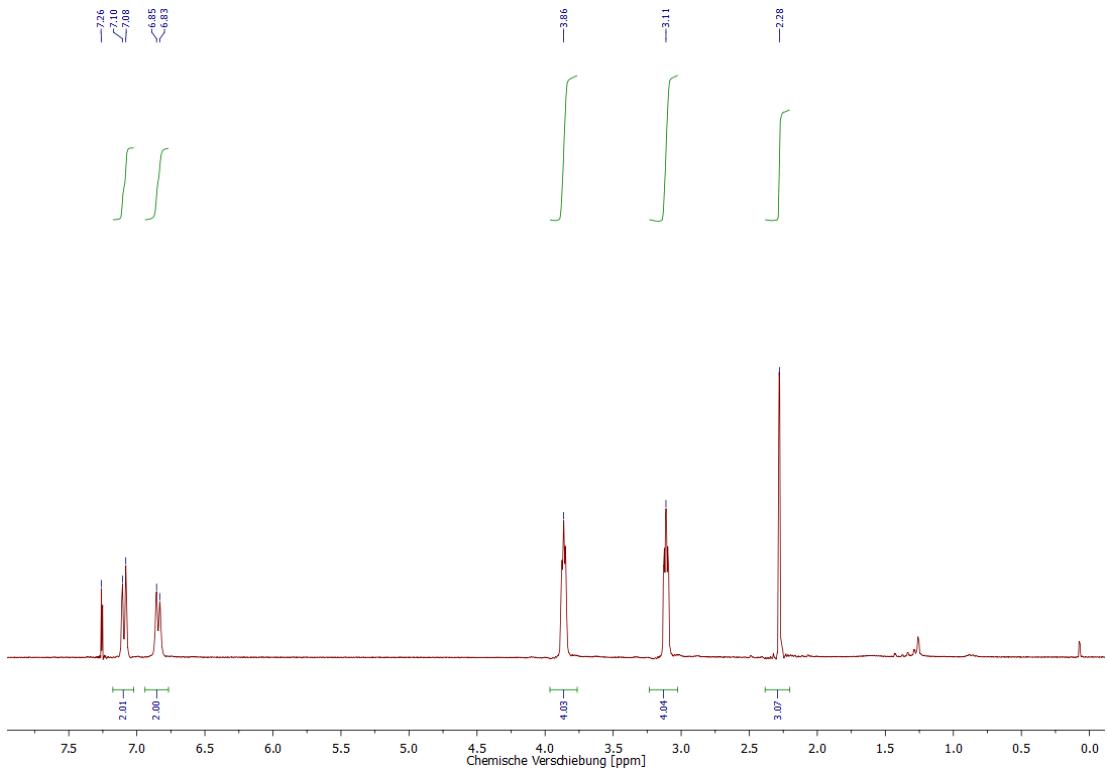


Abbildung A 38:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6i.

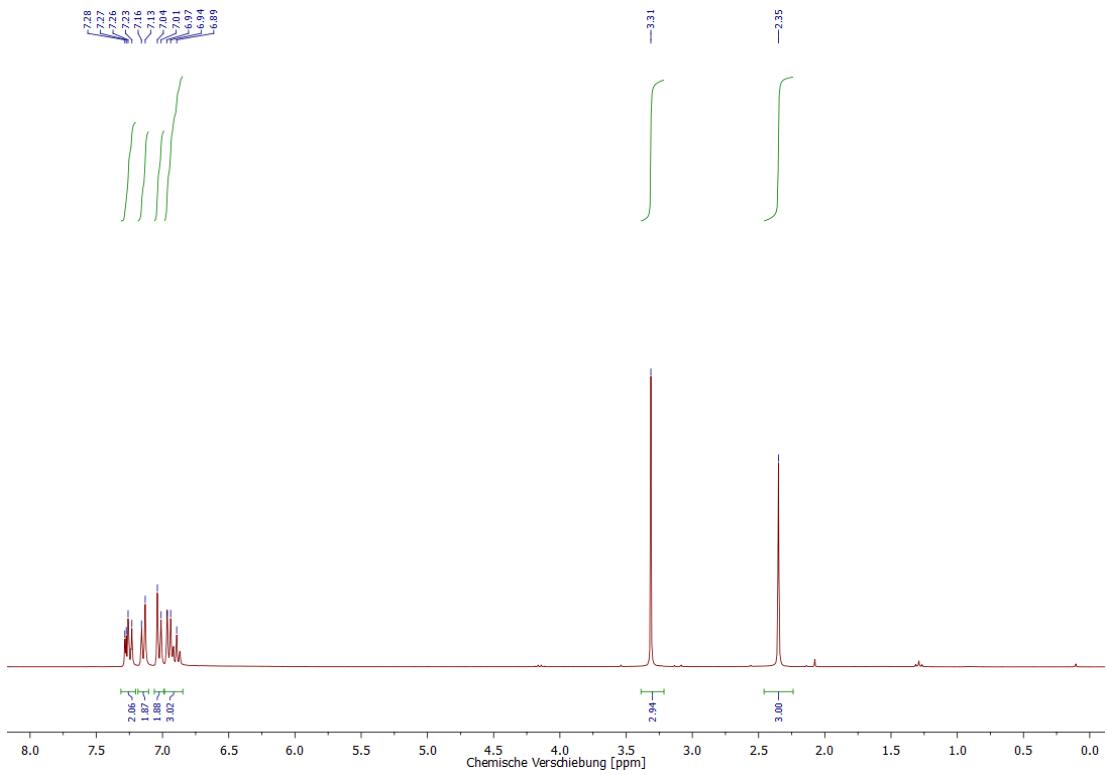
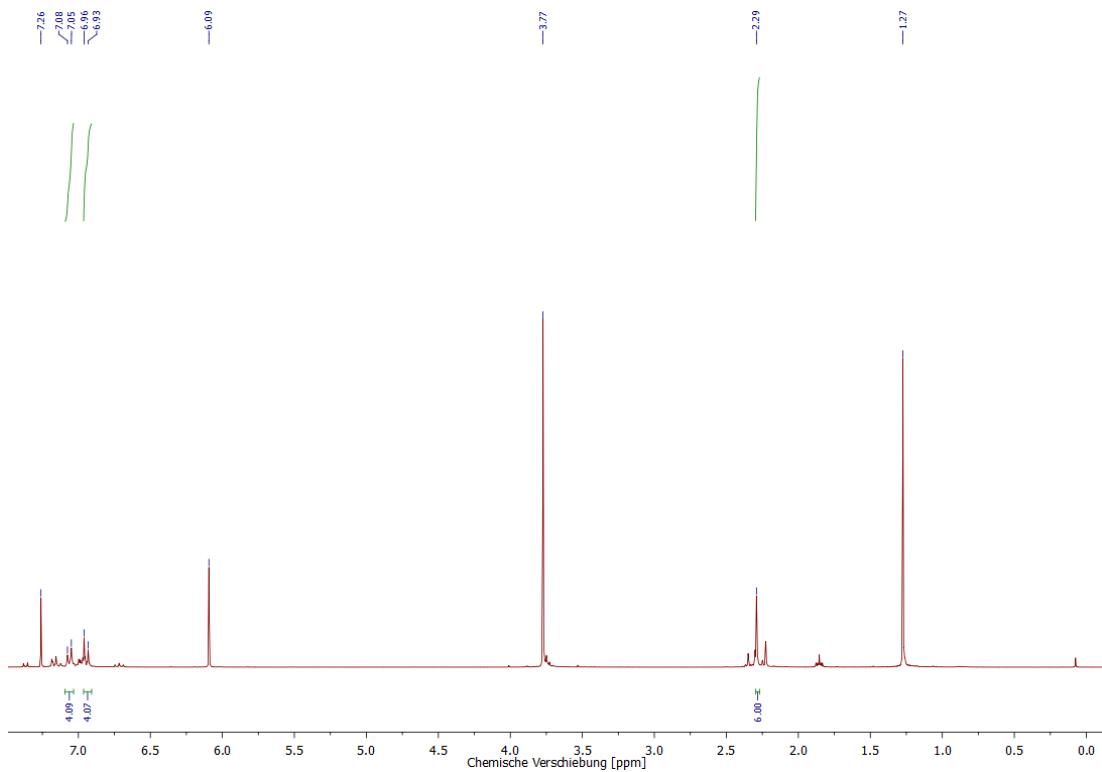
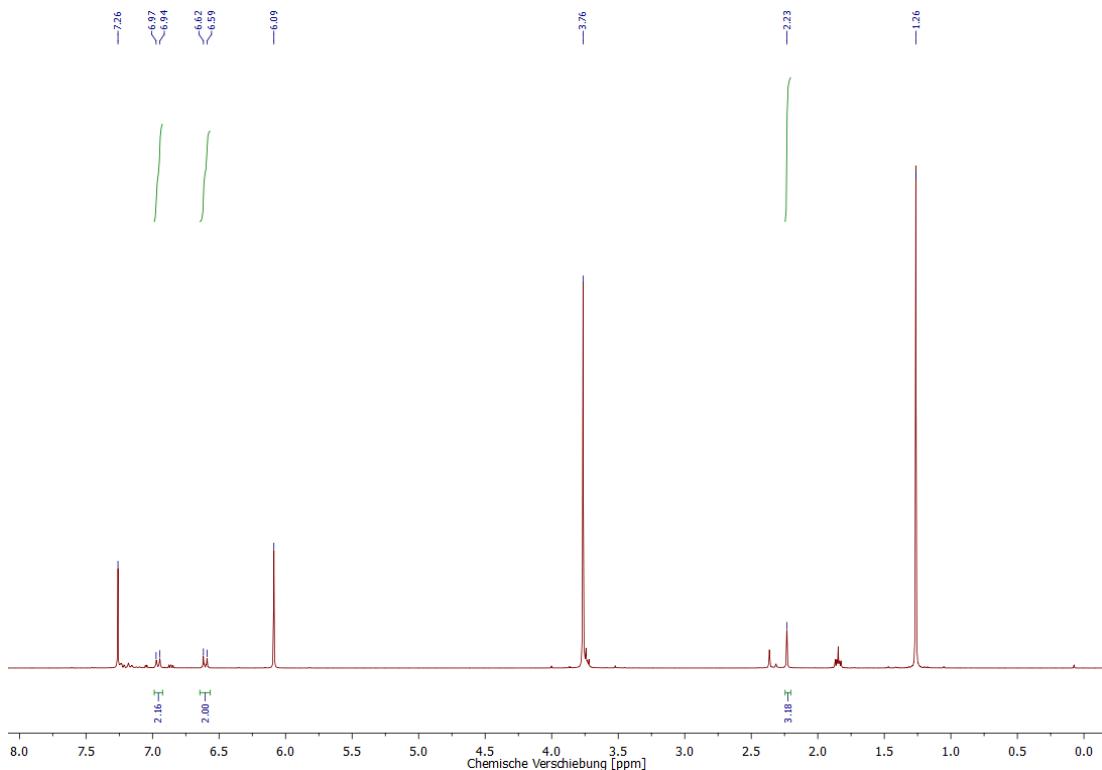


Abbildung A 39:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 6j.



**Abbildung A 40:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Reaktionsmischung bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 4-Bromtoluol mit  $N,N$ -Bis(*p*-tolyl)-amin.



**Abbildung A 41:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Reaktionsmischung bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 2-Bromthiophen mit *p*-Toluidin.

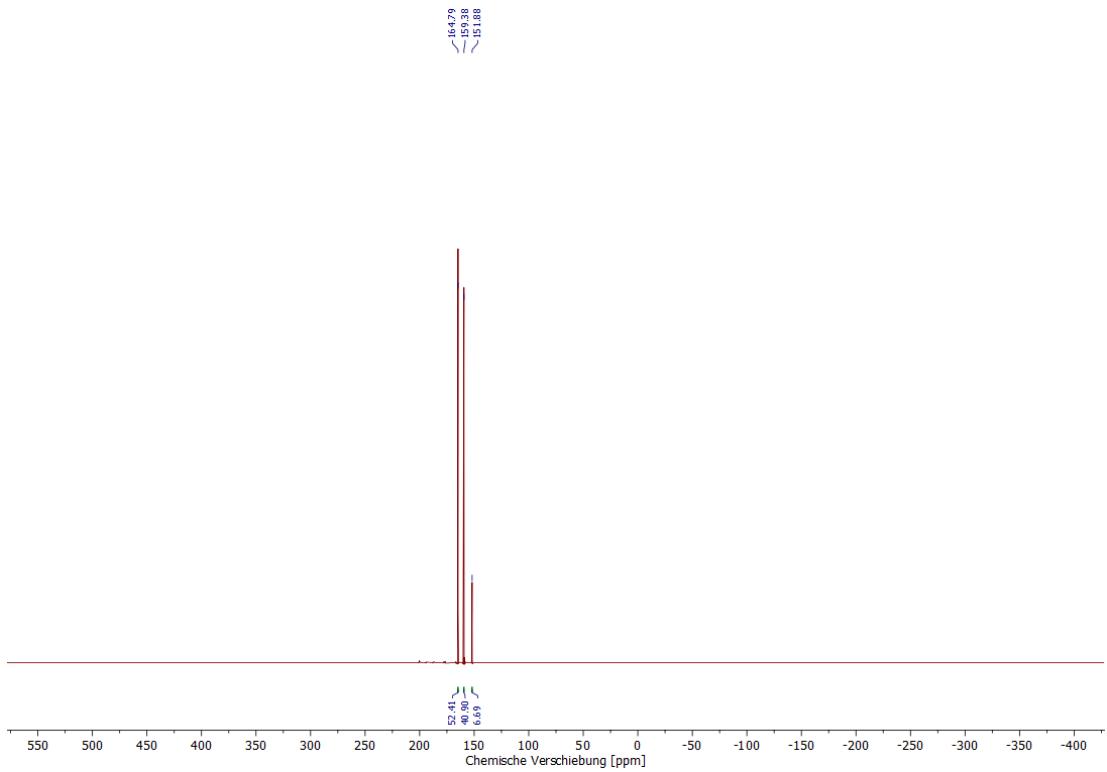
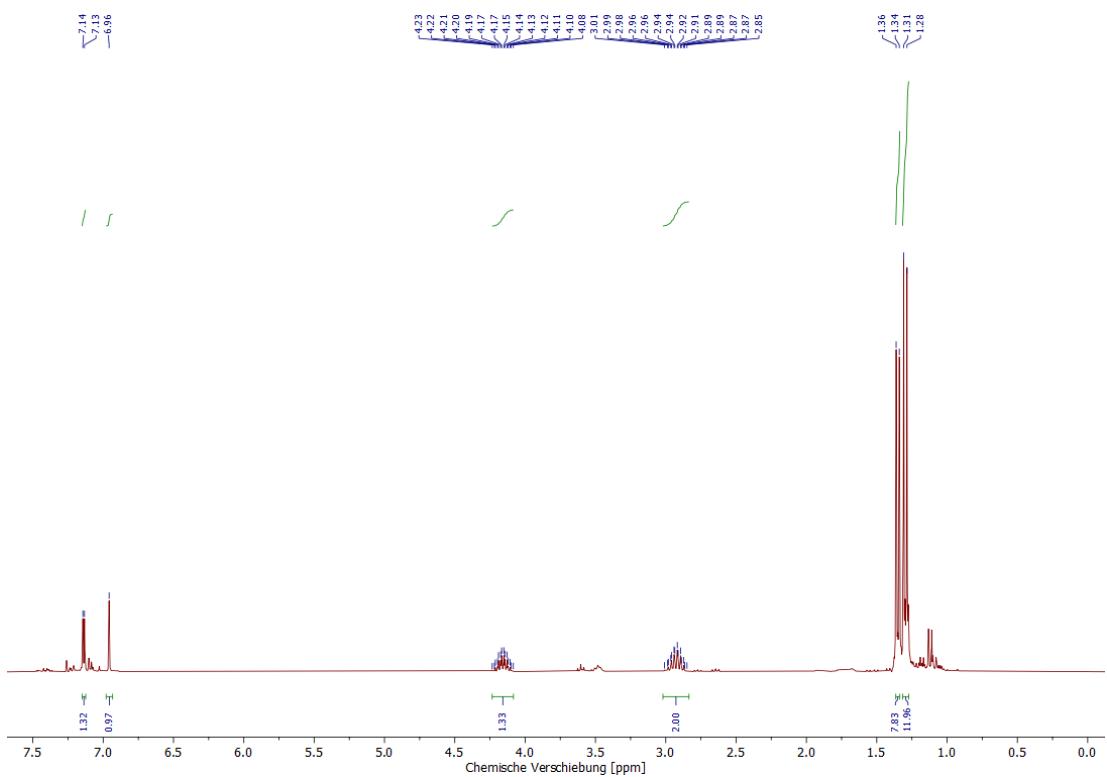


Abbildung A 42:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TippPX<sub>2</sub>.



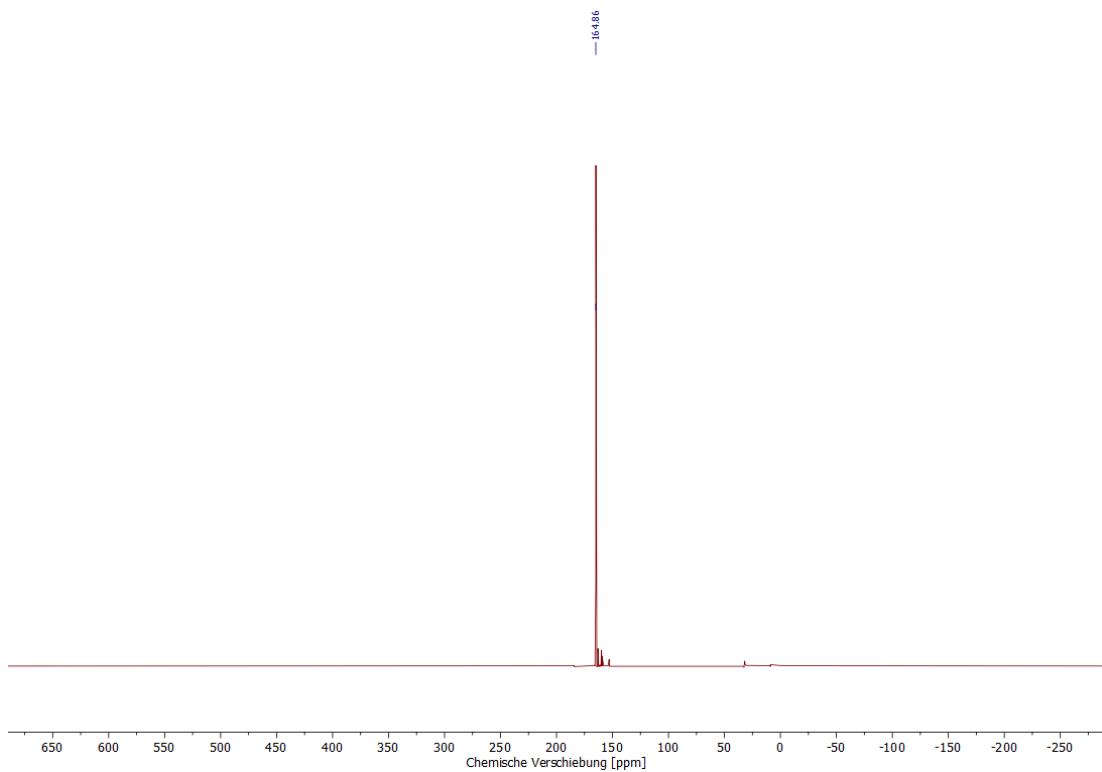


Abbildung A 44:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von TippPCl<sub>2</sub>.

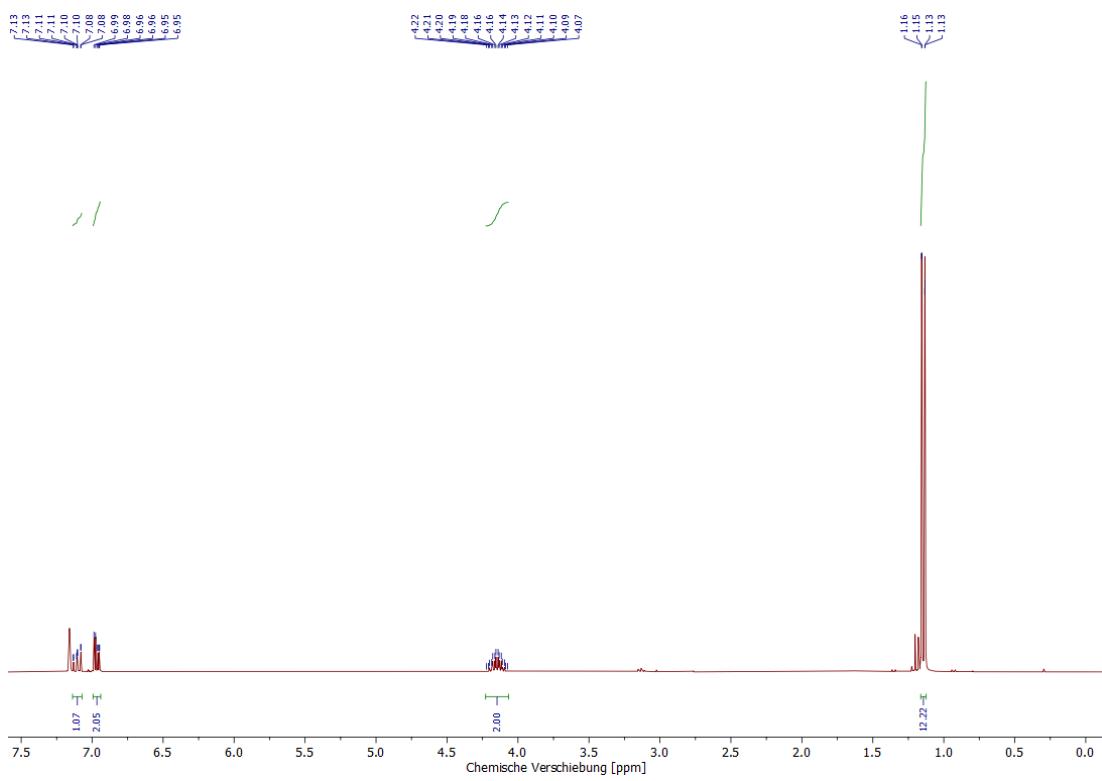


Abbildung A 45:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von DippPCl<sub>2</sub>.

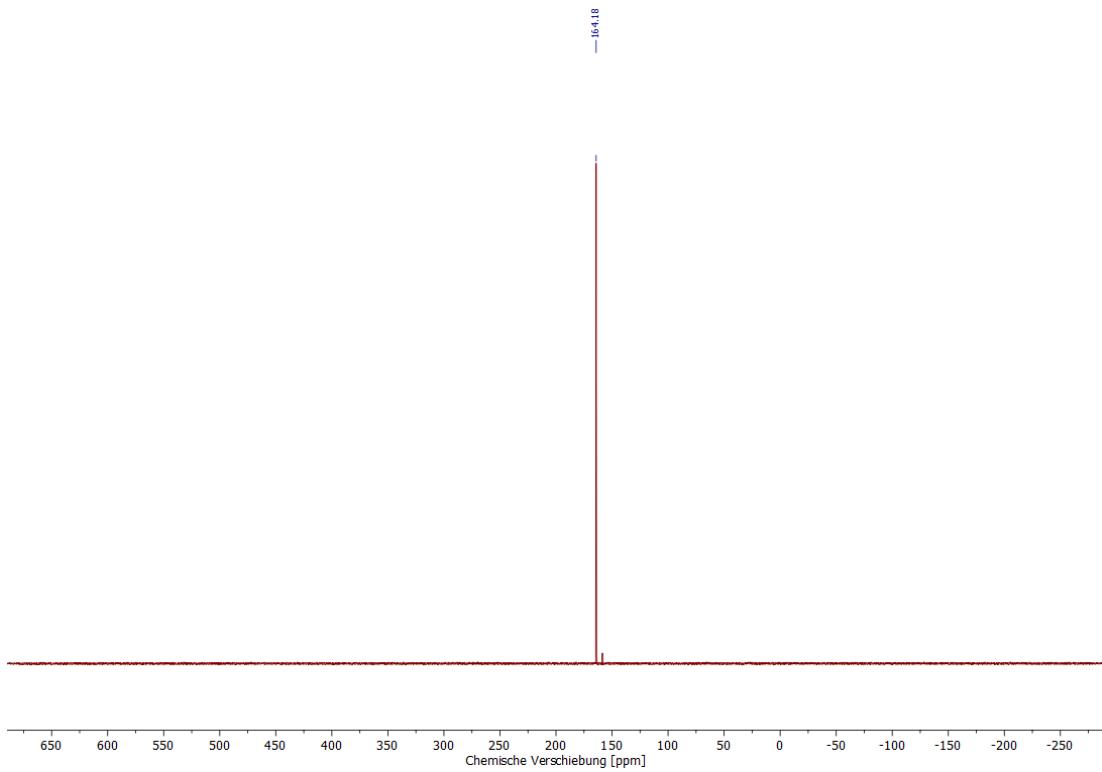


Abbildung A 46:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von DippPCl<sub>2</sub>.

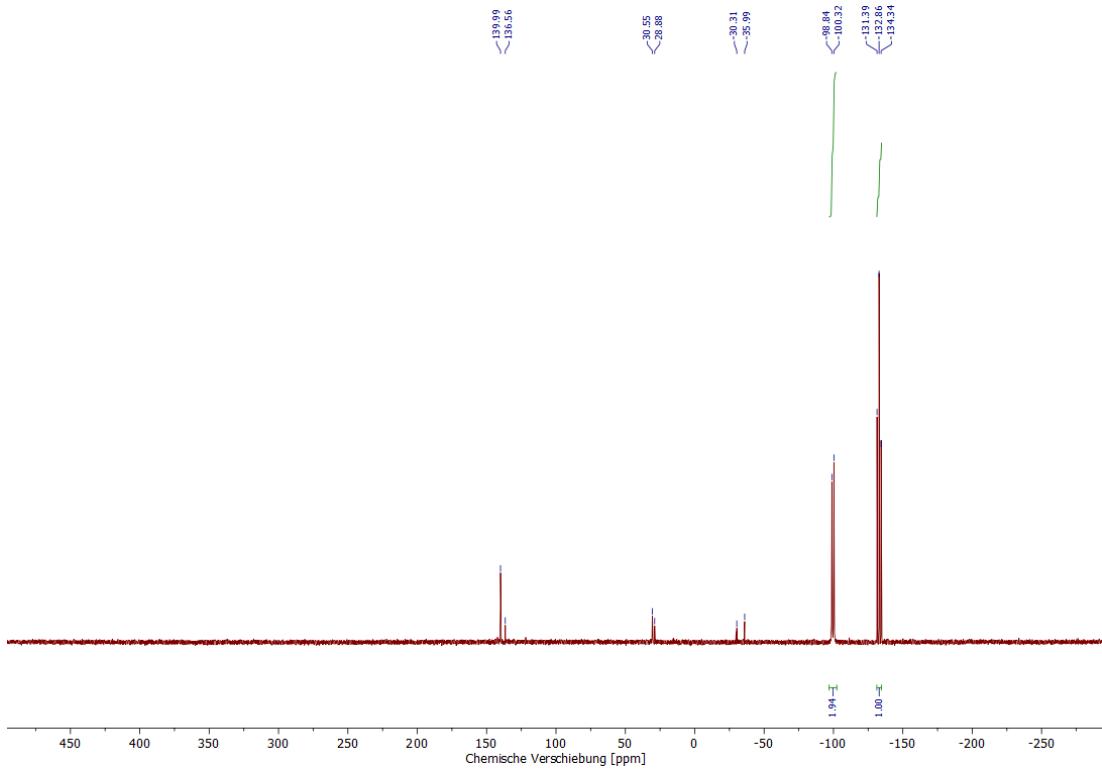
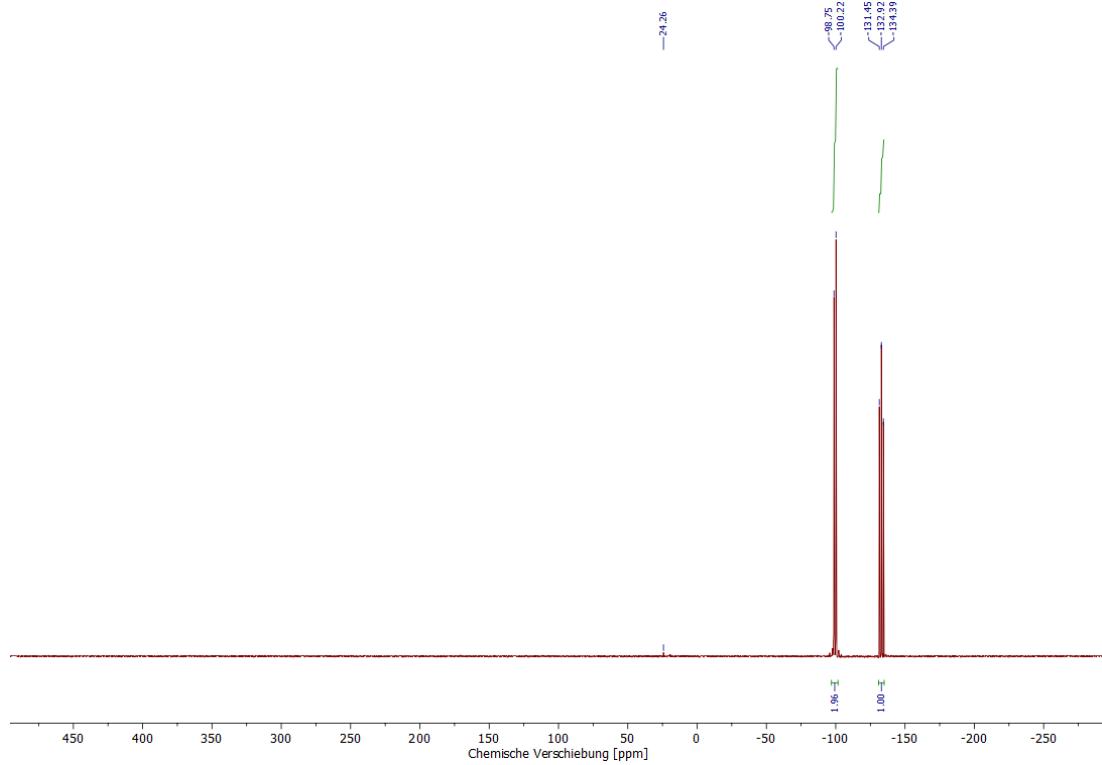
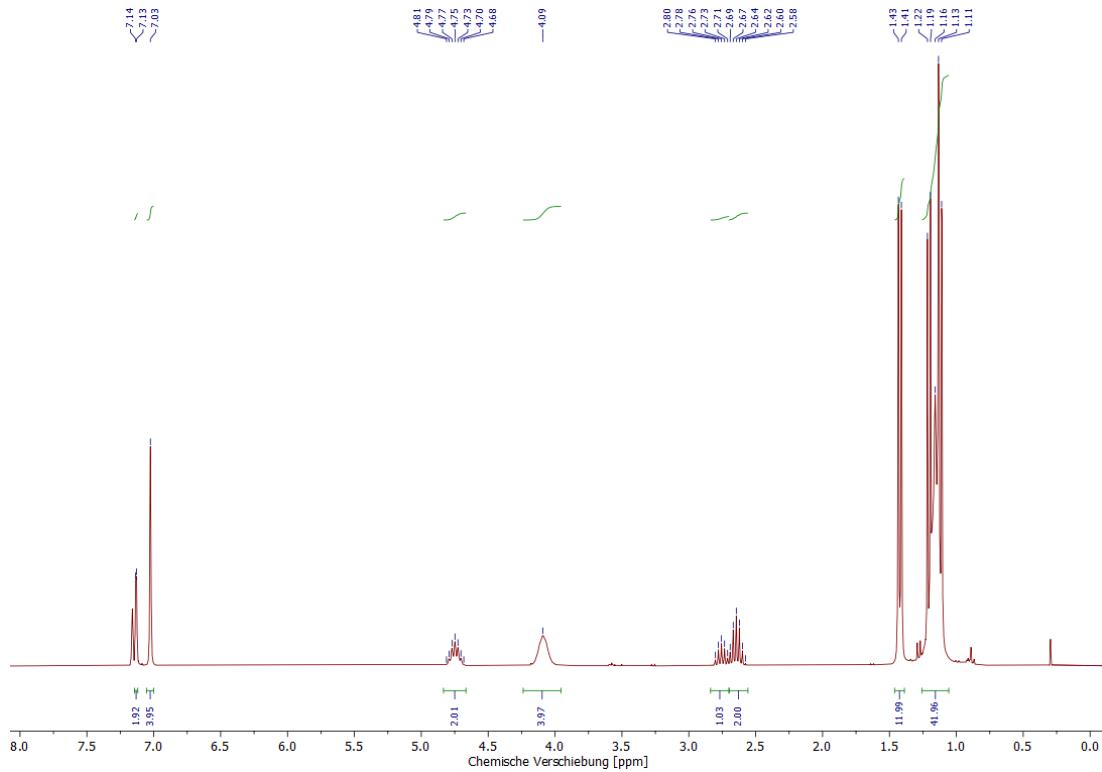


Abbildung A 47:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktionsmischung der Phospha-Wittig-Reaktion von TippPCl<sub>2</sub>.



**Abbildung A 48:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktionsmischung der Phospha-Wittig-Reaktion von  $\text{DippPCl}_2$ .



**Abbildung A 49:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7a.

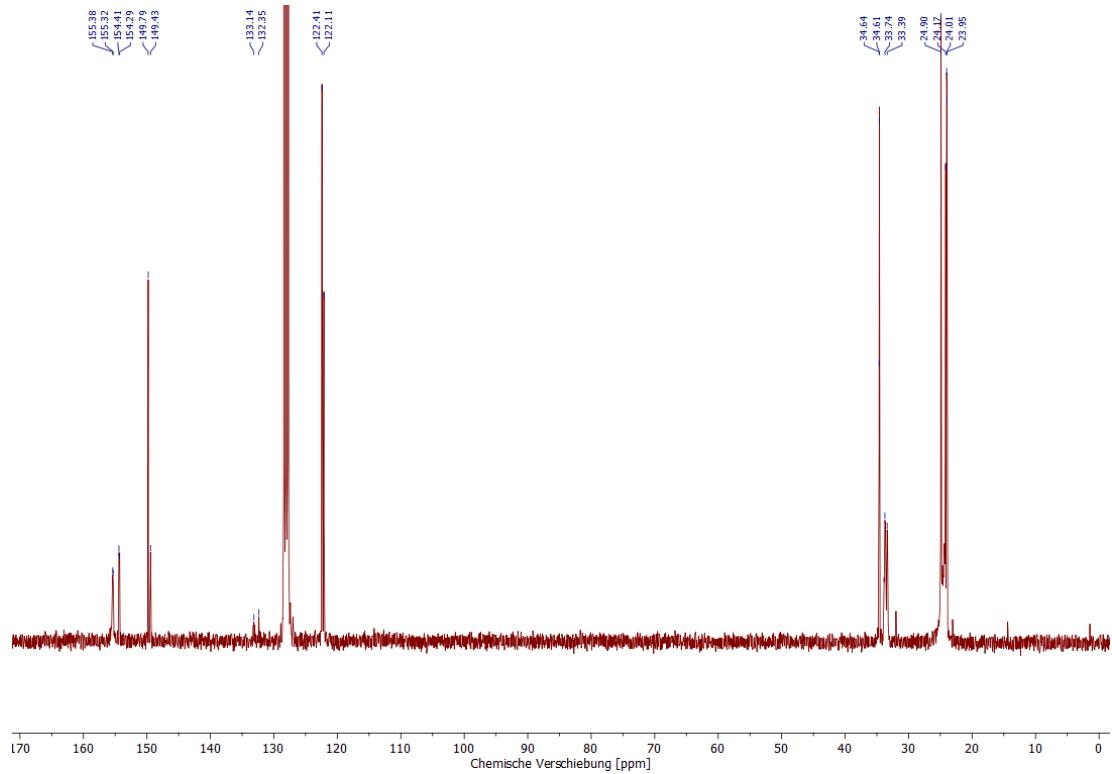


Abbildung A 50:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7a.

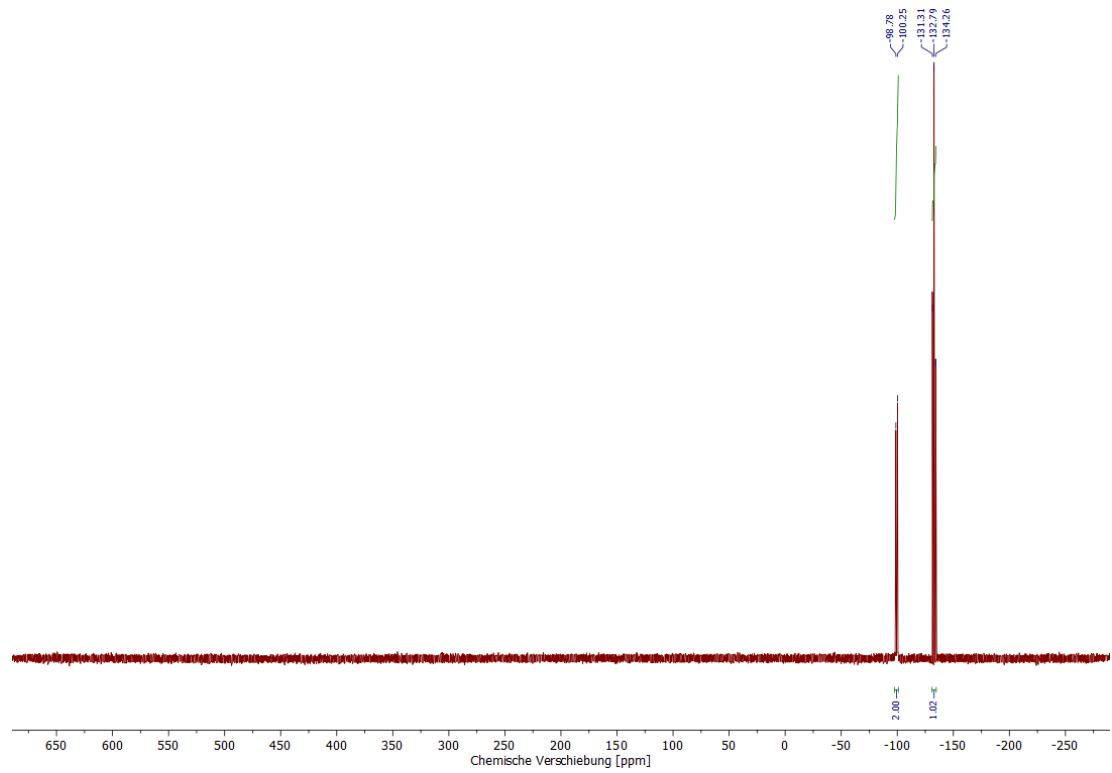


Abbildung A 51:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7a.

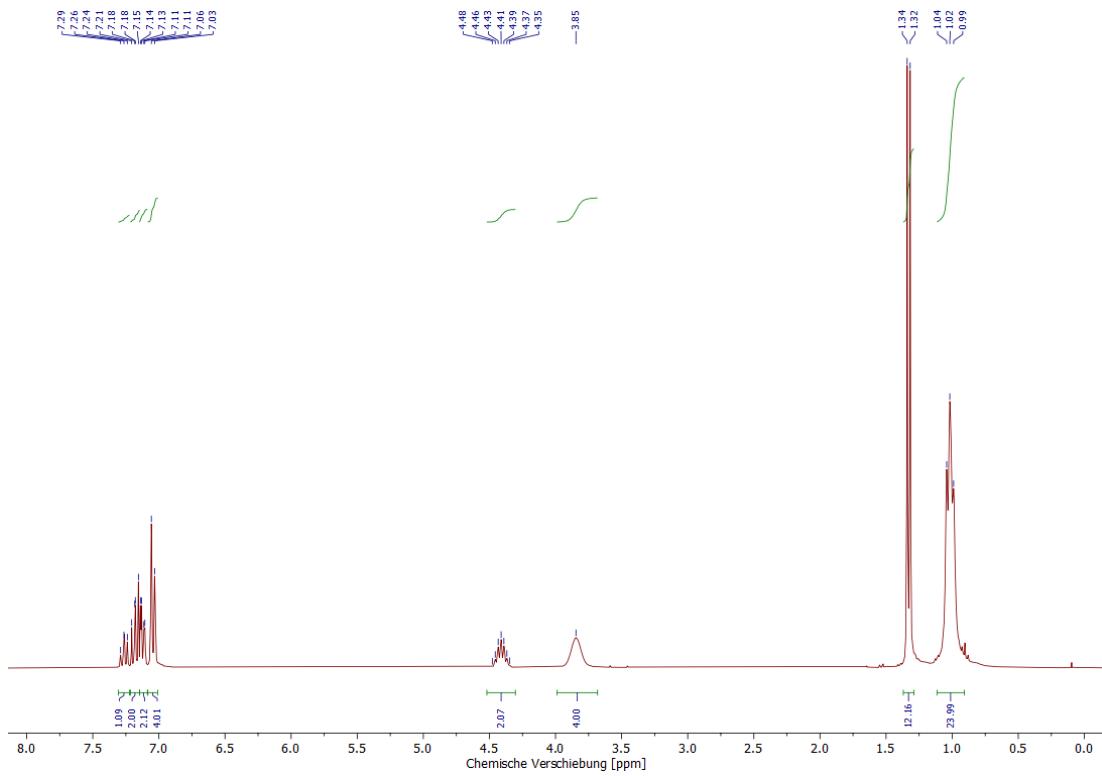


Abbildung A 52:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 7b.

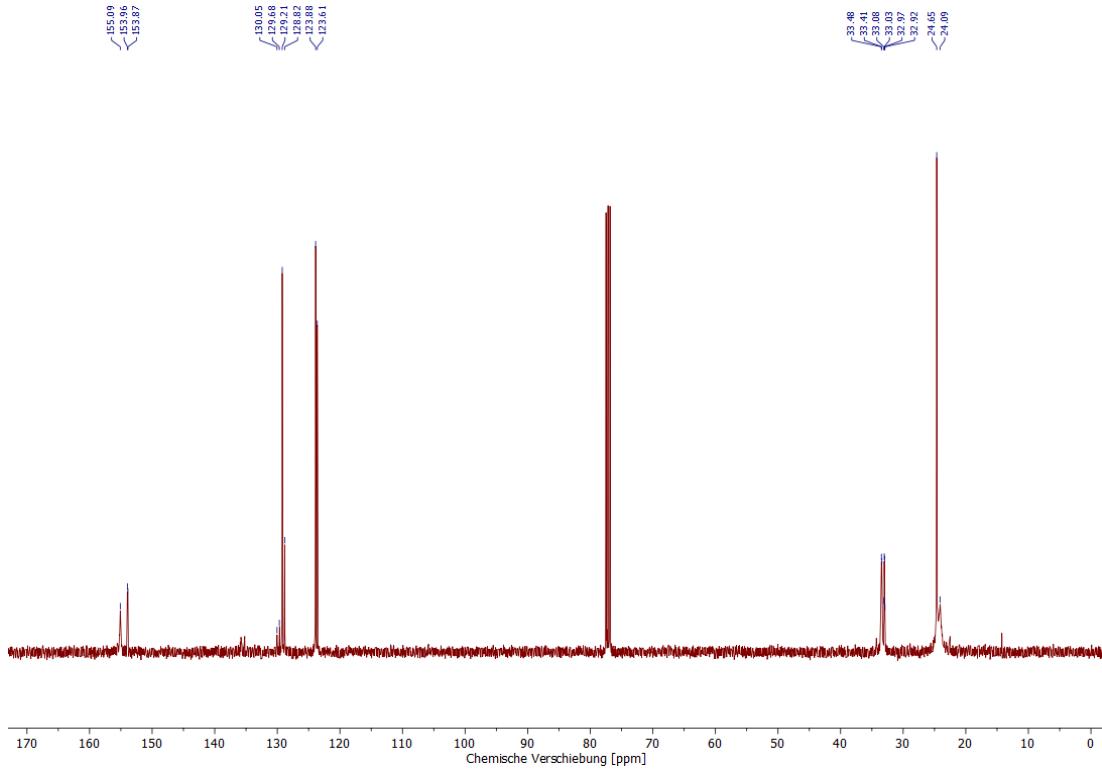


Abbildung A 53:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 7b.

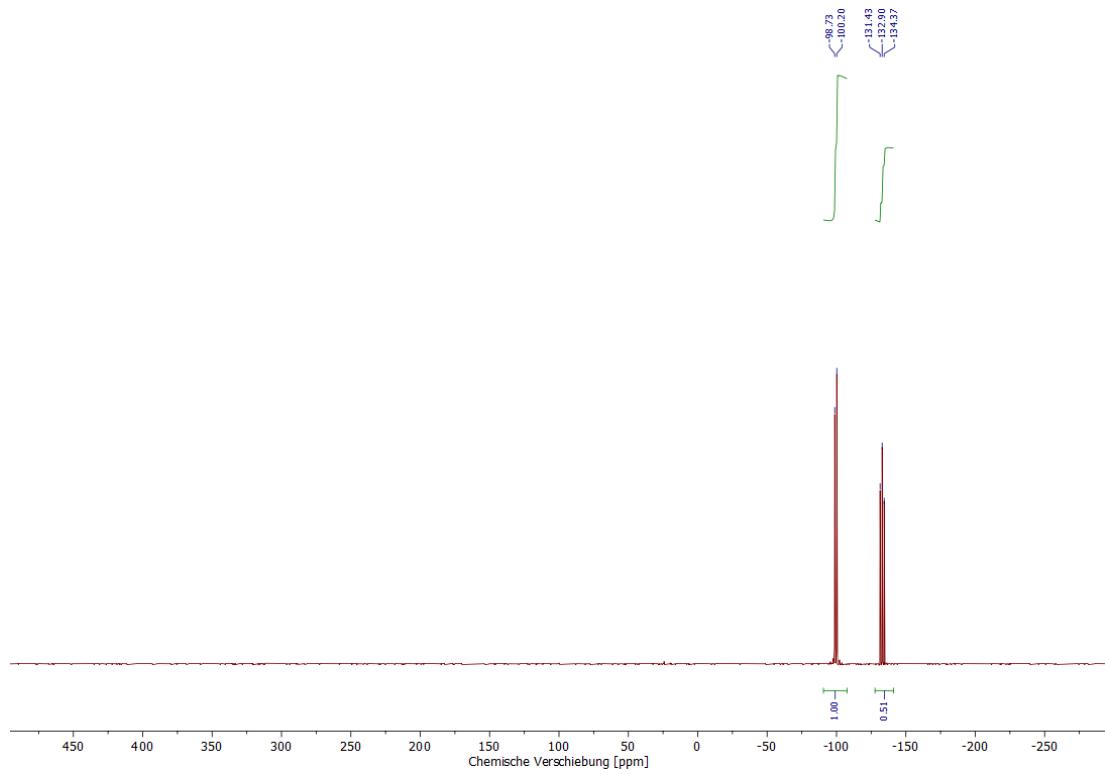


Abbildung A 54:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 7b.

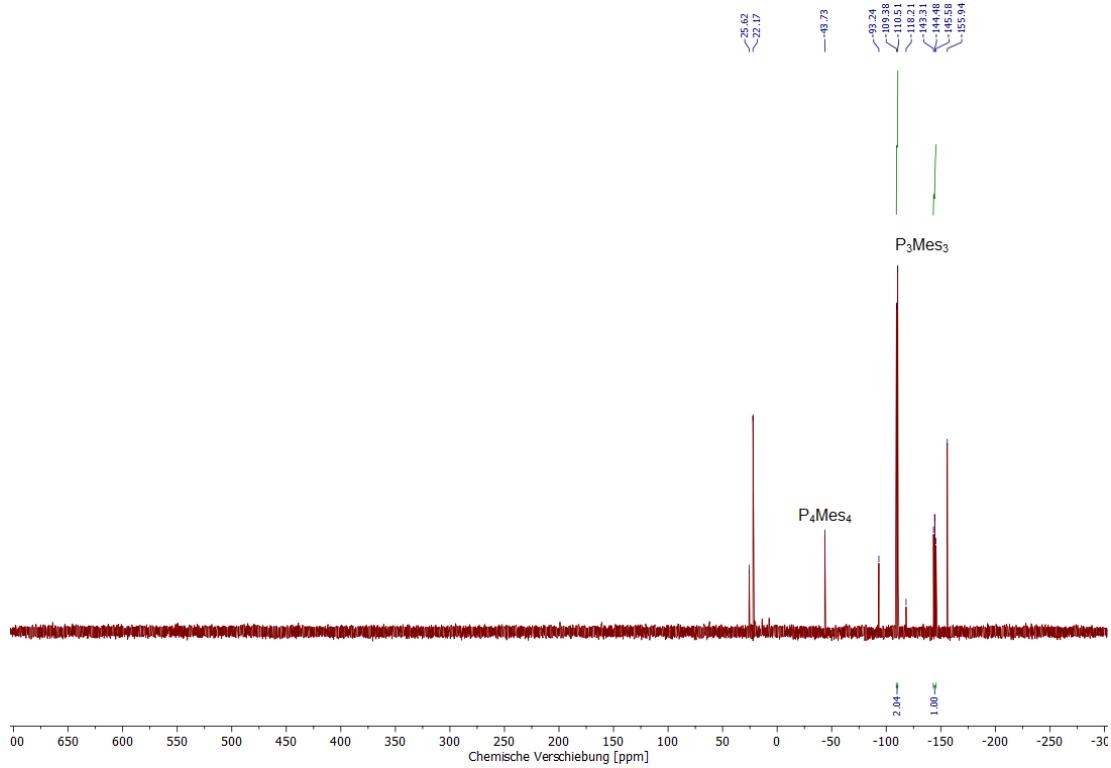


Abbildung A 55:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktionsmischung der Phospha-Wittig-Reaktion von  $\text{MesPCl}_2$ .

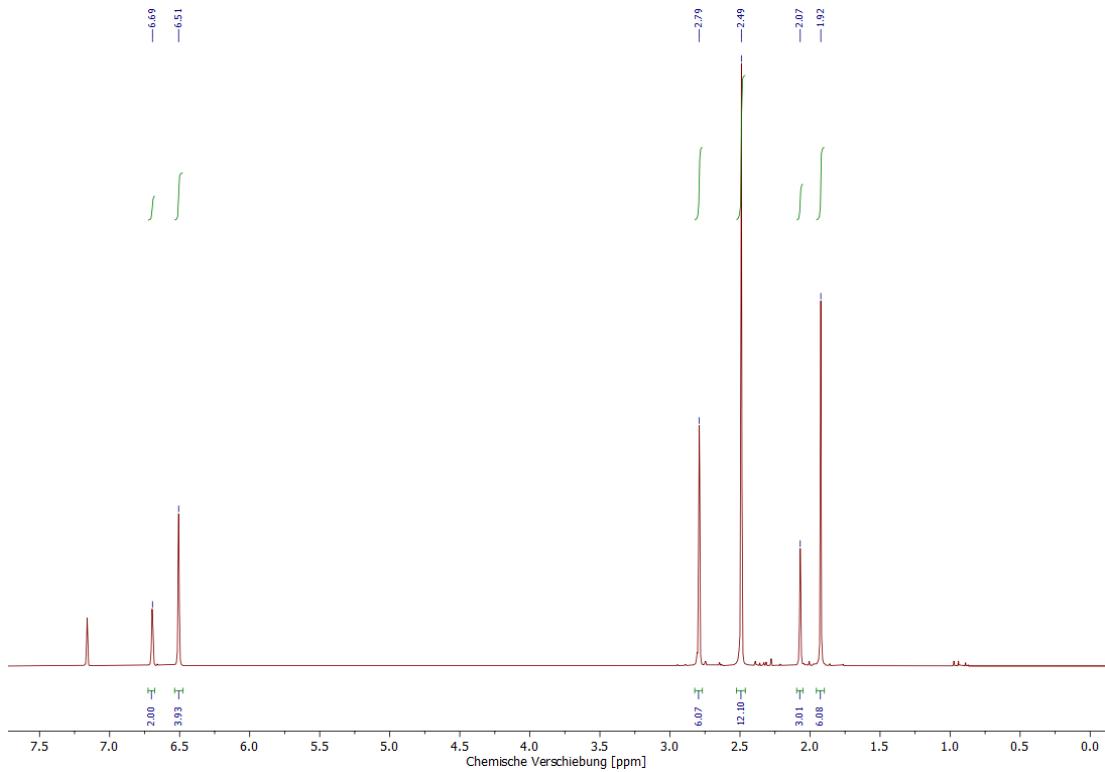


Abbildung A 56:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7c.

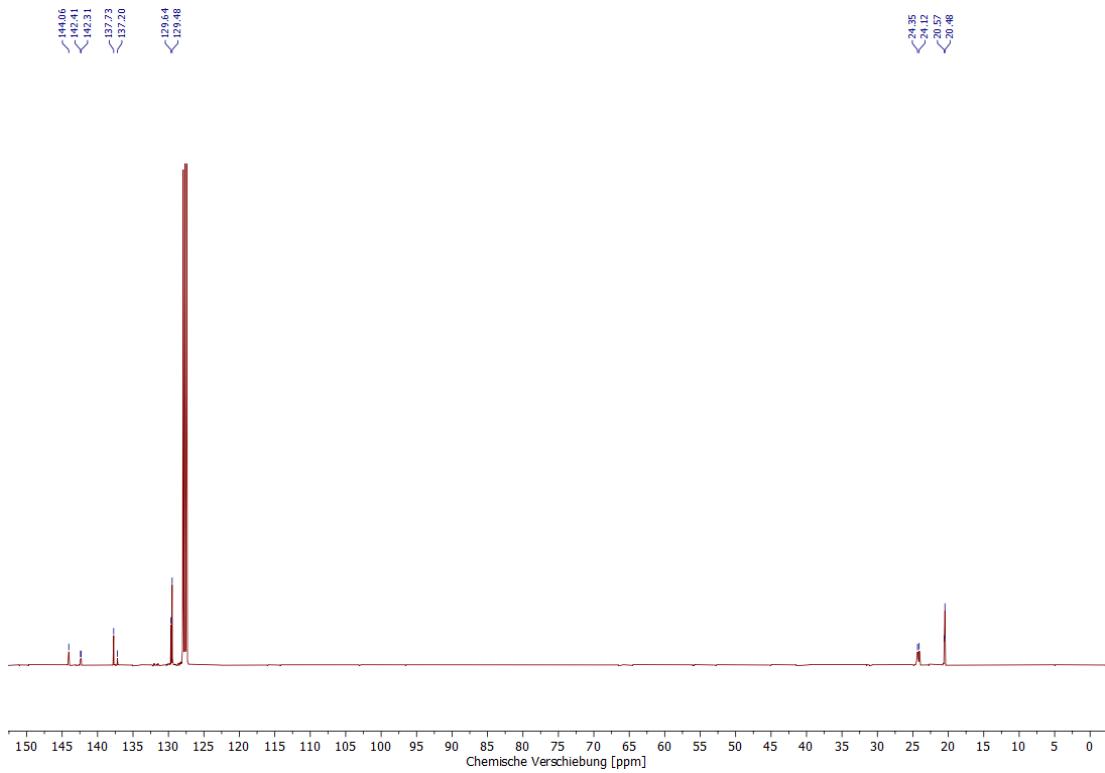


Abbildung A 57:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7c.

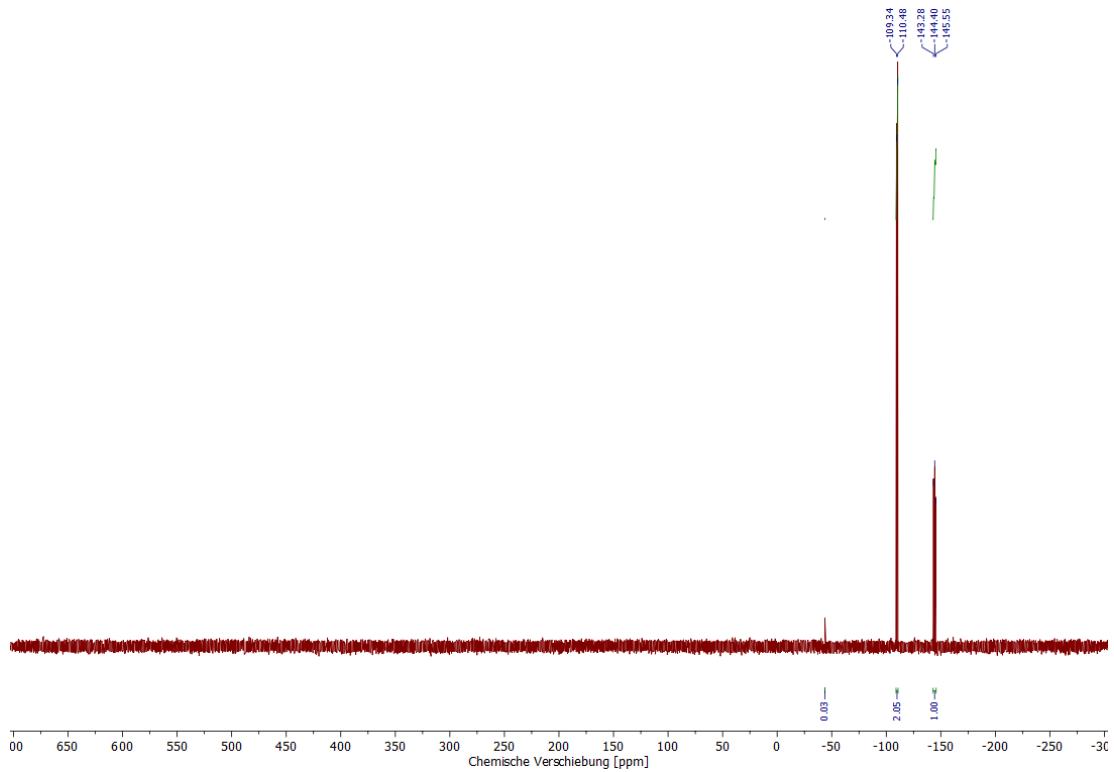


Abbildung A 58:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7c.

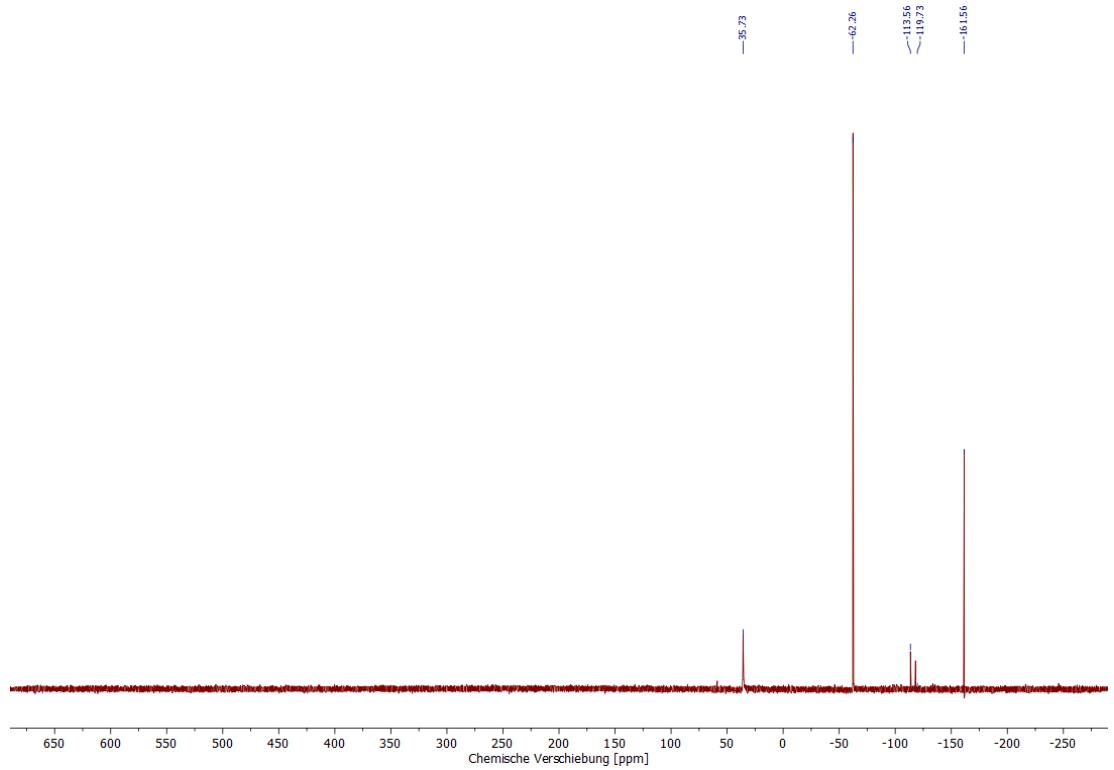
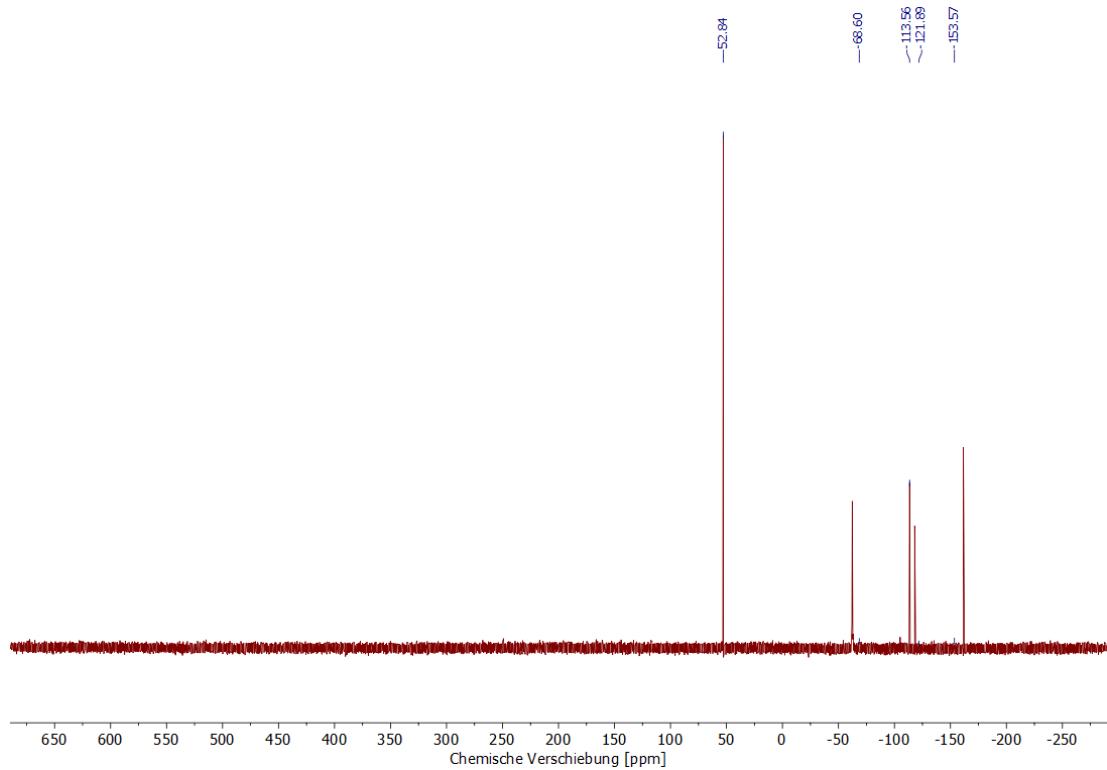
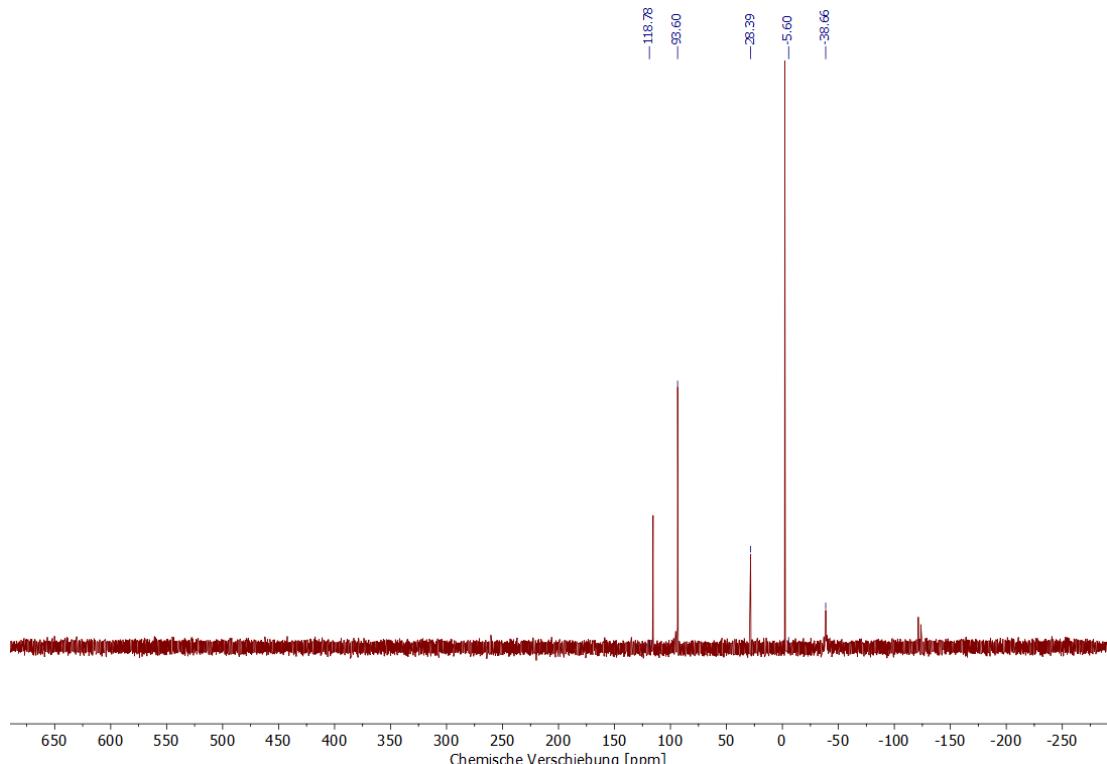


Abbildung A 59:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{THF-d}_8$ ) nach der Reduktion des Rückstandes der Umsetzung von  $\text{TippPCl}_2$  mit Trimethylphosphin unter Verwendung von Zinkpulver als Reduktionsmittel.



**Abbildung A 60:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, THF- $\text{d}_8$ ) nach der Reduktion des Rückstandes der Umsetzung von TippPCl<sub>2</sub> mit Trimethylphosphin unter Verwendung von Magnesium als Reduktionsmittel.



**Abbildung A 61:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, CD<sub>3</sub>CN) des Niederschlags, der bei der Reaktion von TippPCl<sub>2</sub> mit Trimethylphosphin entsteht, nach der Umsetzung mit Silbertriflat.

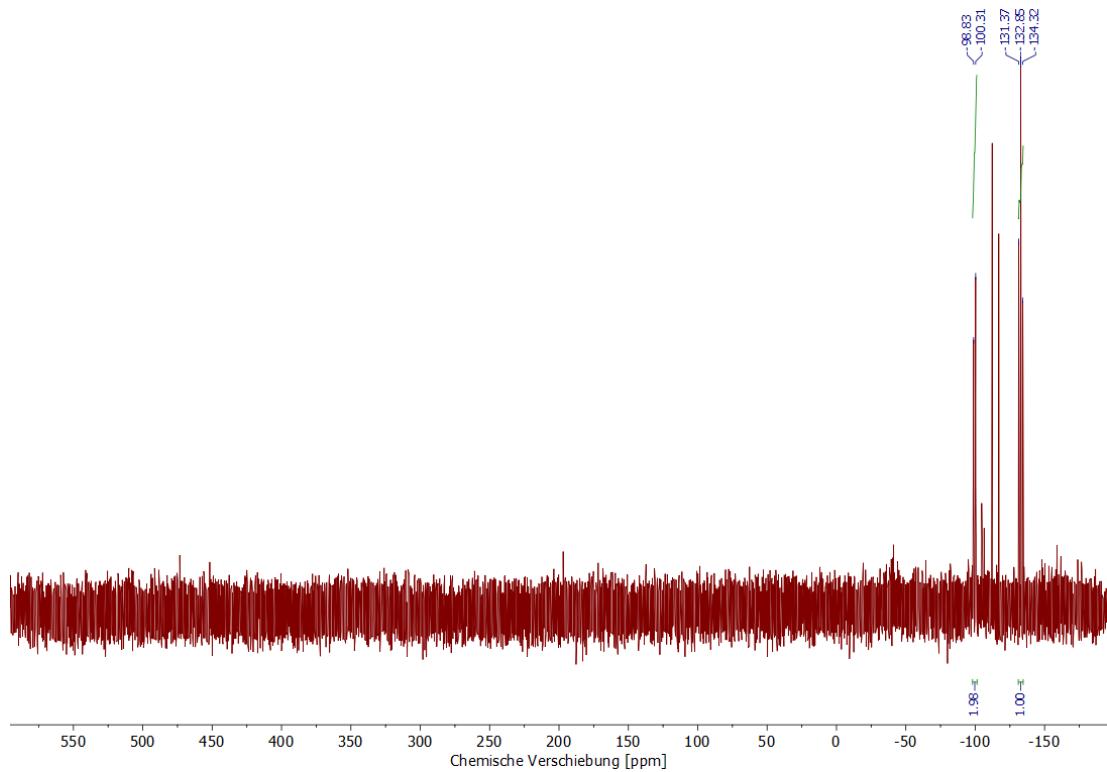


Abbildung A 62:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von TippPCl<sub>2</sub> mit Magnesium.

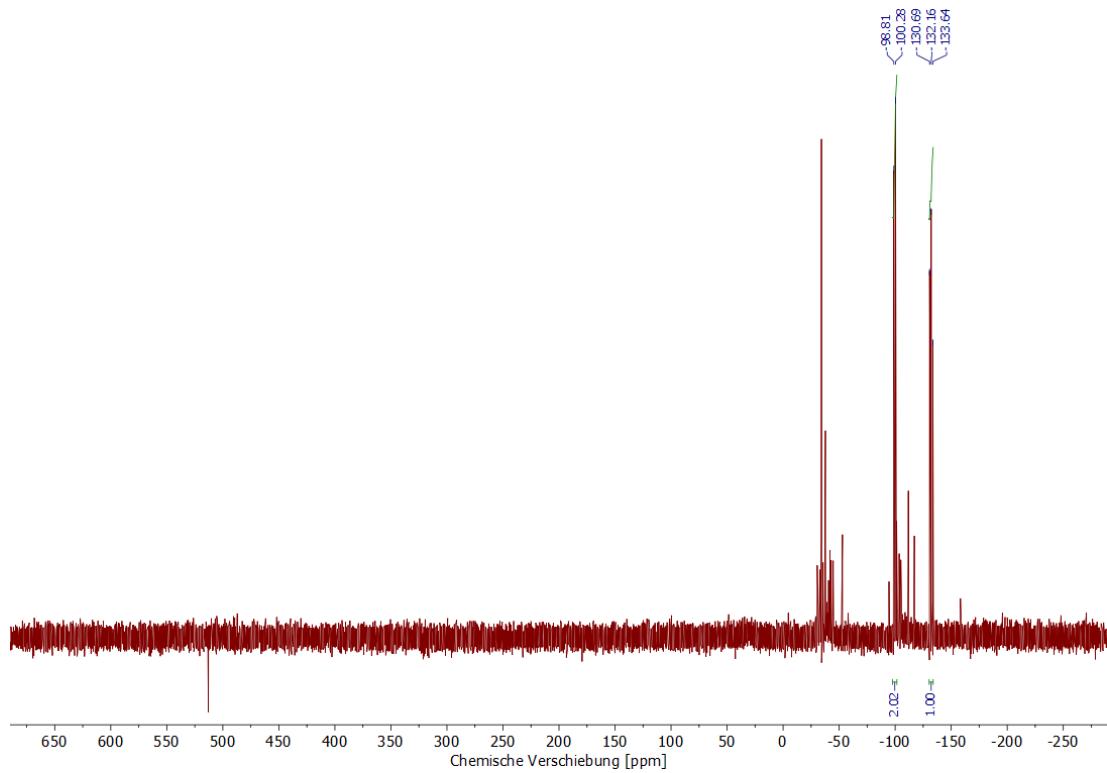


Abbildung A 63:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von DippPCl<sub>2</sub> mit Magnesium.

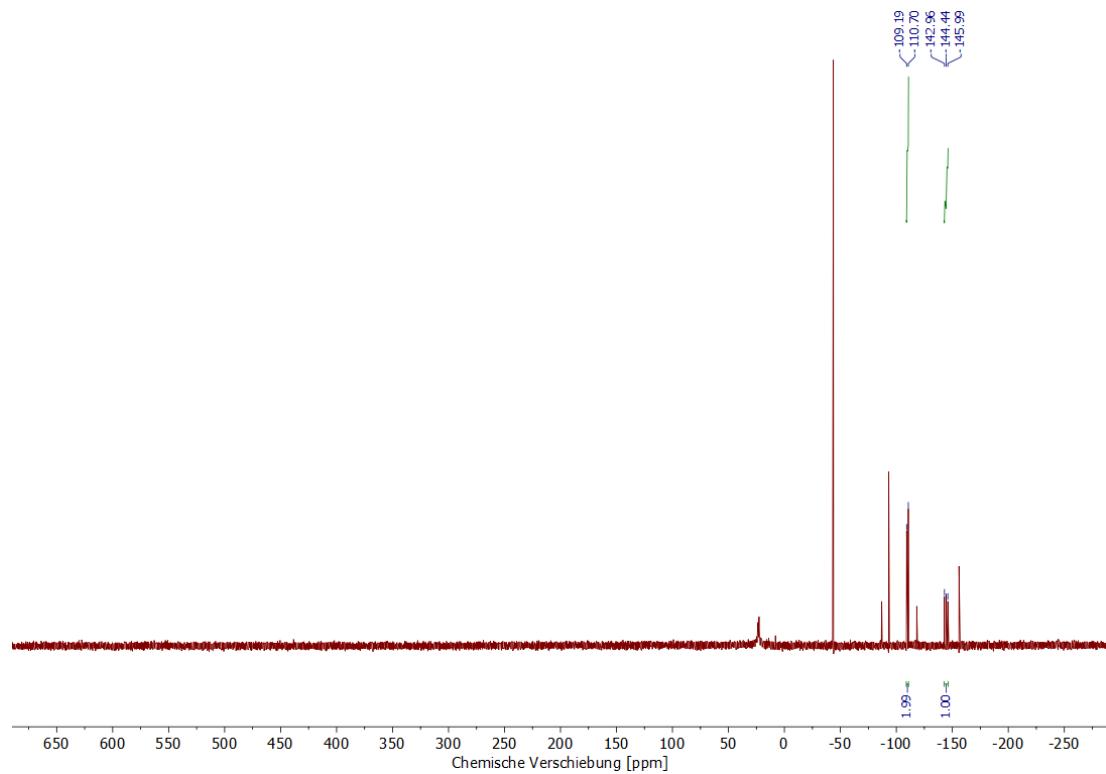


Abbildung A 64:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Umsetzung von  $\text{MesPCl}_2$  mit Magnesium.

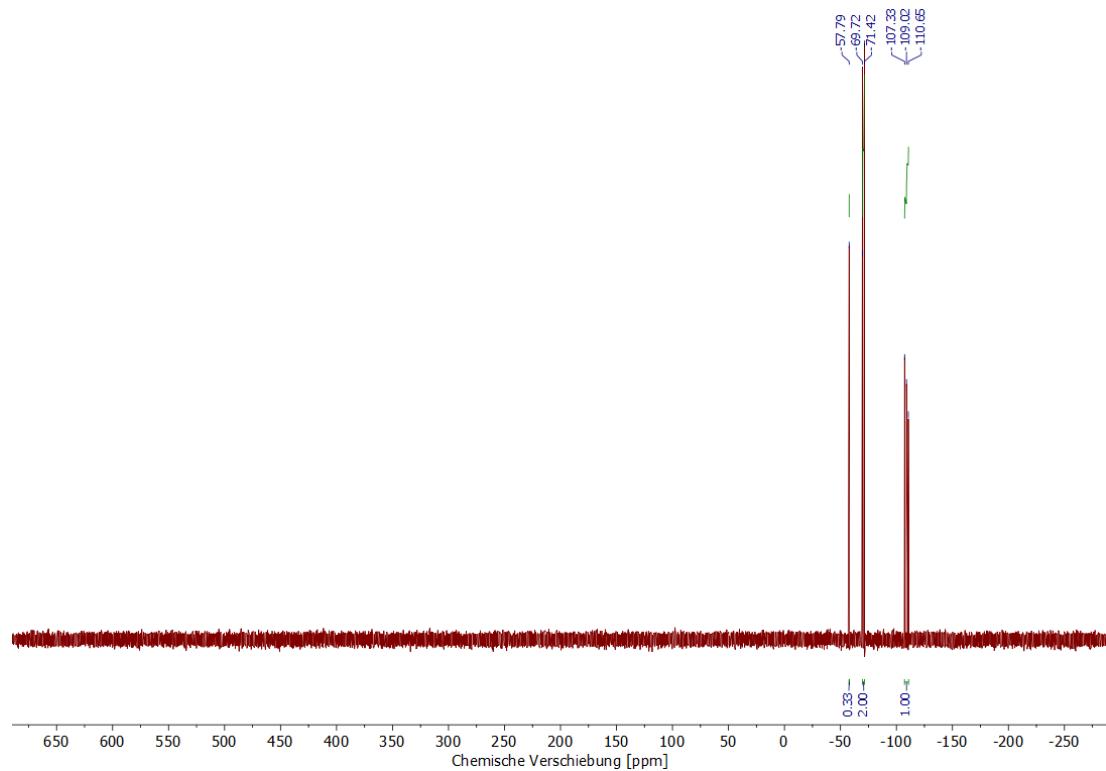
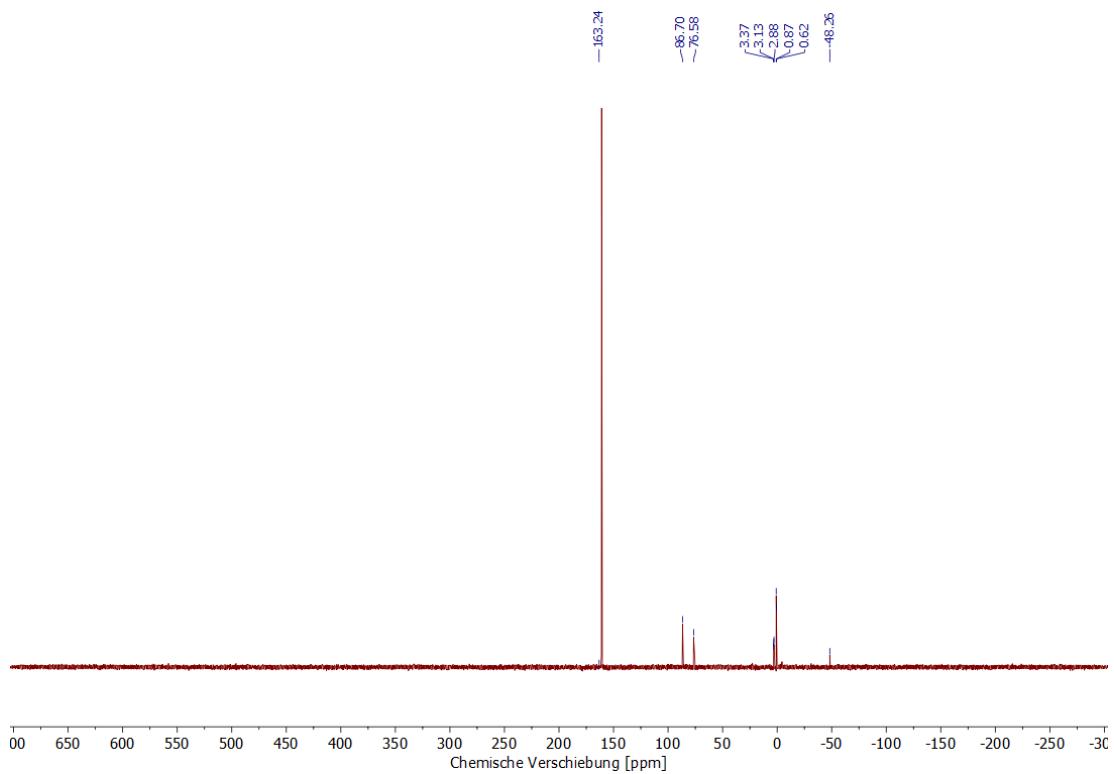
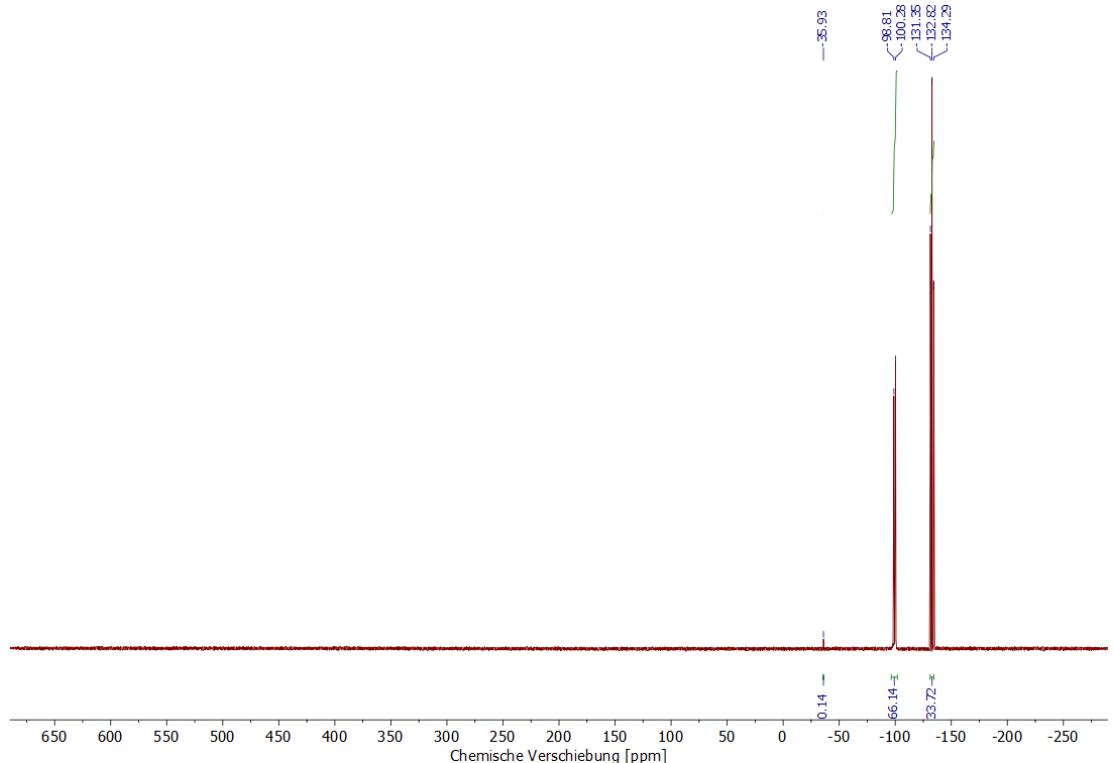


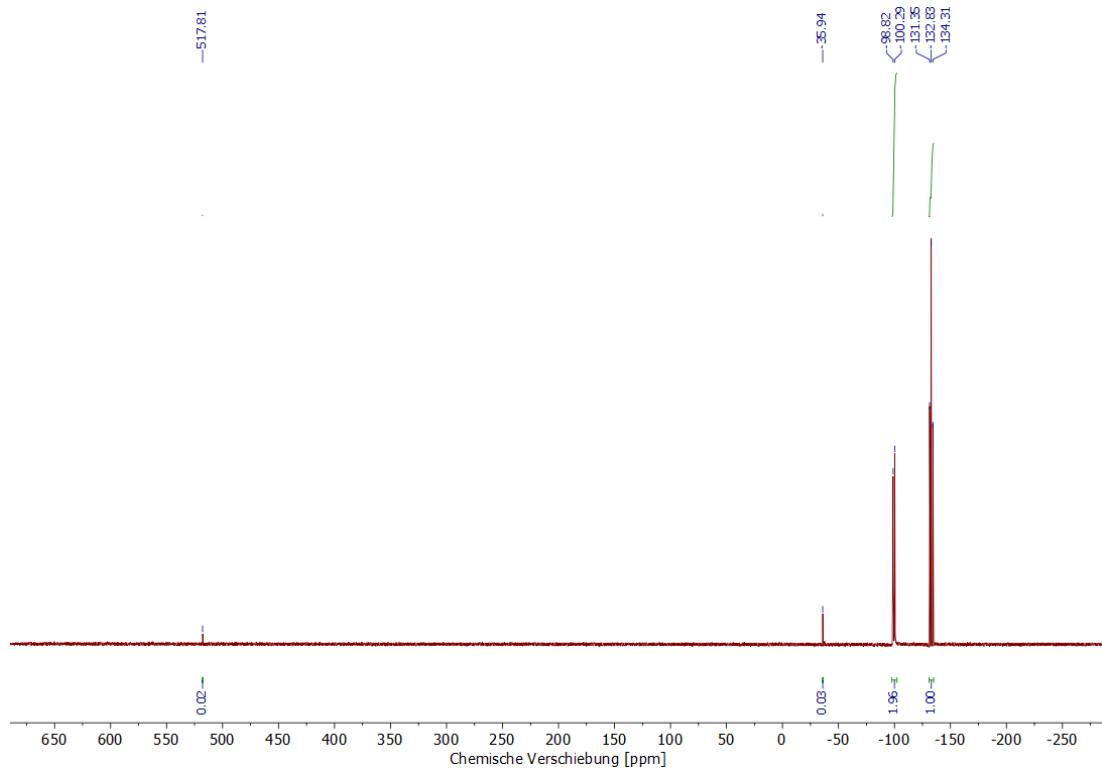
Abbildung A 65:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion von  $^t\text{BuPCl}_2$  mit Trimethylphosphin und Zinkpulver.



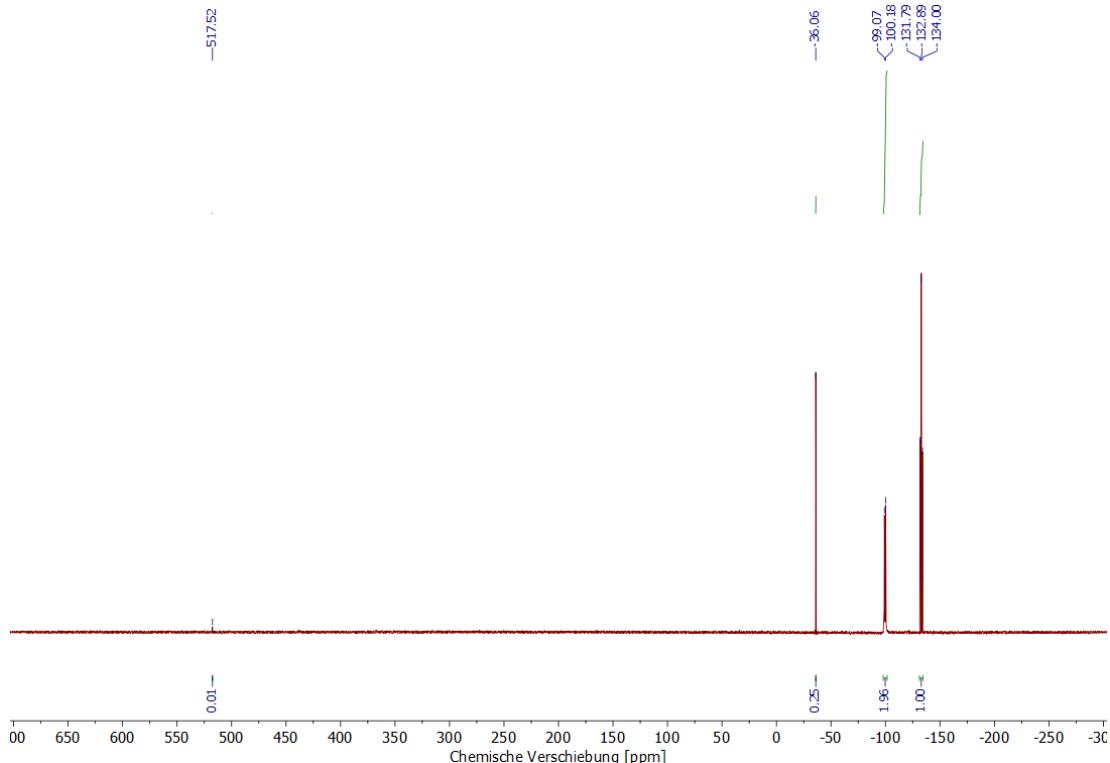
**Abbildung A 66:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion von  $\text{PhPCl}_2$  mit Trimethylphosphin und Zinkpulver.



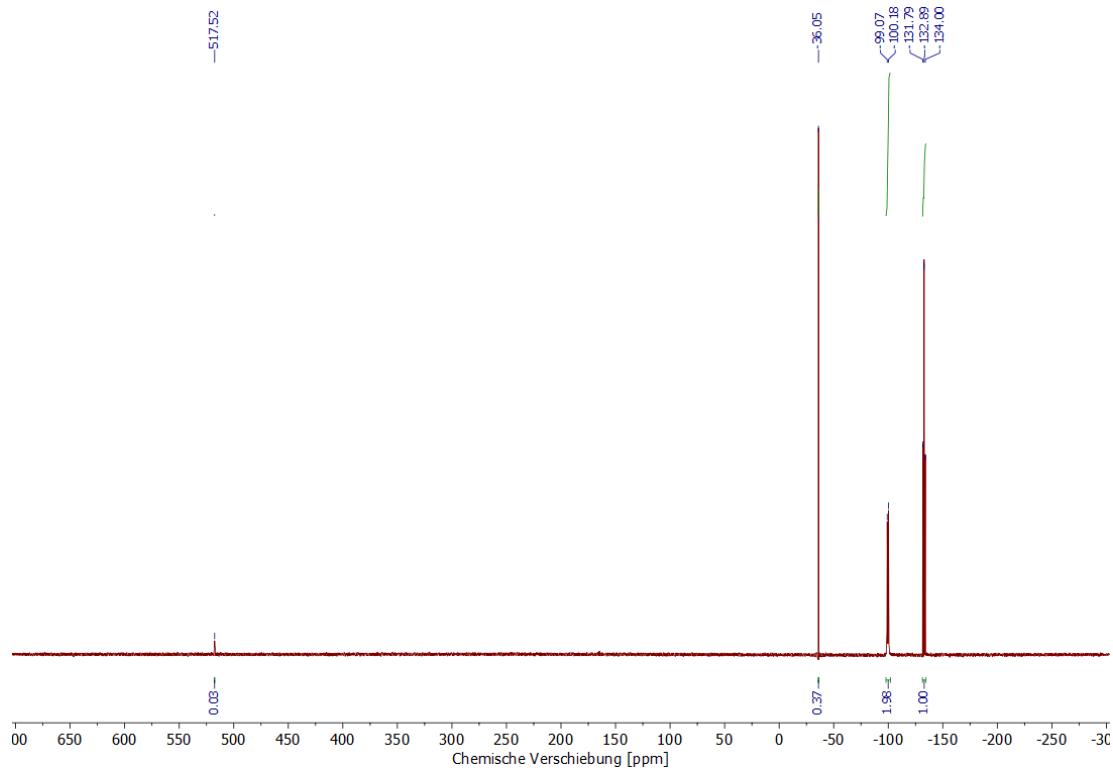
**Abbildung A 67:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 7a nach 36 h bei 80 °C.



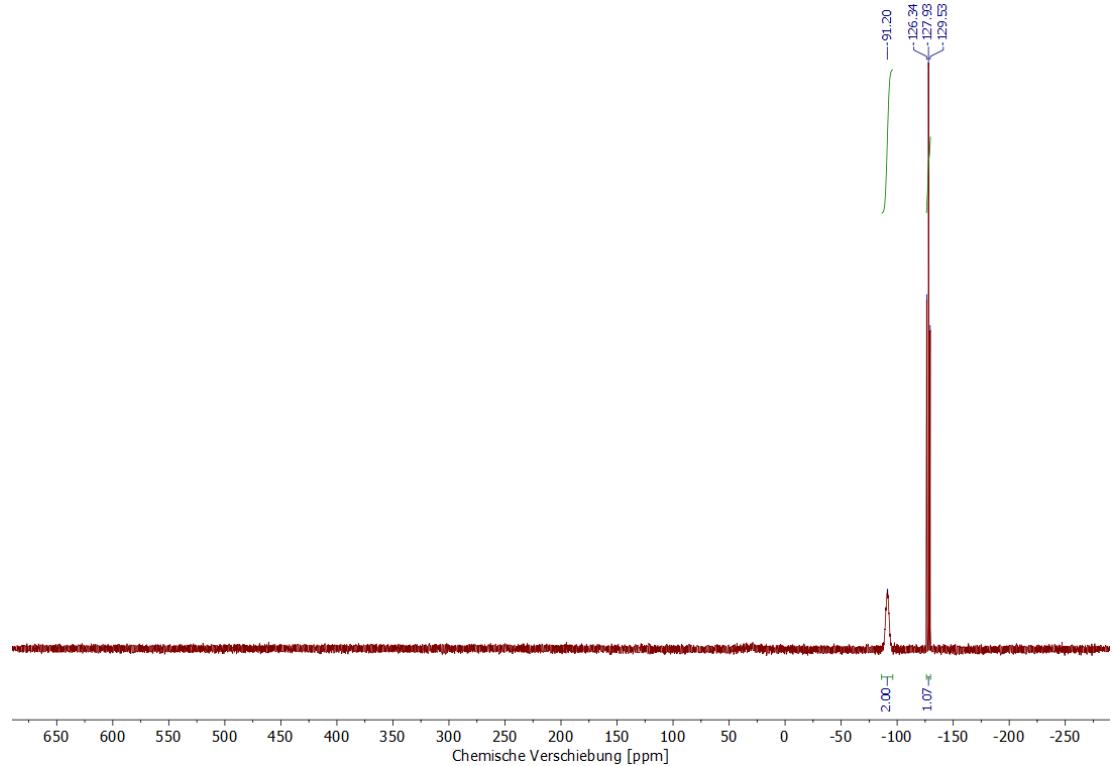
**Abbildung A 68:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 7a mit Tris(pentafluorphenyl)-boran nach 24 h bei Raumtemperatur.



**Abbildung A 69:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 7a mit Tris(pentafluorphenyl)-boran nach 24 h bei 50 °C.



**Abbildung A 70:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 7a mit Tris(pentafluorophenyl)-boran nach 24 h bei 80 °C.



**Abbildung A 71:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[(\text{TipP}_3\text{P}_3)\text{Ag}(\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6)]$ .

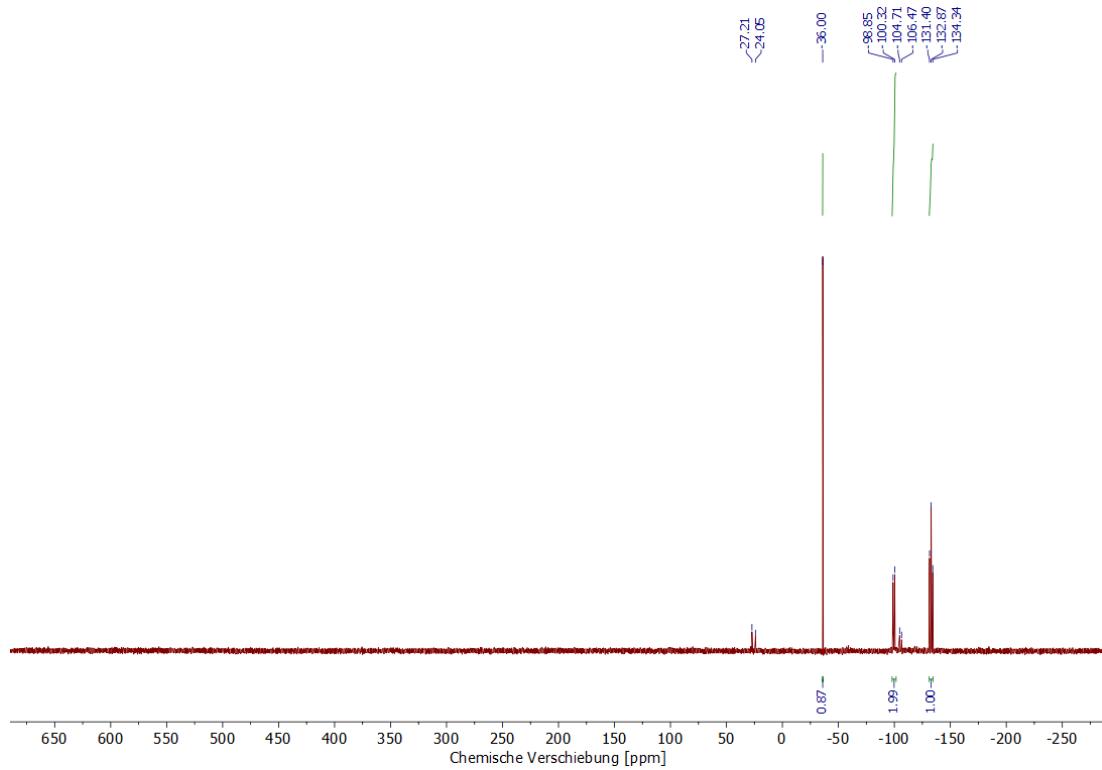


Abbildung A 72:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von 7a mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in Toluol.

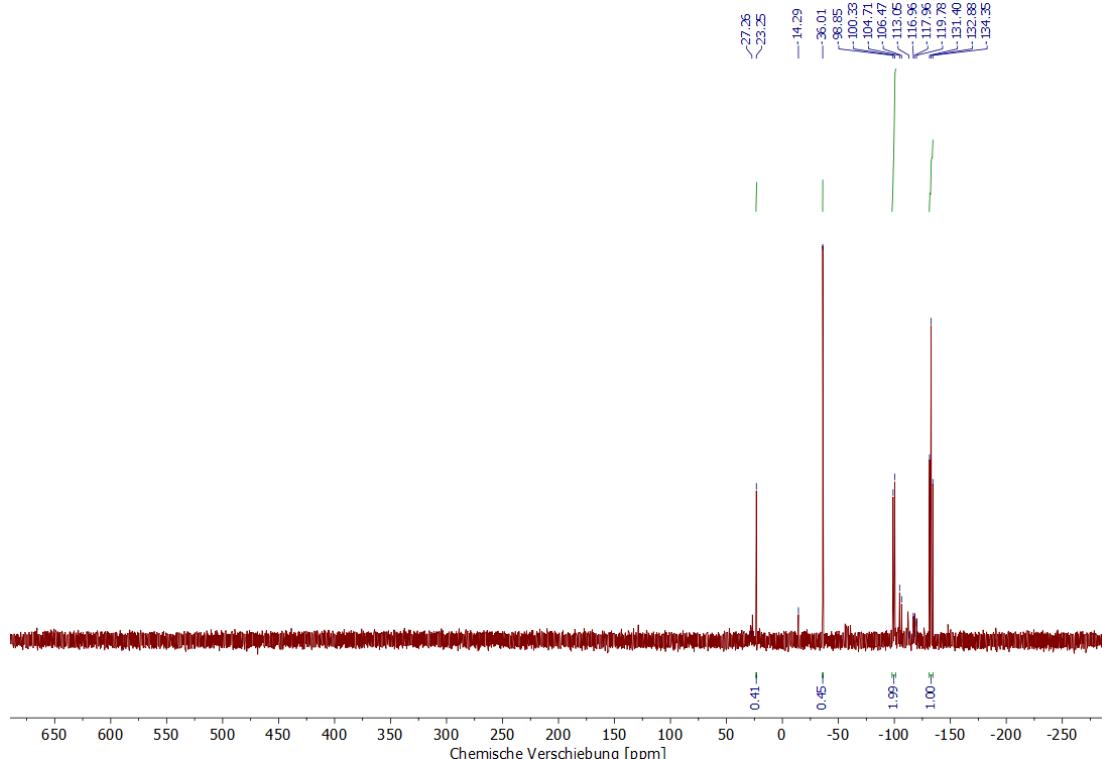


Abbildung A 73:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von 7a mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in THF.

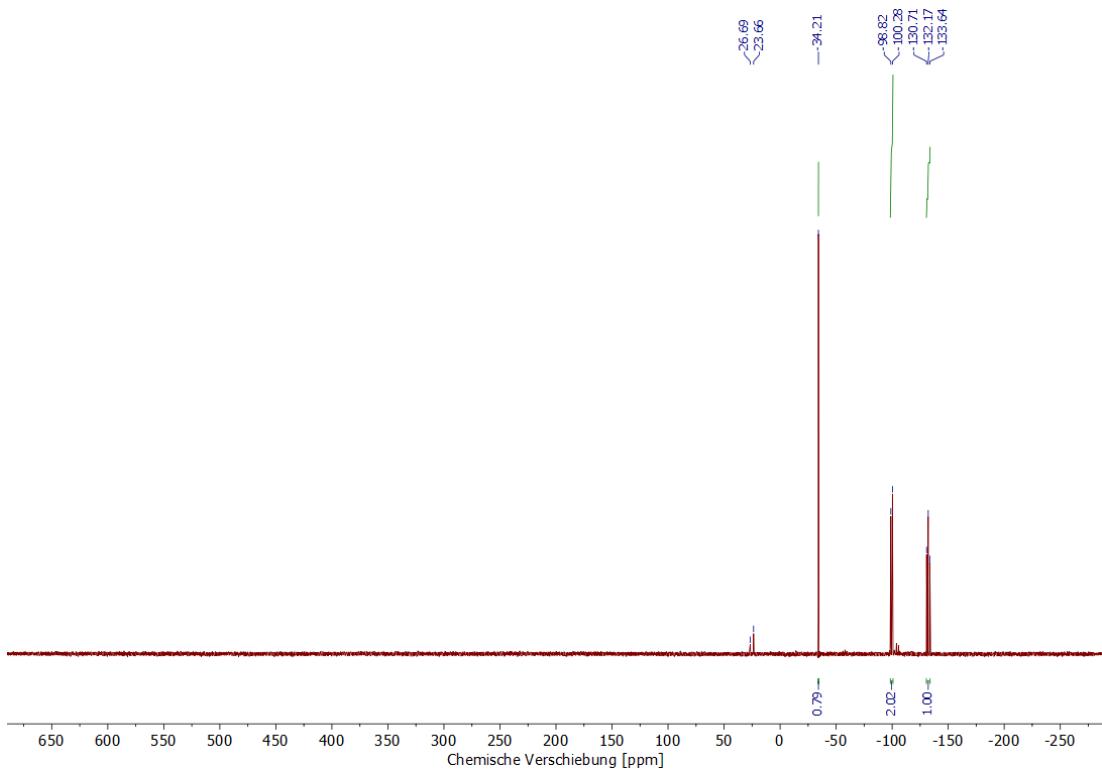


Abbildung A 74:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von 7b mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in Toluol.

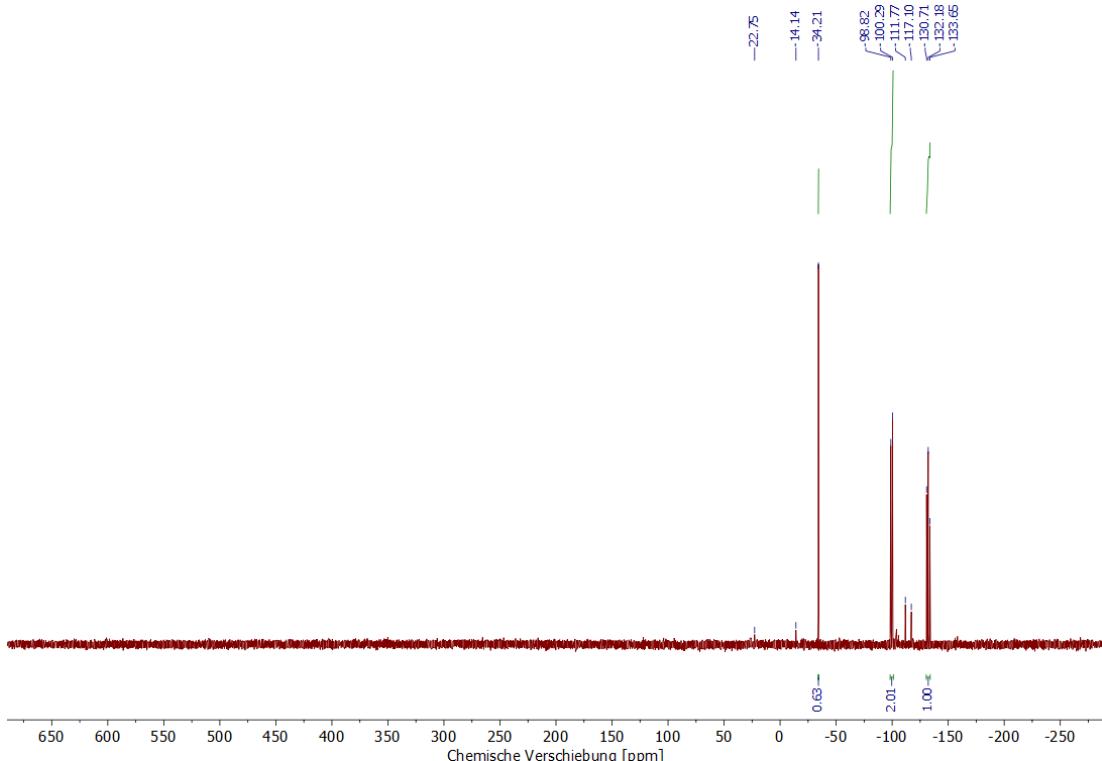


Abbildung A 75:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von 7b mit Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat in THF.

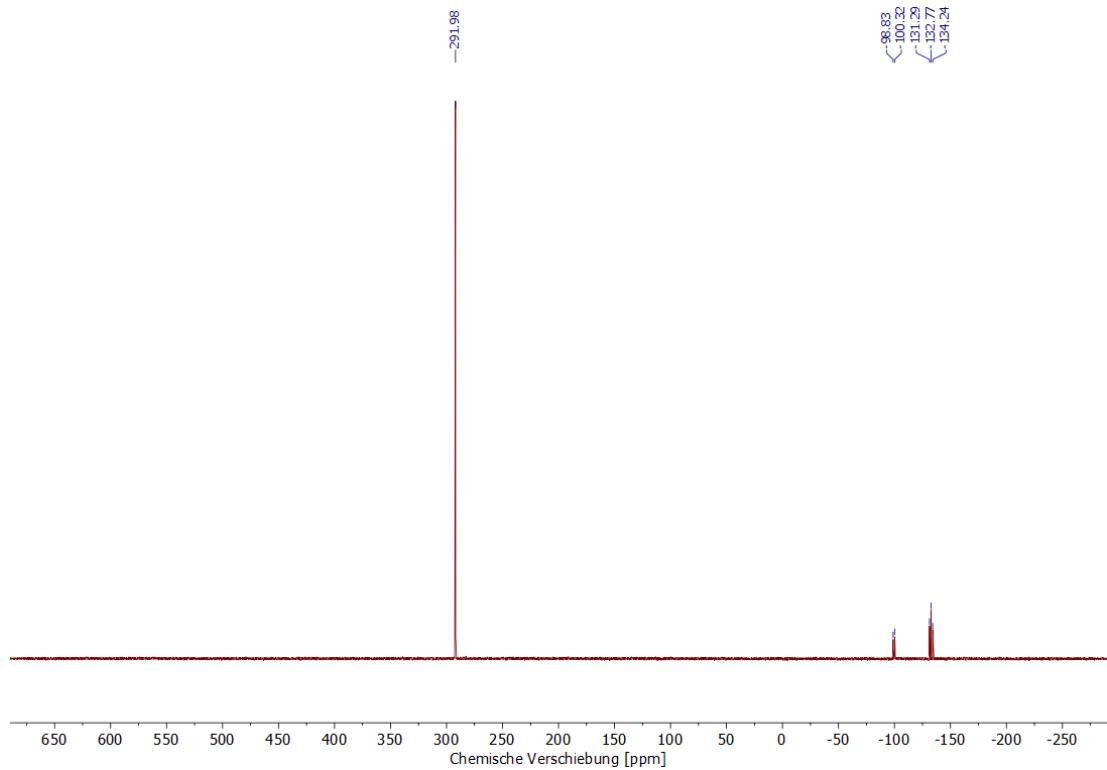


Abbildung A 76:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ ) der Reaktion von 7a mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .

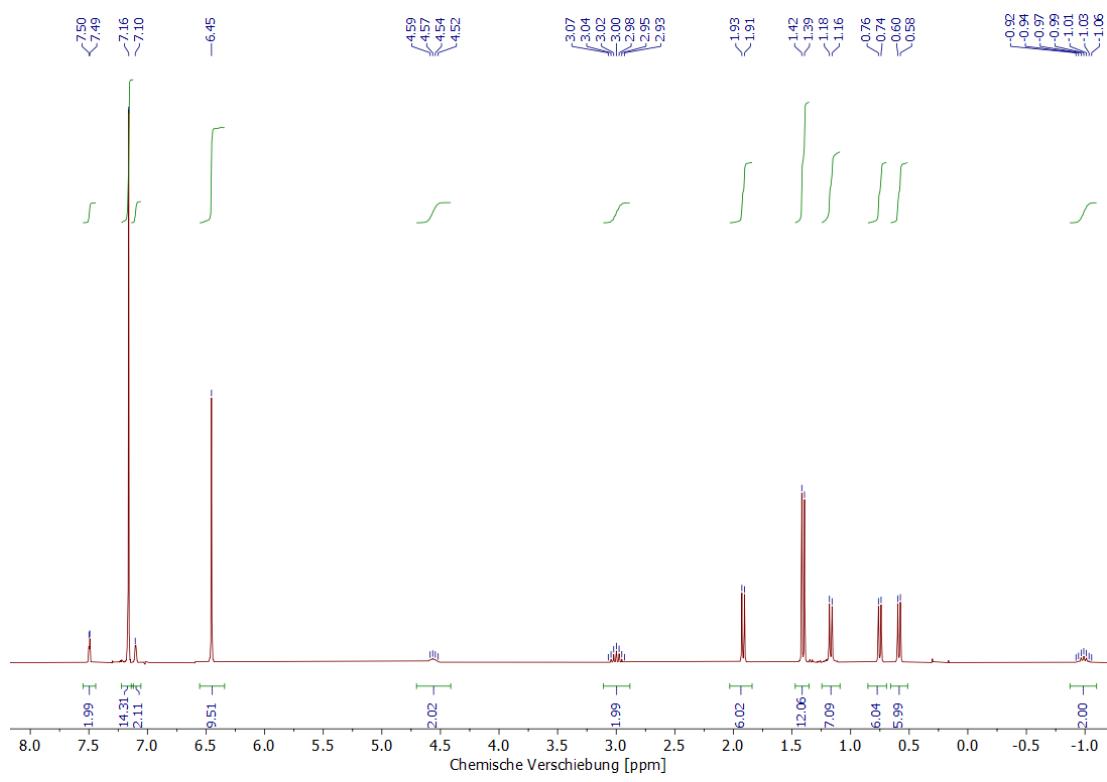


Abbildung A 77:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8a.

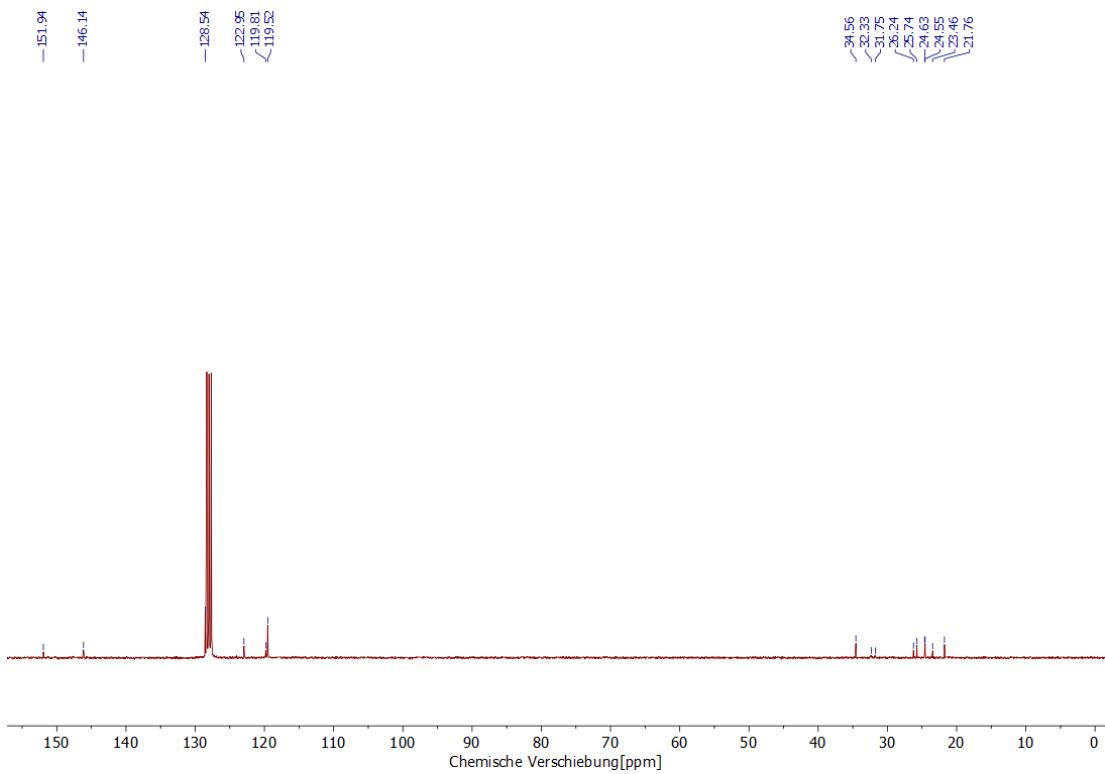


Abbildung A 78:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8a.

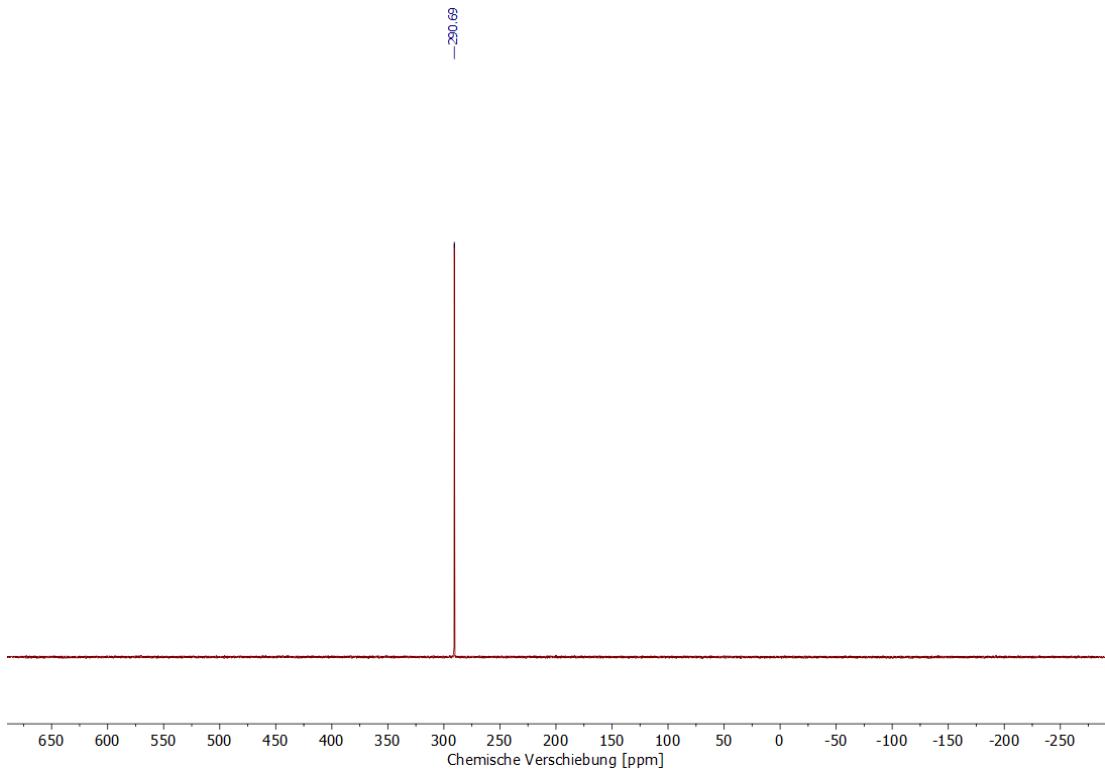


Abbildung A 79:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8a.

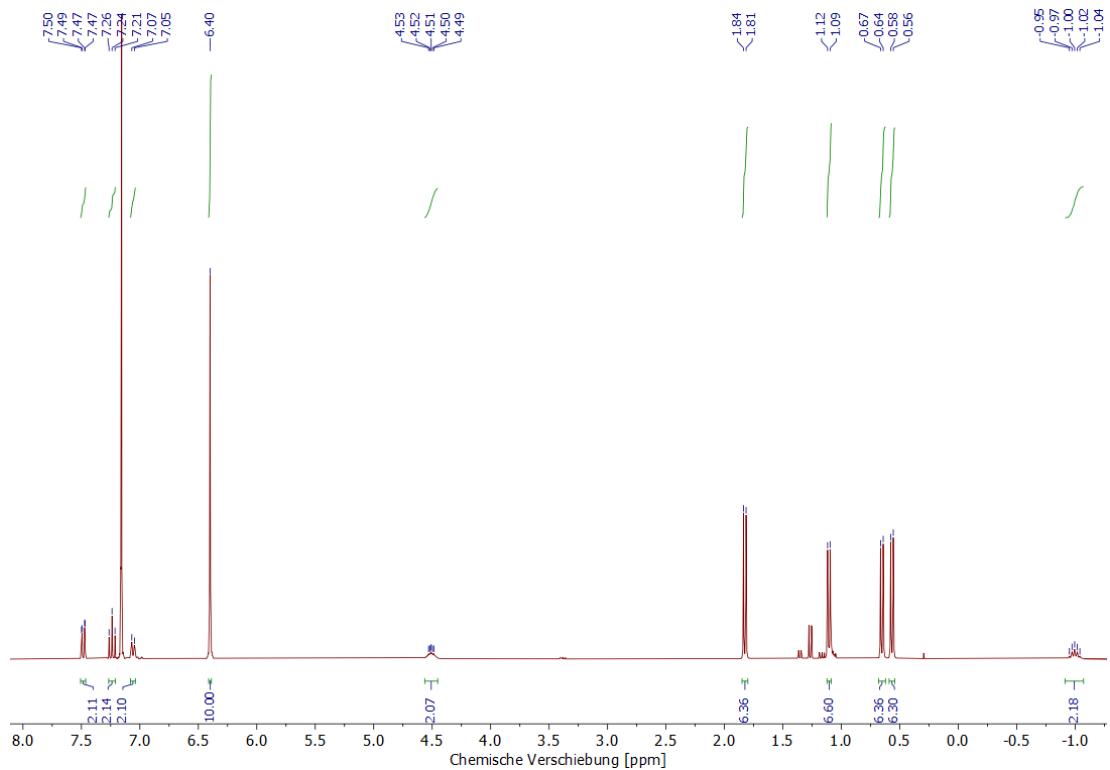


Abbildung A 80:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8b.

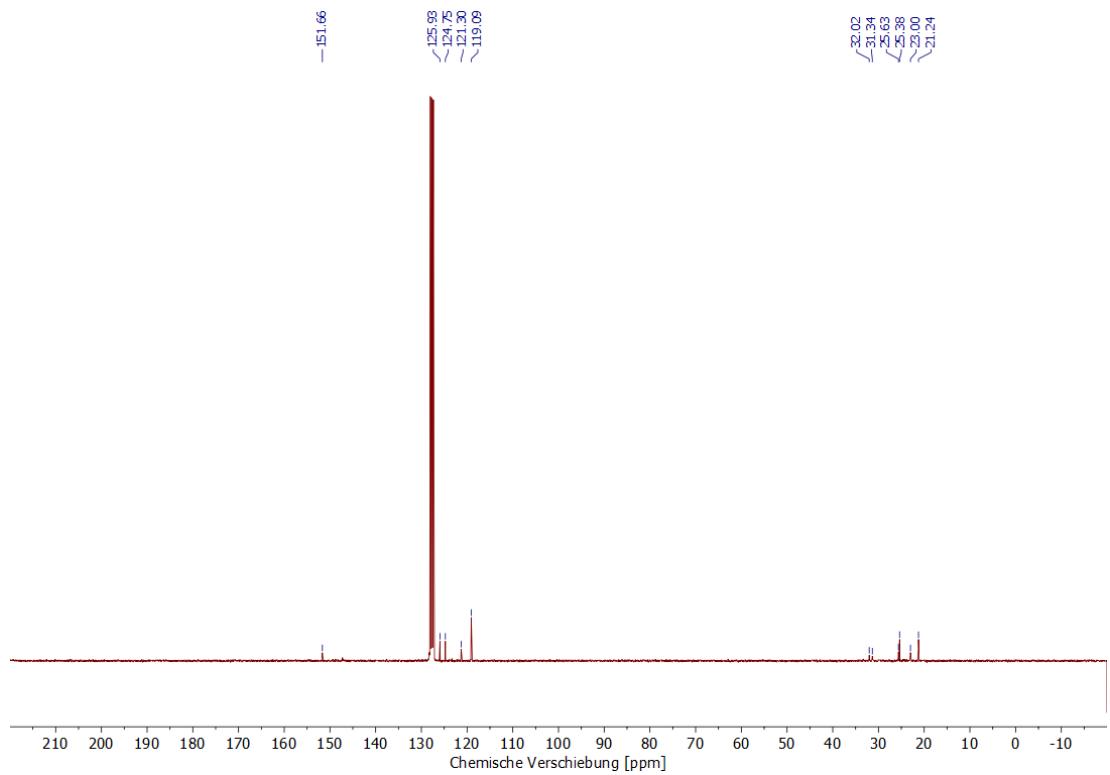


Abbildung A 81:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8b.

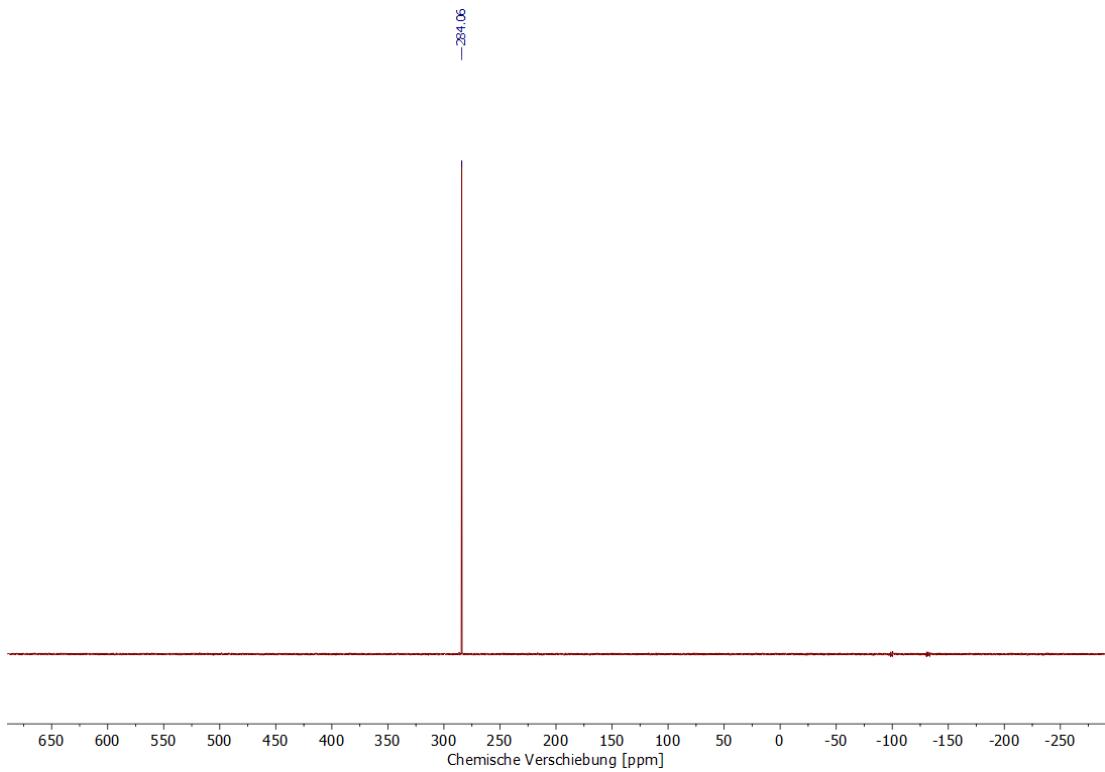


Abbildung A 82:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8b.

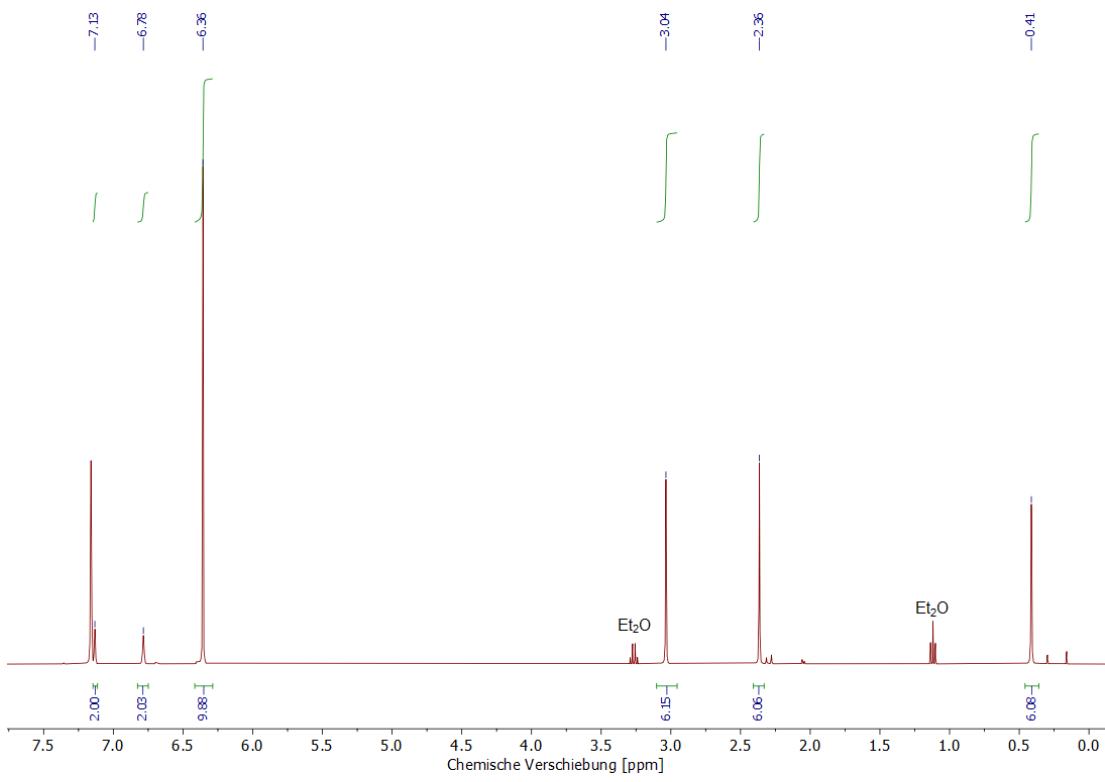


Abbildung A 83:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8c.

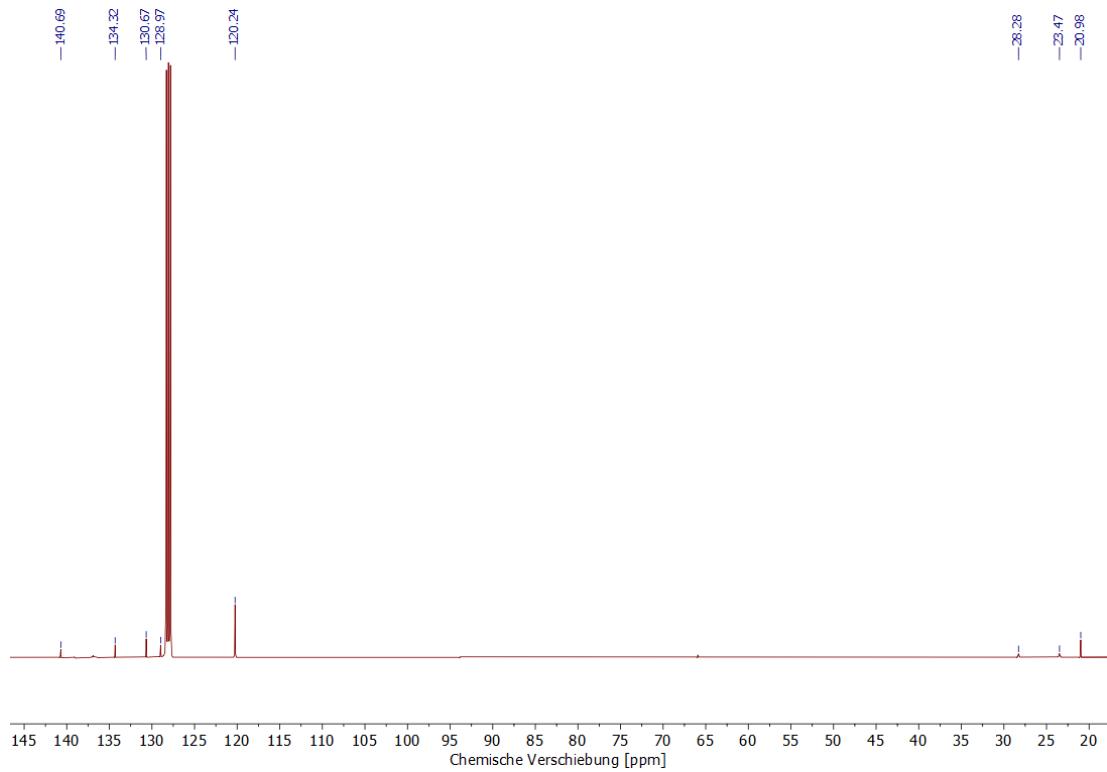


Abbildung A 84:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8c.

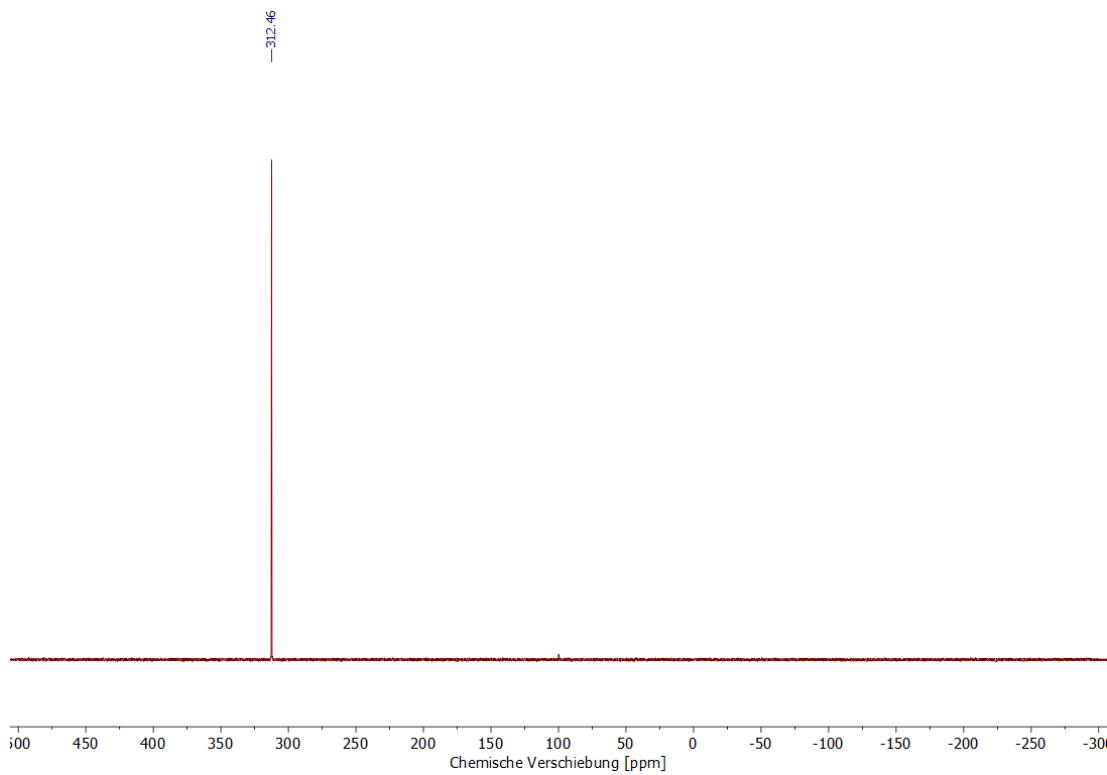


Abbildung A 85:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8c.

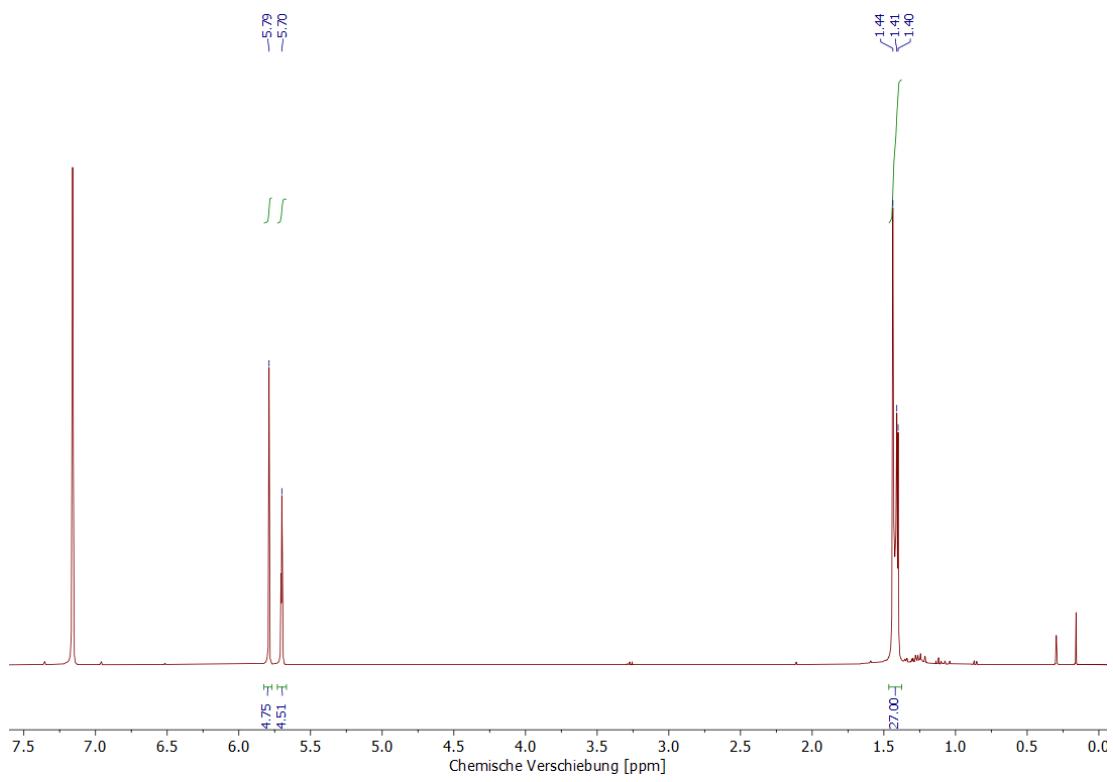


Abbildung A 86:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 9a.

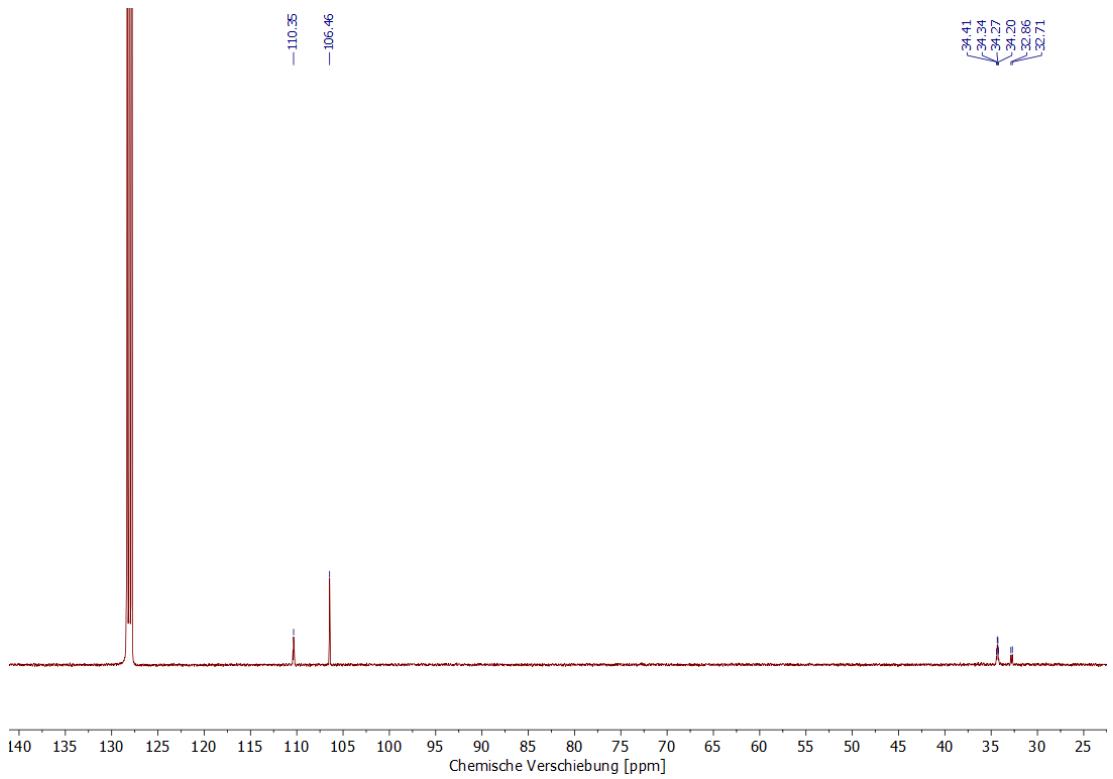


Abbildung A 87:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 9a.

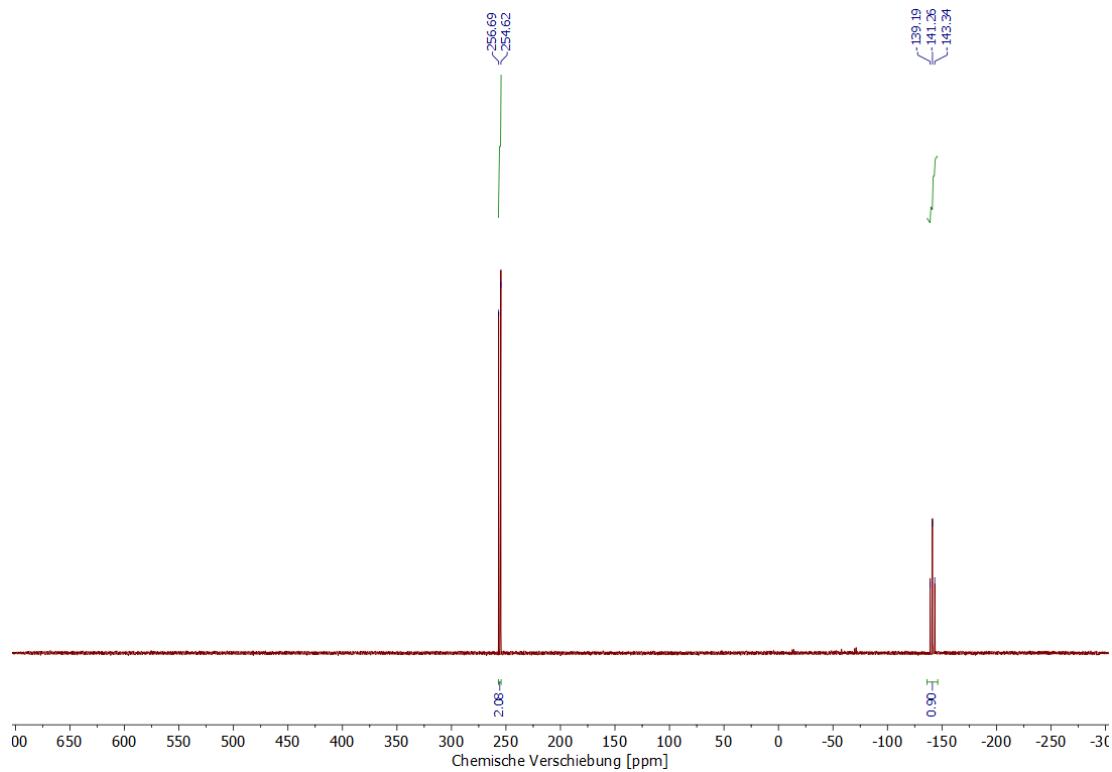


Abbildung A 88:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 9a.

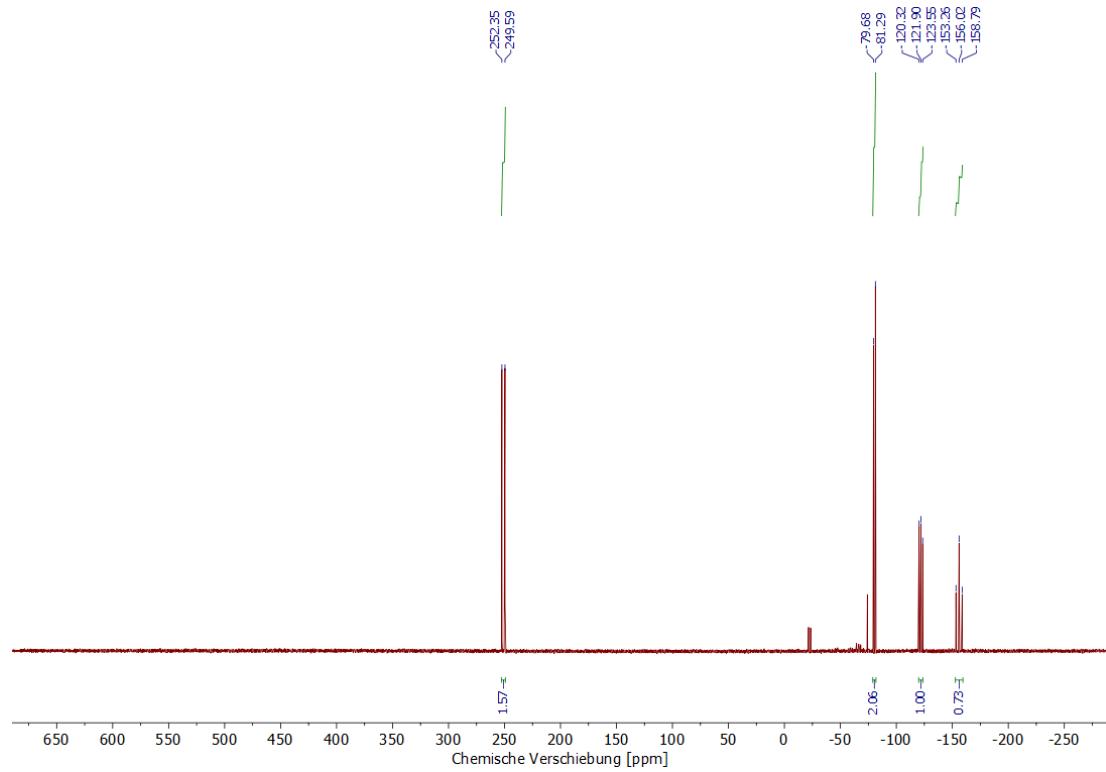


Abbildung A 89:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{P}_3\text{Ad}_3$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .

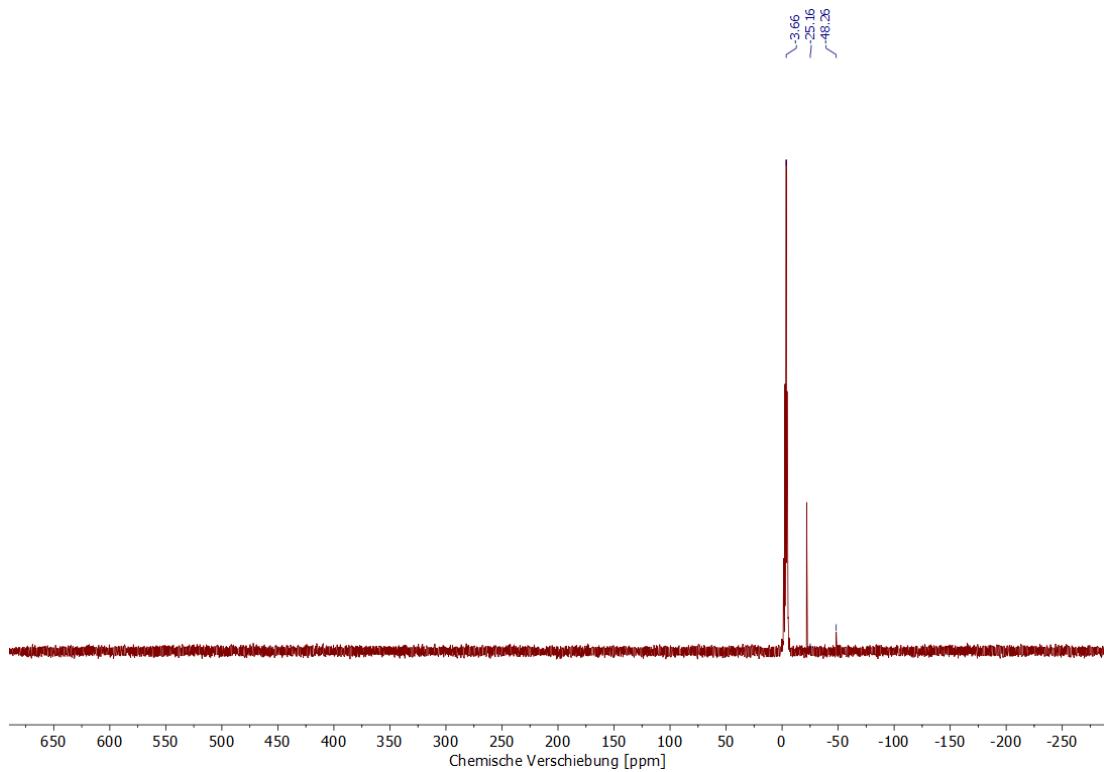


Abbildung A 90:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{P}_5\text{Ph}_5$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .

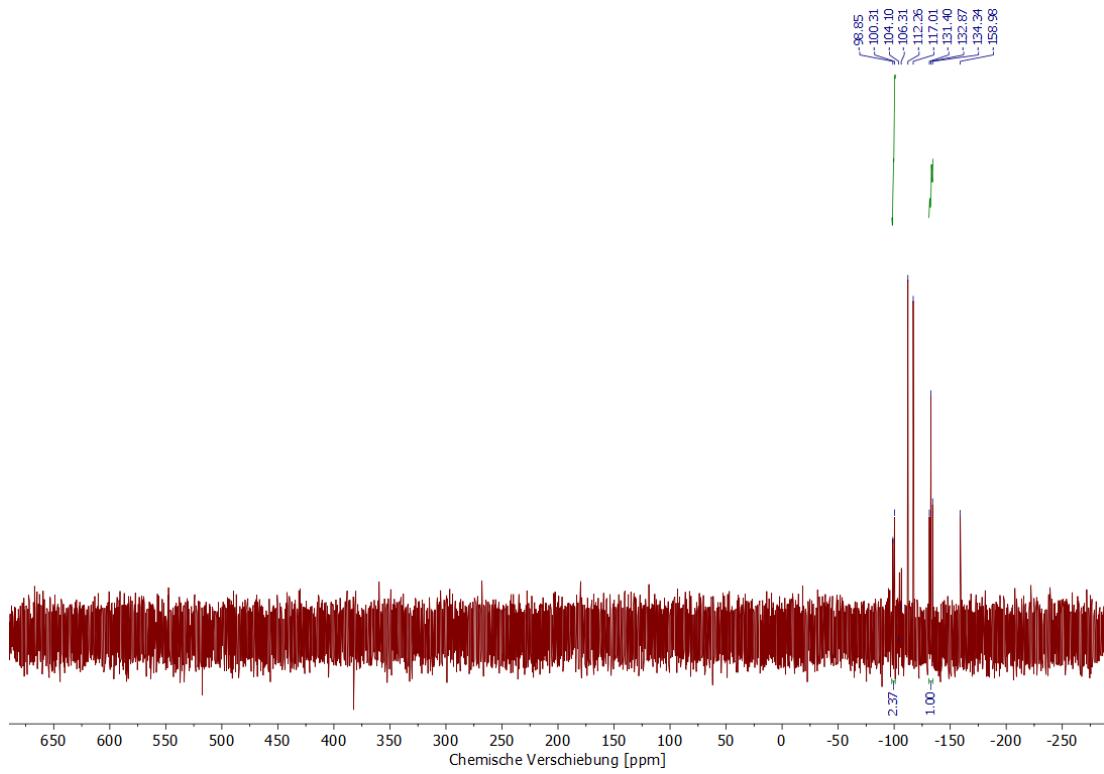
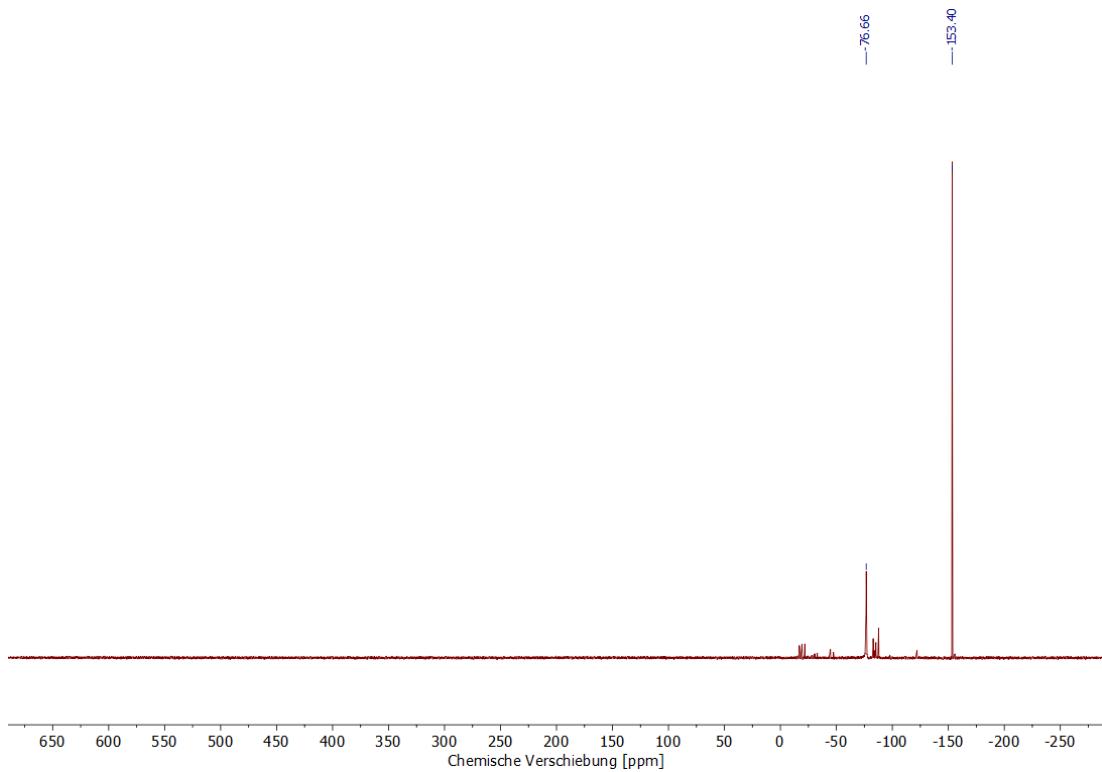
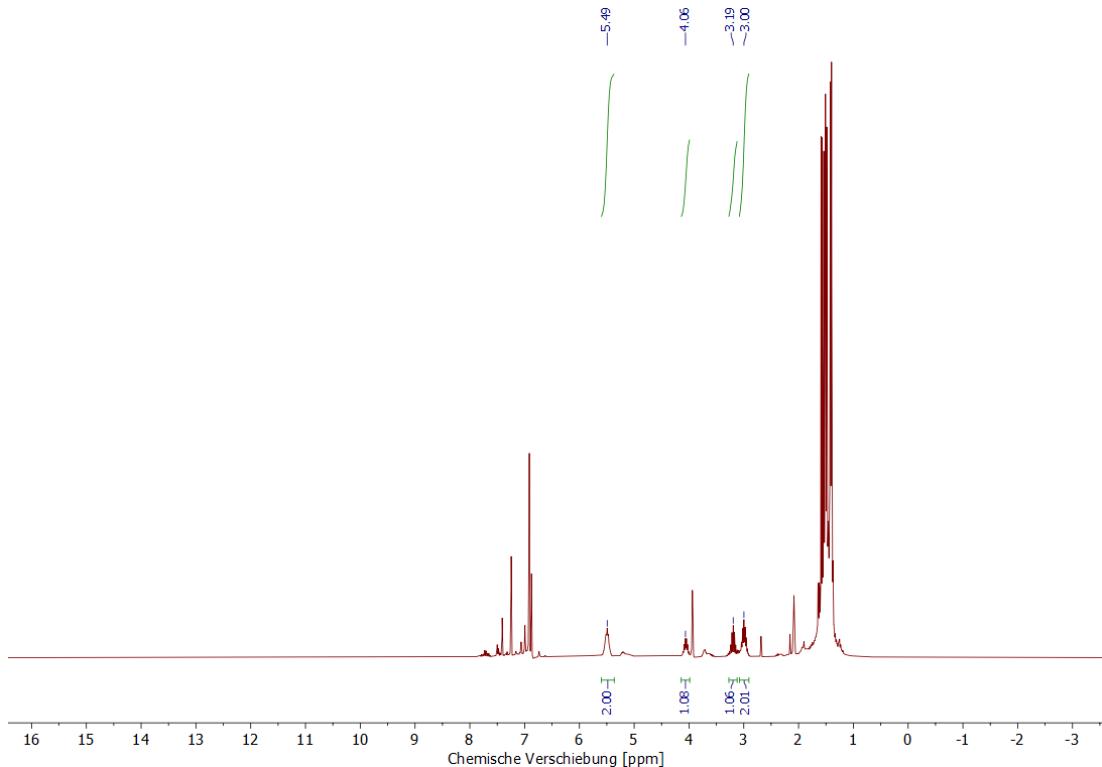


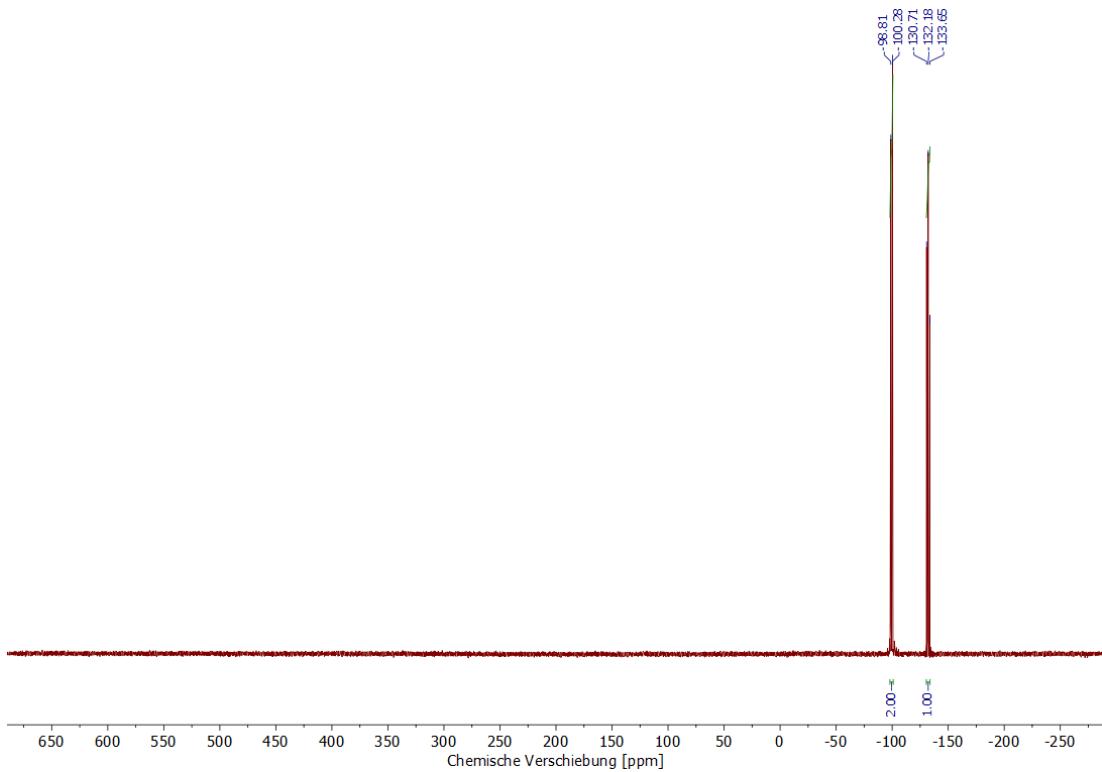
Abbildung A 91:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach Reduktion von 7a mit  $\text{KC}_8$  und anschließender Umsetzung mit  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ .



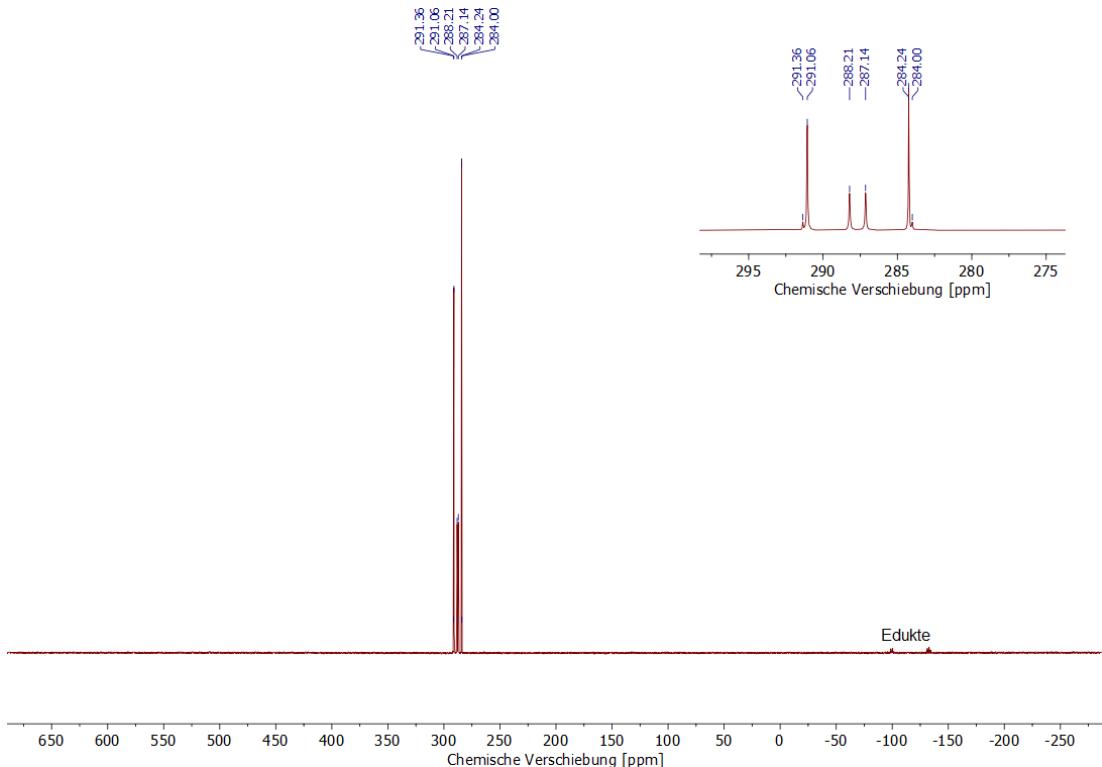
**Abbildung A 92:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion von 7a mit  $\text{KC}_8$  ohne anschließende Umsetzung mit  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ .



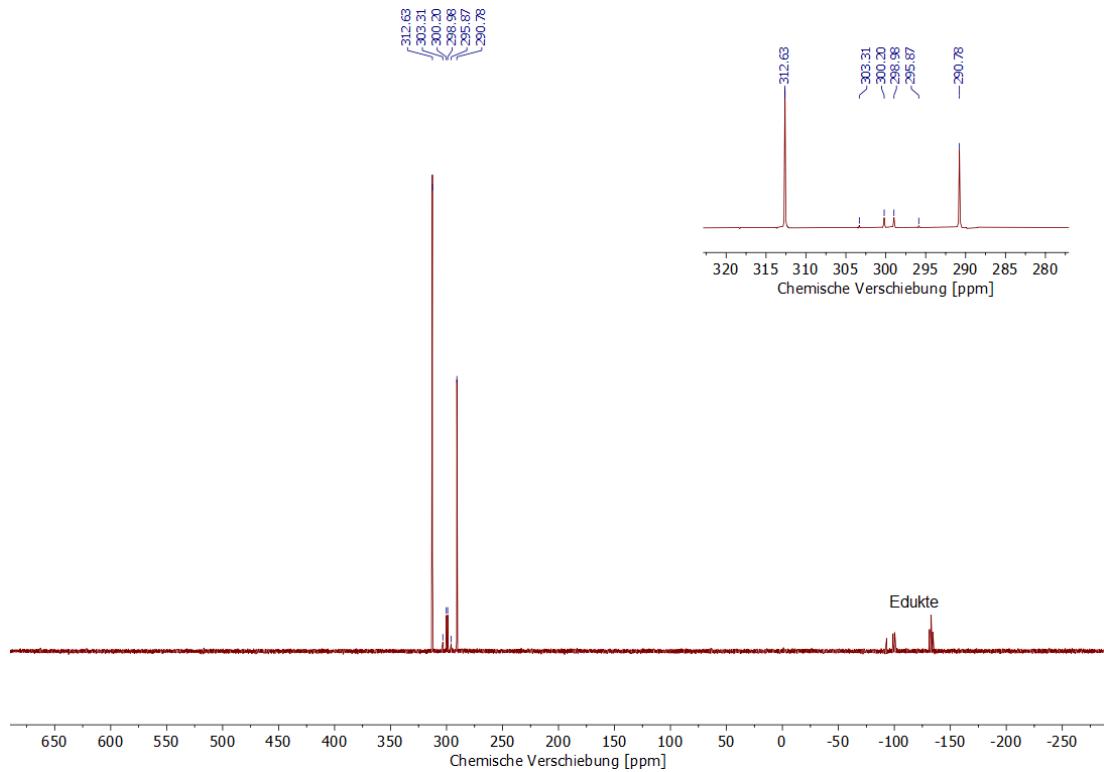
**Abbildung A 93:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reduktion von 7a mit  $\text{KC}_8$  ohne anschließende Umsetzung mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}]$ .



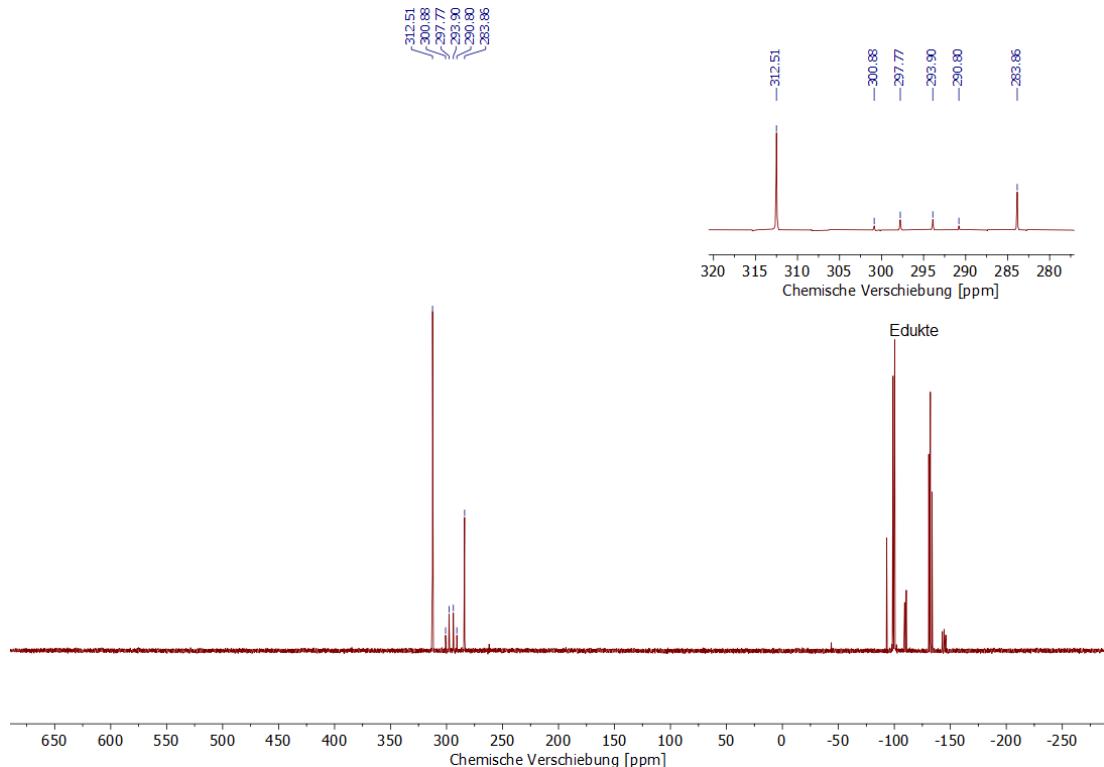
**Abbildung A 94:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach Reduktion von **7b** mit  $\text{KC}_8$  und anschließender Umsetzung mit  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ .



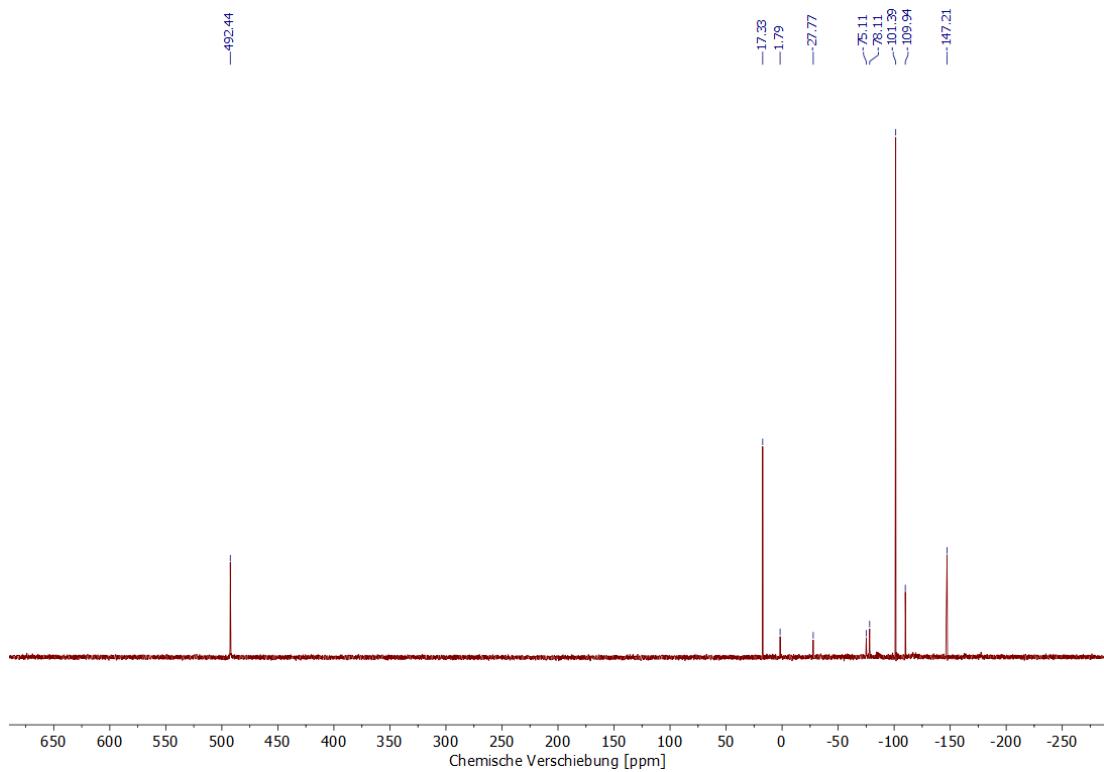
**Abbildung A 95:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}]$  mit einer Mischung gleicher Anteile von **7a** und **7b**.



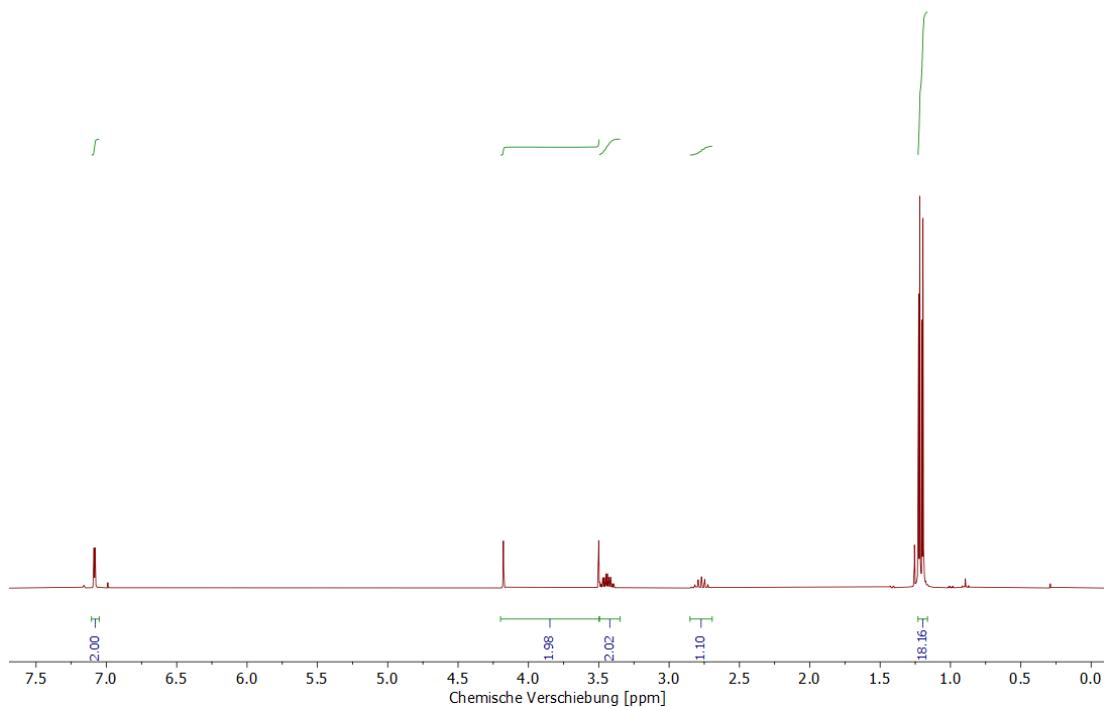
**Abbildung A 96:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}]$  mit einer Mischung gleicher Anteile von 7a und 7c.



**Abbildung A 97:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti(btmsa)}]$  mit einer Mischung gleicher Anteile von 7b und 7c.



**Abbildung A 98:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reduktion von (2,6-Dimesitylphenyl)-phosphordichlorid mit Magnesium.



**Abbildung A 99:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von TippPH<sub>2</sub>.

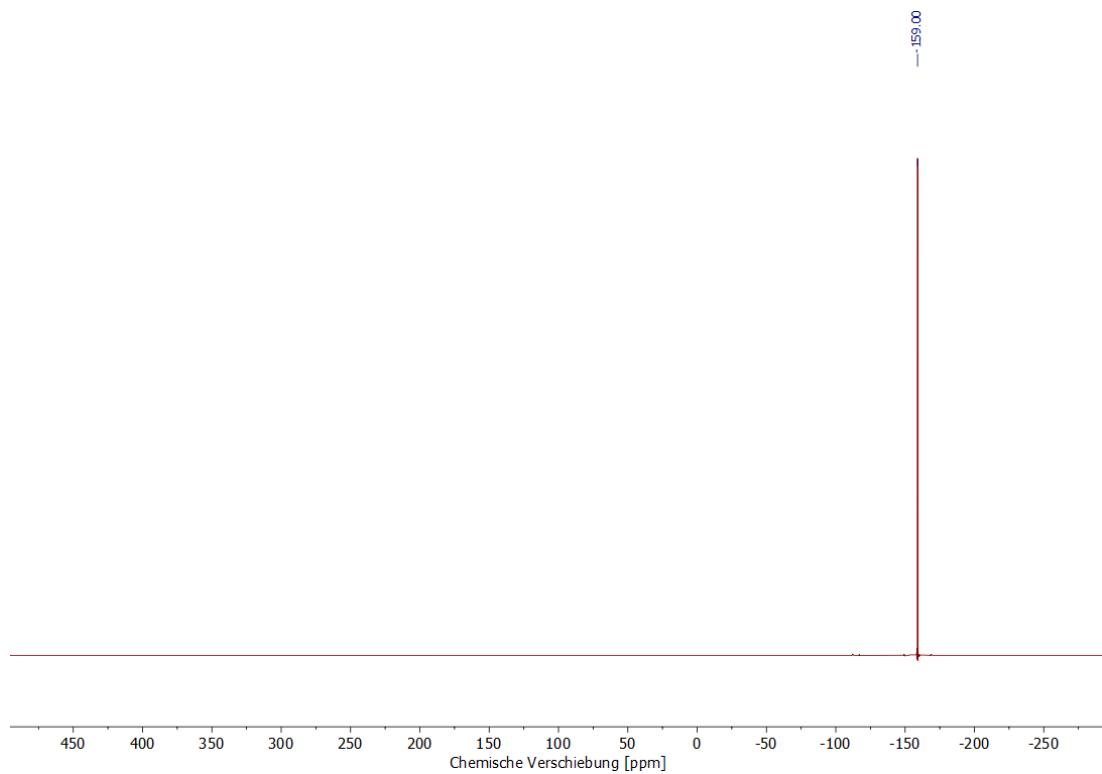


Abbildung A 100:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{TippPH}_2$ .

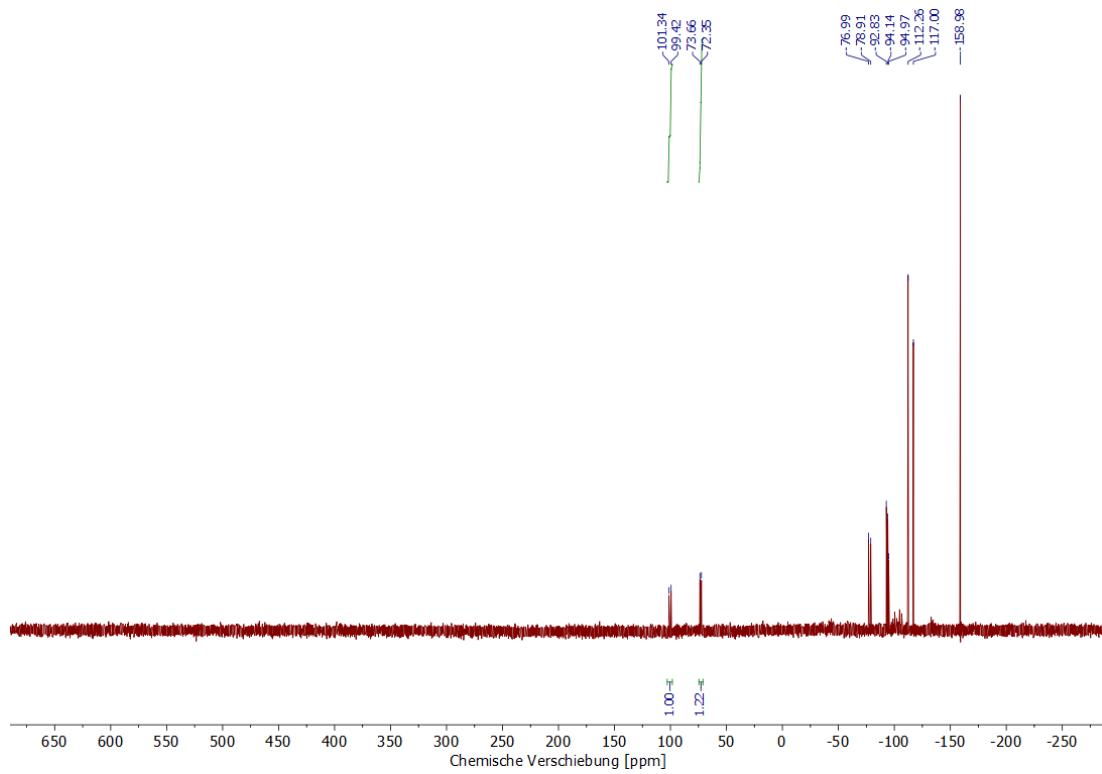
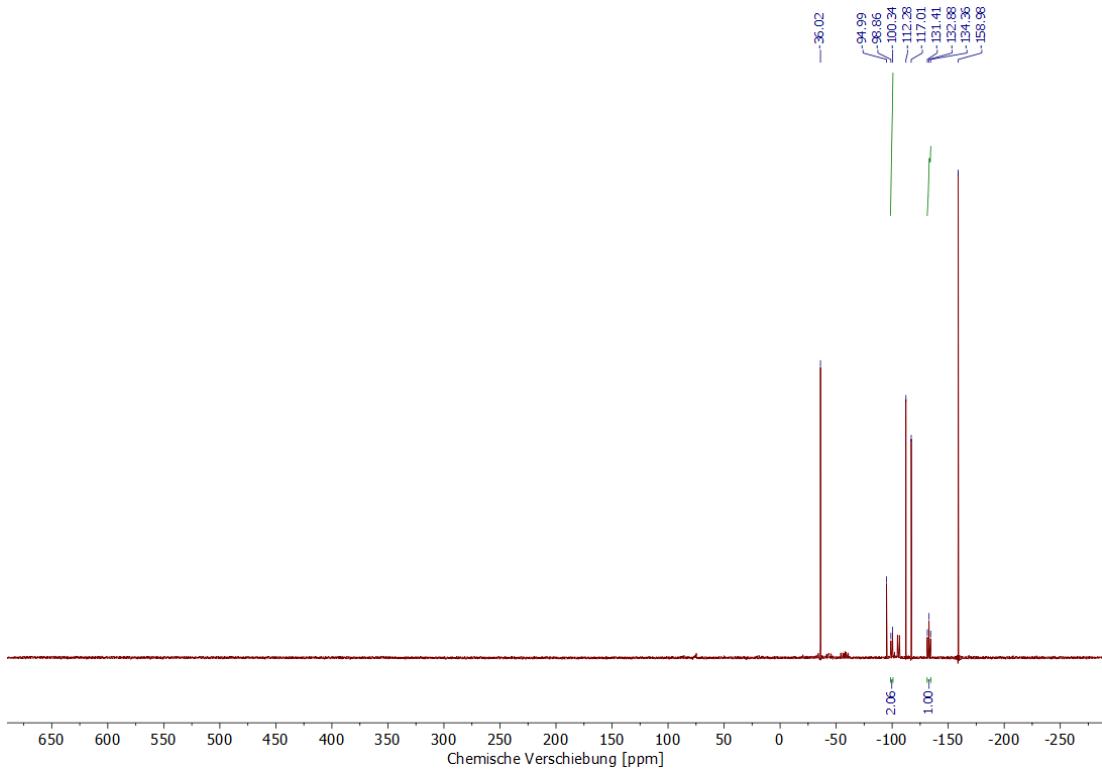
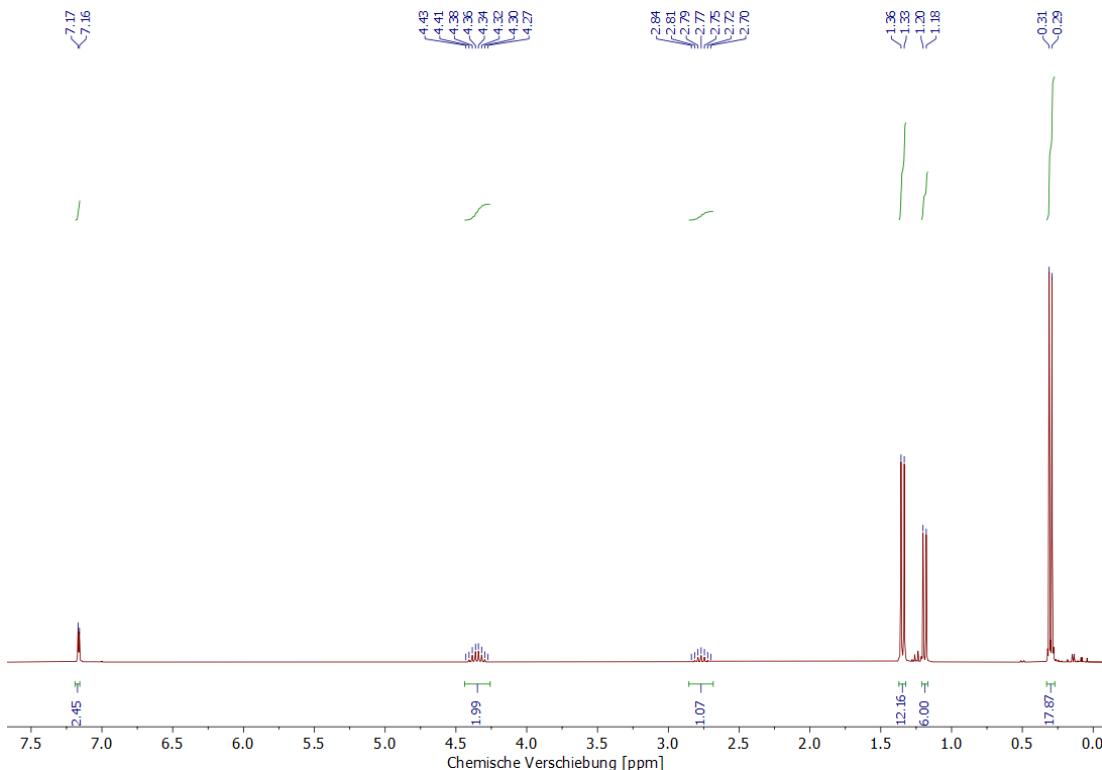


Abbildung A 101:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von lithiertem  $\text{TippPH}_2$  mit  $\text{TippPCl}_2$  vor der Umsetzung mit DABCO.



**Abbildung A 102:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von lithiiertem  $\text{TippPH}_2$  mit  $\text{TippPCl}_2$  und anschließender Umsetzung mit DABCO.



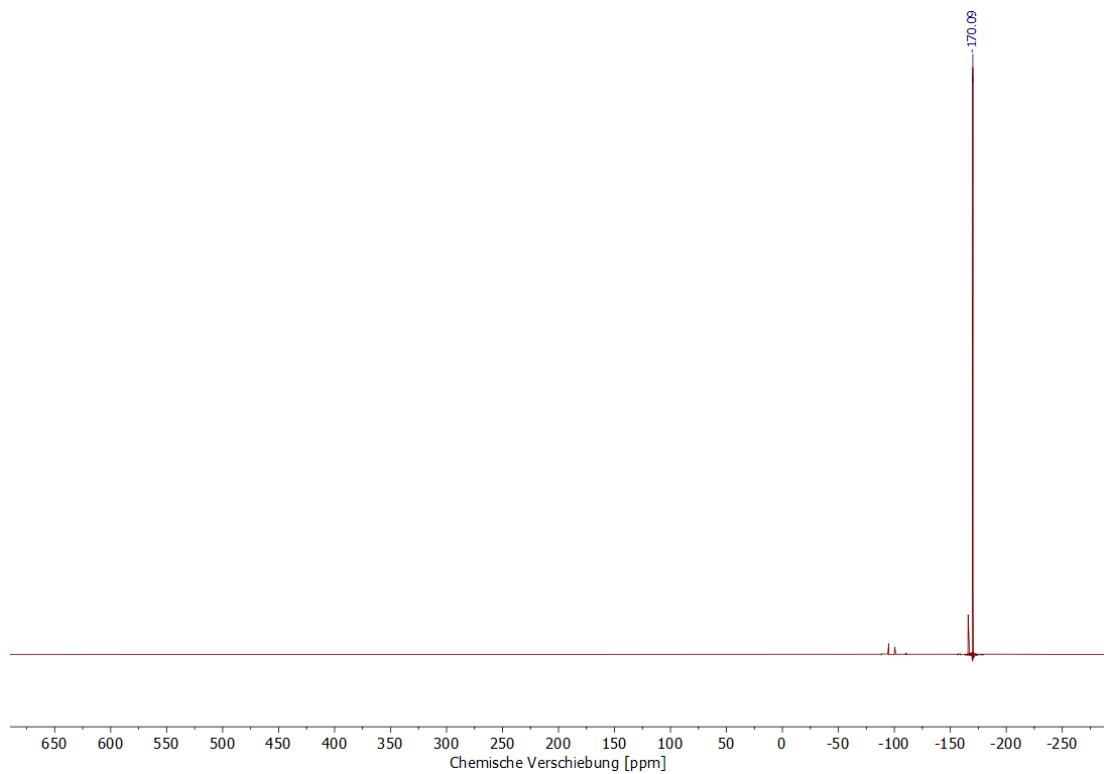


Abbildung A 104:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

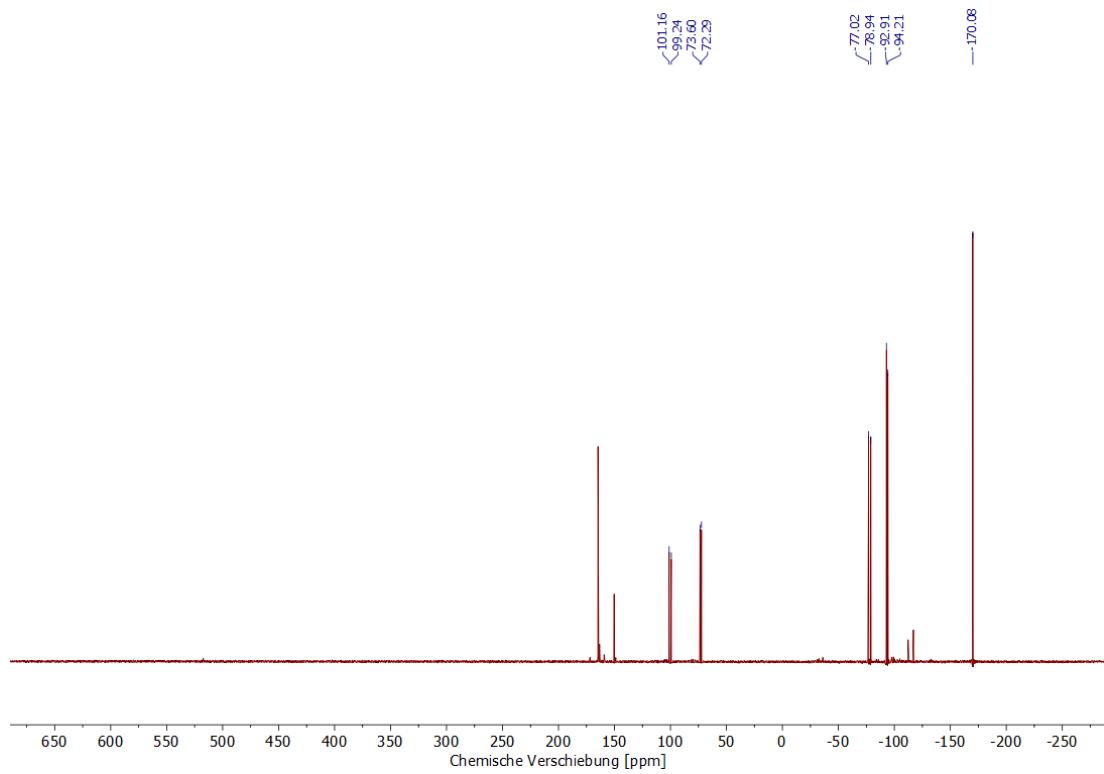
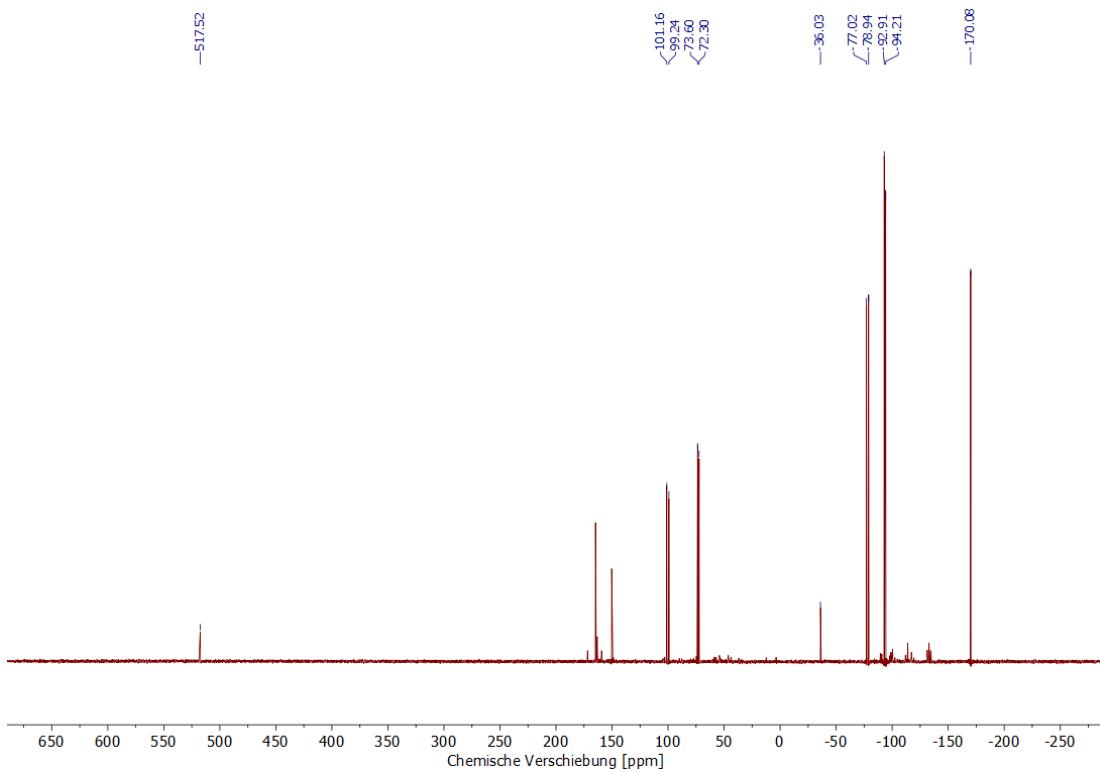
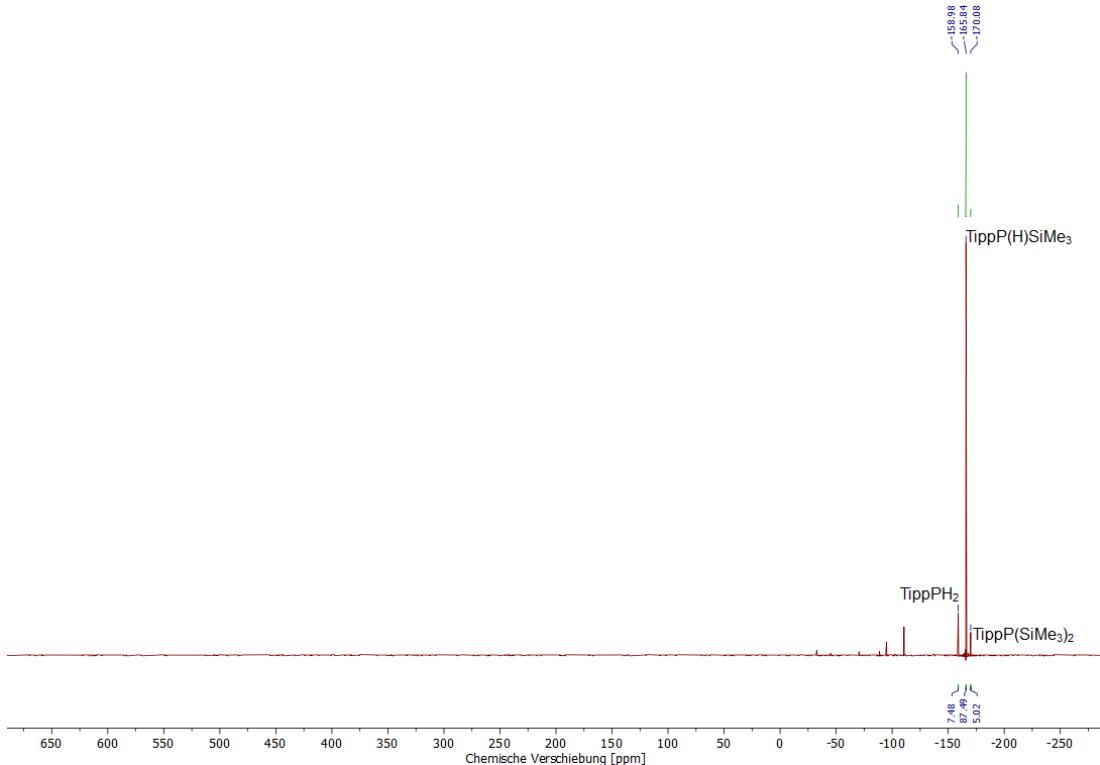


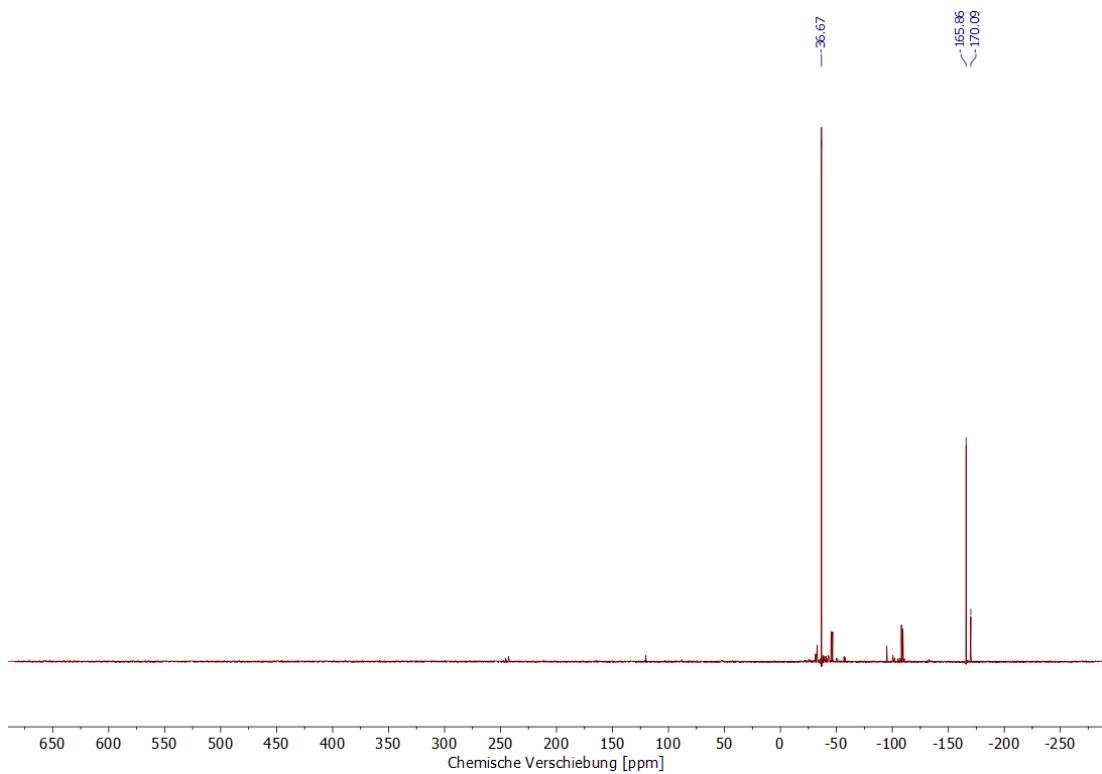
Abbildung A 105:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) der Reaktion von TippP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit TippPCl<sub>2</sub> nach 16 h bei Raumtemperatur.



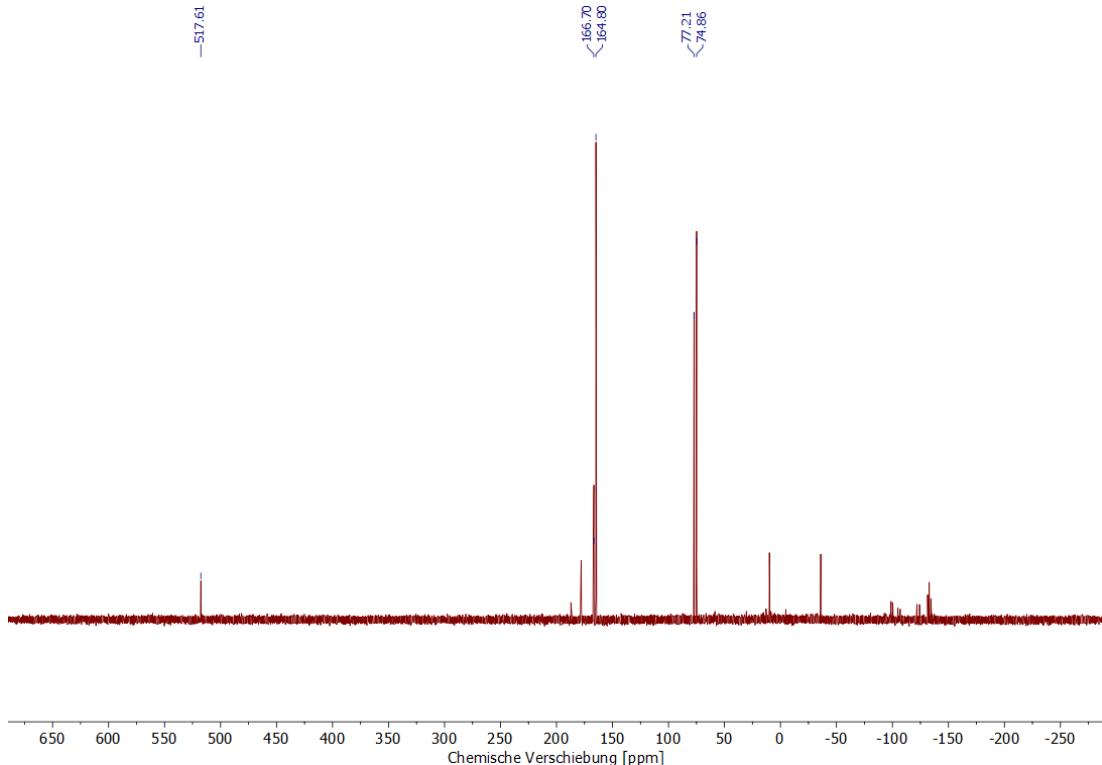
**Abbildung A 106:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{TippP}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{TippPCl}_2$  nach weiteren 16 h bei 50 °C.



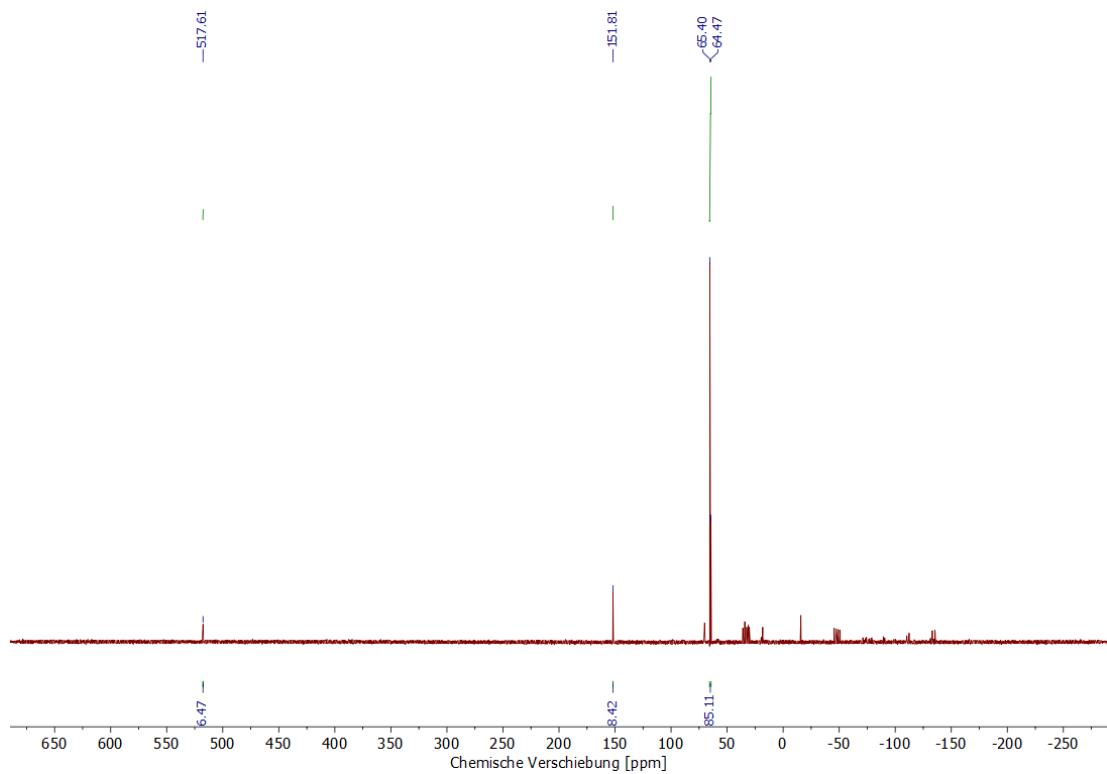
**Abbildung A 107:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Rohprodukts der Umsetzung von  $\text{TippPH}_2$  mit je einem Äquivalent Methylolithium und Trimethylsilylchlorid.



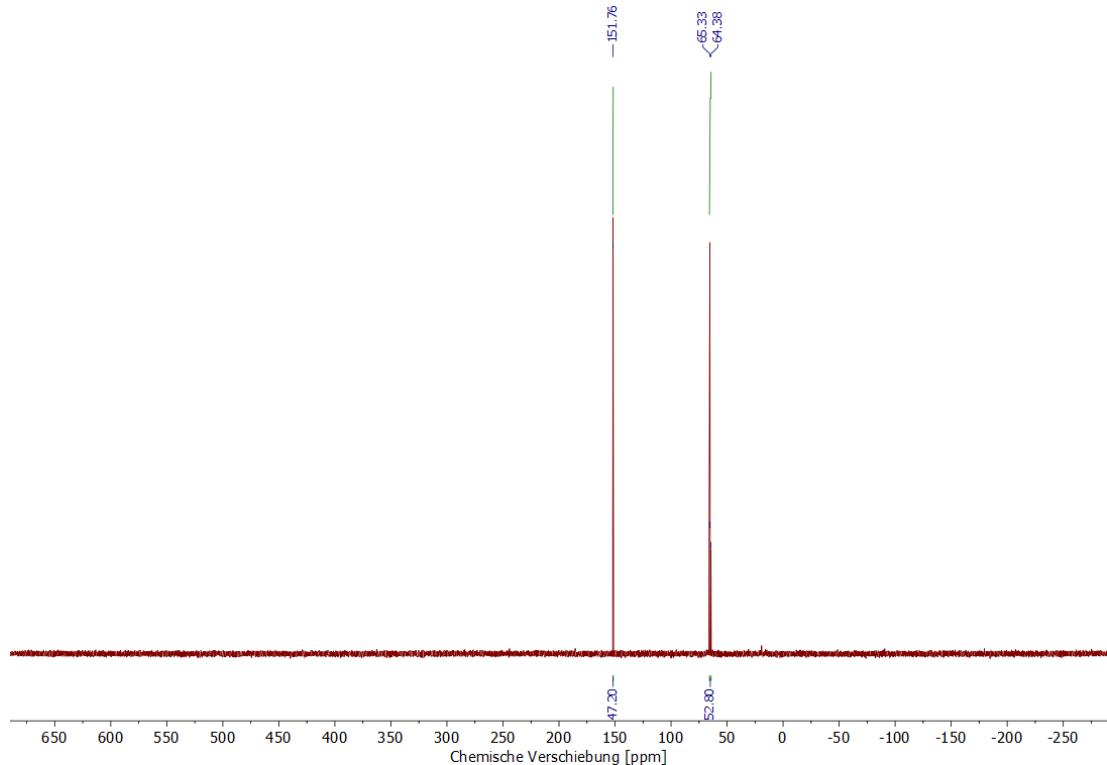
**Abbildung A 108:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{TippP}(\text{H})\text{SiMe}_3$  und  $\text{TippPCl}_2$  in der Gegenwart von  $n\text{-BuLi}$ .



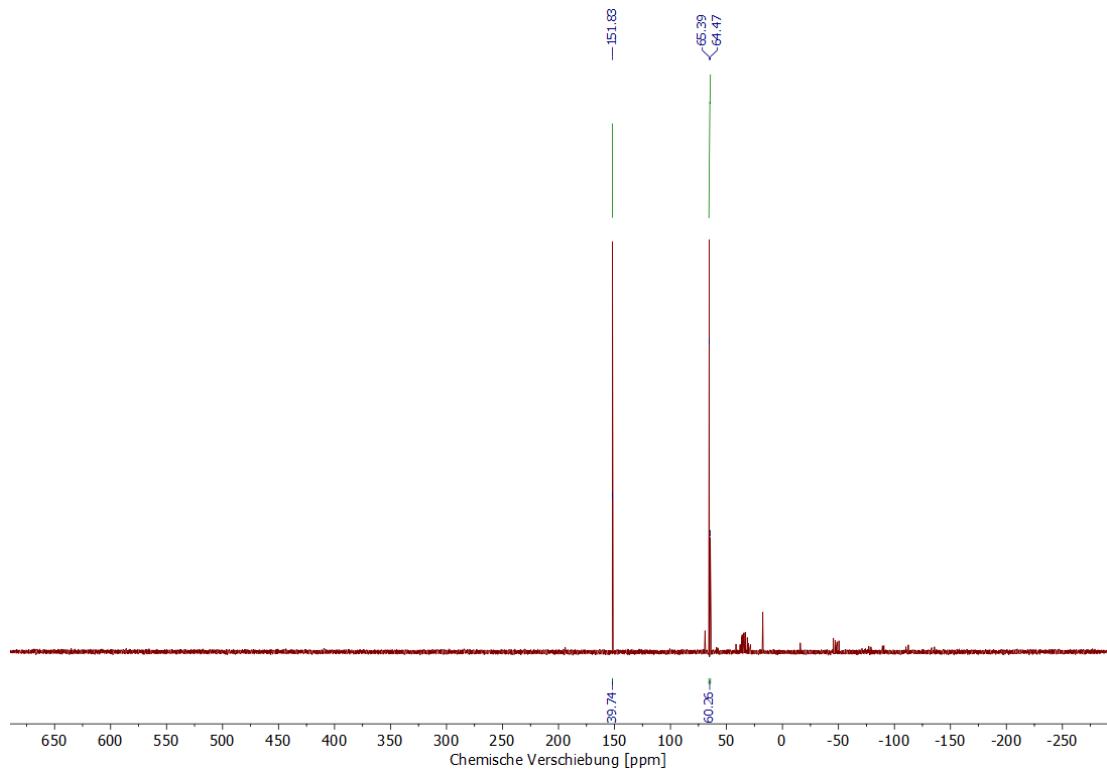
**Abbildung A 109:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{TippPCl}_2$ .



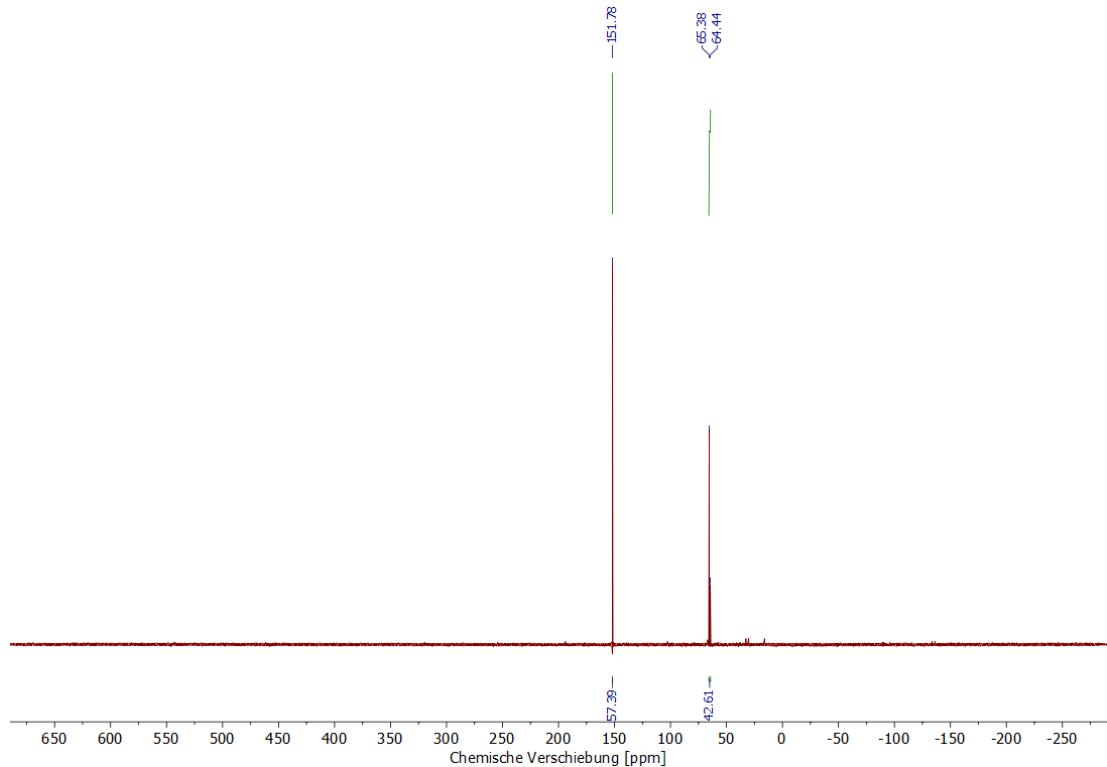
**Abbildung A 110:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{Ti}(\text{PBr}_2)_4$  mit 20 mol% Triethylphosphin nach 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$ .



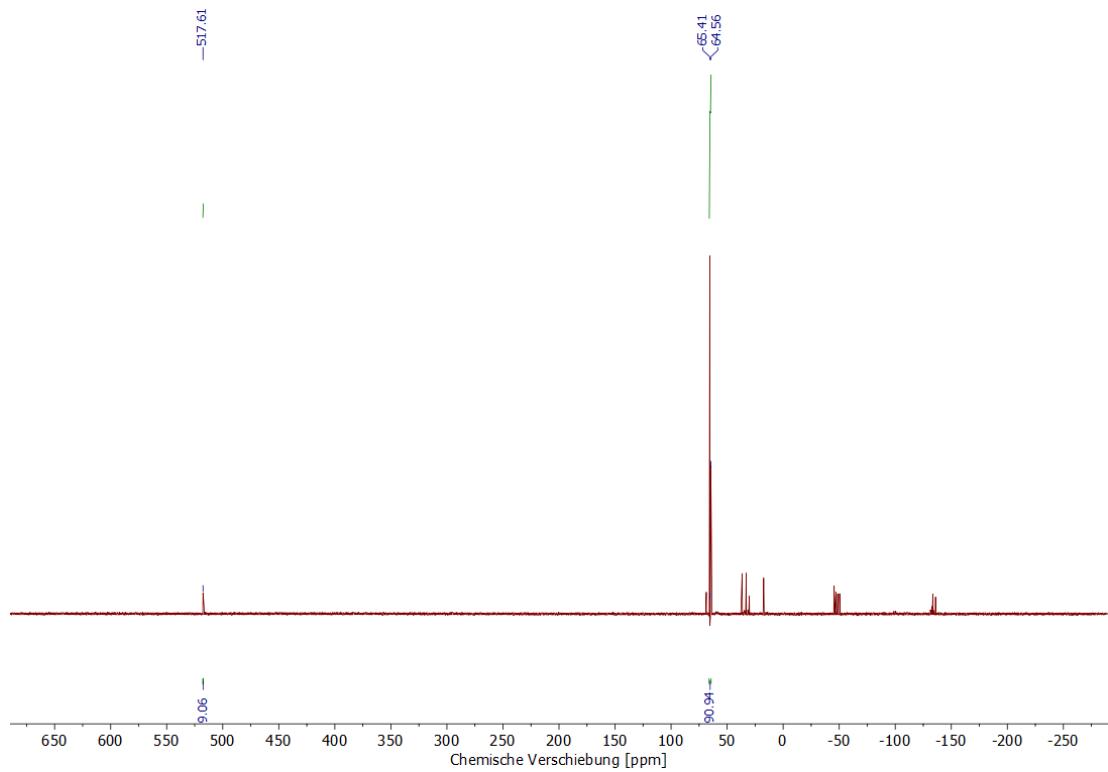
**Abbildung A 111:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{Ti}(\text{PBr}_2)_4$  mit 20 mol% Triethylphosphin nach 60 min bei  $-78^\circ\text{C}$ .



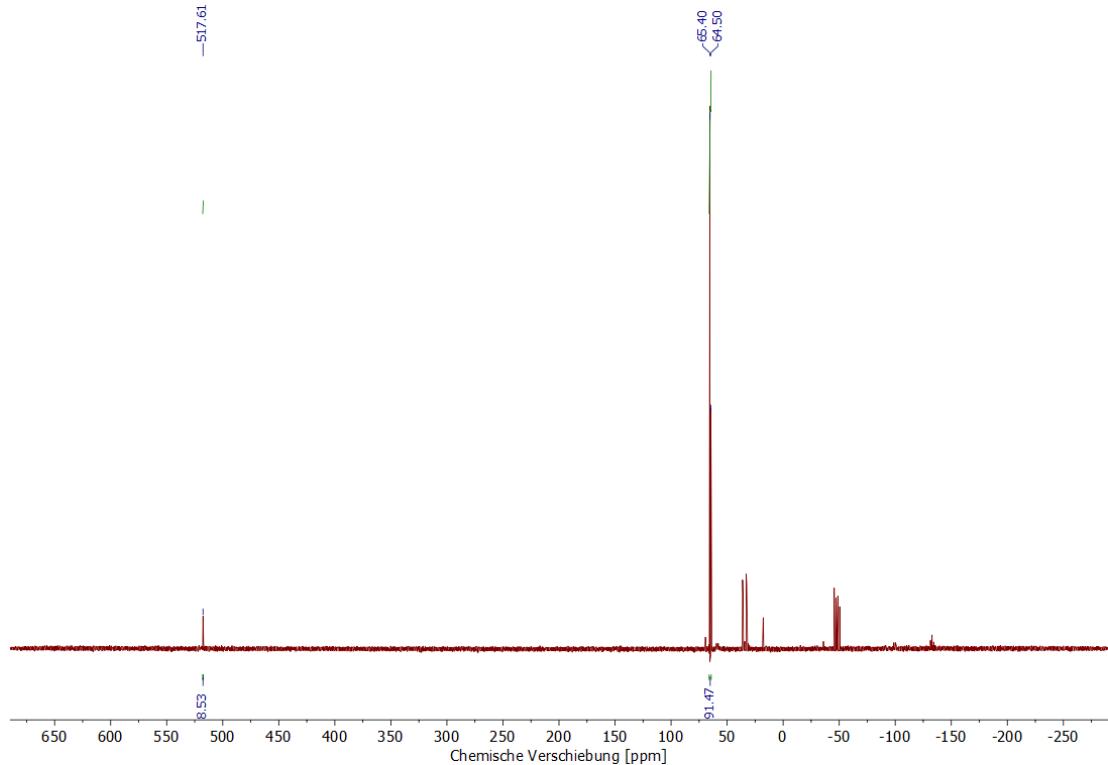
**Abbildung A 112:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{Ti}(\text{PBr}_2)_4$  mit 20 mol% Triethylphosphin nach 5 min bei Raumtemperatur.



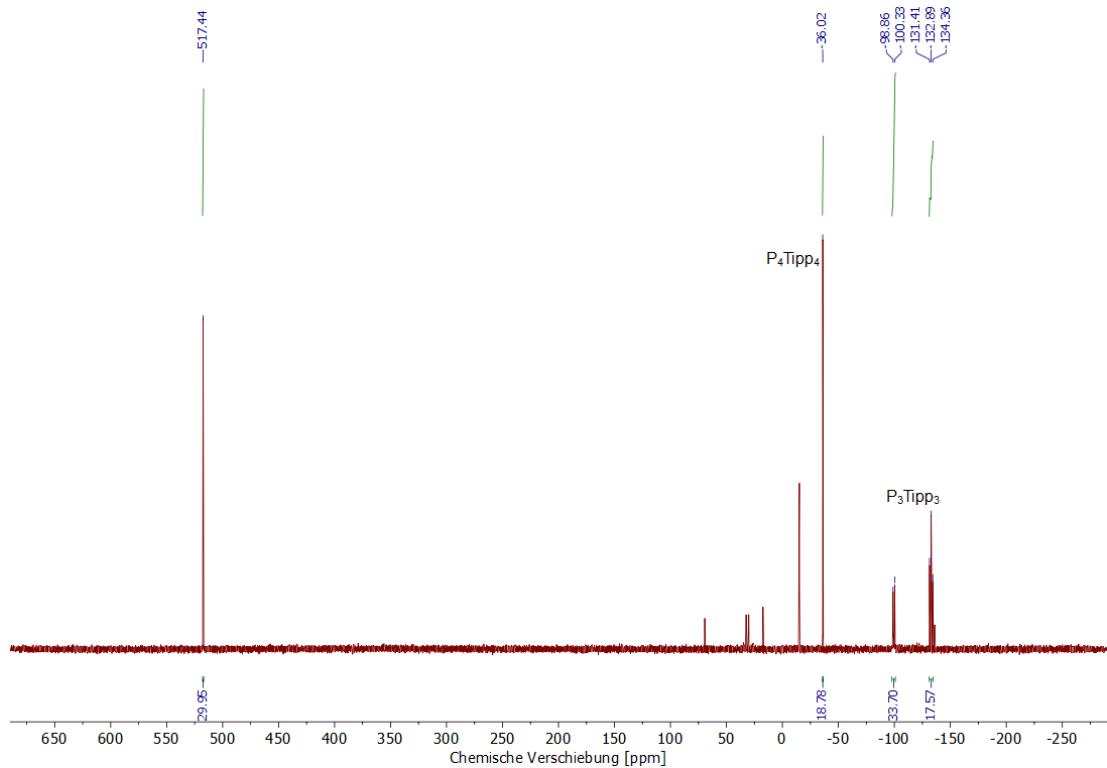
**Abbildung A 113:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{Ti}(\text{PBr}_2)_4$  mit 20 mol% Triethylphosphin nach 10 min bei Raumtemperatur.



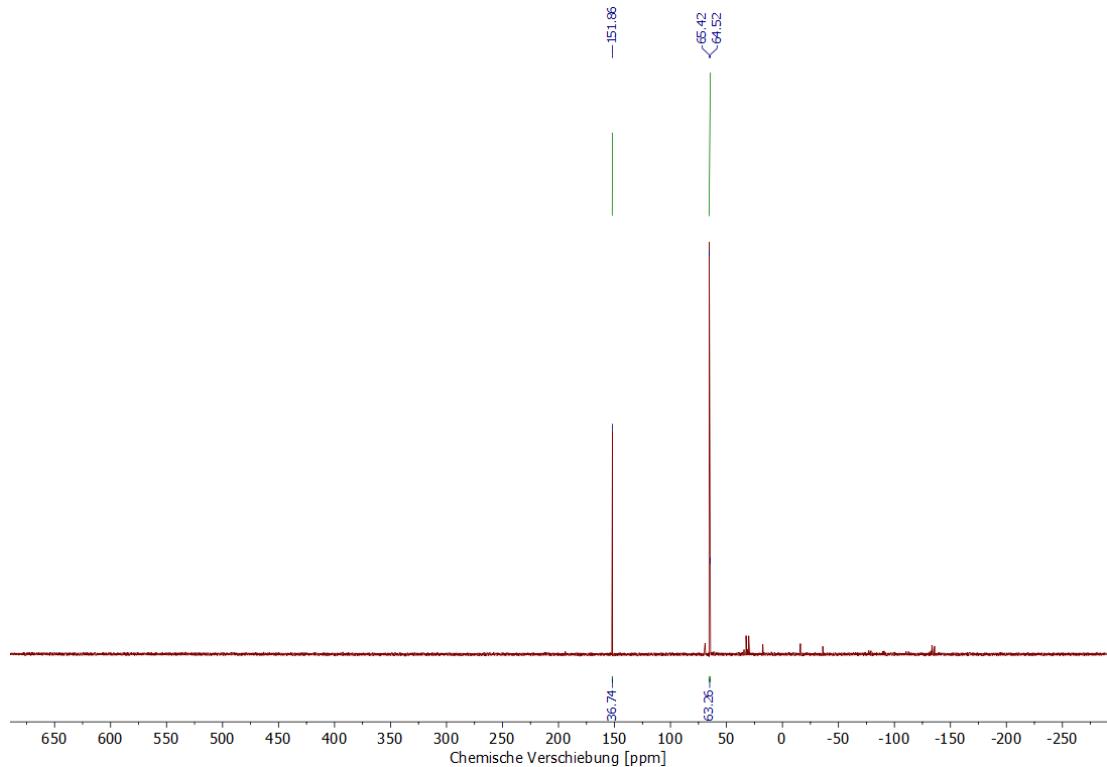
**Abbildung A 114:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{Ti}(\text{PBr}_2)_4$  mit 20 mol% Triethylphosphin nach 30 min bei Raumtemperatur.



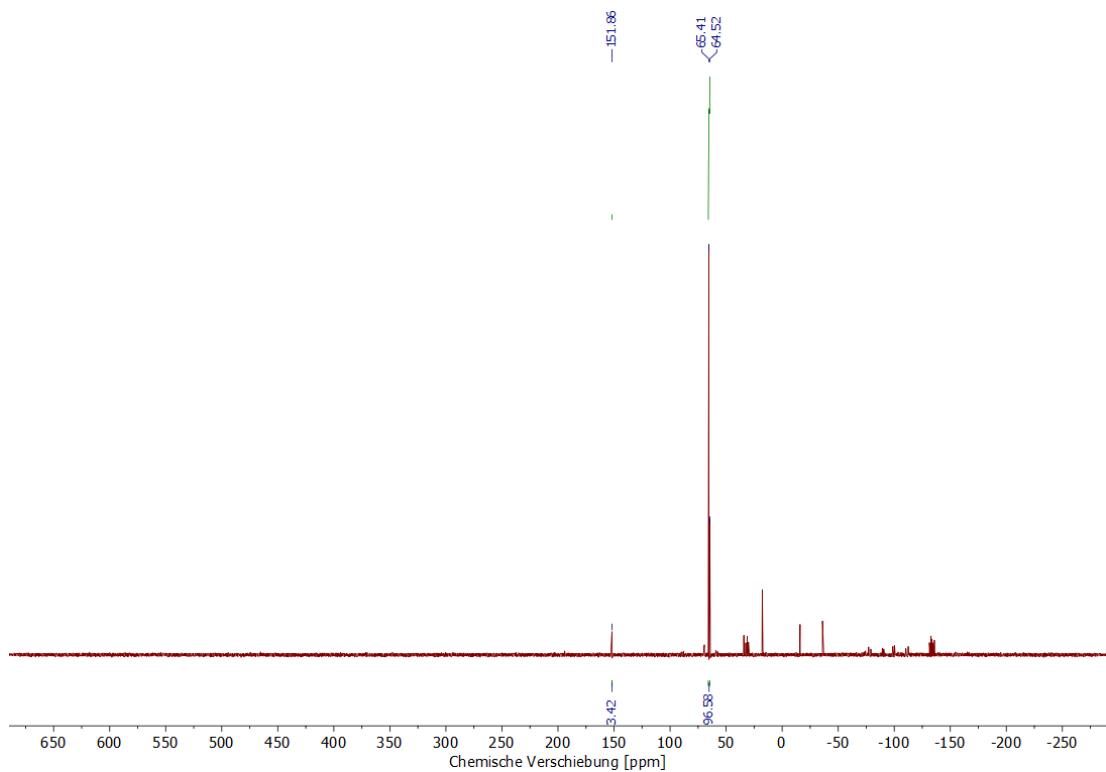
**Abbildung A 115:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{Ti}(\text{PBr}_2)_4$  mit 20 mol% Triethylphosphin nach 60 min bei Raumtemperatur.



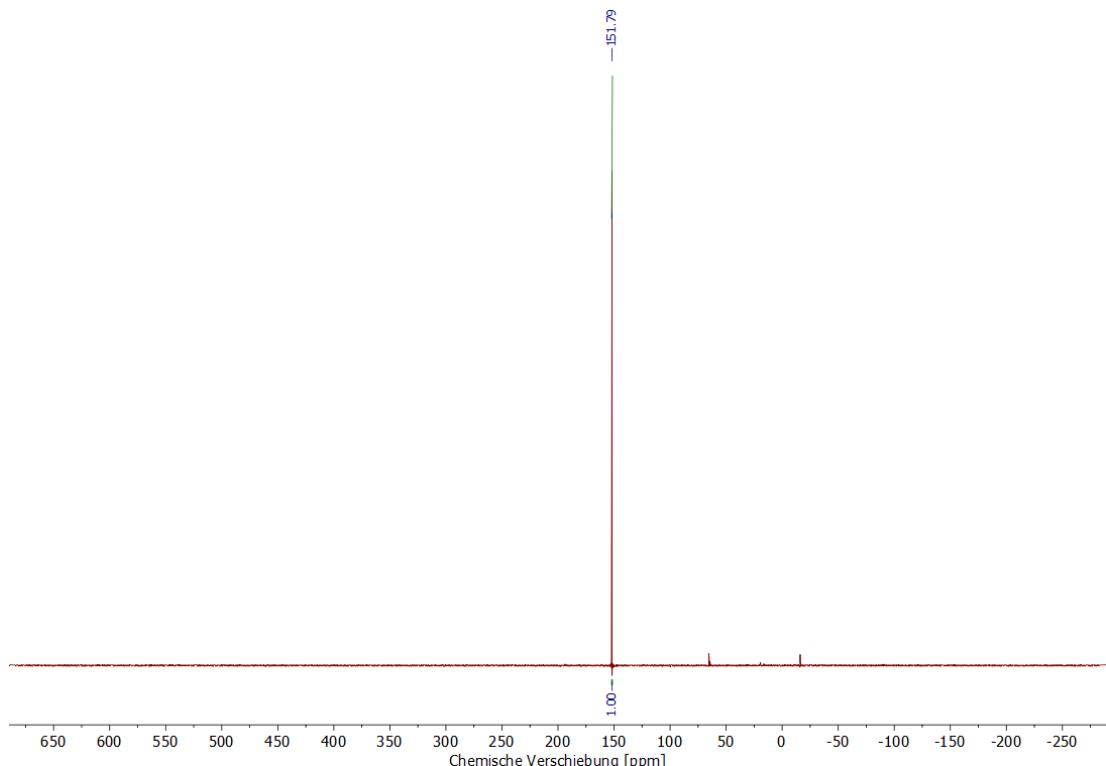
**Abbildung A 116:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{TippPBr}_2$  mit 20 mol% Triethylphosphin nach 16 h bei Raumtemperatur.



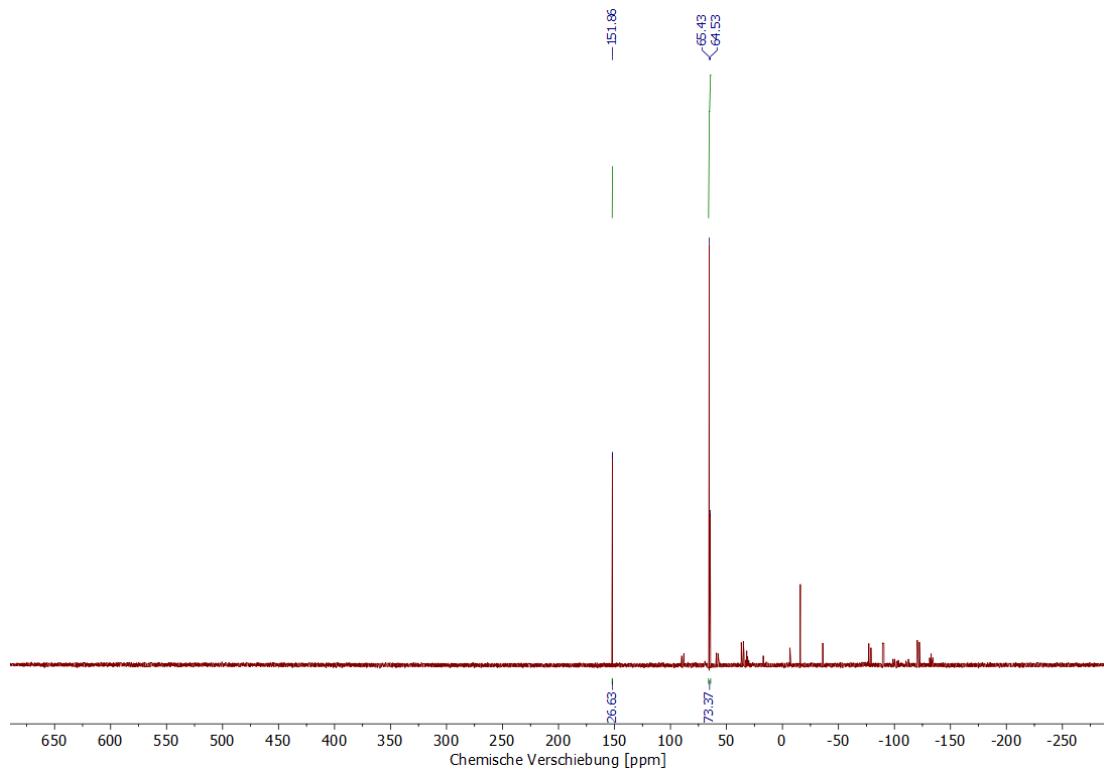
**Abbildung A 117:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{TippPBr}_2$  mit 10 mol% Triethylphosphin nach 60 min bei Raumtemperatur.



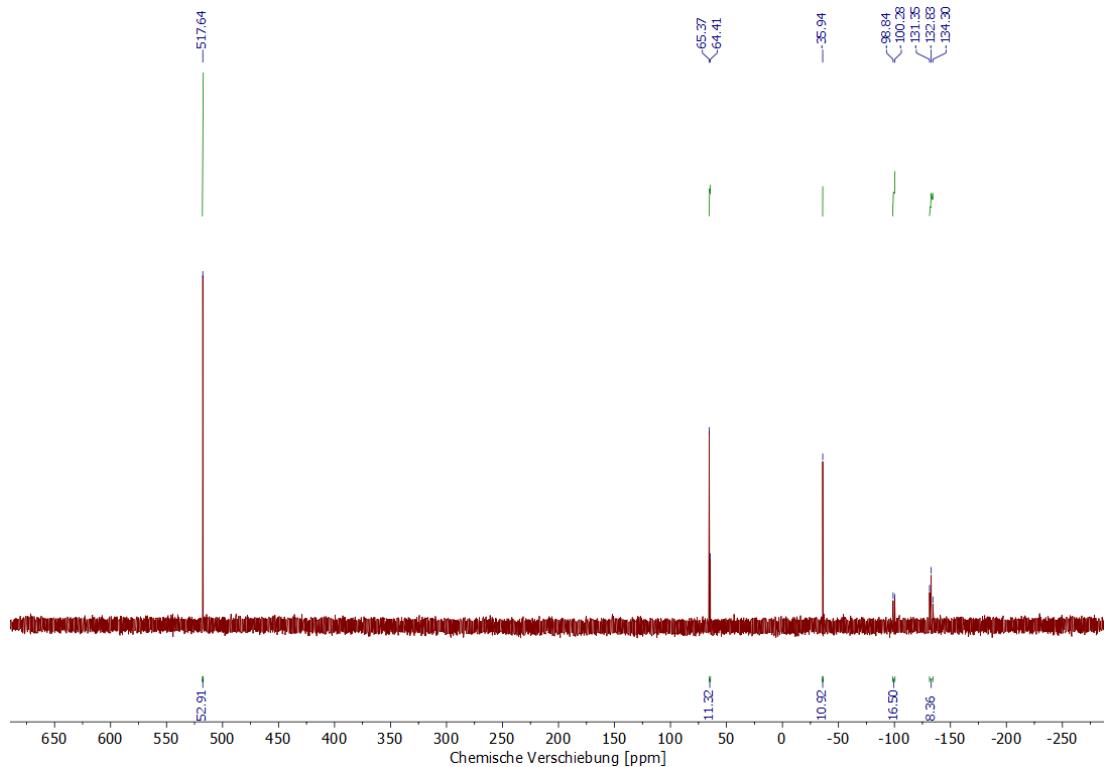
**Abbildung A 118:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{TippPBr}_2$  mit 10 mol% Triethylphosphin nach 16 h bei Raumtemperatur.



**Abbildung A 119:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{TippPBr}_2$  mit 5 mol% Triethylphosphin nach 60 min bei Raumtemperatur.



**Abbildung A 120:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der katalytischen Reduktion von  $\text{TippPBr}_2$  mit 5 mol% Triethylphosphin nach 16 h bei Raumtemperatur.



**Abbildung A 121:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{P}_2\text{Tipp}_2$  direkt nach der Isolierung.

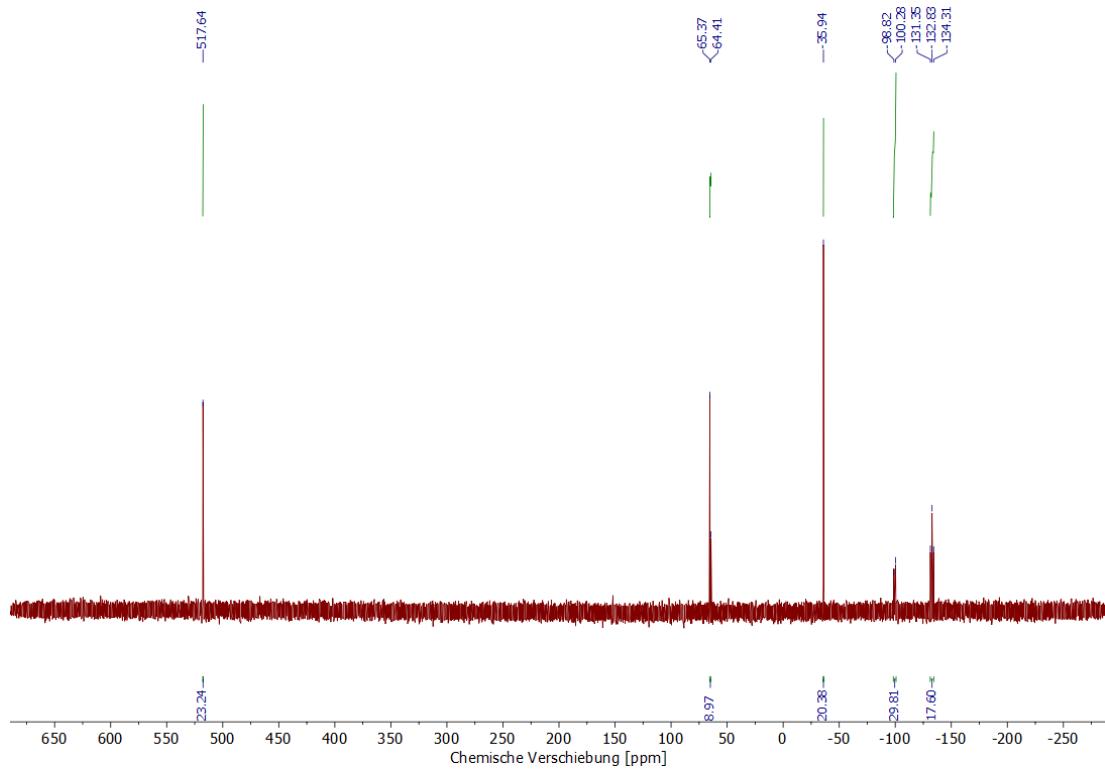


Abbildung A 122:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{P}_2\text{Tipp}_2$  nach einem Tag.

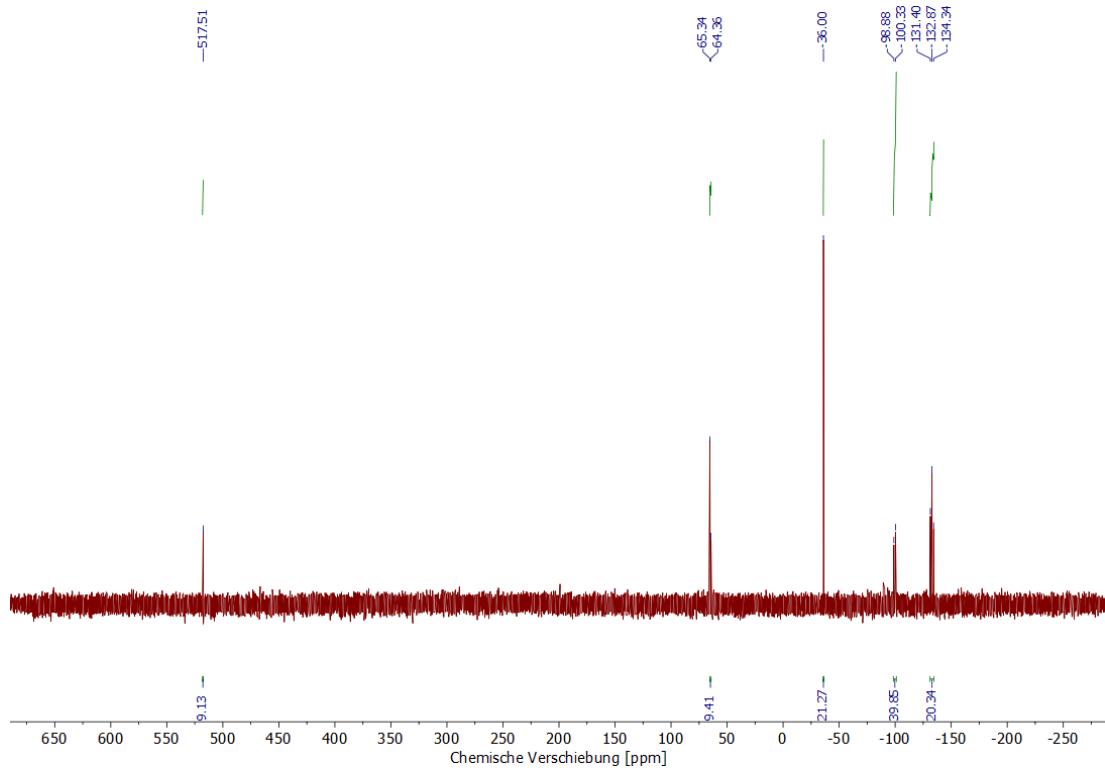


Abbildung A 123:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{P}_2\text{Tipp}_2$  nach zwei Tagen.

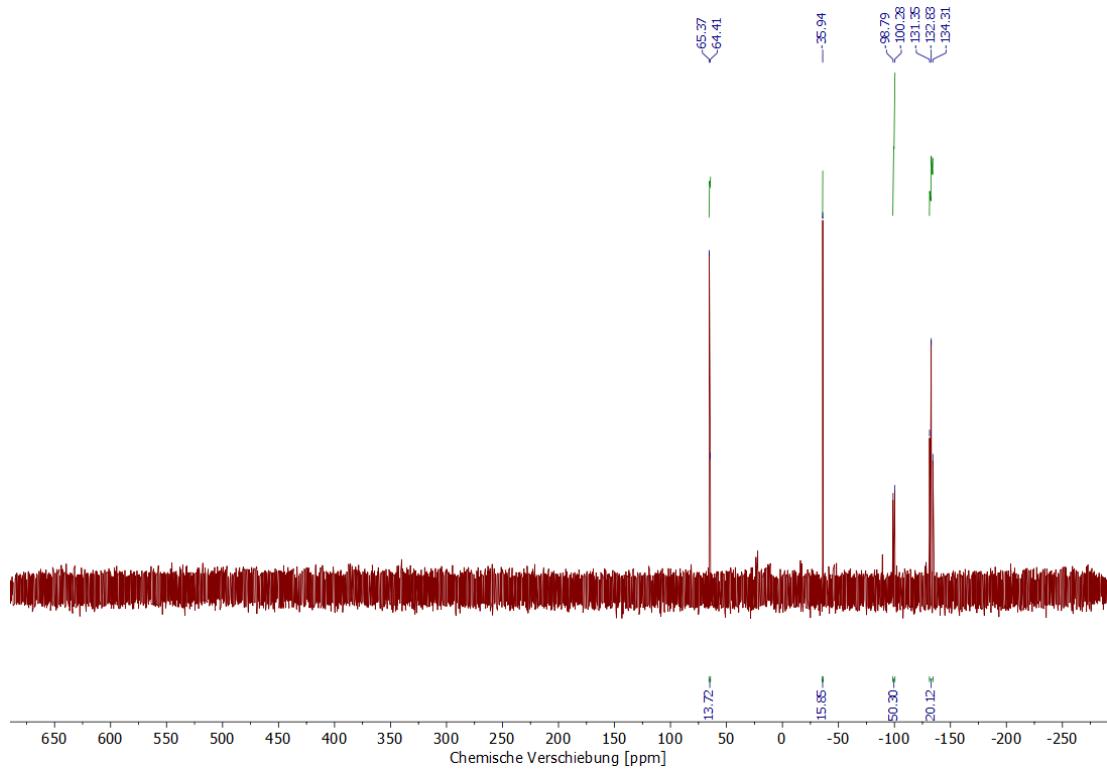


Abbildung A 124:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{P}_2\text{Ti}(\text{p}_{\text{ipp}})_2$  nach sechs Tagen.

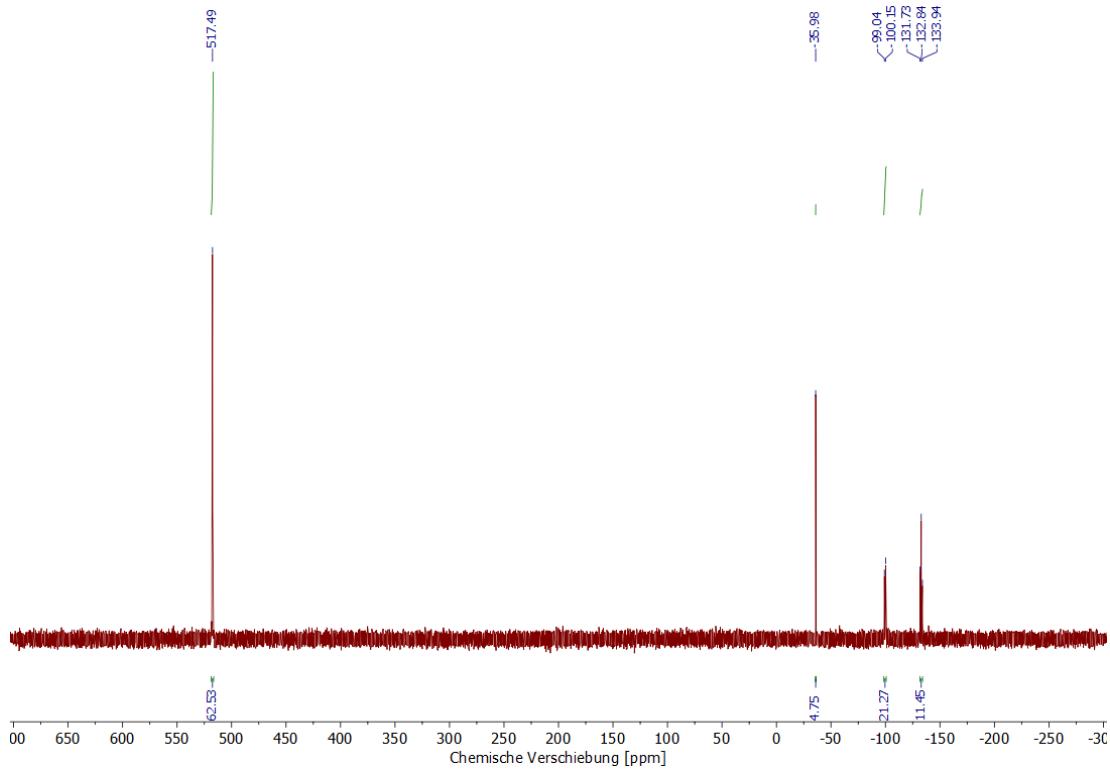
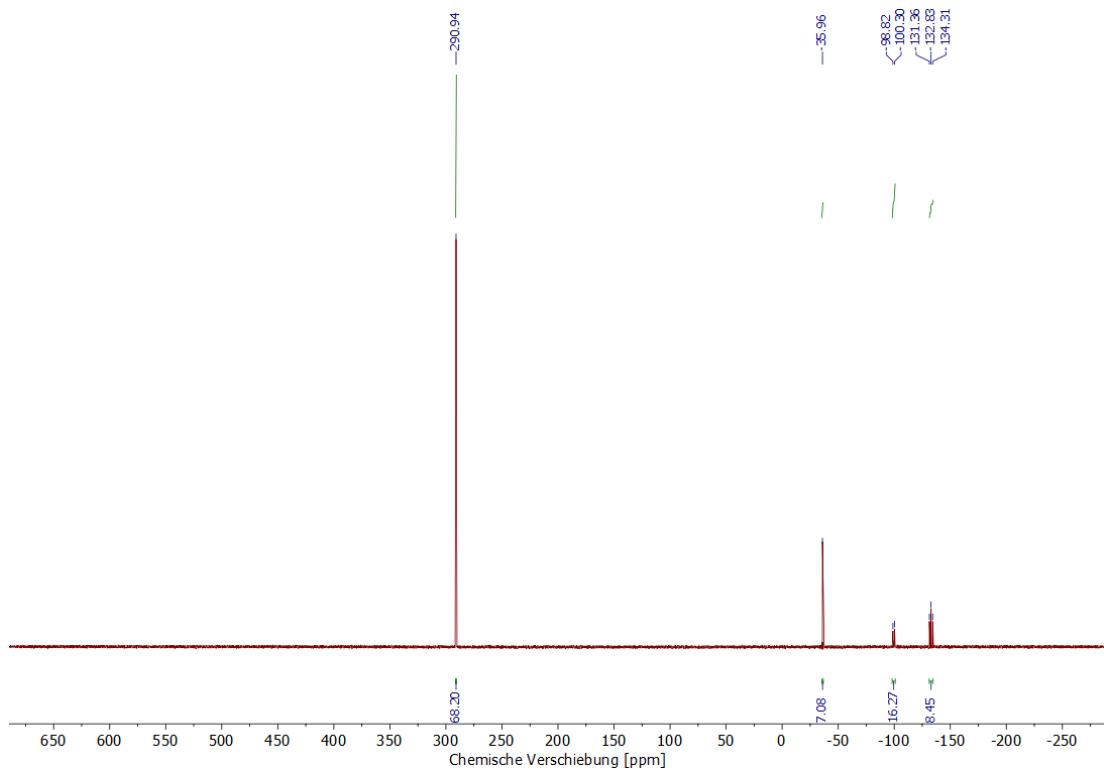
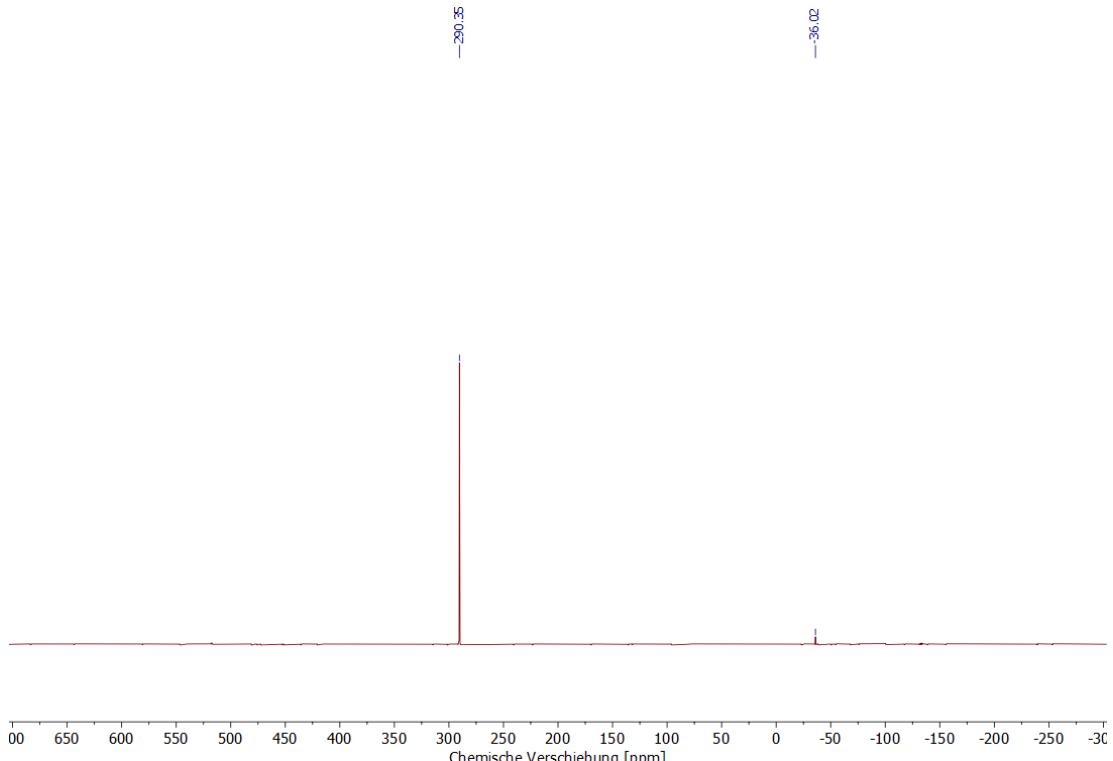


Abbildung A 125:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{P}_2\text{Ti}(\text{p}_{\text{ipp}})_2$  vor der Reaktion mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .



**Abbildung A 126:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{P}_2\text{Tipp}_2$  nach der Reaktion bei Raumtemperatur mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .



**Abbildung A 127:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NM-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 8a mit Benzophenon.

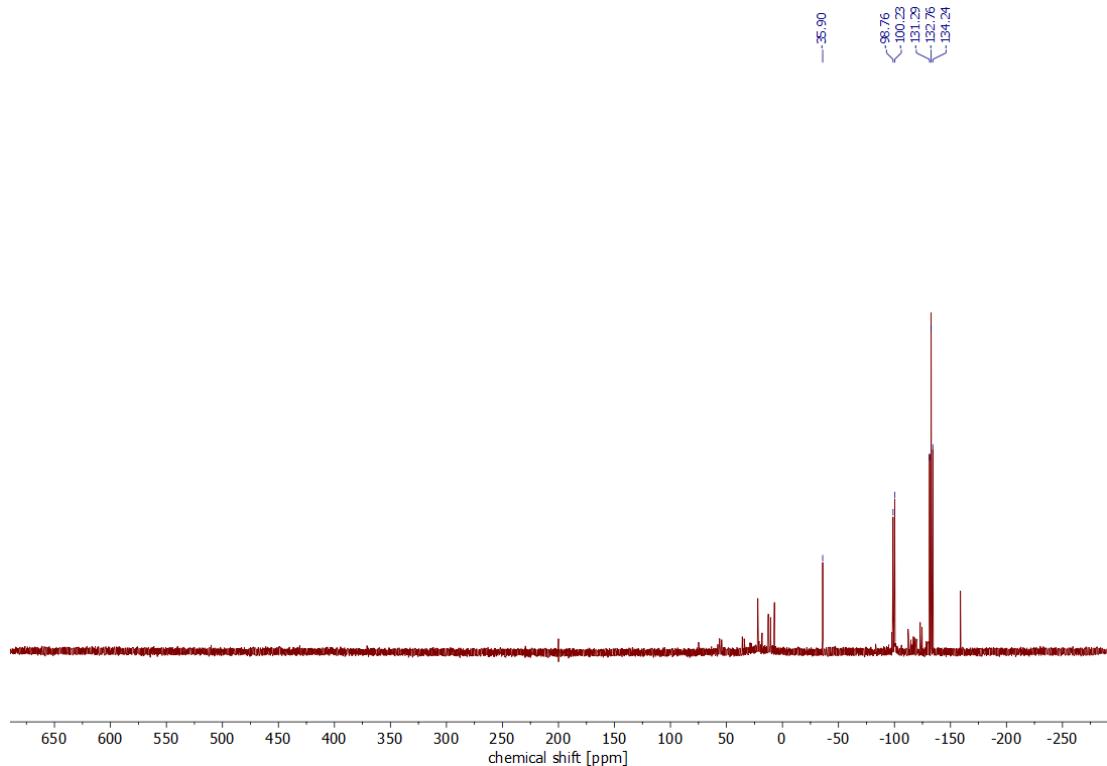


Abbildung A 128:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  mit Tipp $\text{PCl}_2$ .

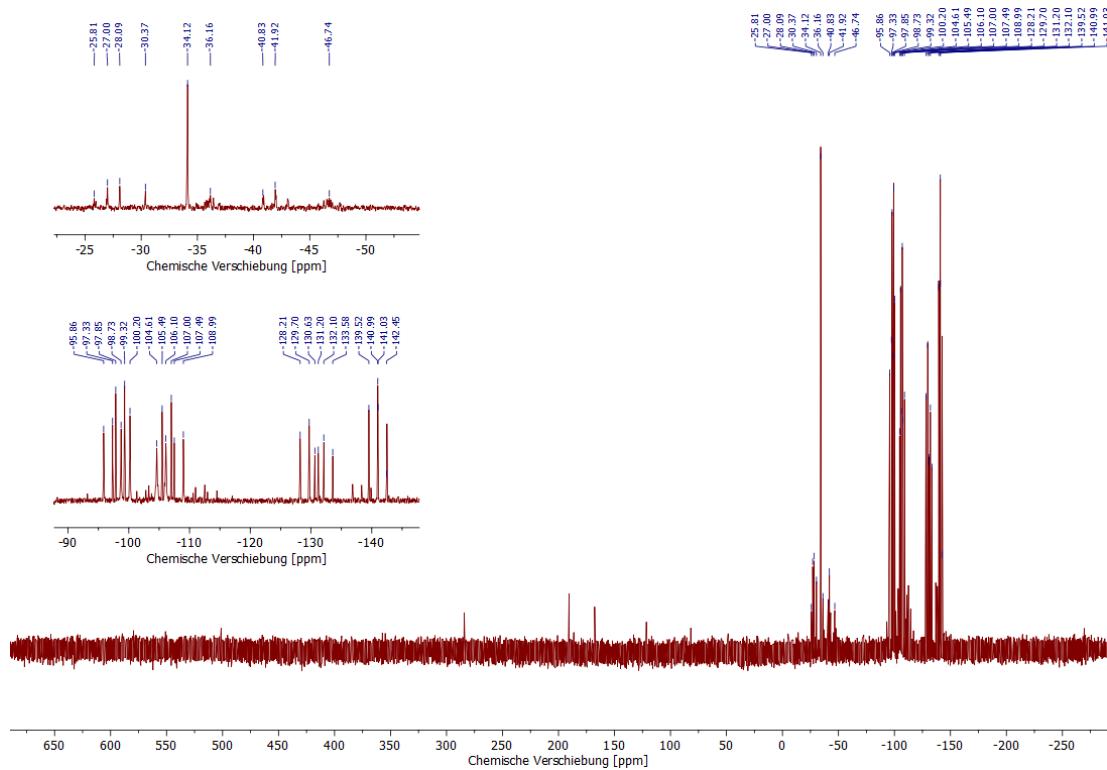


Abbildung A 129:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Ti}^{\text{pp}}_2)]$  mit  $\text{MesPCl}_2$ .

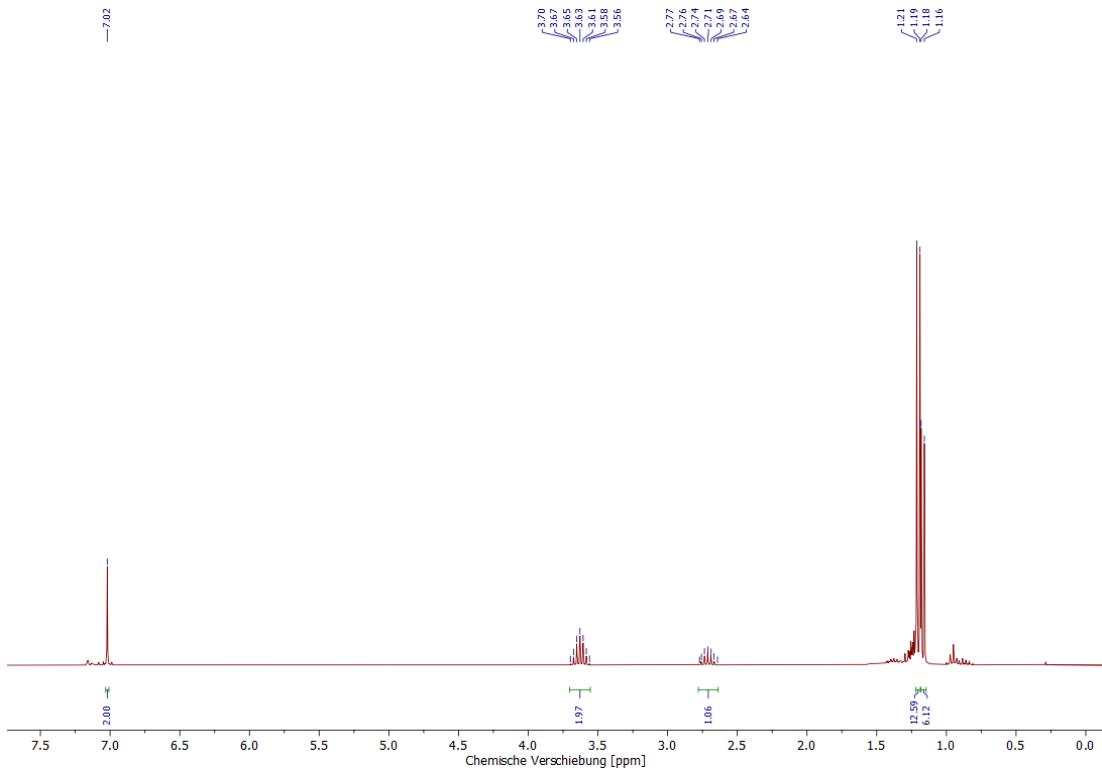


Abbildung A 130:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von Tipp $\text{BCl}_2$ .

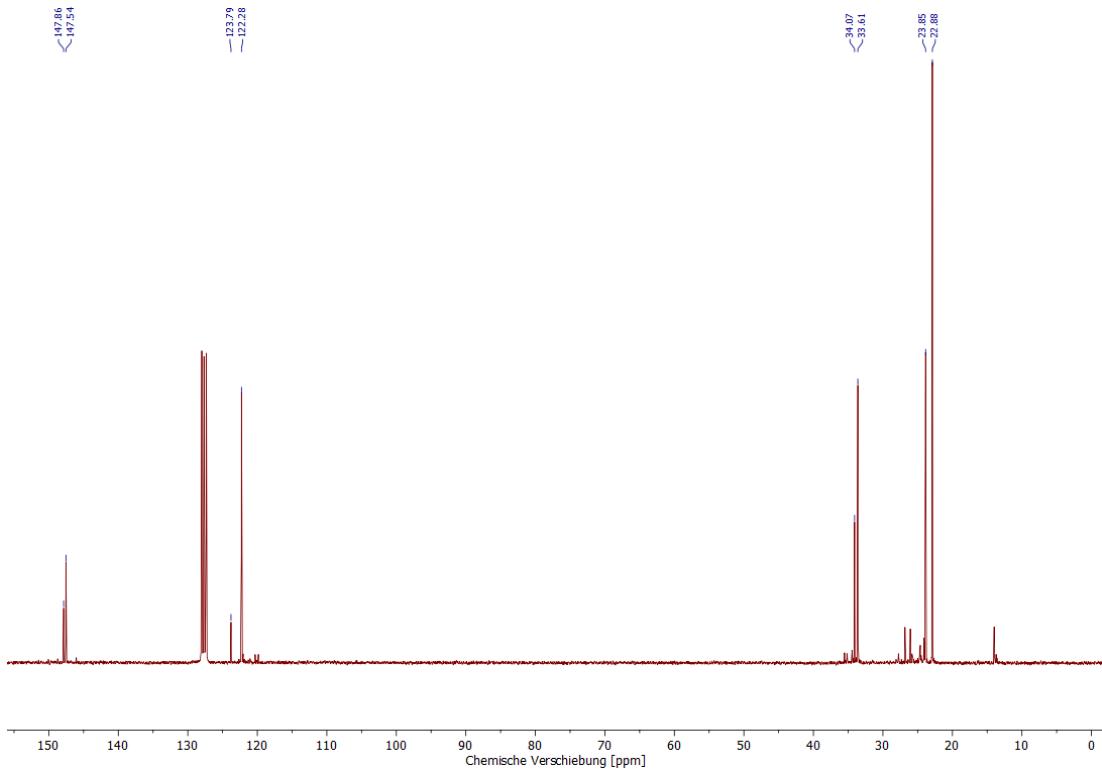


Abbildung A 131:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von Tipp $\text{BCl}_2$ .

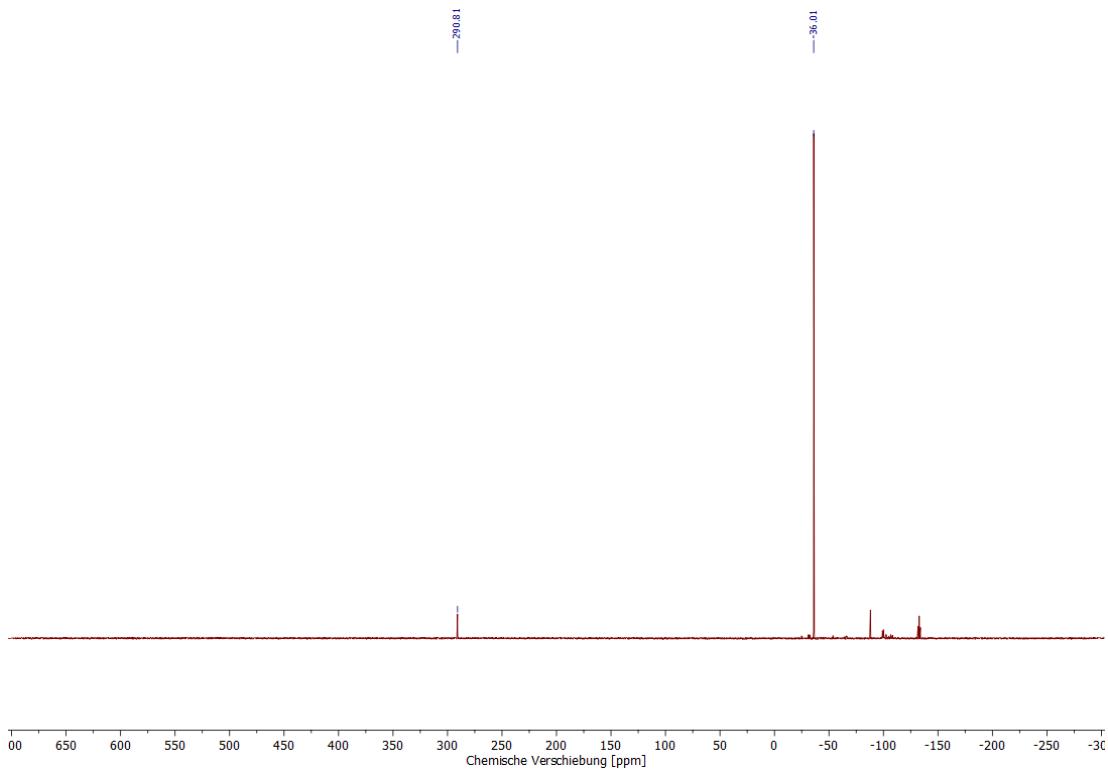


Abbildung A 132:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  mit  $\text{TippBCl}_2$ .

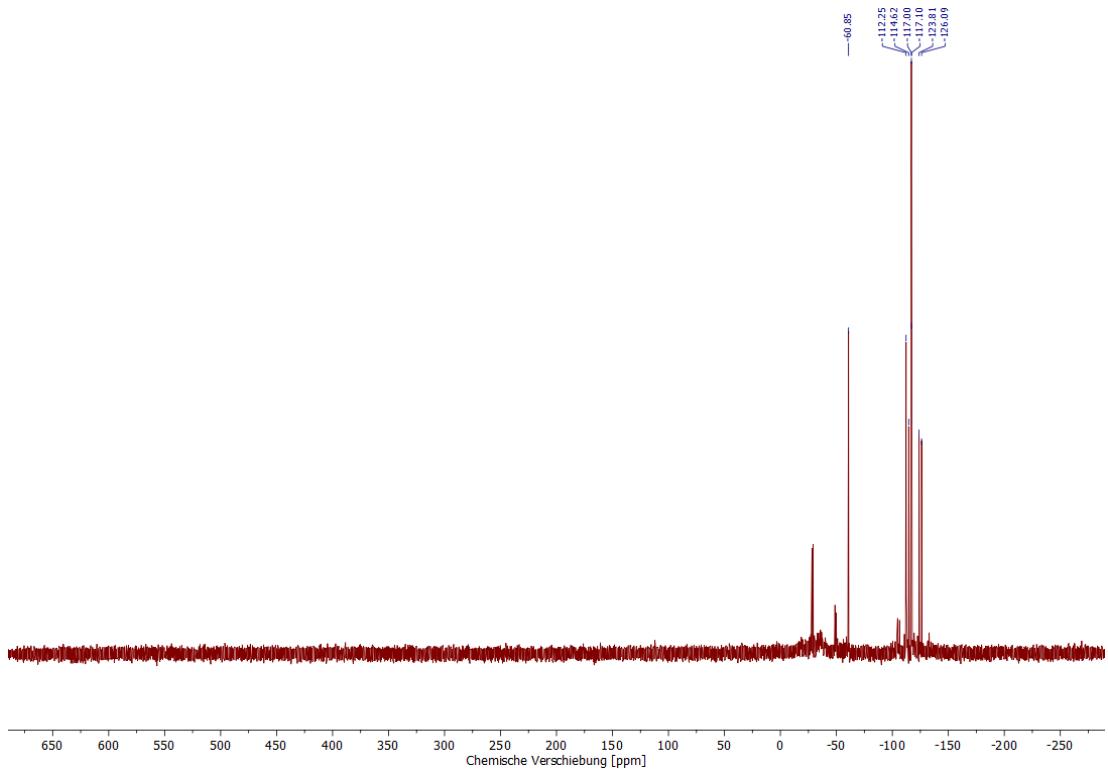


Abbildung A 133:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Tipp}_2)]$  mit  $\text{BCl}_3$ .

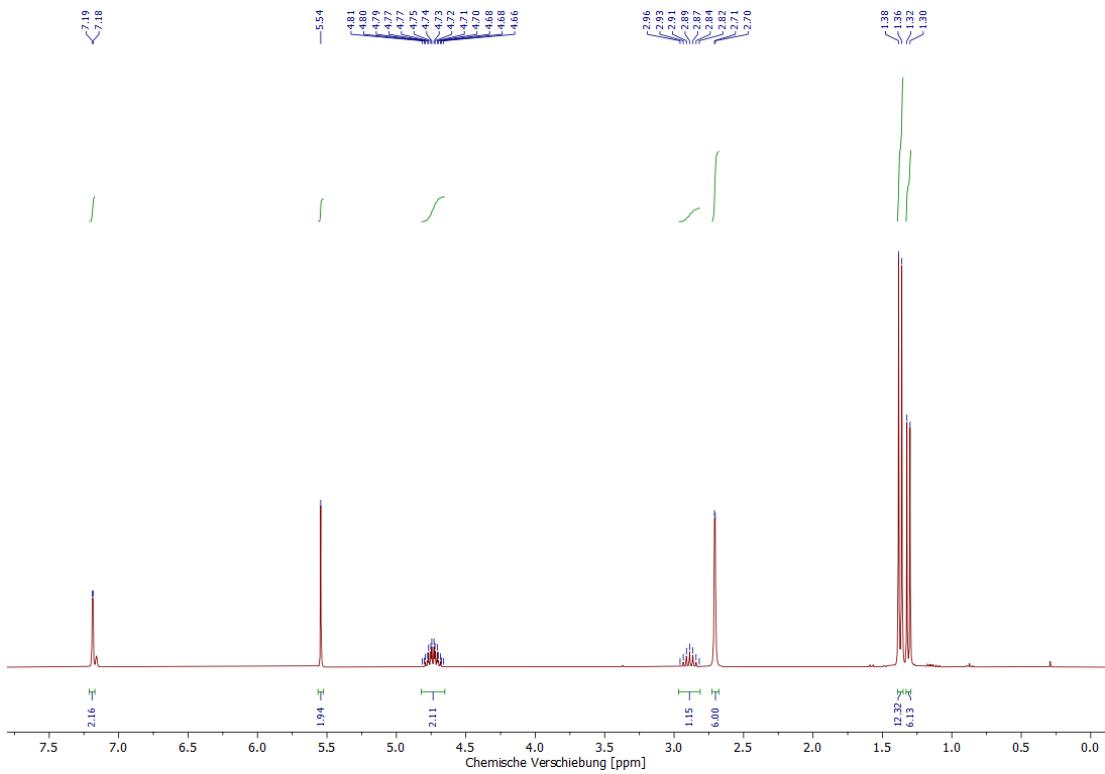


Abbildung A 134:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10a.

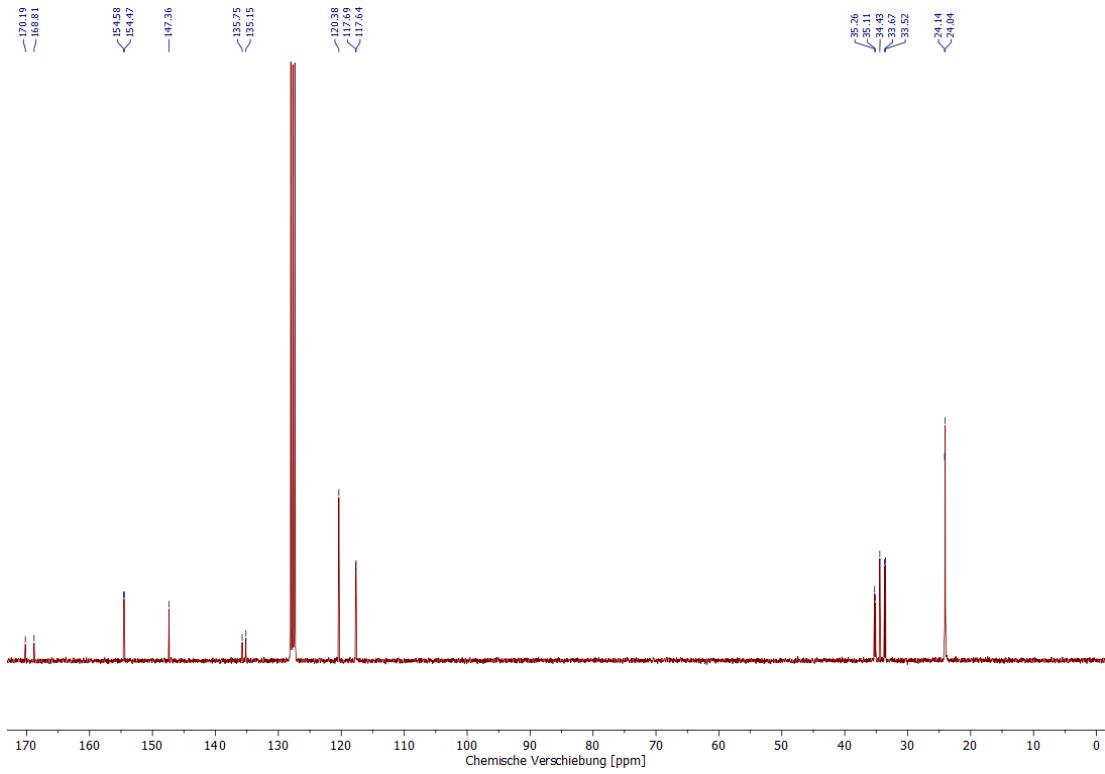


Abbildung A 135:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10a.

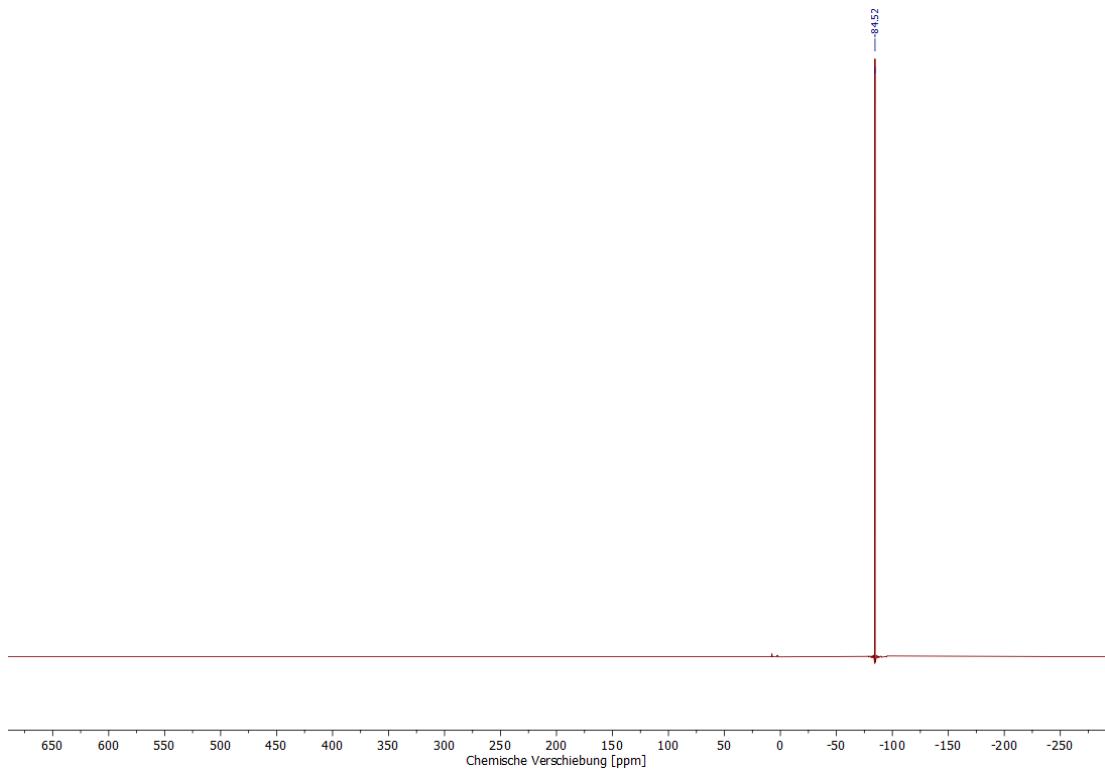


Abbildung A 136:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10a.

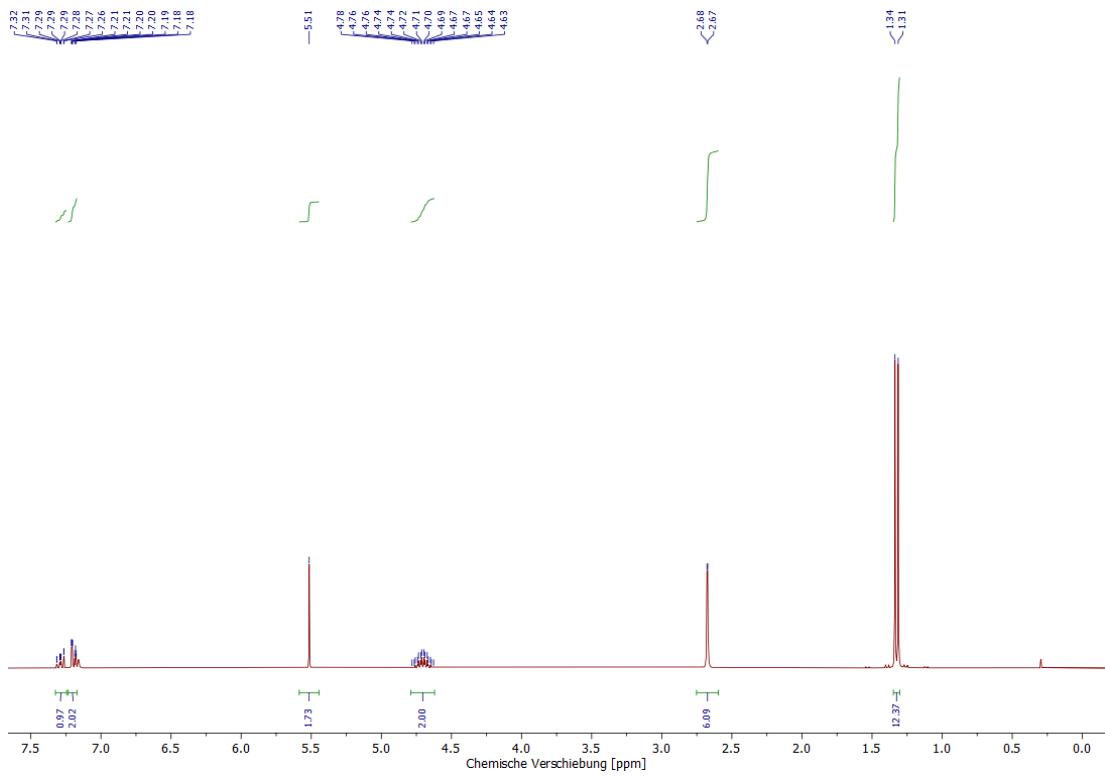


Abbildung A 137:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10b.

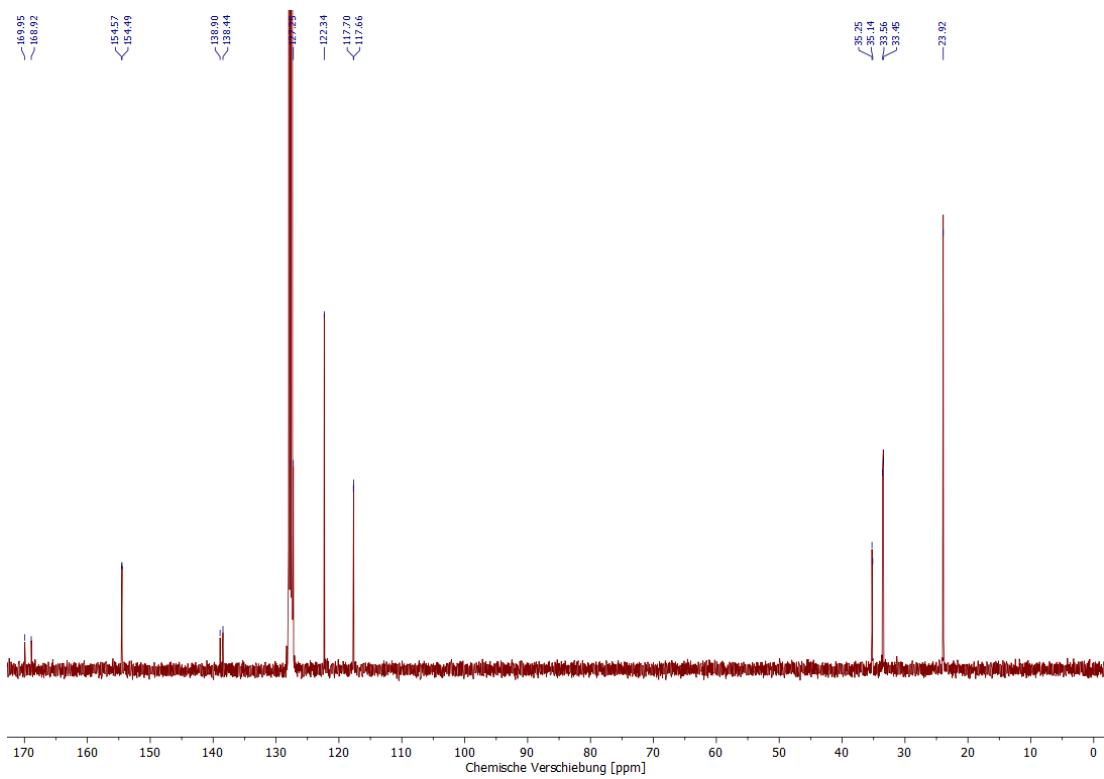


Abbildung A 138:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10b.

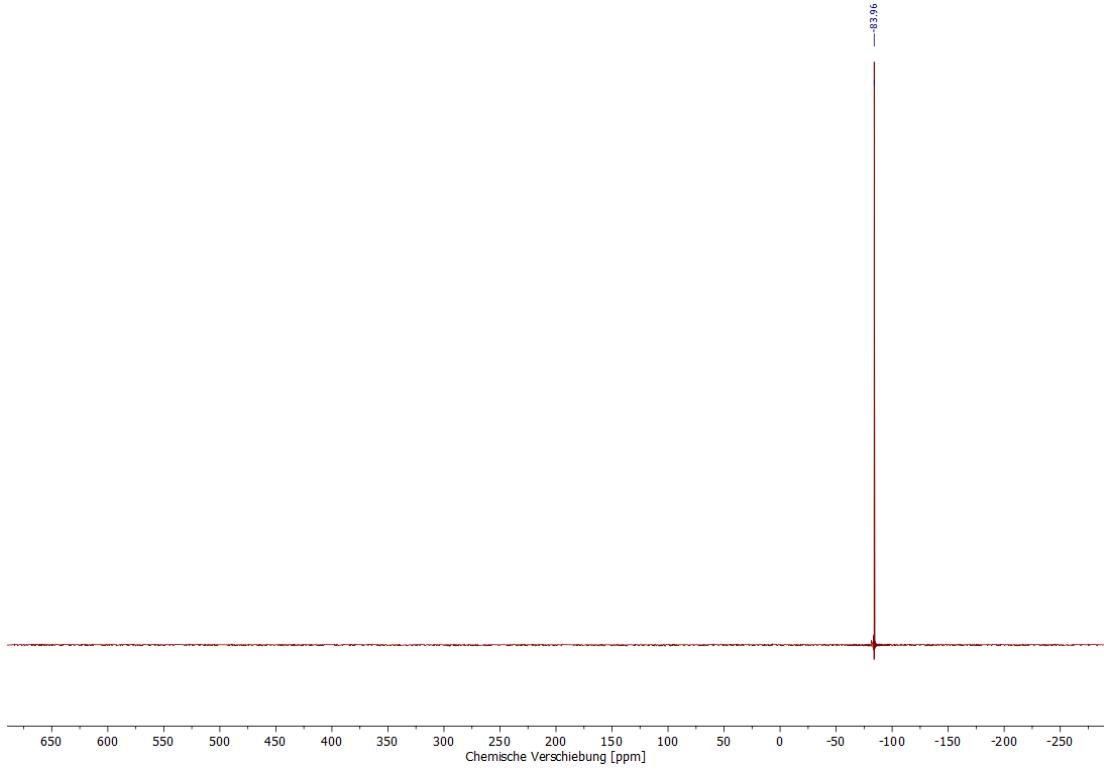


Abbildung A 139:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 10b.

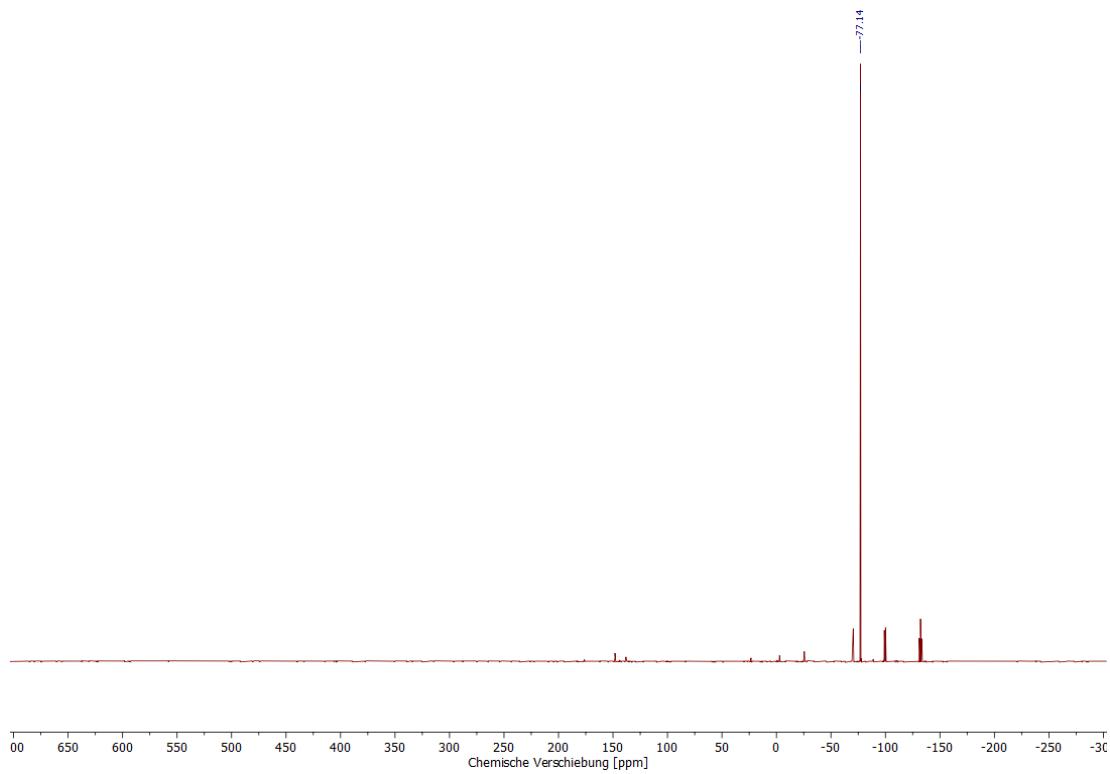


Abbildung A 140:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von IMes mit 7a.

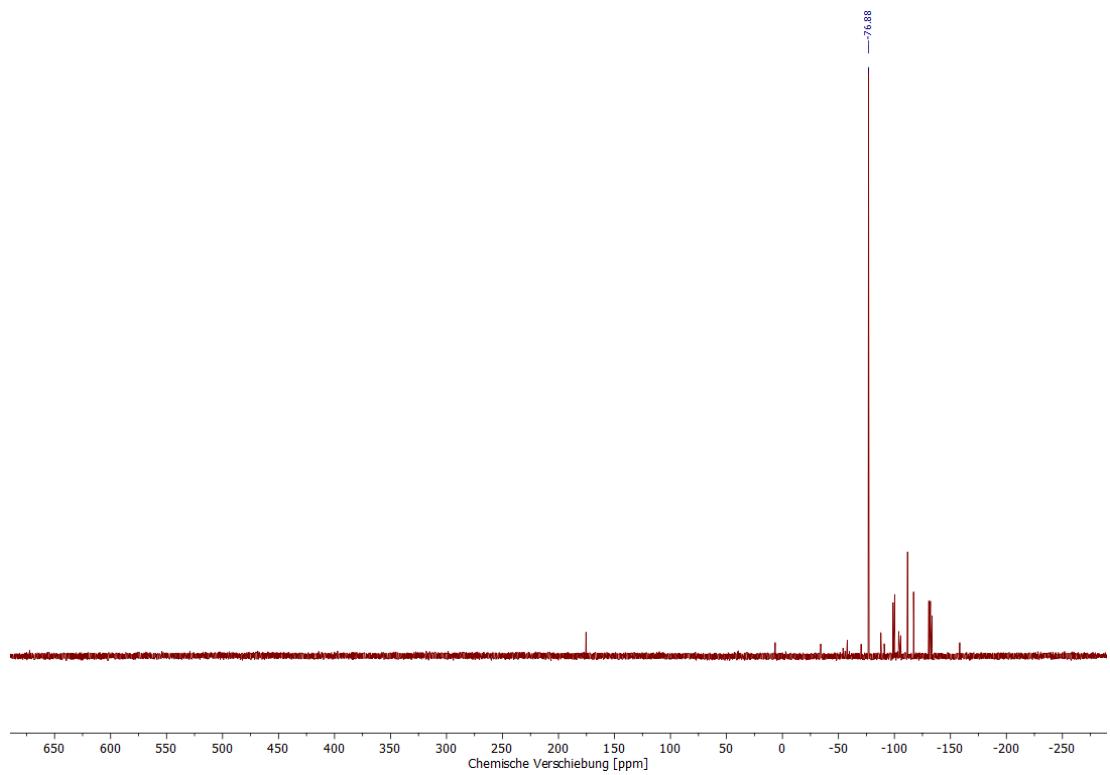


Abbildung A 141:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von IMes mit 7b.

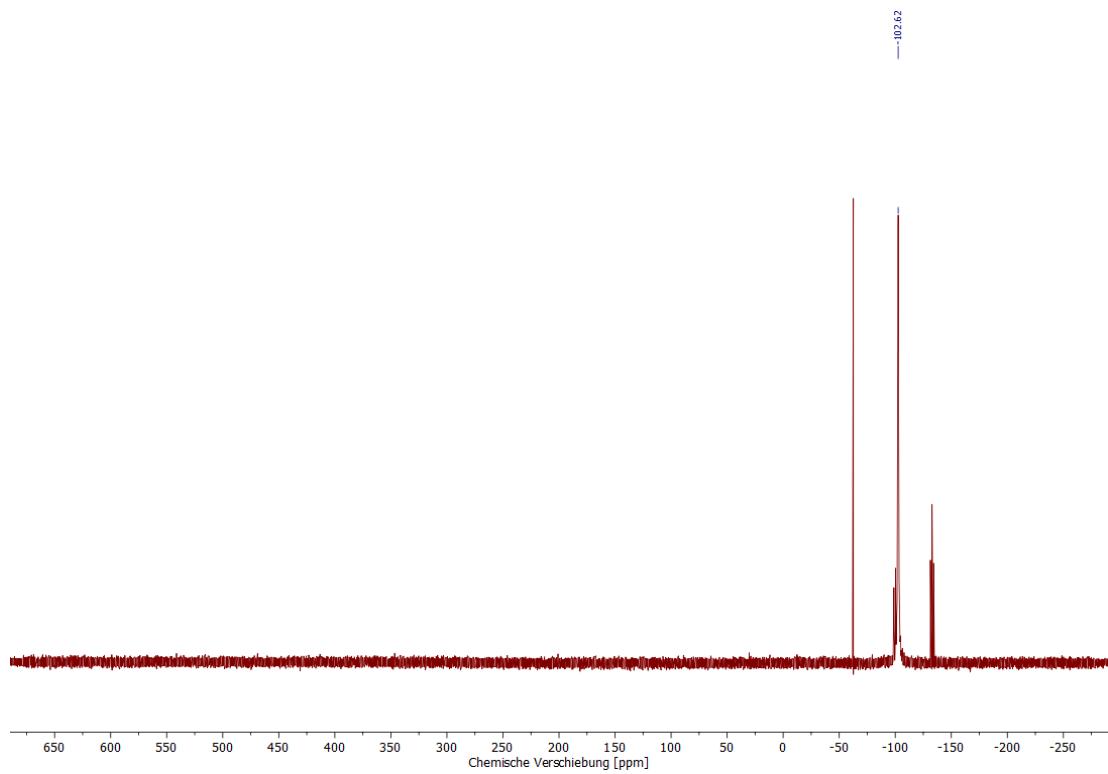


Abbildung A 142:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{MeLiPr}$  mit 7a.

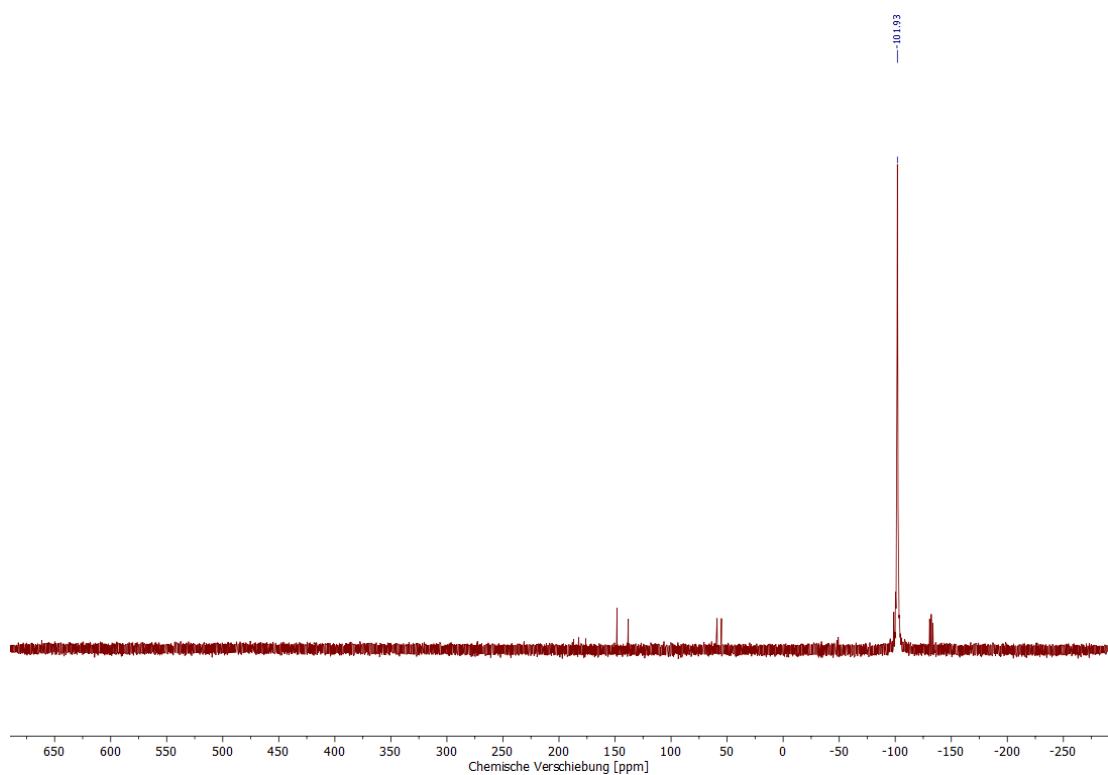


Abbildung A 143:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{MeLiPr}$  mit 7b.

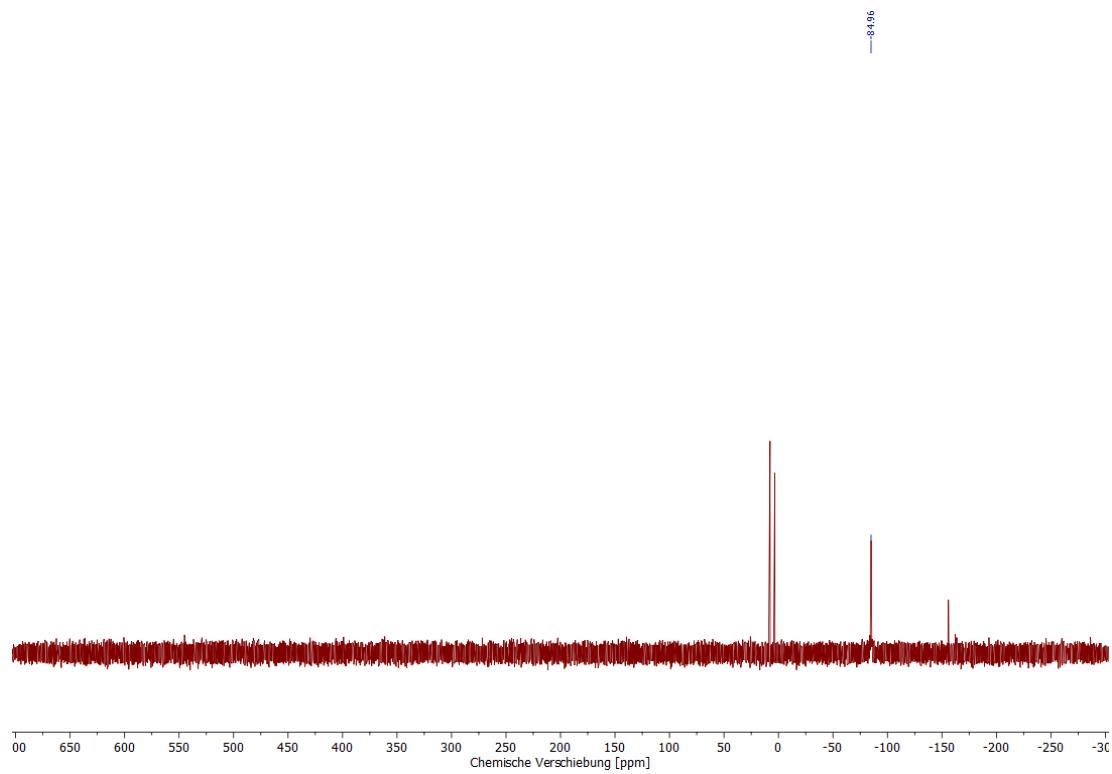


Abbildung A 144:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{MeLiPr}$  mit 7c.

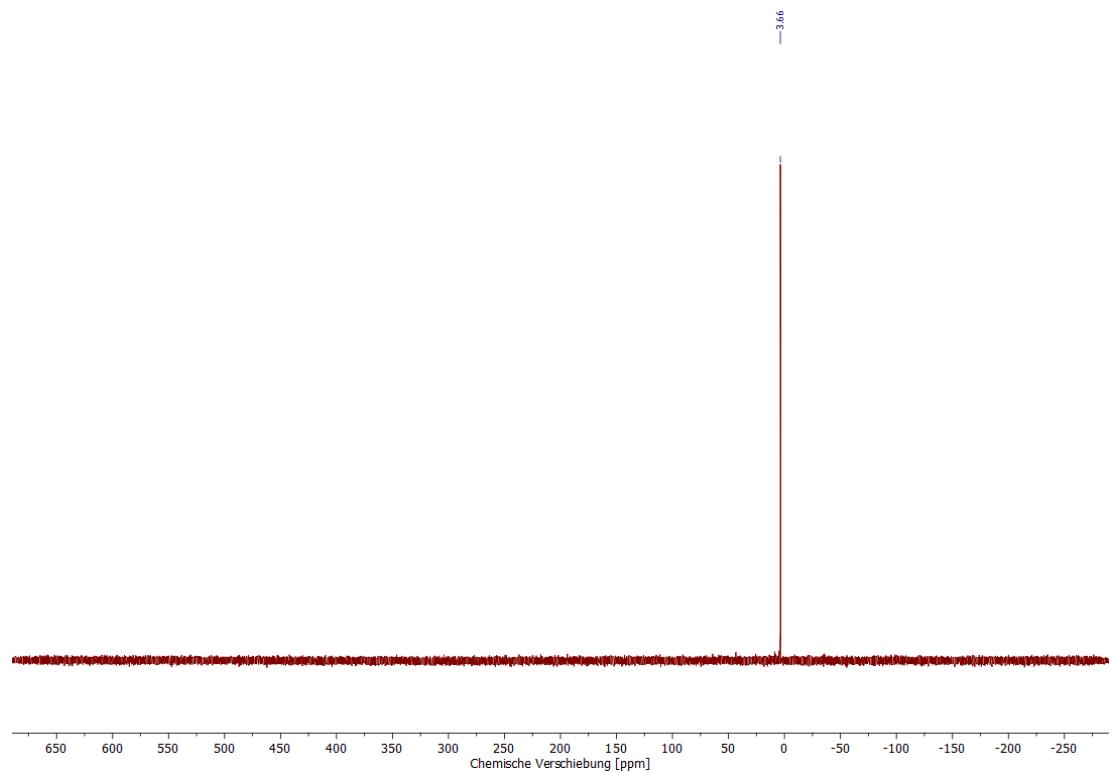


Abbildung A 145:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{MeLiPrPO}_2\text{Tipp}$ .

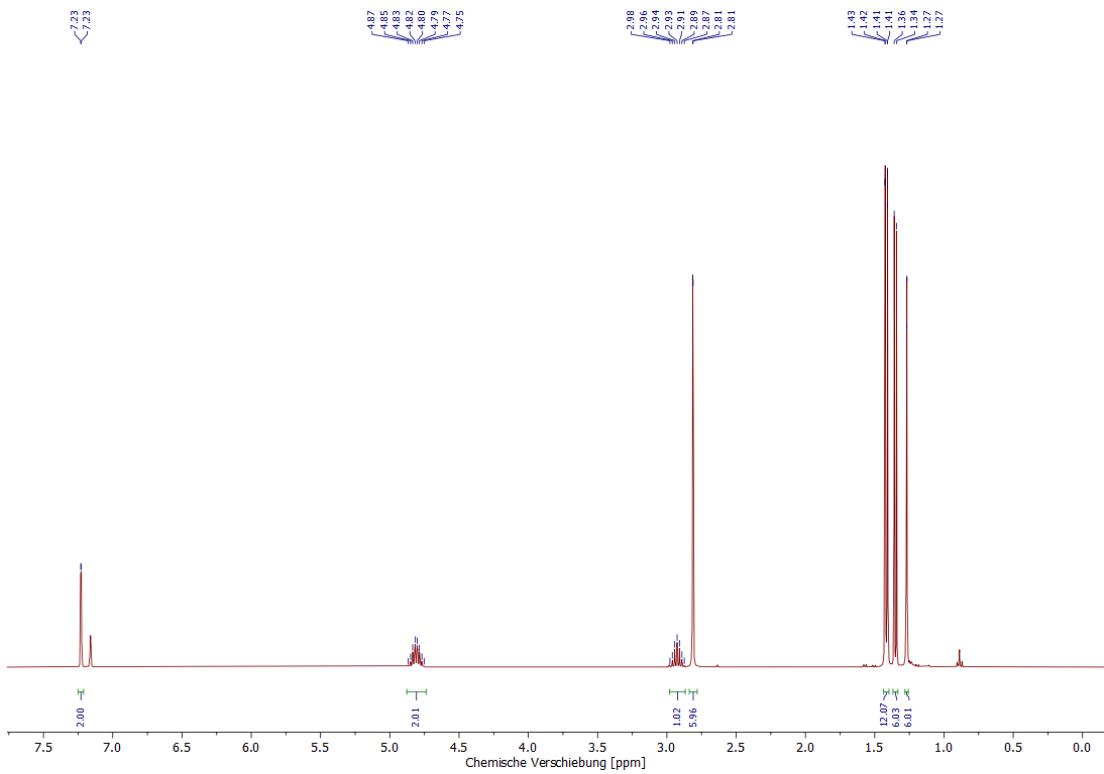


Abbildung A 146:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11a.

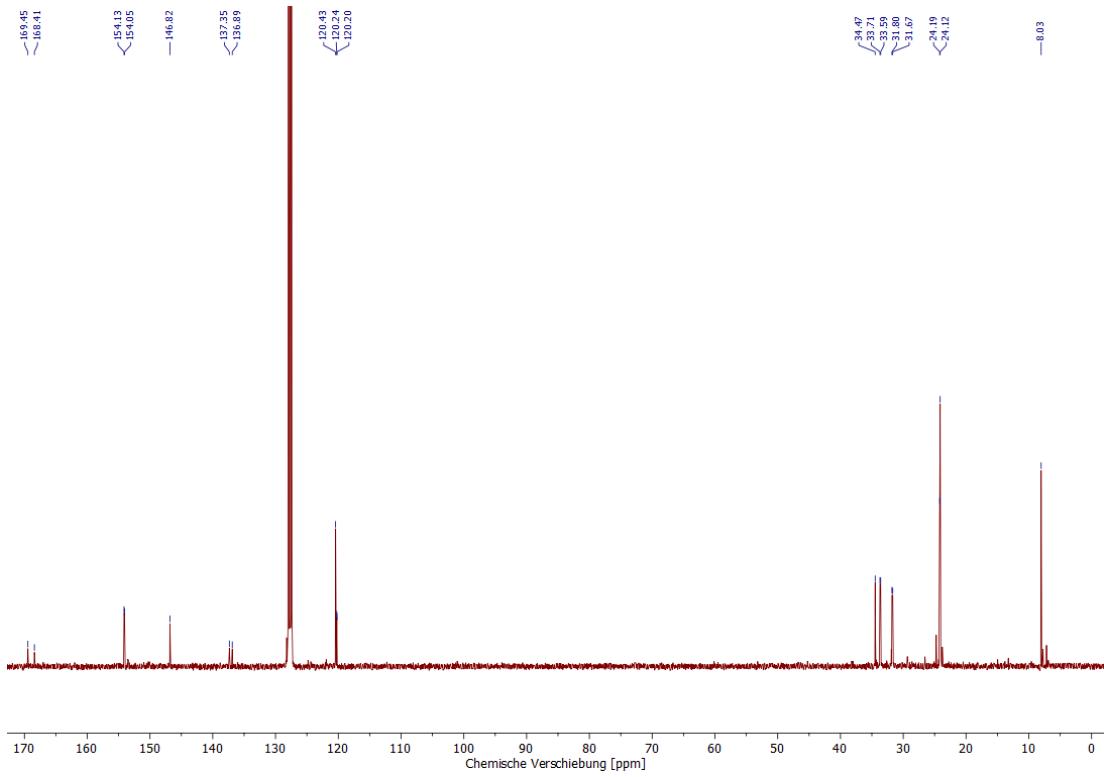


Abbildung A 147:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11a.

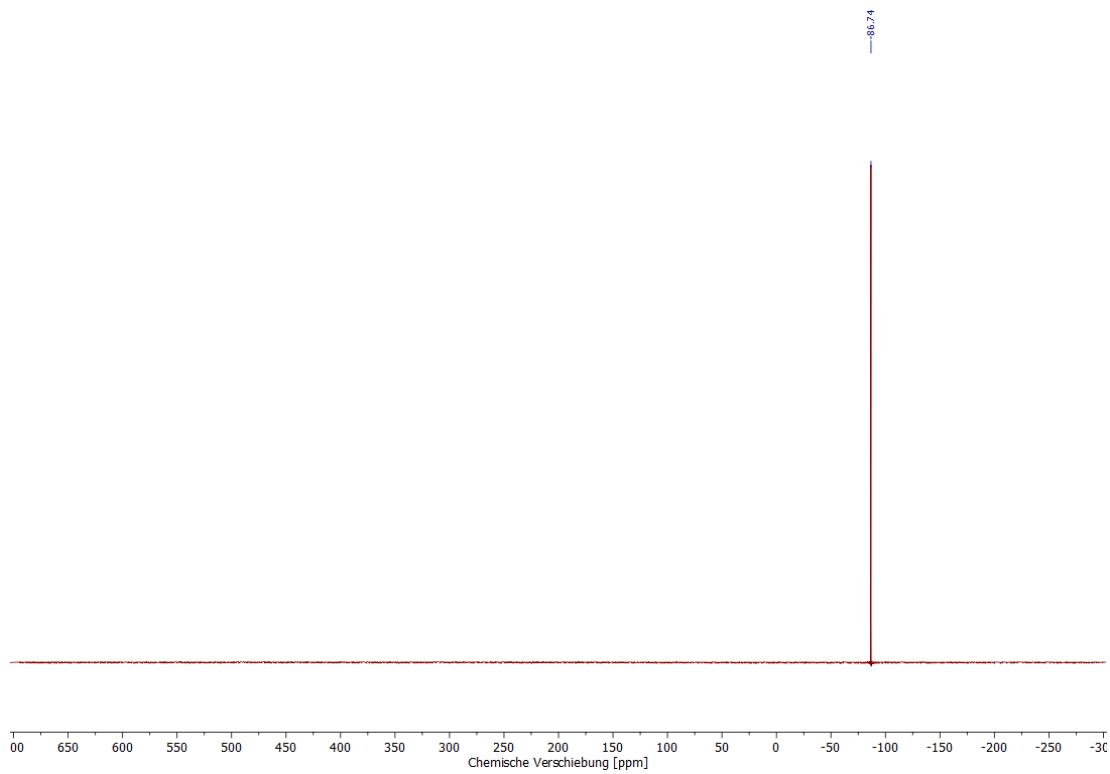


Abbildung A 148:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11a.

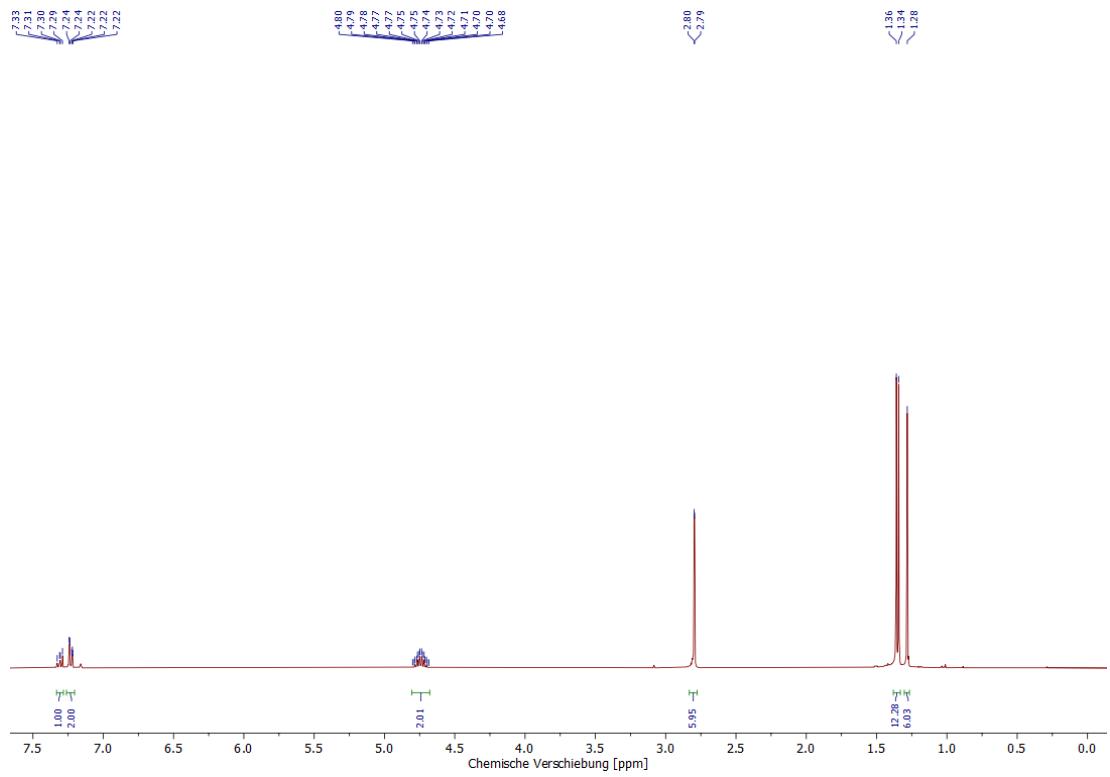


Abbildung A 149:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11b.

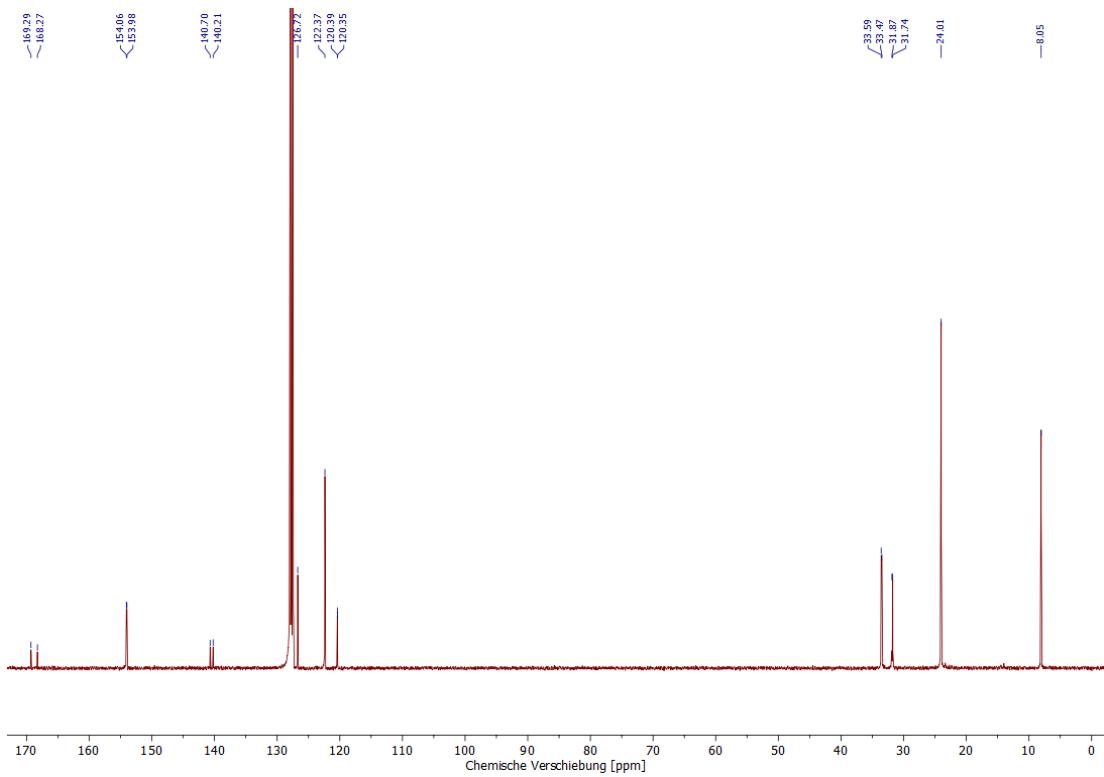


Abbildung A 150:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11b.

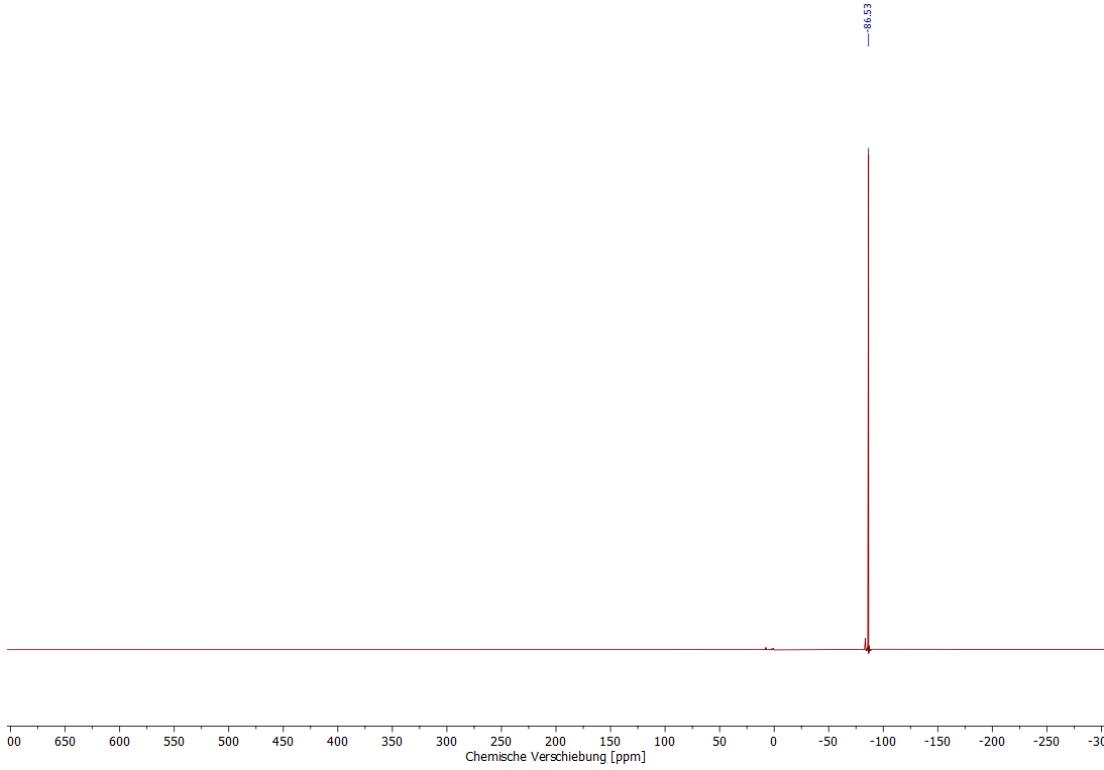


Abbildung A 151:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11b.

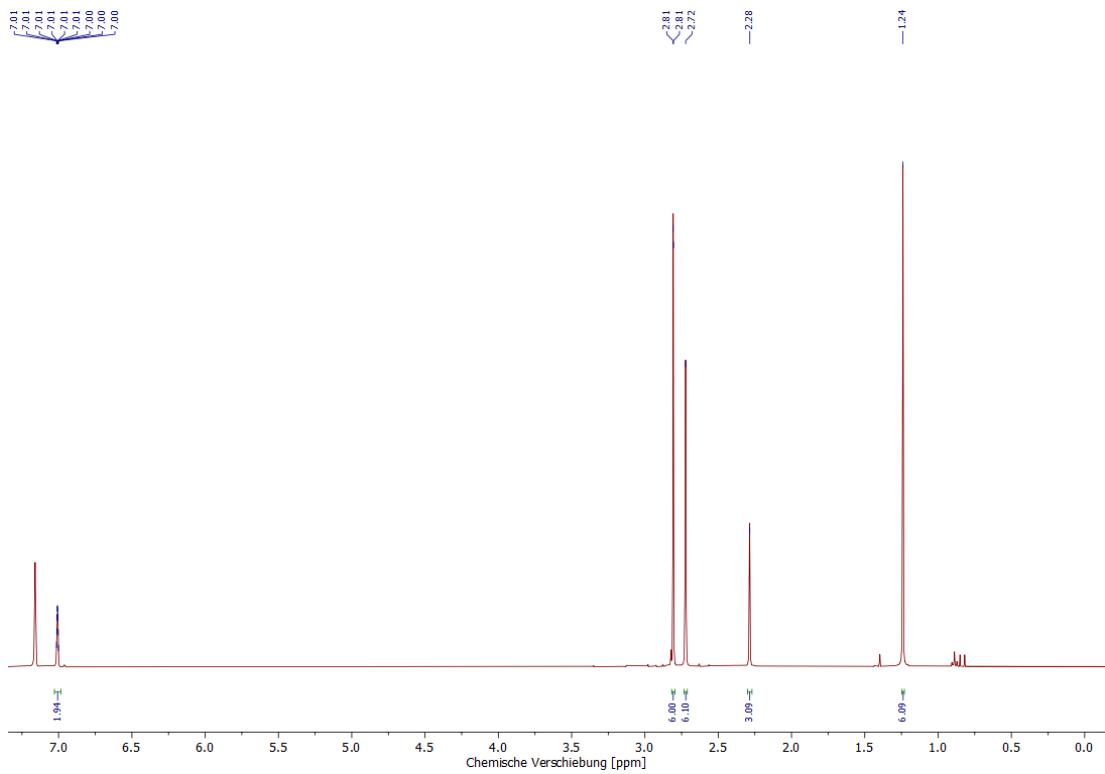


Abbildung A 152:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11c.

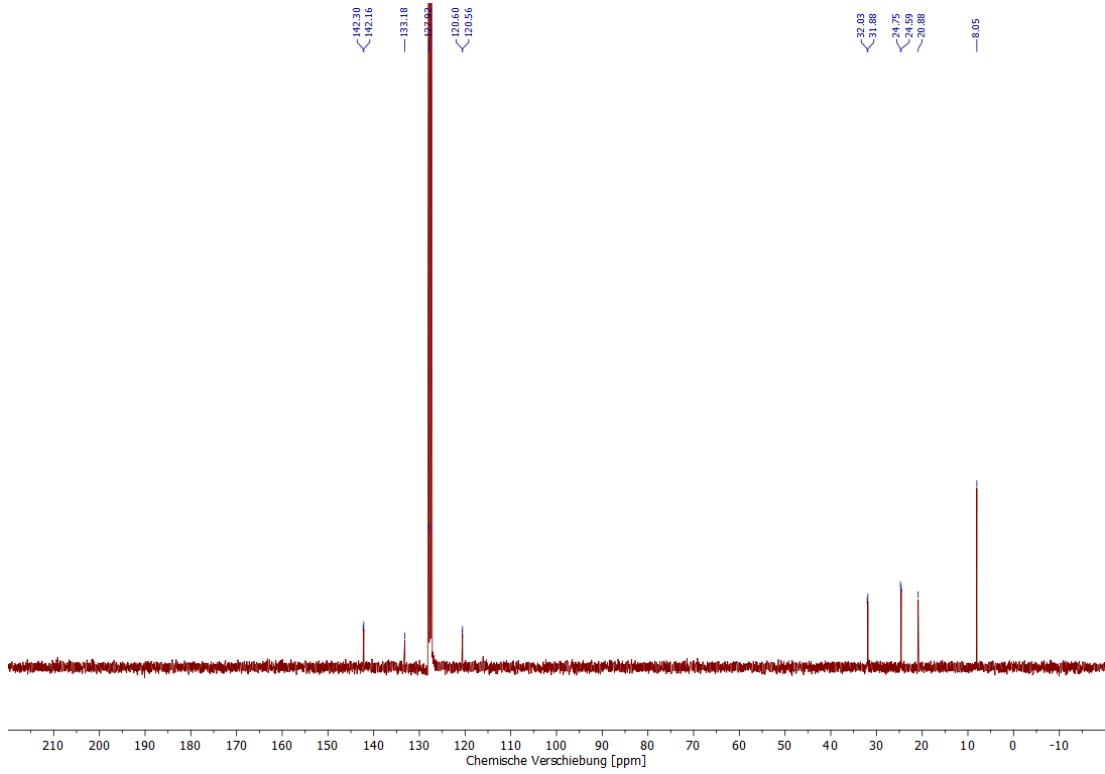


Abbildung A 153:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11c.

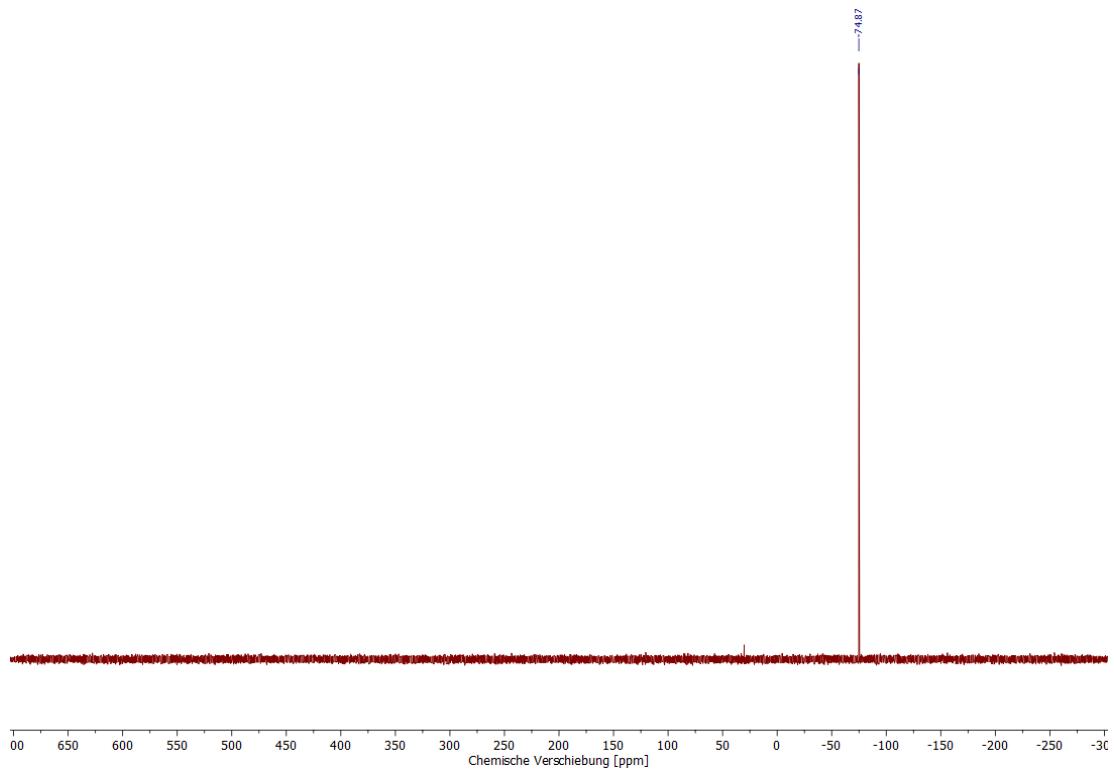


Abbildung A 154:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 11c.

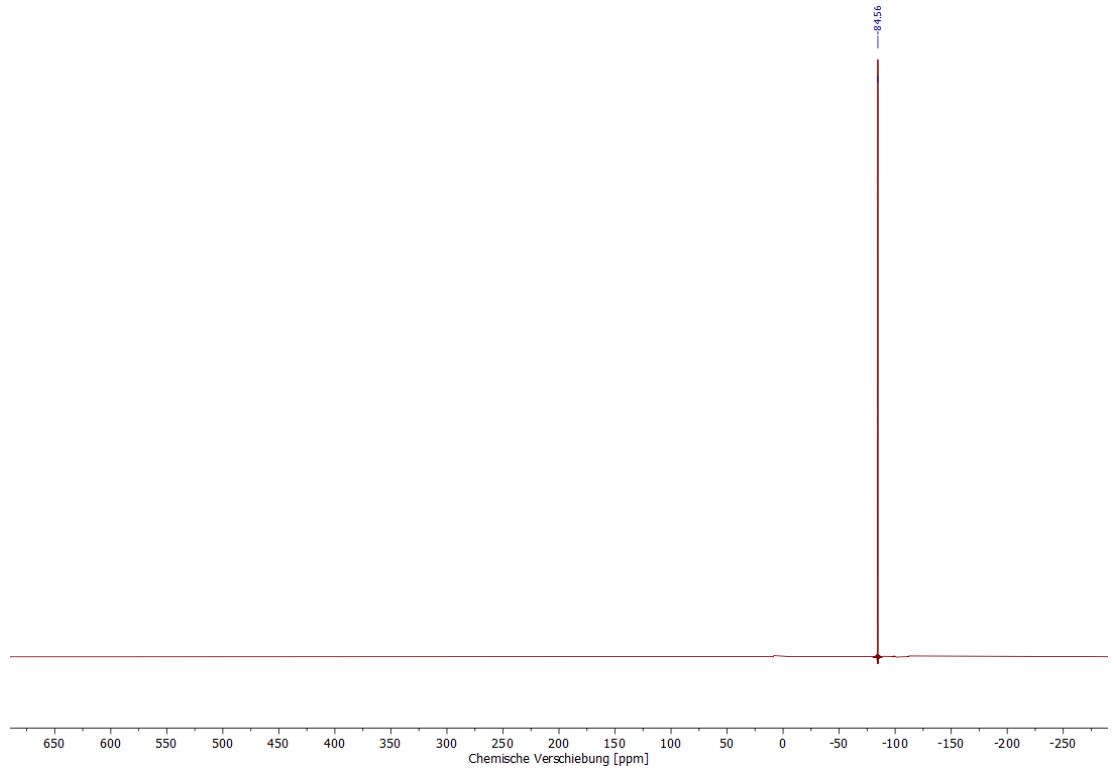
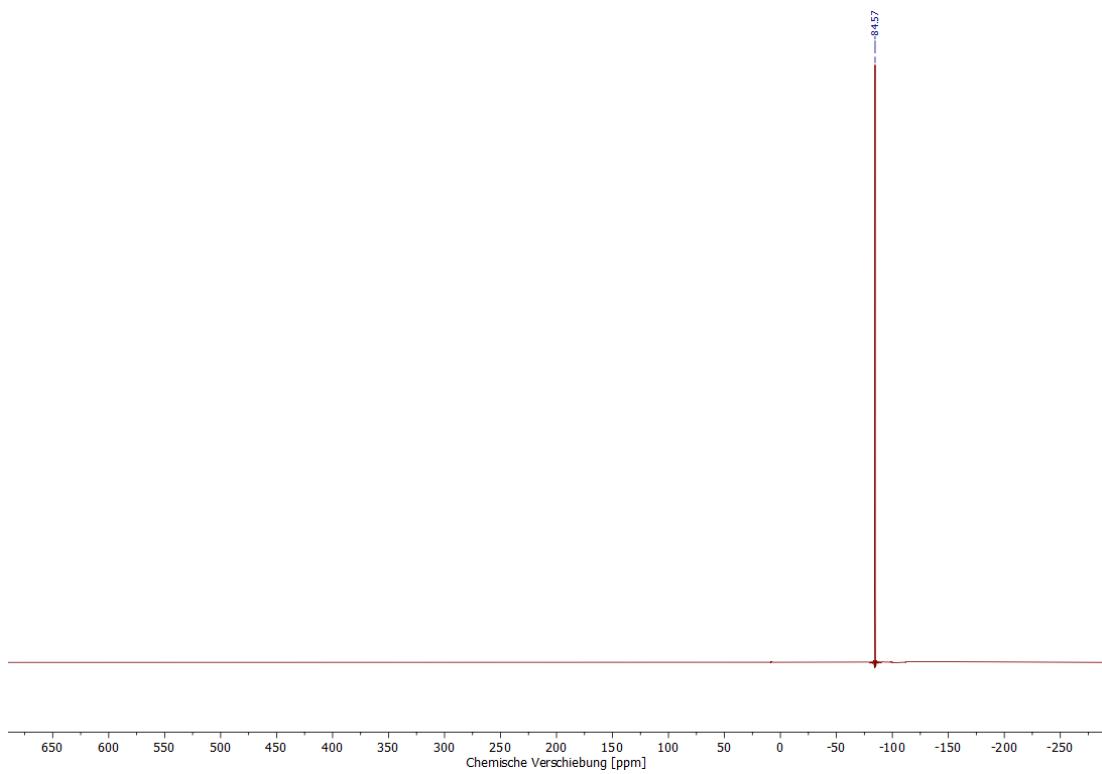
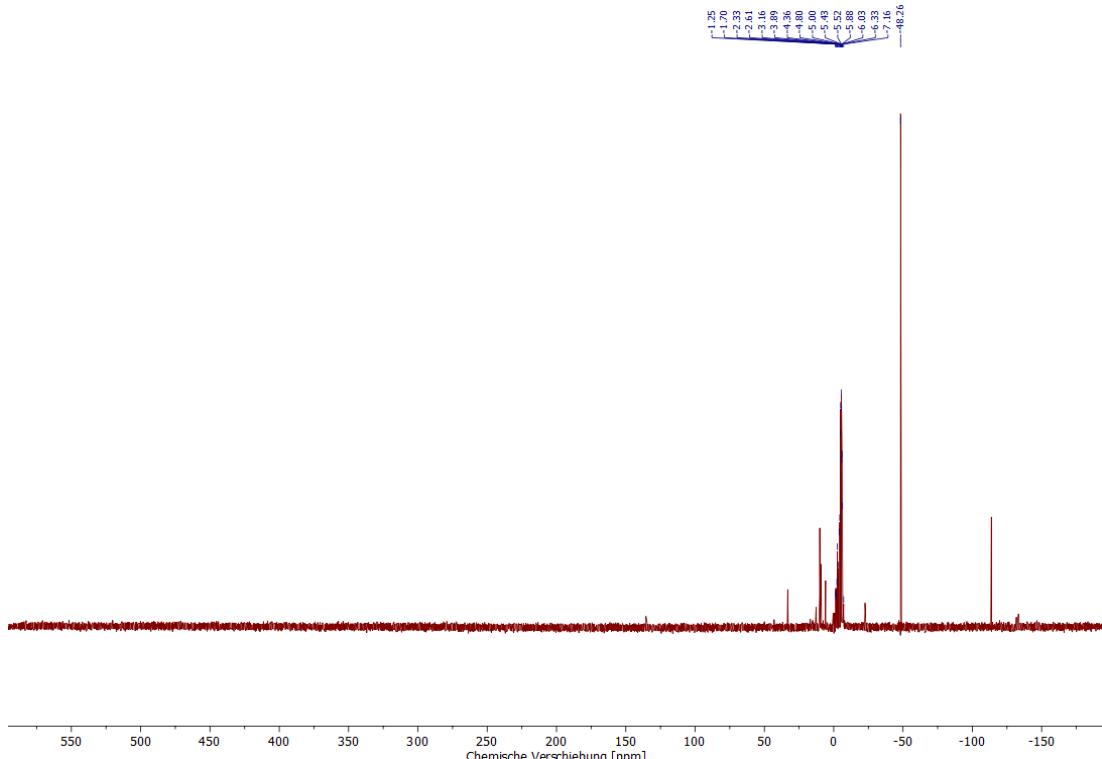


Abbildung A 155:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 10a mit Benzophenon nach 16 h.



**Abbildung A 156:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 10a mit Benzophenon nach weiteren 16 h bei 80 °C.



**Abbildung A 157:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von LiPrPPh mit Pyridin-2-carbaldehyd.

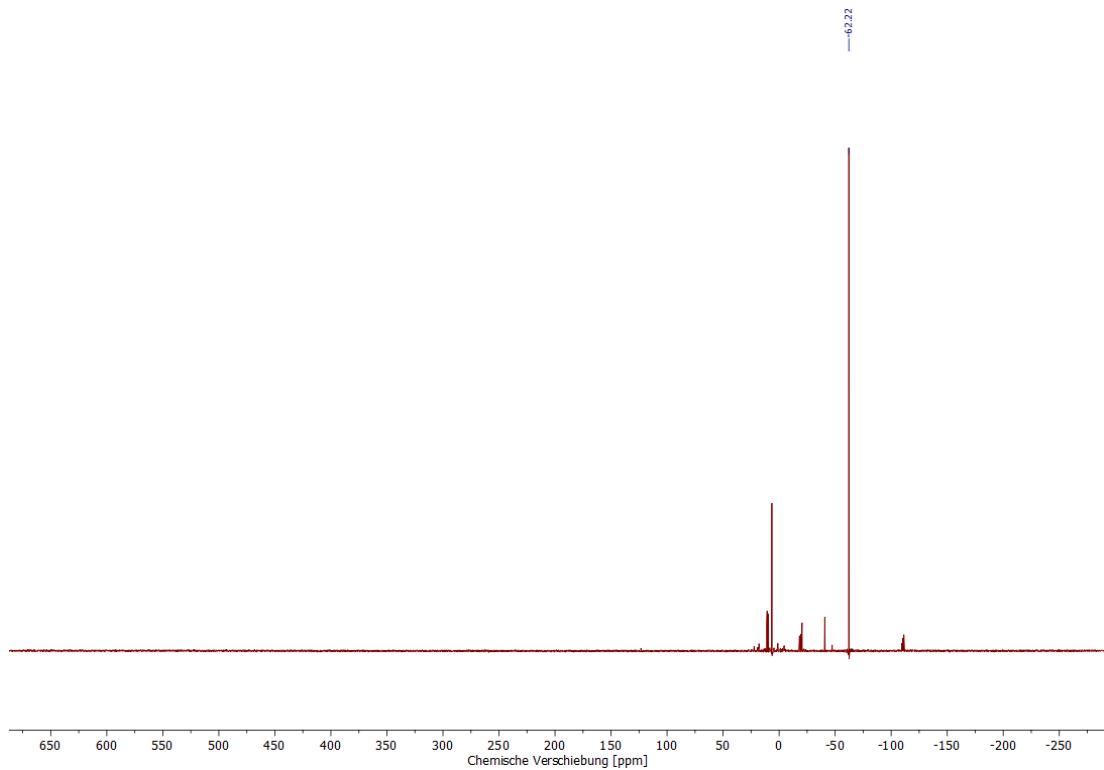


Abbildung A 158:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{LiPrPPh}$  mit Benzaldehyd.

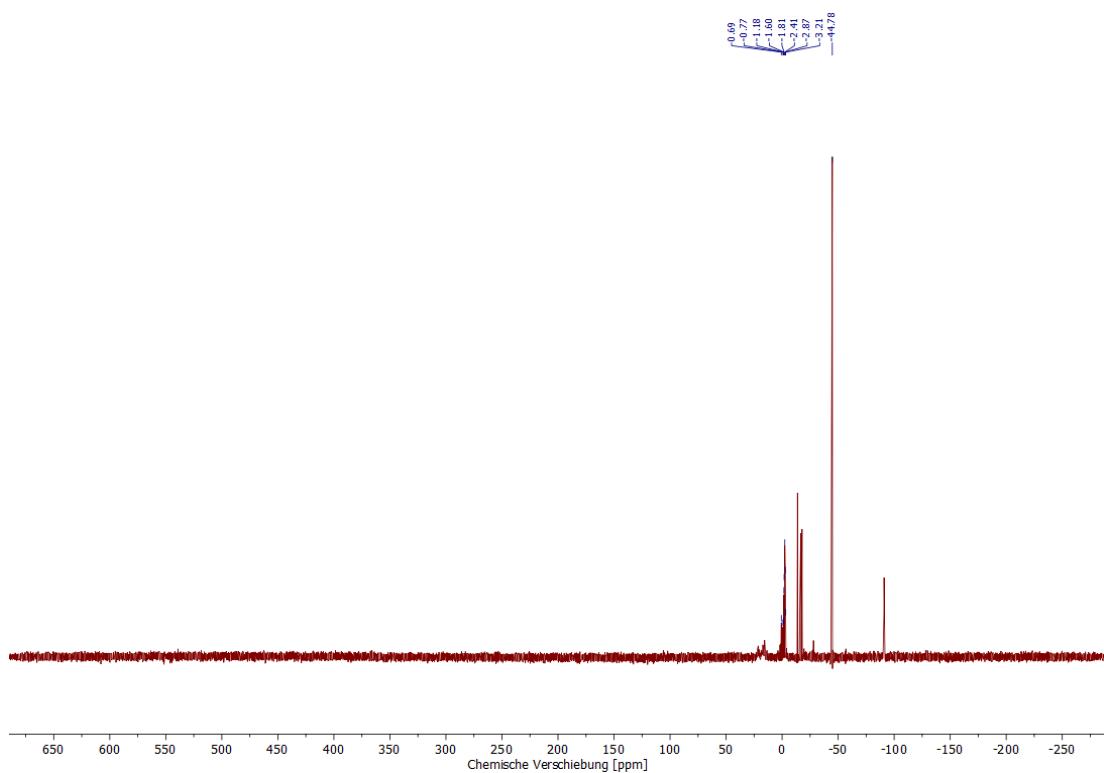


Abbildung A 159:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{LiPrPPh}$  mit Benzaldehyd in der Gegenwart von Zink(II)chlorid.

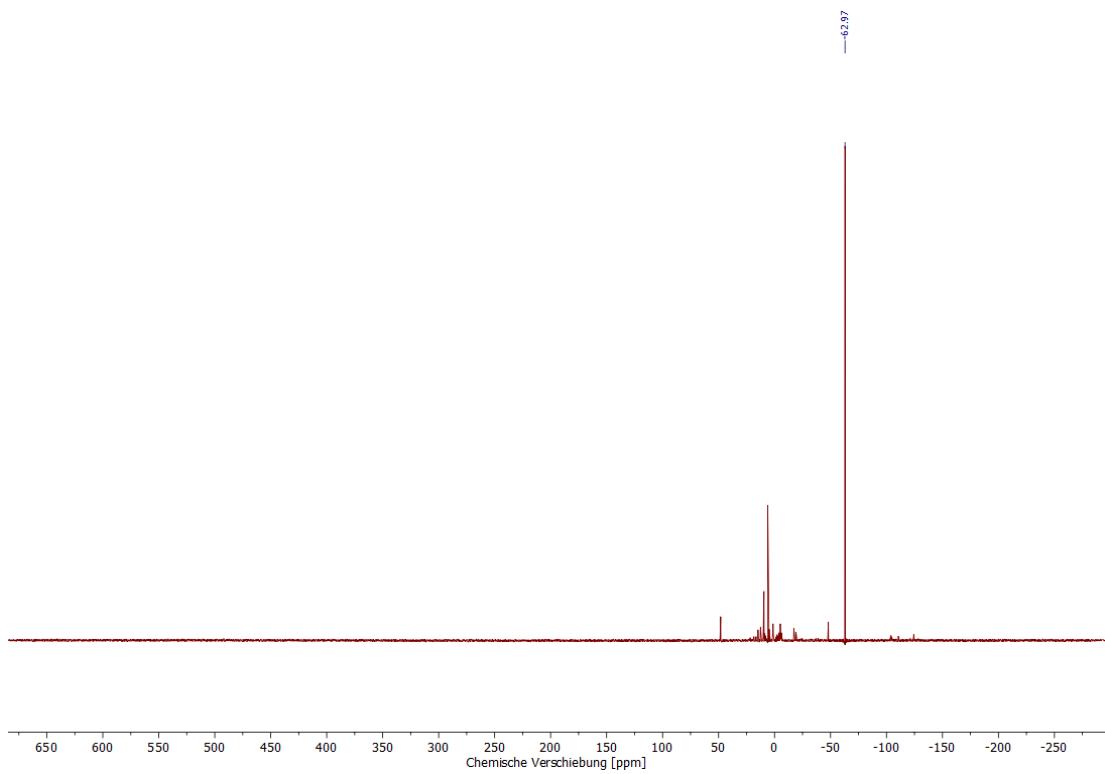


Abbildung A 160:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von LiPrPPh mit 4-Trifluormethylbenzaldehyd.

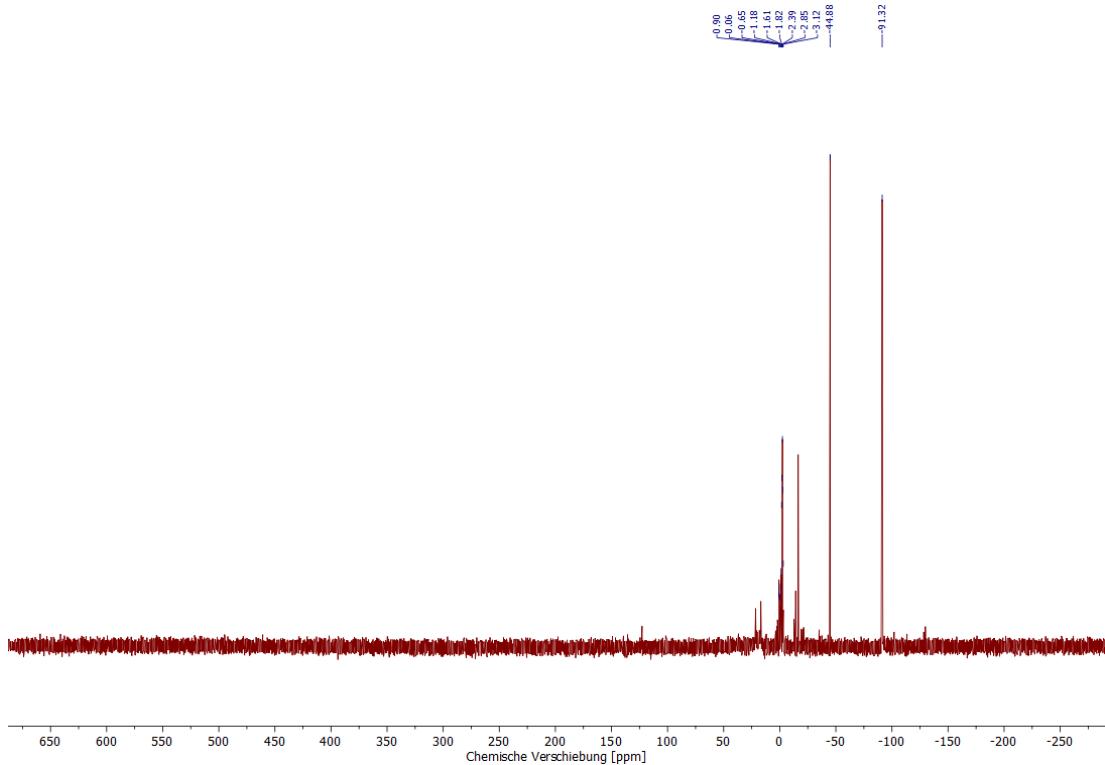


Abbildung A 161:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von LiPrPPh mit 4-Trifluoromethylbenzaldehyd in der Gegenwart von Zink(II)chlorid.

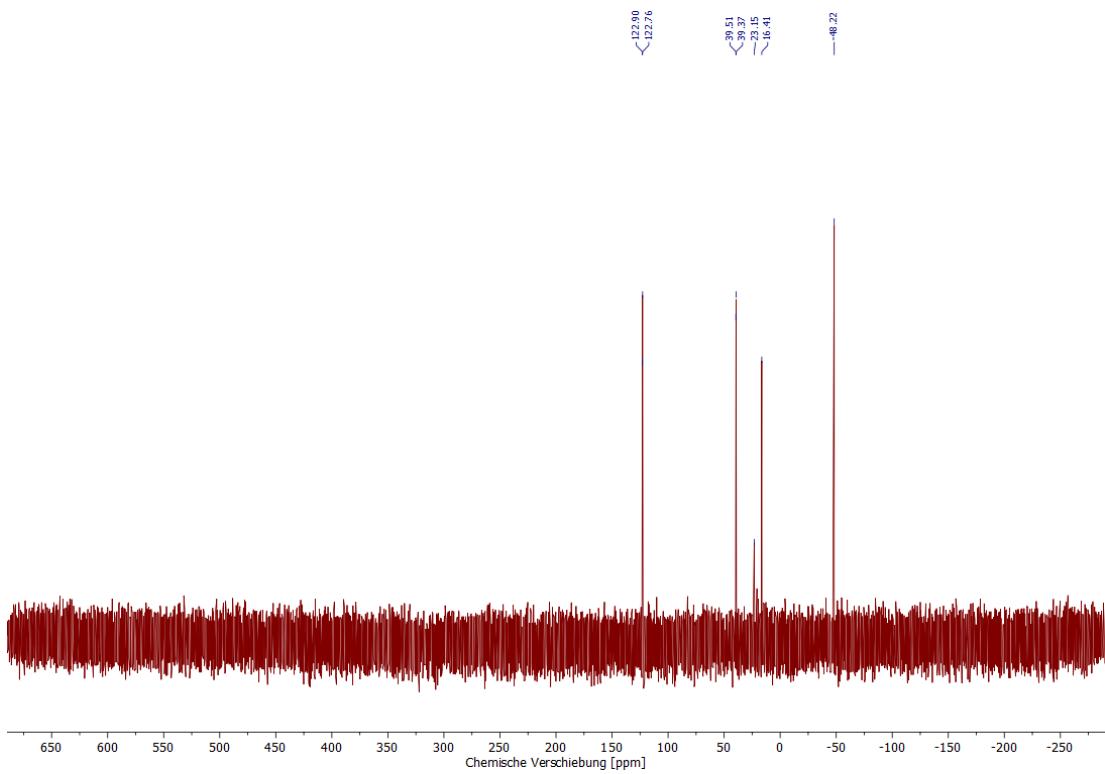


Abbildung A 162:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von  $\text{LiPrPPh}$  mit Diphenyldiazomethan.

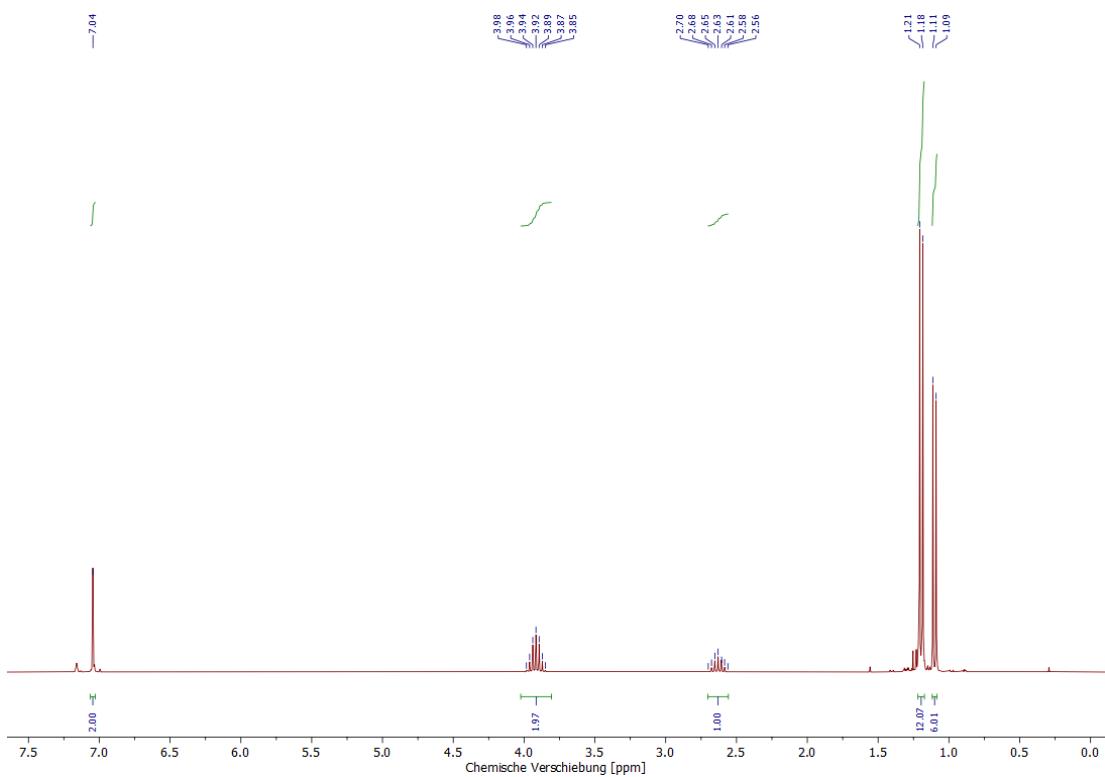
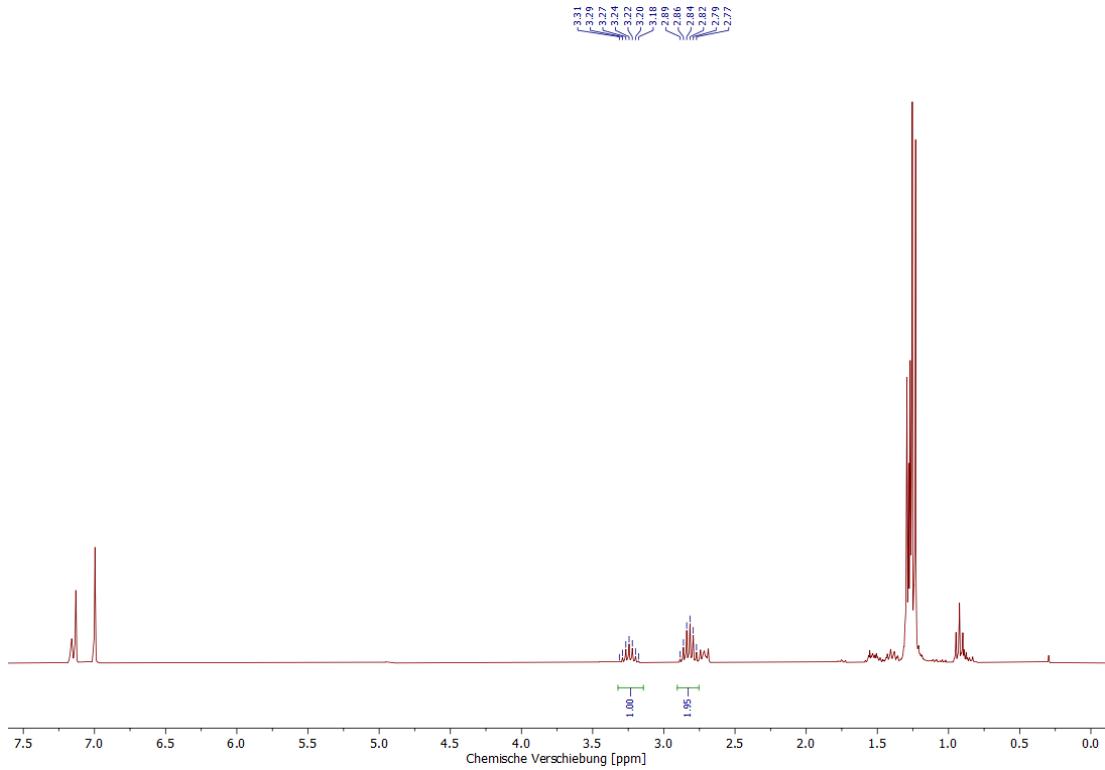
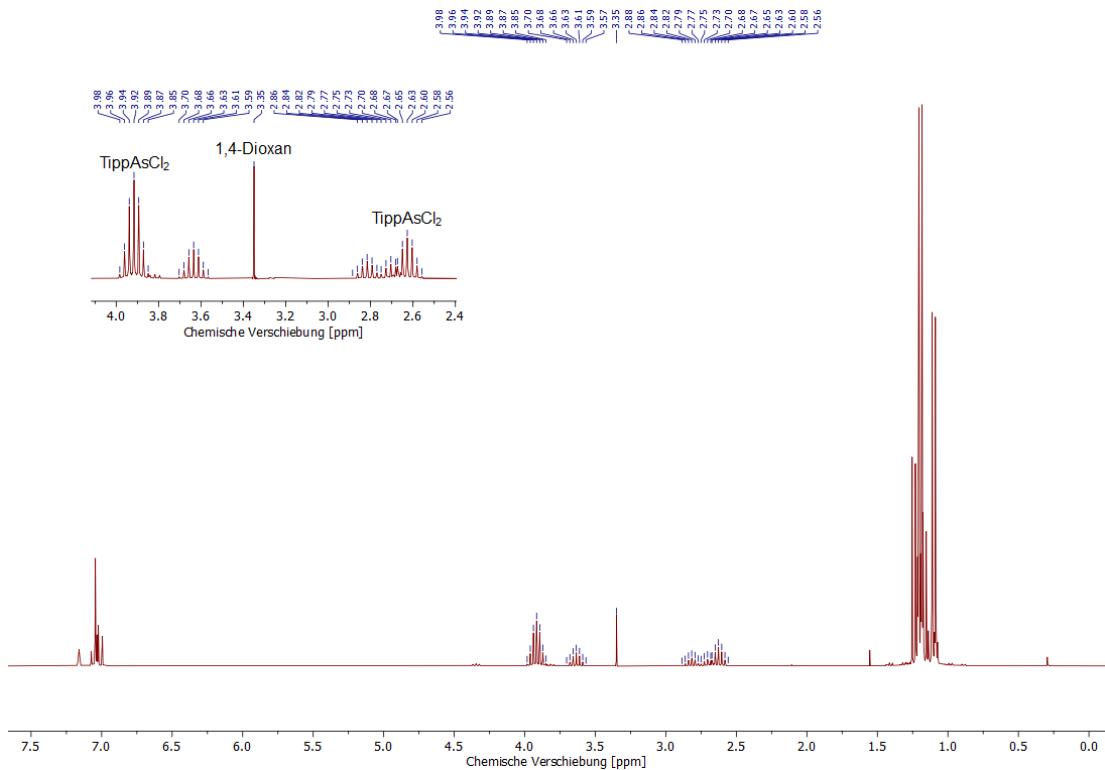


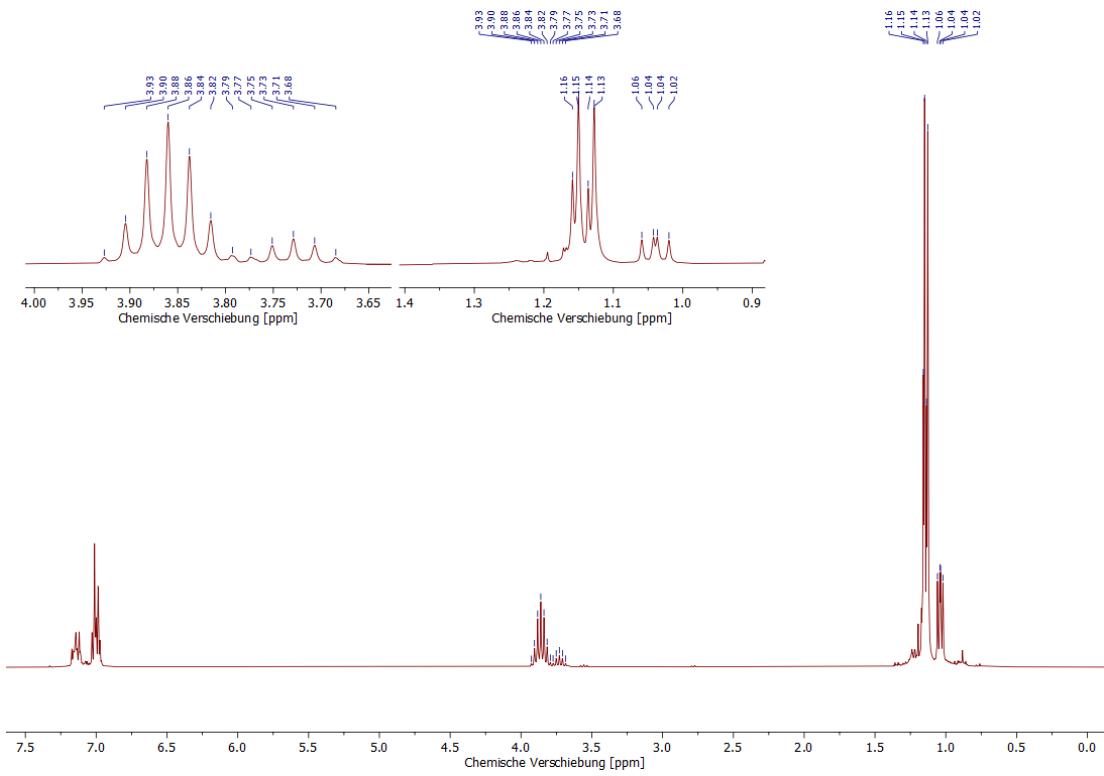
Abbildung A 163:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{TippAsCl}_2$ .



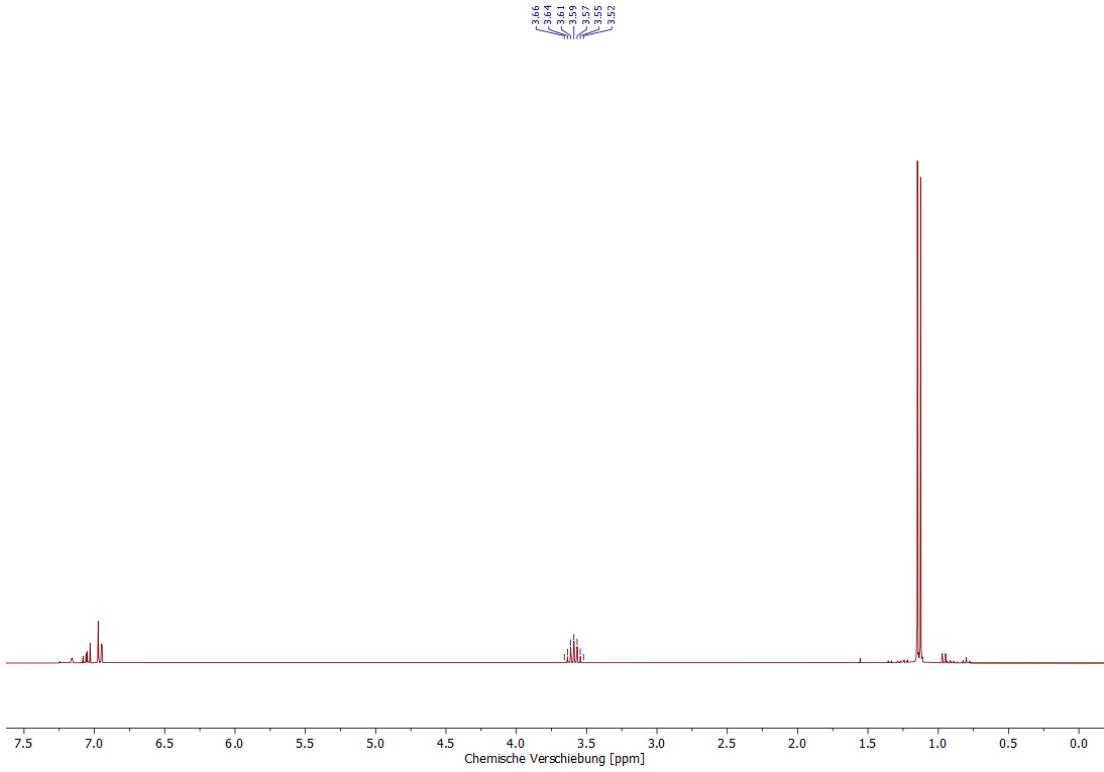
**Abbildung A 164:**  $^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $C_6D_6$ ) nach der Reaktion von TippBr mit *n*-BuLi und Arsentrichlorid.



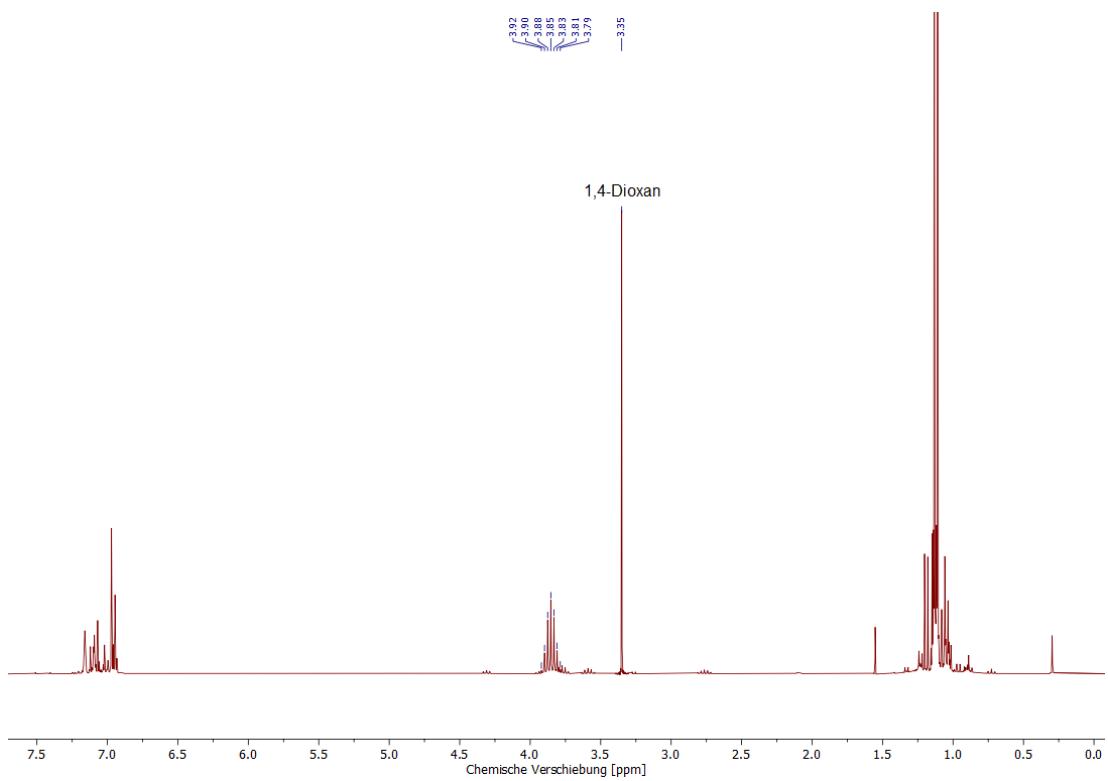
**Abbildung A 165:**  $^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $C_6D_6$ ) nach der Reaktion von TippBr mit Magnesium, 1,4-Dioxan und Arsentrichlorid.



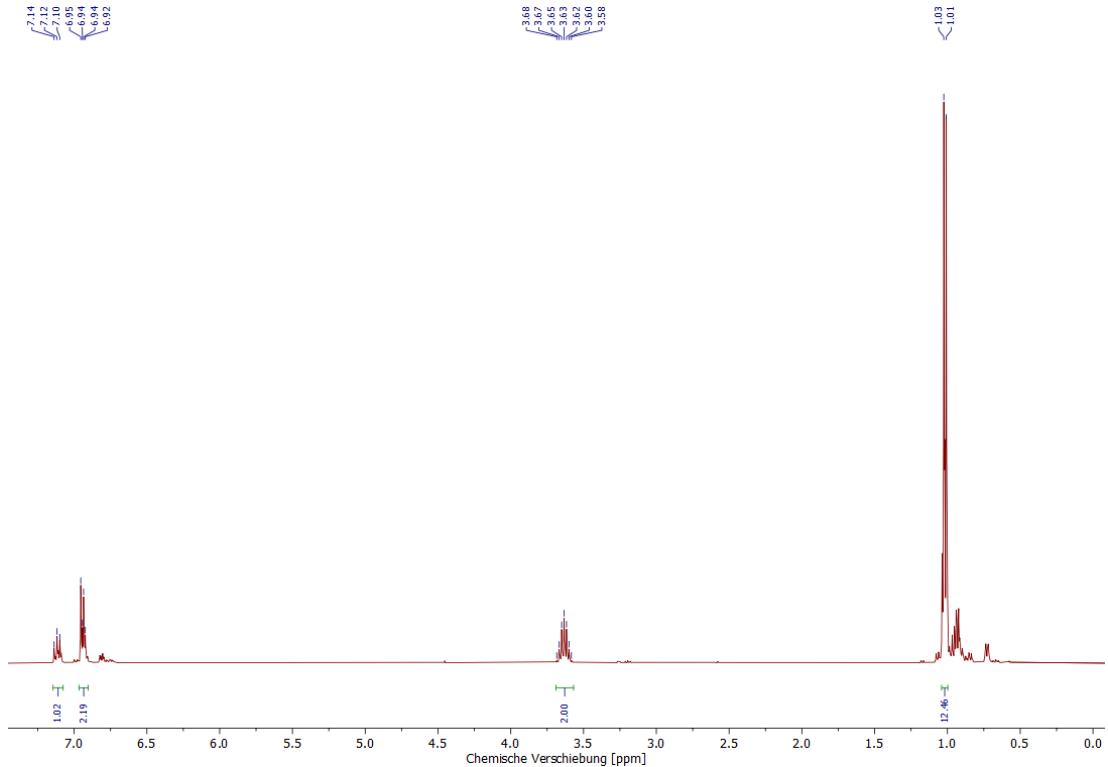
**Abbildung A 166:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Umsetzung von DippAsX<sub>2</sub> mit Zink(II)chlorid.



**Abbildung A 167:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von DippBr mit *n*-BuLi und Arsentrichlorid.



**Abbildung A 168:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) nach der Reaktion von DippBr mit Magnesium, 1,4-Dioxan und Arsencrichlorid.



**Abbildung A 169:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von DippAsCl<sub>2</sub>.

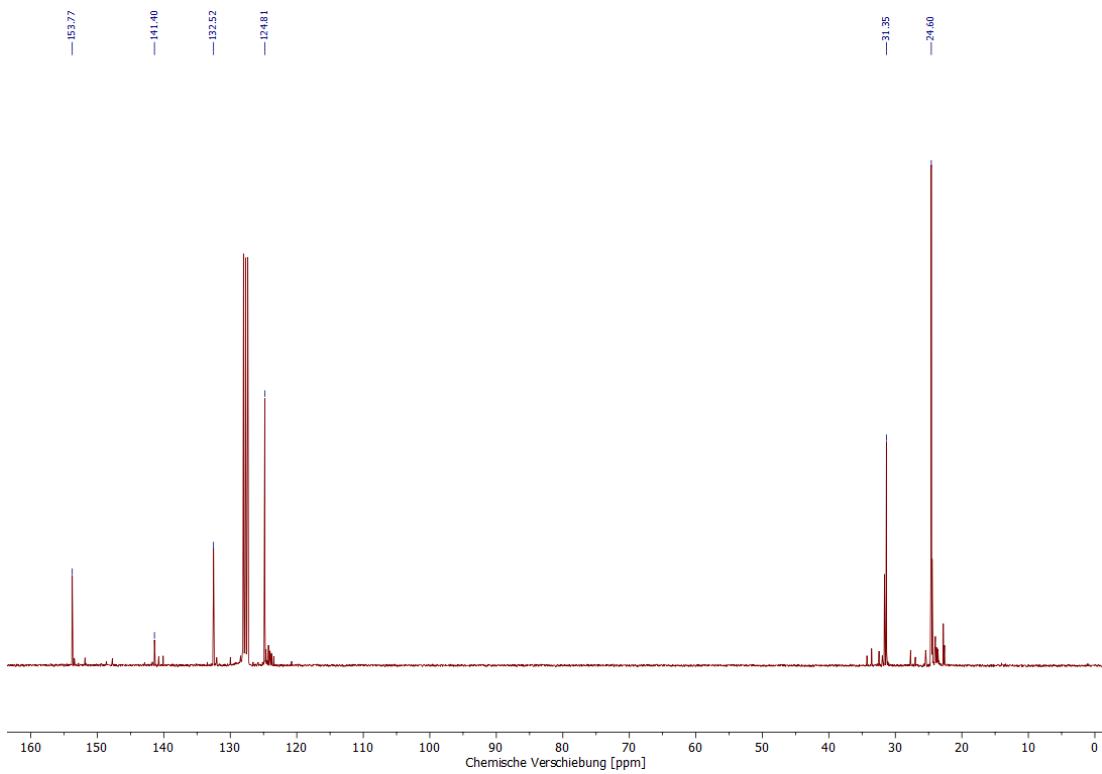


Abbildung A 170:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von DippAsCl<sub>2</sub>.

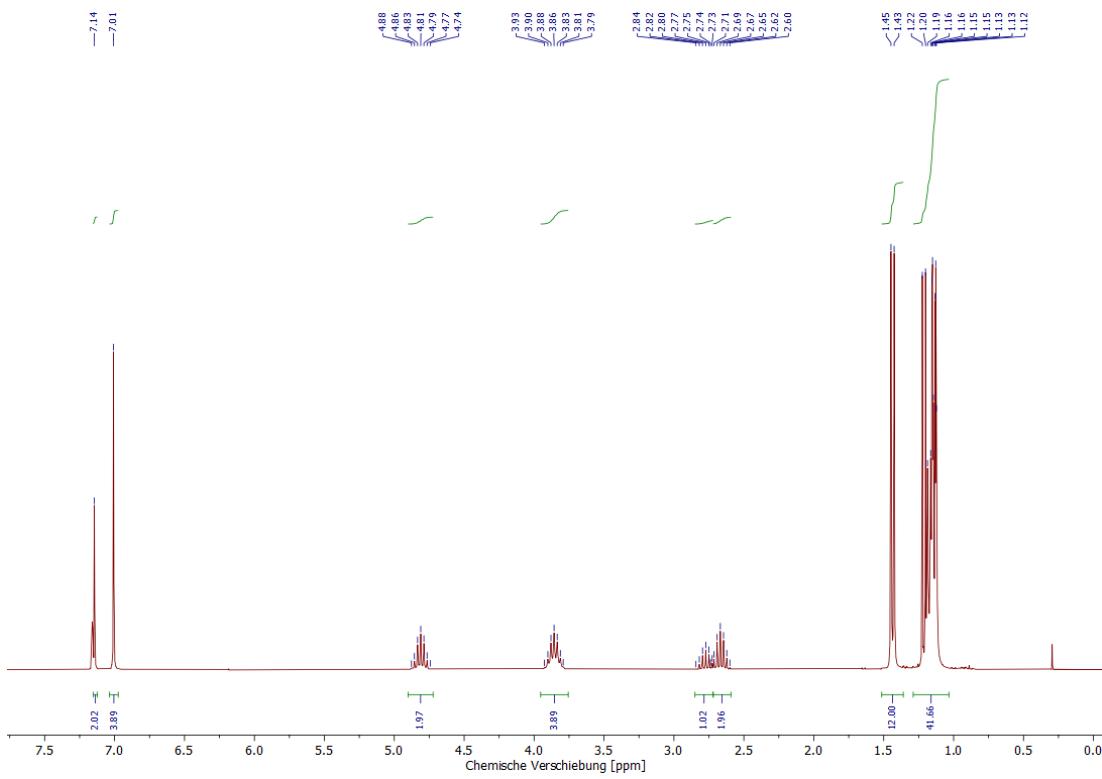


Abbildung A 171:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 12a.

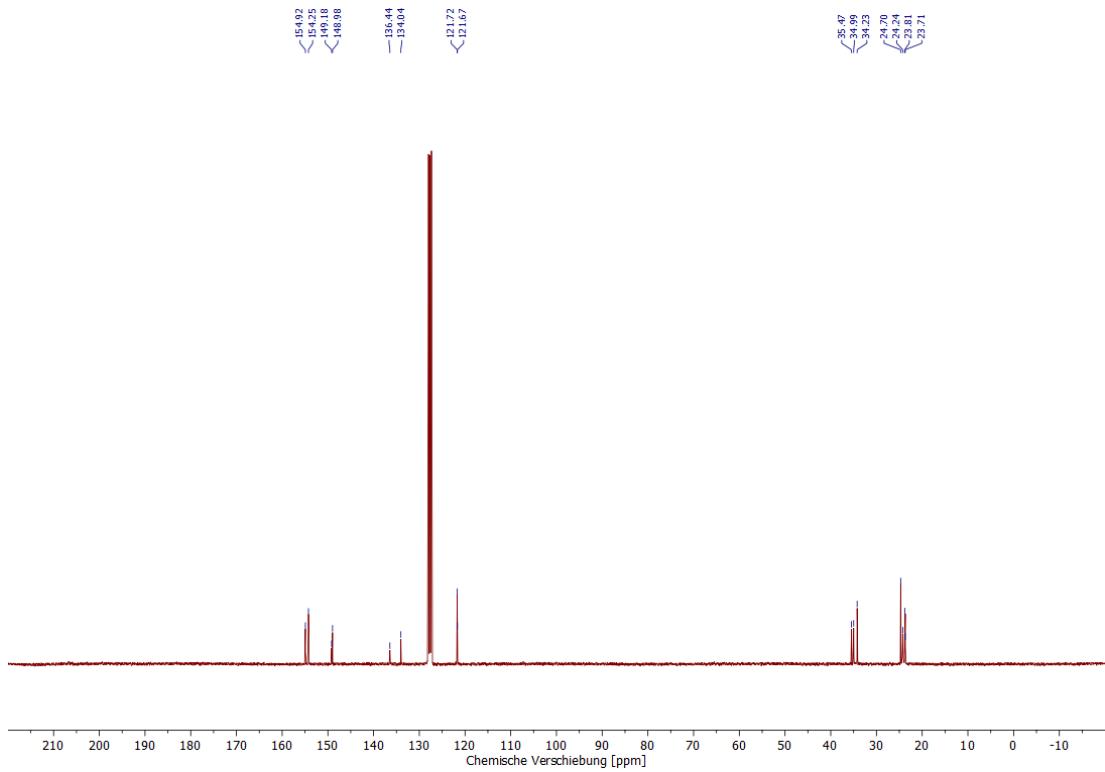


Abbildung A 172:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 12a.

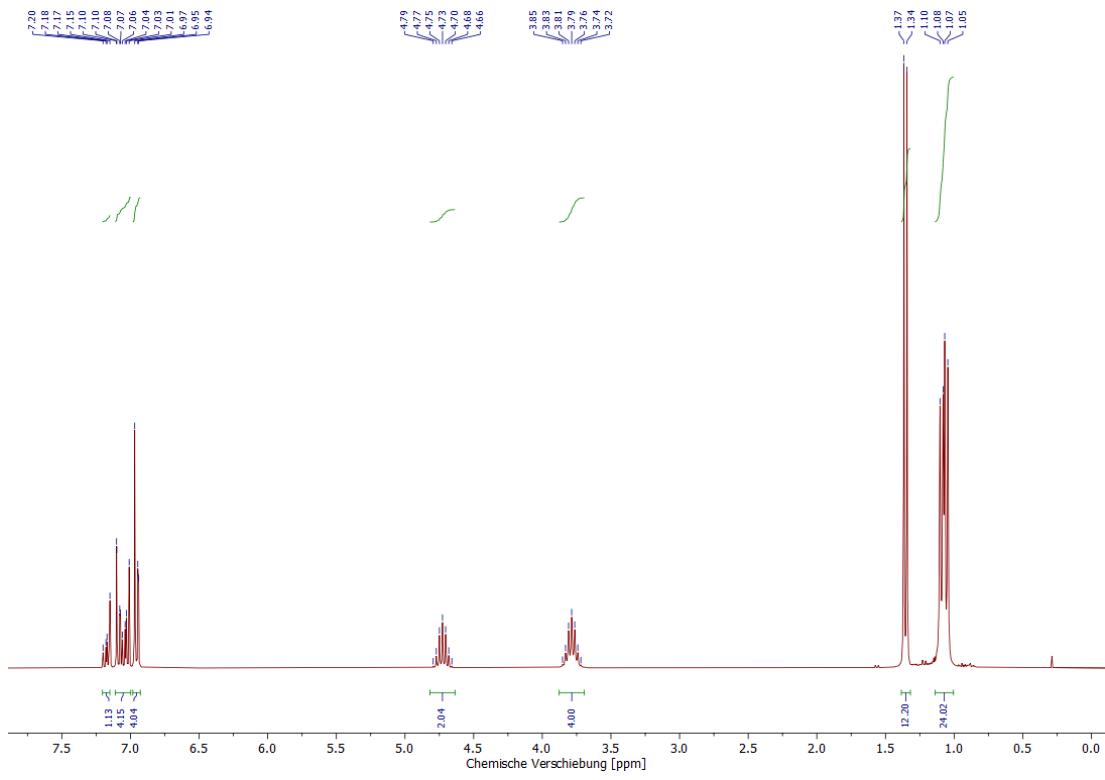


Abbildung A 173:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 12b.

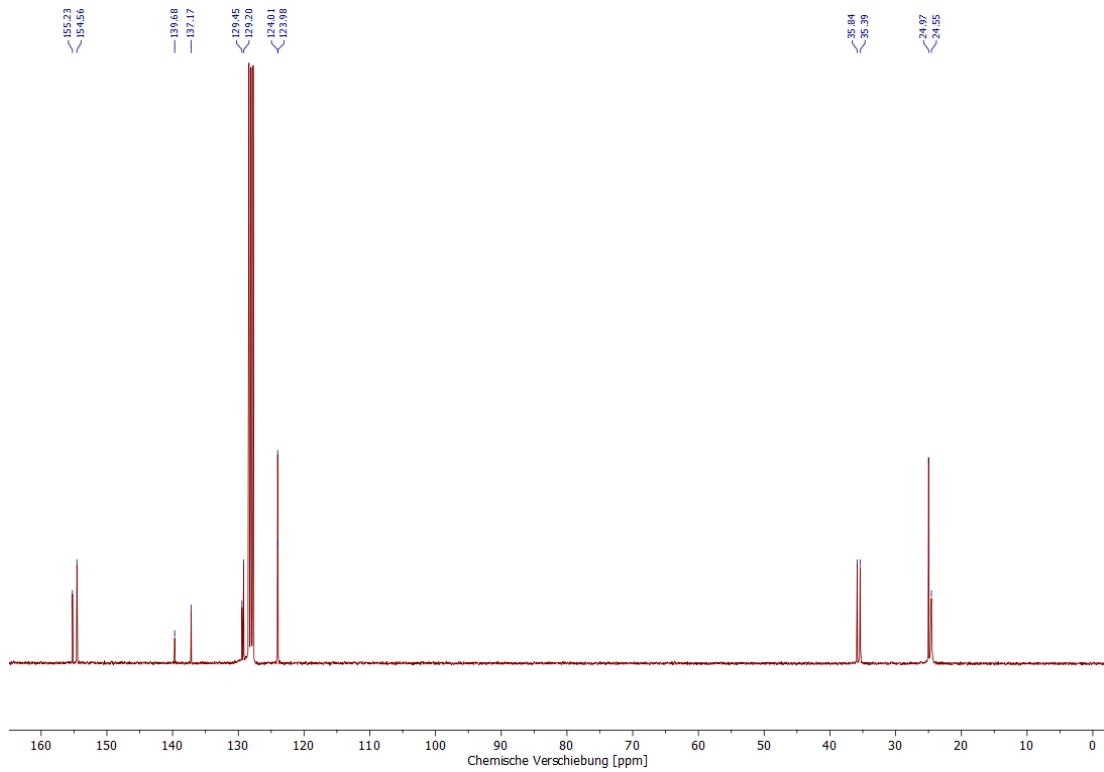


Abbildung A 174:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 12b.

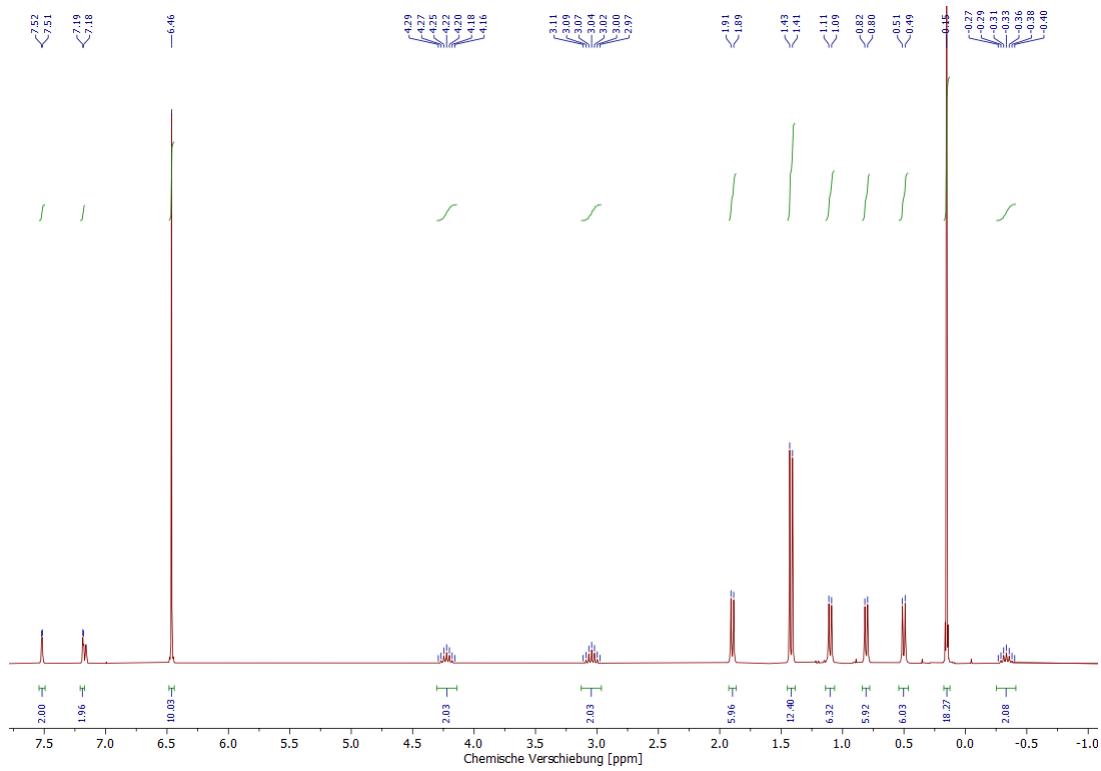


Abbildung A 175:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 12a mit  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ .

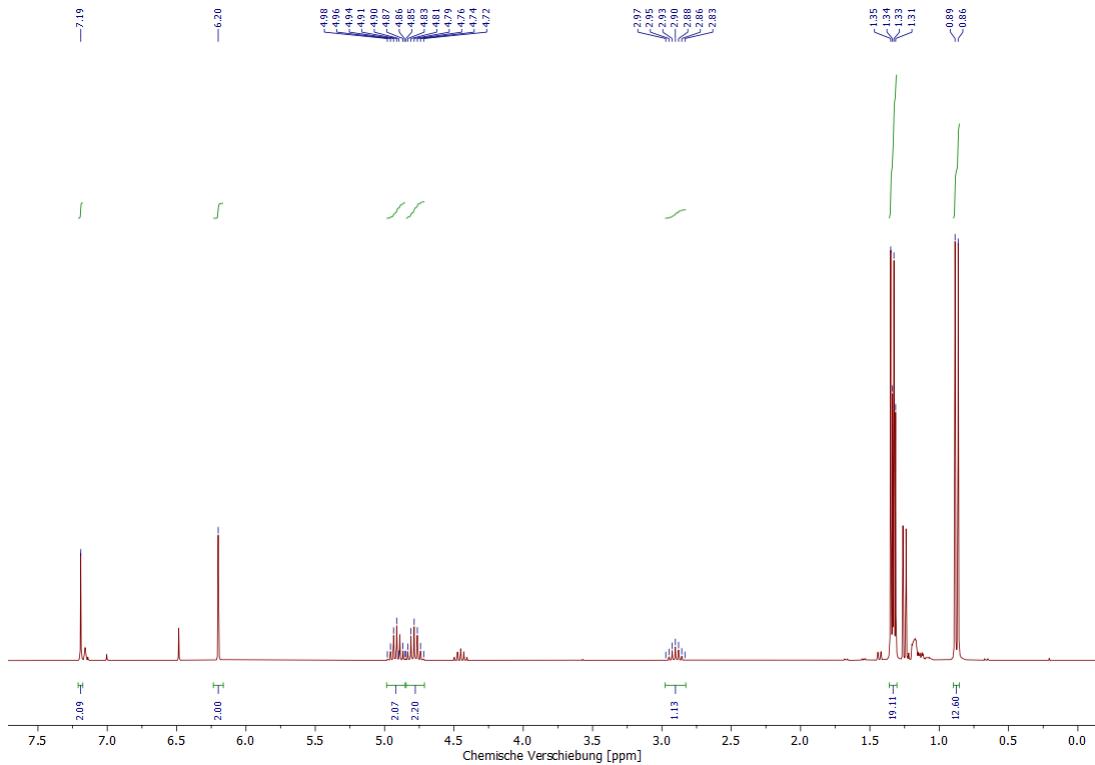


Abbildung A 176:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Reaktion von 12a mit LiPr.

## Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse

Tabelle A 8: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalyse von 5a und 5b.

Verbindung	5a	5b
Summenformel	$C_{36}H_{56}N_2OPdSi_2$	$C_{30}H_{44}N_2OPdSi_2$
Molare Masse [g/mol]	695,40	611,25
Farbe	farblos	hellgelb
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P-1$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	10,9088(13)	14,8082(9)
$b$ [Å]	12,6474(16)	13,7287(9)
$c$ [Å]	16,550(2)	16,4297(10)
$\alpha$ [°]	68,287(2)	90
$\beta$ [°]	86,355(2)	107,968(1)
$\gamma$ [°]	64,825(2)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1907,9(4)	3177,2(3)
$Z$	2	4
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,211	1,278
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,577	0,683
$T$ [K]	150(2)	150(2)
Gesammelte Reflexe	53195	61349
Unabhängige Reflexe	11132	7675
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8911	5965
$R_{int}$	0,0407	0,059
$F(000)$	736	1280
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0,0347	0,0337
$wR_2(F^2)$	0,0900	0,0929
GooF	1,013	1,031
Parameter	442	360

Tabelle A 9: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **7b** und **[(Tipp<sub>3</sub>P<sub>3</sub>)Ag(CB<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>)]**.

Verbindung	<b>7b</b>	<b>[(Tipp<sub>3</sub>P<sub>3</sub>)Ag(CB<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>)]</b>
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>51</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>70</sub> AgB <sub>11</sub> Br <sub>6</sub> P <sub>3</sub>
Molare Masse [g/mol]	576,67	1422,14
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	12,2853(4)	16,0472(9)
<i>b</i> [Å]	11,4142(4)	25,9845(13)
<i>c</i> [Å]	23,9255(7)	32,1367(18)
$\alpha$ [°]	90	107,447(3)
$\beta$ [°]	92,0330(10)	95,539(4)
$\gamma$ [°]	90	90,108(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3352,89(19)	12715,3(12)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,142	1,486
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,20	7,882
<i>T</i> [K]	150(2)	150(2)
Gesammelte Reflexe	60269	79427
Unabhängige Reflexe	8919	30954
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	7919	12940
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0261	0,1578
<i>F</i> (000)	1248	5624
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )])	0,0319	0,3858
w <i>R</i> <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0,0868	0,7569
GooF	1,022	3,618
Parameter	364	1033

Tabelle A 10: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 8a und 8b.

Verbindung	8a	8b
Summenformel	$C_{40}H_{56}P_2Ti \cdot C_6H_6$	$C_{34}H_{44}P_2Ti \cdot C_6D_6$
Molare Masse [g/mol]	802,90	646,67
Farbe	gelb	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$
$a$ [Å]	25,4903(14)	10,0969(14)
$b$ [Å]	11,6583(6)	17,548(2)
$c$ [Å]	16,4490(9)	20,053(3)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	107,8970(10)	93,959(3)
$\gamma$ [°]	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	4651,7(4)	3544,6(9)
$Z$	4	4
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,146	1,212
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,286	0,358
$T$ [K]	150(2)	150(2)
Gesammelte Reflexe	39812	102555
Unabhängige Reflexe	5757	9437
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4567	7954
$R_{int}$	0,0448	0,0361
$F(000)$	1728	1368
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0,0348	0,0346
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0,0912	0,0941
GooF	1,023	1,049
Parameter	283	427

Tabelle A 11: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 9a und 10a.

Verbindung	9a	10a
Summenformel	$C_{22}H_{37}P_3Ti$	$C_{20}H_{31}N_2P$
Molare Masse [g/mol]	468,61	330,44
Farbe	braun	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$C2/c$
$a$ [Å]	10,8329(5)	31,2584(2)
$b$ [Å]	11,8131(5)	8,8082(2)
$c$ [Å]	17,8655(8)	14,9274(4)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	107,1280(10)
$\gamma$ [°]	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2286,25(18)	3927,68(18)
$Z$	4	8
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,285	1,118
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,589	0,142
$T$ [K]	150(2)	150(2)
Gesammelte Reflexe	19338	35224
Unabhängige Reflexe	6665	4744
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6202	3959
$R_{int}$	0,0304	0,0295
$F(000)$	944	1440
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0,0295	0,0381
$wR_2(F^2)$	0,0683	0,1083
GooF	1,023	1,019
Parameter	244	224

Tabelle A 12: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **10b** und **MeLiPrPO<sub>2</sub>Tipp**.

Verbindung	<b>10b</b>	<b>MeLiPrPO<sub>2</sub>Tipp</b>
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> P	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P
Molare Masse [g/mol]	288,37	447,62
Farbe	gelb	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> [Å]	8,0396(2)	12,7993(5)
<i>b</i> [Å]	15,6897(4)	12,5208(5)
<i>c</i> [Å]	58,4856(16)	17,4789(9)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	110,245(2)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	7377,3(3)	2628,1(2)
<i>Z</i>	8	4
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,224	1,088
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,195	1,050
<i>T</i> [K]	150(2)	150(2)
Gesammelte Reflexe	76845	2041
Unabhängige Reflexe	8478	1802
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	7756	1333
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0404	0,0356
<i>F</i> (000)	2094	944
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [F <sup>2</sup> >2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )])	0,0709	0,0356
w <i>R</i> <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	1,1669	0,0699
GooF	1,248	0,878
Parameter	373	292

Tabelle A 13: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 11a und 11b.

Verbindung	11a	11b
Summenformel	$C_{22}H_{35}N_2P$	$C_{19}H_{29}N_2P$
Molare Masse [g/mol]	358,51	316,41
Farbe	gelb	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2_1/n$
$a$ [Å]	30,2653(7)	14,2464(5)
$b$ [Å]	9,5140(2)	9,7777(3)
$c$ [Å]	15,0351(4)	14,6034(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	115,8550(10)
$\gamma$ [°]	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	4329,27(18)	1830,59(11)
$Z$	8	4
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,112	1,148
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1,151	1,301
$T$ [K]	150(2)	150(2)
Gesammelte Reflexe	34430	17883
Unabhängige Reflexe	7101	3237
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6809	3041
$R_{int}$	0,0419	0,0266
$F(000)$	1600	688
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0,0324	0,0324
$wR_2(F^2)$	0,0842	0,0887
GooF	1,039	1,035
Parameter	497	207

Tabelle A 14: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 11c und 12a.

Verbindung	11c	12a
Summenformel	$C_{16}H_{23}N_2P$	$C_{45}H_{69}As_3$
Molare Masse [g/mol]	274,33	834,76
Farbe	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	9,6682(3)	11,4729(6)
<i>b</i> [Å]	13,0425(5)	13,1325(7)
<i>c</i> [Å]	12,2007(4)	14,888(1)
$\alpha$ [°]	90	94,4180(10)
$\beta$ [°]	97,629(2)	98,3520(10)
$\gamma$ [°]	90	95,866(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1524,86(9)	2198,1(2)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,195	1,261
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1,490	2,908
<i>T</i> [K]	150(2)	150(2)
Gesammelte Reflexe	6832	31666
Unabhängige Reflexe	2244	7775
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2224	7560
$R_{int}$	0,0186	0,0233
$F(000)$	592	876
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0,0280	0,0215
wR <sub>2</sub> (F <sup>2</sup> )	0,0736	0,0573
GooF	1,039	1,035
Parameter	179	451

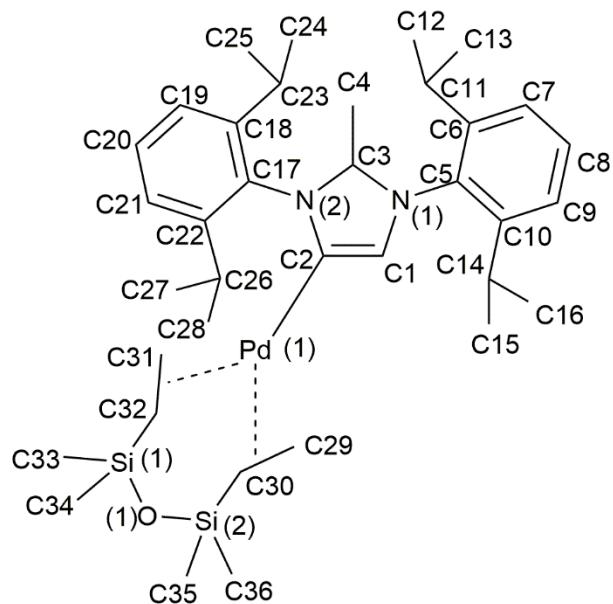
Tabelle A 15: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 12b und 13.

Verbindung	12b	13
Summenformel	$C_{36}H_{51}As_3$	$C_{40}H_{56}As_2Ti$
Molare Masse [g/mol]	708,52	734,58
Farbe	farblos	violett
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pcbn$
$a$ [Å]	11,6003(5)	18,7002(3)
$b$ [Å]	18,1155(7)	11,2416(2)
$c$ [Å]	16,1710(6)	17,3895(3)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	91,3360(10)	90
$\gamma$ [°]	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3397,3(2)	3655,62(11)
$Z$	4	4
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,385	1,335
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2,956	4,170
$T$ [K]	150(2)	150(2)
Gesammelte Reflexe	81028	30223
Unabhängige Reflexe	9924	3234
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8366	3079
$R_{int}$	0,0340	0,0290
$F(000)$	1464	1536
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0,0249	0,0235
$wR_2(F^2)$	0,0614	0,0644
GooF	1,026	1,033
Parameter	390	201

Tabelle A 16: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von 14.

Verbindung	14
Summenformel	$C_{24}H_{39}AsN_2$
Molare Masse [g/mol]	430,51
Farbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a$ [Å]	36,358(7)
$b$ [Å]	9,3907(19)
$c$ [Å]	15,843(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	91,12(3)
$\gamma$ [°]	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	5408,2(19)
$Z$	8
$\rho_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,376
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1,888
$T$ [K]	160(2)
Gesammelte Reflexe	50734
Unabhängige Reflexe	7312
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4947
$R_{int}$	0,0463
$F(000)$	2364
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0,0320
$wR_2(F^2)$	0,0783
GoodF	0,855
Parameter	254

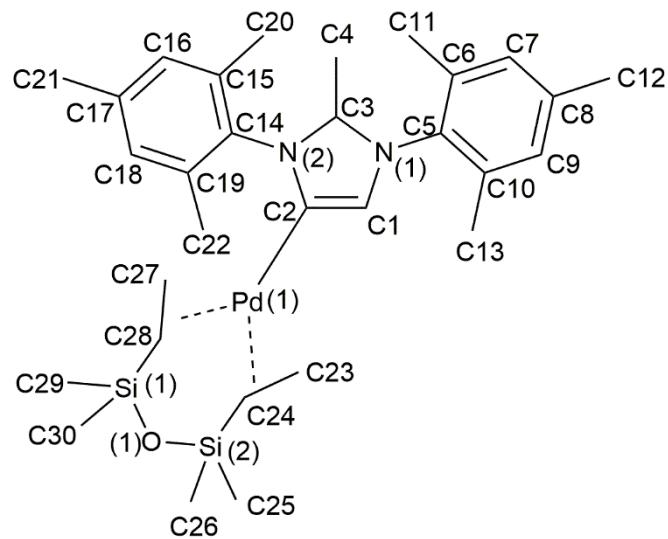
*Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der gemessenen Kristallstrukturen*



Schema A 1: Nummerierungsschema von 5a.

Tabelle A 17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 5a.

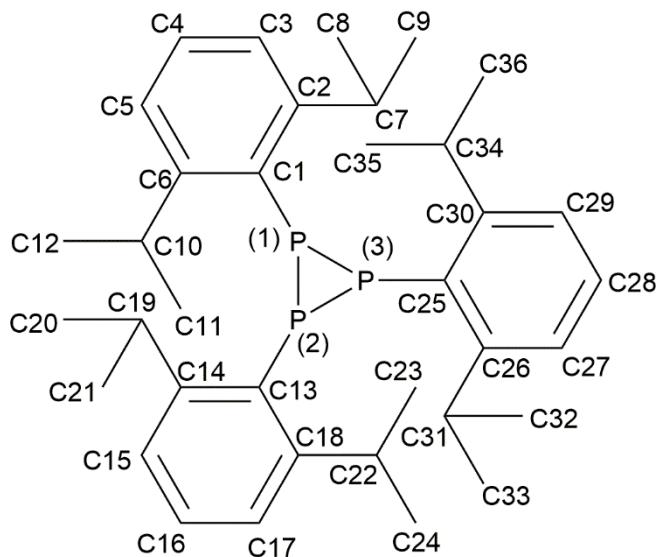
<b>C1-C2</b>	1,365(3)	<b>C29-C30</b>	1,407(3)
<b>C1-N1</b>	1,417(2)	<b>C29-Pd1</b>	2,134(2)
<b>C1-Pd1</b>	2,0931(18)	<b>C30-Si1</b>	1,833(2)
<b>C2-N2</b>	1,397(2)	<b>C30-Pd1</b>	2,1701(19)
<b>C3-N1</b>	1,346(2)	<b>C2-C1-N1</b>	101,93(15)
<b>C3-N2</b>	1,335(2)	<b>C2-C1-Pd1</b>	128,97(14)
<b>C3-C4</b>	1,486(2)	<b>N1-C1-Pd1</b>	127,89(13)
<b>C5-N2</b>	1,433(2)	<b>C1-C2-N2</b>	110,58(16)
<b>C17-N1</b>	1,441(2)	<b>N1-C3-N2</b>	106,68(15)
<b>N2-C3-C4</b>	127,12(16)	<b>N2-C3-C4</b>	126,08(16)
<b>C3-N1-C1</b>	112,44(14)	<b>C3-N2-C2</b>	108,31(14)
<b>C3-N1-C17</b>	123,12(15)	<b>C3-N2-C5</b>	126,74(15)
<b>C2-N1-C17</b>	124,22(14)	<b>C1-N2-C5</b>	124,67(14)
<b>Pd1-C1-C2-N1</b>	-166,97(13)		



Schema A 2: Nummerierungsschema von 5b.

Tabelle A 18: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 5b.

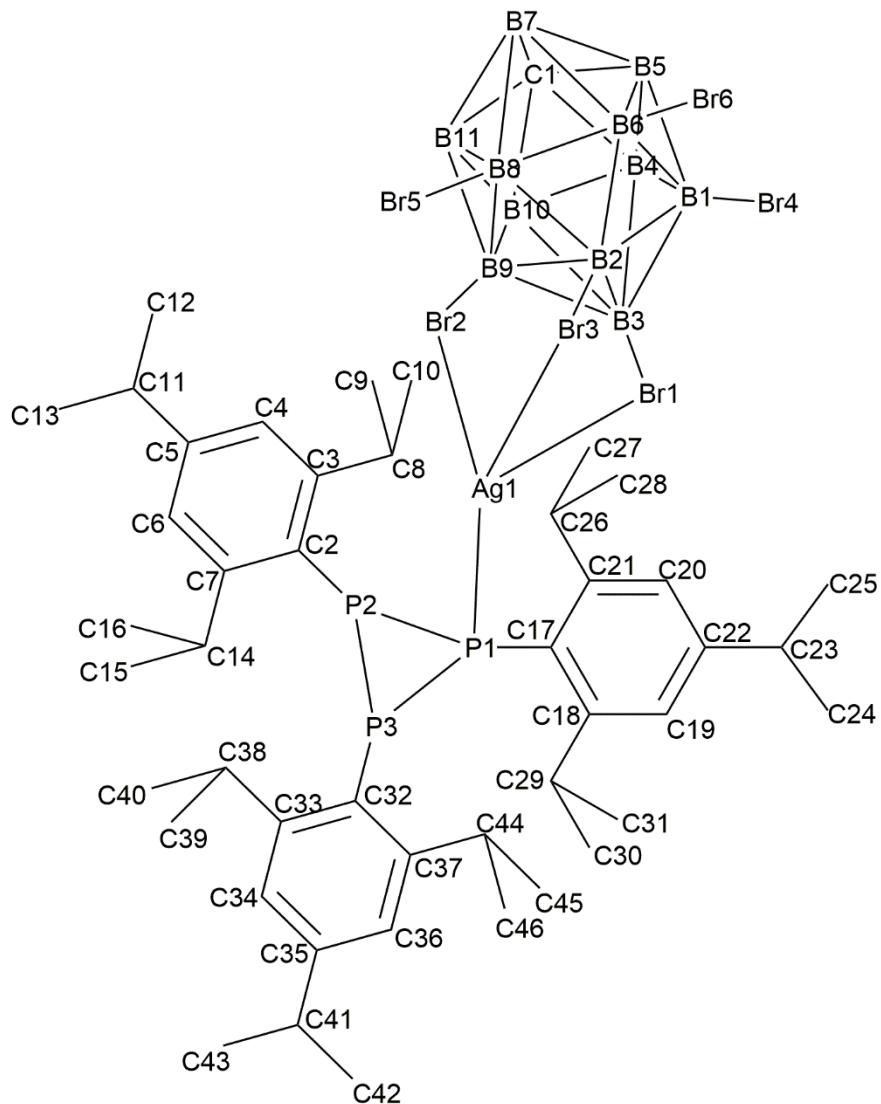
<b>C1–C2</b>	1,362(4)	<b>C23–C24</b>	1,395(4)
<b>C1–N2</b>	1,416(3)	<b>C23–Pd1</b>	2,127(3)
<b>C1–Pd1</b>	2,095(3)	<b>C24–Si1</b>	1,841(3)
<b>C2–N1</b>	1,396(3)	<b>C24–Pd1</b>	2,172(2)
<b>C3–N1</b>	1,323(3)	<b>C2–C1–N2</b>	101,6(2)
<b>C3–N2</b>	1,338(3)	<b>C2–C1–Pd1</b>	129,85(19)
<b>C3–C4</b>	1,499(4)	<b>N2–C1–Pd1</b>	128,35(18)
<b>C5–N1</b>	1,442(3)	<b>C1–C2–N1</b>	110,8(2)
<b>C14–N2</b>	1,441(3)	<b>N1–C3–N2</b>	107,3(2)
<b>N2–C3–C4</b>	126,8(2)	<b>N1–C3–C4</b>	125,9(2)
<b>C3–N1–C2</b>	108,0(2)	<b>C3–N2–C1</b>	112,4(2)
<b>C3–N1–C5</b>	125,7(2)	<b>C3–N2–C14</b>	122,1(2)
<b>C2–N1–C5</b>	126,1(2)	<b>C1–N2–C14</b>	125,5(2)
<b>Pd1–C1–C2–N1</b>	174,40(19)		



Schema A 3: Nummerierungsschema von 7b.

Tabelle A 19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 7b.

<b>P1–P2</b>	2,1991(4)	<b>P1–C1</b>	1,8526(10)
<b>P2–P3</b>	2,2440(4)	<b>P2–C13</b>	1,8594(10)
<b>P3–P1</b>	2,2124(3)	<b>P3–C25</b>	1,8507(10)
<b>C1–P1–P2</b>	115,21(3)	<b>C25–P3–P1</b>	110,97(3)
<b>C1–P1–P3</b>	116,88(3)	<b>C25–P3–P2</b>	106,47(3)
<b>P2–P1–P3</b>	61,147(12)	<b>P1–P3–P2</b>	59,135(11)
<b>C13–P2–P1</b>	96,65(3)	<b>P1–P2–P3</b>	59,718(11)
<b>C13–P2–P3</b>	103,74(3)		

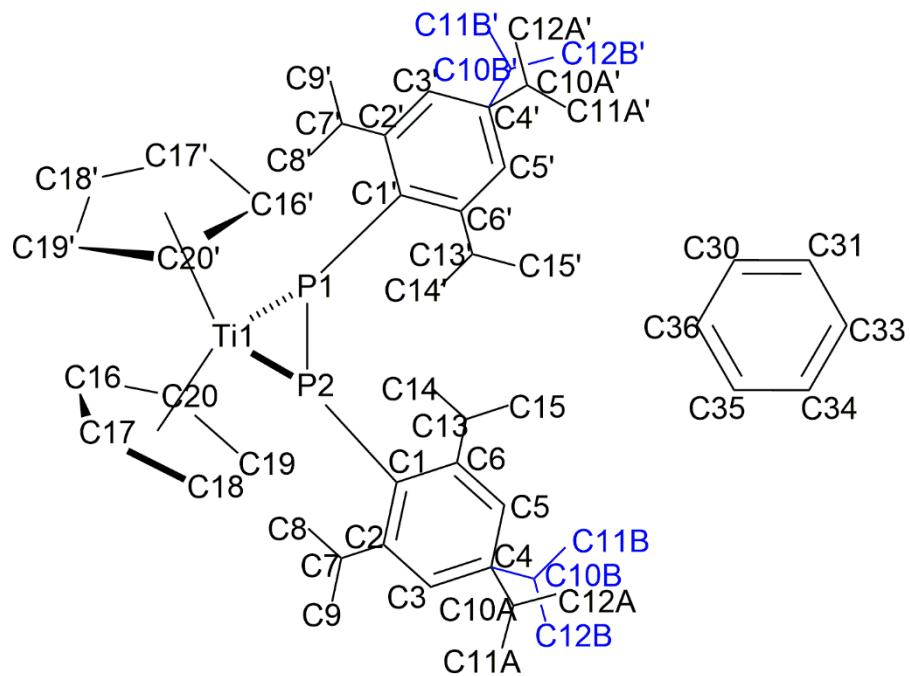


Schema A 4: Nummerierungsschema von  $[(\text{Tipp}_3\text{P}_3)\text{Ag}(\text{C}\text{B}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6)]$ .

Tabelle A 20: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $[(\text{Tipp}_3\text{P}_3)\text{Ag}(\text{C}\text{B}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6)]$ .

<b>P1-P2</b>	2,193(18)	<b>P1-P3</b>	2,20(2)
<b>P2-P3</b>	2,264(19)	<b>P1-C17</b>	1,88(5)
<b>P2-C2</b>	1,87(5)	<b>P3-C32</b>	1,84(5)
<b>P1-Ag1</b>	2,459(15)	<b>Ag1-Br1</b>	2,661(9)
<b>Ag1-Br2</b>	2,901(9)	<b>Ag1-Br3</b>	3,014(8)
<b>Br1-B3</b>	2,08(7)	<b>Br2-B9</b>	1,75(10)
<b>Br3-B2</b>	1,96(8)	<b>B1-Br4</b>	2,10(7)
<b>B2-B3</b>	1,77(9)	<b>B2-B9</b>	1,85(11)
<b>B3-B9</b>	1,83(11)	<b>B1-B4</b>	1,80(9)

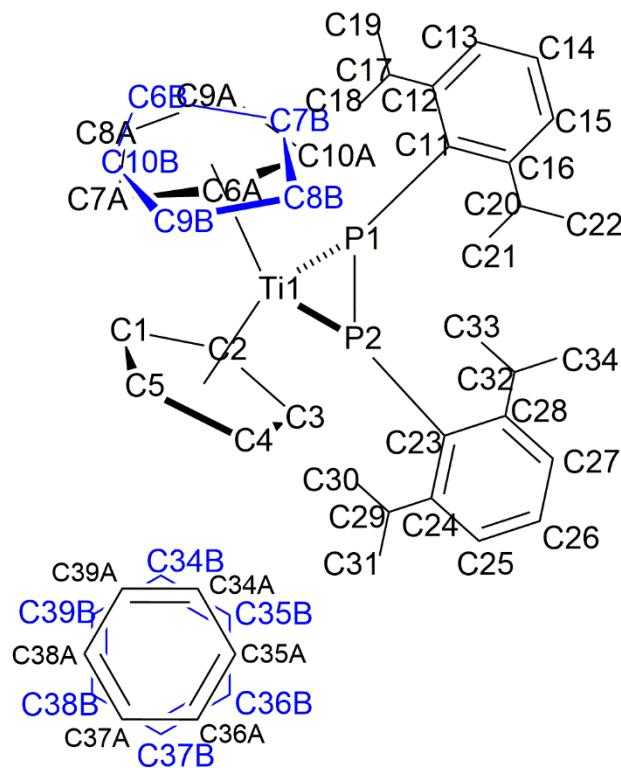
<b>P1-P2-P3</b>	59,1(1)	<b>P2-P1-P3</b>	62,1(6)
<b>P1-P3-P2</b>	58,8(6)	<b>C17-P1-P2</b>	117,0(16)
<b>C17-P1-P3</b>	119,4(16)	<b>C2-P2-P1</b>	101,3(15)
<b>C2-P2-P3</b>	102,7(15)	<b>C32-P3-P1</b>	112,0(19)
<b>C32-P3-P2</b>	108,5(18)	<b>Ag1-P1-C17</b>	138,6(16)
<b>Ag1-P1-P2</b>	101,5(6)	<b>Ag1-P1-P3</b>	90,9(6)
<b>Br1-Ag1-P1</b>	138,7(4)	<b>Br2-Ag1-P1</b>	135,0(4)
<b>Br3-Ag1-P1</b>	105,9(4)	<b>Br1-Ag1-Br2</b>	85,8(3)
<b>Br1-Ag1-Br3</b>	85,6(2)	<b>Br2-Ag1-Br3</b>	78,6(2)
<b>Ag1-Br1-B3</b>	97,2(19)	<b>Ag1-Br2-B9</b>	94(3)
<b>Ag1-Br3-B2</b>	88(2)		



Schema A 5: Nummerierungsschema von 8a.

Tabelle A 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 8a.

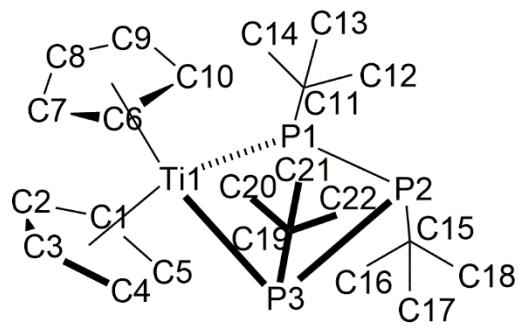
<b>C1-P1</b>	1,8548(13)	<b>P1-P1'</b>	2,1826(7)
<b>Ti1-P1</b>	2,5329(5)	<b>Ti1-P1'</b>	2,5329(5)
<b>Ti1-P1-P1'</b>	64,478(9)	<b>P1'-P1-C1</b>	108,39(5)
<b>Ti1-P1-C1</b>	114,17(4)	<b>P1-Ti1-P1'</b>	51,042(17)



Schema A 6: Nummerierungsschema von 8b.

Tabelle A 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel von 8b.

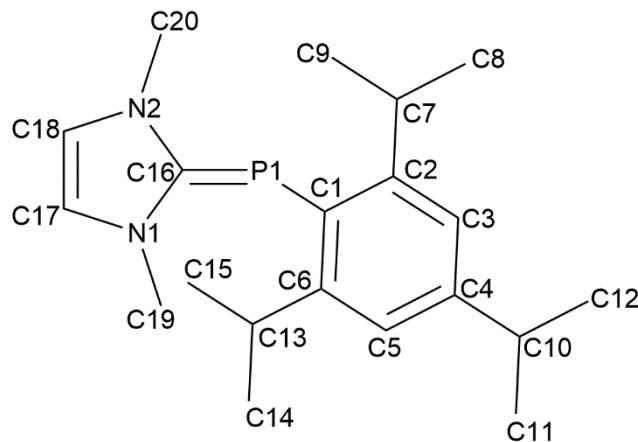
<b>P1–P2</b>	2,1699(5)	<b>P1–Ti1</b>	2,5425(5)
<b>P1–C11</b>	1,8548(13)	<b>P2–Ti1</b>	2,5230(5)
<b>P2–C23</b>	1,8495(13)	<b>P1–Ti1–P2</b>	50,725(12)
<b>Ti1–P1–P2</b>	64,174(16)	<b>Ti1–P2–P1</b>	65,100(15)
<b>C11–P1–P2</b>	108,88(4)	<b>C23–P2–P1</b>	112,53(4)
<b>C11–P1–Ti1</b>	113,56(4)	<b>C23–P2–Ti1</b>	116,20(4)



Schema A 7: Nummerierungsschema von 9a.

Tabelle A 23: Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel von 9a.

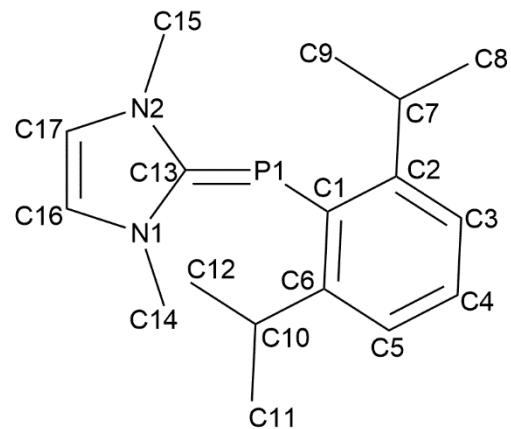
<b>C1–C5</b>	1,404(3)	<b>C6–C10</b>	1,404(3)
<b>C1–C2</b>	1,409(3)	<b>C6–C7</b>	1,424(4)
<b>C2–C3</b>	1,396(4)	<b>C7–C8</b>	1,399(3)
<b>C3–C4</b>	1,407(3)	<b>C8–C9</b>	1,412(3)
<b>C4–C5</b>	1,405(4)	<b>C9–C10</b>	1,395(4)
<b>Ti1–P1</b>	2,5354(6)	<b>Ti1–P3</b>	2,5480(7)
<b>P1–P2</b>	2,1953(8)	<b>P2–P3</b>	2,1840(8)
<b>P1–Ti1–P3</b>	90,34(2)	<b>Ti1–P1–P2</b>	79,45(2)
<b>P1–P2–P3</b>	110,81(3)	<b>C11–P1–P2</b>	101,45(7)
<b>P1–P2–C15</b>	109,85(7)	<b>C11–P1–Ti1</b>	127,00(7)
<b>P3–P2–C15</b>	107,86(7)	<b>Ti1–P3–P2</b>	104,50(7)
<b>C19–P3–Ti1</b>	127,27(7)	<b>C19–P3–P2</b>	79,37(2)



Schema A 8: Nummerierungsschema von 10a.

Tabelle A 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 10a.

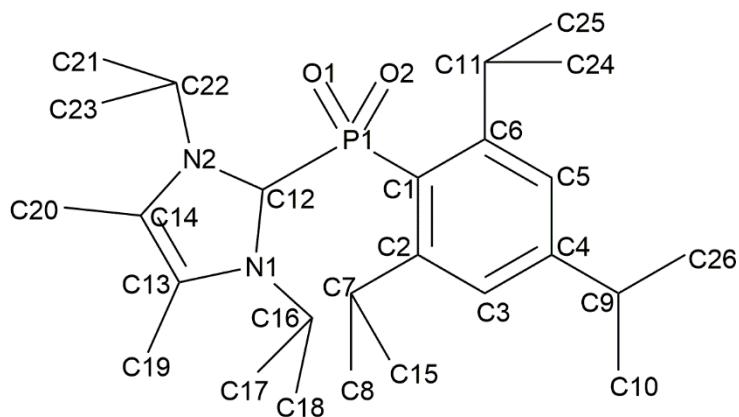
<b>P1-C1</b>	1,8546(12)	<b>P1-C16</b>	1,7637(12)
<b>N1-C16</b>	1,3679(15)	<b>N2-C16</b>	1,3716(15)
<b>N1-C19</b>	1,4492(16)	<b>N2-C20</b>	1,4515(17)
<b>N1-C17</b>	1,3921(16)	<b>N2-C18</b>	1,3831(17)
<b>C17-C18</b>	1,339(2)	<b>C16-P1-C1</b>	105,27(5)
<b>P1-C16-N1</b>	134,34(9)	<b>P1-C16-N2</b>	121,06(9)
<b>N1-C16-N2</b>	104,53(10)	<b>C16-P1-C1-C2</b>	82,90(10)



Schema A 9: Nummerierungsschema von 10b.

Tabelle A 25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 10b.

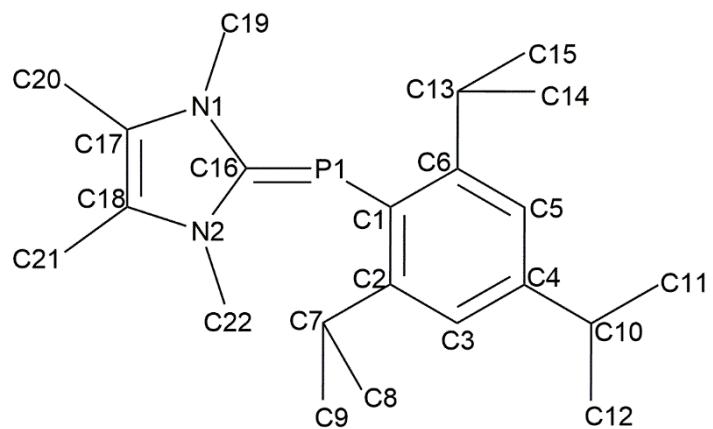
<b>P1-C1</b>	1,850(2)	<b>P1-C13</b>	1,768(3)
<b>N1-C13</b>	1,360(3)	<b>N2-C13</b>	1,372(3)
<b>N1-C14</b>	1,451(3)	<b>N2-C15</b>	1,445(4)
<b>N1-C16</b>	1,392(3)	<b>N2-C17</b>	1,383(4)
<b>C16-C17</b>	1,334(4)	<b>C13-P1-C1</b>	103,77(12)
<b>P1-C13-N1</b>	133,40(19)	<b>P1-C13-N2</b>	121,46(19)
<b>N1-C13-N2</b>	105,0(2)	<b>C13-P1-C1-C2</b>	67,3(2)



Schema A 10: Nummerierungsschema von  $\text{MeLiPrPO}_2\text{Tipp}$ .

Tabelle A 26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $\text{MeLiPrPO}_2\text{Tipp}$ .

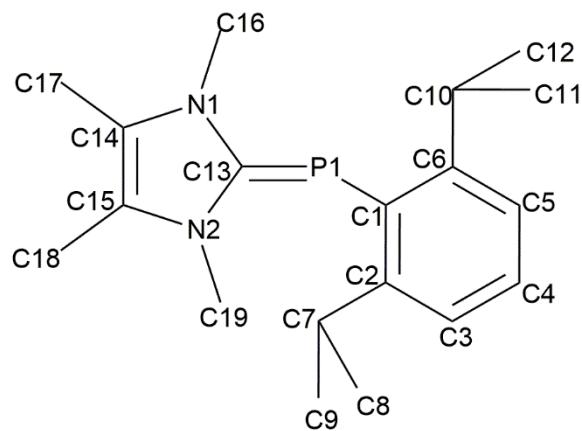
<b>P1-C1</b>	1,851(2)	<b>P1-C12</b>	1,892(3)
<b>P1-O1</b>	1,484(2)	<b>P1-O2</b>	1,484(3)
<b>N1-C12</b>	1,362(4)	<b>N2-C12</b>	1,351(5)
<b>N1-C16</b>	1,465(4)	<b>N2-C22</b>	1,490(5)
<b>N1-C13</b>	1,400(4)	<b>N2-C14</b>	1,391(5)
<b>C13-C14</b>	1,361(5)	<b>C12-P1-C1</b>	101,73(11)
<b>P1-C12-N1</b>	123,8(2)	<b>P1-C12-N2</b>	128,1(2)
<b>N1-C12-N2</b>	107,4(3)	<b>C12-P1-C1-C2</b>	54,2(3)



Schema A 11: Nummerierungsschema von 11a.

Tabelle A 27: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 11a.

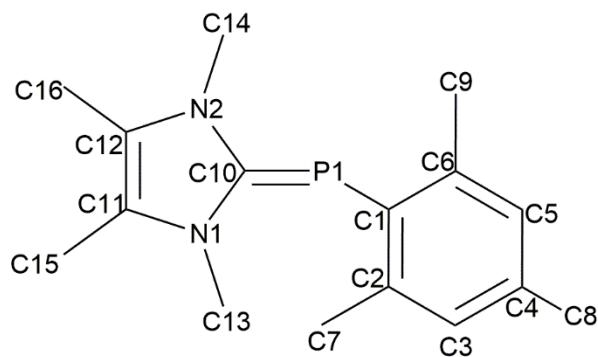
<b>P1-C1</b>	1,860(2)	<b>P1-C16</b>	1,773(2)
<b>N1-C16</b>	1,368(3)	<b>N2-C16</b>	1,367(3)
<b>N1-C19</b>	1,447(3)	<b>N2-C19</b>	1,453(3)
<b>N1-C17</b>	1,398(3)	<b>N2-C18</b>	1,403(3)
<b>C17-C18</b>	1,338(4)	<b>C16-P1-C1</b>	104,47(9)
<b>P1-C16-N1</b>	119,57(15)	<b>P1-C16-N1</b>	135,32(16)
<b>N1-C16-N2</b>	105,04(18)	<b>C16-P1-C1-C2</b>	79,93(19)



Schema A 12: Nummerierungsschema von 11b.

Tabelle A 28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 11b.

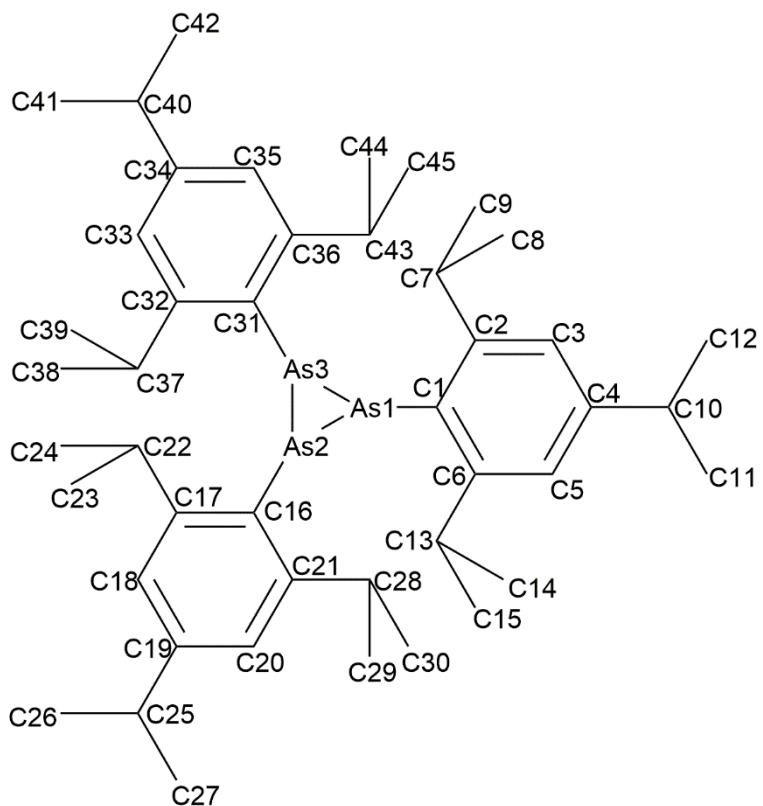
<b>P1-C1</b>	1,8504(12)	<b>P1-C13</b>	1,7721(12)
<b>N1-C13</b>	1,3708(15)	<b>N2-C13</b>	1,3709(16)
<b>N1-C16</b>	1,4523(16)	<b>N2-C19</b>	1,4585(16)
<b>N1-C14</b>	1,3935(17)	<b>N2-C15</b>	1,4075(16)
<b>C14-C15</b>	1,3450(19)	<b>C13-P1-C1</b>	103,53(5)
<b>P1-C13-N1</b>	120,14(9)	<b>P1-C13-N2</b>	135,08(9)
<b>N1-C13-N2</b>	104,75(10)	<b>C13-P1-C1-C2</b>	67,10(10)



Schema A 13: Nummerierungsschema von 11c.

Tabelle A 29: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 11c.

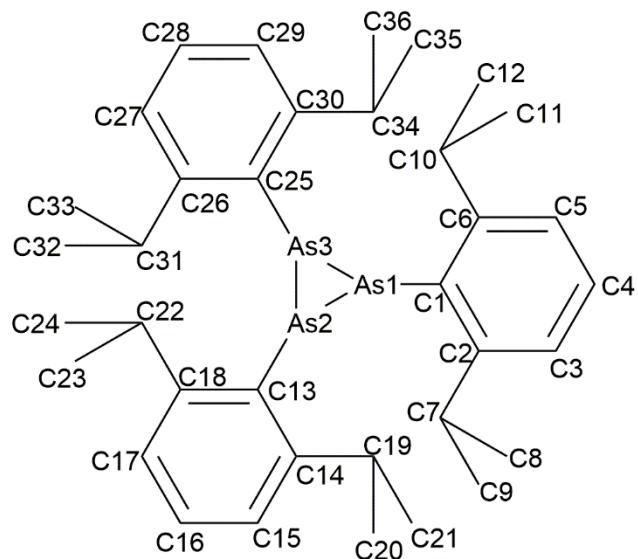
<b>P1-C1</b>	1,837(2)	<b>P1-C10</b>	1,789(2)
<b>N1-C10</b>	1,360(3)	<b>N2-C10</b>	1,357(3)
<b>N1-C13</b>	1,454(3)	<b>N2-C14</b>	1,458(3)
<b>N1-C11</b>	1,392(3)	<b>N2-C12</b>	1,386(3)
<b>C11-C12</b>	1,355(3)	<b>C10-P1-C1</b>	102,92(10)
<b>P1-C10-N1</b>	130,08(17)	<b>P1-C10-N2</b>	125,19(16)
<b>N1-C10-N2</b>	104,65(19)	<b>C10-P1-C1-C2</b>	43,0(2)



Schema A 14: Nummerierungsschema von 12a.

Tabelle A 30: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 12a.

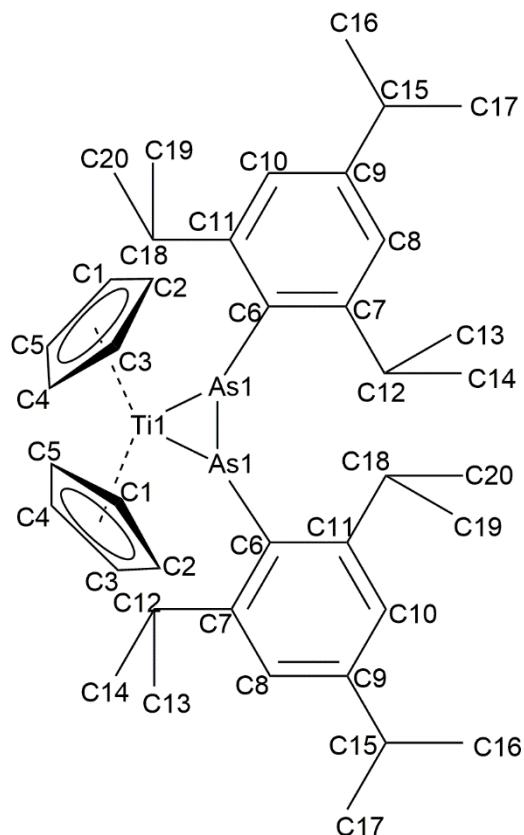
<b>As1-As2</b>	2,4514(2)	<b>As1-As3</b>	2,4530(2)
<b>As2-As3</b>	2,4767(2)	<b>As1-C1</b>	1,9845(14)
<b>As2-C16</b>	1,9819(5)	<b>As3-C31</b>	1,9926(15)
<b>As1-As2-As3</b>	59,664(6)	<b>As2-As1-As3</b>	60,609(7)
<b>As1-As3-As2</b>	59,727(7)	<b>C1-As1-As2</b>	112,57(4)
<b>C1-As1-As3</b>	113,54(4)	<b>C16-As2-As1</b>	109,62(4)
<b>C16-As2-As3</b>	105,77(4)	<b>C31-As3-As1</b>	95,48(4)
<b>C31-As3-As2</b>	97,96(4)		



Schema A 15: Nummerierungsschema von 12b.

Tabelle A 31: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 12b.

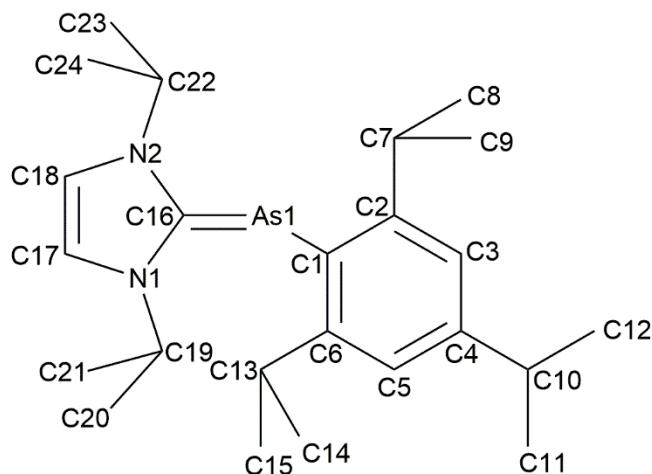
<b>As1-As2</b>	2,4463(2)	<b>As1-As3</b>	2,4769(2)
<b>As2-As3</b>	2,4554(2)	<b>As1-C1</b>	1,9949(15)
<b>As2-C13</b>	1,9831(16)	<b>As3-C25</b>	1,9849(15)
<b>As1-As2-As3</b>	60,705(6)	<b>As2-As1-As3</b>	59,831(6)
<b>As1-As3-As2</b>	59,464(6)	<b>C1-As1-As2</b>	94,88(4)
<b>C1-As1-As3</b>	98,65(4)	<b>C13-As2-As1</b>	114,85(5)
<b>C13-As2-As3</b>	110,74(5)	<b>C25-As3-As1</b>	105,53(4)
<b>C25-As3-As2</b>	110,42(4)		



### Schema A 16: Nummerierungsschema von 13.

Tabelle A 32: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 13.

<b>As1-As1</b>	2,4877(3)	<b>Ti1-As1</b>	2,6255(4)
<b>As1-C6</b>	1,9982(14)	<b>Ti1-As1-As1</b>	61,721(6)
<b>As1-Ti1-As1</b>	56,558(11)	<b>Ti1-As1-C6</b>	110,53(4)
<b>As1-As1-C6</b>	110,86(4)		



### Schema A 17: Nummerierungsschema von 14.

**Tabelle A 33: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 14.**

<b>As1-C1</b>	1,9854(15)	<b>As1-C16</b>	1,9376(16)
<b>C16-N1</b>	1,351(2)	<b>C16-N2</b>	1,352(2)
<b>N1-C19</b>	1,472(2)	<b>N2-C22</b>	1,473(2)
<b>N1-C17</b>	1,383(2)	<b>N2-C18</b>	1,380(2)
<b>C17-C18</b>	1,331(3)	<b>C16-As1-C1</b>	94,97(7)
<b>As1-C16-N1</b>	125,63(13)	<b>As1-C16-N2</b>	128,73(12)
<b>N1-C16-N2</b>	105,59(13)	<b>C16-As1-C1-C2</b>	58,62

## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Dr. Christian Hering-Junghans für die ausgezeichnete Betreuung, die Hilfe und Unterstützung, die ich in meiner Zeit in seiner Arbeitsgruppe erfahren durfte, sowie das bei zahlreichen Gelegenheiten in mich gesetzte Vertrauen. Ich möchte mich bei ihm auch für die gute Zusammenarbeit in zahlreichen Projekten, die Unterstützung meiner Arbeit durch quantenchemische Rechnungen und die Lösung der Röntgenkristallstrukturanalysen bedanken. Zusätzlich bin ich dankbar für die zahllosen Tipps und Hinweise sowohl für das praktische Arbeiten im Labor als auch für die Darstellung der erzielten Ergebnisse in mündlicher und schriftlicher Form.

Zusätzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Johannes Gerardus de Vries, dem Leiter unsere Abteilung am Leibniz-Institut für Katalyse e.V., für die Unterstützung unserer Arbeitsgruppe sowie den wissenschaftlichen Austausch im Rahmen der Abteilungsseminare bedanken.

Dank gilt außerdem unseren Kooperationspartnern für die gute Zusammenarbeit. Dabei möchte ich Dr. Fabian Reiß für die Zusammenarbeit im Projekt der Titanocen-induzierten Fragmentierung der Triphosphirane danken. Dr. Jabor Rabeah, Dr. Ivo Krummenacher und Prof. Dr. Holger Braunschweig danke ich für die Hilfe bei der Messung und Auswertung des EPR-Spektrums. Bei Dr. Haijun Jiao möchte ich mich für die Unterstützung mit quantenchemischen Rechnungen bedanken. Zusätzlich danke ich der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eric Rivard, insbesondere Ian C. Watson, sowie Prof. Dr. Emma C. Davy für die Zusammenarbeit im Projekt der Buchwald-Hartwig-Aminierungen.

Ein großer Danke gilt auch Dr. Anke Spannenberg für die Messung der Molekülstrukturen mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und die Mühen, die sie sich dabei gemacht hat, auch schwierige Messprobleme für mich zu lösen. In diesem Zusammenhang möchte ich der gesamten analytischen Abteilung des Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. danken. Für die Erfüllung zahlreicher Sonderwünsche möchte ich dabei Frau Susann Buchholz besonders danken.

Für die Unterstützung im Labor möchte ich den beiden Praktikanten B.Sc. Jan-Erik Siewert und B.Sc. Tim Wellnitz sowie den beiden Auszubildenden Frau Helen Hornke und Frau Julia Schröder danken.

Ein großer Dank gilt außerdem der Firma Umicore für die freundliche Spende der Pd-dvds-Lösung, welche zur Synthese der aNHC-Komplexe eingesetzt wurde. Für zahlreiche weitere

großzügige Chmikalienspenden möchte ich mich ganz herzlich bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz, der Gruppe von Prof. Dr. Marko Hapke, der Gruppe von Dr. Fabian Reiß, der Gruppe von Dr. Thomas Werner, der Gruppe von Dr. Ralf Jackstell, der Gruppe von Dr. Helfried Neumann, der Gruppe von Prof. Dr. Udo Radius und der Nachwuchsgruppe von Dr. Jola Pospech bedanken.

An Christian, Erik, Christoph, Helen, Justus, Jan, Tim, Julia, Priyanka und Malte, die Mitglieder der Nachwuchsgruppe Hering-Junghans während meiner Zeit in der Gruppe, geht ein sehr herzlicher Dank für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre sowie für viele interessante, lehrreiche und amüsanten Unterhaltungen.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken – für all die Unterstützung, die sie mir in all den Jahren gegeben haben und für die Geduld, die sie aufgebracht haben, wenn ich von meinem Arbeitsalltag erzählt habe und sie kaum ein Wort verstanden haben. Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Mutter, Frau Elke Kummer, bedanken, ohne deren Unterstützung sowohl mein Studium als auch meine Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Vielen Dank!

## Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und verfasst habe. Dazu wurden keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet. Die aus den angegebenen Werken inhaltlich oder wörtlich übernommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 16.07.2020

---

André Schumann

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	André Schumann
Geburtsdatum	09. Dezember 1991
Geburtsort	Weißenfels
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

## Ausbildung

10/2017-09/2020	Promotionsstudium am Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock, in der Nachwuchsgruppe von Dr. Christian Hering-Junghans
12/2020	Promotion ( <i>Dr. rer. nat.</i> ) Titel der Dissertation: „ <i>N</i> -Heterocyclische Olefine als neuartige Ligandensysteme und die Chemie der arylsubstituierten Triphosphirane“
10/2014-01/2017	Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
01/2017	Abschluss Master of Science Thema der Masterarbeit: „Synthese und Charakterisierung neuer Spiro-Diazatetracenderivate“
10/2010-09/2014	Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
09/2014	Abschluss Bachelor of Science Thema der Bachelorarbeit: „Einfluss von Spurenelementen auf die Produktion cyanobakterieller Toxine“
2004-2010	Goethegymnasium Weißenfels
07/2010	Erreichen der Allgemeinen Hochschulreife

## *Berufstätigkeit*

seit 10/2020	Wissenschaftlicher Mitarbeiter (PostDoc-Stelle) in der Nachwuchsgruppe von Dr. Christian Hering-Junghans am Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock
10/2017-09/2020	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Nachwuchsgruppe von Dr. Christian Hering-Junghans am Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock
08/2017	Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas Heinze am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
01/2017-06/2017	Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rainer Beckert am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
08/2015	Tutor im Praktikum der organischen Chemie für Biologen und Biogeowissenschaftler an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena
08/2014	Tutor im Praktikum der organischen Chemie für Biologen und Biogeowissenschaftler an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena
08/2013-09/2013	Tutor im Praktikum der organischen Chemie für Biologen und Biogeowissenschaftler an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena
08/2012-09/2012	Angestellter bei der Infra-Zeitz Servicegesellschaft mbH
08/2011-09/2011	Angestellter bei der Infra-Zeitz Servicegesellschaft mbH

