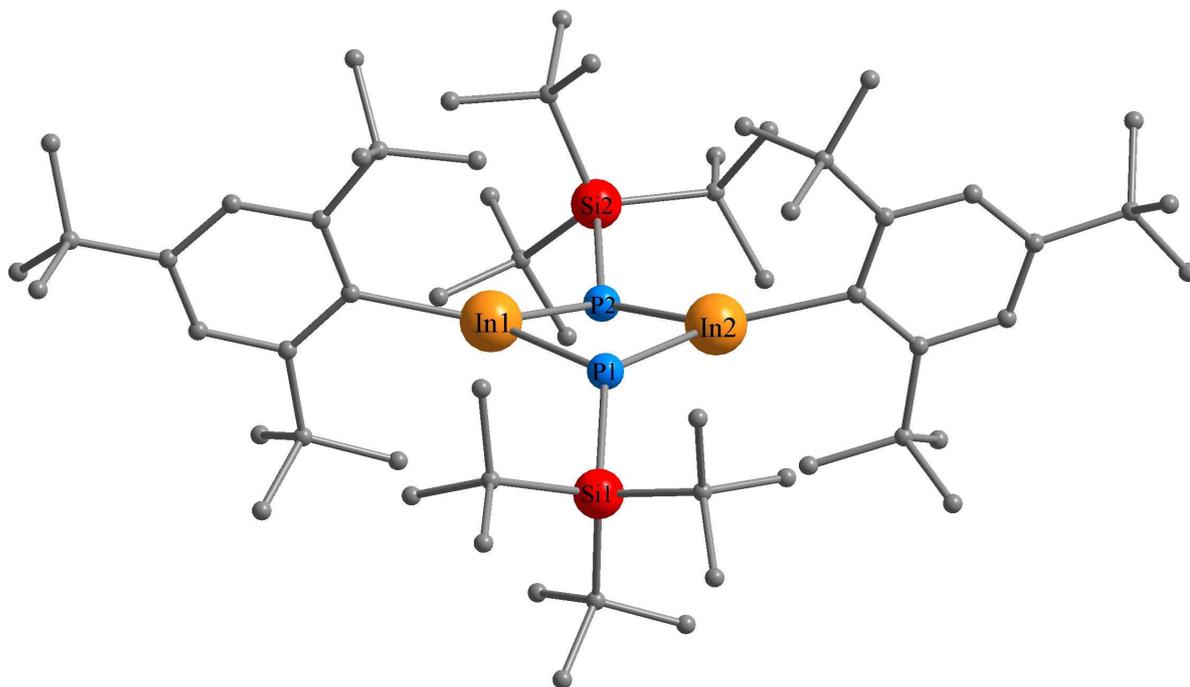


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Oligomerisierungseigenschaften von Trialkylsilylphosphanyltrielen und Synthese neuer Phosphanidliganden



Thomas Martin Rotter

aus München

2005

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Matthias Westerhausen betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 4.07.2005



Thomas Rotter

Die Dissertation wurde eingereicht am 11.07.2005

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Westerhausen
2. Gutachter Prof. Dr. Th. Klapötke

Mündliche Prüfung am 05.08.2005

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen in der Zeit von Dezember 2002 bis Juni 2005 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München sowie dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater für die mir gewährte Forschungsfreiheit, das mir entgegengebrachte Vertrauen, seine stete Hilfsbereitschaft und das sehr gute Arbeitsklima. Sehr dankbar bin ich auch für die Ermöglichung des USA-Aufenthalts und der Teilnahme an der 21st International Conference on Organometallic Chemistry in Vancouver, Canada.

Großer Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung durch das FCI-Promotionsstipendium.

Prof. Phil P. Power von der UC Davis, California, möchte ich für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis mitzuarbeiten, danken.

Ein großer Dank gilt auch Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff für die ausgezeichnete Unterstützung bei allen NMR-spektroskopischen Anliegen und für die gute Zusammenarbeit bei der gemeinsamen Veröffentlichung.

Herrn Prof. Dr. I.-P. Lorenz möchte ich für die Möglichkeit danken, vorübergehend in seinem Labor arbeiten zu können.

Meinen Laborkollegen Brigitte Stein, Dr. Sabine Weinrich, Dr. Tobias Bollwein, Alexander Kalisch, Dr. Alexander N. Kneifel, Christian Koch, Rainer Kränzle, Dr. Manfred Oßberger, Gerhard Sapelza und dem Arbeitskreis von Prof. Lorenz danke ich für die gute Zusammenarbeit und die schöne Gemeinschaft. Den Kollegen in Jena danke ich für die freundliche Aufnahme nach dem Umzug des Arbeitskreises an die Friedrich-Schiller-Universität. Meinen Forschungspraktikanten Christian Pfaller und Tim Pust danke ich für ihren Einsatz. Atilla Nal danke ich für die IT-Unterstützung.

Priv.-Doz. Dr. Axel Schulz danke ich für die *ab initio* Kalkulationen und die gute Zusammenarbeit bei der gemeinsamen Veröffentlichung.

Dr. Helmar Görls, Dr. Alexander N. Kneifel und Dr. Peter Mayer möchte ich für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen und Auswertung der Datensätze danken.

Den Herren P. Mayer, Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff, Dr. B. Krumm und Dr. J. Weigand danke ich für die Messung unzähliger NMR-Spektren. Den Mitarbeitern der Analytikabteilungen in München und Jena, insbesondere Frau Kiesewetter, Frau Ewald und Herrn Dr. Fischer danke ich ebenso.

Ein besonderer Dank für das Korrekturlesen geht an Manfred Oßberger, Irmgard Rotter, Barbara-Maria Loth und Kuno Rotter.

Barbara-Maria Loth möchte ich für die großartige, kontinuierliche Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit sehr herzlich danken.

Für Barbara-Maria

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Ergebnisse und Diskussion.....	6
2.1	Trialkylsilylphosphanide der Gruppe 13.....	6
2.1.1	Einleitung.....	6
2.1.2	Trialkylsilylphosphanide als Edukte für Metathesereaktionen.....	9
2.1.3	Verbindungen mit kleinen Liganden am Trielatom.....	16
2.1.4	Dichtefunktionaltheoretische Berechnung der Ga ₂ P ₂ -Ringe	27
2.1.5	Sterisch anspruchsvolle organische Liganden am Trielatom	35
2.2	Koordination von Wolframpentacarbonyl-Einheiten an Phosphanide und Trialkylsilylphosphanide.....	51
2.2.1	Einleitung.....	51
2.2.2	Koordination von Wolframpentacarbonyl an LiPH ₂	53
2.2.3	Koordination von Wolframpentacarbonyl an Trialkylsilylphosphanide	60
2.2.4	Koordination von Wolframpentacarbonyl an Bistrialkylsilylphosphanide .	71
2.2.5	Einfach- und Zweifachverbrückte Phosphanide	77
2.3	Ferrocenylphosphane als Analoga zu Silylphosphanen	87
2.3.1	Einleitung.....	87
2.3.2	Synthese	87
2.3.3	Spektroskopische Charakterisierung	89
3	Experimenteller Teil	91
3.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	91
3.2	Versuche zu Kapitel 2.1.2.....	94
3.3	Versuche zu Kapitel 2.1.3.....	96

3.4	Versuche zu Kapitel 2.1.5.....	101
3.5	Versuche zu Kapitel 2.2.....	108
3.6	Versuche zu Kapitel 2.3.....	122
3.7	Kristallographische Daten	124
4	Zusammenfassung	139
5	Anhang.....	148
5.1	Abkürzungsverzeichnis	148
5.2	Lebenslauf	149
5.3	Publikationen	150
5.4	Literaturverzeichnis	152

1 Einführung

In den letzten 20 Jahren wurde die Synthese von binären Organometallverbindungen der Gruppe 13 und 15 aufgrund ihrer Anwendung in der modernen Mikroelektronik, insbesondere für Leuchtdioden, High Electron Mobility Transistoren (HEMT) und neue keramischen Materialien, intensiv untersucht. In diesem Zusammenhang wurden Phosphinoalane, -gallane, und -indane hergestellt, um Single-Source-Precursor als Ausgangsmaterial für AlP^[1], GaP^[2] und InP^[3] zu erhalten. Als wichtiges Verfahren für die Erzeugung von III/V-Halbleiterschichten ist die Metallorganische Gasphasenepitaxie MOVPE (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) zu nennen.^[4] In den dazu benötigten molekularen Einkomponentenvorstufen sind die

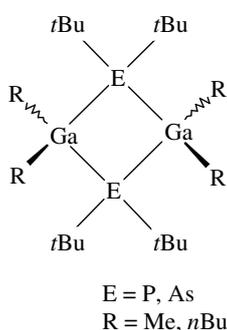


Abbildung I: Precursor-Verbindungen für die Halbleiterherstellung.

Elemente der Gruppe 13 und 15 kovalent gebunden und lassen sich in Form dünner kristalliner Schichten auf ein Trägermaterial aufbringen. Abbildung I zeigt beispielhaft Precursor-Verbindungen des Typs $[R_2GaEtBu_2]_2$ (R = Me, nBu; E = P, As).^[2] Auch die Verwendung von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen in Precursor-Molekülen als Vorstufen für intermetallische Phasen wie beispielsweise die Abscheidung der β -CoGa-Phase aus $[(CO)_4CoGaCl_2(THF)]$ wurde beschrieben.^[5]

Um möglichst kleine Einheiten, d.h. monomere und flüchtige Verbindungen, mit definierten Eigenschaften für die technische Anwendung zu erhalten, wurden geeignete Substituenten an den Triel- und Pentelatomen angebracht. Als weiteres Forschungsziel auf diesem Gebiet ist die Synthese von niedervalenten Verbindungen schwerer Hauptgruppenelemente zu nennen, wobei das Interesse ebenso auf monomere Verbindungen wie auch auf Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen gerichtet ist.^[6, 7] Dabei sollte die Bindungsordnung zwischen denselben einen Wert größer als eins aufweisen. Die Fähigkeit der schweren Homologen des Kohlenstoffs, Doppelbindungen auszubilden, war von großem

bindungstheoretischen Interesse und widersprach der Doppelbindungsregel, nach der vor allem Elemente der zweiten Periode Mehrfachbindungen ausbilden können.^[8, 9] Seit der Synthese der ersten Si-Si-Doppelbindung durch *West et al.*^[10] wurden bis heute ca. 50 Moleküle mit Si-Si-Doppelbindung beschrieben.

Um die Koordinationssphäre der niedervalenten Elemente beispielsweise gegenüber Oligomerisierungsreaktionen abzuschirmen bzw. kinetisch zu stabilisieren, wurden in einigen Arbeitsgruppen unterschiedliche Ligandensysteme entwickelt. Von Interesse sind hierbei auch die ungewöhnlichen Geometrien, die durch diese großen Substituenten erzwungen werden.^[11]

Von *Power et al.* werden sterisch anspruchsvolle Terphenyl-Liganden verwendet, um homoleptische und heteroleptische Verbindungen mit Mehrfachbindungscharakter

zwischen Hauptgruppenelementen zu stabilisieren.^[12] Zu nennen sind hier 2,6-Dipp₂C₆H₃⁻ (Dipp = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃⁻), 2,6-Trip₂C₆H₃⁻ (Trip = 2,4,6-*i*Pr₂C₆H₃⁻) und 2,6-Mes*₂C₆H₃⁻ (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂⁻).^[13]

Diese Liganden können beispielsweise nach einer Metallierung als lithiumorganische Verbindung eingesetzt werden.^[14] Inzwischen wurden

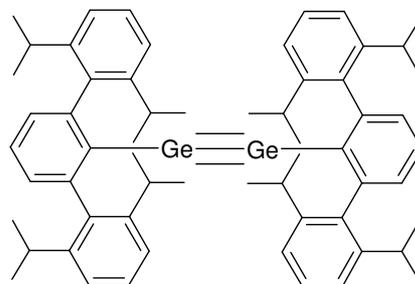


Abbildung II: $[Ge(Trip)]_2$ mit Ge-Ge-Bindungsordnung von ca. 2.5.

alkinanalogue Verbindungen des Germaniums (Abbildung II)^[12], Zinns^[15] und Bleis^[16] beschrieben, wobei die Bindungsordnung allerdings deutlich kleiner als drei ist.

Eine weitere Ligandenklasse wurde **2004** von *Sekiguchi et al.* erfolgreich bei der Synthese und strukturellen Charakterisierung der ersten Si-Si-Dreifachverbindung eingesetzt (Abbildung III).^[17] Dabei wurde ein Silylligand verwendet, dessen sterischer Anspruch wiederum durch silylsubstituierte Kohlenstoffatome entsteht.

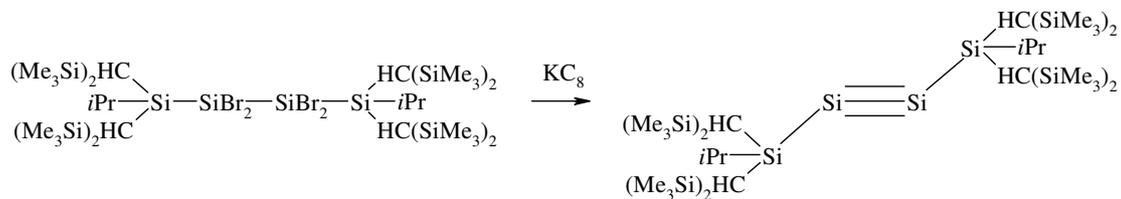


Abbildung III. Erste röntgenographisch charakterisierte Verbindung mit Si-Si-Dreifachbindung.

In Konkurrenz um die Charakterisierung der ersten Si-Si-Dreifachbindung wurde des Weiteren von *Wiberg et al.* ein Ligand verwendet, der sich vom räumlichen Anspruch her nur sehr wenig unterscheidet, wobei es dennoch nicht gelang, Einkristalle dieser

Verbindung zu erhalten.^[18] Die in Abbildung IV dargestellte Verbindung wurde noch vor der Verbindung von *Sekiguchi et al.* durch NMR-Experimente und Folgereaktionen nachgewiesen und charakterisiert.

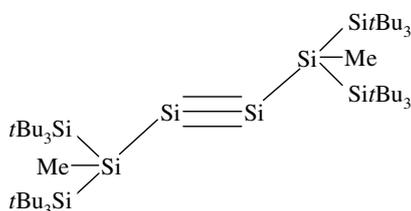


Abbildung IV. Erste spektroskopisch nachgewiesene Verbindung mit Si-Si-Dreifachbindung.

Neben röntgenographischen Einkristallstrukturanalysen wurde das Verständnis zwischen Struktur und Eigenschaften der Organometallverbindungen in den letzten Jahren auch durch theoretische Studien mit Berechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, vergrößert. So konnten im Falle des Moleküls von *Wiberg et al.* (Abbildung IV) eine Si-Si-

Bindungslänge von 207.2 pm berechnet werden, deren Wert mit der später charakterisierten ähnlichen Verbindung von *Sekiguchi et al.* mit 206.22(9) pm gut übereinstimmt.^[19] Auch für die Berechnung der Bindungsordnung in Mehrfachbindungssystemen sind theoretische Methoden wie beispielsweise die NBO-Analyse (Natural Bond Orbital) sehr wichtig geworden. Gerade für Bindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen besteht Diskussionsbedarf bezüglich der Bindungsbeschreibung aufgrund der beobachteten *trans-bent*-Strukturen im Gegensatz zu planaren bzw. linearen Doppel- und Dreifachbindungen beim Kohlenstoff. Die Frage, warum Sn-Sn-Doppelbindungssysteme in Lösung dissoziieren, ist mit klassischen Modellen nicht erklärbar.^[20] Auch die Berechnung von Compliance-Force-Kraftkonstanten und Populationsanalysen liefert keine einheitlichen Ergebnisse.^[21]

Trialkylsilylsubstituierte Liganden fanden jedoch nicht nur zur Stabilisierung von Mehrfachbindungen zwischen Gruppe 14 Elementen ihre Anwendung. Komplexe von trialkylsilylsubstituierten Phosphanen mit Trialkylalanen oder Aluminiumtrichlorid wurden schon vor über 25 Jahren untersucht.^[22] Das Konzept zur Erhöhung der Stabilität und Löslichkeit von metallorganischen Verbindungen in üblichen organischen Lösungsmitteln durch die Verwendung dieser Trialkylsilyl-Liganden wie beispielsweise $\text{Si}i\text{Pr}_3$ und $\text{Si}i\text{Bu}_3$ ermöglichte die Stabilisierung unterschiedlichster Substanzklassen. Der Tri(tert-butyl)silyl-Rest besitzt weitere Vorteile, da er aufgrund der gesättigten Organylsubstituenten chemisch relativ inert ist und im Gegensatz zu Trimethylsilyl-Substituenten nicht zu intramolekularer Wanderung neigt.^[11] Nur einige wenige, aber repräsentative Beispiele sind die Kupfer(I)-tri(tert-butyl)silylphosphandiide von

Wiberg *et al.*^[23] und die zentrale Ca_4P_4 Heterocubaneinheit in $(\text{THF})_2\text{Ca}_6[\text{PSi}t\text{Bu}_3]_4[\text{P}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_4$ ^[24].

Während für homoleptische Verbindungen der 13. und 15. Gruppe mittlererweile einige Verbindungen beschrieben wurden, weisen die meisten Substanzen mit heteroleptischen, unsymmetrischen Doppelbindungen zwischen den Elementen der 13. und 15. Gruppe noch zusätzlich einen Bindungspartner aus der 2. Periode auf.

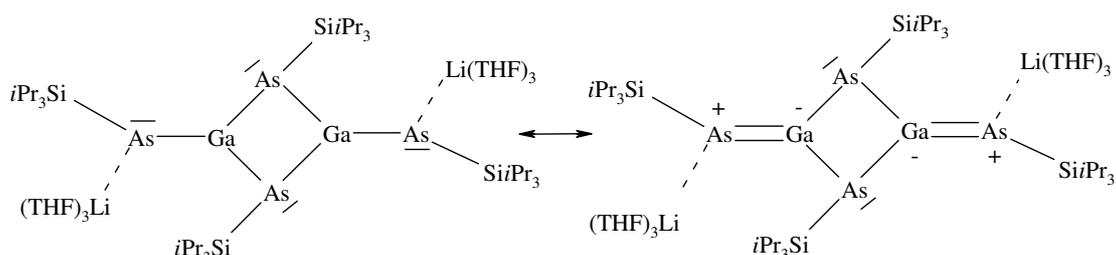


Abbildung V. Mesomere Grenzstrukturen einer Verbindung mit zwei Ga-As-Doppelbindungen.

Abbildung V zeigt jedoch eine Verbindung von v. Hänisch *et al.* mit Ga-As-Mehrfachbindungen.^[25]

Auch für monomere $\text{E}^{\text{III}}\text{P}$ -Verbindungen sowie $\text{E}^{\text{III}}\text{P}_n$ -Ringsysteme und Clusterverbindungen wurden quantenmechanische Untersuchungen durchgeführt.^[26, 27, 28] Während es für Verbindungen des Typs $[\text{RR}'\text{GaPR}''\text{R}''']_2$ eine sehr große Anzahl an Beispielen in der Literatur gibt, wurden bisher nur wenige Verbindungen mit dreifach koordinierten Phosphor- und Galliumatomen beschrieben. In_2P_2 -Verbindungen sind zahlenmäßig weit weniger hergestellt worden. So gab es beispielsweise noch kein dimeres Phosphanylindan mit dreifach koordinierten Indium- und Phosphoratomen. Bei einer planaren Umgebung der Elemente im Ring sollte es möglich sein, Elektronendichte des freien Elektronenpaars am Phosphoratom in leere Atomorbitale des Indiumatoms abzugeben und so die Bindungsordnung zu erhöhen. Theoretische Berechnungen der Oligomerisierungsenthalpien der Verbindungen des Typs $[\text{XIn-PH}']_n$ (mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und I) zeigen die Tendenz zur Clusterbildung in Abhängigkeit der Substituenten.^[29] Bei anorganischen Ringsystemen $[\text{RE}^{\text{III}}\text{E}^{\text{V}}\text{R}']_n$ stellt sich zudem die Frage nach der Aromatizität dieser Verbindungen in Analogie zu den organischen Heterocyclen.^[30]

Die Beziehung zwischen der ausgebildeten Struktur einer Organometallverbindung und der Größe der gewählten Liganden unter Berücksichtigung der Atomradien der Metallatome ist der Schlüssel zur Synthese von Substanzen mit definierten Eigenschaften. Die vorliegende Arbeit geht bei ihrer Zielsetzung deshalb von dieser Fragestellung aus.

2 Ergebnisse und Diskussion

Wie in der Einführung erwähnt, bilden Organometallverbindungen zwischen Elementen der Gruppe 13 und 15 Strukturen von monomeren bis hin zu hexameren Clustern bzw. Käfigen aus. Maßgebend für den Grad der Oligomerisierung ist hierbei die Größe des Triels und Pentels, die Größe und Eigenschaften der Substituenten an den Metallen und Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen. Das nachfolgende Kapitel befasst sich mit der Synthese von Verbindungen mit Trialkylsilylsubstituenten am Phosphoratom und unterschiedlich großen Liganden am Gruppe 13 Element. Die Eigenschaften der Organometallverbindungen werden untersucht und mit quantenmechanischen, dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen verglichen. Ein weiteres Kapitel zeigt die Entwicklung von Phosphanidliganden, deren Oligomerisierungseigenschaften dadurch eingeschränkt sind, dass das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms an eine Wolframpentacarbonyleinheit koordiniert wird. Im letzten Kapitel dieses Teils wird die Möglichkeit der Verwendung von Ferrocenylphosphan-Fragmenten aufgezeigt.

2.1 Trialkylsilylphosphanide der Gruppe 13

2.1.1 Einleitung

In der Literatur sind bereits viele Beispiele für die Verwendung von Trialkylsilylsubstituenten zu finden. Eine Analyse der Oligomerisierungseigenschaften dieser Verbindungen liefert wichtige Informationen über die notwendigen Bedingungen, um monomere, dimere oder oligomere Strukturen definiert herstellen zu können.

Beispiele für monomere Verbindungen mit drei Silylsubstituenten am Phosphoratom und auch drei Liganden am Gruppe 13 Element sind Komplexe des Typs $\text{ClR}_2\text{E}^{\text{III}}\text{-P}(\text{SiMe}_3)_3$. Eine Eliminierung von ClSiMe_3 führt hierbei zu den Dimeren

$[\text{R}_2\text{E}^{\text{III}}\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, wobei E^{III} entweder Aluminium^[22], Gallium^[31] oder Indium^[32] darstellt. Die sterische Spannung bestimmt hierbei nicht nur den Grad der Oligomerisierung, sondern auch die Bindungsparameter wie beispielsweise für die Phosphanylallane gezeigt werden kann.^[31] So findet man in dem Addukt aus GaCl_3 und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ eine Ga-P-Bindungslänge von 238 pm. Eine Eliminierung von Trimethylchlorsilan ergibt das dimere $\text{Cl}_2\text{Ga-P}(\text{SiMe}_3)_2$ mit einem zentralen viergliedrigen Ga_2P_2 -Ring mit durchschnittlichen Ga-P-Abständen von 238 pm.^[31] Die Ga-P-Si-Winkel variieren in diesem Molekül zwischen 111.0° und 116.6° . Durch thermische Zersetzung entsteht GaP, das durch Röntgendiffraktometrie charakterisiert wurde.^[2, 33, 34]

Auch das Lewis-Base stabilisierte Phosphinoalan $\text{DMAP-AlMe}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert mit

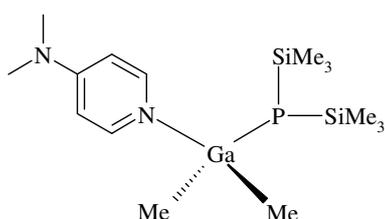


Abbildung 1. Lewis-Base stabilisiertes Phosphanylallan.

GaMe_3 unter Umlagerungsreaktionen zu dem Heterozyklus $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.^[35] Andererseits können diese Ringe auch wieder mit DMAP gespalten und monomere, koordinierte Gallane wie $(\text{DMAP})\text{Me}_2\text{Ga-P}(\text{SiMe}_3)_2$ stabilisiert werden (Abbildung 1).^[36]

Weitere Verfahrensweisen zur Erzeugung von Molekülen mit Ga_2P_2 -Ringen verwenden Metallierungsreaktionen, sodass die bisalkylierten Derivate $[\text{R}_2\text{Ga-P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ für eine große Bandbreite an Alkylsubstituenten wie beispielsweise Me ^[37, 38], Et ^[39], Bu ^[34], CH_2tBu ^[40] und CH_2SiMe_3 ^[41] zur Verfügung stehen. Auch homologe Verbindungen wie $[\text{Et}_2\text{GaSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ wurden beschrieben.^[39]

Wird in diesen Verbindungen jedoch eine Trimethylsilylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt, so führt dies zu einer Vergrößerung des Rings und es bildet sich ein Ga_3P_3 -Ring.^[42] Eine derartige Ringvergrößerung wird für Di(tert-butyl)galliumphosphanid $[t\text{Bu}_2\text{Ga-PH}_2]_3$ beobachtet.^[43]

Zyklen mit dreifach koordinierten Phosphor- und Galliumatomen gibt es bisher jedoch wenige. Beispielsweise gibt es Arylgalliumtriphenylsilylphosphandiide mit einer Ga_2P_2 -Einheit, die ein pyramidal koordiniertes Phosphoratom mit einem Ga-P-Abstand von 233.8 pm und einer Winkelsumme von 325.5° am Phosphoratom aufweisen.^[44] Hingegen kann die Verbindung $[t\text{Bu}_3\text{SiP}(\text{H})\text{-Ga}(\mu\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_2$ durch ein

heteroallylisches Ga-P-Ga-System mit einem planar koordinierten Phosphoratom (Ga-P 225.8 pm) beschrieben werden. Das andere, verbrückende Phosphoratom befindet sich in einer pyramidalen Umgebung (Ga-P 233.6 pm) (Abbildung 2).^[45, 46]

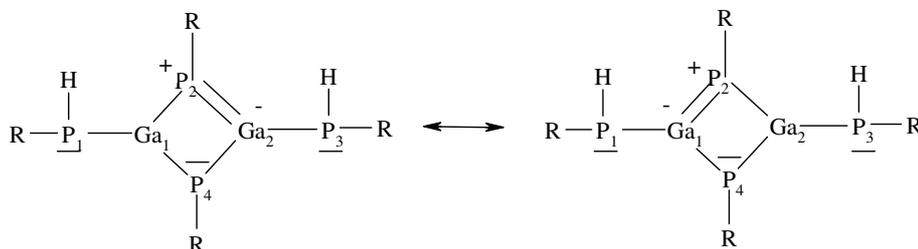


Abbildung 2. Mesomere Beschreibung des Heteroallylsystems von $[t\text{Bu}_3\text{SiP(H)-Ga}(\mu\text{-PSiBu}_3)]_2$.

Während, wie oben beschrieben, Salze der Formel $\text{E}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ mit Tris(trimethylsilyl)phosphan ein 1:1 Addukt bilden^[31, 3], kann man Phosphanylalane auch analog zu den Galliumverbindungen durch Metathesereaktionen von Dialkylaluminiumhalogeniden und Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphaniden erhalten.^[47, 48] Metallierungsreaktionen zwischen Trialkylalanen^[37] oder Dialkylalanen^[49] und trimethylsilylsubstituierten Phosphanen führen zu zyklischen Dimeren des Typs $[\text{R}_2\text{Al-P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, die durch Zugabe einer starken Lewis-Base monomerisiert werden können (Abbildung 1).^[50] Die Metallierung von Triphenylsilylphosphan mit Diisobutylalan bei 80°C in Toluol ergibt das tetramere $[\text{iBuAlPSiPh}_3]_4$ mit einer zentralen Al_4P_4 -Heterokubaneinheit.^[51] Falls ein Wasserstoff^[52] oder ein Chloratom^[53] an das Aluminiumatom gebunden ist, entstehen Verbindungen mit größeren Käfigstrukturen z.B. hexagonale Al_6P_6 -Prismen.

Auch Lithiumsalze von Alanatanionen, wie beispielsweise $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Li}[\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{AlH}_2$, wurden durch Reaktion von LiAlH_4 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan in Diethylether hergestellt.^[54] Ein weiteres polynukleares Phosphanylaluminatanion $[(\text{THF})_2\text{Li}]^+ [(\text{Me}_2\text{Al})_4(\text{PSiPr}_3)_3]^-$ wurde in geringen Ausbeuten durch Reaktion von $[\text{Me}_2\text{Al-P(H)SiPr}_3]_3$ mit *n*Butyllithium und Dimethylaluminiumchlorid erhalten.^[53]

Ähnliche Eigenschaften weisen Indiumderivate auf: Hier kann als charakteristisches Beispiel für $(\text{InP})_n$ -Ringe die Verbindung $[(\text{Me}_2\text{In-P}(\text{SiMe}_3)_2)_3]^{[55]}$ aufgeführt werden, die als Trimer kristallisiert, wohingegen das Ethylderivat eine dimere Struktur^[56] ausbildet. Auch Käfigstrukturen wie in $[\text{EtIn-PSiPr}_3]_4$ und $[\text{EtIn-PSiMe}_2\text{CMe}_2\text{iPr}]_6$ mit

einer zentralen In_4P_4 -Heterokuban- und einer hexagonal prismatischen In_6P_6 -Einheit wurden beschrieben.^[57]

Ein definierter Aufbau von Strukturen sollte daher durch die Beeinflussung der intramolekularen Spannung über die Wahl geeigneter Substituenten möglich sein.

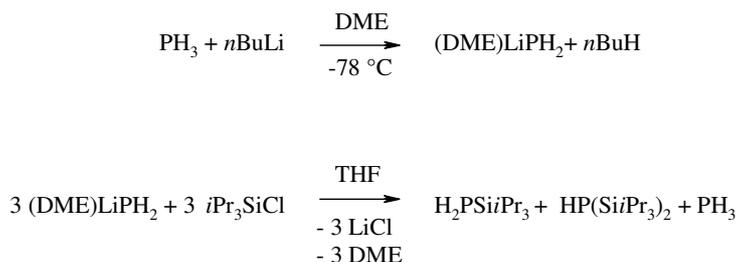
Kapitel 2.1 dieser Arbeit befasst sich mit Verbindungen des Typs $(\text{R}_i\text{E}^{\text{III}}-\text{PR}'_j)_n$, wobei E^{III} ein Element aus der Borgruppe, R ein organischer Rest oder Halogen und R' ein Silylrest ist. Hierbei können $(\text{E}^{\text{III}}\text{P})_n$ -Verbindungen mit $n=1$ als monomere, $n=2$ als dimere Ringe und Würfel mit $n=4$ synthetisiert werden. Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten wie Triisopropylsilyl und Tri(tert-butyl)silyl wird die Bildung von kleineren Käfigstrukturen begünstigt, die meist gut in gängigen, organischen Lösungsmitteln löslich sind. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass Trimethylsilylphosphanide des Typs $\text{MP}(\text{H})\text{SiMe}_3$ in Lösung dismutieren und ein Gemisch aus allen möglichen Verbindungen entsteht, die durch die Formel $\text{MP}(\text{H})_n(\text{SiMe}_3)_{2-n}$ mit $n = 0, 1$ und 2 beschrieben werden.^[58, 59] Diese Dismutierungsreaktionen werden für Triisopropylsilyl- und Tri(tert-butyl)silylphosphanide nicht beobachtet. Daher ergibt beispielsweise die Metathesereaktion von $\text{KP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3$ mit InCl_3 ein Kalium-tetrakis(triisopropylsilylphosphanyl)indat mit einer Kettenstruktur.^[60]

2.1.2 Trialkylsilylphosphanide als Edukte für Metathesereaktionen

Synthese

Zur Herstellung der Gruppe 13/15 Organometallverbindungen wurde die Metathesereaktion gewählt. Als Ausgangsverbindungen werden hierbei Alkalimetall-trialkylsilylphosphanide eingesetzt. Die Synthese der Alkalimetall-triisopropylsilylphosphanide, der Bis(triisopropylsilyl)phosphanide und der Tri(tert-butyl)silylphosphanide erfolgte nach Literaturvorschriften und wird im Folgenden nur kurz skizziert.

Der erste Schritt umfasst die Herstellung von (Dimethoxyethan-O,O')lithiumphosphanid durch Metallierung von in DME gelöstem PH_3 mit n Butyllithium bei -78°C (Schema 1).^[61, 62, 63, 64]

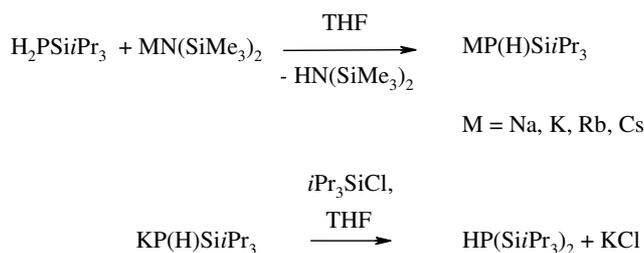


Schema 1. *Synthese von Triisopropylsilylphosphan und Bis(triisopropylsilyl)phosphan.*

Das hydrolyseempfindliche (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid kann dann in THF suspendiert und mit Triisopropylsilylchlorid umgesetzt werden (Schema 1).^[65, 66] Man erhält unter Abspaltung von PH_3 ein Gemisch aus Triisopropylsilylphosphan und Bis(triisopropylsilyl)phosphan. Beide Produkte können destillativ voneinander getrennt werden.

Um reaktive Alkalimetall-triisopropylsilylphosphanide für die Synthese zu erhalten, können die Silylphosphate mit den entsprechenden Metall-bis(trimethylsilyl)amiden gemäß Schema 2 metalliert werden.^[60] Diese quantitativ verlaufenden Reaktionen bieten einen besonders guten Zugang zu den Verbindungen, da das entstehende $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ während der Aufarbeitung im Hochvakuum abdestilliert werden kann.

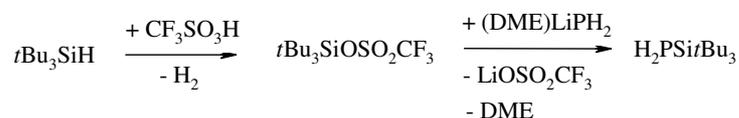
Um selektiv Bis(triisopropylsilyl)phosphan darzustellen, kann auch Kalium-triisopropylsilylphosphanid mit Triisopropylsilylchlorid zum Bis(silyl)phosphan umgesetzt werden (Schema 2).



Schema 2. *Synthese der Alkalimetall-triisopropylsilylphosphanide und Umsetzung zum Bis(triisopropylsilyl)phosphan.*

Im Gegensatz zu der allgemein üblichen Synthese von Trialkylsilylphosphanen wird bei der Synthese von Tri(tert-butyl)silylphosphan nicht vom Trialkylchlorsilan ausgegangen, sondern man setzt den Tri(tert-butyl)silyltrifluormethylsulfonsäureester ein, da sich dieser als ein wirksameres Silylierungsmittel als das analoge Chlorid oder Bromid erwiesen hat. Die Umsetzung des Tri(tert-

butyl)silyltrifluormethylsulfonsäureestern mit (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid führt bei -78°C in THF zum Tri(*tert*-butyl)silylphosphan (Schema 3).^[67]



Schema 3. Synthese von Tri(*tert*-butyl)silylphosphan.

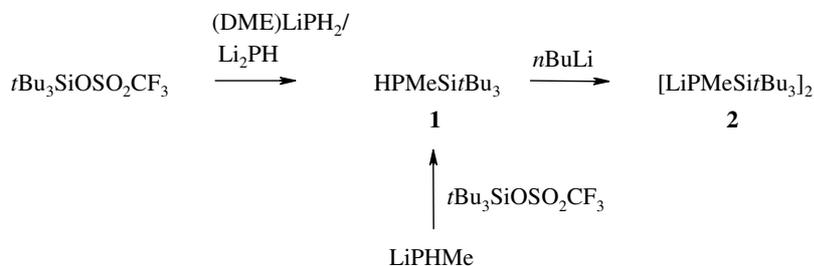
Durch analoge Umsetzung des sterisch äußerst anspruchsvollen Tri(*tert*-butyl)silylphosphans mit einer äquivalenten Menge an Kalium-bis(trimethylsilyl)amid ist das Phosphanid ebenso quantitativ zugänglich.^[68]

Wird bei der Synthese von (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid ein Überschuss an *n*Butyllithium verwendet, so erhält man ein Gemisch aus LiPH_2 und Li_2PH (als DME Addukte). Bei der anschließenden Synthese einer größeren Menge an $\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_3$ kann bei erhöhter Reaktionstemperatur eine Methylgruppe auf das Phosphoratom übertragen werden. Ob die Methylgruppe aus dem DME durch Etherspaltung durch das Li_2PH stammt, kann nicht nachgewiesen werden. Ein so erhaltenes LiP(H)Me kann dann anschließend mit $t\text{Bu}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ reagieren. Das erhaltene $\text{HP(Me)Si}t\text{Bu}_3$ (**1**) wurde durch ^{31}P -NMR-Experimente in einem ca. 1:1 Gemisch bestehend aus $\text{HP(Me)Si}t\text{Bu}_3$ (**1**) und $\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_3$ bei $\delta = -181$ als Dublett identifiziert. Das primäre Phosphan $\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_3$ weist ein Triplett bei $\delta = -264$ auf.

Die Azidität dieses Phosphans reicht nicht aus, um durch $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ deprotoniert zu werden. Jedoch ist eine Metallierung mit *n*BuLi möglich und das entstehende Lithiumphosphanid **2** konnte als dimere Spezies mit einem Li_2P_2 -Ring als zentraler Einheit kristallisiert und strukturell charakterisiert werden. Ein ^{31}P -NMR-Experiment zeigt ein Singulett bei $\delta = -230$, wobei die Hochfeldverschiebung im erwarteten Bereich liegt.

Ein möglicher gezielter Zugang zu $\text{HP(Me)Si}t\text{Bu}_3$ (**1**) ist in Schema 4 dargestellt. Methylphosphan kann durch eine Methyljodid-katalysierte Michaelis-Arbuzov-Reaktion mit anschließender Reduktion durch Lithiumaluminiumhydrid hergestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt werden.^[69] Die Lithiierung des

Methylphosphans zu Lithiummethylphosphid kann dann mit *n*BuLi in DME bei -55°C erfolgen.^[70, 71] Die Lithiumspezies LiP(H)Me könnte anschließend wieder mit *t*Bu₃SiOSO₂CF₃ abgefangen werden.



Schema 4. Synthese von Lithium-methyl(tri(tert-butyl)silyl)phosphanid **2**.

Der P(Me)Si*t*Bu₃-Rest ist synthetisch interessant, da kein Wasserstoff mehr am Phosphoratom gebunden ist und durch die Methylgruppe der sterische Anspruch noch weiter erhöht wird. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch auf die Verwendung dieses neuen Liganden nicht eingegangen.

Anzumerken ist, dass aus sterischen Gründen nie zwei Tri(tert-butyl)silylgruppen an einem Phosphoratom gebunden sind. Auch unsere Versuche dazu blieben erfolglos.

Spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopischen Daten des Phosphans **1** und Phosphanids **2** sind in Tabelle 1 dargestellt. Zum Vergleich sind Daten von verwandten Verbindungen aufgeführt. Die chemische Verschiebung des Phosphanids ist mit $\delta = -230$ im Vergleich zu LiP(H)Si*t*Bu₃ mit $\delta = -322$ zu tiefem Feld hin verschoben. Der Grund dafür liegt in der stärker entschirmenden Eigenschaft der Methylgruppe bei Verbindung **2** im Vergleich zu dem Wasserstoffatom bei LiP(H)Si*t*Bu₃. Die Differenz zwischen der protonierten und metallierten Spezies (**1** und **2**) liegt mit 48 ppm im gleichen Bereich wie für H₂PSi*t*Bu₃ und LiP(H)Si*t*Bu₃ (58 ppm). Im Vergleich dazu besitzt die P-H-Streckschwingung im IR-Spektrum von **1** und H₂PSi*t*Bu₃ mit 2295 cm⁻¹ den gleichen Wert.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **1** und **2** im Vergleich mit Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphaniden/ -phosphan. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^1J_{\text{P,Si}}$	$^1J_{\text{P,H}}$	$\delta^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$	$\nu(\text{P-H})$ [cm ⁻¹]	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
HPMeSi<i>t</i>Bu₃ (1)	-182.0	42.1	198.4	20.9	2295	(PH) 2.27 (Me) 1.10 (<i>t</i> Bu) 1.16	(PSiC) 24.09 (Me ₃) 30.7
H₂PSi<i>t</i>Bu₃ ^[67]	-264.3	33.2	185.5	24.1	2295	(PH) 1.15 (<i>t</i> Bu) 1.09	(PSiC) 23.1 (Me ₃) 30.7
[LiPMeSi<i>t</i>Bu₃]₂ (2)	-230.3	82.3	-	-	-	n.b.	n.b.
LiP(H)Si<i>t</i>Bu₃ ^[46, 68]	-322.2	52.0	165.9	33.6	2261	(PH) -2.11 (<i>t</i> Bu) 1.10	(PSiC) 23.6 (Me ₃) 31.5
NaP(H)Si<i>t</i>Bu₃ ^[46]	-331.5	51.4	163.5	33.4	2300	(PH) -1.75 (<i>t</i> Bu) 1.22	(PSiC) 23.9 (Me ₃) 31.9
RbP(H)Si<i>t</i>Bu₃ ^[46]	-303.7	68.4	141.7	35.5	2355	(PH) -2.34 (<i>t</i> Bu) 1.19	(PSiC) 23.9 (Me ₃) 32.1

Molekülstruktur

Verbindung **2** kristallisiert ebenso wie Bis[(1,2-dimethoxyethan-O,O')lithium-tri(tert-butyl)silylphosphanid] (Abbildung 3) in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n. In Tabelle 2 sind ausgewählte Strukturparameter im Vergleich mit verwandten Verbindungen (Abbildung 3) dargestellt. In den drei dargestellten Verbindungen **2**, [LiP(H)Si(*t*Bu)₃]₂×2 DME und [NaP(H)Si(*t*Bu)₃]₂×4 THF sind sowohl die Lithium- als auch die Phosphoratome vierfach koordiniert. Die Koordinationssphäre der Lithiumatome wird durch Lösungsmittelatome vervollständigt. Im Gegensatz dazu werden in Kapitel 2.2 Lithium-Phosphanide vorgestellt, die als solvens-getrennte Ionenpaare vorliegen.

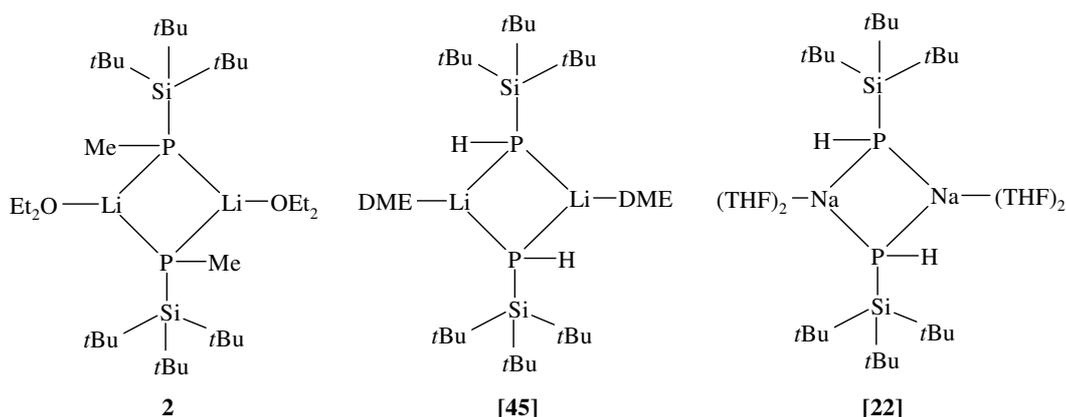


Abbildung 3. Dimere Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphanide.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **2** im Vergleich mit den dimeren Alkalimetall-tri(tert-butyl)silylphosphaniden $[\text{LiP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2 \times 2 \text{ DME}^{[46]}$ und $[\text{NaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2 \times 2 \text{ THF}^{[23]}$.

Verbindung	$[\text{LiPMeSi}t\text{Bu}_3]_2 \times 2 \text{ Et}_2\text{O}$	$[\text{LiP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2 \times 2 \text{ DME}$	$[\text{NaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2 \times 4 \text{ THF}$
M-P	251.6(4)	252.6(3)/ 253.3(4)	282.5(2)/ 283.1(2)
P-Si	222.82(8)	221.33(7)	218.7(2)
M ^{···} M	317.1(7)	330.5(6)	-
M-O	195.2(7)	199.4(4)/ 202.1(4)	228.9(4)/ 232.8(5)
M-P-M	78.3(1),	81.6(2)	85.0(7)
M-P-Si	119.8(9)	127.0(9)/ 123.9(8)	-
Si-P-C	Si-P-C13 107.81(8)	-	-
P-M-P	101.7(2).	98.5(2)	95.0(7)
C-P-Li	C13-P-Li 116.4(1),	-	-

Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **2** ist in Abbildung 4 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in dieser Arbeit alle Kohlenstoffatome in den Abbildungen der Molekülstrukturen isotrop dargestellt. Das Molekül enthält ein Inversionszentrum, wobei die durch Symmetrie erzeugten Atome mit einem Apostroph gekennzeichnet sind. Das zentrale Strukturelement ist ein planarer Li_2P_2 -Ring.

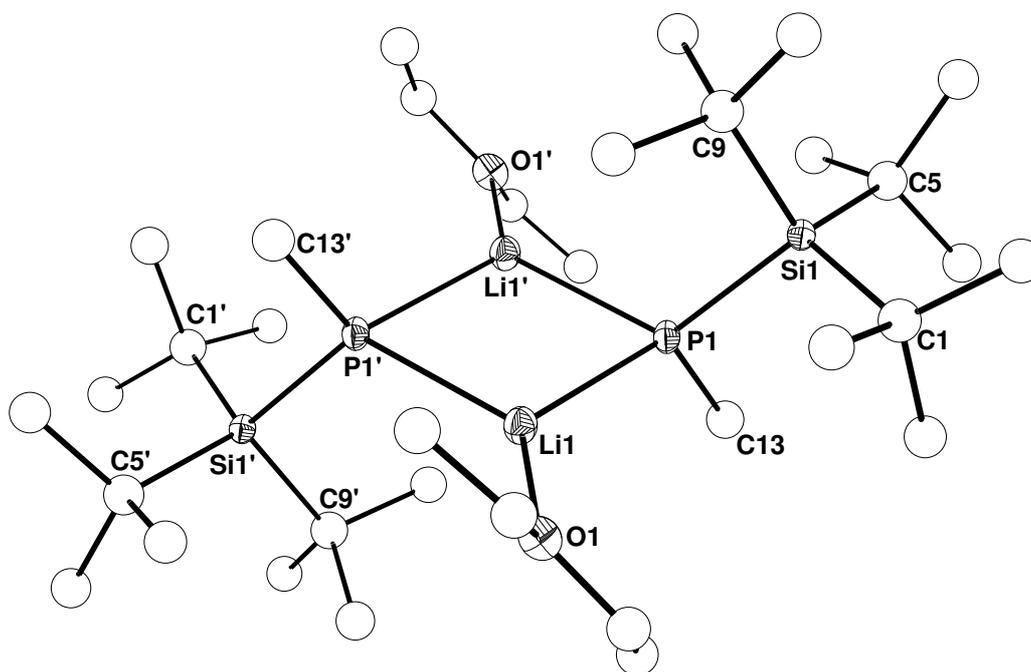


Abbildung 4. Molekülstruktur von **2**, die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

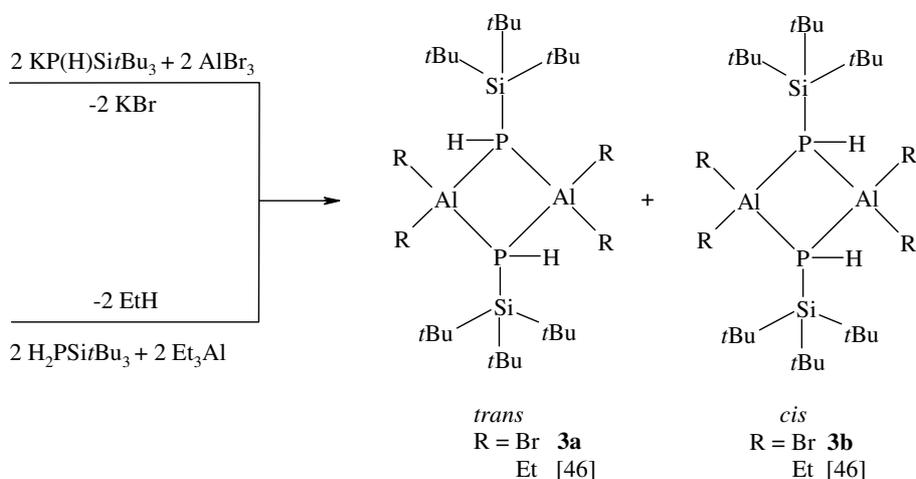
Der endocyclische Winkel an den Phosphoratomen beträgt 78.3° , der endocyclische Winkel an den Lithiumatomen 101.7° . Die Lithiumatome sind mit 6° Abwinkelung der Li-O-Bindung aus der P-Li-P'-Ebene nahezu trigonal planar umgeben. Die vierfach koordinierten Phosphoratome sind mit einem Si-P-C-Bindungswinkel von 116° verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Li-P-Bindungsabstände liegen mit $251.6(4)$ pm in dem zu erwartenden Bereich (Tabelle 2), der Li-Li'-Kontaktabstand beträgt 317 pm (P-P'-Kontaktabstand 390 pm). Die Si-P-Bindungsabstände weisen mit 223 pm einen typischen Wert für Tri(tert-butyl)silylphosphanide auf (Tabelle 2, im Vergleich dazu auch $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit 224.5 pm^[72]).

2.1.3 Verbindungen mit kleinen Liganden am Trielatom

Synthese

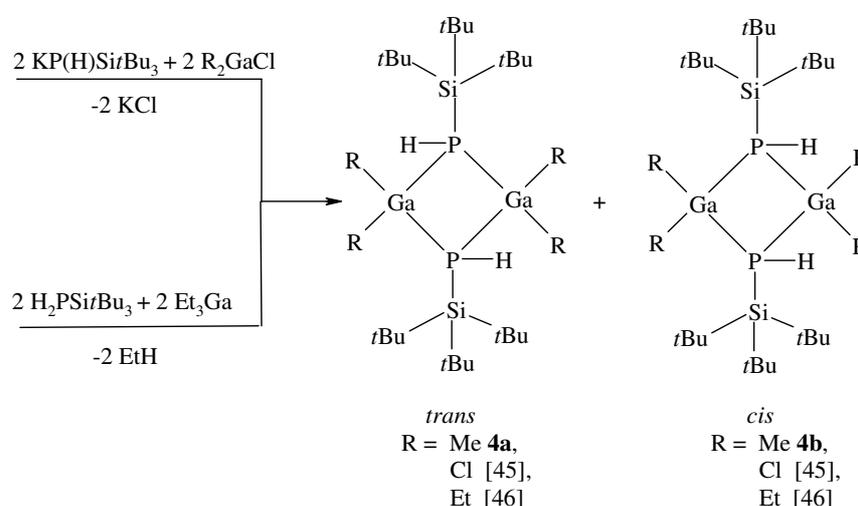
Die Beeinflussung der intramolekularen Spannung kann durch unterschiedliche Trialkylsilylgruppen oder durch die Größe der E^{III}-gebundenen Substituenten erfolgen. Zudem ist der Aufbau von oligomeren Strukturen auch von der Größe der Atomradien der Metallatome abhängig. Dieses Kapitel behandelt kleine Liganden wie Cl, Br und Methyl am Trielatom. Um den schrittweisen Aufbau von Käfigstrukturen auch abhängig von der Metallgröße zu beschreiben, wird mit der Synthese von Phosphinoalanen begonnen (siehe *Westerhausen et al.*^[73]).

Die Synthese des Phosphanylalans **3** erfolgt durch Metathesereaktion von AlBr₃ mit KP(H)Si*t*Bu₃ in Toluol bei -78°C und führt zu der dimeren Verbindung [Br₂AlP(H)Si*t*Bu₃]₂ (**3**). Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt, dass die *cis*- und *trans*-Verbindungen entstehen. Kristallisiert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte hierbei das *cis*-Isomer **3b**. Eine monomere Spezies kann aufgrund der kleinen Substituenten und der dadurch begünstigten Dimerisierungsreaktion nicht beobachtet werden. Analog ergab die Reaktion von *Weinrich* das dimere [Et₂AlP(H)Si*t*Bu₃]₂, ausgehend von Et₃Al und H₂PSi*t*Bu₃, wobei es hier zu einer Ethaneliminierung kommt (Schema 5).^[46] Die Umsetzung von KP(H)Si*t*Bu₃ mit dem kleineren AlCl₃ in Toluol ergibt ein Addukt aus K[(Cl₂Al)₃(μ₃-PSi*t*Bu₃)₂] mit Toluol.^[46]



Schema 5. Synthese von dimeren Phosphinoalanen.

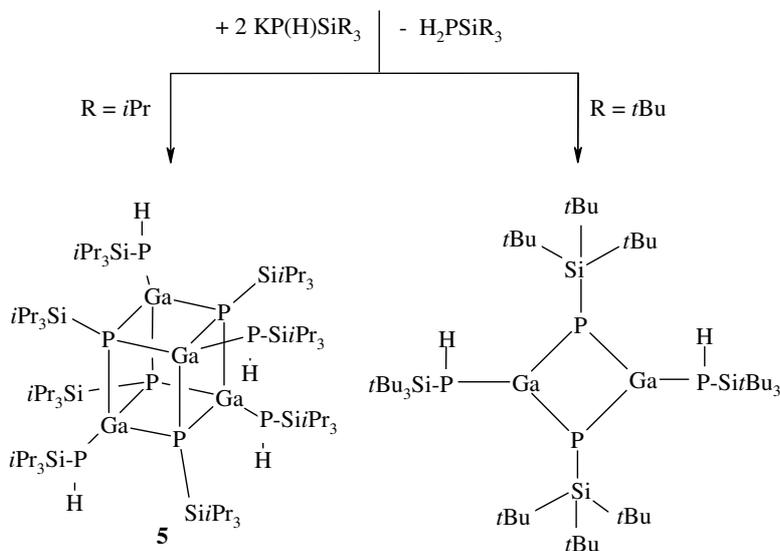
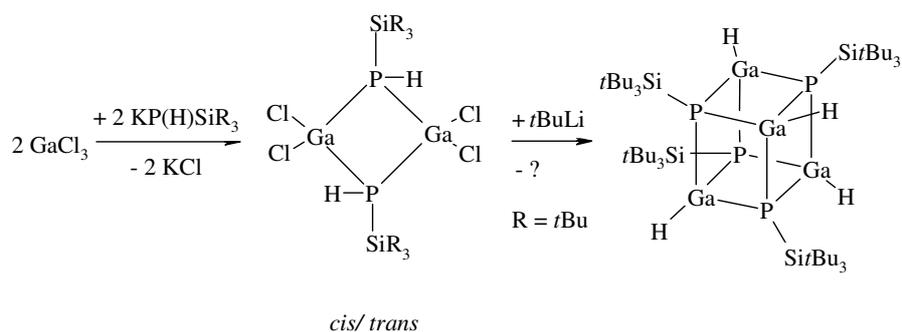
Analog zu den Aluminiumverbindungen bilden auch die Gallium-Phosphor-Verbindungen mit kleinen Substituenten am Metall (z.B. Me, Cl, Et) und sterisch anspruchsvollen Tri(tert-butyl)silylliganden am Phosphoratom dimere Ga_2P_2 -Ringstrukturen aus. Die Metathesereaktion von Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid mit Dimethylgalliumchlorid in DME führt zu dem dimeren Dimethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan (**4**) gemäß Schema 6. Bei der Umsetzung von $GaEt_3$ mit H_2PSiMe_2R ($R = CMe_2iPr$) beobachteten von *Hänisch et al.* ebenfalls das Auftreten des *cis*- und *trans*-Isomers für $(Et_2GaP(H)SiMe_2R)_2$.^[74] Die Reaktion von $GaCl_3$ mit $KP(H)Si(tBu)_3$ führt zu dem von *Weinrich* beschriebenen $[Cl_2GaP(H)Si(tBu)_3]_2$.^[45]



Schema 6. Synthese von dimeren Phosphinogallanen.

Wird hingegen ein Überschuss an $K(H)PSi(tBu)_3$ verwendet, so bildet sich ein Heteroallylsystem aus (Schema 7). Um nun die Auswirkung der Größe des Silylrestes auf das Oligomerisierungsverhalten analysieren zu können, wurde $GaCl_3$ auch mit dem etwas kleineren $KP(H)Si(iPr)_3$ umgesetzt. Während der Tri(tert-butyl)silyl-Rest eine dimere Struktur stabilisieren kann, ist der Triisopropylsilyl-Rest dazu nicht in der Lage. Bei einer Umsetzung von $KP(H)Si(iPr)_3$ und $GaCl_3$ im Verhältnis 3:1 kommt es zu einer Substitution eines Chloratoms am Metallatom durch ein weiteres Phosphanid und zu einer formalen Eliminierung von HCl , wobei das Auftreten von $H_2PSi(iPr)_3$ beobachtet wird. Das entstehende Heteroallylsystem oligomerisiert dann weiter zu einer Heterokubanstruktur mit der Formel $[iPr_3SiP(H)Ga-PSi(iPr)_3]_4$ (**5**) (Schema 7), die durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde (siehe Molekülstrukturen).

Aber auch für den Tri(tert-butyl)silyl-Rest kann sich eine Heterokubanstruktur ausbilden, falls der Ga_2P_2 -Ring mit $t\text{BuLi}$ versetzt wird.^[73] In dieser von *Weinrich* durchgeführten Reaktion wurden die Chloratome am Gallium durch Wasserstoffatome substituiert. Eine ähnliche Struktur wurde durch das Erhitzen von $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ für mehrere Tage auf 80°C erhalten, wobei Ethan abgespalten wurde.^[46] Dies zeigt den entscheidenden Einfluss von relativ kleinen Veränderungen des sterischen Anspruchs der Liganden am Phosphoratom auf die resultierenden Struktur motive und Bindungsverhältnisse.



Schema 7. Reaktionen von Galliumtrichlorid mit Trialkylsilylphosphaniden zu oligomeren Phosphanylgallanen.

Der Radius des Galliumatoms ist dem des Aluminiumatoms sehr ähnlich, wie ein Vergleich von $\text{E}^{\text{III}}\text{-P}$ -Bindungslängen in den Komplexen $\text{Cl}_3\text{E}^{\text{III}}\text{-P}(\text{SiMe}_3)_3$ zeigt (Bindungslängen: Al-P 239 pm^[3], Ga-P 238 pm^[31b]). Wird hingegen InCl_3 als Metathesereagenz verwendet, so entsteht aufgrund des größeren Indiumatoms wiederum eine Heterokuban-Einheit der Formel $(\text{ClInPSi}t\text{Bu}_3)_4$.^[46]

Spektroskopische Charakterisierung

Für alle oben aufgeführten Verbindungen mit viergliedrigen Ringen ergeben sich AA'XX'-Spin-Systeme (H-P...P-H). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Aluminiumverbindung **3** weist sehr breite Signale auf, sodass das X-Teilspektrum des AA'XX'-Spin-Systems und die Kopplungskonstanten nicht genauer ausgewertet werden können. Die chemische Verschiebung von $[\text{Br}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**3**) liegt aufgrund der entschirmenden Wirkung der zwei Bromatome am Aluminium mit $\delta = -203$ (*trans*-Isomer) tieffeldverschoben im Vergleich zu $[\text{ClMeAlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ mit einem Chlor- und einem Methyl-Substituenten und noch stärker verschoben zu $[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ mit zwei Ethyl-Substituenten am Trielatom (Tabelle 3).

Tabelle 3. Vergleich ausgewählter NMR-Parameter und der IR-Streckschwingung der PH-Funktion von $\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_3$ ^[67], $[\text{Br}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**3**), $[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[46], $[\text{ClMeAlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[46] (Hauptisomer), $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4**), $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[45] und $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[46]. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.^{a)}

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	$^1J_{\text{P,H}}$	$^2J_{\text{P,P}}$	$^3J_{\text{P,H}}$	$^4J_{\text{H,H}}$	$\nu(\text{P-H})$ [cm^{-1}]
$\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_3$	-264.3	185.5	-	-	-	2295
<i>trans</i> - $[\text{Br}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (3a)	-203	-	-	-	-	2380
<i>cis</i> - $[\text{Br}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (3b)	-187	-	-	-	-	2380
<i>trans</i> - $[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$	-257.9	243.7	206.8	-3.5	0	2309
<i>cis</i> - $[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$	-249.6	239.7	241.1	-2.9	0	2309
$[\text{ClMeAlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$	-222.7	260.1	214.3	-7.9	0	2302
<i>trans</i> - $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (4a)	-214.5	254.7	229	-3.5	0	2328
<i>cis</i> - $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (4b)	-205.4	249.2	270.0	0.4	0	2328
<i>trans</i> - $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$	-159.1	277.7	236.9	-12.0	0	2302
<i>cis</i> - $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$	-138.0	277	252	< 0.4	0	2302
<i>trans</i> - $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$	-245.1	248.4	236.8	-3.1	0	2311
<i>cis</i> - $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$	-229.7	243.2	273.7	-2.0	0	2311

a) Bestimmung der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen nach: $N = a - b$, $L = [(c-f)(d-e)]^{1/2} = [(g-j)(h-i)]^{1/2}$, $K = g - h = i - j$, $M = c - d = e - f$. Daraus ergeben sich die Kopplungskonstanten sowie die Verschiebungen mit: $\nu_a = \frac{1}{2}(a+b)$, $J' = \frac{1}{2}(N-L)$, $J_a = \frac{1}{2}(K+M)$, $J = \frac{1}{2}(N+L)$, $J_x = \frac{1}{2}(K-M)$. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten können nur relativ zueinander bestimmt werden.^[75]

Die NMR-Experimente mit $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4**) ermöglichen eine genauere Analyse der Kopplungskonstanten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch aus den Isomeren mit *trans*- und *cis*-Konfiguration der PH-Gruppen in einem Verhältnis von

7:1. Aus diesem Verhältnis werden in Kapitel 2.1.4 Rückschlüsse auf das Isomerisierungsverhalten der Verbindungen gezogen und diese Werte mit Berechnungen zu Modellverbindungen verglichen. Das Auftreten von monomeren Spezies in Lösung wird bei keiner Verbindung mit kleinen Substituenten am E^{III}-Metall festgestellt. Dies bedeutet, dass das Dimerisierungsgleichgewicht vollständig auf der Seite der dimeren Spezies liegt bzw. der Energieunterschied zwischen der monomeren und der dimeren Verbindung groß ist.

Die NMR-spektroskopische Auswertung des *cis*-Isomers von [Me₂GaP(H)Si*t*Bu₃]₂ (**4b**) wird im nachfolgenden Text detailliert diskutiert, die Werte für das *trans*-Isomer werden in Klammern angegeben. Die farblose Verbindung **4** weist bemerkenswerte NMR-Daten auf (Tabelle 3). Die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Experiment liegt bei $\delta = -205.4$ (-214.5) und weist ein AA'XX'-Kopplungsmuster auf. Nach numerischen Auswertungsmethoden lassen sich die Kopplungskonstanten zwischen den Phosphor- und Wasserstoffatomen berechnen. Des Weiteren sind die ³J_{P,H}-Kopplungen der an das Gallium gebundenen Methylgruppen zu den Phosphoratomen zu sehen. Besonders interessant sind die ¹J_{P,H}-Kopplungskonstanten, die einen Wert von 249 Hz (255 Hz) aufweisen. Typischerweise besitzen die ¹J_{P,H}-Kopplungskonstanten Werte von näherungsweise 200 Hz und können noch kleiner sein, wenn die Gegenionen elektropositiver sind. {¹J_{P,H} von MP(H)Si*t*Bu₃: M = Li, 165.9 Hz; Na, 163.5 Hz; K, 140.0 Hz; Rb, 141.7 Hz; Cs, 141.3 Hz^[68]}. Bei H₂PSi*t*Bu₃ liegt die chemische Verschiebung bei $\delta = -264.3$ und die Kopplungskonstante bei ¹J_{P,H} = 185.6 Hz.^[67]

Die endozyklische ²J_{P,P}-Kopplungskonstante weist einen sehr großen Wert von 270 Hz (229 Hz) auf, die in dem Bereich einer ¹J_{P,P}-Kopplung (P₂H₄: ¹J_{P,H} = 186.5 Hz; ¹J_{P,P} = 227.4 Hz^[53]) liegt. In viergliedrigen M₂P₂-Ringsystemen der Erdalkalimetalle wurden ²J_{P,P}-Kopplungen von bis zu 135 Hz beispielsweise für [(Me₃Si)₂N-Ca(DME)-PHSiPr₃]₂ beobachtet^[66]. M₄P₄-Heterokubanstrukturen weisen ebenfalls kleinere ²J_{P,P}-Werte auf. In der Reihe der Ba_nSn_{4-n}(PSi*t*Bu₃)₄-Verbindungen liegen die zugehörigen Kopplungskonstanten bei 26 Hz (n = 1), 34 Hz (n = 2) und bei 14 Hz (n = 3).

Die spektroskopische Analyse des [Ga*i*Pr₃P(H)SiPSiPr₃]₄-Würfels (**5**) gestaltete sich sehr schwierig, da die Verbindung in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist und deshalb keine NMR-Daten erhalten werden konnten. Die Molekülstruktur von

Verbindung **5** konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden und wird später in diesem Kapitel noch vorgestellt.

Reaktivitätsuntersuchungen

Die Ga₂P₂-Ringsysteme [Me₂GaP(H)Si*t*Bu₃]₂ (**4**) und [Cl₂GaP(H)Si*t*Bu₃]₂^[45] sollten

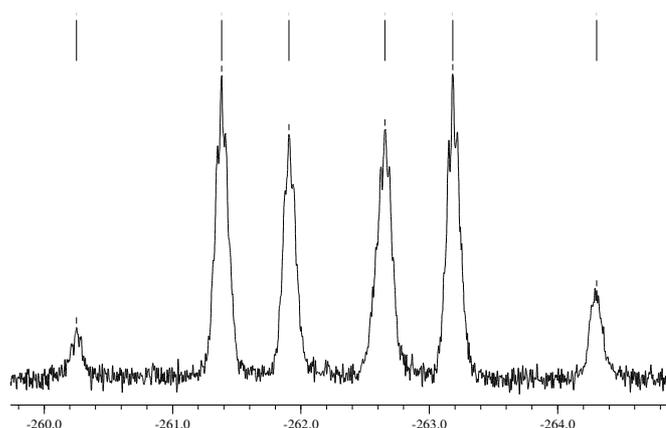


Abbildung 5. AA'XX'-Teilspektrum nach der Reaktion von **4** mit KN(SiMe₃)₂.

nicht nur auf ihre strukturellen Eigenschaften, sondern auch auf ihre chemische Reaktivität hin untersucht werden. Eine Aufspaltung des Vierrings (Abbildung 1, Einleitung) durch DMAP wie von *Nieger et al.*^[35, 36, 50] beschrieben, ist bei beiden Verbindungen nicht möglich. Eine Methan-Eliminierung durch Erhitzen

von Verbindung **4** gelang ebenfalls nicht. Des Weiteren sollte versucht werden,

[Me₂GaP(H)Si*t*Bu₃]₂ (**4**) am Phosphor zu deprotonieren. Die Verwendung von *n*BuLi führt (Zugabe bei tiefer Temperatur, danach aufwärmen auf Raumtemperatur) zu einem Stoffgemisch mit vielen Komponenten, die nicht getrennt und identifiziert werden konnten. Die Verwendung von KN(SiMe₃)₂ als Base führt ebenfalls zu einem

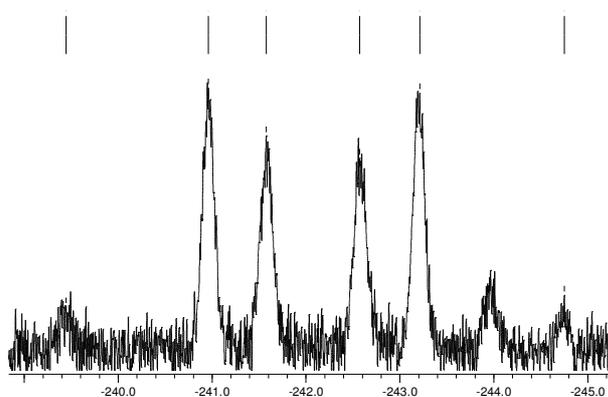


Abbildung 6. AA'XX'-Teilspektrum der Reaktion von [Cl₂GaP(H)Si*t*Bu₃]₂ mit *n*BuLi/TMSCl.

Stoffgemisch, jedoch zeigt ein ³¹P-NMR-Experiment eine Verbindung mit einem AA'XX'-Spin-System bei δ = -262. Dies zeigt deutlich, dass nicht das Proton abstrahiert wird, sondern eine Reaktion an den Substituenten unter Erhaltung der Ringstruktur, stattfindet. Die Verbindung weist eine ¹J_{P,H}-Kopplungskonstante von 194 Hz (²J_{P,P} = 180.5, ³J_{P,H} = 6.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 0 Hz) auf. Analog reagiert HN(SiMe₃)₂ nicht mit [Me₂GaP(H)Si*t*Bu₃]₂. Eine Deprotonierung des Phosphors in

$[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ist ebenfalls nicht möglich, jedoch kann nach einer Umsetzung mit $n\text{BuLi}$ und Trimethylchlorsilan bei -78°C nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur ein AA'XX'-Spin-System bei $\delta = -242$ identifiziert werden. Analog kann auch hier von einer Reaktion oder Substitution der Substituenten ausgegangen werden. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt 246 Hz ($^2J_{\text{P,H}} = 235$ Hz).

Molekülstrukturen

$[\text{Br}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**3b**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt das *cis*-Isomer (Abbildung 7). Zudem sind zwei

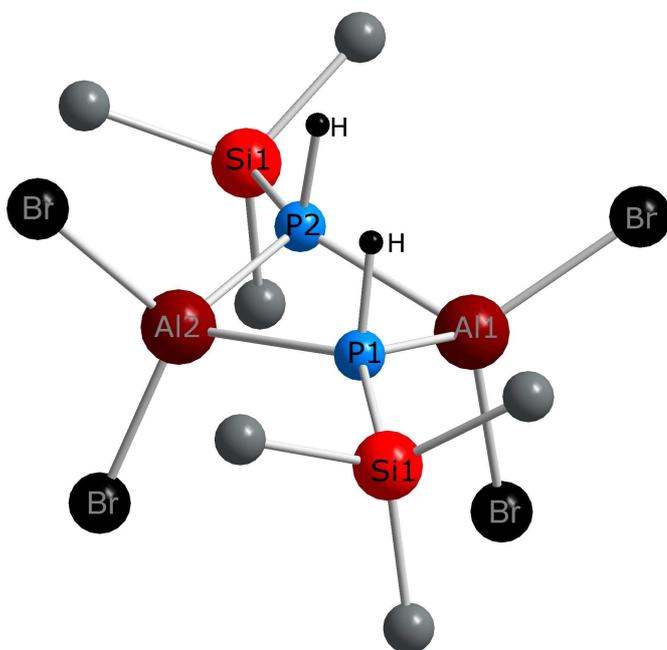


Abbildung 7. Molekülstruktur von *cis*- $[\text{Br}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}(t\text{Bu})_3]_2$ (**3b**), die Methylgruppen und das eingelagerte Toluol wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Toluolmoleküle im Kristall eingelagert. Die Phosphor- und Aluminiumatome sind vierfach koordiniert. Die beiden großen Silylreste befinden sich in *cis*-Stellung zueinander. Diese sterisch überladene Konfiguration führt zu einer Deformation des Rings, wodurch die Silylgruppen etwas voneinander weggedreht werden. Die resultierende Schmetterlingsgeometrie des viergliedrigen Al_2P_2 -Rings weist eine Abwinkelung von 23° auf. Dieselbe Geometrie wird auch bei $[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[46] beobachtet, wobei ebenfalls ein Winkel von 25° auftritt. In Tabelle 4 ist eine Zusammenstellung der Bindungsparameter der erwähnten Phosphanylalane gegeben. Die Aluminium-Phosphorbindung ist mit 240 pm etwas kürzer als in den Diethyl- und Chlormethyl-Derivaten mit 243-247 pm.^[46]

Verbindung **3b** besitzt eine Al_2P_2 -Einheit, bei der die Winkel an allen vier Atomen 88° betragen. Alle anderen Parameter der Verbindungen sind sehr ähnlich und liegen in dem

Toluolmoleküle im Kristall eingelagert. Die Phosphor- und Aluminiumatome sind vierfach koordiniert. Die beiden großen Silylreste befinden sich in *cis*-Stellung zueinander. Diese sterisch überladene Konfiguration führt zu einer Deformation des Rings, wodurch die Silylgruppen etwas voneinander weggedreht werden. Die resultierende Schmetterlingsgeometrie des viergliedrigen Al_2P_2 -Rings weist eine Abwinkelung von

zu erwartenden Größenbereich. Die Methylgruppen der (tert-Butyl)-Gruppen stehen einander gegenüber.

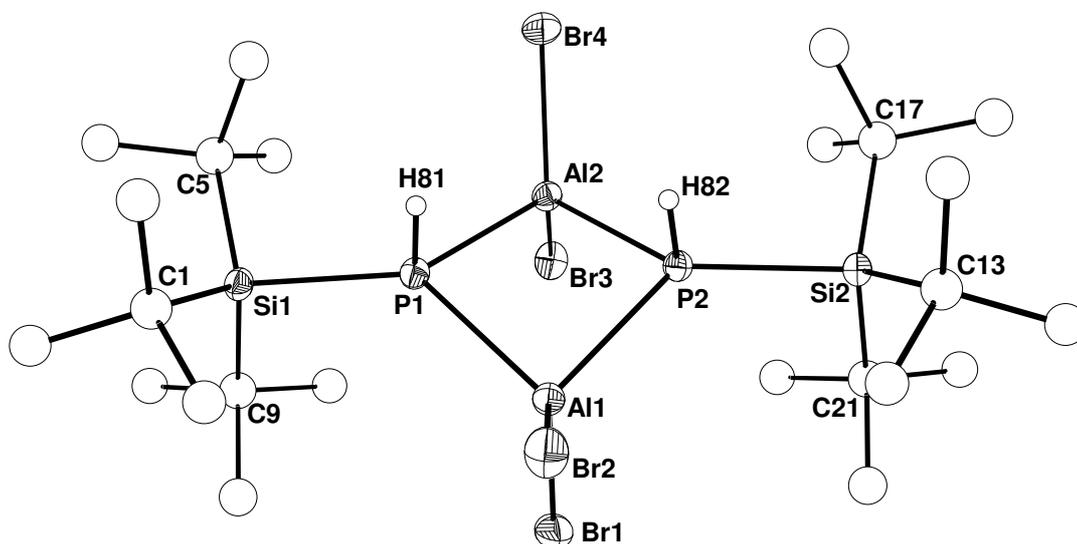


Abbildung 8. Molekülstruktur von **3b**, die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme der phosphorgebundenen und die eingelagerten Toluolmoleküle, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **3b** im Vergleich mit $[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[46] und $[\text{ClMeAlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[46].

Verbindung	$[\text{Br}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}(t\text{Bu})_3]_2$ (3b)	$[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$	$[\text{ClMeAlP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$
Al-X	227.1(1)- 226.9(1)	-	199.5(6)-201.6(5)
Al-P	240.4(2)-239.6(2)	242.7(2)-246.5(2)	242.8(3)-243.8(3)
P-Si	231.4(2)- 231.4(2)	228.6(2)-228.7(2)	229.4(3)-229.5(3)
Al-C	-	193.2(8)-202.5(7)	205.0(5)-208.8(5)
Al-P-Al	87.67(6)- 87.93(6)	91.04(7)-91.57(7)	89.6(1)- 89.7(1)
Al-P-Si	129.00(7)- 134.35(7)	129.89(8)-130.55(8)	128.6(1)-130.6(1)
X-Al-X	112.39(5)- 114.47(6)	115.4(3)-117.3(3)	114.3(3)-115.8(2)
P-Al-P	87.54(6)- 87.67(6)	82.91(7)-83.31(7)	83.98(9)-83.94(9)
X-Al-P	111.52(6)- 114.43(6)	107.1(2)-118.8(2)	Cl-Al-P: 112.2(2)- 117.8(2) C-Al-P: 110.0(2)- 114.5(2)

Die Molekülstruktur von $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4b**) ist in Abbildung 9 dargestellt. Verbindung **4b** kristallisiert wie die Aluminiumverbindungen ebenfalls in der *cis*-Konfiguration. Im Gegensatz dazu hat *Weinrich* das energetisch begünstigte *trans*-Isomer von $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ erhalten. Die zentrosymmetrische Struktur besitzt hierin eine planare Ga_2P_2 -Einheit.^[45]

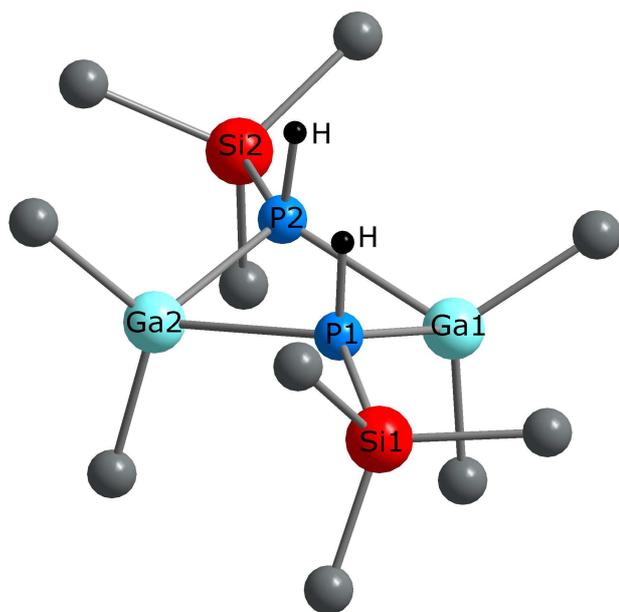


Abbildung 9. Molekülstruktur von *cis*- $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4b**), die Methylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Abwinkelung der zentralen Einheit des *trans*-Isomers zu einer Schmetterlingsstruktur beträgt 28° und entspricht damit ungefähr den Abwinkelungen der vorher beschriebenen Aluminiumverbindung. Ein Vergleich der Chlor- und Methylsubstituierten Verbindungen $[\text{R}'_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ($\text{R}' = \text{Me}$ (**4b**), Cl) und $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ zusammen mit der berechneten Modellverbindung $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiMe}_3]_2$ ist in Tabelle 6 Kapitel 2.1.4 gegeben. Verbindung **4b** besitzt mit 246 pm den gleichen Ga-P-Bindungsabstand wie $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[36]. Die P-Si-Bindungslängen sind mit 228 pm bei **4b** im charakteristischen Bereich. Die Ga-C-Bindungslänge ist mit 197 pm etwas kürzer als in $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[36] (201 pm), dessen Länge gut mit dem berechneten Wert von 201 pm für $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiMe}_3]_2$ übereinstimmt. Die Ga-P-Si-Bindungswinkel liegen in **4b** und $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]$ ^[45] bei ca. 130° .

Die Abwinkelung der zentralen Einheit des *trans*-Isomers zu einer Schmetterlingsstruktur beträgt 28° und entspricht damit ungefähr den Abwinkelungen der vorher beschriebenen Aluminiumverbindung. Ein Vergleich der Chlor- und Methylsubstituierten Verbindungen $[\text{R}'_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ($\text{R}' = \text{Me}$ (**4b**), Cl) und $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ zusammen mit der berechneten Modellverbindung $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiMe}_3]_2$ ist in Tabelle 6 Kapitel 2.1.4 gegeben.

Verbindung **4b** besitzt mit

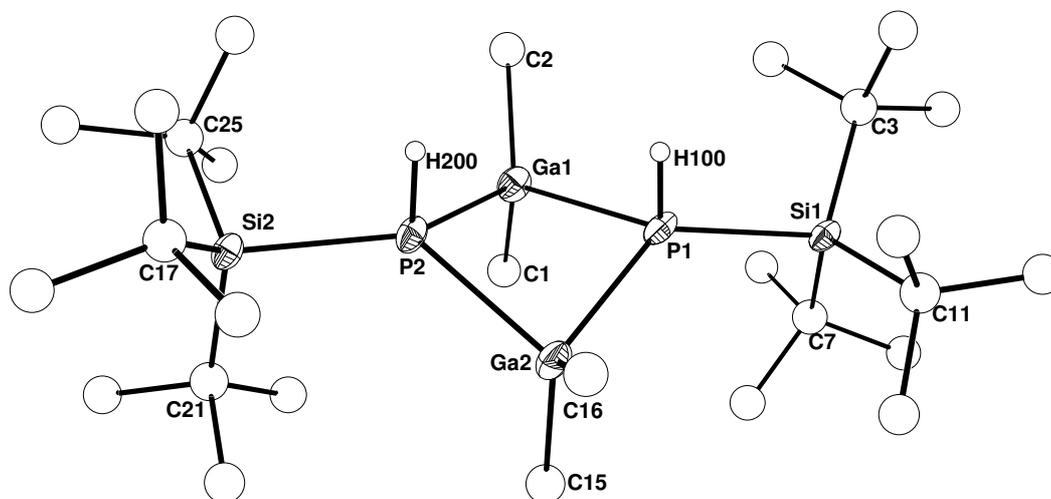


Abbildung 10. Molekülstruktur von **4b**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome mit Ausnahme der phosphorgebundenen, werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga1-C1 197(1), Ga1-C2 198(1), Ga1-P1 246.2(3), Ga1-P2 244.7(4), P1-Si1 227.4(5), Si1-C3 189(2), Si1-C7 191(1), Si1-C11 193(1); Bindungswinkel [°]: C1-Ga1-C2 117.7(6), P1-Ga1-P2 81.6(1), P1-Ga1-C1 111.0(4), P1-Ga1-C2 113.8(4), P2-Ga1-C1 113.0(4), P2-Ga1-C2 114.4(4), Ga1-P1-Ga2 91.2(1), Ga1-P1-Si1 129.6(2), Ga2-P1-Si1 129.0(2).

Obwohl sich die Charakterisierung von $[i\text{Pr}_3\text{SiP(H)Ga-PSi}i\text{Pr}_3]_4$ (**5**) aufgrund der schlechten Löslichkeit schwierig gestaltete, konnte das Strukturmotiv durch die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls aufgeklärt werden. Die Qualität des gesamten Datensatzes ist aufgrund der Schwingungen in den Isopropylgruppen relativ schlecht, das Zentralfragment ließ sich jedoch frei verfeinern. So können die Bindungsparameter der zentralen Würfeinheit diskutiert werden. Wie auch bei den von Weinrich erhaltenen tetrameren Verbindungen $[\text{HGa}(\mu_3\text{-PSi}i\text{Bu}_3)]_4$ ^[46] und $[\text{EtGa}(\mu_3\text{-PSi}i\text{Bu}_3)]_4$ ^[46] findet man bei $[i\text{Pr}_3\text{SiP(H)Ga-PSi}i\text{Pr}_3]_4$ (**5**) einen Heterokubus, bei dem vier Ecken aus einem Phosphoratom bestehen, das durch eine Trialkylsilylgruppe abgeschirmt wird.^[73] Die verbleibenden Ecken sind Galliumatome, deren Substituenten nicht allzu groß sein dürfen. Die Winkel an den Galliumatomen betragen in allen drei Verbindungen 90-93 °. Die Ga-P-Bindungslängen in der Würfeinheit liegen in einem Bereich von

240 pm- 245 pm. Die Raumdiagonalen der Würfel betragen 420 pm für $[\text{iPr}_3\text{SiP(H)Ga-PSiPr}_3]_4$ (**5**), 419 pm für $[\text{HGa}(\mu_3\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_4$ und 422 pm für $[\text{EtGa}(\mu_3\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_4$. Im Vergleich dazu besitzt $(\text{ClInPSi}t\text{Bu}_3)_4$ eine Raumdiagonale von 445 pm.^[46] Für Strukturdetails siehe *Westerhausen et al.*^[73]

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von $[\text{GaPSiPr}_3\text{PSiPr}_3]_4$ (**5**) im Vergleich mit $[\text{HGa}(\mu_3\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_4$ ^[73] und $[\text{EtGa}(\mu_3\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_4$ ^[73].

Verbindung	$[\text{GaPSiPr}_3\text{PSiPr}_3]_4$ (5)	$[\text{HGa}(\mu_3\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_4$	$[\text{EtGa}(\mu_3\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_4$
Ga-P	239.9(4)- 245.6(3)	241.5(1)-242.2(1)	243.2(2)-244.8(2)
P-Si	225.5(6)- 228.5(5)	226.4(2)-227.4(2)	229.8(3)-230.7(3)
Ga-X (Exoligand)	233.4(6)- 234.2(5)	162.8-174.1	196.6(6)-201.0(1)
P-Ga-P	90.5(1), 91.5(1)	91.43(4)-92.22(4)	91.85(6)-92.52(7)
X-Ga-P	110.5(2)- 120.5(2); 140.26(16)- 141.33(15)	119.12-125.63	116.3(2)-129.1(2)

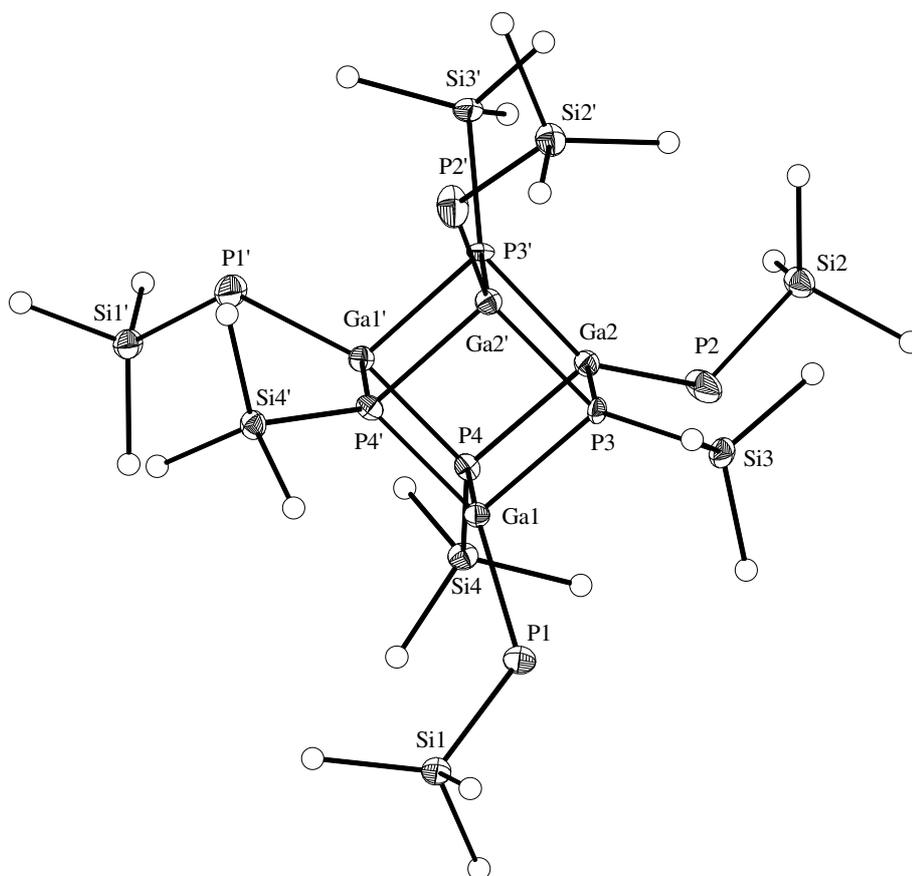


Abbildung 11. Molekülstruktur von **5**, die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme der phosphorgebundenen und die Methylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

2.1.4 Dichtefunktionaltheoretische Berechnung der Ga₂P₂-Ringe

In den letzten Jahren wurden Gruppe 13/15 Cluster- und Käfigverbindungen so wie (GaP)_n untersucht und ihre Eigenschaften mit ihrer Größe korreliert.^[76] Ausgehend von [H₂E^{III}E^VH₂]₂, hierbei ist E^{III} ein Element der Borgruppe (Triel) und E^V ein Pnictogen (Pentel), wurden Berechnungen durchgeführt und die Ergebnisse mit den Molekülstrukturen verglichen, die durch eine Einkristallstrukturanalyse erhalten wurden.^[77] Aufgrund der begrenzten Möglichkeiten bei den Berechnungen mussten sterische Faktoren vernachlässigt und kleinere Gruppen für die theoretischen Untersuchungen gewählt werden. Jedoch sind diese sterisch anspruchsvollen Gruppen notwendig, um diese Moleküle zu stabilisieren und synthetisch zugänglich zu machen.

Die NMR-Experimente der Verbindungen [R'₂GaP(H)R'']₂ zeigen, wie oben erwähnt, dass ein *cis/trans*-Isomerengemisch in Lösung vorliegt. Die Gleichgewichtskonstanten für die Isomerisierungen können durch Integration geeigneter Signale in ³¹P-NMR-Spektren erhalten werden. Ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht kann jedoch in keinem Fall beobachtet werden. Um die Energieunterschiede zwischen den Isomeren auch durch theoretische Betrachtungen belegen zu können, wurden Rechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, durchgeführt. Ein weiteres Ziel hierbei war auch, die Molekülstrukturdaten aus den Einkristallstrukturanalysen der Verbindung **4b** mit unterschiedlichen 1,3- und 2,4-substituierten Modellverbindungen von dimeren Phosphanylgallanen des Typs [R'₂GaP(H)R'']₂ (R' = Cl, Me, Et; R'' = H, SiH₃ und SiMe₃) zu vergleichen.

Details zu den Berechnungen

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden von Schulz^[78] durchgeführt. Die Berechnung der Struktur- und Schwingungsdaten der monomeren und dimeren Spezies wurden unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP) mit dem Programmpaket Gaussian 98^[79] durchgeführt. Ein 6-31G(d,p) Standardbasissatz wurde für alle Atome mit Ausnahme von Gallium angenommen, für das ein mehrelektronenangepasstes quasirelativistisches Rumpfpotential (ECP28MWB) der Stuttgarter Gruppe mit der Elektronenkonfiguration Ga: [Ar]d¹⁰ verwendet wurde.^[80] Zudem wurde für Ga ein (5s5p1d)/[3s3p1d] Valenzbasissatz (311,311,1) verwendet (d-Funktionen mit dem Koeffizient = 0.207). Alle stationären Punkte wurden durch eine Frequenzanalyse als

Minima charakterisiert. Um die Bindungssituation in den Molekülen auf HF-Niveau zu untersuchen, wurden NBO-Analysen^[81] und MO-Analysen unter Verwendung der optimierten B3LYP Geometrie durchgeführt.

Die berechneten geometrischen Parameter für alle Dimere sind in Tabelle 7 zusammengefasst, ausgewählte Ergebnisse aus den NBO-Analysen in Tabelle 8 und die thermodynamischen Daten (ΔG , K) in Tabelle 9. Die absoluten Energien und einige korrigierte Energien, geometrische Parameter der Monomeren, die detaillierten NBO-Daten sowie die gesamten MO-Bilder von $[\text{H}_2\text{PGaCl}_2]_2$ sind als Zusatzdatenmaterial (Tabellen S1-S9, Abbildung S1) der Veröffentlichung „*NMR Spectroscopy and Crystal Structure of $[\text{Me}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ and Theoretical Investigations of the Model Compounds $[\text{R}'_2\text{GaP(H)R}'']_2$* “ online hinterlegt, siehe Westerhausen et al.^[82].

Tabelle 6. Vergleich ausgewählter Strukturparameter von $[\text{R}'_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ ($\text{R}' = \text{Me}$ (**4b**) und Cl ^[45]), $[\text{Et}_2\text{GaP(SiMe}_3)_2]_2$ ^[36] und $[\text{Me}_2\text{GaP(H)SiMe}_3]_2$ (cis, berechnet) (durchschnittliche Werte der Bindungslängen [pm] und -winkel [°]).

Verbindung	$[\text{Me}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ (4b)	$[\text{Cl}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$	$[\text{Et}_2\text{GaP(SiMe}_3)_2]_2$	$[\text{Me}_2\text{GaP(H)SiMe}_3]_2$
Ga-X	196.7	216.3	200.7	201.4
Ga-P	245.5	238.8	245.6	253.5
P-Si	228.1	231.4	226.2	227.4
X-Ga-X	119.1	111.1	114.7	123.5
P-Ga-P'	81.6	90.1	88.63	84.9
Ga-P-Ga'	91.5	90.0	91.4	94.2
Ga-P-Si	129.0/ 129.5	130.1	111.4/ 117.5	121.9
Ga'-P-Si	127.3/ 129.6	130.4	113.6/ 114.7	121.9

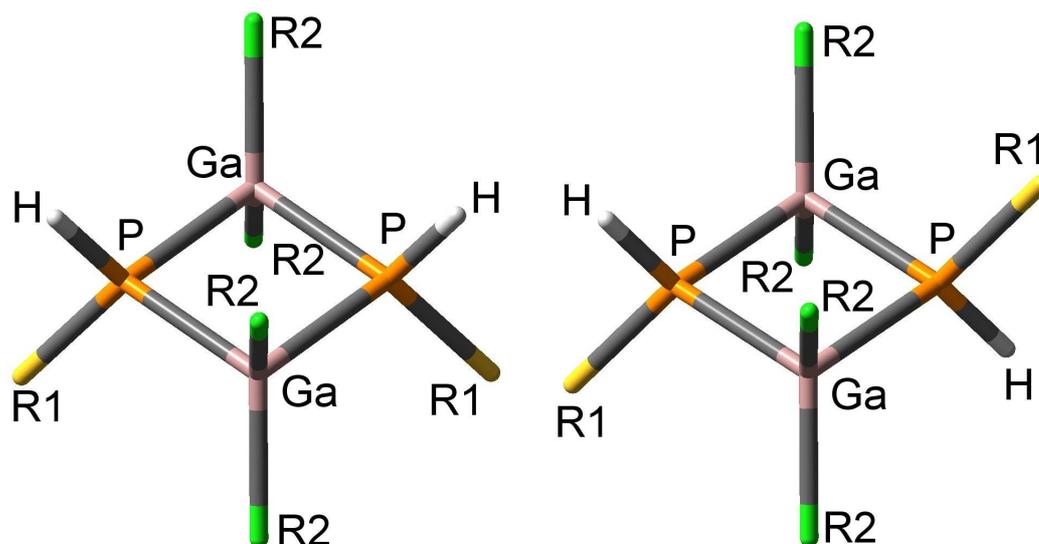


Abbildung 12. Molekülmodelle und Nummerierungsschemata der dimeren 1,3- und 2,4 substituierten Phosphanylgallane $[R1(H)PGaR2_2]_2$ ($R1 = H, SiH_3$ und $SiMe_3$; $R2 = Cl, Me$ und Et).

Um Aufschluss über die Struktur- und Bindungsverhältnisse der Phosphanylgallane zu erhalten, werden die Modellverbindungen $[R'_2GaP(H)R'']_n$ ($n = 1, 2$; $R' = Cl, Me, Et$; $R'' = H, SiH_3, SiMe_3$) mit ihren Isomeren durch DFT (B3LYP)-Rechnungen und Populationsanalysen (NBO, MO) analysiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8 und S2-S8 zusammengefasst.^[82]

Tabelle 7. Ausgewählte, berechnete Strukturdaten der Dimeren $[R''(H)PGaR'_2]_2$ ($R'' = H, SiH_3$ und $SiMe_3$; $R' = Cl, Me, Et$) (Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]).

R'' ($R' = Cl$)	P-H	P-P	Ga-Ga	Ga-P	P-Ga-P	Ga-P-Ga	H-P-Ga	Ga-P-R''	Ga-P-Ga-P
H	1.408	3.385	3.615	2.476	86.2	93.8	115.4	115.4	0.0
SiH_3, cis	1.412	3.444	3.532	2.467	88.5	91.4	110.4	110.4	3.1
$SiH_3, trans$	1.411	3.446	3.533	2.467	88.6	91.4	111.1	111.1	0.1
$SiMe_3, cis$	1.413	3.469	3.470	2.455	89.9	89.9	107.5	107.5	4.1
$SiMe_3, trans$	1.413	3.473	3.473	2.455	90.0	90.0	108.9	108.9	0.1
R'' ($R' = Me$)									
H	1.415	3.359	3.825	2.545	82.6	97.4	115.4	115.4	0.0
SiH_3, cis	1.416	3.413	3.784	2.551	84.0	95.7	111.0	119.1	5.8
$SiH_3, trans$	1.417	3.419	3.785	2.551	84.2	95.8	111.3	118.8	0.0
$SiMe_3, cis$	1.417	3.423	3.714	2.535	84.9	94.2	108.3	121.9	9.7
$SiMe_3, trans$	1.418	3.442	3.723	2.535	85.5	94.5	108.9	121.4	-0.1

Fortsetzung Tabelle 7.

R'' (R' = Et)	P-H	P-P	Ga-Ga	Ga-P	P-Ga-P	Ga-P-Ga	H-P-Ga	Ga-P-R''	Ga-P-Ga-P
H	1.414	3.369	3.822	2.548	82.8	97.2	115.4	115.4	0.1
SiH ₃ <i>cis</i>	1.417	3.429	3.787	2.555	84.3	95.6	110.9	119.0	3.6
SiH ₃ <i>trans</i>	1.417	3.434	3.782	2.553	84.5	95.6	112.4	118.0	0.7
SiMe ₃ <i>cis</i>	1.418	3.441	3.726	2.531	85.3	94.4	107.4	124.1	6.4
SiMe ₃ <i>trans</i>	1.418	3.454	3.723	2.543	85.6	94.3	108.5	123.7	0.0

Tabelle 8. Berechnete (NBO) Partialladungen Q (in e) der Dimeren $[R''(H)PGaR'_2]_2$ ($R'' = H, SiH_3$ und $SiMe_3$; $R' = Cl, Me, Et$).

R'' (R' = Cl)	H	P	Ga	R'	R''
H	0.089	-0.274	1.050	-0.477	0.089
SiH ₃ <i>cis</i>	0.096	-0.527	1.101	-0.489	0.704
SiMe ₃ <i>cis</i>	0.089	-0.566	1.097	-0.505	1.640
R'' (R' = Me)					
H	0.056	-0.303	1.139	-1.189	0.056
SiH ₃ <i>cis</i>	0.061	-0.557	1.265	-1.223	0.678
SiMe ₃ <i>cis</i>	0.055	-0.595	1.250	-1.212	1.609
R'' (R' = Et)					
H	0.050	-0.339	1.246	-0.975	0.050
SiH ₃ <i>cis</i>	0.061	-0.568	1.314	-0.988	0.676
SiMe ₃ <i>cis</i> ^{a)}	-	-	-	-	-

a) Das NBO Programm konnte diese Spezies nicht berechnen

Struktur und Bindungsverhältnisse

In Übereinstimmung mit den Experimenten werden zwei Diastereomere für das Dimer und zwei Enantiomere für das Monomer gefunden (Abbildung 12 und S1). Die *cis*- und *trans*-Isomere der Dimere weisen nur geringe Energieunterschiede auf ($\Delta G_{298} < 2$ kcal/mol, Tabelle 9) und können einfach ineinander umgewandelt werden, wie es auch durch die ³¹P-NMR-Experimente gezeigt wurde. Daher ist zu vermuten, dass kleine Packungseffekte für die Tatsache verantwortlich sind und dass nicht in allen Fällen das berechnete, globale Minimum (z.B. die *cis*-Struktur für $[Me_2GaP(H)Si^tBu_3]_2$ (**4b**)) im kristallinen Zustand beobachtet wird. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten liegen nahe bei eins und die NMR-Experimente zeigen deutlich ein *cis/trans*-Isomerisierungsgleichgewicht in Lösung.

Die Analyse der berechneten Strukturdaten (Tabelle 7) zeigt, dass die Ga-P-Bindungslängen für $R' = \text{Cl}$ leicht abnehmen, wenn die Größe von R'' ansteigt, sie steigen jedoch an, wenn eine Methyl- oder Ethylgruppe anstelle eines Cl (R') an das Ga-Atom gebunden ist. Außerdem werden die P-P-Abstände bei einem Anstieg des sterischen Anspruchs von R'' größer, wobei die Ga-Ga-Abstände abnehmen.

Die Substitution von Cl durch Methyl- oder Ethylgruppen führt jedoch zu einer

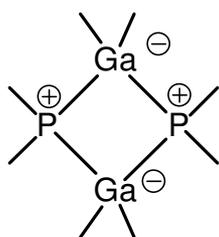


Abbildung 13. Lewis-Darstellung von $[R''(H)PGaR'_2]_2$ ($R'' = \text{H}, \text{SiH}_3$ und SiMe_3 ; $R' = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Et}$).

Abnahme des P-P-Abstands und gleichzeitig zu einer Vergrößerung des Ga-Ga-Abstands. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Bindungslängen mit den berechneten Werten zeigt, dass für die Modellverbindung $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiMe}_3]_2$ ein Ga-P-Abstand berechnet wird, der 8 pm länger ist als in (4b). Wie bereits erwähnt sollte der Grund hierfür in dem sterisch geringeren Anspruch der SiMe_3 -Gruppe der Modellverbindung liegen. Im Gegensatz dazu stimmen die P-Si-Bindungslängen innerhalb von 1 pm überein. Die Innenwinkel der Vierringe und die Ga-P-Si-

Bindungswinkel stimmen ebenso mit einer Abweichung von $2\text{-}3^\circ$ sehr gut überein. Betrachtet man die Veränderungen bei den Bindungswinkeln innerhalb der Modellverbindungen, so stellt man eine P-Ga-P-Winkelzunahme fest, je sperriger der Substituent R'' wird, wobei der Ga-P-Ga-Winkel beträchtlich abnimmt. Die Abweichung von der Planarität des Ga_2P_2 -Rings im *cis*-Isomer (im Gegensatz zu dem *trans*-Isomer) ist mit $3\text{-}10^\circ$ gering. Die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln des *trans*- und *cis*-Isomers sind sehr klein.

Die strukturellen Besonderheiten des Dimers können durch qualitative VB-Betrachtungen analysiert werden (Abbildung 13). Gemäß der NBO-Analyse zeigt die beste Lewis-Darstellung aller Dimere vier σ -Bindungen für alle Ga- und P-Atome und eine positive Formalladung auf beiden Phosphoratomen bzw. eine negative Formalladung auf beiden Galliumatomen. Da die natürliche Besetzung der Atomorbitale des d-Typs an den Phosphor- und Galliumatomen sehr gering ist, würde man erwarten, dass

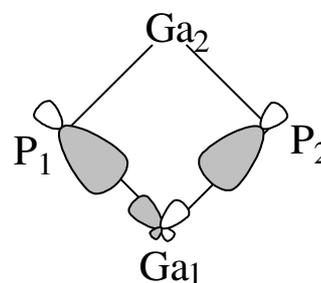
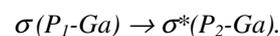


Abbildung 14. Intramolekulare Donor-Akzeptor Wechselwirkung

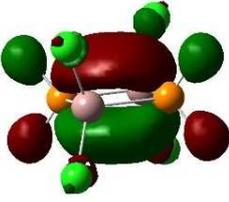
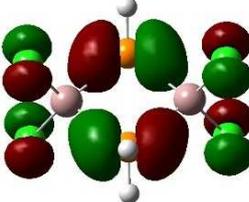
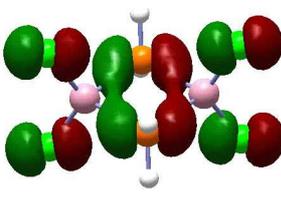
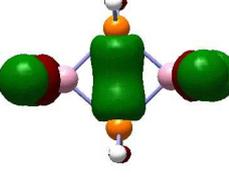
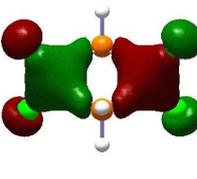
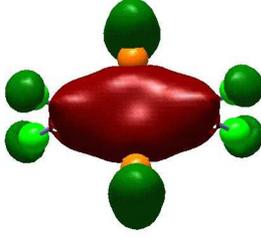


VB-Strukturen mit erweiterten Valenzschalen einen sehr geringen Beitrag zu dem Grundzustand des Resonanzschemas beitragen. Daher wurden die Lewis-Strukturen mit erweiterten Valenzschalen (d.h. die Besetzung der Atomorbitale vom d-Typ ist kleiner als 0.01 Elektron) nicht berücksichtigt. Im Gegensatz dazu zeigen die berechneten NAO-Partialladungen (NAO = natural atomic population) ($Q_{\text{P}} = -0.3 - -0.6 e$ und $Q_{\text{Ga}} = +1.2 - +1.4 e$) ein anderes Bild und unterstützen die Schlussfolgerung, dass die zusätzlichen ionischen Resonanzstrukturen sehr wichtig sind. Bei allen untersuchten Spezies sind die Ga-P-Bindungen stark polarisiert, wobei höchstens 80 % der P-Ga σ -Bindung am P-Atom lokalisiert sind (Tabelle 8, S2-S8). Dasselbe gilt für die Ga-C- und Ga-Cl-Bindungen, wodurch eine beträchtliche positive Ladung an den Galliumatomen resultiert.

Die P-Ga-Bindungspolarisation steigt mit $R'' = \text{H} < \text{SiH}_3 < \text{SiMe}_3$ an und zeigt einen ziemlich großen Ladungstransfer an, der mit der Größe der R'' -Substituenten ansteigt (Tabelle 8). Etwas kleiner ist die Polarisation der P-Si-Bindungen (60%-70% am P-Atom), wobei die P-H-Bindung eine nahezu kovalente Bindung darstellt (Tabellen S2-S5). Die starke Polarisation der P-Ga- und der Ga- R' -Bindungen ist für den Vorzeichenunterschied zwischen den Formal- und Partialladungen gemäß der Lewis-Darstellungen in Abbildung 13 verantwortlich.

Die Untersuchung der intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ergibt vier kleine Wechselwirkungen der $\text{P}_1\text{-Ga}_1$ σ -Bindung mit der $\text{P}_2\text{-Ga}_1$ σ^* -Bindung ($4 \times \sigma(\text{P}_1\text{-Ga}) \rightarrow \sigma^*(\text{P}_2\text{-Ga})$, Abbildung 14). Diese Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beschreibt eine schwache P-P-Wechselwirkung (π -Wechselwirkung in der Ebene). Die Analyse der Molekülorbitale von $[\text{R}''(\text{H})\text{PGaR}'_2]_2$ ($\text{R}'' = \text{H}, \text{SiH}_3$ und SiMe_3 , $\text{R}' = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Et}$) weist ebenfalls eine Anzahl an bindenden, nichtbindenden und antibindenden Wechselwirkungen zwischen den zwei Monomeren auf, die den viergliedrigen Ga_2P_2 -Ring bilden, wie durch einige MO's von $[\text{H}_2\text{PGaCl}_2]_2$ in Abbildung 15 angedeutet ist (siehe auch Tabellen S6-S8^[82]).

Abbildung 15. Ausgewählte Molekülorbitale von $[H_2PGaCl_2]_2$, erkennbar ist die P-P-Wechselwirkung.

		
LUMO, B_{2u}	HOMO B_{2g}	HOMO-1 B_{3u}
		
HOMO-13 A_g	HOMO-16 B_{3u}	HOMO-17 A_g

Dimerisierungs- und Isomerisierungsverhalten

Die Reaktionsenergien, die temperaturkorrigierten Enthalpien und die Freie Gibbs'sche Energie der Dimerisierungs- und Isomerisierungsreaktionen sind in Tabelle 9 und S9 zusammengefasst. Alle Dimerisierungen sind exotherm, jedoch ist der Energiegewinn der Dimerisierung von $[R''(H)PGaCl_2]$ mit $R'' = SiMe_3$ wesentlich größer (ca. 12 kcal/mol) als für $R'' = H$. Die Dimerisierungsenergie von $[R''(H)PGaR'_2]$ nimmt ab, wenn Cl durch Me oder Et substituiert ist, eine Ausnahme hierbei gibt es für $R'' = H$. Wie für alle Dimerisierungsreaktionen sind die Gleichgewichtskonstanten sehr groß, daher können diese Gleichgewichte nicht in den NMR-Experimenten beobachtet werden.

Die *cis/trans*-Isomerisierung stellt ein "echtes" Gleichgewicht mit Konstanten dar, die einen Wert nahe eins besitzen. Annäherungen an die Gleichgewichtskonstanten der *cis/trans*-Isomerisierung von $[Cl_2GaP(H)Si(t)Bu_3]_2$ und $[Me_2GaP(H)Si(t)Bu_3]_2$ (**4**) sowie die Freie Gibbs'sche Energie wurden durch Integration geeigneter ^{31}P -NMR-

Resonanzen bestimmt. Die experimentellen Gleichgewichtskonstanten von 0.33 ($[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$) und 0.14 ($[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4**)) stimmen gut mit den berechneten Werten 0.76 ($[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiMe}_3]_2$) und 0.07 ($[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiMe}_3]_2$) überein. Die resultierenden Werte für $\Delta G_{\text{cis-trans}}$ in kcal sind 0.64 ($[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$) und 1.12 ($[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4**)) verglichen mit 0.21 ($[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiMe}_3]_2$) und 1.61 ($[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiMe}_3]_2$). Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten ist sehr gut, obwohl den Berechnungen die Annahme einer Gasphase zugrunde liegt und die Substituenten am Phosphoratom bei den Modellverbindungen kleiner sind.

Tabelle 9. Thermodynamische Daten (Energien in kcal/mol) der Dimerisierungsprozesse: $2 [R'_2\text{GaP}(\text{H})R''] \rightarrow [R'_2\text{GaP}(\text{H})R'']_2$ und der cis/ trans-Isomerisierungsprozesse.

R' = Cl	ΔH_{dim}	ΔG_{dim}	K_{dim}	$\Delta H_{\text{cis-trans}}$	$\Delta G_{\text{cis-trans}}$	$K_{\text{cis-trans}}$
R'' = H	-15.66	-1.94	26			
R'' = SiH ₃ , <i>cis</i>	-21.82	-8.82	$2.9 \cdot 10^6$			
R'' = SiH ₃ , <i>trans</i>	-22.33	-8.07	$8.2 \cdot 10^5$	-0.52	0.75	0.28
R'' = SiMe ₃ , <i>cis</i>	-27.46	-14.79	$6.9 \cdot 10^{10}$			
R'' = SiMe ₃ , <i>trans</i>	-27.45	-14.58	$4.8 \cdot 10^{10}$	0.01	0.21	0.76
R' = Me	ΔH_{dim}	ΔG_{dim}	K_{dim}	$\Delta H_{\text{cis-trans}}$	$\Delta G_{\text{cis-trans}}$	$K_{\text{cis-trans}}$
R'' = H	-16.53	-8.35	$1.3 \cdot 10^6$			
R'' = SiH ₃ , <i>cis</i>	-20.01	-4.74	$2.9 \cdot 10^3$			
R'' = SiH ₃ , <i>trans</i>	-20.01	-5.15	$5.9 \cdot 10^3$	0.00	-0.41	2.00
R'' = SiMe ₃ , <i>cis</i>	-22.57	-8.73	$2.5 \cdot 10^6$			
R'' = SiMe ₃ , <i>trans</i>	-23.02	-7.12	$1.6 \cdot 10^5$	-0.44	1.61	0.07
R' = Et	ΔH_{dim}	ΔG_{dim}	K_{dim}	$\Delta H_{\text{cis-trans}}$	$\Delta G_{\text{cis-trans}}$	$K_{\text{cis-trans}}$
R'' = H	-18.87	-4.96	$4.3 \cdot 10^3$			
R'' = SiH ₃ , <i>cis</i>	-19.81	-5.98	$2.4 \cdot 10^4$			
R'' = SiH ₃ , <i>trans</i>	-20.02	-6.30	$4.1 \cdot 10^4$	-0.21	-0.32	1.71
R'' = SiMe ₃ , <i>cis</i>	-21.67	-6.01	$2.5 \cdot 10^4$			
R'' = SiMe ₃ , <i>trans</i>	-21.88	-7.70	$4.4 \cdot 10^5$	-0.22	-1.69	17.22

2.1.5 Sterisch anspruchsvolle organische Liganden am Trielatom

Einleitung

Monomere Phosphanylgallane, wie beispielsweise $t\text{Bu}_2\text{GaPtBuSiPh}_3$ ^[83] oder $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GaPtBu}_2$ ^[84], enthalten Phosphoratome in pyramidalen Umgebung. Die

monomeren Digallylphosphane

$\text{MesP}\{\text{Ga}(\text{Trip})_2\}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ^[85] (Trip =

2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) enthalten ein planares, dreifach koordiniertes Phosphorzentrum.

In $[t\text{Bu}_3\text{SiP}(\text{H})\text{-Ga}(\mu\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_2$ liegt ein heteroallylisches Ga-P-Ga-System mit einem planar koordinierten P-Atom

(Ga-P 225.8 pm) und einem weiteren, verbrückenden Phosphoratom

(Ga-P 233.6 pm) in einer pyramidalen Umgebung vor.^[45] Das erste basenfreie

Diphosphagallatan von Cowley *et al.* ist in Abbildung 16 gezeigt.^[86] Hierin sind die

Gallium- und die Phosphoratome trigonal planar koordiniert. Bis jetzt sind nur sehr wenige dimere Phosphanylindane mit In₂P₂-Zyklen, wie z.B. $[(\text{Allyl})_2\text{InPtBu}_2]_2$ ^[87],

$[\text{Et}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[57] und $[\text{Ph}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[88] mit vierfach koordinierten Indium-

Phosphoratomen hergestellt worden. Unter diesen ist aber kein dimeres Phosphanylidenindan mit dreifach koordinierten Indiumatomen zu finden. Jedoch ist

dies die Voraussetzung für eine höhere Bindungsordnung als eins. Ebenfalls unbekannt ist ein monomeres Phosphanylidenindan vom Typ $\text{RIn}=\text{PR}'$. Der Grund dafür kann

verstanden werden, wenn man die hohen Standard-Enthalpien für den Oligomerisierungsprozess betrachtet. So wird gemäß der Gleichung

$\text{HIn}=\text{PH} \rightarrow \frac{1}{2} [\text{HInPH}]_2$ eine Energie von $-36 \text{ kcal mol}^{-1}$ frei.^[29]

Synthese der Edukte

Die Synthese der Bis[2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂]gallium- oder -indiumderivate kann ausgehend von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylbromid erfolgen. 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylbromid kann

durch dreifache Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Tert-butylchlorid und AlCl₃ als Katalysator erfolgen.^[89] Eine anschließende Bromierung kann mit Br₂ in

Phosphorsäuretrimethylester durchgeführt werden.^[90] Der nächste Schritt ist die Herstellung von Tri(tert-butyl)phenyl-lithium (**6**) oder Tri(tert-butyl)phenyl-

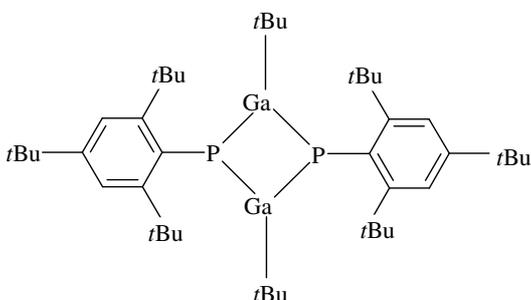
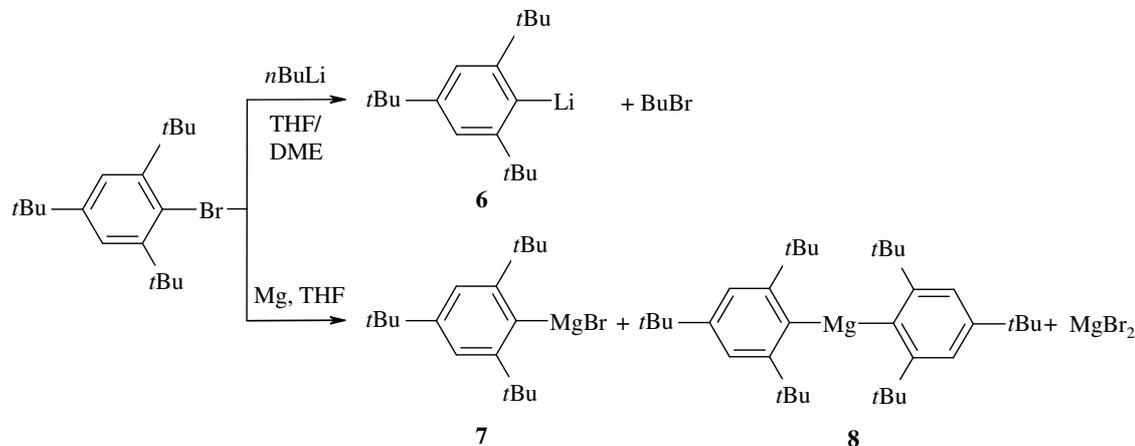


Abbildung 16. Erstes basenfreies Diphosphagallatan.

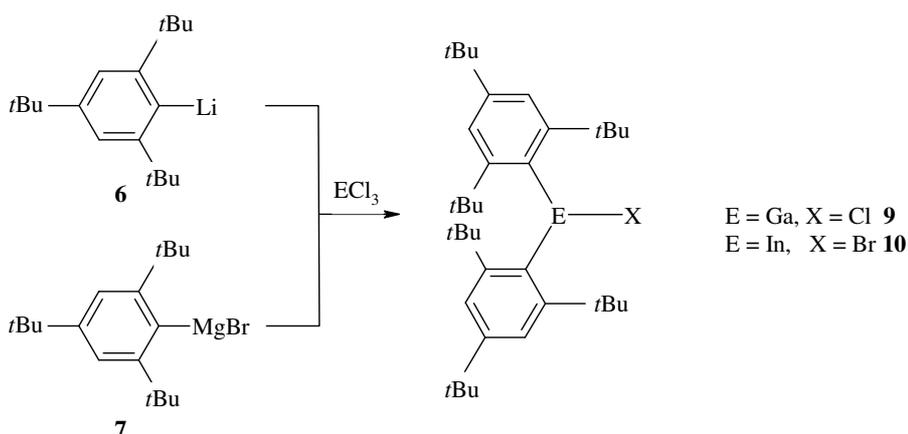
magnesiumbromid (**7**) (siehe Schema 8), um den Tri(tert-butyl)phenyl-Liganden auf ein Gallium- oder Indiumatom übertragen zu können.



Schema 8. Metall-Halogen-Austausch an 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylbromid.

Die Lithiierung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylbromid kann nach der Vorschrift von *Yoshifuji* bei -78°C in THF oder DME durchgeführt werden.^[91] Bei der Lagerung der Lithiumspezies bei -30°C kristallisiert Verbindung **6** aus. Die Synthese des Magnesiumgrignards erfolgte in THF durch Erhitzen unter Rückfluss nach einer ähnlichen Methode, wie von *Power et al.* beschrieben.^[92] Bei der Synthese und Lagerung von Verbindung **7** bei -30°C wurden Kristalle der Zusammensetzung Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]magnesium (**8**) erhalten, dessen Struktur von *Power et al.* bereits beschrieben worden ist.^[92] Eine Kristallstrukturanalyse der Verbindung ergab jedoch eine neue Modifikation der Grignardspezies und wird daher bei den Molekülstrukturen diskutiert.

Die Umsetzung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-lithium (**6**) mit GaCl_3 zu dem Galliumorganyl **9** kann nach einer Methode von *Herbst-Irmer et al.* erfolgen.^[93] Für die Synthese von Bis[tri(tert-butyl)phenyl]indiumbromid (**10**) ist ebenfalls die Umsetzung der Lithium- oder die Magnesiumspezies^[94] mit InCl_3 möglich (Schema 9).



Schema 9. Synthese der Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]metallohalogenide **9** und **10**.

Bei der Synthese unter Verwendung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-lithium (**6**) konnte ein Nebenprodukt mit der Zusammensetzung $(2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{InBr}_2 \times \text{Li}(3 \text{ THF}) \text{Cl}$ (**11**) auskristallisiert werden. Bei dieser Reaktion konnte kein stöchiometrischer Umsatz erreicht werden und vermutlich hat ein Unterschuss an 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-Lithium zu einem Gemisch bestehend aus der mono- und disubstituierten Indiumverbindung geführt. Die Molekülstruktur von Verbindung **11** zeigt, dass das Indiumatom durch ein chlorverbrücktes LiCl-Addukt tetraedrische Koordination erlangt. Die Struktur der Indiumverbindung **11** wird im Nachfolgenden noch genauer diskutiert.

Molekülstrukturen der Edukte

Die Verbindung 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-lithium (**6**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei ein DME-Molekül an das Lithiumatom koordiniert ist. In der Elementarzelle befinden sich zwei asymmetrische Einheiten. Zudem sind DME-Moleküle in dem Kristallgitter eingelagert (1/4 pro asym. Einheit). Der Li1-C1-Bindungsabstand beträgt 207 pm verglichen mit ca. 260 pm zu den Kohlenstoffatomen der tert-Butyl-Gruppen. Der Li-C-Bindungsabstand zum ipso-Kohlenstoffatom in $[\text{Li}(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2$ beträgt im Vergleich dazu 217 pm.^[99] Das DME-Molekül und der Phenylring sind annähernd senkrecht zueinander ausgerichtet. Die Winkel an den Atomen C1, C2 und C6 betragen alle ca. 120° und zeigen eine trigonal planare Anordnung.

Bislang sind schon vier verschiedene Modifikationen von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-lithiumverbindungen beschrieben worden. Verbindung **6** am ähnlichsten ist die von

Seebach et al. **1989** publizierte Verbindung, in der die Koordinationssphäre des Lithiumatoms durch ein N,N,N',N'-Tetramethylpropan-1,2-diamin vervollständigt wird.^[95] In dieser Verbindung liegt die Lithiumspezies ebenso wie in Verbindung **6** monomer vor, wie es für 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-lithium aufgrund der Abschirmung des Phenylrings durch die tert-Butylgruppen im Gegensatz zu Phenyllithium der Fall ist. Phenyllithium ist eine sehr intensiv untersuchte Organolithium-Verbindung^[96], an der solvatisierende Lösungsmittelleffekte sowohl im Kristall als auch in Lösung^[97] untersucht wurden. Die hier verwendete sterisch anspruchsvolle Organolithiumspezies liegt auch in Lösung, beispielsweise einer THF-Lösung, monomer vor.^[98]

Eine Möglichkeit, diese Abschirmung der Phenylgruppen durch die tert-Butyl-Gruppen in 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-lithium dennoch zu umgehen, ist in den drei weiteren Verbindungen realisiert. Hierbei verbindet ein zusätzliches Äquivalent *n*BuLi das Lithiumatom der ersten Einheit mit dem Phenylring einer zweiten Einheit zu einem dimeren Bis(μ_2 - η^6 -2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)-(μ_2 -*n*butyl))tetralithium bzw. einer zweiten Modifikation mit eingelagertem 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylbromid.^[99] Eine Phosphidoverbrückte Variante wurde von *Hey-Hawkins et al.* **1992**^[100] vorgestellt und zeigt eine dimere Verbindung bestehend aus zwei Einheiten, wobei eine Einheit aus (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)Li, gebunden an das Phosphoratom von (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)P_{HLi}, besteht. Wiederum werden die Einheiten durch eine Wechselwirkung des Lithiumatoms mit einem Phenylring verbunden.

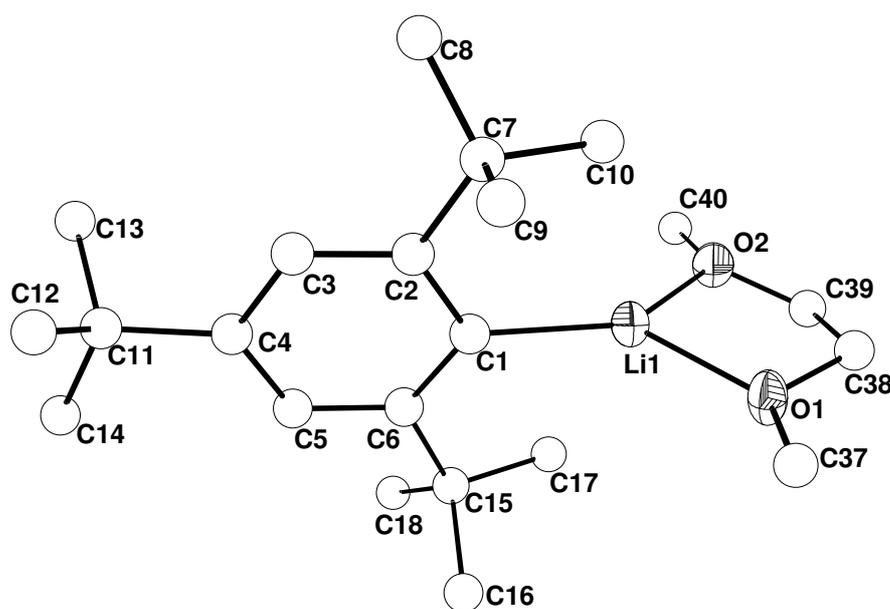


Abbildung 17. Molekülstruktur von **6**; die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: O1-Li1 192.8(8), O2-Li1 197.4(9), C1-Li1 206.8(8); Bindungswinkel [°]: C37-O1-Li1 126.2(4), C40-O2-Li1 128.6(4), O1-Li1-O2 83.6(3), C2-C1-Li1 123.0(3), C6-C1-Li1 121.8(4); Torsionswinkel [°]: C37-O1-Li1-C1 15.6(8), C6-C1-Li1-O2 87.6(8), C6-C1-Li1-O1 88.5(6), C2-C1-Li1-O2 85.2(8), C2-C1-Li1-O1 98.7(6).

Eine Darstellung der Molekülstruktur von Bis(tri(tert-butyl)phenyl)magnesium (**8**) ist in Abbildung 18 gegeben. Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Hierin liegt das Metallatom in der für Magnesium(II) sehr seltenen Zweifachkoordination vor. Durch die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Tri(tert-butyl)phenyl-Liganden ist es möglich, dass die Diorganomagnesiumspezies **8** unkomplexiert von Lösungsmittelmolekülen aus einer THF-Lösung auskristallisiert. Üblicherweise sind zwei Donormoleküle stark an das Magnesium koordiniert, sodass sich eine tetraedrische Umgebung ergibt.^[101] Ein weiteres Beispiel hierfür ist das **1989** synthetisierte $Mg[C(SiMe_3)_3]_2$ ^[102] mit der gleichen Mg-C-Bindungslänge von 212 pm wie in $[(2,4,6-tBu_3C_6H_2)_2]Mg$.

Die von *Power et al.* **1995** beschriebene Struktur von $[(2,4,6-tBu_3C_6H_2)_2]Mg$ besitzt die zentrosymmetrische trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer zweizähligen Drehachse im Molekül.^[92] Im Gegensatz dazu besitzt **8** die monokline Raumgruppe $P2_1$. Die Abstände der Kohlenstoffatome der (tert-Butyl)-Gruppen sind mit ca. 270 pm in beiden Strukturen gleich. Der Koordinationspolyeder der sechs Kohlenstoffatome, die das

Magnesiumatom umgeben, ist in **8** ein verzerrter Oktaeder. Die kürzesten Abstände der Wasserstoffatome der Methylgruppen betragen 212 und 214 pm, dieser Abstand ist um 14 pm kleiner als in der Struktur von *Power et al.* Die Ausrichtung der Methylgruppen auf das Magnesiumatom hin, lassen auf Wechselwirkungen schliessen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sind.

In Verbindung **8** beträgt der Winkel zwischen Mg-C1-C4 159.2 ° (165.2 Mg-C19-C22); im Vergleich dazu betragen diese Winkel in der bekannten Verbindung 164.1 ° und 165.3 ° (es wird nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit betrachtet). Der Winkel zwischen den Arylebenen beträgt in **8** 72.7 ° und 73.3 ° bei der Verbindung von *Power et al.*

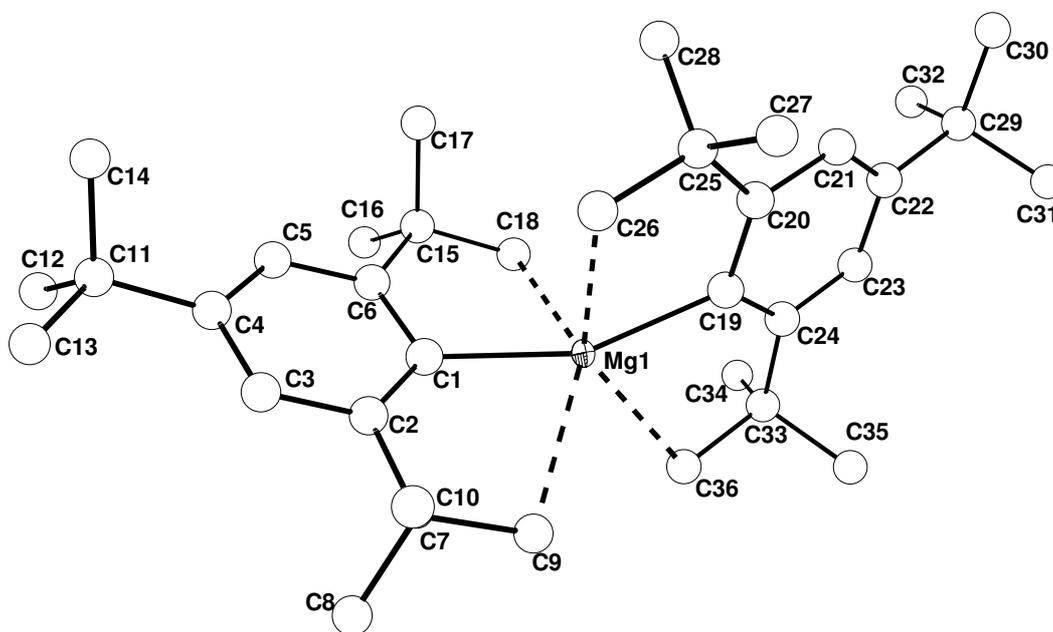


Abbildung 18. Molekülstruktur von **8**; die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 10. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von [(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂]Mg in den Raumgruppen P2₁ (8) und P1̄.

Verbindung	P2 ₁ (8)	P1 (<i>Power et al.</i>) ^[92]
Mg-C	212.0(2)	212.0(3)
	212.3(2)	211.8(3)
Kontaktabstände:		
Mg-C36	271.4(2)	271 (kürzester C(Me)-Mg Abstand)
Mg-C9	271.6(2)	
Mg-C26	274.6(2)	
Mg-C18	278.4(2)	
H(C9)-Mg	213.5	228
H(C36)-Mg	212.3	
C-Mg-C	157.3(6)	158.4(1)
		158.0(1)

Die Verbindung [2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂]InBr₂Cl×Li(THF)₃ (**11**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n. Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms umfasst drei THF-Moleküle und ein Chloratom. So besteht das Molekül aus [2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂]InBr₂, an das ein (THF)₃LiCl koordiniert ist. Eine ähnliche Struktur wurde von *Roesky et al.* **1999** für (THF)₃Li(μ-Cl)Cl₂InN(SiMe₃)(Dipp) (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) vorgestellt.^[103] Der In-Cl-Bindungsabstand beträgt in dieser Verbindung 241.5 pm, verglichen mit 248.7 pm in Verbindung **11**. Der In-C-Bindungsabstand für **11** liegt mit 217.5 pm im normalen Bereich (219.7 pm für Verbindung **13**). Im Vergleich dazu betragen die Abstände zwischen dem Indiumatom und den Kohlenstoffatomen der tert-Butyl-Gruppen am Phenylring mehr als 300 pm. Die In-Br- und In-Cl-Abstände sind mit 248.7 pm (In-Cl) und 251.8 pm bzw. 251.0 pm (In-Br) nahezu gleich groß.

Das Indiumatom ist sowohl in Verbindung **11** als auch in dem Amid von *Roesky et al.* tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel am verbrückenden Cl-Atom sind mit 120.4 ° für **11** und (116.3 ° für (THF)₃Li(μ-Cl)Cl₂InN(SiMe₃)(Dipp)) sehr ähnlich. Die Winkel zwischen den sterisch anspruchsvollen Substituenten am Indiumatom und den verbrückenden Chloratomen sind für beide Verbindungen mit 111.4 ° für **11** (110.5 ° für das Amid) nahezu gleich, bedingt durch einen ähnlichen Raumanpruch dieser großen Liganden.

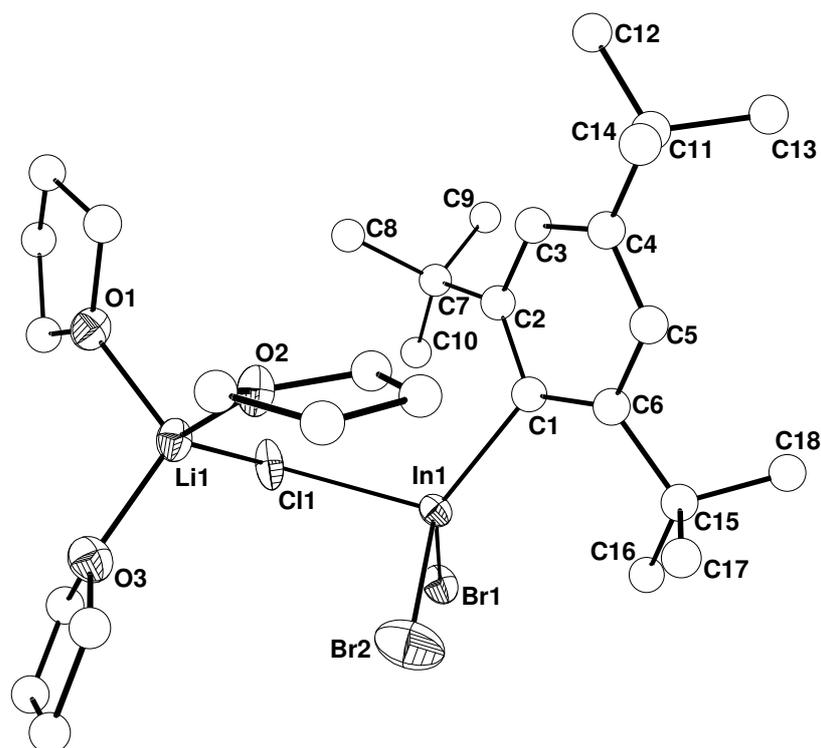
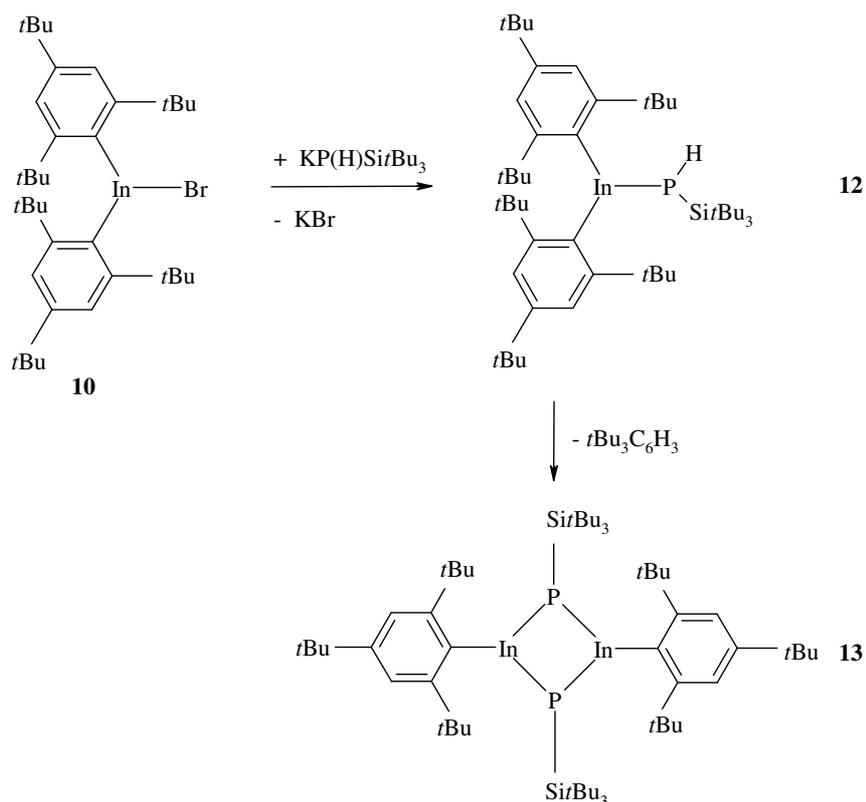


Abbildung 19. Molekülstruktur von **11**; die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: In1-C1 217.5(6), In1-Cl1 248.7(2), In1-Br1 251.78(8), In1-Br2 251.0(1), Li-Cl1 237(1), Li-O1 191.5(13), Li-O2 196(1), Li-O3 188(1); Bindungswinkel [°]: Cl1-In1-Cl1 111.4(2), C1-In1-Br2 116.5(2), Cl1-In1-Br2 89.95(7), C1-In1-Br(1) 124.2(2), Cl1-In1-Br(1) 103.59(5), Br2-In1-Br(1) 105.32(4), Li-Cl1-In1 120.4(3).

Synthese der Gallium- und Indiumphosphanyle

(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂InBr (**10**) wird bei -78°C mit KP(H)Si*t*Bu₃ in Heptan umgesetzt. Dieser Metatheseschritt liefert (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂In-P(H)Si*t*Bu₃ (**12**), das durch eine nachfolgende, intramolekulare Eliminierung von 1,3,5-Tri(*tert*-butyl)benzol in (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)In=PSi*t*Bu₃ (**A**) übergeht (Schema 10 und 11).^[104] Diese Verbindung kann nur als Zwischenstufe formuliert werden, da sie sofort zu dem 1,3-Diinda-2,4-diphosphetan [(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)InPSi*t*Bu₃]₂ (**13**) dimerisiert. ³¹P-NMR-Experimente zeigen, dass in den Reaktionsansätzen Gemische aus monomerer (**12**) und dimerer (**13**) Spezies vorliegen. Mit der röntgenographischen Analyse der Molekülstruktur von [(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)InPSi*t*Bu₃]₂ (**13**) ist nicht nur ein weiteres Beispiel für In₂P₂-Ringverbindungen hergestellt, sondern die erste Verbindung mit dreifach koordinierten Phosphor- und Indiumatomen charakterisiert worden.



Schema 10. Synthese des monomeren (**12**) und dimeren (**13**) Tri(*tert*-butyl)phenylphosphinoindans.

Um den Reaktionsmechanismus über die Zwischenstufe **A** sicher belegen zu können, wurde das Gruppe 13 Metall und der sterische Anspruch des Trialkylsilylsubstituenten verändert.

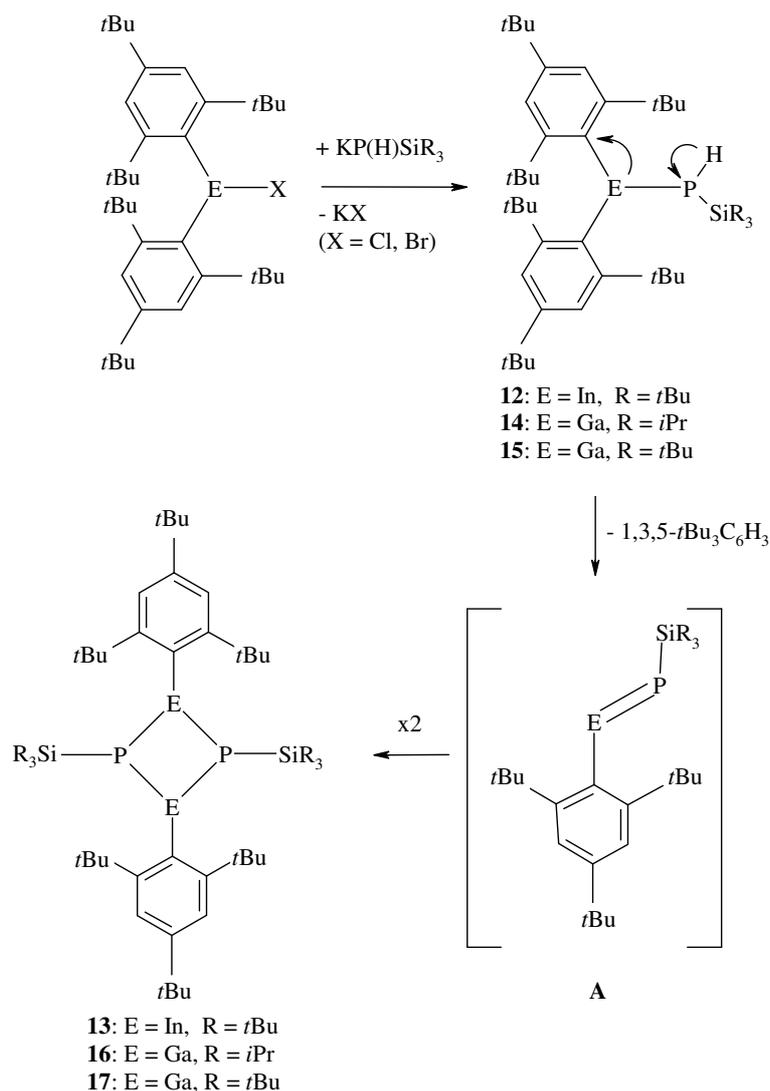
Die Metathesereaktion von $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GaCl}$ (**9**) mit $\text{KP(H)Si}i\text{Pr}_3$ führt zu einer Mischung aus monomerem $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ga-P(H)Si}i\text{Pr}_3$ (**14**) und dimerem $[(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{GaPSi}i\text{Pr}_3]_2$ (**16**) (Schema 11), das wiederum durch Eliminierung von $2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$ entsteht. Die Mengenanteile der beiden Spezies variierten in den Reaktionsansätzen. Die Molekülstruktur von Verbindung **16** konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Um den Reaktionsmechanismus der Dimerisierungsreaktion beschreiben zu können, wird die räumliche Lage der Substituenten zueinander in der Molekülstruktur der monomeren Galliumverbindung **14** analysiert.

In **14** beträgt der Diederwinkel zwischen der an das Galliumatom gebundenen $2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Gruppe und dem Wasserstoffatom am Phosphor (H-P-Ga-C1) 20° . Diese Tatsache legt einen Mechanismus nahe, der nach einer intramolekularen Syneliminierung von $1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$ zu den korrespondierenden

Phosphanyliden gallanen und -indanen führt, die dann sofort dimerisieren. Der Reaktionsverlauf ist in Schema 11 dargestellt.

Eine weitere Frage ist nun, ob der etwas größere Tri(tert-butyl)silyl-Rest in der Lage ist, bei der Galliumverbindung die monomere Spezies zu stabilisieren, sodass die Bildung des Ga-P-Vierrings unterdrückt wird. Die Verwendung des größeren Tri(tert-butyl)silyl-Liganden führte aber ebenso zu der Bildung von monomerem (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂GaP(H)Si*t*Bu₃ (**15**) und dimerem [(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)GaPSi*t*Bu₃]₂ (**17**). Dies bedeutet, dass sich der Größenunterschied zwischen Gallium und Indium nicht entscheidend auf den Dimerisierungsvorgang bzw. die kinetische Stabilisierung auswirkt.

Des Weiteren ist die Frage nach der Bindungsordnung in Verbindung **13** sehr interessant. Aufschluss darüber kann die Molekülstruktur geben (siehe unten). Mit dreifach koordinierten Phosphor- und Indiumatomen besteht die Möglichkeit, dass die Phosphoratome Elektronendichte von den freien Elektronenpaaren in geeignete Indiumatomorbitale, z.B. in ein leeres p-Orbital, abgeben. In Verbindung **13** sollte das Indiumatom aufgrund seiner trigonal planaren Struktur dazu in der Lage sein. Jedoch zeigt Abbildung 20 sehr deutlich, dass die Phosphoratome eine pyramidale Umgebung besitzen und daher aufgrund der Geometrie keine Überlappung mit den Indiumorbitalen möglich sein sollte. Es ist daher anzunehmen, dass die Bindungsordnung nicht signifikant größer als eins ist.



Schema 11. Synthese der Phosphinogallane- und indane und deren Dimerisierung

Um die große Dimerisierungsenergie der Phosphanylidenindane und –gallane zu überwinden sind sterisch noch anspruchsvollere Liganden am Gruppe 13 Element und am Phosphoratom notwendig.

Spektroskopische Charakterisierung

Die Umsetzung von $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{InBr}$ (**10**) mit $\text{KP(H)Si}t\text{Bu}_3$ führt zu einem Gemisch bestehend aus $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{In-P(H)Si}t\text{Bu}_3$ (**12**) und $[(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{In-PSi}t\text{Bu}_3]_2$ (**13**). Die monomere Verbindung **12** weist im ^{31}P -NMR-Experiment ein Dublett-Signal mit Si-Satelliten ($^1J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstante, 57 Hz) bei -238 ppm mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 196 Hz auf. Dieser Wert liegt im

Bereich der Kopplungskonstante des $\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_3$ mit 182 Hz. Die PH-Streckschwingung der Verbindung $(2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{In-P(H)Si}t\text{Bu}_3$ liegt im IR-Spektrum bei 2301 cm^{-1} .

Die dimere Verbindung **13** weist bei -187 ppm ein zu tiefem Feld hin verschobenes Singulett auf. Die chemische Verschiebung liegt in dem Bereich des Al_2P_2 -Rings $[\text{Br}_2\text{AlP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ (-187 ppm für das *cis*-Isomer **3b**) und des Ga_2P_2 -Rings $[\text{Me}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ (-205 ppm für das *cis*-Isomer **4b**). Das Signal im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei $\delta = 28.7$ beobachtet. Im Vergleich dazu weist die von *v. Hänisch et al.* **2002** synthetisierte Verbindung $[\text{Et}_2\text{InP(H)Si}t\text{Pr}_3]_2$ ein AA'XX' Spin-System mit einer chemischen Verschiebung von -268 ppm und -273 ppm für die beiden Isomere auf.^[57] Diese starke Hochfeldverschiebung ist durch die zusätzlichen elektronenschiebenden H- und Alkyl-Substituenten an den vierfach koordinierten In- und P-Atomen zu erklären.

Die ^{31}P -NMR-Daten der Indium- und Galliumverbindungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11. Ausgewählte NMR-Daten der monomeren und dimeren Phosphinogallanen und -indanen **12-17** (in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Verbindung	12	14	15	13	16	17
$\delta(^{31}\text{P})$	-238.9	-214.81	-227.6	-187.0	-147.0	-165.9
$^1J_{\text{P,H}}$	196	200	205	-	-	-

Analog zu der vorangegangenen Reaktion führt die Umsetzung von $(2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GaCl}$ (**9**) mit $\text{KP(H)Si}t\text{Pr}_3$ zu dem beschriebenen Gemisch, bestehend aus der monomeren Verbindung **14** und der dimeren Verbindung **16**. Das Monomer **14** weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment eine chemische Verschiebung von $\delta = -215$ auf und liegt damit im Bereich von $[\text{ClMeAlP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[46] mit $\delta = -223$ und $[\text{Me}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4**) mit $\delta = -215$. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 200 Hz ist in Einklang mit der Indiumverbindung **12**, die $^1J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstante weist einen Wert von 49.0 Hz auf.

Die PH-Bande der Verbindung ist im IR-Spektrum wie bei der Indiumverbindung **12** bei 2301 cm^{-1} zu beobachten.

Die Eliminierung von Tri(tert-butyl)benzol und die Bildung des 1,3-Digalla-2,4-diphosphetans hat eine Tieffeldverschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektrum von ungefähr 60 ppm zur Folge. Diese Änderung der chemische Verschiebung ist sowohl bei den Gallium- als auch bei den Indiumverbindungen zu beobachten. Das Singulett für Verbindung **16** liegt bei $\delta = -147$ und damit im Bereich von $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[45] mit einer Resonanz bei $\delta = -159$ (*trans*-Isomer) und $\delta = -138$ (*cis*-Isomer).

Die Reaktion mit dem größeren $\text{KP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3$ führt zu einem Gemisch aus **15** und **17**, wobei das monomere $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3$ **15** ein Dublett bei $\delta = -228$ im ^{31}P -NMR-Experiment und eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 205 Hz aufweist; dies ist im Einklang mit den oben beschriebenen Werten. Entsprechend der monomeren Indiumverbindung **12** liegt die $^1J_{\text{P,Si}}$ -Kopplungskonstante bei 53.0 Hz. Die dimere Verbindung **17** wird als Singulett bei $\delta = -166$ beobachtet.

Molekülstrukturen

Die Molekülstruktur von $[(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{In-PSi}t\text{Bu}_3]_2$ (**13**) ist in Abbildung 20 dargestellt. **13** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Der Vergleich mit ähnlichen Verbindungen zeigt, dass in **13** die In-P-Bindungslängen mit 250 pm im

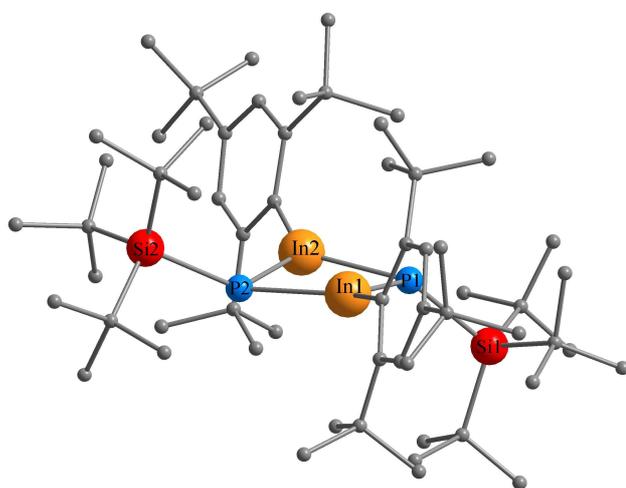


Abbildung 20. Molekülstruktur von **13**, aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

In_2P_2 -Ring mit den dreifach koordinierten In- und P-Atomen sehr kurz sind. Die Winkelsumme des In1-Atoms beträgt 360° . Aufgrund des sterischen Anspruchs weichen die 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-Liganden den Silylsubstituenten aus und schneiden die Ebene des In_2P_2 -Rings unter einem Winkel von 70° .

Das Phosphoratom P1 zeigt eine trigonal pyramidale Umgebung mit einer Winkelsumme von 342° . Die P-Si-Bindungslängen entsprechen mit 226 pm denen in $[\text{Ph}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[88] und liegen in dem zu erwartenden Bereich. Die beiden Ebenen der Arylgruppen schließen einen Winkel von 11.6° ein. Die beiden Tri(*tert*-butyl)silyl-Liganden stehen *trans* zueinander.

Der Vergleich mit den Strukturen aus Kapitel 2.1.3 lässt vermuten, dass der planare Ring durch diese *trans*-Anordnung ermöglicht wird. Die P-Si-Bindung bildet mit der In_2P_2 -Ebene einen Winkel von 138° . Eine *cis*-Anordnung der sterisch anspruchsvollen Gruppen würde wie z.B. bei Verbindung $[\text{Br}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}(\text{tBu})_3]_2$ (**3b**) zu einer abgewinkelten Schmetterlingsstruktur führen.

Die relevanten strukturellen Parameter werden in Tabelle 12 mit ähnlichen Verbindungen verglichen. Die Ga-P- und In-P-Bindungslängen stehen in Abhängigkeit der Koordinationszahl und der Ladung der Gruppe 13 und 15 Elemente.

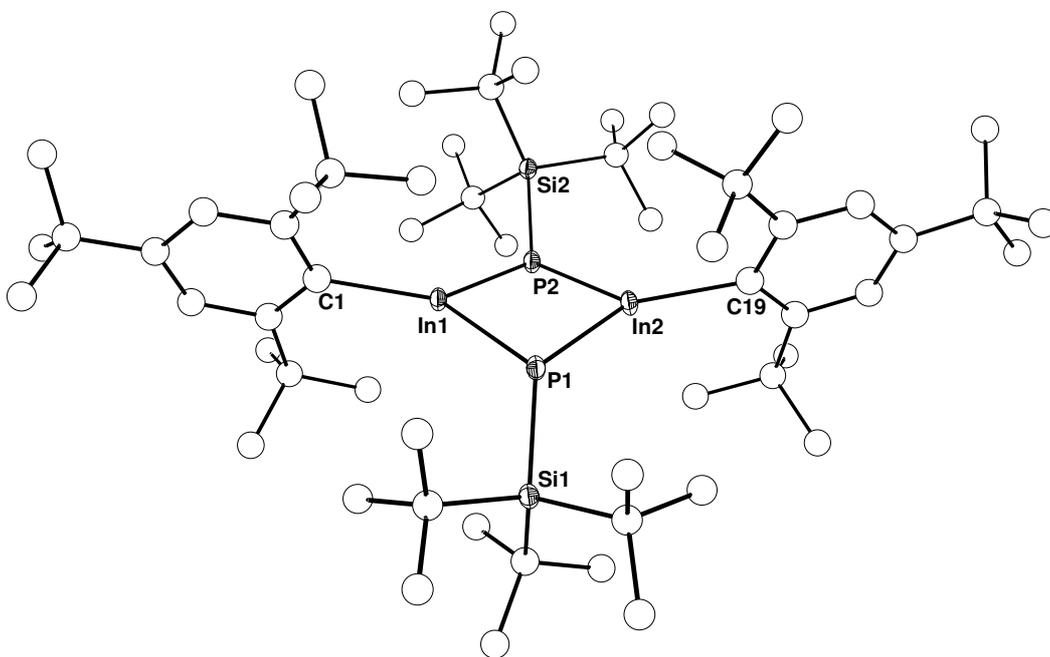


Abbildung 21. Molekülstruktur von **13**; die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-In1-C1 131.5(2), P2-In1-C1 136.0(2), P1-In2-C19 132.8(2), P2-In2-C19 134.0(2), In1-P2-In2 86.5(6), In1-P1-Si1 125.4(9), In1-P2-Si2 126.0(9), In2-P1-Si1 130.0(9), In2-P2-Si2 129.4(9). Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12. Vergleich von ausgewählten Strukturparametern von ähnlichen Phosphanyl gallanen und Indanen ($E = Ga, In$; Durchschnittswerte der Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]).

	E-P	P-Si	E-C	EPE	PEP	Lit.
$Ph_3GaP(SiMe_3)_3$	254.0(6)	228.2(8)	200(2)	-	-	[105]
$[Me_2GaP(SiMe_3)_2]_2$	245.0(1)	225.4(1)	198.3(3)	91.8(1)	88.2(1)	[38]
$(2,4,6-tBu_3C_6H_2)_2GaP(H)SiPr_3$ (14)	235.3(3)	221.9(5)	201(1)	-	-	
$(2,4,6-Me_3C_6H_2)_2GaPtBu_2$	232.1(2)	-	198.3(6)	-	-	[84]
$tBu_2GaP(tBu)SiPh_3$	229.5(3)	225.9(4)	201(1)	-	-	[83]
$MesP\{Ga(Trip)_2\}_2 \cdot Et_2O$	225.7(3)	-	198.2(9)	136.2(1)	-	[85]
$(Me_3CCH_2)_3InP(SiMe_3)_3$	288.0(5)	227.1(4)	221(1)	-	-	[106]
$[Me(Me_3CCH_2)InP(SiMe_3)_2]_2$	263.7(2)	225.4(4)	217(1)	94.0(1)	86.0(1)	[107]
$[Ph_2InP(SiMe_3)_2]_2$	261.2(1)	226.2(4)	-	92.97(4)	87.03(4)	[88]
$[(2,4,6-tBu_3C_6H_2)In-PSi(tBu)_3]_2$ (13)	250.5(2)	226.2(3)	219.6(6)	86.59(6)	92.41(6)	

Die monomere Verbindung $(2,4,6-tBu_3C_6H_2)_2GaP(H)SiPr_3$ (**14**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Ga-P-Bindungsabstand ist mit 235 pm deutlich länger verglichen mit dem sterisch noch überladeneren $MesP\{Ga(Trip)_2\}_2 \cdot Et_2O$ ^[85] mit 226 pm und entspricht eher dem Abstand von 232 pm wie ihn das monomere $(2,4,6-Me_3C_6H_2)_2GaPtBu_2$ ^[84] aufweist. Die beiden Ebenen der Arylgruppen schneiden sich unter einem Winkel von 54.6° . Der C-Ga-C-Bindungswinkel beträgt 128.6° . Das Galliumatom ist verzerrt trigonal planar koordiniert.

Wie auch in Verbindung **13** zeigt sich in der Galliumverbindung, dass das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms geometrisch nicht mit dem p-Orbital des Galliumatoms überlappen kann. Es ist auch bei Verbindung **14** davon auszugehen, dass die Bindungsordnung einen Wert von eins nicht wesentlich übersteigt.

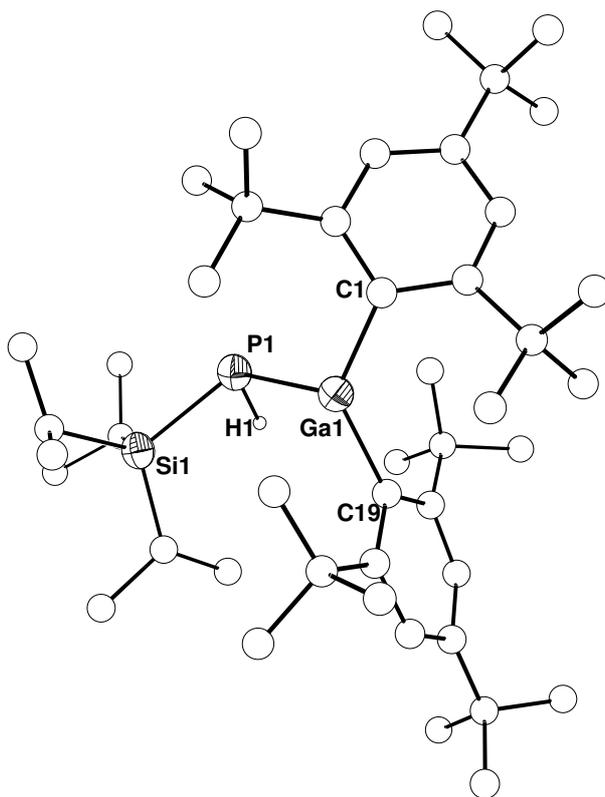


Abbildung 22. Darstellung eines Moleküls aus der asymmetrischen Einheit von **14**; die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome, außer dem phosphorgebundenen, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-Ga1-C19 128.6(5), C1-Ga1-P1 113.6(3), C19-Ga1-P1 113.6(4), Ga1-P1-Si1 120.8(2). Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

2.2 Koordination von Wolframpenta-carbonyl-Einheiten an Phosphanide und Trialkylsilylphosphanide

2.2.1 Einleitung

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung von Nebenreaktionen und Zersetzungsreaktionen bei der Verwendung von Phosphanidliganden bietet die Verwendung von Wolframpentacarbonyl-Einheiten, die an das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms koordiniert werden und zusätzlich das Kristallisationsverhalten der Verbindungen positiv beeinflussen können. Des Weiteren können durch die Koordination einer Wolframpentacarbonyl-Einheit an das Phosphoratom der Grad der Oligomerisierung erniedrigt und kleine, aber reaktive Moleküle untersucht werden. *Hoge et al.* gelang beispielsweise die Stabilisierung des $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^-$ -Ions durch

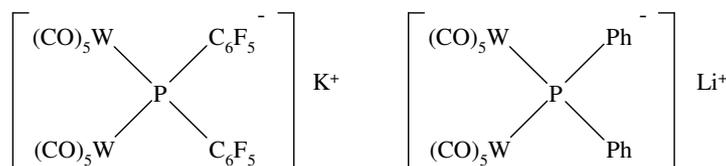


Abbildung 23. Stabilisierung von P^- -Ionen durch $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten.

Koordination von zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten an das Phosphoratom^[108] (Abbildung 23). Der thermisch stabile Komplex konnte einer

Einkristallstrukturanalyse als 18-Krone-6-Addukt unterzogen und die erhaltenen ^{31}P -NMR-Daten mit dem theoretisch berechneten Spektrum in Einklang gebracht werden.

Die Verwendung von zweizähligen Phosphanidliganden, die über eine $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Einheit verbrückt sind, wurde von *Stelzer et al.* **1985** vorgestellt (Abbildung 24).^[109] Bei einer zweifachen Verbrückung entstehen Mo_2P_2 -Vierringsysteme (Abbildung 24).

$[\text{W}(\text{CO})_4\text{PH}(\text{BH}_2 \times \text{NMe}_3)]_2$ mit einer W_2P_2 -Einheit wurde **2003** von *Scheer et al.* als Lewis-Säure/Base stabilisierte Verbindung vorgestellt.^[110]

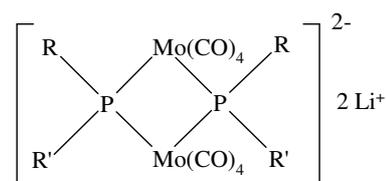
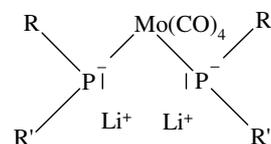


Abbildung 24. Einfach- und zweifach-verbrückte Phosphanide.

Einen zusätzlichen analytischen Vorteil bietet die Koordination von $W(CO)_5$ an das Phosphoratom dadurch, dass ein weiteres NMR-aktives Atom direkt an das zentrale Phosphoratom gebunden ist und die Phosphor-Wolfram-Kopplungen im ^{31}P -NMR-Experiment zu sehen sind. Zum einen kann die Integration der Wolframsatelliten aufgrund der natürlichen Isotopenhäufigkeit Aufschluss über die Zahl der gebundenen Wolframatome geben. Andererseits kann auch die $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante wie die $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante Hinweise auf die Koordinationssphäre des Phosphoratoms geben.

Zudem steht mit dem Wolframatom ein weiterer NMR-aktiver Atomkern zur Verfügung, sodass ^{183}W -NMR-Experimente durchgeführt werden können, um diese Komplexe zu untersuchen. Bis jetzt kann die ^{183}W -NMR-Spektroskopie noch nicht zu den Standardmethoden gezählt werden, da die Rezeptivität des Wolframisotops sehr gering ist (1.04×10^{-5}). Zusätzlich sind die Relaxationszeiten groß (u.U. kann ein Relaxationshilfstoff verwendet werden) und im Vergleich zu Standard NMR-Experimenten sind größere Substanzmengen, Konzentrationen und auch längere Messzeiten notwendig, verglichen mit den Standard NMR-Kernen. Aus diesen Gründen stehen bisher wenig Messdaten zur Verfügung. Die meisten Experimente hierzu wurden an Heteropolywolframat^[111,112] und wolframkoordinierten Polyphosphazenen^[113] durchgeführt. Mit zunehmender Zahl an charakterisierten Verbindungen und Referenzwerten steigt die Aussagekraft der chemischen Verschiebung. Hierzu soll diese Arbeit einen Beitrag leisten.

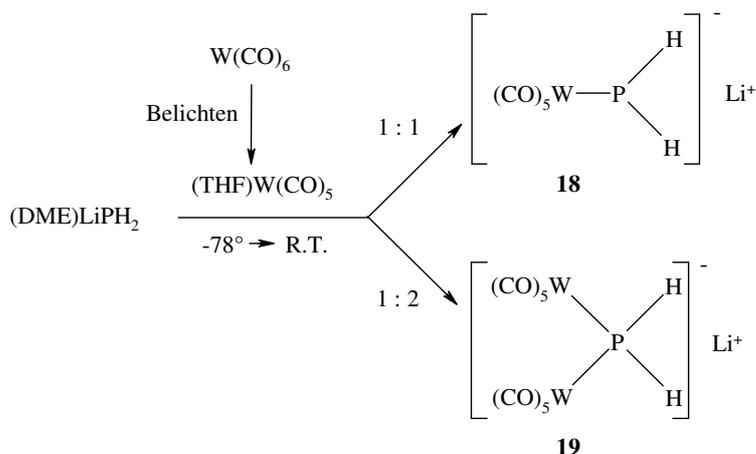
Für Metathesereaktionen eignen sich insbesondere Lithium- oder Kaliumphosphanide, die durch Deprotonierung der entsprechenden primären oder sekundären Phosphane erhalten werden. Diese sind aufgrund ihrer Giftigkeit und geringeren Stabilität weniger gut verfügbar als tertiäre Phosphane. Jedoch bietet gerade die Reaktivität der P-H-Bindungen neue, bisher wenig untersuchte Synthesewege für Übergangsmetallkomplexe. Bisher wurde als Ausgangsmaterial $(OC)_5W-PH_3$ verwendet, das von *Fischer et al.* unter der Verwendung von gasförmigen PH_3 **1969** hergestellt wurde.^[114] Als einfachstes Phosphanid wurde dann $Li[(OC)_5W-PH_2]$ von *Mathey et al.* **1987** vorgestellt. Zusätzlich wurde eine neue Synthesemethode für $(OC)_5W-PH_3$ für Produktmengen im Grammbereich beschrieben.^[115] Ausgehend von PH_4I und $(THF)W(CO)_5$, das durch Belichten von $W(CO)_6$ mit UV-Licht in THF

erhalten wird, kann $W(CO)_5PH_3$ hergestellt werden. In einem weiteren Schritt kann dieses Phosphan dann deprotoniert d.h. metalliert werden.

Der einfachste Bis(wolframpentacarbonyl)-Vertreter mit dem $[(W(CO)_5)_2PH_2]$ -Anion wurde erst kürzlich von *Scheer et al.* vorgestellt.^[116]

2.2.2 Koordination von Wolframpentacarbonyl an $LiPH_2$

In dieser Arbeit wurde ein neuer Syntheseweg für $Li[W(CO)_5PH_2]$ (**18**) und $Li[(W(CO)_5)_2PH_2]$ (**19**) unter Verwendung von $(DME)LiPH_2$ als Startreagenz entwickelt.^[117] Hierbei kann durch eine direkte Umsetzung von $(DME)LiPH_2$ mit $(THF)W(CO)_5$ in THF bei $-78^\circ C$ in einer einstufigen Reaktion der Wolframpentacarbonyl-Komplex **18** oder die Bis(wolframpentacarbonyl)-Verbindung **19** selektiv dargestellt werden. Das jeweilige Reaktionsprodukt wird über die Stöchiometrie gesteuert (Schema 12).



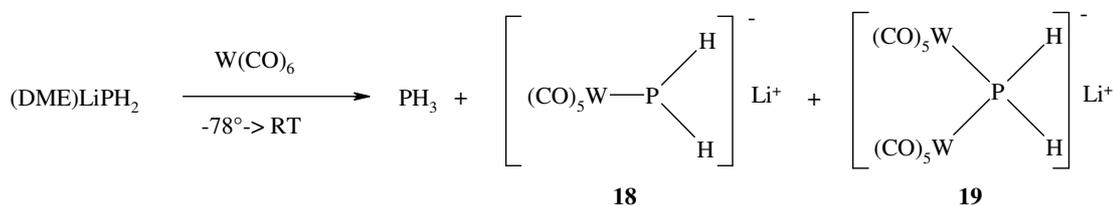
Schema 12. Koordination von ein (**18**) oder zwei (**19**) Wolframpentacarbonyl-Einheiten an Lithiumphosphanid.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird die Menge an Lösungsmittel auf ca. ein Drittel reduziert und nach einer Nacht bei $-30^\circ C$ von unlöslichen Substanzen wie beispielsweise $W(CO)_6$ befreit. Die Reaktionskontrolle erfolgt über ^{31}P -NMR-Experimente. Die Belichtungsreaktion des $W(CO)_6$ kann mit $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die chemischen Verschiebungen der Produkte **18** (-276.3 ppm) und **19** (-266.7 ppm) unterscheiden sich deutlich. Verbindung **19** erfährt durch zwei Wolframpentacarbonyl-Einheiten eine stärkere Tieffeldverschiebung als

Verbindung **18**. Des Weiteren besitzt $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2]$ (**18**) ein Phosphoratom mit Koordinationszahl drei und weist daher eine kleinere $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplung von 73.0 Hz gegenüber 146.5 Hz bei vierfacher Koordination wie in **19** auf. Die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen führen jeweils zu einer Tripletttaufspaltung, wobei auch hier die $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2]$ (**18**) mit 164 Hz gegenüber 265 Hz für **19** die kleinere Kopplung besitzt. Die Integration der Wolframsatelliten lässt auf die Anzahl der Wolframatome in einer Verbindung schließen. Beide Verbindungen weisen eine Tripletttaufspaltung durch die Wasserstoffatome am Phosphor auf. Bei einer natürlichen Isotopenhäufigkeit für ^{183}W ($I = 1/2$) von 14.28% kann die statistische Häufigkeit für die jeweiligen Isotopomeren berechnet werden. Bei $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2]$ (**18**) ist sie 85.72 % für $\text{Li}[^{183}\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2]$ und 14.28 % für $\text{Li}[^{183}\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2]$, woraus sich ein Verhältnis zwischen dem Hauptsignal und den Wolframsatelliten von 100/17 ergibt. Bei $\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2]$ (**19**) ist die Häufigkeit 73.48 % für $\text{Li}[(^{183}\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2]$ und 24.48 % für $\text{Li}[(^{183}\text{W}(\text{CO})_5)(^{183}\text{W}(\text{CO})_5)\text{PH}_2]$, daraus wird ein Verhältnis des Hauptsignals zu seinen Wolframsatelliten von 100/33 errechnet. Diese statistischen Überlegungen werden im Nachfolgenden immer wieder verwendet.

Das ^{183}W -NMR-Experiment von $\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2]$ (**19**) ergab eine chemische Verschiebung von -3349.5 ppm und wird später noch diskutiert (Kapitel 2.2.3).

Wird anstelle des THF-Komplexes von Wolframpentacarbonyl direkt $\text{W}(\text{CO})_6$ verwendet, so führt eine Umsetzung mit $(\text{DME})\text{LiPH}_2$ zu einem Produktgemisch bestehend aus PH_3 und den Verbindungen **18** und **19**, wobei PH_3 als Hauptprodukt auftritt und der Syntheseweg nicht zufrieden stellend ist (Schema 13).

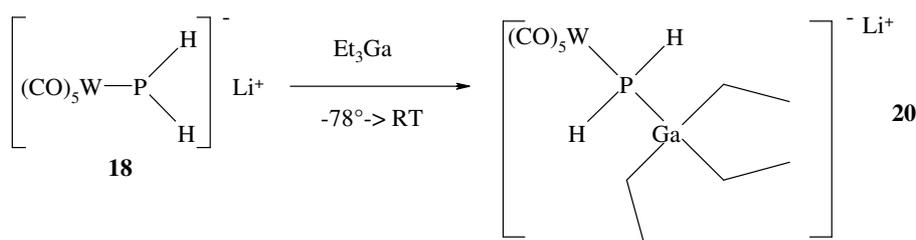


Schema 13. Direkte Umsetzung von $(\text{DME})\text{LiPH}_2$ mit $\text{W}(\text{CO})_6$.

Wolframpentacarbonylphosphanide zur Synthese von Galliumphosphaniden

Reaktionen von Galliumorganylen mit Li[W(CO)₅PH₂] (**18**)

Um die Eigenschaften der oben beschriebenen Phosphanide zu untersuchen, wurden Reaktionen mit Galliumorganylen durchgeführt. Li[W(CO)₅PH₂] (**18**) besitzt ein sehr reaktives, freies Elektronenpaar am Phosphor und reagiert mit GaEt₃ zu dem Addukt Li[W(CO)₅PH₂GaEt₃] (**20**) (Schema 14).



Schema 14. Reaktion von Li[W(CO)₅PH₂] (**18**) mit Triethylgallium.

Verbindung **20** konnte nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt einen Umsatz von 88%. Die Kopplung zu zwei Wasserstoffatomen am Phosphor führt zu einer Triplettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 245$ Hz und liegt damit im Bereich eines vierfach koordinierten Phosphors (Abbildung 25). Zu einem Vergleich kann die Lewis-Säure/Base stabilisierte Verbindung [W(CO)₅PH₂(GaH₂×NMe₃)] von Scheer *et al.* herangezogen werden, die eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 293 Hz und einen $^2J_{\text{P,H}}$ -Wert von 46 Hz aufweist.^[118] Die $^3J_{\text{P,H}}$ - und $^4J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen von Verbindung **20** sind im Spektrum nicht aufgelöst, da die Halbwertsbreite der Signale mit 12 Hz verglichen mit 0.8 Hz bei Li₂[(CO)₅W-PH] sehr groß ist. Die Integration der Wolframsatelliten zeigt, dass die Verbindung ein Wolframatom enthält. Die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante liegt mit 124 Hz im zu erwartenden Bereich für ein vierfach koordiniertes Phosphoratom (siehe Tabelle 14). Ein ¹³C{¹H}-NMR-Experiment zeigt die Carbonylgruppen bei $\delta = 199.7$, die Kopplungen konnten jedoch nicht aufgelöst werden. Die Ethylgruppen am Galliumatom sind bei $\delta = 11.4$ und 3.4 zu finden. Die Verbindung ist damit mit großer Sicherheit identifiziert, jedoch konnten keinen Einkristalle zur Strukturaufklärung erhalten werden.

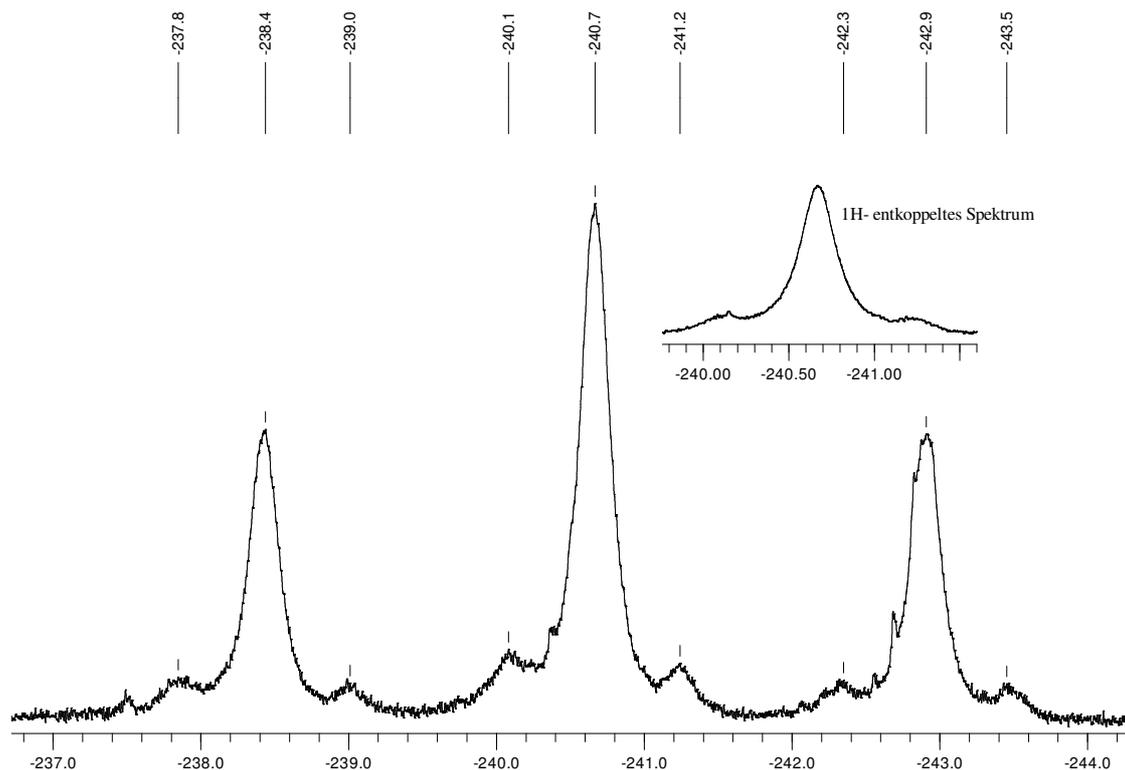
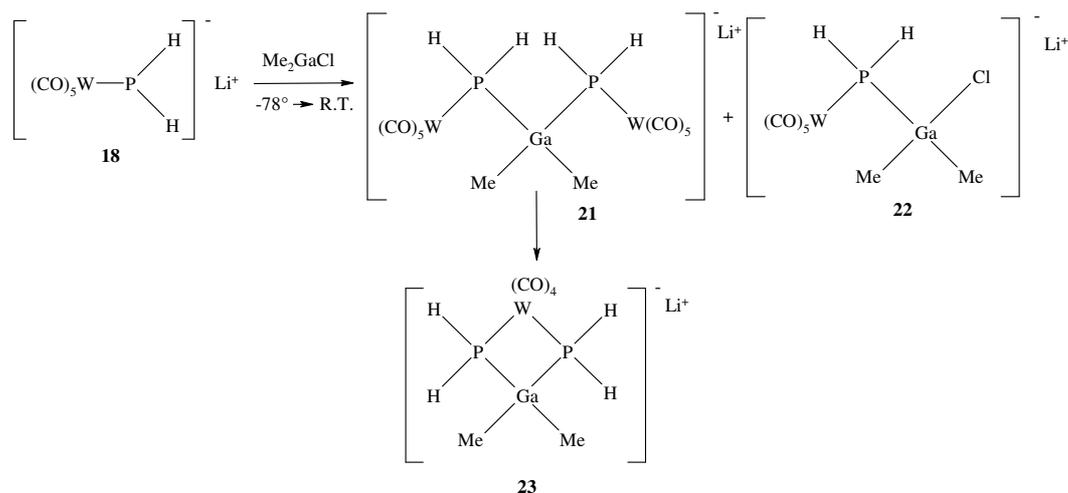


Abbildung 25. ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit Wolframsatelliten von **20**.

Reaktion von Me_2GaCl mit $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2]$ (**18**)

Die Umsetzung von $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{WPH}_2]$ (**18**) mit Me_2GaCl führt nicht nur zu einem 1:1 Addukt, wie es bei der Reaktion mit GaEt_3 erhalten wird, sondern die ^{31}P -NMR-Experimente von unterschiedlichen Reaktionsansätzen zeigen Stoffgemische mit variierenden Mengenanteilen von vier Produkten. Diese Verbindungen weisen alle eine Triplettaufspaltung und eine $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von ca. 270 Hz auf, wobei die chemischen Verschiebungen fast identisch sind. In Schema 15 sind mögliche Produkte dargestellt, die mit den NMR-spektroskopischen Daten in Einklang gebracht werden können, wie im Nachfolgenden gezeigt wird.



Schema 15. Umsetzung des wolframpentacarbonylkoordinierten Lithiumphosphanids (**18**) mit Dimethylgalliumchlorid.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Singulett für Verbindung **21** auf, falls kein NMR-aktives ^{183}W -Atom im Molekül enthalten ist und ein AA'X-Spinsystem (Abbildung 26), wenn eine „ $^{183}\text{W}-\text{PH}_2-\text{X}-\text{PH}_2$ “-Einheit vorhanden ist, da die Phosphoratome nun nicht mehr äquivalent sind. Das Isotopomer mit einer „ $^{183}\text{W}-\text{PH}_2-\text{X}-\text{PH}_2-^{183}\text{W}$ “-Einheit kann aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit für dieses Isotopomer im Spektrum nicht aufgelöst werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum aus

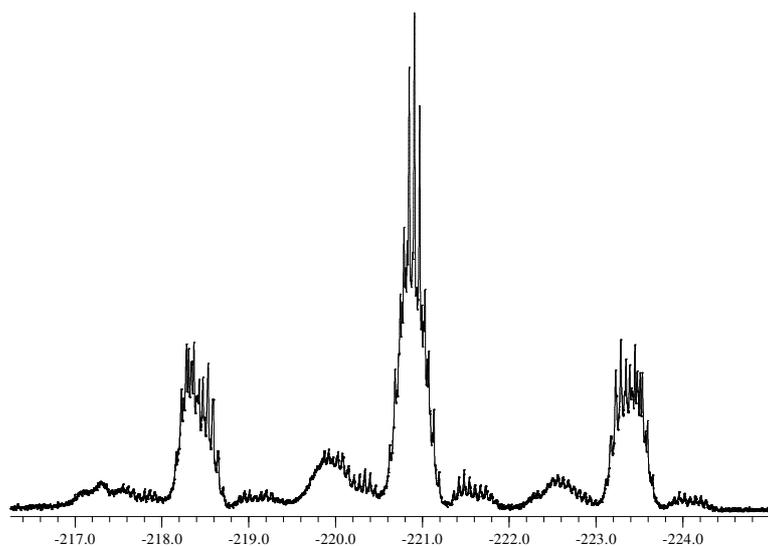


Abbildung 26. ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **21**.

dem Reaktionsgemisch zeigt **21** als Triplett bei $\delta = -221$ mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplung von 271 Hz für das Isotopomer ohne ein NMR-aktives ^{183}W -Atom. Zudem können $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen aufgelöst werden und es ist anzunehmen, dass die oben formulierte

„X“-Einheit zwischen den Phosphoratomen „ GaMe_2 “ und die Aufspaltung durch die Methylgruppen zu sehen ist. Spezielle Pulseexperimente könnten hierzu weitere

Bestätigungen liefern. Eine massenspektroskopische Untersuchung zeigt das Fragment $((\text{CO})_5\text{WPH}_2)_2\text{GaMe}_2$ [**21**-e⁻] mit einer Masse von 813 g/mol.

Die $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante des Isotomers mit der „ $^{183}\text{W-PH}_2\text{-GaMe}_2\text{-PH}_2$ “-Einheit kann mit ca. 27 Hz angegeben werden. Zum Vergleich bietet sich eine Verbindung von *Robinson* an, die als anneliertes Ringsystem mit der Zusammensetzung



beschrieben werden kann.^[119] Bei dieser Verbindung, die eine

„P-GaMe₂-P“-Einheit aufweist, wurde eine $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante von 30.5 Hz gemessen. Dies ist im Einklang mit dem Wert für Verbindung **21**. Weitere ähnliche Verbindungen mit einer „P-W(CO)₄-P“-Einheit wie in Verbindung **23** findet man beispielsweise in $\text{Cp}'\text{CpTa}(\text{CO})(\mu\text{-PMe}_2)\text{W}(\text{CO})_4\text{PMePh}(\text{o-Anisyl})$ mit $\text{Cp}' = 1\text{-}t\text{Bu-3,4-Me}_2\text{-C}_5\text{H}_2$ ^[120]; die $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstante weist einen Wert von 30 Hz auf.

Die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplung von Verbindung **21** kann mit ca. 152 Hz angegeben werden. Im Vergleich dazu findet man bei $\text{W}(\text{CO})_4\{\eta^2\text{-(H}_2\text{PCH}_2)_2\text{CHCONHC}_6\text{H}_5\}$ ^[121] mit einer „PH₂-W(CO)₄-PH₂“-Einheit eine $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante von 206 Hz. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplung wird mit 328 Hz angegeben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **21** zeigt die beiden Methylgruppen bei $\delta = -0.3$ und die Protonen bei $\delta = 2.1$ mit der $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplung von 271 Hz.

Als weitere mögliche Verbindungen in dem Produktgemisch sind Verbindung **22** und **23** in Schema 15 angegeben. So ist Verbindung **22** das erwartete Addukt aus Me_2GaCl und $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W-PH}_2]$. Verbindung **23** kann durch Zyklisierung unter Abspaltung von „W(CO)₆“ erfolgen. Beide Verbindungen weisen ein Triplett im ^1H -gekoppelten $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum auf. Da jedoch keines der Produkte kristallisiert werden konnte, bleibt ein eindeutiger Strukturbeweis aus.

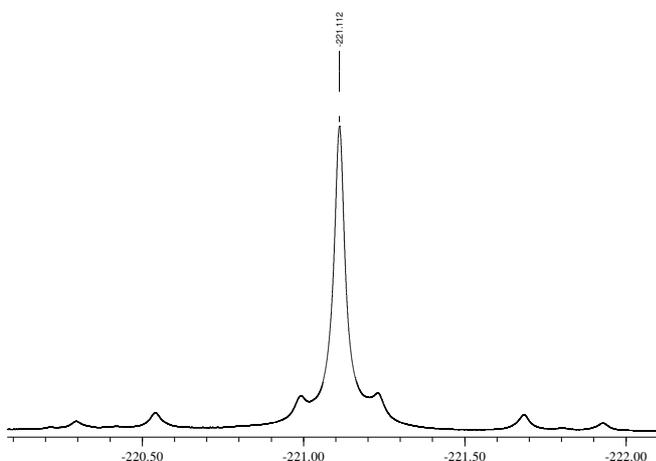


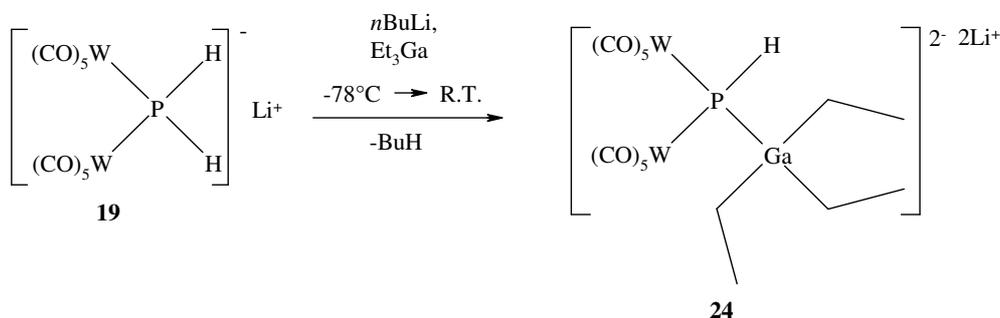
Abbildung 27. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit AA'X-Spinsystem für Verbindung **21**.

Tabelle 13. ^{31}P - NMR-Daten der Reaktion von $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W-PH}_2]$ (**18**) mit Me_2GaCl . Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Eine Zuordnung der Verbindung **22** und **23** ist nicht möglich.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	$^2J_{\text{P,P}}$	$^1J_{\text{P,H}}$	$^1J_{\text{W,P}}$	$^3J_{\text{W,P}}$
22/ 23	-217.9	-	269	142	-
21	-221.1	27	271	152	~0
22/ 23	-221.2	-	271	-	-

Umsetzung von GaEt_3 mit $[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2]\text{Li}$

Analog zu der Umsetzung von $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2]$ (**18**) mit GaEt_3 wird auch der Biswolframpentacarbonyl-Ligand **19** mit GaEt_3 umgesetzt (Schema 16). Zunächst ist eine Deprotonierung des Phosphans **19** notwendig, da bei direkter Zugabe von GaEt_3 zu **19** bei Raumtemperatur keine Reaktion stattfindet. Die Deprotonierung erfolgt unter Verwendung von $n\text{BuLi}$ bei tiefer Temperatur. Die Zugabe des Galliumorganyls erfolgt anschließend direkt, ohne das Reaktionsgemisch aufzuwärmen.



Schema 16. Umsetzung des Biswolframpentacarbonylphosphanids **19** mit Triethylgallium.

Die ^{31}P -NMR-Experimente der Reaktion zeigen zwei Dubletts mit einer $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplung von 209 Hz. Zusätzlich ist die Aufspaltung zu den Methylenprotonen der Ethylgruppen zu sehen. Die beiden Dubletts bei -324.9 ppm und -326.3 ppm unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung um 1.4 ppm, und es ist zu vermuten, dass es sich um Isomere handelt, deren Unterscheidbarkeit durch eine Koordination des Lithiumkations an die CO-Gruppen der Wolframpentacarbonyl-Einheiten bedingt ist. Im Vergleich dazu werden in Verbindung **20** keine Isomere beobachtet, da nur eine Wolframpentacarbonyl-Einheit vorhanden ist. Denkbar ist auch die Abspaltung einer Ethylgruppe, sodass das Monoanion entsteht. Dies würde aber vermutlich stärkere Auswirkung auf die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten im

^{31}P -NMR-Spektrum zeigen und ist daher unwahrscheinlich. Die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante kann mit 111 Hz angegeben werden und die Integration der Wolframsatelliten zeigt, dass zwei Wolframatome pro Phosphoratom gebunden sind. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Carbonylgruppen bei $\delta = 206.6$ (*trans*-CO, $^2J_{\text{P,C}} = 9$ Hz, $^1J_{\text{W,C}}$ kann nicht bestimmt werden) und $\delta = 205.1$ (*cis*-CO, $^1J_{\text{W,C}} = 125$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 3$ Hz). Die Ethylgruppen können nicht eindeutig zugeordnet werden.

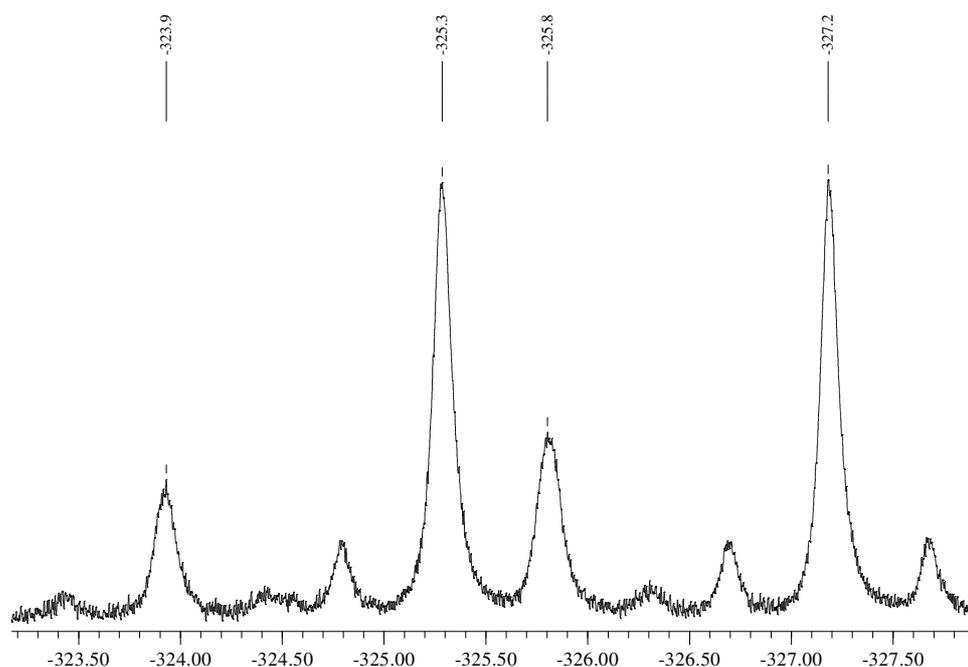


Abbildung 28. ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **24**. Die beiden Dubletts sind mit Peaks aufgelistet, wobei die anderen Linien Wolframsatelliten sind

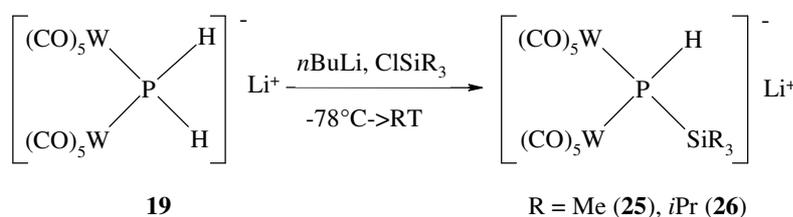
2.2.3 Koordination von Wolframpentacarbonyl an Trialkylsilylphosphanide

Synthese

Die Darstellung der Bis(wolframpentacarbonyl)-trialkylsilylphosphanide des Typs $\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3]$ **25** ($\text{R} = \text{Me}$) und **26** ($\text{R} = i\text{Pr}$) kann durch eine Metallierung des Phosphanid-Komplexes **19** mit $n\text{BuLi}$ bei -78°C und einem nachfolgenden Abfangen mit ClSiR_3 mit $\text{R} = \text{Me}$ und $i\text{Pr}$ bei gleicher Temperatur erreicht werden (Schema 17). Der erste Reaktionsschritt führt zur Bildung einer Dilithium-Spezies, die sich unmittelbar bei Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur zersetzt.

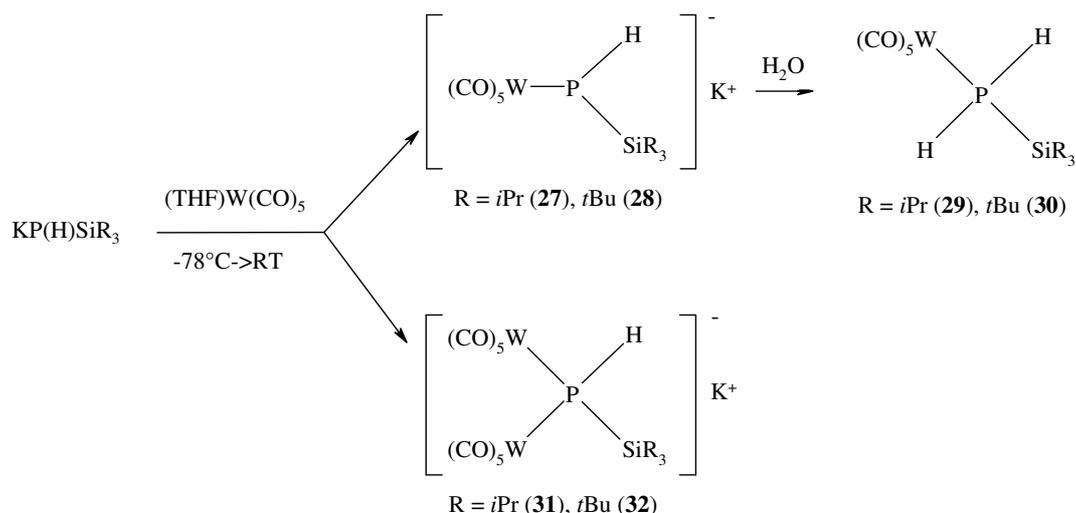
Deshalb ist es notwendig, dieses Intermediat bei niedriger Temperatur mit einem Elektrophil, beispielsweise einem Trialkylchlorsilan, umzusetzen.

Eine Lithiierung von $(\text{CO})_5\text{W-PH}_3$ mit bis zu drei Äquivalenten an $n\text{BuLi}$ wurde bereits untersucht und von *Mathey et al.* publiziert.^[115] Darin wurden die Di- und Trilithiumspezies vom Typ $\text{Li}_2[(\text{CO})_5\text{W-PH}]$ und $\text{Li}_3[(\text{CO})_5\text{W-P}]$ ebenfalls nicht isoliert, sondern es wurde gleichermaßen vorgegangen. Die sterisch anspruchsvollen Trialkylsilylphosphanide $\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3]$ **25** ($\text{R} = \text{Me}$) und **26** ($\text{R} = i\text{Pr}$) wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Verbindung **26** wurde mit Kalium als Gegenion auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Verbindung **31**).



Schema 17. Synthese der Bis(wolframpentacarbonyl)trialkylsilylphosphanide **25** und **26**.

Die Synthese von Trialkylsilylphosphaniden des Typs $(\text{CO})_5\text{W-PH}_{3-x}(\text{SiMe}_3)_x$ mit $x = 0$ bis 3 wurde ebenfalls von *Mathey et al.*^[115] beschrieben, wobei lithiiertes $(\text{CO})_5\text{W-PH}_3$ mit Trialkylchlorsilanen umgesetzt wurde. Ein weiterer Syntheseweg unter Verwendung von Kalium-trialkylsilylphosphaniden als Startreagenzien ermöglicht einen einstufigen Zugang. Hierbei können die in THF aufgeschlammten Trialkylsilylphosphanide bei tiefer Temperatur mit einer Lösung aus $(\text{THF})\text{W}(\text{CO})_5$ versetzt werden und man erhält die gewünschten Produkte direkt nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur. Diese Reaktion ist allerdings sehr empfindlich gegenüber der Stöchiometrie, da sowohl ein als auch zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente an das Phosphoratom binden können, wodurch die Mono(wolframpentacarbonyl)komplexe des Typs $\text{K}[(\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3)]$ **27** ($\text{R} = i\text{Pr}$) und **28** ($\text{R} = t\text{Bu}$) sowie die Bis(wolframpentacarbonyl)komplexe $\text{K}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3]$ **31** ($\text{R} = i\text{Pr}$) und **32** ($\text{R} = t\text{Bu}$) gebildet werden (Schema 18). Eine Hydrolyse der Verbindungen **27** und **28** führt zu den neutralen Verbindungen des Typs $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2\text{SiR}_3$ (**29** und **30**) mit vierfach koordinierten Phosphoratomen.



Schema 18. Koordination von ein bzw. zwei Wolframpentacarbonyl-Einheiten an Kalium-trialkylsilylphosphanide.

Die Molekülstruktur des Triisopropylsilylphosphanids **31** konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.

Spektroskopische Charakterisierung

Wie schon erwähnt war es ein Ziel, die neuen Verbindungen mit Hilfe der ^{183}W -NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Es wurden Experimente mit den Verbindungen $\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2]$ (**19**), $\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{P}(\text{H})\text{SiMe}_3]$ (**25**) und $\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$ (**26**) durchgeführt. Die resultierenden ^{183}W -NMR-Spektren der Anionen zeigen Dubletts im Hochfeldbereich $\delta = -3231$ bis $\delta = -3350$. Dieser Bereich ist charakteristisch für phosphanylsubstituierte Wolframpentacarbonyl-Komplexe.^[122,123] So zeigt beispielsweise $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ eine Verschiebung von $\delta = -3236$ und $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ einen Wert von $\delta = -3274$.

Die Identität der Wolframpentacarbonylphosphanide **19** bis **34** ergibt sich eindeutig aus den NMR-Daten, die in Tabelle 14 zusammengefasst sind. Die ^{31}P -NMR-Signale der Anionen zeigen sich bei hohem Feld ($\delta = -266.7$ bis $\delta = -409.2$) und weisen ^{183}W -Satelliten und ^{29}Si -Satelliten auf. Außerdem kann in Lösung bei fast allen nachfolgend diskutierten Verbindungen ein weiteres Isomer in kleinen Mengenanteilen beobachtet werden (kleiner 5 %, bestimmt durch Integration geeigneter NMR-Signale). Hierbei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Phosphanidspezies, bei der das Lithiumatom direkt an das Phosphoratom koordiniert ist, im Gegensatz zu dem

Hauptisomer, bei dem ein solvens-getrenntes Ionenpaar vorliegt (siehe nachfolgende Molekülstrukturen).

Die charakteristischen $^1J_{W,P}$, $^1J_{P,H}$ und $^1J_{P,Si}$ -Kopplungskonstanten sind von der Koordinationszahl des Phosphoratoms abhängig.^[124] Daher ist der Wert für die $^1J_{W,P}$ -Kopplungskonstante des dreifach koordinierten Phosphoratoms bei **18**, **27**, **28** und **34** (73 – 136 Hz) kleiner als für die vierfachkoordinierten Phosphoratom in **19**, **25**, **26/31**, **32** (138 – 146 Hz). Die $^1J_{P,H}$ -Kopplungen zeigen ein ähnliches Verhalten (Tabelle 14).

In den $W(CO)_5$ -Einheiten zeigen die Kohlenstoffatome der CO-Liganden *trans* zu dem koordinierten Phosphoratom größere Werte für $^1J_{W,C}$ (150 bis 158 Hz) und $^2J_{P,C}$ (10 bis 13 Hz), verglichen mit den CO-Liganden in *cis*-Stellung (124 bis 129 Hz und 2 bis 5 Hz). Die chemischen Verschiebungen in den $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Experimenten sowie die $^1J_{W,P}$ - und $^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten sind mit den bekannten phosphanylsubstituierten Wolframpentacarbonyl-Komplexen sehr gut vergleichbar.^[122]

Die ^{31}P -NMR-Spektren zu den Verbindungen des Typs $[W(CO)_5P(H)SiR_3]M$ sind in Abbildung 29 dargestellt. In den beiden Anionen $[W(CO)_5P(H)SiPr_3]^-$ (**27**) und $[W(CO)_5P(H)SiBu_3]^-$ (**28**) ist ein phosphorgebundenes Wasserstoffatom vorhanden, sodass eine Dublettaufspaltung resultiert. Die $^1J_{P,H}$ -Kopplungen sind mit 170 Hz (**27**) und 180 Hz (**28**) der analogen Verbindung **18** ohne Silylrest sehr ähnlich (164 Hz). Die $^3J_{P,H}$ -Kopplungskonstante zu den Wasserstoffatomen der Triisopropylgruppe kann mit 2.3 Hz angegeben werden. Die Synthese der bissilylierten Verbindung $[W(CO)_5P(SiPr_3)_2]Li$ (**34**) wird erst im nachfolgenden Kapitel (2.2.4) besprochen.

Des Weiteren sind die P-Si-Kopplungen mit 58 Hz (**27**) und 70 Hz (**28**) zu sehen, die aufgrund der geringeren Isotopenhäufigkeit für ^{29}Si zu kleineren Satelliten führen und dadurch gut von den ^{183}W -Satelliten zu unterscheiden sind. Die analogen Verbindungen ohne Wolframpentacarbonyl am Phosphoratom zeigen ähnliche $^1J_{P,Si}$ -Kopplungen (KP(H)SiPr₃: 60 Hz, KP(H)SiBu₃: 84 Hz).

Ebenso wird die chemische Verschiebung durch die Komplexbildung des freien Elektronenpaares wenig beeinflusst, sodass beispielsweise KP(H)SiPr₃^[46] und

$K[W(CO)_5P(H)SiPr_3]$ (**27**) eine chemische Verschiebung von $\delta = -335$ aufweisen ($KP(H)SiBu_3^{[68]}$ / $K[W(CO)_5P(H)SiBu_3]$: $\delta = -315/-323$). Im Gegensatz zu den Silylphosphaniden wird die chemische Verschiebung der Wolframpentacarbonylsilylphosphanide nicht durch das Metallkation beeinflusst. Dies kann durch das Vorliegen von solvens-getrennten Ionenpaaren erklärt werden, wie in den Molekülstrukturen später noch gezeigt wird.

Im Vergleich zu den Wolframpentacarbonylphosphaniden ohne Silylreste erfahren die Verbindungen **27** und **28** eine Hochfeldverschiebung durch die Silylreste; folglich wird die Bissilylverbindung **34** bei besonders hohem Feld ($\delta = -409$) beobachtet.

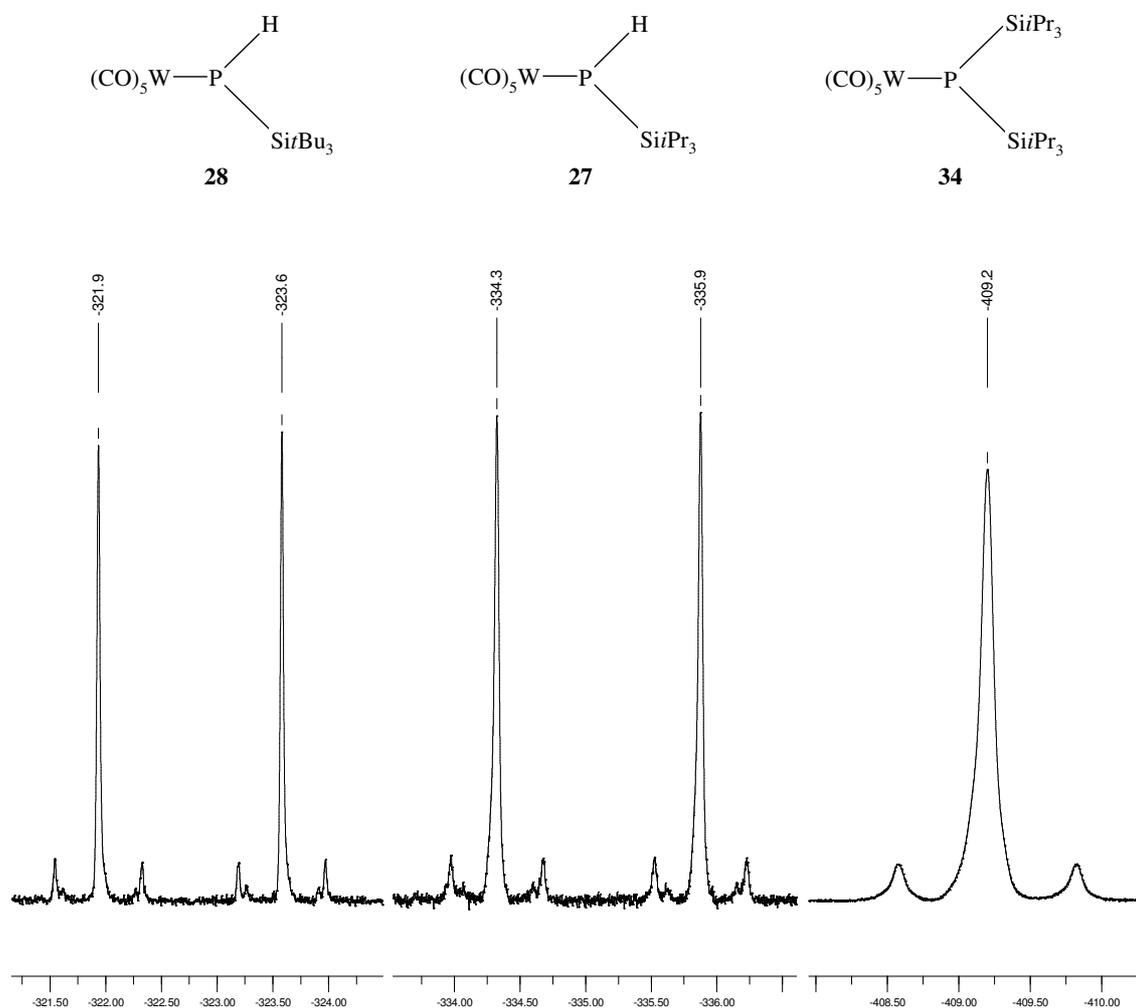


Abbildung 29. ^{31}P -NMR-Spektren der Wolframpentacarbonyltrialkylsilylphosphanide **27**, **28** und **34**.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zu den Verbindungen des Typs $M[(W(CO)_5)_2PH]$ sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Verbindungen **25**, **26/31** und **32** besitzen ebenfalls ein

phosphorgebundenen Wasserstoffatom, woraus sich eine Dublettaufspaltung ergibt. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten dieser Verbindungen mit vierfach koordinierten Phosphoratomen sind wesentlich größer als die der vorangegangenen dreifach koordinierten Verbindungen und der Silylphosphanide $\text{KP(H)Si}i\text{Pr}_3$ und $\text{KP(H)Si}i\text{Bu}_3$. Verbindung **25** zeigt zudem eine Multipllett-Feinaufspaltung zu den Methylgruppen mit einer $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 5 Hz.

Die P-Si-Kopplungen hingegen sind im Vergleich mit 17 Hz (**25**), 5 Hz (**26/31**) und 8 Hz (**32**) wesentlich kleiner.

Die Koordination einer zweiten Wolframpentacarbonyleinheit an das Phosphoratom von $[\text{W(CO)}_5\text{P(H)Si}i\text{Pr}_3]^-$ (**27**, $\delta = -335$) führt zu einer leichten Tieffeldverschiebung in $[(\text{W(CO)}_5)_2\text{P(H)Si}i\text{Pr}_3]^-$ (**26/31**, $\delta = -327$). Im Gegensatz dazu kommt es bei $[\text{W(CO)}_5\text{P(H)Si}i\text{Bu}_3]^-$ (**28**, $\delta = -323$) und $[(\text{W(CO)}_5)_2\text{P(H)Si}i\text{Bu}_3]^-$ (**32**, $\delta = -340$) zu einer Hochfeldverschiebung.

Durch die Koordination einer zweiten Wolframpentacarbonyl-Einheit an das Phosphoratom kommt es zu einer Vergrößerung der $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten (64 Hz für die Triisopropylsilyl-Verbindung und 56 Hz für die Tri(tert-butyl)silyl-Verbindung).

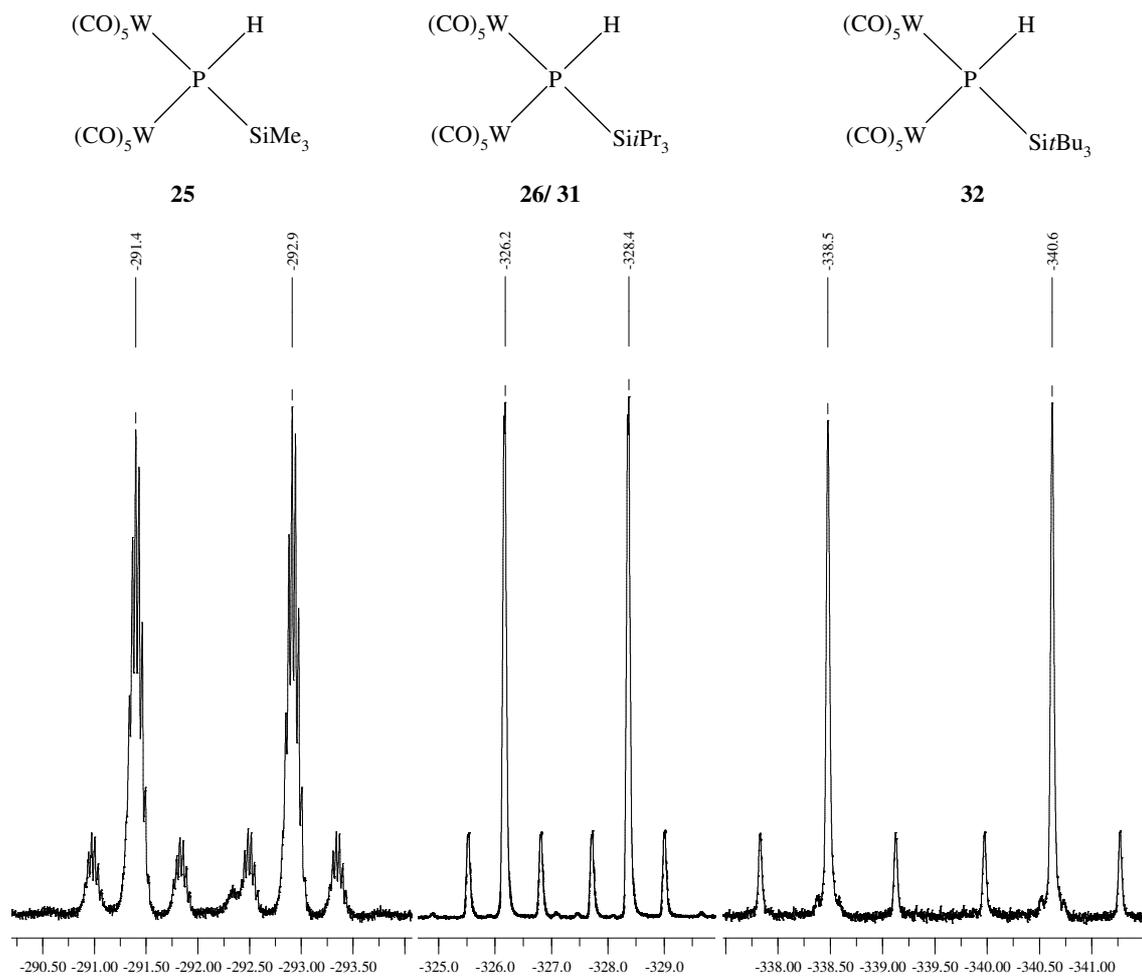


Abbildung 30. ^{31}P -NMR-Spektren von den Bis(wolframpentacarbonyl)trialkylsilylphosphaniden **25**, **26/ 31** und **32**.

Tabelle 14. NMR Daten der Verbindungen **18**, **19**, **25**, **26/31**, **27**, **28**, **32** und **34**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

	[W(CO) ₅ P H ₂]Li 18	[(W(CO) ₅) ₂ P H ₂]Li 19	[(W(CO) ₅) ₂ P (H)SiMe ₃ Li 25 ^{a)}	[(W(CO) ₅) ₂ P (H)Si <i>i</i> Pr ₃]Li/K 26/ 31	[W(CO) ₅ P(H)Si <i>i</i> Pr ₃]K 27	[(OC) ₅ WP(H)Si <i>t</i> Bu ₃]K 28	[(W(CO) ₅) ₂ P (H)Si <i>t</i> Bu ₃]K 32	[W(CO) ₅ P (Si <i>i</i> Pr ₃) ₂]Li 34
$\delta^{31}\text{P}$	-276.3	-266.7	-292.1	-327.3	-335.1	-322.8	-339.6	-409.2
$^1J_{\text{W,P}}$	73.0	146.5	138.3	140.9	77.0	85.7	141.9	136.1
$^1J_{\text{P,H}}$	164.3	265.2	244.9	240.2	170.2	180.2	234.5	
$\delta^{183}\text{W}$		-3349.5	-3308.8	-3231.7				
$\delta^1\text{H}$ (PH)		1.92	0.78	1.16	-1.94	-1.78		
$\delta^{13}\text{C}$ <i>trans</i> - CO		202.7	202.2	202.4	204.8	205.2	205.9	202.4
$^1J_{\text{W,C}}$		154.9	153.4	150.3				157.8
$^2J_{\text{P,C}}$		12.7	11.3	11.5	10.0	10.5	13.0	11.8
<i>cis</i> - CO		200.4	201.4	202.6	202.9	203.4	203.7	202.6
$^1J_{\text{W,C}}$		124.9	125.2	125.5		125.0	128.6	125.3
$^2J_{\text{P,C}}$		4.8	4.2	3.9	3.5	3.9	3.5	2.3
$\delta^{29}\text{Si}$			12.5	17.2	23.5	25.9	22.1	
$^1J_{\text{P,Si}}$			17.1	5.0	58.4	70.3	8.3	

^{a)} SiMe₃: $\delta^1\text{H} = 0,31$, $^3J_{\text{P,H}} = 5.1$ Hz; $\delta^{13}\text{C} = 2.3$, $^2J_{\text{C,P}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{W,C}} = 48.4$ Hz.

Deuterierungs- und Protonierungsexperimente

In einem NMR-Experiment kann durch die Zugabe von [d₇]-Anilin zu einer Probe von K[(W(CO)₅)₂P(H)Si(*i*Pr)₃] (**31**) ein Austausch eines Protons gegen ein Deuterium in der Verbindung erreicht werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung [(W(CO)₅)₂P(D)Si(*i*Pr)₃]M um 1 ppm leicht hochfeldverschoben bei $\delta = -328$ als Triplet mit Wolframsatelliten. Die $^1J_{\text{P,D}}$ -Kopplungskonstante beträgt 37 Hz, die $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante beträgt 140 Hz. Im Vergleich dazu wird die Verbindung DP(Si*i*Pr₃)₂ bei $\delta = -289$ beobachtet ($\delta = -288$ für HP(Si*i*Pr₃)₂). Die $^1J_{\text{P,D}}$ -Kopplungskonstante beträgt 33 Hz (203 Hz für $^1J_{\text{P,H}}$ in HP(Si*i*Pr₃)₂).

In einem weiteren NMR-Experiment kann mit D₂O der Silylrest von [(W(CO)₅)₂PHSi(*i*Pr)₃]K abgespalten und das Anion [(W(CO)₅)₂PHD]⁻ beobachtet werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung [(W(CO)₅)₂PHD]⁻ wiederum

leicht hochfeldverschoben bei $\delta = -268$ ($\delta = -266.7$ für $[(W(CO)_5)_2PH_2]^-$) als Dublett von Triplets mit Wolframsatelliten. Die $^1J_{P,D}$ -Kopplungskonstante beträgt 41 Hz, die $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante 263 Hz und die $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstante 147 Hz.

Ein Hydrolyseexperiment mit $K[(OC)_5WPHSiPr_3]$ (**28**) führt zu $(OC)_5WP(H)_2SiPr_3$ (**30**), welches bei $\delta = -231.04$ als Triplett im ^{31}P -NMR-Spektrum identifiziert wurde. Sowohl die $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstante (290.0 Hz) als auch die $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstante (181.3 Hz) bestätigen die Koordinationszahl vier am Phosphoratom.

Molekülstruktur von $K[((OC)_5W)_2P(H)SiPr_3]$ (**31**)

Wie bereits erwähnt, kristallisiert Verbindung **31** als solvens-getrenntes Ionenpaar $[(TMEDA)K] [((OC)_5W)_2P(H)SiPr_3]$. Abbildung 31 zeigt die asymmetrische Einheit des Koordinationspolymers, das wiederum in Abbildung 32 dargestellt ist. Das Kaliumatom ist hierbei an ein Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe koordiniert und wird durch ein TMEDA-Molekül in der Koordinationssphäre ergänzt.

Die P1-Si1-Bindungslänge von 228 pm ist länger als in den Phosphanen $P(SiMe_3)_3$ (P-Si: 224.5 pm^[72]), $HP(SiPr_3)_2$ (P-Si: 226 pm^[66]), dem planaren $P(SiPr_3)_3$ ^[130] und ähnelt den Komplexen $(CO)_5W-P(SiMe_3)(C(OEt)(o-Tol))$ (P-Si: 227 pm; P-W: 251 pm; W-P-Si: 126.8^[125]) und $(OC)_5Cr-P(SiMe_3)_3$ ^[126].

Der durchschnittliche W-P1-Abstand von 263 pm ist etwas länger, verglichen mit dem $[(CO)_5W)_2PH_2]^-$ -Anion^[116] (W-P: 258 pm; P-W-P: 126.8°). Diese Tatsache kann durch den sterischen Anspruch der P-gebundenen Trialkylsilylgruppe, welche auch für die kleineren W1-P1-W2 Bindungswinkel von 117.8° verantwortlich ist, erklärt werden.

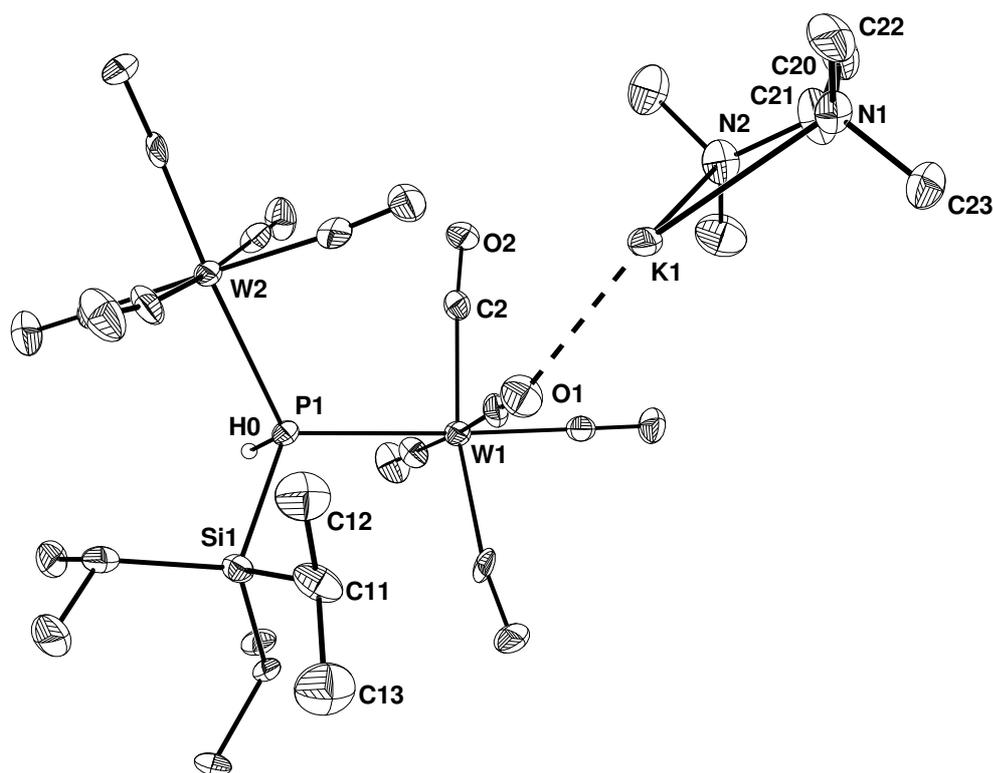
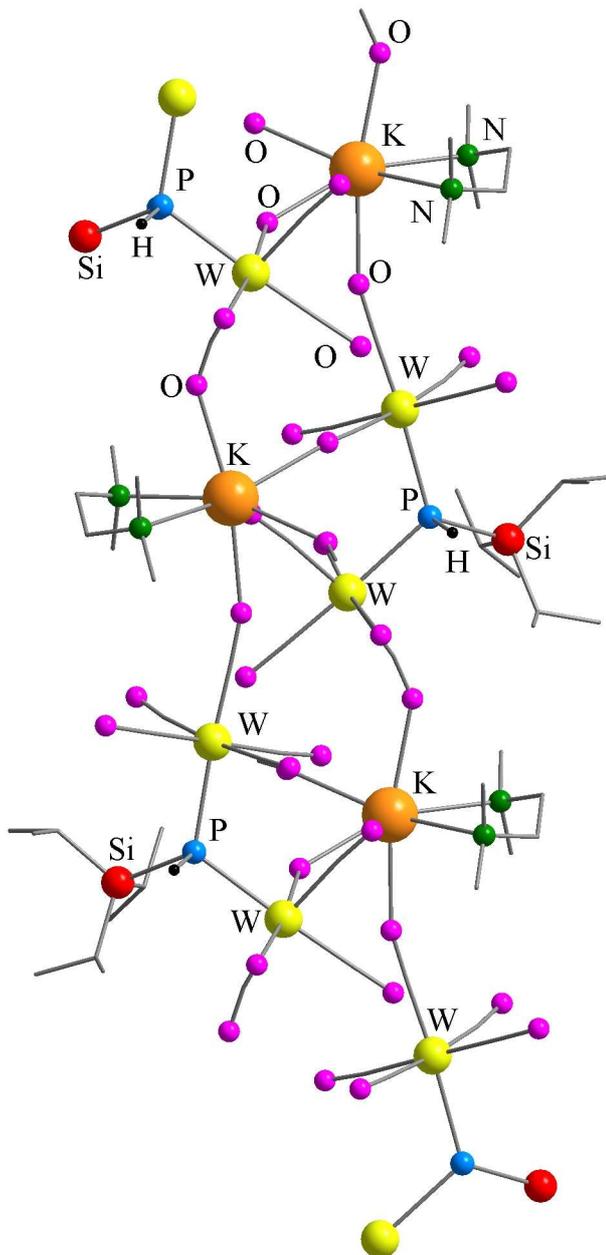


Abbildung 31. Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit und Nummerierungsschema des solvensgetrennten Ionenpaars **31**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Nur das P-gebundene Wasserstoffatom ist dargestellt, wobei der Radius frei gewählt ist; das Toluolmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: P1-W1 263.1(3), P1-W2 263.6(3), P1-Si1 228.0(4), P1-H1 155(4); Koordination von K1: K1-O1 281(1), K1-N1 284(1), K1-N2 284(1), K1-O2' 290.4(9), K1-O6' 283(1), K1-O5'' 279.1(9), K1-O8''' 273.8(8).

Jedes Kaliumatom verbindet drei $[((OC)_5W)_2P(H)SiPr_3]^-$ -Anionen und weist eine Koordinationszahl von sieben auf. Sowohl die Position der Carbonylliganden *trans* zu dem Phosphanidsubstituenten, als auch die Koordination des Kaliumatoms an das Sauerstoffatom führen zu einer Dehnung der C-O-Bindungen, wobei die großen Standardabweichungen keine detaillierte Diskussion zulassen.

Die (TMEDA)K⁺-Kationen und [((OC)₅W)₂P(H)Si*i*Pr₃]⁻-Anionen bilden im festen



Zustand ein eindimensionales Koordinationspolymer, das durch die Kalium-gebundenen TMEDA-Liganden und die Phosphor-gebundenen Triisopropylsilylsubstituenten abgeschirmt wird. Das kettenartige Koordinationspolymer ist in Abbildung 32 dargestellt, wobei diese Ketten aufgrund zusätzlicher Kontakte zwischen Kaliumkationen und Carbonylsauerstoffatomen eine Schichtstruktur ausbilden. Zwischen diesen Schichten sind Toluolmoleküle interkaliert, welche keine Kontakte zu den koordinativ gesättigten Kaliumatomen aufweisen.

Abbildung 32. Ansicht des Koordinationspolymers und Nummerierungsschema von **31**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Nur die P-gebundenen Wasserstoffatome sind dargestellt, wobei der Radius frei gewählt ist; die Toluolmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.2.4 Koordination von Wolframpentacarbonyl an Bistrialkylsilylphosphanide

Einleitung

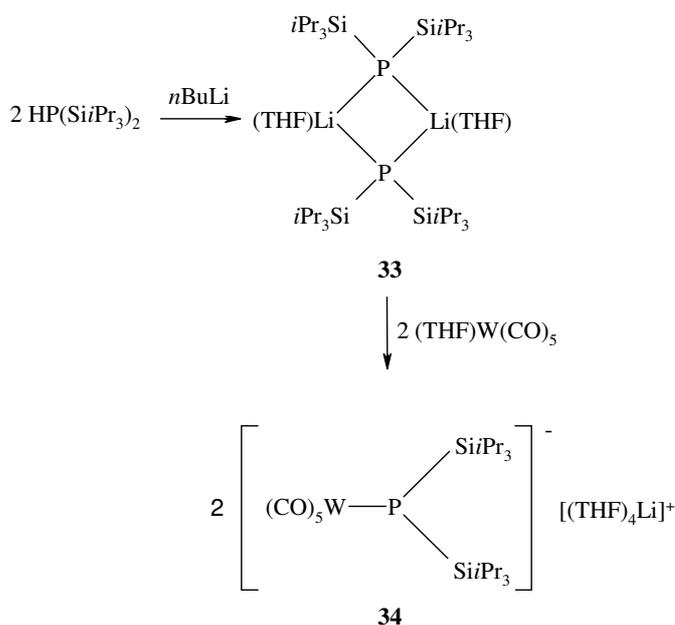
Weitere wichtige Ausgangsverbindungen für Synthesen sind bissilylierte Phosphanide wie beispielsweise $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$. Es liegen strukturelle Daten über unterschiedliche Lewis-Base-Addukte mit unterschiedlicher Anzahl an Base-Molekülen vor. Unabhängig vom Grad der Aggregation oder der Menge an koordinierten, neutralen Lewis-Basen wird als Strukturmotiv ein Li_2P_2 -Zyklus beobachtet. Mit einer Abnahme der Zahl an Koliganden steigt der Grad der Oligomerisierung. Das lösungsmittelfreie $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ kristallisiert als hexameres Molekül mit einer leiterähnlichen Struktur^[127], hingegen liegen die Ether-Addukte $(\text{DME})\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[64] und $(\text{THF})_2\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[128] in kristalliner Form als Dimere vor. Der Verlust von THF-Molekülen führt zu der tetrameren Verbindung des Typs $(\text{THF})_2\text{Li}_4(\mu_2\text{-PR}_2)_2(\mu_3\text{-PR}_2)_2$, die isoliert und kristallographisch untersucht werden konnte. Die Koordination des dreizähligen Liganden 2,5,8-Trimethyl-2,5,8-triazanonan (PMDETA) führt zu dem monomeren $(\text{PMDETA})\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[128]. In einem Übersichtsartikel von *Fritz* sind sowohl die Synthesen der Phosphanide als auch Reaktivitätsuntersuchungen derselben zusammengefasst^[129, 58].

Die sterisch anspruchsvolleren Lithium-bis(triisopropylsilyl)phosphanide wurden bisher noch nicht ausführlich untersucht. Die Synthese und Kristallisation von $\text{LiP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$ führt zu einem achtgliedrigen Li_4P_4 -Ring, wobei jedoch eine der Triisopropylsilylgruppen durch ein Wasserstoffatom ersetzt und der Komplex $\text{Li}_4[\mu\text{-P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]_3[\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$ erhalten wurde.^[65]

Die Erhöhung des sterischen Drucks bei Substitution der Trimethylsilylgruppe durch eine Triisopropylsilylgruppe kann am besten an den Tris(trialkylsilyl)phosphanen veranschaulicht werden: $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ besitzt ein Phosphoratom in einer trigonal pyramidalen Umgebung^[72], wohingegen $\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_3$ nahezu planar gebaut ist^[130]. Andererseits zeigen die Tri(tert-butyl)silylphosphanide der Alkalimetalle auch eine Vielzahl an Strukturen in Abhängigkeit der Größe des Metalls.^[68] Das Ziel war nun, den Einfluss einer Wolframpentacarbonyl-Einheit am Phosphoratom des $\text{LiP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$ auf die Struktur zu untersuchen und einen neuen Phosphanidliganden mit veränderter Reaktivität zu erzeugen.

Synthese

Die Lithiierung von Bis(triisopropylsilyl)phosphan mit *n*Butyllithium in THF ergibt quantitativ dimeres (THF)LiP(Si*i*Pr₃)₂ (**33**) mit dreifach koordinierten Lithiumatomen. Um das entsprechende Wolframpentacarbonyl-Addukt des sperrigen Silylphosphanids zu erhalten, wird (THF)W(CO)₅ direkt mit (THF)LiP(Si*i*Pr₃)₂ in THF umgesetzt. Es kommt hierbei nicht nur zur Monomerisierung des Dimers, sondern man erhält ein solvens-getrenntes Ionenpaar [(THF)₄Li]⁺ [(OC)₅WP(Si*i*Pr₃)₂]⁻ (**34**) (Schema 19).^[131]



Schema 19. Monomerisierung von [(THF)LiP(Si*i*Pr₃)₂]₂ durch Koordination einer Wolframpentacarbonyl-Einheit an das Phosphoratom.

Der Zugang zu Verbindung **34** nach dem Syntheseweg von *Mathey et al.*^[115] ausgehend von (OC)₅W-PH₃ wäre hier benachteiligt, da beispielsweise die Umsetzung von [(OC)₅W-PH₂]₂Li (**18**) mit einem Äquivalent Me₃SiCl zu Stoffgemischen führt und die Synthese der Bissilylspezies entweder durch erneute Lithiierung und Umsetzung des Stoffgemisches mit einem Silylchlorid erfolgen müsste. Alternativ kann auch die Dilithiumverbindung [(OC)₅WPH]₂Li₂ direkt mit zwei Äquivalenten an Silylchlorid abgefangen werden, jedoch sind die polyolithiierten Verbindungen sehr instabil und eine bessere Ausbeute ist deshalb nicht zu erwarten, aber eine höhere Zahl an Nebenprodukten.

Spektroskopische Charakterisierung

In Tabelle 15 sind die NMR-Daten von **33** und **34** zusammen mit $\text{HP}(\text{SiPr}_3)_2$ ^[66] dargestellt. Die Zunahme der Abschirmung der ³¹P-Kerne und die damit verbundene Tieffeldverschiebung kann mit der negativen Ladung am Phosphoratom korreliert werden.

Die ¹J_{P,Si}-Kopplungskonstanten zeigen einen Wert von ca. 41 Hz sowohl für $\text{HP}(\text{SiPr}_3)_2$ als auch für **34**, wohingegen 50 Hz für das Lithiumderivat **33** gemessen werden. Dies legt eine Koordinationszahl von drei für alle Phosphoratome nahe und deshalb sollte **33** in THF-Lösung dissoziiert vorliegen.

Der Einfluss auf die chemische Verschiebung der Siliciumkerne ist jedoch sehr gering. Verbindung **34** zeigt ein Singulett mit Wolframsatelliten bei $\delta = -409$, ein weiteres Stereoisomer kann in kleinen Mengen bei $\delta = -402$ beobachtet werden. Das zweite Isomer ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass eine weitere Spezies in Lösung vorliegt, bei der das Lithiumatom direkt an das Phosphoratom gebunden ist und evtl. die Koordination durch ein weiteres THF-Molekül vervollständigt wird. Ähnliche Strukturen wurden bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Aufgrund der beiden sterisch anspruchsvollen Silylreste kommt es jedoch nicht zu einer Dimerisierung.

Das Wolframpentacarbonyl-Fragment zeigt zwei Signalsätze für die Carbonylliganden, jedoch ist die chemische Verschiebung im ¹³C{¹H}-NMR konzentrationsabhängig. Die Carbonyle in *trans*-Position zu dem Phosphanidliganden hingegen weisen die größeren Kopplungskonstanten zu dem Phosphor- und dem Wolframkern auf.

Tabelle 15. Vergleich ausgewählter NMR-Daten von $HP(SiPr_3)_2$ ^[66], **33** und **34**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Verbindung	HP(SiPr ₃) ₂	33	34
¹H NMR:			
$\delta(SiCH)$	1.15	1.15	1.48
$\delta(Me)$	1.17	1.21	1.67
$^3J_{H,H}$	-	6.4	6.6
¹³C{¹H} NMR:			
$\delta(SiCH)$	14.8	16.5	19.4
$\delta(Me)$	19.6	29.4	24.7
$\delta(trans-CO)$	-	-	202.4
$^1J_{W,C(trans)}$	-	-	157.8
$^2J_{P,C(trans)}$	9.1	9.3	11.8
$\delta(cis-CO)$	-	-	202.6
$^1J_{W,C(cis)}$	-	-	125.3
$^2J_{P,C(cis)}$	9.1	9.3	2.3
²⁹Si{¹H} NMR:			
$\delta(SiPr_3)$	20.9	21.6	21.1
$^1J_{P,Si}$	41.0	49.7	40.8
³¹P{¹H} NMR:			
$\delta(P)$	-286.2	-374.7	-409.2
⁷Li{¹H} NMR:			
$\delta(Li)$	-	3.29	3.27

Molekülstrukturen

Der Vergleich der Molekülstrukturen der Verbindungen $HP(SiPr_3)_2$ ^[66], $P(SiPr_3)_3$ ^[130], $(THF)LiP(SiPr_3)_2$ (**33**) und $[(THF)_4Li][(OC)_5WP(SiPr_3)_2]$ (**34**) soll einerseits den Einfluss des sterischen Anspruchs und andererseits die Erhöhung der anionischen Ladung auf dem Phosphoratom zeigen. Die Kristallstruktur **33** wurde bereits von *Birg* angefertigt.^[131, 132] Die Kristallstruktur von **34** wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 33).^[131]

Ausgewählte Strukturdaten der Verbindungen sind in Tabelle 16 dargestellt. Die P-Si-Bindungslängen werden mit Zunahme der Ladung am Phosphoratom kleiner (220.5 pm für **33** und 223.4 pm für **34**). Die Phosphane $HP(SiPr_3)_2$ ^[66] und $P(SiPr_3)_3$ ^[130] weisen

Werte von 226.5 pm auf, unabhängig von der Geometrie des Phosphoratoms. Die Sperrigkeit der Triisopropylsilylgruppen führt zu einem trigonal planar koordinierten P-Atom im $P(\text{Si}i\text{Pr}_3)_3$ ^[130], im Gegensatz dazu ist der Si-P-Si-Winkel im $\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$ 116.7°^[66].

Die Erhöhung der intramolekularen sterischen Spannung wirkt sich nur auf die Bindungswinkel, jedoch nicht auf P-Si-Abstände aus. Die größere anionische Ladung auf dem Phosphoratom in $(\text{THF})\text{LiP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$ (**33**) und $[(\text{THF})_4\text{Li}][(\text{OC})_5\text{WP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]$ (**34**) führt zu einer Verkürzung der P-Si-Bindung, was durch zusätzliche elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem negativ geladenen Phosphor und dem positiv geladenen Siliciumatom bewirkt wird. Aus der Annahme, dass die Sperrigkeit der Triisopropylsilylgruppen Van-der-Waals-Kontakte zwischen diesen Substituenten erzwingt, folgt konsequenterweise, dass eine Verkürzung der P-Si-Bindung zu einer Aufweitung des Si-P-Si-Bindungswinkels führt. Diese Korrelation zwischen der negativen Ladung am Phosphoratom, der P-Si-Bindungslänge und dem Si-P-Si-Bindungswinkel wird durch diese verwandten Verbindungen deutlich belegt.

Tabelle 16. Vergleich ausgewählter Strukturparameter der Verbindungen $\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$ ^[66], $\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_3$ ^[130], **33** ($M = \text{Li}$) und **34** ($M = \text{W}$) (Bindungslängen [pm] und -winkel [°]).

Verbindung	$\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$	$\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_3$	$(\text{THF})\text{LiP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$ (33)	$[(\text{THF})_4\text{Li}][(\text{OC})_5\text{WP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]$ (34)
M-P	125 (H-P)	-	253.3	266.6
P-Si	226.5	226.5	220.5	223.4
Si-C	190.3	190.7	187.1	190.9
M-P-Si1	94 (H-P-Si)	-	113.3/115.5	120.5
M-P-Si2	97 (H-P-Si)	-	113.7/115.1	113.0
Si1-P-Si2	116.7	120.0	117.8	116.9
M-P-M'	-	-	73.8	-

Die P1-W1-C-Bindungswinkel zu den *cis*-ständigen CO-Liganden betragen zwischen 85° und 100°, wodurch eine verzerrt oktaedrische Koordination des Wolframatoms entsteht. Der P1-W1-C2-Bindungswinkel beträgt 176°.

Der W-P-Bindungsabstand in **34** ist mit 266.6 pm länger als in vergleichbaren Wolframpentacarbonylphosphaniden wie beispielsweise $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCPC}(\text{H},\text{P})-\text{CH}_2]\text{W}(\text{CO})_5]$ mit 250.6 pm^[133] oder

[(2-Pyridyl)P(NMe₂)₂][W(CO)₅] mit 254.0 pm^[134] und ist ungefähr gleich groß wie bei Cp' CpTa(CO)(μ-PMe₂)W(CO)₄PMePh(o-anisyl) (Cp' = 1-*t*Bu-3,4-Me₂-C₅H₂) mit 262.8 pm^[120]. Bei der zuletzt aufgeführten Verbindung ist die sterische Abstoßung der beiden Organometallfragmente für den Bindungsabstand verantwortlich, die beiden Triisopropylsilylgruppen in **34** haben die gleiche Wirkung.

In Tabelle 17 sind Strukturdaten von Verbindungen mit [LiP(SiR₃)₂]₂-Fragment vergleichend zusammengefasst. Hierbei werden Li-P-Bindungsabstände im Bereich von 245 pm – 264 pm beobachtet. Der längere Abstand in Verbindung **34** kann durch die sterischen Wechselwirkungen der beiden großen Silylreste mit der W(CO)₅-Einheit erklärt werden.

Tabelle 17. Vergleich ausgewählter Strukturdaten von Verbindungen mit [LiP(SiR₃)₂]₂-Fragment (Bindungslängen [pm] und -winkel [°]).

Verbindung	LiP	Li'P	P-Li-P'	Li-P-Li'	Si-P-Si'	Lit.
[LiP(SiMe ₃) ₂] ₆	252(1)	256(1)	104.5(4)	73.8(3)	107.8(1)	[127]
Li ₄ (μ ₂ -PR ₂) ₂ (μ ₃ -PR ₂) ₂ (THF) ₂	255(3)	264(2)	105.4(9)	72.9(8)	106.5(3)	[128]
[LiP(SiMe ₃) ₂] ₂ 2DME	255.9(4)	255.9(4)	104.3(2)	75.7(2)	105.9(1)	[64]
[LiP(SiMe ₃) ₂] ₂ 4THF	262(2)	262(2)	100.0(8)	80.0(7)	104.7(2)	[128]
[LiP(SiPh ₃) ₂] ₂	249.5(6)	244.9(6)	106.5(2)	72.9(2)	119.62(6)	[65]

In Übereinstimmung mit dem sehr großen P-W-Abstand von 266.6 pm und der nicht planaren Umgebung des Phosphoratoms (Winkelsumme am P1: 350.4°) verschieben sich die CO-Streckschwingungen zu kleineren Wellenzahlen (1904 cm⁻¹) und Energien. Koordinierte Phosphane und Phosphanide sind starke σ-Donoren aber schwache π-Akzeptoren. Daher ist die π-Rückbindung von Wolfram zu den *trans*-Carbonylliganden verstärkt, was zu einer Schwächung der CO-Bindung führt. Vergleichbare Werte (1872 cm⁻¹) werden für das Ionenpaar PPh₄⁺ [H₂P(W(CO)₅)₂]⁻ beobachtet.^[116]

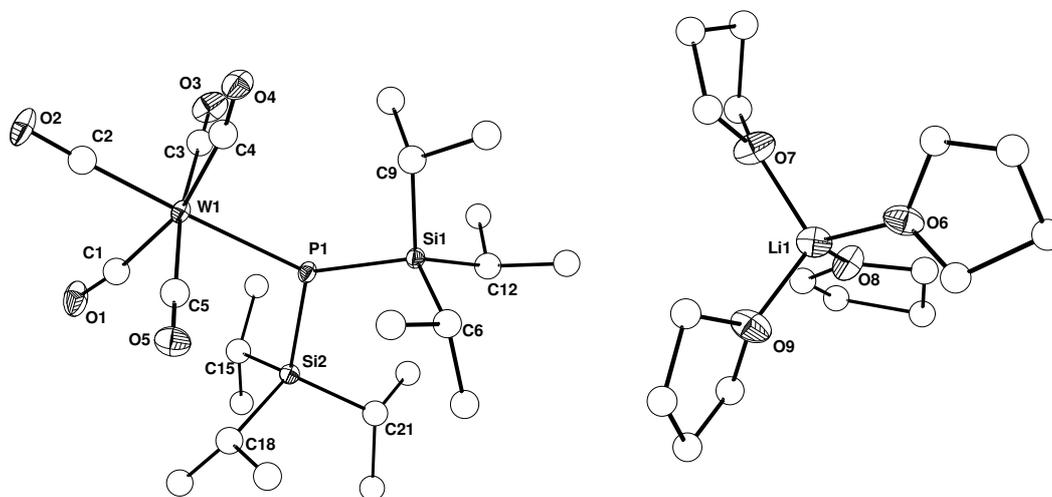


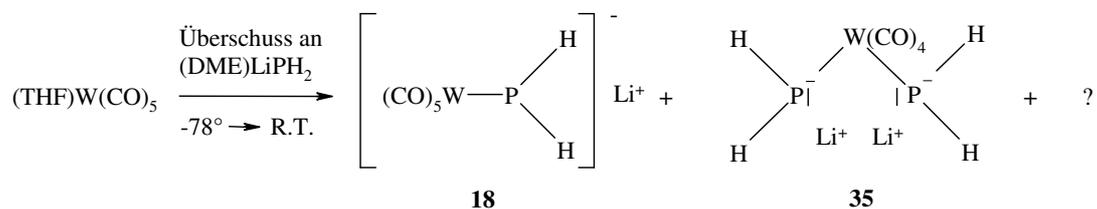
Abbildung 33. Molekülstruktur von **34**, die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: W1-C1 203.6(3), W1-C2 195.7(3), W1-C3 203.3(3), W1-C4 203.1(3), W1-C5 203.7(3), W1-P1 266.64(8), P1-Si1 223.4(1), P1-Si2 223.4(1), Si1-C12 190.8(3), Si1-C6 190.7(3), Si1-C9 190.4(3), Li-O8 191.1(7); Bindungswinkel [°]: Si1-P1-W1 120.51(3), Si2-P1-Si1 116.89(4), Si2-P1-W1 112.96(4), C2-W1-C4 81.2(1), C2-W1-C3 91.8(1), C4-W1-P1 99.56(9), C12-Si1-P1 109.2(1).

2.2.5 Einfach- und Zweifachverbrückte Phosphanide

Synthese und spektroskopische Charakterisierung

Wie in der Einleitung zu Kapitel 2.2 bereits erwähnt, wurden Verbindungen des Typs $W(CO)_4(PRH)_2^{2-}$ bereits in der Literatur beschrieben und durch ^{31}P -NMR-Experimente als AA'XX'-Spin-Systeme charakterisiert.^[109] Die Verwendung eines Überschusses an (DME)LiPH₂ bei der Reaktion mit (THF)W(CO)₅ zur Darstellung von Li[W(CO)₅PH₂] (**18**) oder Li[(W(CO)₅)₂PH₂] (**19**) führt zu einem Stoffgemisch bestehend aus drei Verbindungen in etwa gleichen Mengenanteilen (Schema 20). Verbindung **35** kann

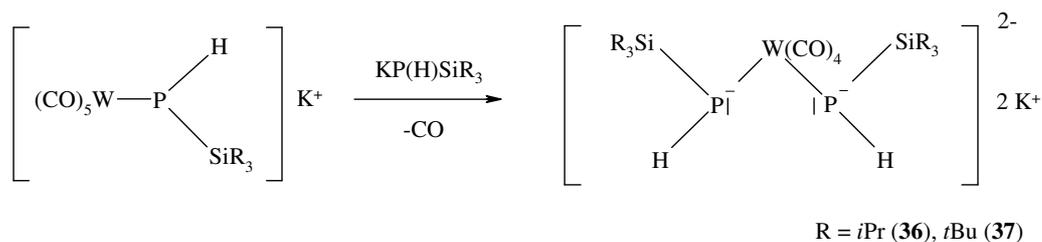
anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums identifiziert werden und ist in Einklang mit den zu erwartenden spektroskopischen Eigenschaften.



Schema 20. Synthese eines wolframtetracarbonylverbrückten Lithiumphosphanids (**35**).

Die chemische Verschiebung von Verbindung **35** liegt bei $\delta = -249.6$, die von $\text{Li}[\text{W(CO)}_5\text{PH}_2]$ (**18**) bei $\delta = -274.3$ und die einer dritten Verbindung bei $\delta = -291.7$. Verbindung **35** zeigt ein Spektrum höherer Ordnung im ^{31}P -NMR-Experiment und ein Singulett mit Wolframsatelliten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Daraus kann gefolgert werden, dass die Phosphoratome in **35** magnetisch äquivalent sind, auch wenn ein NMR-aktives Wolframatom vorhanden ist. Die Integration der Wolframsatelliten zeigt, dass die Verbindung ein Wolframatom umfasst, die $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstante beträgt 86 Hz. Dies deutet auf ein dreifach koordiniertes Phosphoratom hin. Der Überschuss an $(\text{DME})\text{LiPH}_2$ führt vermutlich daher zu einer Substitution eines weiteren Carbonyls in **18** durch ein weiteres Phosphanid. Die nachfolgenden silylsubstituierten Analogverbindungen weisen gleiche $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplungskonstanten auf, was für **35** die Zusammensetzung $\text{Li}_2[\text{W(CO)}_4(\text{PH}_2)_2]$ nahelegt.

Bei der Synthese der wolframpentacarbonylkoordinierten Trialkylsilylphosphanide $\text{K}[\text{W(CO)}_5\text{P(H)SiR}_3]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ (**27**), $t\text{Bu}$ (**28**)) aus den entsprechenden Kaliumphosphaniden können bei Ansätzen mit höheren Stoffkonzentrationen ebenfalls AA'XX'-Spin-Systeme im Reaktionsgemisch identifiziert werden (Schema 21 und Abbildung 36).



Schema 21. Verbrückung von Silylphosphaniden durch Wolframtetracarbonyl.

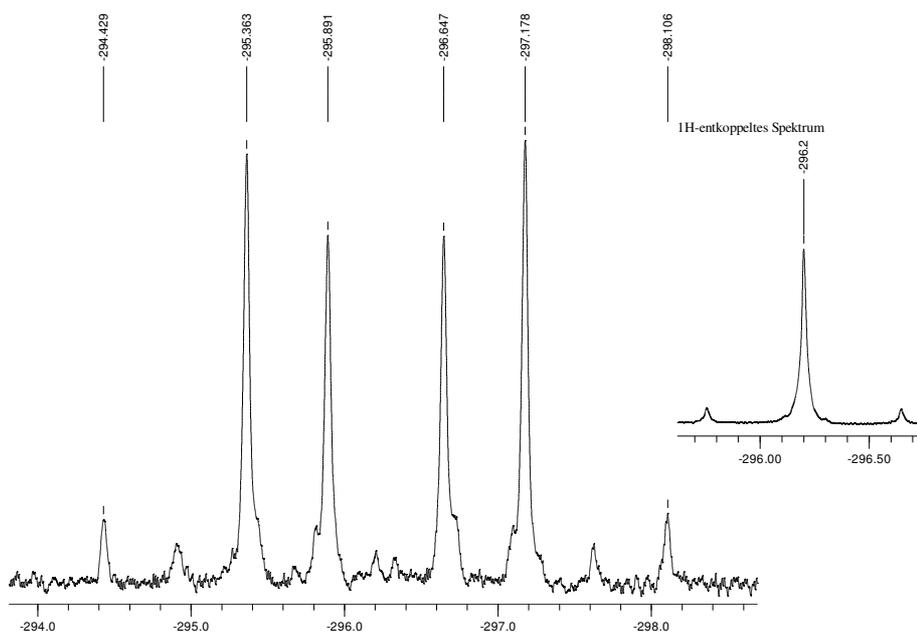


Abbildung 34. ^{31}P -NMR-Spektrum (^1H -gekoppelt und entkoppelt) von Verbindung 37. Die 6 Linien des X-Teilspektrums des AA'XX'-Spinsystems sind mit Peaks aufgelistet, wobei die anderen Linien Wolframsatelliten sind.

Dabei handelte es sich um Nebenprodukte mit kleinen Mengenanteilen, die nicht isoliert werden konnten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für $\text{W(CO)}_4(\text{P(H)Si}t\text{Bu})_2^{2-}$ ein Singulett mit Wolframsatelliten, deren Integration mit 14 % auf ein Wolframatom in der Verbindung schließen lässt. Die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante weist einen Wert von 98 Hz auf und liegt damit in dem Bereich der dreifach koordinierten Phosphoratome (Tabelle 14, Kapitel 2.2.3) und entspricht dem Wert der von *Stelzer et al.* beschriebenen homologen Molybdänverbindung $\text{Mo(CO)}_4(\text{PRH})_2^{2-}$ (97.5 Hz).^[109] Sehr viel größere Werte erhält man für vierfachkoordinierte, neutrale Komplexe des Typs $\text{W(CO)}_4(\text{PPh}_2\text{H})\text{L}$ (L=PPh₃, PEt₃, PPh₂Et).^[135] So liegt die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante

für $L=PPh_3$ bei ca. 230 Hz ($^1J_{P,H} = 334$ Hz) Die Analyse der Kopplungskonstanten für die AA'XX' Spinsysteme von $W(CO)_4(P(H)Si^tBu)_2^{2-}$ und $W(CO)_4(P(H)Si^iPr)_2^{2-}$ ist in Tabelle 18 dargestellt.

Die $^1J_{P,W}$ -Kopplungskonstanten liegen bei den drei Verbindungen **35**, **36** und **37** im gleichen (86 bis 98 Hz), für dreifach koordinierte Phosphoratome typischen Bereich. Ebenso ähnlich sind die $^1J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **36** und **37**. Auch die chemischen Verschiebungen liegen im zu erwartenden Bereich, die Verschiebung zu tiefem Feld durch die Silylreste ist deutlich zu sehen. Verbindung **35** ist im Spektrum bei -259.6 ppm zu finden, im Vergleich dazu weist $DME \times LiPH_2$ eine Verschiebung von -283 ppm auf.

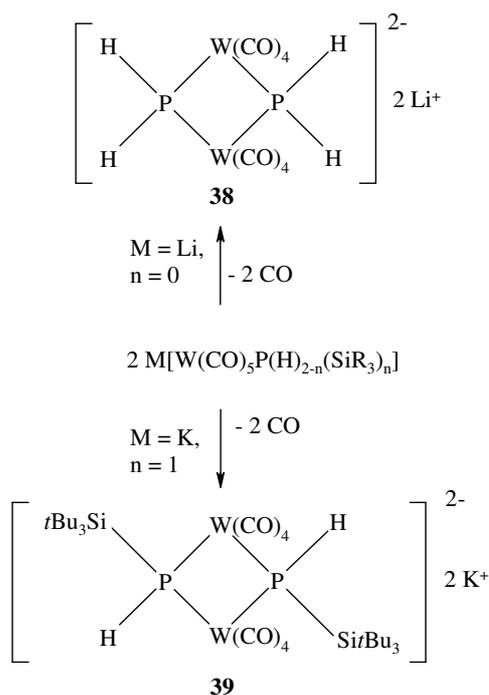
Tabelle 18. Vergleich der NMR-Daten der AA'XX'-Spin-Systeme von $Li_2[W(CO)_4(PH_2)_2]$ (**35**), $K_2[W(CO)_4(PHSiPr_3)_2]$ (**36**) und $K_2[(CO)_4W(PHSi^tBu_3)_2]$ (**37**).^{a)} Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

	$Li_2[W(CO)_4(PH_2)_2]$ (35)	$K_2[W(CO)_4(PHSiPr_3)_2]$ (36)	$K_2[(CO)_4W(PHSi^tBu_3)_2]$ (37)
$\delta(^{31}P)$	-249.6	-311.15	-296.27
$^1J_{P,H}$	n.b.	182	190 ^{a)}
$^1J_{P,W}$	86	88	98
$^2J_{P,P}$	n.b.	144	160
$^3J_{P,H}$	n.b.	6	8 ^{a)}
$^4J_{H,H}$	n.b.	0	0

a) Bestimmung der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen nach: $N = a - b$, $L = [(c-f)(d-e)]^{1/2} = [(g-j)(h-i)]^{1/2}$, $K = g - h = i - j$, $M = c - d = e - f$. Daraus ergeben sich die Kopplungskonstanten sowie die Verschiebungen mit: $\nu_a = 1/2 (a+b)$, $J' = 1/2 (N-L)$, $J_a = 1/2 (K+M)$, $J = 1/2 (N+L)$, $J_x = 1/2 (K-M)$.^[136]

Analog zu den M_2P_2 -Ringsystemen ($M =$ Element der Gruppe 13) ist es auch möglich, W_2P_2 -Vierringsysteme herzustellen. Anders als durch gezielte Metathesereaktionen, wie in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, entstehen die hier beschriebenen Verbindungen durch Dimerisierungsreaktionen als Nebenprodukte. Damit zeigt sich, dass einerseits die Vermeidung von Dimerisierungsreaktionen durch Blockieren des freien Elektronenpaares in Organometallverbindungen möglich ist. Andererseits kann es bei der Synthese von beispielsweise Wolframpentacarbonyltrialkylsilylphosphaniden dadurch zu Nebenreaktionen kommen, dass eine Wolframpentacarbonyl-Einheit an einem Phosphoratom leicht erneut angegriffen und unter Eliminierung von CO an ein

weiteres Phosphoratom koordiniert werden kann. Um derartige Dimerisierungsreaktionen möglichst zu verhindern ist es nahe liegend, die Synthesen in geringen Stoffkonzentrationen durchzuführen und die entstehenden Phosphanidedukte direkt weiter umzusetzen, um ein langes Lagern zu vermeiden. Die Dimerisierungsreaktionen dieser Alkaliphosphanide sind in Schema 22 zusammengefasst.



Schema 22. Dimerisierung der Phosphanide **18** und **28** zu W_2P_2 -Ringsystemen.

Das Spektrum wird aber eher als $\text{A}_2\text{A}'_2\text{XX}'$ -Kopplungsmuster aufgelöst. Bei gleicher chemischer Verschiebung sind die Isotopomere mit den ^{183}W -Isotopen zu finden, die dann noch zusätzlich Wolframsatelliten aufweisen. Die Analyse der Kopplungskonstanten kann nur durch Simulation erfolgen. Diese wurde bei Verbindung **38** bisher noch nicht durchgeführt, das Spektrum ist in Abbildung 35 dargestellt. Beispiele in der Literatur zeigen exakt das gleiche Kopplungsmuster nach dem $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}'_2$ -Typ wie Verbindung **38**.^[137]

Die nachfolgenden drei Verbindungen wurden in kleinen Mengen in Reaktionsgemischen identifiziert und in ihren spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften mit den Ringsystemen der vorangegangenen Kapitel verglichen.

Bei der Synthese von $\text{Li}[\text{W(CO)}_5\text{PH}_2]$ (**18**) konnten nach einigen Wochen Lagerung Kristalle der Verbindung $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{W(CO)}_4\text{PH}_2]_2$ (**38**) isoliert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Verbindung weist theoretisch ein $\text{AA}'\text{A}''\text{A}''' \text{XX}'$ -Spinsystem auf, da die Kopplungen von einem Proton zu allen drei anderen Protonen unterschiedlich ist.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett mit Wolframsatelliten, wobei die Integration zeigt, dass die Verbindung zwei Wolframatome umfasst. Das Singulett zeigt an, dass die Phosphoratome aufgrund der Symmetrie der Verbindung auch in den unterschiedlichen Isotopomeren nicht unterscheidbar sind und keine Kopplung zeigen. Dieses Argument wurde bereits in Kapitel 2.2.2 bei der Strukturdiskussion verwendet. Die $^1J_{\text{W,P}}$ -Kopplungskonstante weist einen Wert von 133 Hz auf und liegt damit in dem

zu erwartenden Bereich für eine Verbindung mit vierfach koordinierten Phosphoratomen (siehe Tabelle 14, Kapitel 2.2.3).

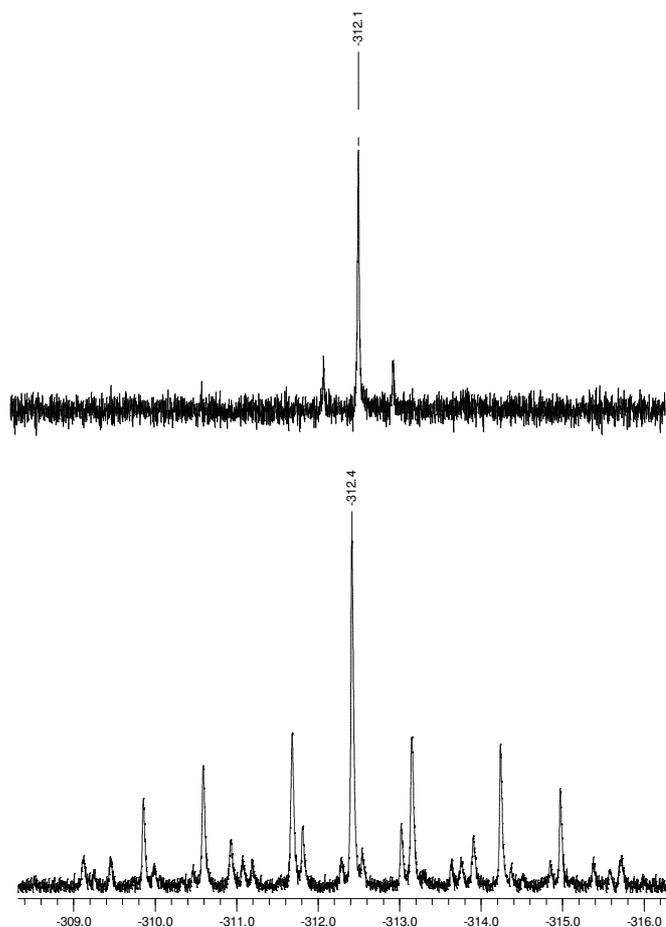


Abbildung 35. ^{31}P -NMR-Spektrum (^1H -entkoppelt oben und gekoppelt unten) von $[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})_2]_2[\text{Li}(\text{THF})_4]_2$ (**38**).

Auch bei der Synthese von $\text{K}[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]$ (**28**) konnten Kristalle des Dimersierungsproduktes mit der Zusammensetzung $[(\text{TMEDA})_3(\text{THF})\text{K}][\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**39**) isoliert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das *cis*- und *trans*-Isomer als X-Teil-spektrum eines $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spin-Systems bei -336.05 ppm für das Hauptisomer ($^1J_{\text{P,H}} = 233$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 116$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 104$ Hz; $^3J_{\text{P,H}} = 1$ Hz; $^4J_{\text{H,H}} = 0$).

Molekülstrukturen

Eine Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **38** zeigt, dass $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{PH}_2]_2$ als doppelt solvens-getrenntes Ionenpaar kristallisiert, wobei die Li-Atome durch jeweils 4 THF-Moleküle koordiniert sind. Die $\text{W}(\text{CO})_4$ -Einheiten bilden zusammen mit den Phosphoratomen zwei kantenverknüpfte Oktaeder. Das Kristallsystem der Struktur ist monoklin und die Raumgruppe ist $\text{P}2_1/c$ (Abbildung 36 und 37). Die W-C-O-Bindungswinkel

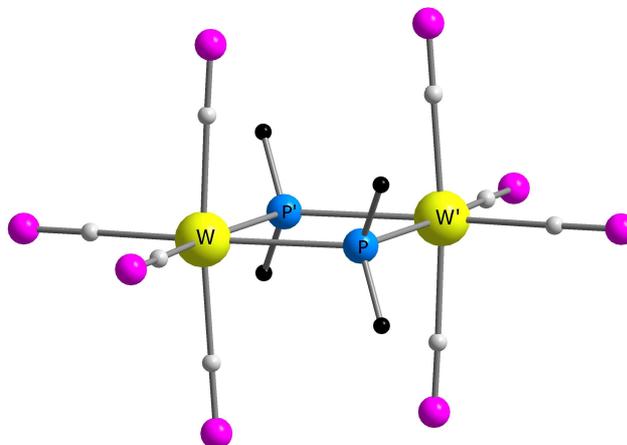


Abbildung 36. Molekülstruktur des Anions $[\text{W}(\text{CO})_4\text{PH}_2]_2^{2-}$ (**38**). Symmetriegenerierte Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

betragen nahezu 180° . Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind im Vergleich mit verwandten Verbindungen in Tabelle 19 dargestellt und werden im Folgenden noch diskutiert.

Eine andere Möglichkeit, die Koordinationssphäre des Lithiumatoms zu vervollständigen, ist in der Struktur von $[\text{Li}(\text{THF})_3][\text{W}(\text{CO})_4\text{PPh}_2]_2$ realisiert.^[138] Darin ist das Lithium an einen Carbonylsauerstoff koordiniert und drei THF-Moleküle ergänzen die tetraedrische Umgebung. Die Synthese dieser W_2P_2 -Spezies kann durch Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{H}$ mit Kalium-(tert-butanolat) erfolgen.^[139]

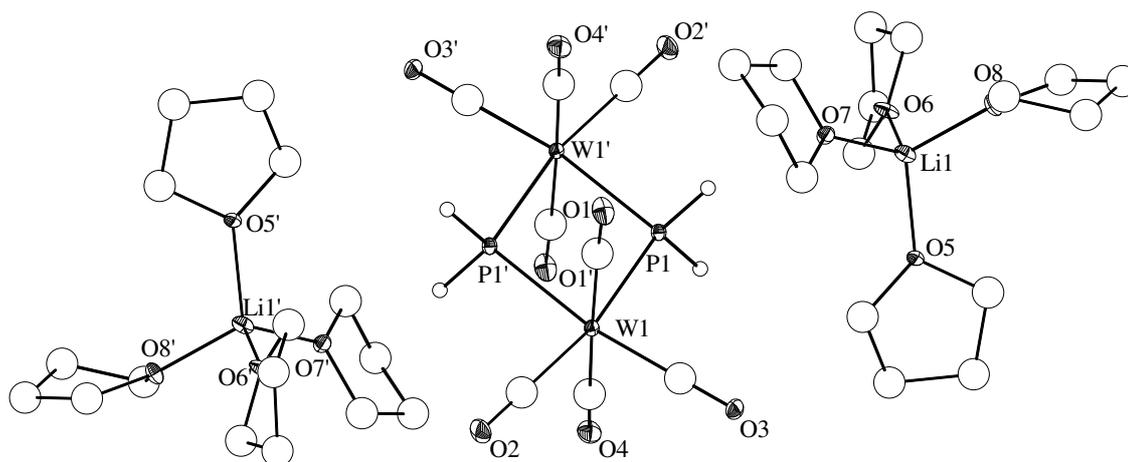


Abbildung 37. Molekülstruktur von **38**, die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme der phosphorgebundenen, werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Die P-W-Bindungsabstände in Verbindung **38** betragen 257.6 pm und entsprechen den Abständen im monomeren $[\text{PPH}_4]^+ [(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2]^-$ mit 257.9 pm^[116], in der ebenfalls eine PH_2 -Einheit an zwei $\text{W}(\text{CO})_n$ -Fragmente koordiniert ist. In Tabelle 19 sind zum Vergleich ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **38**, **39** und verwandten

Verbindungen

zusammengefasst.

Das Kristallsystem von Verbindung **39** ist ebenfalls monoklin und weist die Raumgruppe $C2/c$ auf. Die zentrale Einheit des Moleküls wird durch einen W_2P_2 -Vierring gebildet. Wie bei den vorangegangenen Vierringstrukturen kristallisierte bei **39** ebenfalls das Isomer mit

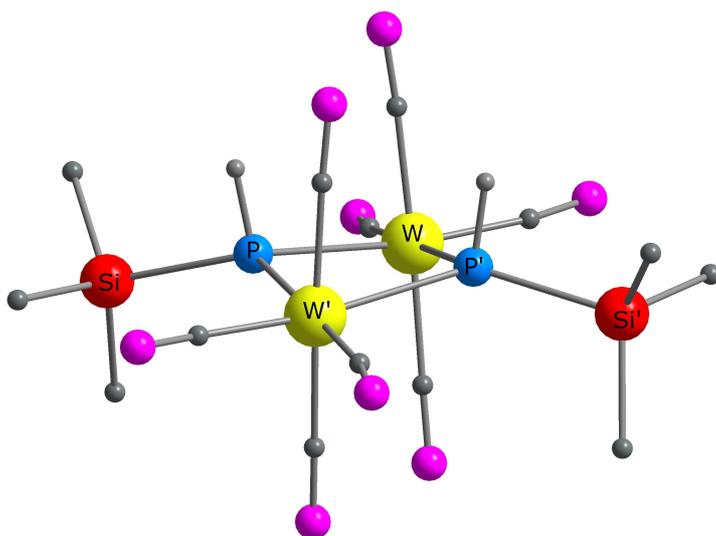


Abbildung 38. Molekülstruktur des Anions $[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{Si}(\text{tBu})_3]_2^{2-}$ (**39**), die Methylgruppen und die TMEDA-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

den *cis*-ständigen Wasserstoffen aus. Die $W(CO)_4$ -Einheiten bilden zusammen mit den Phosphoratomen zwei kantenverknüpfte Oktaeder. Die W-C-O-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 169 - 178° . Durch die sterisch anspruchsvollen Silylreste kommt es auch zu einer Abwinkelung in die Butterfly-Geometrie. Die Abweichung von der Planarität beträgt 12° (Abbildung 38). Anders als in Verbindung **38** sind die Kaliumatome in dieser Verbindung nicht solvens-getrennt, sondern koordinieren an die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen. Die Koordinationssphäre der Kaliumatome wird durch TMEDA-Moleküle vervollständigt (Abbildung 39). Des Weiteren ist ein THF-Molekül in das Kristallgitter eingelagert. Das Koordinationspolymer, das insgesamt entsteht, kann als Kette beschrieben werden, wobei eine Einheit über zwei Carbonylsauerstoffatome und ein Kaliumatom an die nächste Einheit geknüpft ist. Dabei liegen die vier Sauerstoffatome nahezu in einer Ebene. Senkrecht zu dieser Ebene ist ein TMEDA-Molekül an das Kaliumatom koordiniert.

Der $W1-P-W1'$ -Bindungswinkel am Phosphoratom ist mit 101.4° etwas kleiner als in Verbindung **38** mit zwei Wasserstoffatomen am Phosphor (**38**, 107.0°). Dies kann durch den sterischen Anspruch der Tri(tert-butyl)silylgruppe erklärt werden.

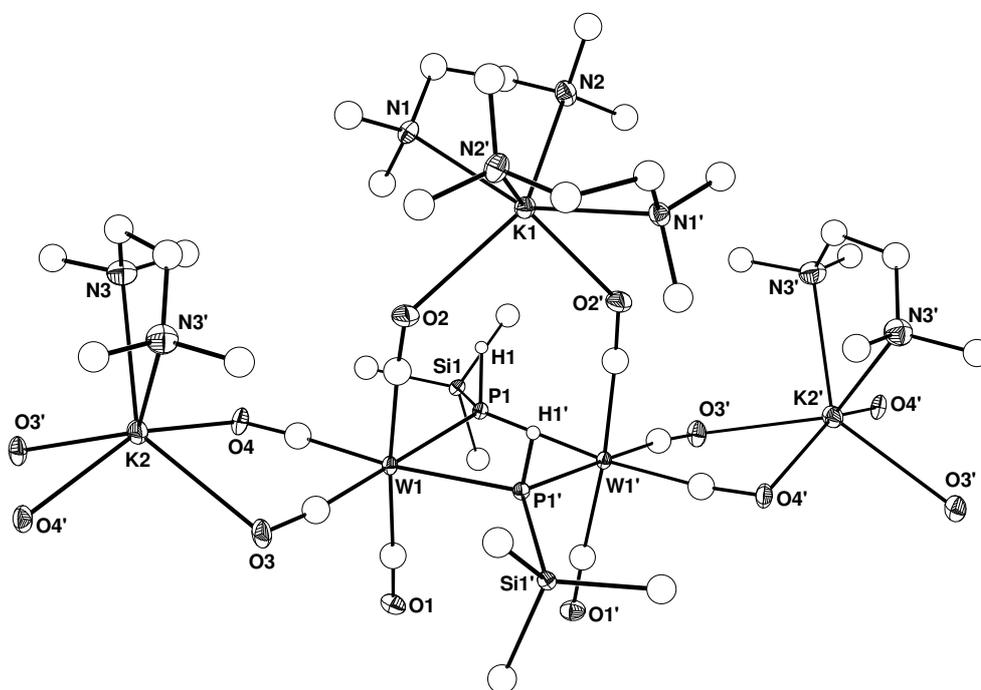


Abbildung 39. Molekülstruktur von **39**, die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Methylgruppen und das THF-Molekül sowie die Wasserstoffatome, mit Ausnahme der phosphorgebundenen, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

In Tabelle 19 ist ein Vergleich der strukturellen Daten von Verbindung **38** und **39** mit verwandten Verbindungen gegeben. Die W-P-Abstände in $K_2[W(CO)_4P(H)Si(tBu)_3]_2$ (**39**) sind mit 266 pm länger als in $[W(CO)_4PH_2]_2 [Li(THF)_4]_2$ (**38**) (258 pm) oder $[W(CO)_4PPh_2]_2 [Li(THF)_3]_2$ (261 pm), bedingt durch den sterischen Anspruch der Tri(tert-butyl)silyl-Gruppen, die den $W(CO)_4$ -Einheiten ausweichen müssen. Die P-Si-Bindungsabstände in **39** sind mit 231 pm im üblichen Bereich. Der P1-W-P1'-Winkel ist in **39** gegenüber Verbindung **38** um 4° aufgeweitet, dies verdeutlicht ebenfalls die Deformation des W_2P_2 -Rings, um dem Platzbedarf der großen Substituenten gerecht zu werden.

Tabelle 19. Vergleich der strukturellen Daten von $Li_2[(CO)_4WPH_2]_2$ (**38**), $K_2[W(CO)_4P(H)Si(tBu)_3]_2$ (**39**) $Li_2[W(CO)_4PPh_2]_2$ ^[138] und $[W(CO)_4PH(BH_2 \times NMe_3)]_2$ ^[110].

	$[W(CO)_4PH_2]_2$ $[Li(THF)_4]_2$ (38)	$[W(CO)_4P(H)Si(tBu)_3]_2$ $[K(3TMEDA)(THF)]_2$ (39)	$[W(CO)_4PPh_2]_2$ $[Li(3THF)]_2$	$[W(CO)_4PH$ $(BH_2 \times NMe_3)]_2$
W1-P1	257.6(1),	266.3(1),	261.0(1)	250.1(3)
W1-P1'	257.9(1)	266.2(1)	258.8(2)	
P1-Si1	-	231.0(1)	-	196(2) (P-B)
Si-C	-	194.7(3)	-	-
M-O	191.4(8) (Li-O)	285.2(3) (K-O)	190(1) (Li-O)	-
K-N	-	286.7(4)	-	-
Si1-P1-W1	-	126.68(4)	112.1(2) (C _{ph} -P-W)	129.8(6) (B-P-W)
Si1-P1-W1'	-	124.31(4)	117.0(2) (C _{ph} -P-W)	114.0(5) (B-P-W')
P1-W-P1'	73.02(5)	77.24(3)	75.80(5)	105.37(9)
W1-P-W1'	106.98(5)	101.42(3)	104.20(5)	74.63(9)

2.3 Ferrocenylphosphane als Analoga zu Silylphosphanen

2.3.1 Einleitung

Ferrocenylphosphane sind weit verbreitete Verbindungen und finden vor allem in der asymmetrischen Katalyse ihre Anwendung. Eine technische Anwendung findet sich bei der Synthese des Herbizids Metolachlor unter Verwendung eines Ferrocenylphosphanyl-Liganden an einem Iridiumkomplex.^[140] Von *Ito et al.* wurde **1992** ein Rhodiumkatalysator für Michael-Reaktionen vorgestellt, der einen Bis(ferrocenylphosphan)-Liganden enthält.^[141] Von *Hayashi und Ito* wurde **1986** erstmals ein Ferrocenylphosphan-Gold(I)-Komplex in einer asymmetrischen Aldolreaktion eingesetzt.^[142] Ein weiteres Beispiel ist die Verwendung von Diphosphanylferrocen-Liganden in der enantioselektiven Hydrierung.^[143,144] Der Verwendung als Ligand für Organometallverbindungen der Gruppe 13, wie es beispielsweise Silylphosphane sind, kommt im Gegensatz dazu bisher wenig Bedeutung zu. So gibt es bisher keine Ferrocenylgalliumphosphane des Typs $\text{Fc-P}(\text{RR}')\text{GaR}''\text{R}'''$.

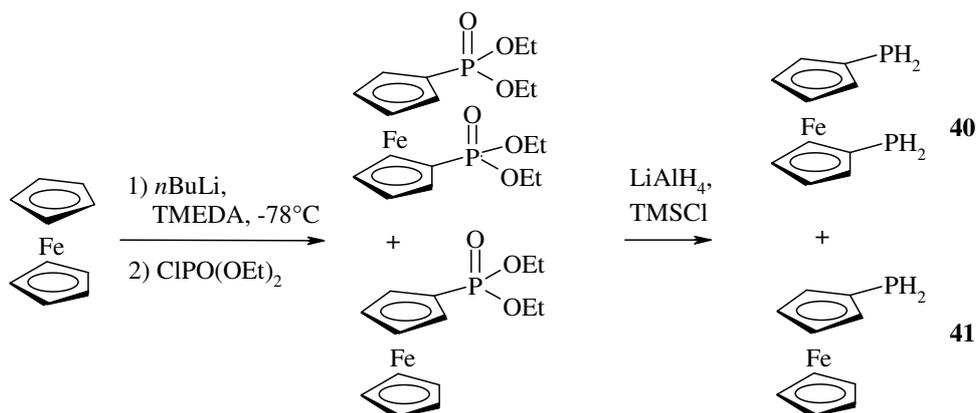
Der synthetische Zugang zu Ferrocenylphosphan-Liganden erfolgt meist über Fc-PCl_2 oder Fc-PH_2 . Um Analogien zu $\text{R}_3\text{Si-PH}_2$ zu untersuchen, wurde die Phosphanverbindung mit zwei Wasserstoffatomen gewählt, um nach einer Deprotonierung Metathesereaktionen durchführen zu können.

2.3.2 Synthese

Ein selektiver Zugang zu monofunktionalisierten Ferrocenderivaten ist nach der Methode von *Kagan et al.* möglich.^[145] Hierbei wird die monolithiierte Spezies dem Reaktionsgemisch während der Lithiierung entzogen und als Tributylzinnverbindung abgefangen. Diese kann erneut lithiiert werden und liefert ausschließlich die monofunktionalisierte Verbindung. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch aufgrund der Giftigkeit von Zinnorganylen auf diesen Syntheseweg verzichtet und eine Methode nach *Rausch et al.* verwendet.^[146] In einem ersten Schritt wird Ferrocen lithiiert, wobei über die Stöchiometrie das Verhältnis von Mono- zu Dilithiierung gesteuert werden kann. Es entsteht jedoch gerade bei Ansätzen im Stoffmengenbereich von 50 mmol immer ein Stoffgemisch. Die Lithiumspezies wird dann durch ein Phosphorsäureesterchlorid als Ferrocenylester abgefangen (Schema 23). Das

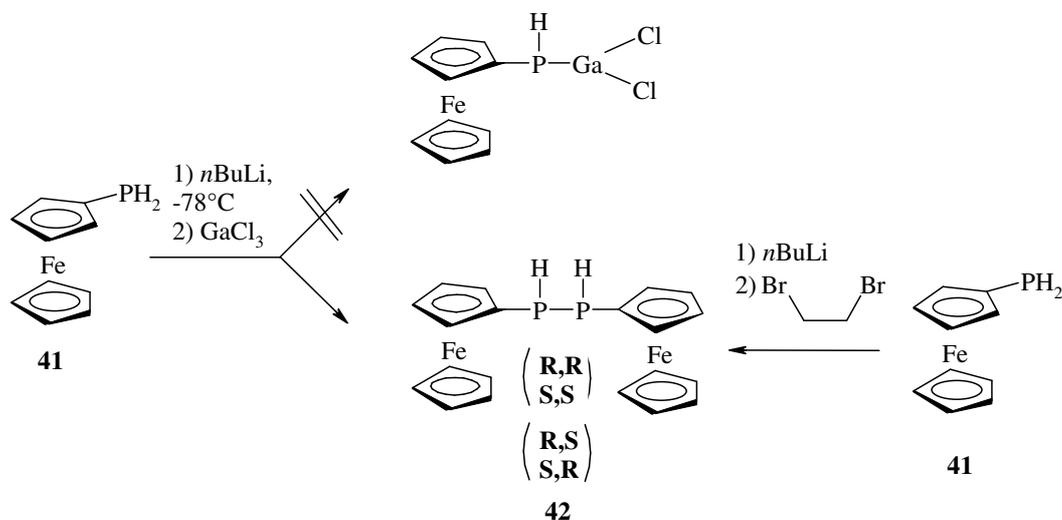
resultierende Stoffgemisch aus Mono- und Diester kann säulenchromatographisch unter Verwendung von Silicagel und Essigester/ Methanol als Laufmittel aufgereinigt werden.

Die Reduktion des Mono- oder Diesters zu den entsprechenden Phosphanen kann mit Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel in Anwesenheit von Trimethylchlorsilan durchgeführt werden (Schema 23).^[147] Eine säulenchromatographische Aufreinigung der Produkte ist hier ebenfalls möglich.



Schema 23. Synthese von Ferrocenphosphan (40) und 1,1'-Ferrocendiphosphan (41).

Um nun eine Metathesereaktion durchzuführen, wird das Ferrocenylmonophosphan bei tiefer Temperatur mit $n\text{BuLi}$ lithiiert und mit GaCl_3 versetzt. Bei dieser Reaktion gelang es jedoch nicht, eine Phosphor-Gallium-Verbindung herzustellen. Vielmehr wirkte die Galliumverbindung oxidativ und durch eine P-P-Kupplungsreaktion entstand das Bisferrocenyldiphosphan 42 (Schema 24).



Schema 24. Die Umsetzung von Ferrocenylphosphanid 41 mit GaCl_3 führt zu einer P-P-Kopplung.

Verbindung **42** konnte damit als erstes Bisferrocenyldiphosphan, mit Wasserstoffatomen am Phosphoratom anhand von ^{31}P -NMR-Experimenten charakterisiert werden. Ähnliche bereits bekannte Verbindungen sind in Abbildung 40 dargestellt. Verbindung **A** wurde von *Pietschnig et al.* synthetisiert und besteht aus zwei Ferrocenen, die über ein Diphosphiran verknüpft sind.^[148] Verbindung **C** enthält ebenfalls einen zentralen Dreiring, der durch ein koordiniertes Platinphosphan entsteht.^[149]

Um Verbindung **42** eindeutig nachzuweisen, wurde das Diphosphan auf einem zweiten Syntheseweg hergestellt. Dabei koppelt man Monolithium-ferrocenylphosphanid **41** durch Reaktion mit Dibrommethan (Schema 24). Aufgrund des schlechten Kristallisationsverhaltens wurde Verbindung **42** nicht als Ligand weiter umgesetzt.

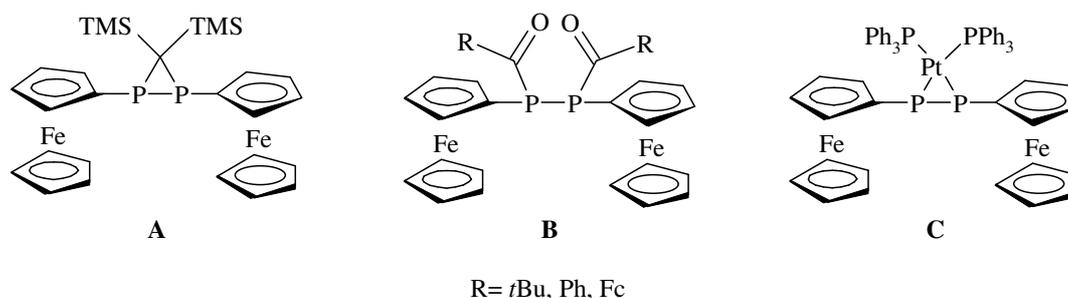


Abbildung 40. Bereits bekannte *P-P*-verknüpfte Bisferrocenyldiphosphan-Verbindungen.

2.3.3 Spektroskopische Charakterisierung

Das Bisferrocenyldiphosphan **42** kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung charakterisiert werden. Es konnten jedoch keine Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden. Das ^{31}P -NMR-Experiment zeigt ein X-Teilspektrum ähnlich den Verbindungen in den vorangegangenen Kapiteln wie beispielsweise bei $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4**) und $[\text{K}(\text{TMEDA})_3(\text{THF})][\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**39**). Das Bisferrocenyldiphosphan **42** fällt als chirale Verbindung an, es kann sowohl die *R,R*- bzw. *S,S*-Form als auch die *R,S/S,R*-Mesoform beobachtet werden (Abbildung 41). In Tabelle 20 ist ein Vergleich der NMR-Daten der Diastereomeren gegeben.

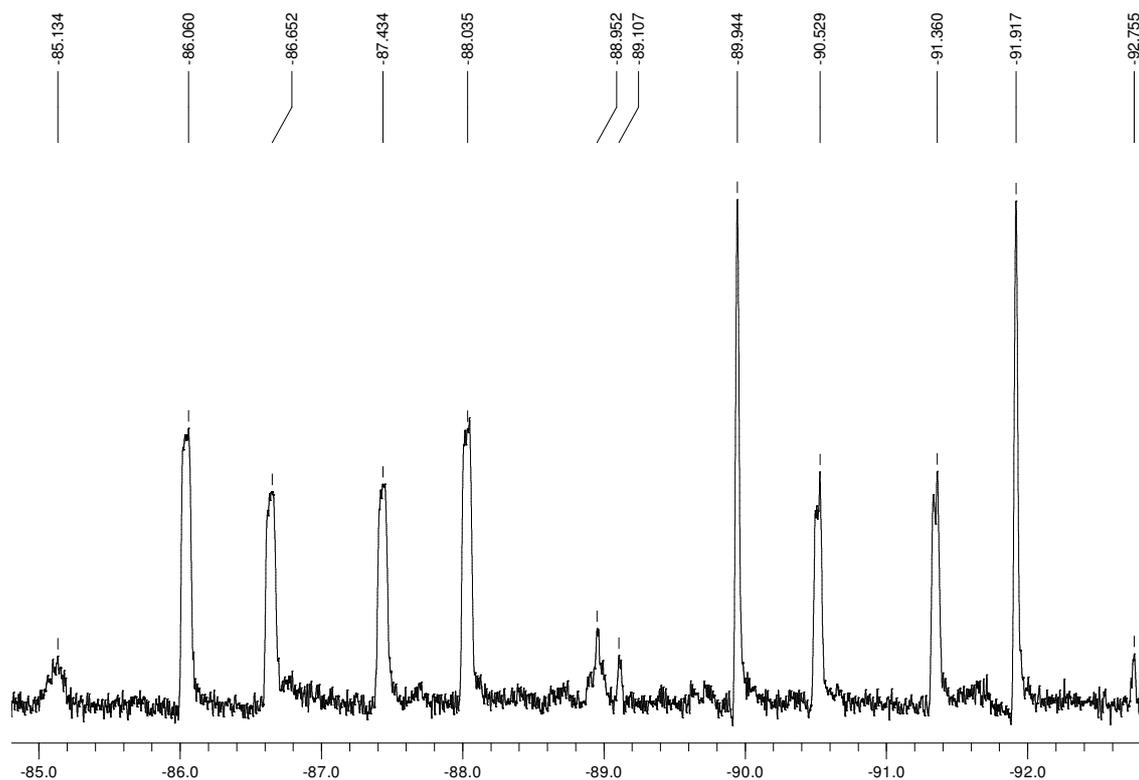


Abbildung 41. X-Teilspektrum des AA'XX'-Spinsystems der R,R bzw. S,S- und R,S-Verbindung von **42** (^{31}P -NMR).

Tabelle 20. Vergleich der NMR-Daten der AA'XX'-Spin-Systeme der Stereoisomere des Bisferrocenyldiphosphans **42** (R,R bzw. S,S und R,S bzw. S,R). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.^{a)}

	Isomer I (54 % Anteil)	Isomer II
$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	-90.93	-87.05
$^1J_{\text{P,H}}$	203.2	204.1
$^1J_{\text{P,P}}$	154.1	167.5
$^2J_{\text{P,H}}$	12.6	13.4
$^3J_{\text{P,H}}$	0	0

a) Bestimmung der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen nach: $N = a - b$, $L = [(c-f)(d-e)]^{1/2} = [(g-j)(h-i)]^{1/2}$, $K = g - h = i - j$, $M = c - d = e - f$. Daraus ergeben sich die Kopplungskonstanten sowie die Verschiebungen mit: $\nu_a = \frac{1}{2}(a+b)$, $J' = \frac{1}{2}(N-L)$, $J_a = \frac{1}{2}(K+M)$, $J = \frac{1}{2}(N+L)$, $J_x = \frac{1}{2}(K-M)$.^[150]

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8) durchgeführt. Alle verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert und mit Argon befüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften absolutiert (THF, Toluol, Diethylether: Kalium und Benzophenon; Pentan: Lithiumaluminiumhydrid). Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor Anwendung über Molekularsieb getrocknet, entgast und mit Argon gesättigt. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

Für kernresonanzspektroskopische Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

-Jeol GSX-270 (^1H : 270.17 MHz, ^{13}C : 67.94 MHz, ^{29}Si : 53.67 MHz, ^{31}P : 109.37 MHz, ^7Li : 105.00 MHz).

-Jeol GSX-400 (^1H : 399.78 MHz, ^{13}C : 100.41 MHz, ^{29}Si : 79.31 MHz, ^{31}P : 161.84 MHz, ^7Li : 155.37 MHz).

-Jeol Eclipse-400 (^1H : 400.18 MHz, ^{13}C : 100.63 MHz, ^{29}Si : 79.50 MHz, ^{31}P : 141.99 MHz, ^{183}W : 16.67 MHz).

Die chemische Verschiebung δ wird im Experimentellen Teil in ppm angegeben.

Alle Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung steht für Tieffeldverschiebung, analog dazu zeigt ein negatives Vorzeichen eine Verschiebung ins hohe Feld an. In ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf die Peaks der Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ und $[\text{D}_8]\text{THF}$ bezogen auf TMS mit $\delta = 0.0$ (^1H -NMR:

[D₅]Benzol $\delta = 7.15$; [D₇]THF $\delta = 1.73$, ¹³C-NMR [D₆]Benzol: $\delta = 128.00$, [D₈]THF: $\delta = 25.30$).

Referenz für die Wolfram-NMR-Experimente war eine 1 M Lösung von Na₂WO₄ in D₂O als externer Standard. Die Spektren wurden unter der Verwendung einer 0.1 M Lösung in THF und einer Sonde mit niedriger Frequenz aufgenommen. Üblicherweise wurden 25000 Scans mit einer Pulsbreite von 30° bei einer Aufnahmezeit von 1.3 s und einer Pulsverzögerung von 1 s durchgeführt. Dies ergibt insgesamt eine Messzeit von 16 h total.

Für alle anderen gemessenen Kerne wurden die üblichen Referenzverbindungen als externer Standard eingesetzt (²⁹Si{¹H}-NMR: ext. TMS in [D₆]Benzol; ³¹P{¹H}-NMR: ext. H₃PO₄; ⁷Li{¹H}-NMR: ext. LiCl in Aceton).

Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben, die Vorzeichen wurden nicht bestimmt. Intensitäten wurden vom Spektrometer durch automatische Integration berechnet.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden die zu bestimmenden Einkristalle unter Stickstoff in Perfluorpolyetheröl auf einem Glasfaden aufgenommen und montiert. Die Messung des Datensatzes und der Zellkonstanten erfolgte auf den Diffraktometern P4 mit einem Siemens SMART-CCD Flächenzähler, STOE IPDS, NONIUS CAD4 und NONIUS KAPPA mit FR591-Drehanode, welche mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) betrieben werden. Die Datenreduktion wurde durch das Programm SAINT durchgeführt. Zur Strukturlösung und zur Verfeinerung bediente man sich der Programme des SHELXTL- und SHELXL-97-Programmpaketes. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in dieser Arbeit alle Kohlenstoffatome in den Abbildungen der Molekülstrukturen isotrop dargestellt.

Das Aufzeichnen von IR-Spektren wurde auf einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer und einem Perkin Elmer 2000 FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Flüssigkeiten wurden zwischen KBr-Scheiben, Feststoffe als Nujol- oder Hostaflonverreibungen vermessen. Zur Abschätzung der Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: *vw* sehr schwach, *w* schwach, *m* mittel, *s* stark, *vs* sehr stark.

Die massenspektrometrischen Analysen erfolgten auf einem Finnigan MAT, SSQ 710 und einem Jeol JMS-700-Massenspektrometer.

Für die Elementaranalysen stand der Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer zur Verfügung. Da bei den Elementaranalysen meist V_2O_5 als Katalysator zugesetzt wurde, traten wegen der Carbid- und Carbonatbildung sowie des Ligandenverlusts meist zu kleine Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte auf.

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe von unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Apparatur der Firma Büchi (Melting Point B 540) bestimmt.

Die Edukte werden gemäß den Literaturvorschriften dargestellt:

(Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid^[61], Triisopropylsilylphosphan^[66], Tri(*tert*-butyl)silan^[151], Tri(*tert*-butyl)silyltriflat,^[67] Tri(*tert*-butyl)silylphosphan^[67], Triethylgallium^[152], 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)benzol^[89], 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenylbromid^[90], 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-Lithium^[91], 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenylmagnesiumbromid^[92], Monolithiumferrocen^[146], Ferrocenylmonophosphan^[147], Bis[2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl]galliumchlorid^[93], Bis[2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl]indiumbromid^[94], $[Cl_2GaP(H)Si*t*Bu_3]_2$ ^[45].

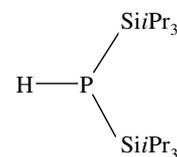
Folgende Präparate wurden aus dem Handel bezogen:

*n*BuLi (2.5 M in Pentan), *t*BuLi (1.6 M in Pentan), Kalium-bis(trimethylsilyl)amid, GaCl₃ (wasserfrei), AlBr₃ (wasserfrei), InCl₃ (wasserfrei), W(CO)₆ (wasserfrei), Triisopropylchlorsilan, Ferrocen, (CH₂)₂Br₂.

3.2 Versuche zu Kapitel 2.1.2

Bis(triisopropylsilyl)phosphan

Eine Suspension von $\text{KP(H)Si}i\text{Pr}_3$ (11.4 g, 50.0 mmol) in 80 mL THF wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit $\text{ClSi}i\text{Pr}_3$ (10.7 mL, 50.0 mmol) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt.



Am nächsten Tag wird die Lösung vom entstandenen Niederschlag abpipettiert und im Hochvakuum destilliert. Man erhält $\text{HP(Si}i\text{Pr}_3)_2$ bei ca. $135\text{ }^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-3}$ mbar. Nach dem Abkühlen erhält man farblose Kristalle.

Für vollständige Charakterisierung siehe^[66].

Ausbeute: 14.6 g (42 mmol, 84 %).

NMR-Daten:

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

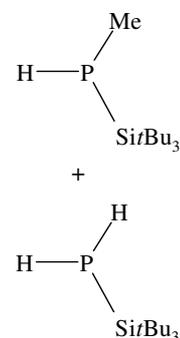
$\delta = 20.9$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 41$ Hz).

^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -286.2$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 203$ Hz).

Methyl-tri(tert-butyl)silylphosphan (1)

Eine Mischung aus $(\text{DME})\text{LiPH}_2$ und $(\text{DME})_n\text{Li}_2\text{PH}$ (6.74 g, ca. 50 mmol) wird in THF aufgeschlämmt und bei Raumtemperatur schnell mit Tri(tert-butyl)silyl-trifluormethyl-sulfonsäureester (17.40 g, 49.93 mmol) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 2 h bis unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 8 mL wasserfreies Methanol zugegeben. Das Lösungsmittel wird



danach im Hochvakuum abdestilliert und der entstandene Feststoff durch Sublimation gereinigt. Man erhält ein 1:1 Gemisch aus $\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_3$ und $\text{HMePSi}t\text{Bu}_3$. Das Stoffgemisch kann in diesem Reaktionsschritt nicht aufgereinigt werden.

NMR-Daten: ^1H NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 2.27$ (dq, $^1J_{\text{P,H}} = 198.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, P-H), 1.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, Me),
 1.16 (s, *t*Bu).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 30.7$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 3.2$ Hz, *t*Bu), 24.09 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, CMe₃), 23.93 (d,
 $^1J_{\text{C,P}} = 6$ Hz, Me).

 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

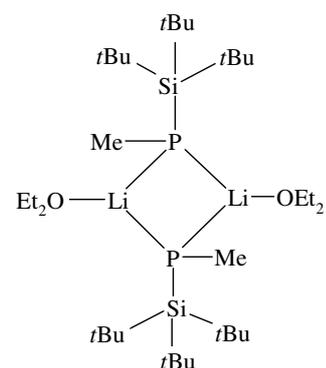
$\delta = 16.31$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 41.6$ Hz).

 ^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -181.96$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 198.4$ Hz, $^1J_{\text{P,Si}} = 42.1$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 3$ Hz).

Bis[(diethylether-*O,O*)-lithium-methyl-tri(tert-butyl)silylphosphanid] (2)

Ein 1:1 Gemisch aus $\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_3$ / $\text{HPMeSi}t\text{Bu}_3$ (5.8 g, ca. 24 mmol) wird in 15 mL Heptan gelöst und bei 0 °C zu einer Suspension von Kalium-bis-trimethylsilylamid in 60 mL Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand für 1 h im Hochvakuum getrocknet. Ein ^{31}P -NMR zeigt ein Gemisch aus $\text{K}(\text{H})\text{PSi}t\text{Bu}_3$ / $\text{HPMeSi}t\text{Bu}_3$.



Von diesem Gemisch werden 1.2 g (ca. 5 mmol) in 15 mL THF suspendiert und bei -40 °C mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 2.0 mL, 5 mmol) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsvolumen auf ca. 10 mL im Hochvakuum eingengt. Das Reaktionsgemisch wird bei -30 °C gelagert und nach einigen Tagen vom entstandenen Feststoff abpipettiert. Bei -30 °C wurden dann einige farblose Kristalle von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}(\text{PMeSi}t\text{Bu}_3)]_2$ (**2**) erhalten. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Schmelzpunkt: Zersetzung > 300 °C.

*NMR-Daten:*³¹P NMR ([D₆] Benzol):

$$\delta = -230.29 \text{ (s, } ^2J_{\text{P,H}} = 3 \text{ Hz, } ^1J_{\text{P,Si}} = 82.3 \text{ Hz)}.$$

IR-Daten (in Nujol [cm⁻¹]):

$\nu = 2978 \text{ vs, } 2949 \text{ vs, } 2931 \text{ vs, } 2892 \text{ vs, } 2860 \text{ vs, } 2781 \text{ sh, } 2709 \text{ w, } 2295 \text{ m, } 2173 \text{ vw, } 2083 \text{ vw, } 1593 \text{ m, } 1479 \text{ vs, } 1470 \text{ vs, } 1389 \text{ vs, } 1366 \text{ vs, } 1313 \text{ w, } 1251 \text{ w, } 1219 \text{ w, } 1189 \text{ w, } 1129 \text{ m, } 1058 \text{ s, } 1013 \text{ vs, } 932 \text{ w.}$

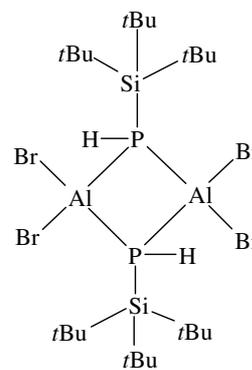
MS-Daten (EI):

246 (HPMeSi*t*Bu₃, 13 %), 190 (12 %), 189 (HPMeSi*t*Bu₃-*t*Bu, 44 %), 176 (13 %), 175 (77 %), 174 (22 %), 133 (13 %), 115 (31 %), 101 (29 %), 99 (35 %), 91 (33 %), 85 (16 %), 75 (13 %), 74 (17 %), 73(100 %), 72 (14 %), 71(15 %), 59 (39 %), 57 (*t*Bu, 17 %), 43 (11 %), 42 (21 %), 41 (21 %).

3.3 Versuche zu Kapitel 2.1.3

Bis[dibromo-tri(tert-butyl)silylphosphanylalan] (**3**)

Eine Lösung von AlBr₃ (0.89 g, 3.34 mmol) in 5 mL Toluol wird bei -78 °C zu einer Suspension von frisch hergestelltem Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid (0.90 g, 3.33 mmol) in 10 mL Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Der Feststoff wird abfiltriert und die Reaktionslösung auf wenige Milliliter im Hochvakuum eingengt. Bei -30 °C scheiden sich farblose Kristalle von [Br₂AlP(H)Si*t*Bu₃]₂ (**3b**) ab.



Ausbeute: 0.77 g (0.92 mmol, 55 %).

Schmelzpunkt: >300 °C Zersetzung.

Analytische Daten des *trans*-Isomers:

NMR-Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 1.17$ (s, *t*Bu), PH nicht beobachtet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 30.9$ (s, *t*Bu), 23.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6$ Hz, C_q).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 40.78$ (m).

^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -203$ [br, $\Delta_{1/2} = 600$ Hz].

IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

$\nu = 2979$ s, 2953 s, 2941 s, 2891 s, 2862 vs, 2712 vw, 2380 vw, 2301 w, 1602 vw, 1552 vw, 1478 m, 1470 m, 1442 vw, 1391 w, 1367 w, 1261 vw, 1189 vw, 1063 w, 1013 m, 969 vw, 933 m, 816 s, 729 w, 695 vw, 617 w, 596 vw, 569 w, 509 vw.

MS-Daten (EI):

795 (<1 %), 780 (<1 %, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 729 (<1 %), 537 (1 %), 335 (<1 %), 223 (12 %), 221 (12 %), 207 (1 %), 199 (2 %), 181 (26 %), 179 (26 %), 176 (11 %), 175 (70 %), 174 (19 %), 139 (44 %), 137 (43 %), 133 (11 %), 101 (24 %), 99 (23 %), 91 (26 %), 85 (10 %), 73 (100 %), 59 (21 %), 57 (17 %).

Analytische Daten des *cis*-Isomers:

NMR-Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 1.14$ (s, *t*Bu), PH nicht beobachtet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 30.9$ (s, *t*Bu), 23.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6$ Hz, C).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

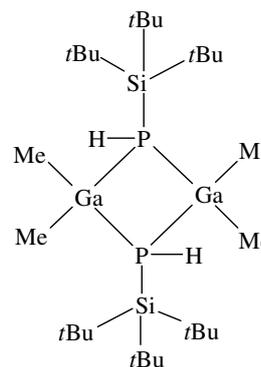
$\delta = 41.7$ (m).

^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -187$ (br).

Bis[dimethyl-tri(*tert*-butyl)silylphosphinogallan] (4)

Eine Lösung von Me_2GaCl (0.51 g, 3.77 mmol) in 10 mL DME wird bei -78°C langsam zu einer Suspension von frisch hergestelltem Kalium-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid (0.90 g, 3.33 mmol) in 10 mL DME zugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich leicht gelb. Das Reaktionsgemisch wird anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein farbloser Feststoff entsteht. Der Feststoff wird abfiltriert und die Reaktionslösung auf wenige Milliliter im Hochvakuum eingengt. Bei -30°C entstehen farblose Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Me}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4b**).



Ausbeute: 0.34 g (0.52 mmol, 31 %).

Schmelzpunkt: 128°C , Zersetzung.

Analytische Daten des *cis*-Isomers **4b**:

NMR-Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 1.14$ (*t*Bu), 0.45-0.34 (CH_3), PH nicht beobachtet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 30.9$ (s, *t*Bu), 23.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4$ Hz, C), 1.3 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8$ Hz, Me).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 28.6$ (m).

^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -205.4$ (m, $^1J_{\text{P,H}} = 249.2$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 270.0$, $^3J_{\text{P,H}} = 0.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0$ Hz).

IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

$\nu = 2362$ w, 2328 vs, 1478 vs, 1470 sh, 1443 vs, 1400 sh, 1389 vs, 1365 vs, 1416 vw, 1261 w, 1199 vs, 1189 m, 1125 w, 1113 m, 1094 w, 1013 vs, 933 s, 815 vs, 749 vs, 721 vs, 674 m, 609 vs, 561 vs, 497 vs, 455 vs.

MS-Daten (EI):

662 (1 %, M⁺), 647 (3 %, M⁺-Me), 605 (1 %, M⁺-*t*Bu), 548 (1 %, M⁺-2*t*Bu), 315 (11 %), 275 (41 %), 273 (51 %), 176 (11 %), 175 (69 %), 174 (15 %), 133 (11 %), 115 (12 %), 101 (39 %), 99 (54 %), 91 (38 %), 85 (16 %), 73 (100 %), 71 (16 %), 69 (23 %), 59 (28 %), 57(52 %), 41 (31 %).

Elementaranalyse (berechnete Werte für C₂₈H₆₈Ga₂P₂Si₂ Klammern; 662.38 g mol⁻¹):

C: 50.77 (50.77), H: 10.26 (10.35).

Analytische Daten des *trans*-Isomers **4a:****NMR-Daten:**

¹H NMR ([D₆] Benzol):

δ = 1.13 (*t*Bu), 0.45-0.34 (CH₃), PH nicht beobachtet.

¹³C{¹H} NMR ([D₆] Benzol):

δ = 30.9 (*t*Bu), 23.8 (d, C, ²J_{P,C} = 4 Hz), 1.3 (d, Me, ²J_{P,C} = 8 Hz).

²⁹Si{¹H} NMR ([D₆] Benzol):

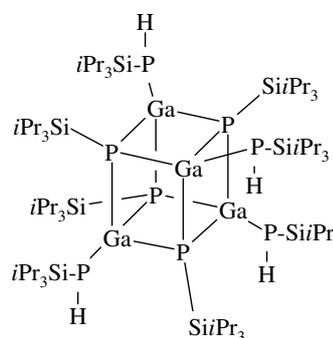
δ = 28.6 (m).

³¹P NMR ([D₆] Benzol):

δ = -214.5 (m, ¹J_{P,H} = 255Hz, ²J_{P,P} = 229, ³J_{P,H} = -3.5Hz, ⁴J_{H,H} = 0 Hz).

Tetrakis[triisopropylsilylphosphan-triisopropylsilylgallan] (5**).**

GaCl₃ (0.18 g, 1.00 mmol) wird in 10 mL Toluol gelöst und zu einer Suspension von Kalium-triisopropylsilylphosphanid (0.64 g, 2.8 mmol) in 10 mL Toluol bei -78°C gegeben. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufwärmen, wobei sich einer farbloser Niederschlag bildet. Dieser Feststoff wird abfiltriert und die verbleibende Lösung auf wenige Milliliter eingeeengt. Bei -20°C entstehen farblose Kristalle von **5**. Der Schmelzpunkt konnte aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung nicht bestimmt werden.



IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

2943 vs, 2889 vs, 2865 vs, 2725 w, 2297 m, 1462 vs, 1383 m, 1366 w, 1259 m, 1068 s, 1012 vs, 918 m, 881 vs, 803 m, 751 vw, 728 w, 664 s, 640 m, 579 m, 509 s, 476 w.

Untersuchungen zur Reaktivität von Bis[dimethyl-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan] (4)

Eine Lösung von $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4**) (0.41 g, 1.50 mmol) in 8 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam zu einer Suspension von $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.60 g, 3.0 mmol) in 7 mL Toluol zugegeben. Nach 24 h Rühren wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der rosafarbene Rückstand mit Pentan (3×25 mL) gewaschen. Der Rückstand wird anschließend in 10 mL Toluol gelöst und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden.

NMR-Daten:

^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -262.32$ (m, $^1J_{\text{P,H}} = 193.6$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 180.5$, $^3J_{\text{P,H}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0$ Hz).

Untersuchungen zur Reaktivität von Bis[dichloro-tri(tert-butyl)silylphosphinogallan]

Die Synthese von $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ erfolgte nach der Vorschrift von *Weinrich*.^[45] Zu einer Lösung von $[\text{Cl}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$ (0.37 g, 0.50 mmol) in 4 mL Toluol wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.4 mL, 1 mmol) zugegeben. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wird TMSCl (0.2 mL, 1.7 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und nach 24 h Rühren ein ^{31}P -NMR-Experiment durchgeführt. Das Produkt konnte nicht isoliert werden.

NMR-Daten:

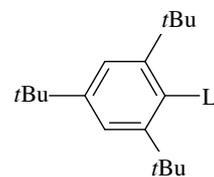
^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -242.09$ (m, $^1J_{\text{P,H}} = 246.1$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 235.0$, $^3J_{\text{P,H}} = 1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0$ Hz).

3.4 Versuche zu Kapitel 2.1.5

[2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl]-(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)-lithium (6)

Eine Lösung von Tri(tert-butyl)phenyl]bromid (10.00 g, 30.67 mmol) in einem Gemisch aus DME (15 mL) und Heptan (60 mL) wird bei -78 °C unter starkem Rühren mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 14.4 mL, 36 mmol) versetzt. Nach 2 h Rühren wird das



Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsvolumen auf ca. 20 mL im Hochvakuum eingengt. Bei -30 °C erhält man farblose Kristalle von (6). Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung konnten weder durch eine Elementaranalyse noch durch eine massenspektrometrische Bestimmung zufriedenstellende Werte erhalten werden.

Ausbeute: 4.5 g (12.4 mmol, 69 %).

Schmelzpunkt: >107°C Zersetzung.

NMR-Daten:

¹H NMR ([D₆] Benzol):

δ = 7.38 (s, 2H, arom.), 1.62 (s, 9H, *t*Bu), 1.32 (s, 18H, *t*Bu).

¹³C{¹H} NMR ([D₆] Benzol):

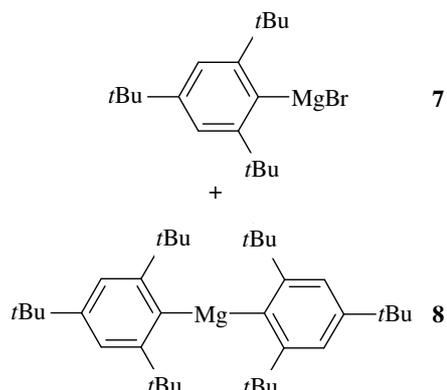
δ = 175.8 (*i*-C), 160.1 (*o*-C), 144.0 (*p*-C), 117.2 (*m*-C), 38.9 (*o*-CMe₃), 34.9 (*p*-CMe₃), 33.1 (*o*-Me), 29.7 (*p*-Me).

⁷Li NMR ([D₆] Benzol):

δ = 4.40 (s).

[2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl]magnesiumbromid (7)/ Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]magnesium (8)

Magnesiumspäne (0.57 g, 23.4 mmol) werden 1 h mit wenigen Tropfen 1,2-Dibromethan zum Rückfluss erhitzt und anschließend eine Lösung von Brom-2,4,6-tri(tert-butyl)benzol (6.00 g, 18.40 mmol) in 80 mL THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand mit Heptan extrahiert (2×50 mL). Diese Lösung wird dann direkt für weitere Umsetzungen verwendet. Ein ¹H-NMR der Lösung zeigt neben [2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂]MgBr (7) auch etwas [2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂]₂Mg (8). Wird die Lösung eingeeengt, so entstehen bei -30 °C wenige, farblose Kristalle der Zusammensetzung [2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂]₂Mg (8).



Charakterisierung von [2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂]₂Mg (8)

Ausbeute: nicht bestimmt, da Nebenprodukt.

Schmelzpunkt: >250 Zersetzung

NMR-Daten:

¹H NMR ([D₆] Benzol):

δ = 7.57 (s, 4H, arom.), 1.48 (s, 36H, *o-t*Bu), 1.43 (s, 18H, *p-t*Bu).

¹³C{¹H} NMR ([D₆] Benzol):

δ = 159.3 (*o*-C), 148.2 (*p*-C), 146.3 (*i*-C), 119.6 (*m*-C), 38.2 (*o*-CMe₃),
34.9 (*p*-CMe₃), 34.0 (*o*-Me), 31.9 (*p*-Me).

IR-Daten (in Nujol [cm⁻¹]):

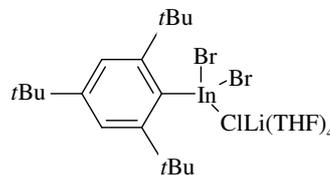
2962 vs, 2924 vs, 2855 vs, 1926 vw, 1596 w, 1461 s, 1377 m, 1362 s, 1248 m,
1201 w, 1085 w, 1022 w, 898 w, 873 w, 817 w, 714 w.

MS-Daten (DEI):

331 (23 %), 329 (36 %), 313 (10 %), 231 (23 %), 175 (77 %), 159 (22 %),
133 (18 %), 117 (36 %), 101 (24 %), 99 (20 %), 73 (100 %), 57 (80 %).

Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-lithiumchlorid-[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]indiumdibromid (**11**)

Bei der Synthese von Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]indiumbromid kristallisierten wenige Kristalle der Zusammensetzung $[2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}]_2\text{InBr}_2 \times \text{LiCl}(\text{THF})_3$ aus dem Reaktionsgemisch. Eine Ausbeute wird nicht bestimmt.



NMR-Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 7.34$ (s, 2H, arom.), 1.31 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 1.30 (s, 9H, *p*-*t*Bu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

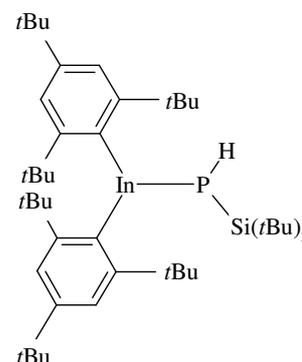
$\delta = 158.8$ (*o*-C), 150.5 (*p*-C), 148.3 (*i*-C), 120.0 (*m*-C), 35.5 (*o*-CMe₃), 34.2 (*p*-CMe₃), 32.0 (*o*-Me), 31.6 (*p*-Me).

IR-Daten (in Nujol $[\text{cm}^{-1}]$):

2953 vs, 2924 vs, 2854 vs, 1596 w, 1461 m, 1377 w, 1362 w, 1248 w, 1025 vw, 873 w, 801 w, 714 w.

Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-[tri(tert-butyl)silyl]phosphinoindan (**12**)

Identifizierung von $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{InP(H)Si}t\text{Bu}_3$ (**12**) im Reaktionsgemisch der Synthese von 1,3-Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silyl]-1,3-diinda-2,4-diphosphetan (**13**) anhand von NMR-Experimenten.



NMR-Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 7.55$ (s, 4H, arom. H), 1.64 (*o*-*t*Bu), 1.22 (*p*-*t*Bu), 1.10 (Si*t*Bu), (PH nicht gefunden).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

31.7 (d, $^1J_{\text{P,Si}} = 58.7$ Hz).

^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -238.9$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 196$ Hz).

IR-Daten (in Nujol $[\text{cm}^{-1}]$) (IR-Spektrum aus Reaktionsgemisch):

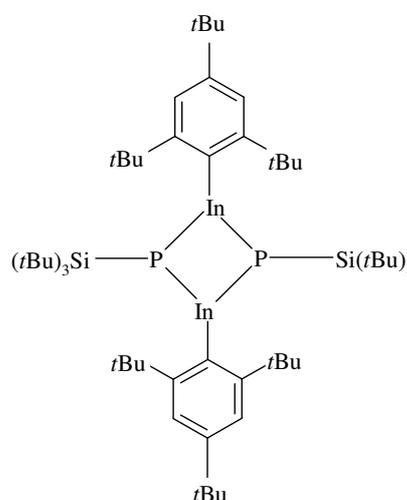
$\nu = 2955$ vs, 2925 vs, 2857 vs, 2301 w, 1462 w, 1390 w, 1362 w, 1260 vs, 1095 vs, 1021 vs, 898 w, 804 vs.

MS-Daten (EI):

764 (2 %, M^+).

1,3-Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silyl]-1,3-diinda-2,4-diphosphetan (13)

Eine Lösung von $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{InBr}$ (0.69 g, 1.00 mmol) in 20 mL Heptan wird bei -78 °C langsam zu einer Suspension von frisch hergestelltem Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid (0.27 g, 1.0 mmol) in 15 mL Heptan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein farbloser Feststoff entsteht. Der Feststoff wird abfiltriert und die Reaktionslösung auf wenige Milliliter im Hochvakuum eingeengt. Bei -30 °C entstehen farblose Kristalle von $[(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{InPSi}t\text{Bu}_3]_2$ (**13**).



Ausbeute: 224 mg (0.19 mmol, 37 %).

Schmelzpunkt: 248 °C.

*NMR-Daten:*¹H NMR ([D₆] Benzol):

δ = 7.62 (s, 4H, arom. H), 1.80 (s, 36H, o-*t*Bu), 1.39 (s, 18H, p-*t*Bu), 1.09 (s, 54H, *t*Bu-Si).

¹³C{¹H} NMR ([D₆] Benzol):

δ = 156.3, 150.4, 123.5, 119.7, 35.1, 33.7, 32.6, 31.4, 30.7, 30.6.

²⁹Si{¹H} NMR ([D₆] Benzol):

δ = 28.7 (m).

³¹P NMR ([D₆] Benzol):

δ = -187.0.

IR-Daten (in Nujol [cm⁻¹]):

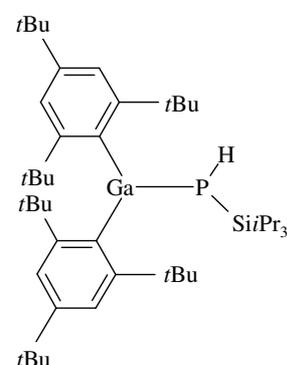
ν = 2963 s, 2905 w, 2862 w, 1596 w, 1478 w, 1391 w, 1363 w, 1262 vs, 1201 w, 1095 vs, 1021 vs, 934 vw, 898 w, 873 w, 804 vs, 714vw, 628vw, 602vw, 563 vw, 503 w, 460 w, 404 w.

MS-Daten (EI):

1185 (1 %), 1184 (2 %), 1183 (5 %), 1182 (11 %), 1181 (14 %, M⁺), 1179 (2 %), 1128 (1 %), 1127 (3 %), 1126 (10 %), 1125 (20 %), 1124 (28 %, M⁺-*t*Bu), 1122 (3 %), 705 (6 %), 621 (4 %), 605 (8 %), 231 (100 %), 533 (9 %), 487 (10 %), 395 (8 %), 207 (13 %).

Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-[triisopropylsilyl]phosphinogallan (14)

Eine Suspension von frisch hergestelltem KP(H)Si*i*Pr₃ (0.23 mg, 1.00 mmol) in 10 mL Toluol wird auf -78 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung von (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂GaCl (0.64g, 1.10 mmol) in 5 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam aufgewärmt. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand mit 30 mL Pentan extrahiert. Bei -30 °C entstehen sehr wenige, farblose Kristalle von (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂GaP(H)Si*i*Pr₃ (**14**).



Schmelzpunkt: 153 °C.

NMR-Daten:

^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -214.81$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 200.2$ Hz; $^1J_{\text{P,Si}} = 49.0$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

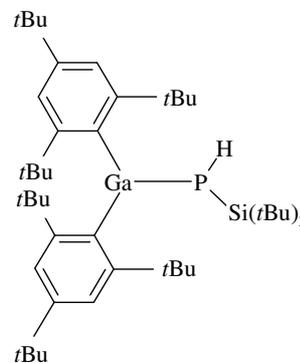
22.77 (d, $^1J_{\text{P,Si}} = 49$ Hz).

MS-Daten (EI):

617 (2 %), 560 (16 %), 559 (12 %), 558 (20 %), 546 (11 %), 545 (29 %), 544 (15 %), 543 (39), 503 (3 %, $\text{M}^+-(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$), 315 (18 %), 313 (23 %), 277 (11 %), 246 (14 %), 232 (19 %), 231 (100 %), 158 (10 %), 157 (64 %), 147 (10 %), 131 (23 %), 129 (18 %), 115 (58 %), 105 (22 %), 103 (18 %), 101 (12 %), 87 (44 %), 77 (21 %), 75 (20 %), 73 (60 %), 71 (13 %), 69 (14 %), 61 (11 %), 59 (76 %), 57 (62 %).

Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-[tri(tert-butyl)silyl]phosphanylgallan (**15**)

Eine Suspension von $\text{KP(H)Si}t\text{Bu}_3$ (325 mg, 1.2 mmol) in 10 mL Toluol wird auf -78 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung von $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GaCl}$ (0.83 g, 1.4 mmol) in 5 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht langsam aufgewärmt. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand mit 30 mL Pentan extrahiert. Identifizierung von $(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3$ (**15**) im Reaktionsgemisch anhand von ^{31}P -NMR-Experimenten.



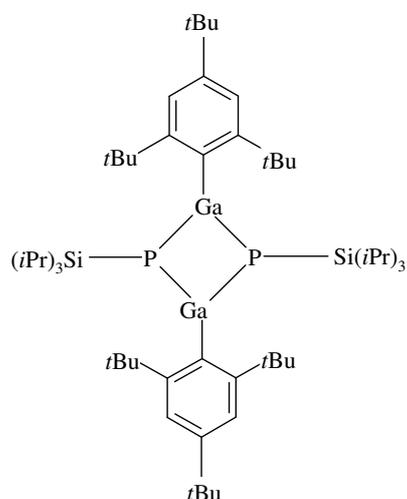
NMR-Daten:

^{31}P NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -227.6$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 205$ Hz; $^1J_{\text{P,Si}} = 51.5$ Hz).

1,3-Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-2,4-bis[tri(isopropyl)silyl]-1,3-digalla-2,4-diphosphetan (16)

Identifizierung von $[(2,4,6-tBu_3C_6H_2)GaPSiPr_3]_2$ (16) im Reaktionsgemisch der Synthese von Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-[triisopropylsilyl]phosphinogallan (14) anhand von ^{31}P -NMR-Experimenten.



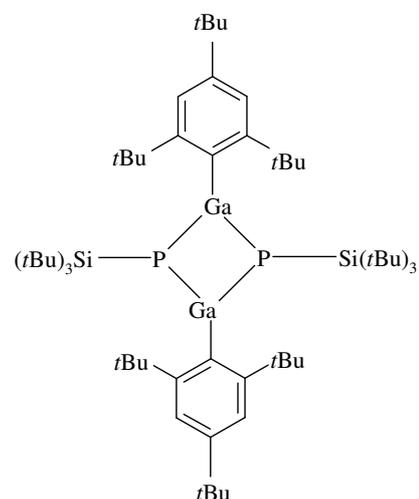
NMR-Daten:

^{31}P NMR ($[D_6]$ Benzol):

$$\delta = -147.0 \text{ (s).}$$

1,3-Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silyl]-1,3-digalla-2,4-diphosphetan (17)

Identifizierung von $[(2,4,6-tBu_3C_6H_2)GaPSi(tBu)_3]_2$ (17) im Reaktionsgemisch der Synthese von Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-[tri(tert-butyl)silyl]phosphanyl-gallan (15) anhand von ^{31}P -NMR-Experimenten.



NMR-Daten:

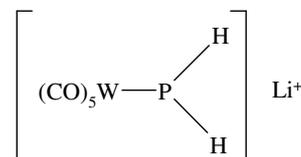
^{31}P NMR ($[D_6]$ Benzol):

$$\delta = -165.9 \text{ (s).}$$

3.5 Versuche zu Kapitel 2.2

Li[(OC)₅W-PH₂] (18)

Eine Suspension von (DME)LiPH₂ (0.39 g, 3.0 mmol) in 20 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅ (3.3 mmol) in 30 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Ein ³¹P-NMR-Spektrum zeigte keine Nebenprodukte. Das Reaktionsgemisch wird für nachfolgende Reaktionen direkt weiterverwendet.



Für vollständige Charakterisierung siehe Literatur.^[114]

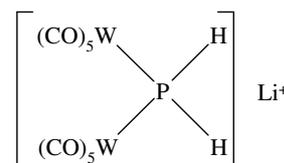
NMR-Daten:

³¹P NMR ([D₆] Benzol):

$$\delta = -276.32 \text{ (t, } ^1J_{\text{P,H}} = 164.3 \text{ Hz, } ^1J_{\text{P,W}} = 73 \text{ Hz)}.$$

[Li(THF)_n][((OC)₅W)₂PH₂] (19)

Eine Suspension von (DME)LiPH₂ (1,30 g, 10 mmol) in 50 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅ (22 mmol) in 30 mL THF versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf R.T. erwärmt. Es entsteht eine rote Lösung, die auf ca. 30 mL eingengt und einen Tag bei -30 °C gelagert wird. Am nächsten Tag wird von dem entstandenen Feststoff abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Es verbleibt Li[((OC)₅W)₂PH₂] (19) als rotes Öl mit THF. Ein ³¹P-NMR-Experiment zeigt keine Nebenprodukte.



NMR-Daten:

¹H NMR ([D₈] THF):

$$\delta = 1.92 \text{ (d, 2H, } ^1J_{\text{P,H}} = 265.1 \text{ Hz)}.$$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 202.72$ (dd, 2C, $^2J_{\text{C,P}} = 12.7$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 154.9$), 200.41 (dd, 8C, $^2J_{\text{C,P}} = 4.8$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 124.9$ Hz) (die chemische Verschiebung ist konzentrationsabhängig).

^{31}P NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

-266.72 (t, $^1J_{\text{P,H}} = 265.2$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 146.5$ Hz).

^{183}W NMR (THF):

-3349.29 (d, $^1J_{\text{P,W}} = 146.5$ Hz).

IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

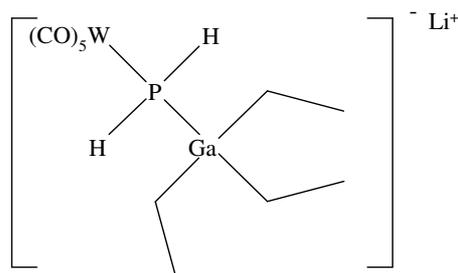
3011 w, 2945 m, 2886 sh, 2843w, 2352 w, 2279 w, 2065 w, 2050 m, 1982 sh, 1918 vs, 1882 vs, 1859 sh, 1476 m, 1454 m, 1414 vw, 1370 w, 1278 vw, 1246 w, 1210 vw, 1193 m, 1160 vw, 1124 s, 1110 sh, 1084 vs, 1047 sh, 1030 m, 1021 sh, 984 vw, 945 w, 869 s, 840 vw, 735 m, 596 vs, 582 vs, 457 vw, 434 vw, 414 sh, 388 s.

MS-Daten (FAB):

686 (4 %), 685 (33 %), 684 (10 %), 683 (75 %), 682 (45 %), 681 (100 %, $(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2$), 680 (45 %), 679 (75 %), 678 (33 %), 677 (28 %), 653 (33 %, $(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2\text{-CO}$), 625 (37 %, $(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2\text{-2CO}$), 595 (19 %), 567 (11 %).

$\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)\text{PH}_2\text{GaEt}_3]$ (**20**)

Eine Lösung von $\text{Li}[(\text{OC})_5\text{W-PH}_2]$ (**18**) (5.0 mmol) in 20 mL THF wird auf -78°C gekühlt und mit GaEt_3 (0.78 g, 5.0 mmol) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt und auf ca. 8 mL eingengt. Nach einem Tag bei -30°C wird



von dem entstandenen Feststoff abfiltriert. Das Produkt kann durch NMR-Experimente identifiziert werden.

Ausbeute: Umsatz von 88% nach ^{31}P -NMR

NMR-Daten:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 199.7$ (m), 11.4 (s, Et), 3.4 (s, Et).

^{31}P NMR (THF):

$$\delta = -240.67 \text{ (t, } ^1J_{\text{P,H}} = 245.2 \text{ Hz, } ^1J_{\text{P,W}} = 125.4 \text{ Hz)}.$$

Li[(W(CO)₅PH₂)₂GaMe₂] (21)

Eine Lösung von Li[(OC)₅W-PH₂] (**18**) (9 mmol) in 60 mL THF wird auf -78°C gekühlt und mit Me₂GaCl (1,2 g, 9 mmol) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt und auf ca. 30 mL eingengt. Nach einem Tag bei -30°C wird von dem entstandenen Feststoff abfiltriert. Ein ^{31}P -NMR Experiment Verbindung **21**.

NMR-Daten von Li[(W(CO)₅PH₂)₂GaMe₂]:

^1H NMR ([D₈] THF):

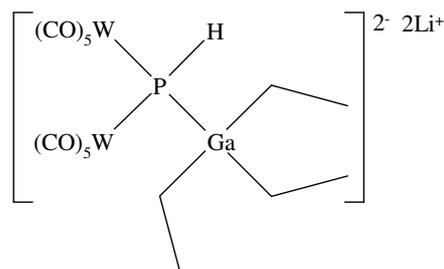
$$\delta = 2.1 \text{ (d, 4H, } ^1J_{\text{P,H}} = 271 \text{ Hz)}, -0.3 \text{ (s, 6H, Me)}.$$

^{31}P NMR (THF):

$$\delta = -221.1 \text{ (t, } ^1J_{\text{P,H}} = 271 \text{ Hz, } ^1J_{\text{W,P}} = 152, ^3J_{\text{W,P}} = \sim 0, ^2J_{\text{P,P}} = 27).$$

Li[(W(CO)₅)₂PH₂GaEt₃] (24)

Eine Lösung von Li[((OC)₅W)₂PH₂] (5 mmol) in 40 mL THF wird auf -78°C gekühlt und mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 2.0 mL, 5 mmol) und GaEt₃ (0.78 g, 5 mmol) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt und auf ca. 15 mL eingengt. Nach einem Tag bei -30°C wird von dem entstandenen Feststoff abfiltriert. Das Produkt konnte nicht isoliert bzw. kristallisiert werden. Der Umsatz, bestimmt durch ein ^{31}P -NMR-Experiment, beträgt ca. 95%.



NMR-Daten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

206.6 ppm (*trans*-CO, $^2J_{\text{P,C}} = 9$ Hz, $^1J_{\text{W,C}}$ konnte nicht bestimmt werden), 205.1 ppm (*cis*-CO, $^1J_{\text{W,C}} = 125$ Hz, $^2J_{\text{P,C}} = 3$ Hz), Ethylgruppen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

 ^{31}P NMR (THF):

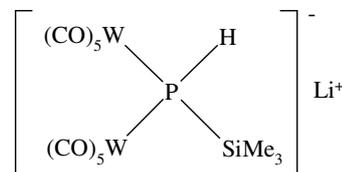
-326.3 ppm (d, $^1J_{\text{P,H}} = 209$ Hz, Hauptisomer, $^1J_{\text{W,P}} = 111$ Hz), -324.9 ppm (d, $^1J_{\text{P,H}} = 209$ Hz, zweites Isomer, $^1J_{\text{W,P}} = 111$ Hz).

IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

2959 vs, 2883 vs, 2318 w, 2050 m, 1866 vs, 1600 s, 1462 vs, 1371 m, 1291 m, 1260 s, 1159 m, 1045 vs, 949 s, 889 vs, 803 s, 593 vs, 485 s.

Li[(W(CO)₅)₂PHSiMe₃] (25)

Eine Lösung von Li[((OC)₅W)₂PH₂] (**19**) (10.0 mmol) in 50 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 4.8 mL, 12.0 mmol) versetzt. Direkt danach wird ClSiMe₃ (1.5 mL, 12.0 mmol)



langsam zugegeben. Anschließend wird das

Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt und auf ca. 30 mL eingengt. Nach einem Tag bei -30 °C wird von dem entstandenen Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Es verbleibt Li[(W(CO)₅)₂PHSiMe₃] (**25**) als rotes Öl mit THF. Ein ^{31}P -NMR-Experiment zeigt keine Nebenprodukte.

NMR-Daten: ^1H NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 0,78$ (d, 1H, $^1J_{\text{P,H}} = 244,93$ Hz), $0,31$ (d, 9H, $^1J_{\text{P,H}} = 5,06$ Hz).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 202,21$ (dd, 2C, $^2J_{\text{C,P}} = 11,3$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 153,4$ Hz), $201,4$ (dd, 8C, $^2J_{\text{C,P}} = 4,2$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 125,2$ Hz), $2,25$ (dd, 3C, $^2J_{\text{C,P}} = 8,3$ Hz, $^3J_{\text{C,W}} = 48,4$ Hz) (die chemische Verschiebung ist konzentrationsabhängig).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF):

$\delta = 12.48$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 17.1$ Hz).

^{31}P NMR (THF):

$\delta = -292.09$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 244.9$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 138.3$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 5.1$ Hz).

^{183}W NMR (THF):

$\delta = -3308.79$ (d, $^1J_{\text{P,W}} = 137.8$ Hz).

IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}):

2983 m, 2960 sh, 2888 m, 2344 vw, 2282 vw, 2060 m, 2046 vs, 1922 vs, 1867 vs, 1813 vs, 1626 w, 1490 w, 1462 w, 1245 w, 1178 vw, 1044 vs, 943 m, 889 s, 844 s, 777 m, 733 m, 628 w, 597 s, 583 s.

MS-Daten (FAB):

753 (83 %, M), 725 (40 %, -CO), 699 (100 %), 697 (77 %, -2CO), 681 (36 %), 669 (16 %, -3CO), 653 (20 %), 641 (10 %, -4CO), 625 (13 %), 613 (7 %, -5CO), 595 (43 %), 585 (10 %, -6CO), 567 (46 %), 557 (17 %), 539 (21 %), 529 (6 %, -7CO), 511 (10 %), 500 (7 %), 483 (8 %), 472 (5 %), 428 (2 %, -W(CO)₅), 335 (16 %), 209 (10 %).

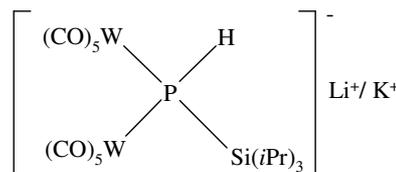
(Li/K)[((CO)₅W)₂P(H)Si*i*Pr₃] (26/ 31)

Methode a) (26)

Eine Lösung von Li[((CO)₅W)₂PH₂] (**19**) (10 mmol) in 50 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 4.8 mL, 12 mmol) versetzt.

Direkt danach wird ClSi*i*Pr₃ (2.6 mL, 12 mmol)

langsam zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt und auf ca. 30 mL eingengt. Nach einem Tag bei -30 °C wird von dem entstandenen Feststoff abfiltriert. Ein ^{31}P -NMR Experiment zeigt keine Nebenprodukte. Das Reaktionsgemisch wurde für nachfolgende Reaktionen direkt weiterverwendet.



Methode b) (31)

Eine Suspension von KP(H)Si*i*Pr₃ (290 mg, 1.27 mmol) in 20 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅

(2.8 mmol) in 10 mL THF versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt. Anschließend wird das rötliche Reaktionsgemisch auf ca. 10 mL eingeeengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Am nächsten Tag wird von dem entstandenen Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Es verbleibt ein rotes Öl von $\text{K}[\text{((CO)}_5\text{W)}_2\text{P(H)Si}i\text{Pr}_3]$ (**31**) in THF. Ein ^{31}P -NMR Experiment zeigt keine Nebenprodukte. Nach einer Zugabe von TMEDA (10 mmol) entstehen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ rote Kristalle. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Schmelzpunkt: 127 $^{\circ}\text{C}$.

NMR-Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 1.16$ (d, 1H, $^1J_{\text{P,H}} = 240.10$ Hz), (*iPr* nicht eindeutig zuzuordnen).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 202.60$ (dd, 8C, $^2J_{\text{C,P}} = 3.65$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 125.49$), 202.42 (dd, 2C, $^2J_{\text{C,P}} = 11.53$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 150.28$), 20.59 (dd, 6C, $^2J_{\text{C,P}} = 1.92$ Hz, $^3J_{\text{C,W}} = 31.4$), 16.77 (dd, 3C, $^2J_{\text{C,P}} = 7.50$ Hz, $^3J_{\text{C,W}} = 48.43$) (die chemische Verschiebung ist konzentrationsabhängig).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF):

$\delta = 17.17$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 5.0$ Hz).

^{31}P NMR (THF):

$\delta = -327.25$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 240.2$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 2.3$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = 140.9$ Hz).

^{183}W NMR (THF):

$\delta = -3231.70$ (d, $^1J_{\text{P,W}} = 140.9$ Hz)

IR-Daten (KBr-Pressling [cm^{-1}]):

$\nu = 2964$ w, 2945 w, 2864 w, 2789 vw, 2345 vw, 2260 vw, 2062 m, 2048 s, 1920 vs, 1857 vs, 1630 w, 1466 m, 1382 vw, 1362 vw, 1295 vw, 1261 vw, 1184 vw, 1154 vw, 1122 vw, 1097 vw, 1071 vw, 1038 vw, 1014 w, 945 vw, 919 vw, 879 vw, 832 vw, 793 vw, 759 vw, 716 vw, 658 vw, 638 vw, 597 m, 582 s, 555 w.

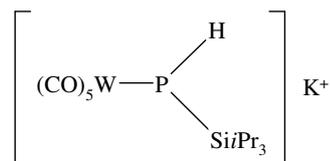
MS-Daten (FAB):

843 (3 %), 842 (10 %), 841 (36 %), 840 (14 %), 839 (52 %), 838 (39 %), 837 ($\text{((CO)}_5\text{W)}_2\text{PH}_2\text{Si}i\text{Pr}_3$, 100 %), 836 (53 %), 835 (50 %), 834 (24 %), 833 (27 %),

807 (9 %), 785 (16 %), 784 (4 %), 783 (34 %), 782 (25 %), 781 ((CO)₅W)₂PH₂SiPr₃- 2CO, 46 %), 780 (23 %), 779 (23 %), 778 (11 %), 777 (13 %), 753 (7 %), 565 (16 %).

K[(OC)₅W-P(H)SiPr₃] (27)

Eine Suspension von KP(H)SiPr₃ (153 mg, 0.67 mmol) in 10 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅ (0.60 mmol) in 5 mL THF versetzt. Nach



vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf R.T. erwärmt. Ein ³¹P-NMR Experiment zeigt 40 % an K[(OC)₅W-P(H)SiPr₃]. Das rötliche Reaktionsgemisch wird direkt zur Synthese weiterverwendet.

NMR-Daten:

¹H NMR ([D₆] Benzol, THF):

δ = -1.94 (d, 1H, ¹J_{P,H} = 170.3 Hz), (*i*Pr nicht eindeutig zuzuordnen).

¹³C{¹H} NMR ([D₈] THF):

δ = 204.75 (dd, 2C, ²J_{C,P} = 10.0 Hz, ¹J_{C,W} =), 202.89 (dd, 8C, ²J_{C,P} = 3.5 Hz, ¹J_{C,W} = n.b.).

²⁹Si{¹H} NMR (THF):

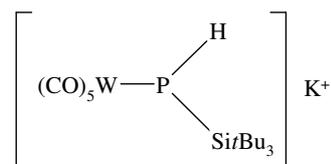
δ = 23.53 (d, ¹J_{Si,P} = 58.4 Hz).

³¹P NMR (THF):

δ = -335.07 (d, ¹J_{P,H} = 170.3 Hz, ¹J_{P,W} = 77.0, ¹J_{P,Si} = 58.7).

K[(OC)₅W-P(H)Si*t*Bu₃] (28)

Eine Suspension von KP(H)Si*t*Bu₃ (427 mg, 1.58 mmol) in 10 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅ (1.5 mmol) in 5 mL THF versetzt. Nach vollständiger



Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt. Ein ^{31}P -NMR Experiment zeigt einen Umsatz von 83%. Das rötliche Reaktionsgemisch wird direkt ohne Aufarbeitung zur Synthese verwendet.

NMR-Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, THF):

$\delta = -1.78$ (d, 1H, $^1J_{\text{P,H}} = 180.12$ Hz) ($t\text{Bu}_3$ nicht eindeutig zuzuordnen).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, THF):

$\delta = 205.22$ (dd, 2C, $^2J_{\text{C,P}} = 10.51$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = \text{n.b.}$), 203.42 (dd, 8C, $^2J_{\text{C,P}} = 3.89$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 125.0$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, THF):

$\delta = 25.87$ (d, $^1J_{\text{Si,P}} = 70.3$ Hz).

^{31}P NMR (THF):

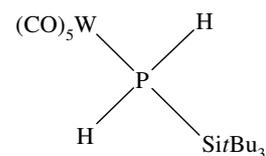
$\delta = -322.76$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 180.17$ Hz, $^2J_{\text{P,W}} = 85.68$, $^2J_{\text{P,Si}} = 71.6$ Hz).

IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

$\nu = 2924$ vs, 2857 s, 2320 w, 2072 s, 2018 m, 1980 s, 1942 vs, 1653 vw, 1460 m, 1392 w, 1368 w, 1261 w, 1065 m, 1012 m, 934 w, 816 m, 600 m, 576 m, 503 w.

$((\text{OC})_5\text{W})\text{P}(\text{H})_2\text{Si}t\text{Bu}_3$ (30**)**

Ein Aliquot des Reaktionsgemisches der Synthese von $\text{K}[(\text{OC})_5\text{W}-\text{P}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]$ (**28**) wird mit einem Tropfen Wasser versetzt und ein NMR-Experiment durchgeführt. Ein ^{31}P -NMR-Experiment zeigt das Hydrolyseprodukt $((\text{OC})_5\text{W})\text{P}(\text{H})_2\text{Si}t\text{Bu}_3$ (**30**).



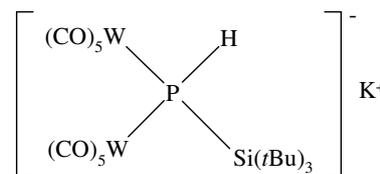
NMR-Daten:

^{31}P NMR (THF):

$\delta = -231.04$ (t, $^1J_{\text{P,H}} = 290.0$ Hz, $^1J_{\text{P,W}} = -181.3$ Hz).

K[(((OC)₅W)₂P(H)Si*t*Bu₃)] (32)

Eine Suspension von KP(H)Si*t*Bu₃ (173 mg, 0.64 mmol) in 10 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅ (1.40 mmol) in 10 mL THF versetzt. Nach vollständiger



Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf R.T. erwärmt. Anschließend wird das rötliche Reaktionsgemisch auf ca. 10 mL eingengt und bei -30 °C gelagert. Am nächsten Tag wird von dem entstandenen Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert. Es verbleibt ein rotes Öl von K[(((OC)₅W)₂P(H)Si*t*Bu₃)] in THF. Ein ³¹P-NMR Experiment zeigt keine Nebenprodukte.

NMR-Daten:

¹³C{¹H} NMR (THF):

δ= 205.92 (dd, 2C, ²J_{C,P}= 13.0 Hz, ¹J_{C,W}= n.b.), 203.71 (dd, 8C, ²J_{C,P}= 3.5 Hz, ¹J_{C,W}= 66.43).

²⁹Si{¹H} NMR ([D₆] Benzol, THF):

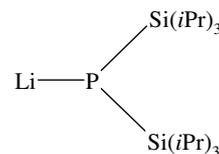
δ= 22.14 (d, ¹J_{Si,P}= 8.3 Hz).

³¹P NMR ([D₆] Benzol, THF):

δ= -339.55 (m, ¹J_{P,H}= 234.5 Hz, ¹J_{P,W}= 141.9 Hz).

[(THF)LiP(Si*i*Pr₃)₂]₂ (33)

Bis(triisopropylsilyl)phosphan (2.0 ml, 5.2 mmol) wurde in einem Gemisch von 1 mL THF und 7 mL Toluol gelöst und dann bei Raumtemperatur langsam mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 2.1 mL, 5.25 mmol) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 12 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 4°C gekühlt und nach einigen Tagen erhält man [(THF)LiP(Si*i*Pr₃)₂]₂ (**33**) als farblose Kristalle^[131, 132].



Ausbeute: 3.65 g (4.3 mmol, 83%).

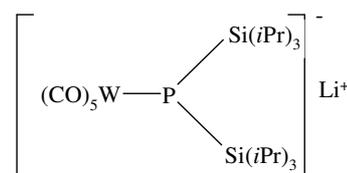
Schmelzpunkt: 151°C.

*NMR-Daten:*¹H NMR ([D₆] Benzol): $\delta = 1.21$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, Me), 1.15 (sp, CH), 1.56/ 3.55 (THF).¹³C{¹H} NMR ([D₆] Benzol): $\delta = 20.39$, (s, Me), 16.47 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.3$ Hz, CH), 25.39/ 67.59 (THF).²⁹Si{¹H} NMR ([D₆] Benzol): $\delta = 21.58$ (d, $^1J_{\text{P,Si}} = 49.7$ Hz).³¹P NMR (THF): $\delta = -374.71$ (s).*IR-Daten* (in Nujol [cm⁻¹]): $\nu = 2301$ vw, 1473 s, 1449 w, 1430 sh, 1384 m, 1374 vw, 1360 m, 1294 vw, 1243 m, 1225 m, 1207 w, 1160 sh, 1083 sh, 1070 vs, 1037 vs, 1016 vs, 990 vs.*Elementaranalyse* (THF-freier Komplex, berechnete Werte für C₃₆H₈₄Li₂P₂Si₄ inKlammern; 706.23 g mol⁻¹):

C: 59.55 (61.31); H: 12.01 (12.01).

[Li(THF)₄][(OC)₅WP(Si*i*Pr₃)₂] (34)

Eine Lösung von [(THF)LiP(Si*i*Pr₃)₂]₂ (**33**) (3,40 g, 4.0 mmol) in 10 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und unter starkem Rühren und langsam mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅ (10 mmol) in 20 mL THF versetzt. Nach



vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf R.T. erwärmt. Anschließend wird das rötliche Reaktionsgemisch auf ca. 10 mL eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Am nächsten Tag wird von dem entstandenen Feststoff abfiltriert und die Lösung bei -30 °C gelagert. Nach mehreren Wochen entstehen rote Kristalle mit der Zusammensetzung [Li(THF)₄][(OC)₅WP(Si*i*Pr₃)₂] (**34**).

Ausbeute: 1.4g (1.5mmol, 36 %)*Schmelzpunkt:* 82 °C, Zersetzung >125 °C

NMR-Daten: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 202.62$ (dd, 8C, $^2J_{\text{C,P}} = 2.3$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = 125.3$ Hz), 202.37 (dd, 2C, $^2J_{\text{C,P}} = 11.8$ Hz, $^1J_{\text{C,W}} = \text{n.b.}$) (die chemische Verschiebung ist konzentrationsabhängig).

 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 21.1$ ($^1J_{\text{P,Si}} = 40.8$ Hz).

 ^{31}P NMR (THF):

$\delta = -409.19$ (s, $^2J_{\text{P,W}} = 136.1$ Hz).

IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

$\nu = 2946$ m, 2887 m, 2863 s, 2702 vw, 2338 vw, 2065 m, 2049 m, 1972 sh, 1935 vs, 1904 vs, 1782 vs, 1463 m, 1376 vw, 1278 vw, 1241 vw, 1178 vw, 1044 m, 1015 w, 918 w, 885 m, 820 vw, 656 vw, 628 vw, 601 w, 587 w, 560 vw, 516 vw.

MS-Daten (FAB):

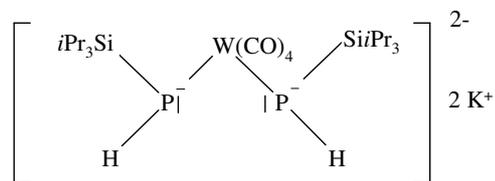
670 (16 %, M^+), 642 (8 %, -CO), 612 (10 %), 582 (7 %), 570 (6 %), 514 (4 %), 503 (10 %), 484 (4 %), 461 (7 %), 419 (8 %), 417 (13 %), 405 (8 %), 346 (47 %, - $\text{W}(\text{CO})_5$), 303 (20 %), 261 (30 %), 219 (10 %), 187 (7 %), 157 (42 %), 131 (10 %), 115 (39 %), 89 (10 %), 87 (26 %), 73 (100 %), 59 (57 %), 41 (84 %), 27 (10 %).

Elementaranalyse (3 THF-Moleküle für $\text{WC}_{35}\text{H}_{66}\text{O}_8\text{LiPSi}_2$ berechnet, Werte in Klammern; 892.87 g mol^{-1}):

C: 46.74 (47.08), 7.54 H: (7.45).

 $\text{K}_2[(\text{CO})_4\text{W}(\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]$ (36)

Eine Suspension von $\text{KP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3$ (460 mg, 2.0 mmol) in 15 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von $(\text{THF})\text{W}(\text{CO})_5$ (1.8 mmol) in 5 mL THF versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird das



Reaktionsgemisch langsam auf R.T. erwärmt. Ein ^{31}P -NMR-Experiment zeigt, dass $\text{K}[(\text{OC})_5\text{WP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$ (27) entstanden ist. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 8 mL im Hochvakuum eingengt und 24 h bei -30 °C gelagert. Anschließend wird vom

entstandenen Feststoff abfiltriert und bei 7 °C im Kühlschrank zum Kristallisieren gelagert. Es konnten keine Kristalle erhalten werden. Die Verbindung $\text{K}_2[(\text{CO})_4\text{W}(\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]$ (**36**) kann im Reaktionsgemisch mit einem Anteil von 37 % neben $\text{H}_2\text{PSi}(i\text{Pr})_3$, $\text{K}[(\text{OC})_5\text{WP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$ (**27**) und $[((\text{CO})_5\text{W})_2\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]_2\text{K}$ (**36**) durch NMR-Experimente eindeutig identifiziert werden.

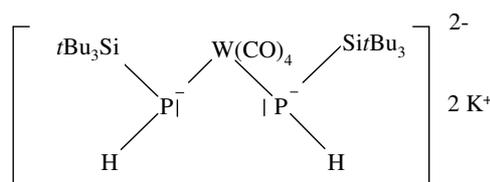
NMR-Daten:

^{31}P NMR (THF):

$$\delta = -311.15 \text{ (} ^1J_{\text{P,H}} = 182 \text{ Hz, } ^2J_{\text{P,P}} = 144 \text{ Hz; } ^3J_{\text{P,H}} = 6 \text{ Hz; } ^4J_{\text{H,H}} = 0, ^1J_{\text{P,W}} = 88 \text{ Hz)}.$$

$\text{K}_2[(\text{CO})_4\text{W}(\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Bu}_3)_2]$ (**37**)

Eine Suspension von $\text{KP}(\text{H})\text{Si}i\text{Bu}_3$ (270 mg, 1.0 mmol) in 15 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter Rühren mit einer Lösung von $(\text{THF})\text{W}(\text{CO})_5$ (0.8 mmol) in 5 mL THF versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam



auf R.T. erwärmt. Ein ^{31}P -NMR-Experiment zeigt, dass $\text{K}[(\text{OC})_5\text{W}-\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Bu}_3]$ (**28**) entstanden ist. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 5 mL im Hochvakuum eingengt und 24 h bei -30 °C gelagert. Anschließend wird vom entstandenen Feststoff abfiltriert und bei 7 °C im Kühlschrank zum Kristallisieren gelagert. Es konnten keine Kristalle erhalten werden. Die Verbindung $\text{K}_2[(\text{CO})_4\text{W}(\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Bu}_3)_2]$ (**37**) kann im Reaktionsgemisch mit einem Anteil von 9 % neben $\text{H}_2\text{PSi}(i\text{Bu})_3$, $\text{K}[(\text{OC})_5\text{W}-\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Bu}_3]$ (**28**) und $\text{KP}(\text{H})\text{Si}i\text{Bu}_3$ durch NMR-Experimente eindeutig identifiziert werden.

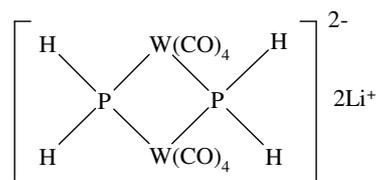
NMR-Daten:

^{31}P NMR (THF):

$$\delta = -296.27 \text{ (} ^1J_{\text{P,H}} = 190\text{Hz, } ^2J_{\text{P,P}} = 160\text{Hz; } ^3J_{\text{P,H}} = 8 \text{ Hz; } ^4J_{\text{H,H}} = 0, ^1J_{\text{P,W}} = 98 \text{ Hz)}.$$

[Li(THF)₄]₂[W(CO)₄PH₂]₂ (38)

Eine Suspension von (DME)LiPH₂ (1.8 g, 13.8 mmol) in 50 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅ (13.8 mmol) in 30 mL



THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend langsam auf R.T. erwärmt. Ein ³¹P-NMR-Experiment zeigt, dass Li[(OC)₅W-PH₂] (**18**) entstanden ist. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 20 mL im Hochvakuum eingeeengt und 24 h bei -30 °C gelagert. Anschließend wird vom entstandenen Feststoff abfiltriert und die Lösung bei 7 °C im Kühlschrank zum Kristallisieren gelagert. Nach mehreren Wochen konnten wenige Kristalle mit der Zusammensetzung [Li(THF)₄]₂[W(CO)₄PH₂]₂ (**38**) isoliert werden.

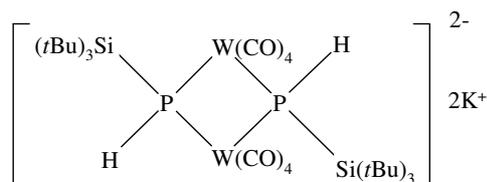
NMR-Daten:

³¹P NMR (THF):

$$\delta = -312.4 \text{ (m, } ^1J_{\text{P,W}} = 86 \text{ Hz)}.$$

[K(TMEDA)₃(THF)]₂[W(CO)₄P(H)Si*t*Bu₃]₂ (39)

Eine Suspension von KP(H)Si*t*Bu₃ (270 mg, 1.0 mmol) in 10 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von (THF)W(CO)₅ (0.9 mmol) in 5 mL THF versetzt. Nach



vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt. Ein ³¹P-NMR-Experiment zeigt, dass K[(OC)₅WP(H)Si*t*Bu₃] entstanden ist. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 7 mL im Hochvakuum eingeeengt und 24 h bei -30 °C gelagert. Anschließend wird vom entstandenen Feststoff abfiltriert und die Lösung bei 7 °C im Kühlschrank zum Kristallisieren gelagert. Nach mehreren Wochen konnten wenige Kristalle mit der Zusammensetzung [K(TMEDA)₃(THF)]₂[W(CO)₄P(H)Si*t*Bu₃]₂ (**39**) isoliert werden.

Hauptisomer:

NMR-Daten:

^{31}P NMR (THF):

$$\delta = -336.05 \text{ (} ^1J_{\text{P,H}} = 233 \text{ Hz, } ^1J_{\text{P,W}} = 116 \text{ Hz, } ^2J_{\text{P,P}} = 104 \text{ Hz; } ^3J_{\text{P,H}} = 1 \text{ Hz; } ^4J_{\text{H,H}} = 0 \text{)}.$$

Zweites Isomer:

NMR-Daten:

^{31}P NMR (THF):

$$\delta = -343.83 \text{ (} ^1J_{\text{P,H}} = 233 \text{ Hz, } ^1J_{\text{P,W}} = 119 \text{ Hz, } ^2J_{\text{P,P}} = 127 \text{ Hz; } ^3J_{\text{P,H}} = 2 \text{ Hz; } ^4J_{\text{H,H}} = 0 \text{)}.$$

MS-Daten (FAB):

1296 (1 %), $[\text{W}(\text{CO})_4\text{PSi}t\text{Bu}_3]_2 \cdot \text{K}_2(\text{TMEDA})\text{-CO}$, 1216(2 %), 1181 (8 %), $[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2 \cdot \text{K}(\text{TMEDA})\text{-CO-H}$, 1055 (2 %), $[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2$, 1027 (4 %), $[\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_3]_2\text{-CO}$, 997(10 %), 969 (20 %), 885 (9 %), 851 (40 %), 823 (100 %), 794 (35 %), 767 (37 %), 719 (16 %), 710 (17 %), 683 (19 %), 661 (35 %), 593 (34 %), 567 (57 %), 498 (60 %), 467 (19 %), 351 (38 %), 332 (39 %), 329 (80 %).

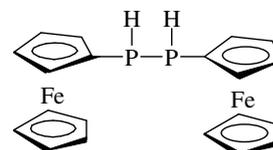
IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

$\nu = 2951$ vs, 2860 vs, 2827 vs, 2778 vs, 2293 w, 2171 vw, 2072 m, 2058 s, 2045 vs, 2025 m, 1999 vs, 1908 vs, 1727 vs, 1469 vs, 1389 m, 1363 m, 1296 m, 1257 m, 1175 m, 1154 m, 1136 m, 1097 w, 1039 s, 946 m, 816 m, 782 m, 599 s, 582 vs, 502 m.

3.6 Versuche zu Kapitel 2.3

Fc-PH-PH-Fc (42)

a) Eine Lösung von Ferrocenylmonophosphan (70 mg, 0.32 mmol) in 10 mL Toluol wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.15 mL, 0.38 mmol) versetzt. Es tritt sofort eine Farbänderung von orange nach dunkelrot ein, wobei ein



Feststoff entsteht. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 45 min wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird langsam eine Lösung von GaCl_3 (60 mg, 0.34 mmol) in 3 mL Toluol zugegeben. Nach 15 min wird das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt, wobei die Farbe wieder orange wird und das Reaktionsgemisch wieder vollständig gelöst ist. Das Produkt wird nur durch ein ^{31}P -NMR-Experiment identifiziert, jedoch nicht isoliert.

b) Eine Lösung von Ferrocenylmonophosphan (500 mg, 2.3 mmol) in 10 mL Et_2O wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 1.05 mL, 2.63 mmol) versetzt. Nach 10 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und nach 45 min wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird langsam $(\text{CH}_2)_2\text{Br}_2$ (0.22 mL, 2.64 mmol) zugegeben. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Nach einer Nacht bei RT wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig Essigester aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule chromatographisch mit Essigester als Laufmittel aufgereinigt.

Ausbeute: 190 mg (0.44 mmol, 38%)

NMR-Daten:

^1H NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

$\delta = 3.9$ (q, 2H), 3.7 (t, 2H), 3.6 (s, 5H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($[\text{D}_8]$ THF):

74.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 13$ Hz), 69.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4$ Hz), 69.0 (s), 65.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 230$ Hz).

^{31}P NMR (THF):

$\delta = -90.93$ ($^1J_{\text{P,H}} = 203.2$ Hz, $^1J_{\text{P,P}} = 154.1$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 12.6$ Hz; $^3J_{\text{P,H}} = 0$).

IR-Daten (in Nujol [cm^{-1}]):

3090 w, 2924 vs, 2854 vs, 1927 vw, 1737 vw, 1461 s, 1412 w, 1377 m, 1256 w,
1187 w, 1155 w, 1106 w, 1026 m, 1002 w, 887 vw, 819 m, 722 w, 487 m.

MS-Daten (CI^+):

434 (M^+); 368 ($\text{M}^+ - \text{Cp}$); 218 ($\text{M}^+ - \text{FcPH}$); 152 ($\text{M}^+ - \text{FcPH}, -\text{Cp}$).

3.7 Kristallographische Daten

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung und Lösung der Datensätze der Verbindungen **4b** und **14** wurden von Herrn Dr. Alexander N. Kneifel am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München an einem mit CCD-SMART-Area-Detektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen. Die Verbindungen **2**, **3b**, **5**, **6**, **13** und **31** wurden von Herrn Dr. Peter Mayer ebenfalls am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf einem STOE IPDS Diffraktometer oder einem NONIUS KAPPA Diffraktometer mit FR591-Drehanode mit Flächendetektion vermessen. Die Verbindungen **8**, **11**, **34** und **39** wurden von Herrn Dr. Helmar Görls am Chemisch-Geowissenschaftlichen Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit einem Bruker „Smart“ CCD-Kamera System (bei 2 θ fixiert) vermessen. Verbindung **39** wurde von Robert Wright aus der Arbeitsgruppe von Prof. P. P. Power an der UC Davis, California, vermessen. Die Daten wurden bezüglich Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekten korrigiert.^[153, 154, 155, 156]

Die Kristalle wurden vorher mit einem perfluoriertem Polyetheröl ummantelt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Messung erfolgte im kühlenden Stickstoffstrom bei -70 bis -85°C.

Alle Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) betrieben. Das Lösen der Strukturen wurde mit dem Programmsystem SIR-97^[157], die Strukturverfeinerung mit SHELXL-97^[158] (an F^2 - Werten, alle Daten wurden berücksichtigt) durchgeführt, wobei die Funktion $\Sigma(F_0^2 - F_c^2)^2$ minimalisiert wurde. Dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach *Cromer und Mann*^[159], die der Wasserstoffatome nach *Stewart und Mitarbeiter* verwendet.^[160] Die Raumgruppen ergeben sich aus der Zellmetrik und den Auslöschungsbedingungen.^[161] Wenn nicht weiter angegeben, können Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen wie Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK [FAX: +44(0)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk] unter den angegebenen Hinterlegungsnummern (CCDC) angefordert werden.

Zu Kapitel 2.1.2

Tabelle 21. Kristallographische Daten von Verbindung 2.

Verbindung	[LiPMeSi/Bu ₃] ₂ ×2Et ₂ O (2)
Summenformel	C ₃₄ H ₈₀ Li ₂ O ₂ P ₂ Si ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	653.00
Messtemperatur [K]	200
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
a [Å]	14.9006(2)
b [Å]	9.0674(1)
c [Å]	16.0652(3)
α [°]	90
β [°]	90.5439(7)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2170.47(6)
Z	2
d _{ber} [g·cm ⁻³]	0.999
μ [mm ⁻¹]	0.180
F(000)	728
Messbereich [°]	3.4 < 2θ < 27.5
Gemessene Reflexe	39188
Sym.-unabh. Reflexe N ₀	4965
R _{int}	0.060
Zahl der Parameter N _p	200
N ₀ /N _p	24.8
Absorptionskorrektur	Keine
Restraints	0
wR2 an F2 (alle Daten)	0.1270
R1[a] (alle Daten)	0.0734
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3910
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.1343
R ₁ [I > 4σ(I)]	0.0535
Gütefaktor s an F2	1.17
Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	360 /-420

Tabelle 22. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für 2. U_(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
P	0.02728(4)	0.40418(7)	0.60573(3)	0.0303(2)
Si	0.01101(4)	0.48765(7)	0.73516(4)	0.0265(2)
O	-0.22145(12)	0.3629(2)	0.51278(11)	0.0457(6)
C1	-0.09105(17)	0.3927(3)	0.78876(15)	0.0375(8)
C2	-0.0966(2)	0.4187(3)	0.88358(16)	0.0517(10)
C3	-0.0887(2)	0.2252(3)	0.77325(19)	0.0533(10)
C4	-0.17980(18)	0.4479(4)	0.74917(19)	0.0527(10)
C5	0.11918(17)	0.4568(3)	0.80238(15)	0.0421(8)
C6	0.20374(17)	0.4869(4)	0.7505(2)	0.0580(10)

Fortsetzung Tabelle 22.

Atom	x	y	z	U(eq)
C7	0.1240(2)	0.5572(4)	0.88036(18)	0.0583(11)
C8	0.1265(2)	0.2969(3)	0.83296(18)	0.0564(10)
C9	-0.01210(17)	0.6976(3)	0.72035(15)	0.0375(8)
C10	-0.0757(2)	0.7252(3)	0.64565(18)	0.0526(10)
C11	0.0756(2)	0.7807(3)	0.7008(2)	0.0566(10)
C12	-0.0537(2)	0.7736(3)	0.79679(18)	0.0521(10)
C13	0.0799(2)	0.2171(3)	0.61214(16)	0.0457(9)
*C14	-0.2966(2)	0.4564(5)	0.5256(2)	0.0783(13)
*C15	-0.2833(4)	0.5910(6)	0.4869(3)	0.0704(17)
C16	-0.2385(2)	0.2186(4)	0.54697(18)	0.0581(10)
C17	-0.1658(2)	0.1167(4)	0.5241(2)	0.0628(11)
Li	-0.0986(3)	0.4342(5)	0.5016(2)	0.0380(12)
*C15	-0.3620(10)	0.5146(17)	0.4719(9)	0.078(6)
*C14	-0.2966(2)	0.4564(5)	0.5256(2)	0.0780(16)

Zu Kapitel 2.1.3

Tabelle 23. Kristallographische Daten von Verbindung **3b**.

Verbindung	[Br ₂ AlP(H)Si/Bu ₃] ₂ ×2Toluol
Summenformel	C ₃₈ H ₇₂ Br ₄ Al ₂ P ₂ Si ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1020.68
Messtemperatur [K]	200
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a [Å]	15.2246(2)
b [Å]	11.4735(1)
c [Å]	28.3864(3)
α [°]	90
β [°]	94.5963(5)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4942.57(9)
Z	4
d _{ber} [g·cm ⁻³]	1.372
μ [mm ⁻¹]	3.430
F(000)	2096
Messbereich [°]	3.2 < 2θ < 24.1
Gemessene Reflexe	50999
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	7812
Zahl der Parameter N _p	441
N ₀ /N _p	17.7
Absorptionskorrektur	Keine
T _{min} /T _{max}	-
Restraints	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.0730

Fortsetzung Tabelle 23.

$R_1^{[a]}$ (alle Daten)	0.0894
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5209
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0845
R_1 [$I > 4\sigma(I)$]	0.0435
Gütefaktor s an F^2	1.01
Restelektronendichte [$e\cdot\text{nm}^{-3}$]	500/-388
CCDC-Nummer	CCDC-265242

Tabelle 24. Kristallographische Daten der Verbindungen **4b** und **5**.

Verbindung	[Me ₂ GaP(H)Si ₂ Bu ₃] ₂ ×Toluol (4b)	[GaSiPr ₃ PSiPr ₃] ₄ (5)
Summenformel	C ₅₆ H ₁₃₆ Ga ₄ P ₄ Si ₄	Ga ₄ P ₈ H ₁₇₂ Si ₈ C ₇₂
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1324.77	1789.50
Messtemperatur [K]	193	200
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	C2/c (Nr. 15)
a [Å]	11.638(2)	25.8052(3)
b [Å]	15.700(3)	14.6956(2)
c [Å]	40.392(5)	28.3879(3)
α [°]	90	90
β [°]	89.950(3)	112.5630(7)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	7381(2)	9941.3(2)
Z	4	4
d_{ber} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.192	1.193
μ [mm^{-1}]	1.626	0.1332
F(000)	2848	3824
Messbereich [°]	2.78 < 2θ < 46.64	3.2 < 2θ < 25.0
Gemessene Reflexe	31492	60826
Sym.-unabh. Reflexe N_0 (R_{int})	8351 (0.2777)	8730 (0.130)
Zahl der Parameter N_p	673	415
N_0/N_p	12.4	21.0
Absorptionskorrektur	SADABS	Keine
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	1.000000/ 0.500841	-
Restraints	0	0
wR_2 an F^2 (alle Daten)	0.1866	-
$R_1^{[a]}$ (alle Daten)	0.1947	0.1588
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3550	6239
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1424	0.3135
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0736	0.1226
Gütefaktor s an F^2	0.901	1.15
Restelektronendichte [$e\cdot\text{nm}^{-3}$]	649/-1111	2807/-999
CCDC-Nummer	CCDC-261831	-

Tabelle 25. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 5. $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ga1	-0.06499(6)	0.04088(10)	0.70371(5)	0.0293(4)
Ga2	0.02879(6)	0.20631(10)	0.70546(5)	0.0309(5)
P1	-0.15447(18)	-0.0204(3)	0.65985(19)	0.0589(16)
P2	0.0817(2)	0.2632(3)	0.6613(2)	0.0651(19)
P3	-0.06595(13)	0.2080(2)	0.70216(12)	0.0266(9)
P4	0.02805(14)	0.0400(2)	0.70391(12)	0.0289(10)
Si1	-0.17737(17)	-0.1502(3)	0.61413(16)	0.0418(12)
Si2	0.06769(19)	0.3984(3)	0.61983(17)	0.0449(14)
Si3	-0.14266(16)	0.2868(3)	0.64955(15)	0.0392(12)
Si4	0.06137(16)	-0.0443(3)	0.65430(14)	0.0362(12)
C1	-0.1203(7)	-0.2357(11)	0.6233(6)	0.051(5)
C2	-0.1369(9)	-0.3119(15)	0.5828(9)	0.092(9)
C3	-0.0968(8)	-0.2752(15)	0.6763(8)	0.079(8)
C4	-0.2379(6)	-0.1951(12)	0.6305(6)	0.055(6)
C5	-0.2676(8)	-0.2756(13)	0.5971(8)	0.078(8)
C6	-0.2251(10)	-0.2178(17)	0.6862(8)	0.090(10)
C7	-0.2075(7)	-0.1159(13)	0.5452(6)	0.056(6)
C8	-0.2573(8)	-0.0535(15)	0.5299(7)	0.082(8)
C9	-0.1622(10)	-0.0772(18)	0.5271(8)	0.099(10)
C10	0.0393(8)	0.3731(15)	0.5497(6)	0.068(7)
C11	0.0797(10)	0.3146(16)	0.5329(8)	0.089(9)
C12	-0.0211(8)	0.3334(17)	0.5305(7)	0.087(9)
C13	0.0200(8)	0.4803(12)	0.6336(7)	0.063(7)
C14	0.0411(9)	0.5107(16)	0.6894(8)	0.089(9)
C15	0.0048(11)	0.5631(17)	0.5959(10)	0.111(11)
C16	0.1427(7)	0.4425(12)	0.6372(8)	0.063(7)
C17	0.1754(8)	0.4650(19)	0.6936(9)	0.104(10)
C18	0.1448(10)	0.5239(14)	0.6039(10)	0.096(10)
C19	-0.2072(5)	0.2199(11)	0.6448(6)	0.048(5)
C20	-0.2177(6)	0.2167(11)	0.6956(6)	0.050(5)
C21	-0.2627(6)	0.2506(14)	0.5999(7)	0.070(7)
C22	-0.1322(8)	0.2937(12)	0.5867(6)	0.058(6)
C23	-0.1691(8)	0.3650(13)	0.5477(7)	0.075(7)
C24	-0.1387(7)	0.2017(14)	0.5615(6)	0.067(7)
C25	-0.1393(6)	0.4027(10)	0.6807(7)	0.052(5)
C26	-0.1946(8)	0.4591(13)	0.6590(9)	0.079(8)
C27	-0.0897(7)	0.4571(12)	0.6803(8)	0.067(7)
C28	-0.0010(7)	-0.0563(12)	0.5933(5)	0.052(5)
C29	0.0020(9)	-0.1291(13)	0.5551(7)	0.069(7)
C30	-0.0173(7)	0.0380(13)	0.5652(6)	0.063(6)
C31	0.1218(6)	0.0199(12)	0.6472(5)	0.045(5)
C32	0.1395(7)	-0.0120(14)	0.6044(6)	0.064(7)
C33	0.1745(6)	0.0280(11)	0.6986(5)	0.047(5)
C34	0.0850(6)	-0.1571(9)	0.6879(6)	0.041(5)
C35	0.0343(7)	-0.2117(11)	0.6886(7)	0.061(6)
C36	0.1219(8)	-0.2178(12)	0.6687(8)	0.072(7)

Zu Kapitel 2.1.5

Tabelle 26. Kristallographische Daten der Verbindungen **6** und **8**.

Verbindung	[2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂] ₂ Li×DME (6)	[2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂] ₂ Mg (8)
Summenformel	LiC ₁₈ H ₂₉ O ₂ C ₄ H ₁₀ ×0.25(O ₂ C ₄ H ₁₀)	C ₃₆ H ₅₈ Mg
Molmasse [g·mol ⁻¹]	365.02	515.13
Messtemperatur [K]	200	183
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ (Nr. 4)
a [Å]	9.9904(1)	9.8072(3)
b [Å]	30.8681(5)	11.7758(4)
c [Å]	16.8436(2)	14.3715(3)
α [°]	90	90
β [°]	106.1536(5)	92.616(2)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4989.23(11)	1658.00(8)
Z	8	2
d _{ber} [g·cm ⁻³]	0.972	1.032
μ [mm ⁻¹]	0.060	0.074
F(000)	1620	572
Messbereich [°]	3.2 < 2θ < 22.0	2.24 < 2θ < 27.49°
Gemessene Reflexe	46317	11891
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	6106 (0.102)	6783 (0.0298)
Zahl der Parameter N _p	463	334
N ₀ /N _p	13.2	20.31
Absorptionskorrektur	Keine	Keine
T _{min} /T _{max}	-	0.9926/ 0.9912
Restraints	1	1
Flack-Parameter	-	-0.03(18)
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.2095	0.0955
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.1321	0.0489
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3886	6783
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.2352	0.0903
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0819	0.0389
Gütefaktor s an F ²	1.05	1.023
Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	620/ -440	184/ -217

Tabelle 27. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für **6**. U_(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0.6512(3)	0.31323(9)	0.69809(19)	0.0686(14)
O2	0.5249(3)	0.27809(10)	0.55679(18)	0.0664(11)
C1	0.4350(4)	0.22647(12)	0.7434(2)	0.0416(14)
C2	0.3019(4)	0.23354(12)	0.7559(2)	0.0424(14)
C3	0.2399(4)	0.20318(13)	0.7961(2)	0.0465(16)
C4	0.3062(4)	0.16469(13)	0.8277(2)	0.0459(17)
C5	0.4373(4)	0.15791(13)	0.8188(2)	0.0454(16)
C6	0.4999(4)	0.18752(12)	0.7765(2)	0.0406(12)

Fortsetzung Tabelle 27.

Atom	x	y	z	U(eq)
C7	0.2239(4)	0.27717(13)	0.7306(3)	0.0529(16)
C8	0.0668(5)	0.27157(18)	0.6997(4)	0.104(3)
C9	0.2582(7)	0.30656(18)	0.8064(4)	0.117(3)
C10	0.2695(7)	0.30004(19)	0.6628(4)	0.111(3)
C11	0.2307(5)	0.13156(14)	0.8691(3)	0.0599(17)
C12	0.1888(6)	0.15363(19)	0.9404(3)	0.093(3)
C13	0.0972(5)	0.11636(17)	0.8052(4)	0.085(2)
C14	0.3180(6)	0.09207(18)	0.9002(5)	0.111(3)
C15	0.6490(4)	0.17622(13)	0.7716(3)	0.0479(17)
C16	0.7527(5)	0.1905(2)	0.8515(3)	0.107(3)
C17	0.6866(6)	0.19956(18)	0.7008(4)	0.087(3)
C18	0.6671(5)	0.12829(15)	0.7568(3)	0.0737(19)
C37	0.6930(6)	0.33541(17)	0.7740(3)	0.086(2)
C38	0.6592(6)	0.33547(17)	0.6280(3)	0.080(2)
C39	0.6296(7)	0.3072(2)	0.5574(4)	0.100(3)
C40	0.4832(7)	0.25092(18)	0.4865(3)	0.096(2)
Li1	0.5186(8)	0.2664(2)	0.6709(5)	0.060(3)
O3	0.1730(3)	0.08637(10)	0.58437(18)	0.0594(11)
O4	0.0954(3)	0.15855(10)	0.49961(19)	0.0694(12)
C19	-0.1465(4)	0.07292(12)	0.3964(2)	0.0404(16)
C20	-0.2846(4)	0.07263(12)	0.4049(2)	0.0393(14)
C21	-0.3990(4)	0.05982(12)	0.3413(2)	0.0431(16)
C22	-0.3882(4)	0.04705(12)	0.2642(2)	0.0394(14)
C23	-0.2548(4)	0.04638(12)	0.2545(2)	0.0402(14)
C24	-0.1372(4)	0.05819(12)	0.3188(2)	0.0385(14)
C25	-0.3146(4)	0.08700(13)	0.4868(2)	0.0476(17)
C26	-0.3812(7)	0.04891(18)	0.5220(3)	0.093(3)
C27	-0.4152(6)	0.12477(18)	0.4718(3)	0.088(2)
C28	-0.1834(6)	0.0998(2)	0.5528(3)	0.093(2)
C29	-0.5186(4)	0.03434(13)	0.1958(2)	0.0481(16)
C30	-0.6250(5)	0.07121(17)	0.1809(3)	0.0727(19)
C31	-0.5832(5) -	0.00671(17)	0.2223(3)	0.0745(19)
C32	-0.4876(4)	0.02503(16)	0.1134(3)	0.0633(17)
C33	0.0034(4)	0.05469(13)	0.2989(2)	0.0463(16)
C34	0.0045(5)	0.08617(16)	0.2278(3)	0.0660(19)
C35	0.1285(4)	0.06674(17)	0.3715(3)	0.0660(19)
C36	0.0259(5)	0.00821(15)	0.2726(3)	0.0659(19)
C41	0.2441(6)	0.04647(18)	0.6097(3)	0.087(2)

Fortsetzung Tabelle 27.

Atom	x	y	z	U(eq)
C42	0.2634(5)	0.12325(18)	0.6036(3)	0.0753(19)
C43	0.1761(6)	0.16245(17)	0.5829(3)	0.083(2)
C44	0.0164(7)	0.19691(19)	0.4697(4)	0.107(3)
Li2	0.0231(7)	0.0975(2)	0.4845(4)	0.057(3)
O5	0.9161(13)	0.0549(5)	-0.0116(8)	0.343(6)
C45	0.7790(10)	0.0762(3)	-0.0077(6)	0.159(3)
C46	0.9407(12)	0.0127(5)	0.0015(9)	0.229(6)

Tabelle 28. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **8**. $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Mg	125(1)	5872(1)	7269(1)	29(1)
C(1)	984(2)	4375(1)	6718(1)	23(1)
C(2)	2416(2)	4271(1)	6694(1)	22(1)
C(3)	3051(2)	3201(2)	6675(1)	24(1)
C(4)	2311(2)	2201(1)	6680(1)	23(1)
C(5)	887(2)	2297(1)	6660(1)	24(1)
C(6)	226(2)	3347(1)	6668(1)	22(1)
C(7)	3380(2)	5310(1)	6673(1)	24(1)
C(8)	4100(2)	5298(2)	5738(1)	31(1)
C(9)	2649(2)	6450(2)	6725(1)	32(1)
C(10)	4456(2)	5259(2)	7487(1)	30(1)
C(11)	2973(2)	1024(2)	6708(1)	27(1)
C(12)	2519(2)	347(2)	5839(1)	41(1)
C(13)	4536(2)	1084(2)	6752(1)	40(1)
C(14)	2542(2)	388(2)	7578(1)	40(1)
C(15)	-1353(2)	3305(1)	6635(1)	24(1)
C(16)	-1865(2)	2694(2)	5742(1)	31(1)
C(17)	-1856(2)	2662(2)	7483(1)	32(1)
C(18)	-2010(2)	4480(2)	6627(1)	32(1)
C(19)	-1082(2)	6868(1)	8143(1)	24(1)
C(20)	-1267(2)	6573(1)	9082(1)	25(1)
C(21)	-2325(2)	7046(1)	9579(1)	27(1)
C(22)	-3252(2)	7807(2)	9179(1)	27(1)
C(23)	-3054(2)	8130(2)	8262(1)	28(1)
C(24)	-1997(2)	7693(1)	7753(1)	24(1)
C(25)	-345(2)	5719(2)	9636(1)	27(1)
C(26)	765(2)	5184(2)	9062(1)	38(1)
C(27)	374(2)	6325(2)	10472(1)	39(1)
C(28)	-1201(2)	4734(2)	9995(1)	36(1)
C(29)	-4495(2)	8260(2)	9683(1)	30(1)
C(30)	-4480(2)	7898(2)	10706(1)	42(1)
C(31)	-4532(2)	9566(2)	9644(1)	38(1)
C(32)	-5798(2)	7789(2)	9195(1)	39(1)
C(33)	-1911(2)	8154(2)	6752(1)	27(1)

Fortsetzung Tabelle 28.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(34)	-3225(2)	7866(2)	6176(1)	36(1)
C(35)	-1725(2)	9452(2)	6783(1)	36(1)
C(36)	-716(2)	7683(2)	6225(1)	38(1)

Tabelle 29. Kristallographische Daten der Verbindung **11**.

Verbindung	[2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂]InBr ₂ Cl×Li(THF) ₃ (11)
Summenformel	C ₃₀ H ₅₃ Br ₂ ClInLiO ₃
Molmasse [g·mol ⁻¹]	778.75
Messtemperatur [K]	183
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 11)
a [Å]	10.2288(5)
b [Å]	20.1742(5)
c [Å]	17.2146(8)
α [°]	90
β [°]	96.931(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3526.4(3)
Z	4
d _{ber} [g·cm ⁻³]	1.467
μ [mm ⁻¹]	3.038
F(000)	1584
Messbereich [°]	2.25 < 2θ < 27.51°.
Gemessene Reflexe	23791
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	8011 (0.0705)
Zahl der Parameter N _p	339
N ₀ /N _p	23.63
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
T _{min} /T _{max}	0.8164/ 0.7693
Restraints	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.1976
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.1282
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	8011
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.1668
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0666
Gütefaktor s an F ²	1.050
Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	666/ -175.8

Tabelle 30. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² × 10³) für **11**.*U*_(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
In	2011(1)	1285(1)	3217(1)	42(1)
Li	3580(13)	-648(6)	3348(7)	51(3)
Br(1)	1720(1)	2065(1)	4325(1)	64(1)
Br(2)	194(2)	449(1)	3218(1)	123(1)
Cl(1)	3613(2)	456(1)	3824(1)	63(1)
O(1)	5404(5)	-885(3)	3428(3)	58(1)

Fortsetzung Tabelle 30.

Atom	x	y	z	U(eq)
O(2)	2922(5)	-757(2)	2241(3)	53(1)
O(3)	2710(6)	-1177(3)	4022(3)	64(1)
C(1)	2496(6)	1599(3)	2078(4)	36(1)
C(2)	3811(6)	1580(3)	1905(4)	37(1)
C(3)	4048(7)	1440(3)	1148(4)	45(2)
C(4)	3069(7)	1346(3)	535(4)	45(2)
C(5)	1808(7)	1453(3)	694(4)	44(2)
C(6)	1495(6)	1595(3)	1440(4)	37(1)
C(7)	5052(6)	1741(3)	2495(4)	48(2)
C(8)	5968(8)	1136(4)	2603(5)	67(2)
C(9)	5788(8)	2306(4)	2119(6)	69(2)
C(10)	4765(7)	1999(3)	3283(4)	51(2)
C(11)	3358(8)	1176(4)	-311(4)	54(2)
C(12)	4808(9)	1070(5)	-372(5)	72(2)
C(13)	2875(11)	1735(4)	-864(5)	83(3)
C(14)	2629(9)	540(4)	-581(5)	71(2)
C(15)	37(6)	1812(4)	1477(4)	48(2)
C(16)	-239(7)	2084(4)	2276(5)	58(2)
C(17)	-903(7)	1210(5)	1250(6)	72(3)
C(18)	-292(9)	2381(4)	893(5)	72(2)
C(19)	6275(8)	-772(4)	4154(5)	66(2)
C(20)	7562(11)	-679(8)	3903(7)	113(4)
C(21)	7560(11)	-921(8)	3153(9)	129(6)
C(22)	6176(9)	-929(5)	2787(5)	71(2)
C(23)	2509(10)	-1373(4)	1901(5)	72(3)
C(24)	1346(13)	-1218(5)	1317(7)	113(5)
C(25)	1432(12)	-516(5)	1143(7)	104(4)
C(26)	2483(9)	-241(4)	1701(5)	63(2)
C(27)	1190(19)	-1150(10)	4074(12)	75(5)
C(28)	1150(20)	-853(10)	4838(13)	89(6)
C(29)	1970(30)	-1503(15)	5137(19)	121(10)
C(30)	3200(20)	-1346(11)	4844(12)	81(5)
C(27A)	1624(16)	-1511(8)	3824(9)	54(4)
C(28A)	980(20)	-1617(10)	4516(12)	79(5)
C(29A)	2110(20)	-1192(12)	5284(13)	79(6)
C(30A)	2890(20)	-958(12)	4851(13)	86(6)

Tabelle 31. Kristallographische Daten der Verbindungen **13** und **16**.

Verbindung	[2,4,6-(<i>t</i> Bu ₃)C ₆ H ₂]InPSi <i>t</i> Bu ₃ (13)	[2,4,6-(<i>t</i> Bu ₃)C ₆ H ₂] ₂ GaP(H)Si <i>t</i> Pr ₃ (14)
Summenformel	In ₂ C ₆₀ H ₁₁₂ P ₂ Si ₂	C ₁₀₄ H ₁₆₀ Ga ₂ P ₂ Si ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1181.29	1667.88
Messtemperatur [K]	200	193
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 1)	P $\bar{1}$ (Nr. 1)
a [Å]	13.9067(4)	20.027(4)
b [Å]	15.6528(4)	11.023(3)
c [Å]	17.3559(5)	21.902(5)
α [°]	68.3855(12)	90.205(3)
β [°]	84.2438(11)	94.706(4)
γ [°]	67.0348(15)	89.885(5)
Zellvolumen [Å ³]	3229.81(16)	4818.5(19)
Z	2	2
d _{ber} [g·cm ⁻³]	1.215	1.150
μ [mm ⁻¹]	0.833	0.661
F(000)	1256	1808
Messbereich [°]	3.1 < 2 θ < 25.0	8.16 < 2 θ < 41.62
Gemessene Reflexe	35468	16384
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	11210 (0.096)	8543 (0.0694)
Zahl der Parameter N _p	595	1043
N ₀ /N _p	18.8	8.2
Absorptionskorrektur	Keine	SADABS
T _{min} /T _{max}	-	1.000000/ 0.779320
Restraints	0	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.1205	0.2699
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.1144	0.1494
Beobachtete Reflexe [I > 4 σ (I)]	7165 [I > 2 σ (I)]	6118
wR ₂ [I > 4 σ (I)]	0.1390 [I > 2 σ (I)]	0.2559
R ₁ [I > 4 σ (I)]	0.0621 [I > 2 σ (I)]	0.1141
Gütefaktor s an F ²	1.02	1.697
Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	1.61/ -0.79	182/ -61
CCDC-Nummer	CCDC-269322	-

Zu Kapitel 2.2.3 und 2.2.4

Tabelle 32. Kristallographische Daten der Verbindungen 31 und 34.

Verbindung	[K(TMEDA)×1/2 Toluol] [((OC) ₅ W) ₂ P(H)SiPr ₃] (31)	[Li(THF) ₄][((OC) ₅ WP(SiPr ₃) ₂)] (34)
Summenformel	C _{28.5} H ₄₂ KN ₂ O ₁₀ PSiW ₂	C ₃₉ H ₇₃ LiO ₉ PSi ₂ W
Molmasse [g·mol ⁻¹]	1038.48	964.92
Messtemperatur [K]	200	183
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 11)
a [Å]	8.3203(1)	11.0661(1)
b [Å]	31.2438(5)	23.5290(3)
c [Å]	15.4444(3)	19.2191(2)
α [°]	90	90
β [°]	100.0336(7)	105.771(1)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	3.9535(1)	4815.78(9)
Z	4	4
d _{ber} [g·cm ³]	1.738	1.331
μ [mm ⁻¹]	6.039	2.527
F(000)	1996	1996
Messbereich [°]	6.4 < 2θ < 42.0	2.05 < 2θ < 27.49
Gemessene Reflexe	25774	30460
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	4241 (0.104)	11018 (0.0267)
Zahl der Parameter N _p	392	472
N ₀ /N _p	10.8	23.3
Absorptionskorrektur	Numerisch	Keine
T _{min} /T _{max}	0.865/ 0.707	-
Restraints	3	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.0866	0.0755
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0699	0.0392
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3166	9409
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0789	0.0708
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0416	0.028
Gütefaktor s an F ²	1.03	1.004
Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	908/ -767	1317/ -1465
CCDC-Nummer	CCDC-257202	CCDC-268233

Zu Kapitel 2.2.5

Tabelle 33. Kristallographische Daten der Verbindungen **38** und **39**.

Verbindung	[Li(THF) ₄] ₂ [W(CO) ₄ PH ₂] ₂ (38)	[2K×(3TMEDA)(THF)] [W(CO) ₄ P(H)Si <i>t</i> Bu ₃] ₂ (39)
Summenformel	C ₂₀ H ₃₄ LiO ₈ PW	C ₅₄ H ₁₁₂ K ₂ N ₆ O ₉ P ₂ Si ₂ W ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	624.22	1553.52
Messtemperatur [K]	293	183
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	C2/c (Nr. 15)
a [Å]	12.336(3)	13.287(3)
b [Å]	16.146(4)	22.041(4)
c [Å]	17.245(3)	26.295(5)
α [°]	90	90
β [°]	134.07(1)	101.26(3)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	24671	7553(3)
Z	4	4
d _{ber} [g·cm ⁻³]	1.680	1.366
μ [mm ⁻¹]	4.785	3.275
F(000)	1240	3176
Messbereich [°]	2.07 < 2θ < 31.35	3.01 < 2θ < 27.50
Gemessene Reflexe	32678	24135
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	7512 (0.0662)	8655 (0.0264)
Zahl der Parameter N _p	280	350
N ₀ /N _p	26.8	24.73
Absorptionskorrektur	Empirisch	Semi-empirisch aus Äquivalenten
T _{min} /T _{max}	0.4404/ 0.3980	0.2670/ 0.2053
Restraints	0	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.0950	0.0786
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0776,	0.0333
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	7512	8655
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0769	0.0757
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0368	0.0275
Gütefaktor s an F ²	1.046	1.033
Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	1928/ -1747	1399/ -612

Tabelle 34. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **38**.
 $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
W(1)	913(1)	5946(1)	4792(1)	15(1)
P(1)	-598(1)	5639(1)	5284(1)	16(1)
O(1)	3913(5)	5744(3)	7266(3)	35(1)
O(2)	855(5)	7879(3)	4954(4)	36(1)
O(3)	2865(5)	6018(2)	4235(3)	28(1)
O(4)	-2125(5)	5935(3)	2317(3)	35(1)
O(5)	6519(5)	6803(2)	5834(3)	24(1)
O(6)	7511(4)	8211(2)	5177(3)	27(1)

Fortsetzung Tabelle 34.

Atom	x	y	z	U(eq)
O(7)	5340(4)	6735(2)	3578(3)	22(1)
O(8)	4214(4)	8167(2)	4063(3)	21(1)
C(1)	2821(6)	5828(3)	6377(5)	23(1)
C(2)	885(6)	7161(4)	4900(4)	22(1)
C(3)	2115(6)	5986(3)	4442(4)	20(1)
C(4)	-1032(6)	5943(4)	3215(4)	21(1)
C(5)	6997(7)	5944(4)	6092(5)	27(1)
C(6)	7874(6)	5870(4)	7267(4)	27(1)
C(7)	7033(10)	6443(5)	7397(6)	52(2)
C(8)	6219(7)	7051(4)	6476(5)	29(1)
C(9)	9078(6)	8076(4)	6178(5)	36(2)
C(10)	9853(6)	8894(4)	6433(5)	33(1)
C(11)	8952(6)	9289(3)	5336(4)	19(1)
C(12)	7367(6)	9015(3)	4763(4)	23(1)
C(13)	5354(8)	7010(4)	2788(5)	32(1)
C(14)	4643(7)	6324(4)	1960(5)	31(1)
C(15)	3695(6)	5852(4)	2080(4)	26(1)
C(16)	4681(6)	5924(3)	3286(4)	19(1)
C(17)	4094(6)	8972(3)	4366(4)	24(1)
C(18)	2523(6)	9013(3)	3947(4)	25(1)
C(19)	1868(7)	8158(4)	3493(5)	28(1)
C(20)	2711(6)	7857(4)	3205(4)	22(1)
Li(1)	5908(10)	7469(6)	4679(7)	23(2)

Tabelle 35. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 39.

$U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
W	-3451(1)	6178(1)	7494(1)	19(1)
P(1)	-5258(1)	6049(1)	6856(1)	18(1)
Si	-5644(1)	6299(1)	5986(1)	20(1)
O(1)	-3741(2)	7613(1)	7394(1)	38(1)
O(2)	-3399(2)	4755(1)	7618(1)	43(1)
O(3)	-1261(2)	6347(1)	8164(1)	39(1)
O(4)	-1800(2)	6133(1)	6803(1)	35(1)
N(1)	-4026(2)	3566(1)	6663(1)	30(1)
N(2)	-6222(2)	3202(2)	6656(1)	38(1)
N(3)	-66(3)	4705(2)	6920(2)	50(1)
C(1)	-3653(2)	7098(2)	7430(1)	25(1)
C(2)	-3395(2)	5275(2)	7565(1)	25(1)
C(3)	-2116(3)	6284(2)	7957(1)	27(1)
C(4)	-2489(3)	6162(2)	7017(1)	25(1)
C(5)	-6676(2)	5726(2)	5641(1)	27(1)
C(6)	-7209(3)	5942(2)	5098(1)	38(1)
C(7)	-7520(3)	5610(2)	5956(1)	31(1)
C(8)	-6205(3)	5100(2)	5575(2)	38(1)
C(9)	-6160(2)	7125(1)	5920(1)	25(1)
C(10)	-5539(3)	7529(2)	6344(1)	32(1)

Fortsetzung Tabelle 35.

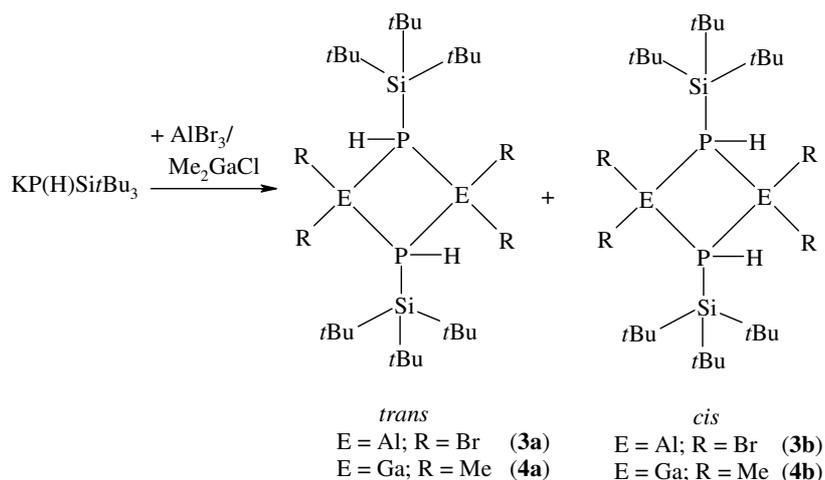
Atom	x	y	z	U(eq)
C(11)	-7282(3)	7154(2)	5994(1)	32(1)
C(12)	-6124(3)	7411(2)	5390(1)	34(1)
C(13)	-4391(3)	6229(1)	5710(1)	25(1)
C(14)	-3671(3)	6761(2)	5907(1)	30(1)
C(15)	-4572(3)	6233(2)	5115(1)	38(1)
C(16)	-3808(3)	5639(2)	5895(1)	30(1)
C(17)	-4600(3)	3113(2)	6317(1)	36(1)
C(18)	-5746(3)	3236(2)	6197(1)	40(1)
C(19)	-6261(4)	2576(2)	6831(2)	64(1)
C(20)	-7265(3)	3444(3)	6530(2)	60(1)
C(21)	-3931(4)	4129(2)	6390(2)	56(1)
C(22)	-3010(3)	3351(2)	6894(2)	52(1)
C(23)	173(7)	4179(3)	7262(2)	99(2)
C(24)	684(4)	4729(3)	6588(3)	86(2)
C(25)	-1085(4)	4680(3)	6601(3)	77(2)
K(1)	-5000	3874(1)	7500	29(1)
K(2)	0	5811(1)	7500	35(1)
O(1T)	575(10)	6298(6)	9353(5)	120(4)
C(1T)	673(15)	5786(9)	9680(7)	126(6)
C(2T)	867(14)	6122(7)	10194(7)	108(5)
C(3T)	1383(12)	6660(7)	10077(6)	94(4)
C(4T)	951(10)	6843(6)	9667(5)	73(3)

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Eigenschaften, insbesondere die Oligomerisierung, von Organometallphosphaniden der Gruppe 13 untersucht und neue Liganden entwickelt, die einen niedrigen Oligomerisierungsgrad ermöglichen können. Es kann gezeigt werden, wie sich eine Veränderung des sterischen Anspruchs der Substituenten an den Metallatomen und dem Phosphoratom auf den Oligomerisierungsgrad und die Koordinationszahl auswirkt. Die Beziehung zwischen der ausgebildeten Struktur einer Organometallverbindung und der Größe der gewählten Liganden, unter Berücksichtigung der Atomradien der Metallatome, ist der Schlüssel zur Synthese von Substanzen mit definierten Eigenschaften.

Die Verwendung von Trialkylsilyl-Substituenten für das Phosphoratom in dieser Arbeit liegt in deren positiven Eigenschaften und ihren Erfolgen als Edukte für Metathesereaktionen begründet. Die Entwicklung dieser Phosphanide geht auf unterschiedliche Arbeitsgruppen zurück. Bei der Eduktsynthese konnte neben der Darstellung von Triisopropylsilylphosphan und Tri(tert-butyl)silylphosphan eine neue, sterisch noch anspruchsvollere Spezies, (Tri(tert-butyl)silyl)(methyl)phosphan (**1**), identifiziert und charakterisiert werden. $\text{MeP(H)Si}t\text{Bu}_3$ (**1**) ist als Ligand von Interesse, da die PH-Einheit leicht zu metallieren ist und als Substituent anschließend kein Wasserstoffatom mehr trägt. Zudem ist die sterische Abschirmung gegenüber dem Tri(tert-butyl)silylphosphan weiter erhöht.

Die Synthese von Tri(tert-butyl)silylphosphanyl-gallanen und -alanen führt bei der Verwendung von kleinen Resten am Metallatom zu dimeren Vierring-Systemen, die als *cis/trans*-Isomerengemisch anfallen (Schema 25). Interessant ist dabei, dass der große Silylrest nicht ausschließlich zum *trans*-Isomer führt. Der Grund hierfür liegt in der Möglichkeit des Rings begründet, dem sterisch Druck in der *cis*-Anordnung durch Abwinkelung zu einer Schmetterlingsstruktur (Butterfly-Geometrie) auszuweichen.



Schema 25. Darstellung von dimeren Tri(tert-butyl)silylphosphanylalanen und gallanen.

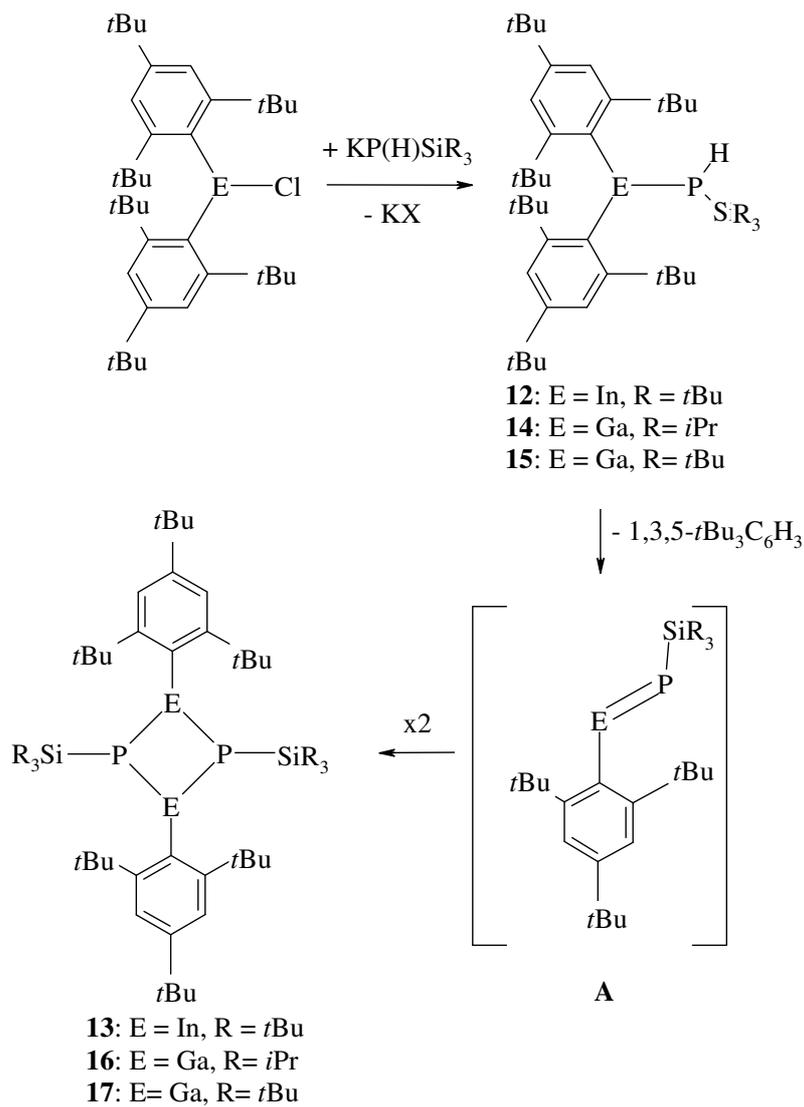
Des Weiteren kann beobachtet werden, dass bei der Verwendung des etwas kleineren Triisopropylsilyl-Liganden der relativ kleine Unterschied bezüglich des sterischen Anspruchs dieses Liganden schon ausreicht, um eine dimere Struktur nicht mehr stabilisieren zu können. Es bildet sich eine tetramere Spezies $[\text{iPr}_3\text{SiP(H)Ga-PSiPr}_3]_4$ **5** aus, die eine Heterokubanstruktur aufweist. Diese Ergebnisse ergänzen die Arbeit von Weinrich.^[46] Darin wird vergleichend festgestellt, dass sich auch bei Tri(tert-butyl)silylphosphanylgallanen die Heterokubanstruktur ausbilden kann, wenn die Chloratome am Gallium entweder durch Wasserstoffatome oder Ethylgruppen ausgetauscht werden. Für das größere Indiumatom ist es möglich, den analogen chloresubstituierten In-P-Würfel mit dem Tri(tert-butyl)silyl-Liganden auszubilden.

Die Beobachtung, dass sich *cis/trans*-Gemische bei der Synthese der dimeren Spezies $[\text{Br}_2\text{AlP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**3**) und $[\text{Me}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ (**4**) bilden, von denen jeweils das *cis*-Isomer durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte, führte zu der Frage nach den Energieunterschieden zwischen den Isomeren. Um dieser Fragestellung nachzugehen bzw. auch das Fehlen von Monomer/Dimer-Gleichgewichten erklären zu können, wurden in Zusammenarbeit mit Schulz^[78] quantenmechanische Rechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, durchgeführt.

Anhand von 1,3- und 2,4-substituierten Modellverbindungen von dimeren Phosphanylgallanen des Typs $[\text{R}'_2\text{GaP(H)R}'']_2$ ($\text{R}' = \text{Cl, Me, Et}$; $\text{R}'' = \text{H, SiH}_3$ und SiMe_3) kann gezeigt werden, dass es sich bei den *cis/trans*-Isomerisierungsprozessen um „echte“ Gleichgewichte handelt. Aufgrund des geringen Energieunterschiedes

zwischen der *cis*- und *trans*-Spezies besitzen die Gleichgewichtskonstanten einen Wert nahe eins und sind mit den berechneten Werten, die durch Integration der ^{31}P -NMR-Experimente erhalten werden, in guter Übereinstimmung. Dies ist insbesondere von Bedeutung, als dass die Modellverbindungen kleinere Substituenten am Phosphoratom besitzen und den Berechnungen ein Gasphasenmodell zugrunde liegt. Ebenfalls in Einklang sind die Strukturdaten aus den Einkristallstrukturanalysen und den Berechnungen. Die resultierende Schmetterlingsstruktur der *cis*-Isomere (**2b**) und (**3b**) verglichen mit dem planaren Ring des *trans*-Isomers bei $[\text{Cl}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$ ^[46] kann durch den großen sterischen Anspruch der Tri(tert-butyl)silylsubstituenten in der *cis*-Konfiguration, dem durch die Ringdeformation ausgewichen wird, erklärt werden. Die Tatsache, dass nicht immer das *trans*-Isomer als globales Minimum auskristallisiert, ist vermutlich durch Packungseffekte im Kristall zu erklären.

Während sich bei Verwendung von kleinen Liganden an den Metallatomen zwar der Oligomerisierungsgrad verändert, bleibt dennoch die Koordinationszahl der Metallatome und des Phosphoratom unverändert bei vier. Um nun einerseits monomere Verbindungen stabilisieren zu können und andererseits eine niedrige Koordinationszahl der Metallatome und der Phosphoratome zu erreichen, wurden größere Substituenten für die Gruppe 13-Elemente gewählt. Dazu wurde Bis(tri(tert-butyl)phenyl)galliumchlorid und Bis(tri(tert-butyl)phenyl)indiumbromid (**10**) synthetisiert. Die Metathesereaktion von Kalium-tri(tert-butyl)silylphosphanid mit dem Organoindan **10** führt zur Bildung des ersten Phosphanylidenindans mit dreifach koordinierten Phosphor- und Indiumatomen. Der postulierte Mechanismus der Dimerisierung ist in Schema 11 gezeigt. Für die analoge Reaktion mit der Organogalliumverbindung konnte die monomere Spezies isoliert und deren Kristallstruktur bestimmt werden. So kann der Mechanismus als Syneliminierung von Tri(tert-butyl)benzol beschrieben werden, wobei eine Phosphanyliden-Zwischenstufe mit Metall-Phosphor-Doppelbindung entsteht, die dann sofort dimerisiert.



Schema 11 (Kapitel 2.2.5). *Synthese der Phosphinogallane- und indane und*

Abbildung 42 zeigt eine Darstellung der außergewöhnlichen Molekülstruktur des dimeren Tri(tert-butyl)silylphosphanylindans **13**.

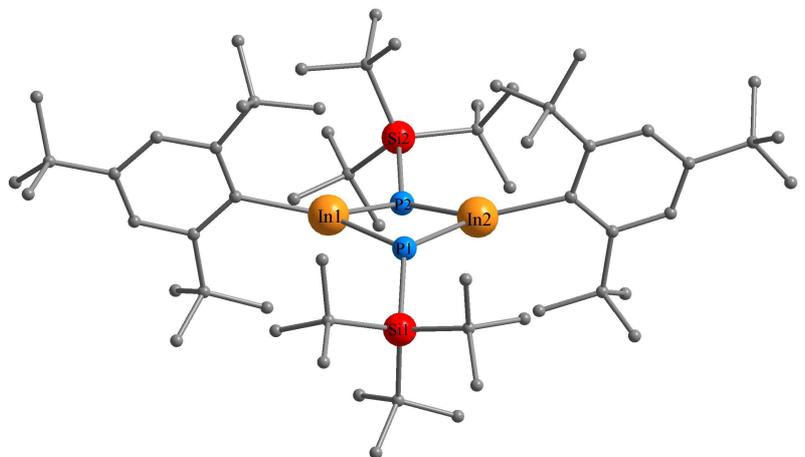


Abbildung 42. *Molekülstruktur des Phosphanylindans 13 mit dreifachkoordinierten Phosphor und Indiumatomen.*

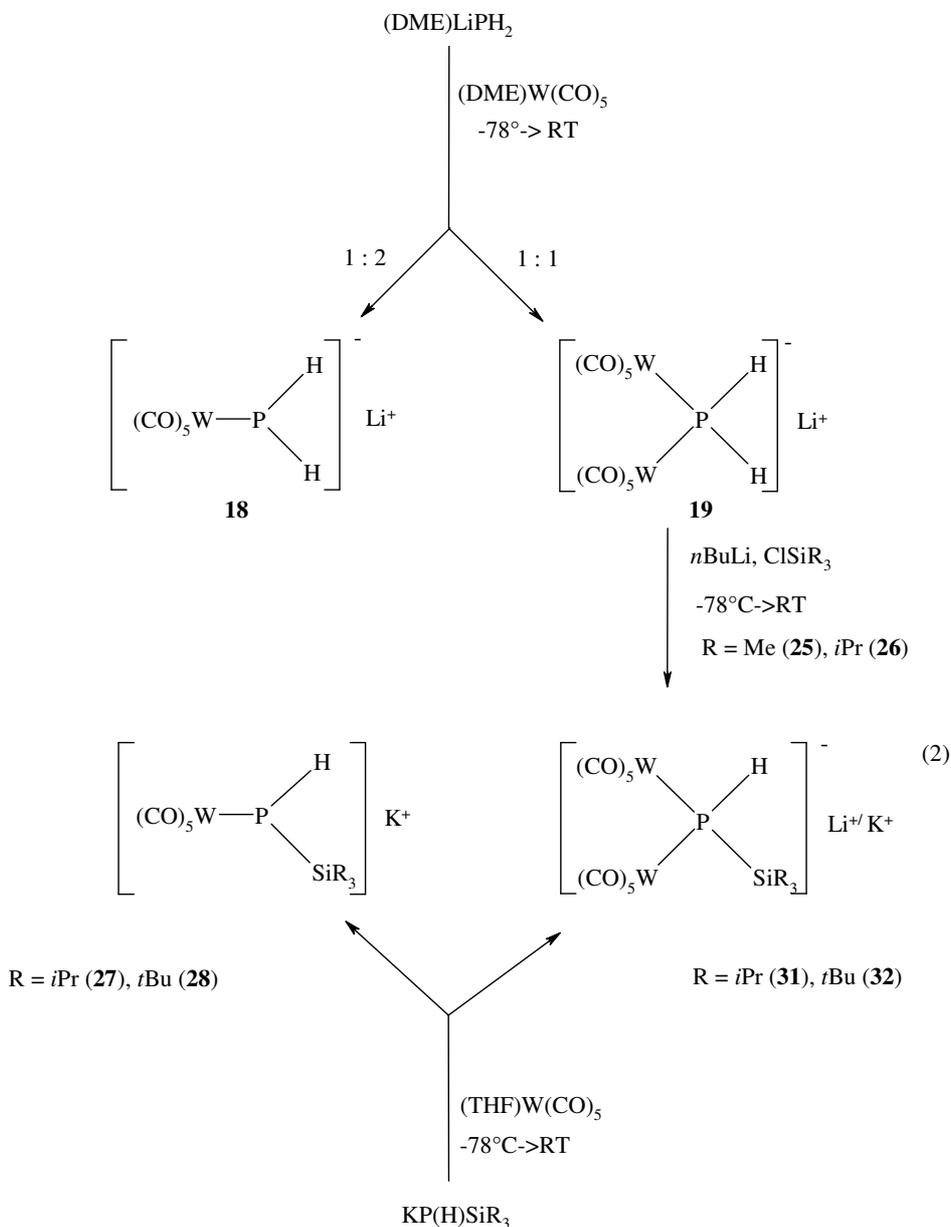
Bezüglich der Analyse der Bindungsordnungen in der monomeren Galliumverbindungen **14** sowie der dimeren Indiumverbindung **13** lassen sich folgende Aussagen treffen: Die Molekülstrukturen zeigen, dass in beiden Verbindungen keine Überlappung des freien Elektronenpaars am Phosphoratom mit leeren Atomorbitalen am Indium oder Gallium möglich ist. Eine Erhöhung der Bindungsordnung und damit Mehrfachbindungscharakter der P-Ga- oder P-In-Bindung kann damit nicht angenommen werden. Damit wird gezeigt, dass für die Stabilisierung einer Verbindung des Typs $\text{RGa}=\text{InR}'$, wie in dem Reaktionsmechanismus für die Dimerisierungsreaktionen als Zwischenstufe **A** formuliert, größere Substituenten sowohl am Phosphor- als auch am Metallatom notwendig sind. Eine schrittweise Erhöhung des sterischen Anspruchs der Substituenten wird zu einer Verschiebung des Monomer/Dimer-Gleichgewichts hin zu der monomeren-Spezies führen und dann evtl. eine zweifache Koordination des Metall- und Phosphoratoms ermöglichen.

In Kapitel 2.2 wird eine zweite Herangehensweise an das Problem der Oligomerisierung von Verbindungen der Gruppe 13/ 15 gewählt. Anders als allein durch sterische Effekte zur kinetischen Stabilisierung monomerer Spezies wird das freie Elektronenpaar in den neuen Phosphanid-Liganden durch Koordination einer Wolframpentacarbonyl-Einheit an das Phosphoratom abgesättigt. Damit steht es nicht mehr für eine Oligomerisierungsreaktion zur Verfügung.

Eine Übersicht über die Synthesewege der neuen Phosphanidliganden ist in Schema 26 gegeben. Eine neue, einstufige Synthese der Monowolframpentacarbonyl-Verbindung $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_2]$ (**18**) und der Biswolframpentacarbonyl-Verbindung $\text{Li}[(\text{W}(\text{CO})_5)_2\text{PH}_2]$ (**19**) wurde entwickelt, wobei das Syntheseprodukt über die Wahl der Stöchiometrie gesteuert wird.

Ein Ziel dieser Arbeit war es auch, die ^{183}W -NMR-Spektroskopie für die Charakterisierung von Verbindungen einzusetzen. Diese Methode hat in der Metallorganischen Chemie bisher wenig Anwendung gefunden. Daher stehen derzeit noch sehr wenig Daten zur Verfügung und die Vergleichsmöglichkeiten mit bekannten Verbindungen sind gering. So konnten im Rahmen dieser Arbeit ^{183}W -NMR-Experimente mit den Verbindungen **18**, **25** und **26/ 31** durchgeführt und mit bekannten Substanzen verglichen werden.

Ausgehend von Verbindung **19** wurden neuen Silylphosphanid-Liganden (**25** und **26**) entwickelt, die nach einer Metallierung für Metathesereaktionen genutzt werden können.



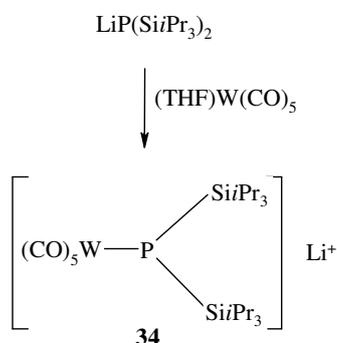
Schema 26. Synthese der wolframpentacarbonyl-koordinierten Phosphanidliganden.

Zudem ist es auch möglich, ausgehend von Kalium-trialkylsilylphosphaniden die Biswolframpentacarbonyl-Spezies **31** und **32** herzustellen.

Zugänglich sind auch Verbindungen des Typs $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ (**27**) und $\text{R} = t\text{Bu}$ (**28**)), die direkt für Metathesereaktionen verwendet werden. Beispiele für die

Verwendung von **19** und **20** als Liganden in Reaktionen mit Galliumverbindungen werden vorgestellt und anhand von ^{31}P -NMR-Experimenten analysiert.

Des Weiteren können auch bissilylierte Phosphanide wie beispielsweise Verbindung **34** (Schema 27) durch Wolframpentacarbonyl komplexiert werden.



Schema 27. Komplexierung eines bissilylierten Phosphanids durch Wolframpentacarbonyl.

Während das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms in diesen Verbindungen nicht mehr für Dimerisierungsreaktionen zur Verfügung steht, ergeben sich durch eine mögliche Substitution einer weiteren CO-Gruppe am Wolframatom neue Dimerisierungsprodukte. Abbildung 35 zeigt die Verbrückung zweier Phosphanid-Liganden durch eine $\text{W}(\text{CO})_4$ -Einheit. Die Verbindungen **36** und **37** können

anhand von ^{31}P -NMR-Experimenten identifiziert werden und sind in Einklang mit den zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

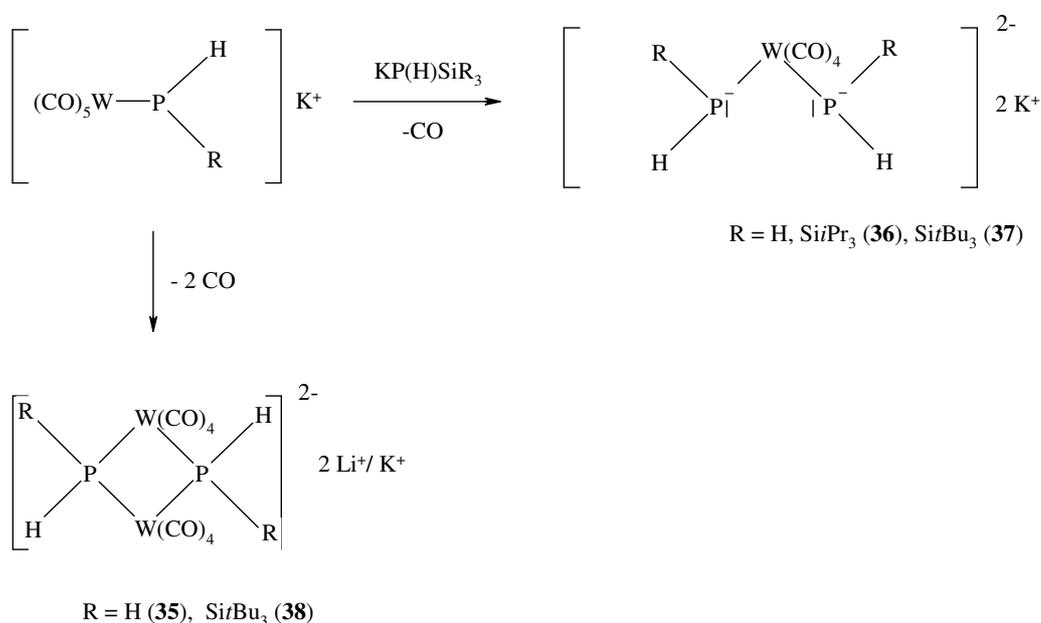


Abbildung 35 (Kapitel 2.3.5). Verbrückung von Phosphaniden durch Wolframpentacarbonyl-Einheiten.

Eine weitere Substanzklasse entsteht, wenn zwei Phosphanid-Liganden über zwei $W(CO)_4$ -Einheiten verbrückt werden, sodass ein W_2P_2 -Vierringsystem entsteht (Abbildung 36).

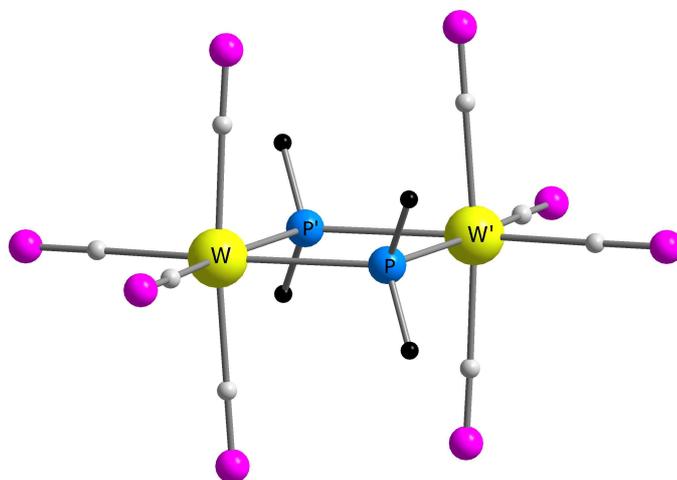
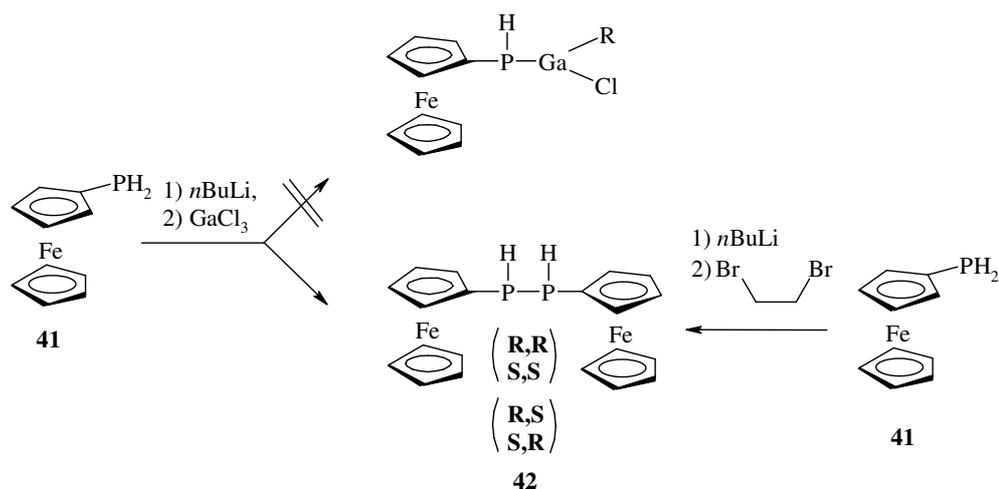


Abbildung 36. Molekülstruktur des Anions von Verbindung 38.

Im letzten Kapitel werden Ferrocenylphosphan-Liganden verwendet, deren Eigenschaften und sterischer Anspruch mit den Trialkylsilylphosphanen verglichen werden sollte, insbesondere da bislang keine Galliumferrocenylphosphanide bekannt sind. Daher wurde das Ferrocenylmonophosphan **41** synthetisiert und als Lithiumphosphanid mit Galliumtrichlorid umgesetzt. Hierbei konnte die gewünschte Galliumverbindung nicht erzeugt werden; stattdessen gelang die Synthese des chiralen Isomerenpaares der Diphosphanverbindung. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die beiden mesomeren Spezies als $AA'XX'$ -Spinsystem, das im Laufe der Arbeit mehrmals beobachtet werden konnte und eine gute Vergleichbarkeit der Verbindungen ermöglicht.



Schema 24 (Kapitel 2.4). Die Umsetzung von Ferrocenphosphanid mit GaCl_3 führt zu einer P-P-Kopplung.

Zusammenfassend liefert die vorliegende Arbeit neue Erkenntnisse über Oligomerisierungsprozesse sowie deren Beeinflussung und Steuerbarkeit und stellt neue Liganden für die Organometallchemie zur Verfügung.

5 Anhang

5.1 Abkürzungsverzeichnis

δ	Chemische Verschiebung	mL	Milliliter
μ	Absorptionskoeffizient	mmol	Millimol
ρ	Dichte	n.b.	Nicht bestimmt
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]	NMR	Kernresonanzspektroskopie
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	Ph	Phenyl
Ber.	berechnet	pm	Picometer
br.	breit	ppm	Parts per million
C_6D_6	Hexadeuterobenzol	q	Quartett
d	Dublett	R.T.	Raumtemperatur
DME	Dimethoxyethan	s	Singulett (NMR); stark (IR)
Et	Ethyl	sh	Schulter
Et_2O	Diethylether	Tab.	Tabelle
Gef.	gefunden	t	Triplett
h	Stunde	<i>t</i> Bu	tert-Butyl
Hz	Hertz	THF	Tetrahydrofuran
<i>i</i> Pr	Isopropyl	TMEDA	N, N, N', N'-Tetramethylethyldiamin
IR	Infrarotspektroskopie	TMS	Tetramethylsilan
J	Kopplungskonstante	TMSCl	Trimethylchlorsilan
K	Kelvin	vs	Sehr stark
L	Lösungsmittel	vw	Sehr schwach
m	Multiplett (NMR); mittel (IR)	w	Schwach
min	Minute	Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle
M	Metall/ molar		
Me	Methyl		
mg	Milligramm		

5.2 Lebenslauf

Thomas Martin Rotter, Dipl.-Chem.		
<i>Geburtsdatum:</i>	18.10.1976	
<i>Geburtsort:</i>	München	
<i>Schulbildung:</i>	Gymnasium Miesbach, Abitur 1996	1987- 1996
<i>Zivildienst:</i>	Heilpädagogisches Centrum Augustinum, München	09/1996- 09/1997
<i>Studium:</i>	Ludwig-Maximilians-Universität, München: Studium der Chemie, Diplom 09/02, Diplomarbeit bei Prof. P. Knochel, Thema: Regioselektive Funktionalisierung von Polyiodaromaten mit Grignardreagenzien und neuen Organocupraten	10/1997- 08/2002
<i>Promotion:</i>	Ludwig-Maximilians-Universität, München; ab 01/05 Friedrich-Schiller-Universität, Jena: Promotion im Fach Chemie bei Prof. M. Westerhausen	12/2002- 08/2005
<i>Stipendien:</i>		
e-fellows.net	Internetstipendium	08/2000- 09/2005
Verband der Chemischen Industrie	Promotionsstipendium vom Fond der Chemischen Industrie (FCI)	01/2003- 12/2004

5.3 Publikationen

Veröffentlichungen:

- European Journal of Inorganic Chemistry* *The Metalation of (tert-Butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amine with Dimethylzinc and Subsequent Zinc-Mediated Carbon-Carbon Coupling Reaction;*
M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, Th. M. Rotter,
T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth,
European Journal of Inorganic Chemistry **2000**, 851-857.
- Organic Letters* *Successive Iodine-Magnesium or- Copper Exchange Reactions for the Selective Functionalization of Polyhalogenated Aromatics;*
X. Yang, Th. Rotter, C. Piazza, and P. Knochel,
Organic Letters **2003**, 8, 1229-1231.
- Heteroatom Chemistry* *Coordination of Phosphanide and Trialkylsilylphosphanide Ligands at Pentacarbonyltungsten Fragments: An NMR Spectroscopic and Structural Investigation;*
Th. Rotter, K. Karaghiosoff, P. Mayer, M. Westerhausen,
Heteroatom Chemistry **2005**, 16, 420-425.
- Inorganica Chimica Acta* *NMR Spectroscopy and Crystal Structure of [Me₂GaP(H)Si^tBu₃]₂ and Theoretical Investigations of the Model Compounds [R'₂GaP(H)R'']₂;*
M. Westerhausen, Th. Rotter, Ch. Pfaller, A. N. Kneifel, A. Schulz,
Inorganica Chimica Acta **2005**, im Druck.
- Zeitschrift für Naturforschung* *Lithium-bis(triisopropylsilyl)phosphanide and its pentacarbonyltungsten adduct: Synthesis and crystal structures of the dimer [(thf)Li-P(SiⁱPr₃)₂]₂ and the solvent-separated complex [(thf)₄Li]⁺ [(OC)₅W-P(SiⁱPr₃)₂]⁻;*
M. Westerhausen, Th. Rotter, H. Görls, Ch. Birg, M. Warchhold, H. Nöth,
Zeitschrift für Naturforschung **2005**, 60b, 766-770.
-

-
- Inorganic Chemistry Communications* *Synthesis and Characterization of 1,3-Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-2,4-bis[tri(tert-butyl)silyl]-1,3-diinda-2,4-diphosphetane, a Dimeric Phosphanylidene Indane with Three-Coordinate Indium and Phosphorus Atoms;*
Th. Rotter, A. N. Kneifel, P. Mayer, M. Westerhausen,
Inorganic Chemistry Communications **2005**, im Druck.
- European Journal of Inorganic Chemistry* *On the Way to Earth Metal-Phosphorus Heterocubane Cages via the Metathesis Reaction of $KP(H)SiR_3$ ($R = iPr, tBu$) and $E^{III}Cl_3$ ($E = Al, Ga, In$): Synthesis, NMR Spectroscopy and Crystal Structures of $[Et_2AlP(H)Si(tBu)_3]_2$, $[Br_2AlP(H)Si(tBu)_3]_2$, $(\eta^1\text{-toluene})K[(Cl_2Al)_3(\mu_3\text{-PSi}tBu_3)_2]$, $(Et_2O)_3K[Cl_7Al_4(\mu_3\text{-PSi}iPr_3)_3]$, $[HGa(\mu_3\text{-PSi}tBu_3)]_4$, $[EtGa(\mu_3\text{-PSi}tBu_3)]_4$, and $[KClIn(\mu_3\text{-PSi}tBu_3)]_4$;*
M. Westerhausen, Th. Rotter, S. Weinrich, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Piotrowski,
European Journal of Inorganic Chemistry **2005**, eingereicht.
-

5.4 Literaturverzeichnis

- ¹ Beispielsweise: J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3561.
- ² A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208.
- ³ R. L. Wells, A. T. McPhail, J. A. Laske, P. S. White, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2737.
- ⁴ a) G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Theory and Practice*, Academic Press, San Diego, **1989**; b) M. L. Hitchman, K. F. Jensen, *Chemical Vapor Deposition*, Academic Press, London, **1993**; c) M. Bochmann, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, *2*, 85-96; d) D. G. Colombo, D. C. Gilmer, V. G. Young, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter, *Chem. Vap. Deposition* **1998**, *4*, 220-222.
- ⁵ a) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002-3022; b) F. Maury, L. Brandt, H. D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 159-165; c) Y.-J. Chen, H. D. Kaesz, Y. K. Kim, H.-J. Müller, R. S. Williams, Z. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2760-2762.
- ⁶ G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 786.
- ⁷ N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2667-2679.
- ⁸ M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 518-520.
- ⁹ P. Jutzi, *CHIUZ* **2004**, *15*, 149-154.
- ¹⁰ R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1341.
- ¹¹ N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1075.
- ¹² a) M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1785; b) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463-3503.
- ¹³ B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958-964.
- ¹⁴ B. Twamley, Ch.-S. Hwang, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 152-160.
- ¹⁵ A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930.
- ¹⁶ L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.

- ¹⁷ A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science* **2004**, *305*, 175.
- ¹⁸ a) N. Wiberg, W. Niedermayer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066; b) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1823.
- ¹⁹ N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2775-2778.
- ²⁰ W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262-286.
- ²¹ J. Grunenberg, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4150.
- ²² a) G. Fritz, R. Emuel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *416*, 19; b) L. Rösch, W. Schmidt-Fritsche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 99.
- ²³ N. Wiberg, A. Wörner, D. Fenske, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1908-1912.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1838-1842.
- ²⁴ M. Westerhausen, M. Krofta, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2307-2312.
- ²⁵ C. v. Hänisch, O. Hampe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2198.
- ²⁶ a) H. Ni, D. M. York, L. Bartolotti, R. L. Wells, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5732-5736; b) A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 60-69.
- ²⁷ T. J. Dudley, W. W. Brown, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5152.
- ²⁸ J. L. Atwood, K. D. Robinson, F. R. Bennett, F. M. Elms, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, D. J. Young, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2673.
- ²⁹ A. Y. Timoshkin, H. F. Schäfer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3080-3089.
- ³⁰ E. D. Jemmis, B. Kiran, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2110-2116.
- ³¹ a) R. L. Wells, M. F. Self, A. T. McPhail, S. R. Aubuchon, R. C. Woudenberg, J. P. Jasinski, *Organometallics* **1993**, *12*, 2832; b) J. F. Janik, R. A. Baldwin, R. L. Wells, W. T. Pennington, G. L. Schimek, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1996**, *15*, 5385.
- ³² M. D. Healy, P. E. Laibinis, P. D. Stupik, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 359.
- ³³ O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7754.
- ³⁴ S. T. Barry, S. Belhumeur, D. S. Richeson, *Organometallics* **1997**, *16*, 3588.
- ³⁵ F. Thomas, S. Schulz, H. Mansikkamaeki, M. Nieger, *Organometallics* **2003**, *22*, 3471.
- ³⁶ F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, K. Nattinen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1915.

- ³⁷ L. K. Krannich, C. L. Watkins, S. J. Schauer, C. H. Lake, *Organometallics* **1996**, *15*, 3980.
- ³⁸ D. Wiedmann, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1351-1357.
- ³⁹ R. J. Jouet, R. L. Wells, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 191.
- ⁴⁰ R. L. Wells, R. A. Baldwin, P. S. White, W. T. Pennington, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, *15*, 91.
- ⁴¹ R. L. Wells, E. E. Foos, R. A. Baldwin, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 147.
- ⁴² A. Schaller, H.-D. Hausen, J. Weidlein, P. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 616.
- ⁴³ A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Organometallics* **1991**, *10*, 652.
- ⁴⁴ A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1150.
- ⁴⁵ S. Weinrich, H. Piotrowski, M. Vogt, A. Schulz, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3756.
- ⁴⁶ S. Weinrich, *Dissertation*, **2003**, München.
- ⁴⁷ R. L. Wells, A. T. McPhail, M. F. Self, J. A. Laske, *Organometallics* **1993**, *12*, 3333.
- ⁴⁸ R. L. Wells, E. E. Foos, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, P. S. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 2869.
- ⁴⁹ L. K. Krannich, C. L. Watkins, S. J. Schauer, *Organometallics* **1995**, *14*, 3094.
- ⁵⁰ F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 161.
- ⁵¹ A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1409.
- ⁵² a) M. Driess, S. Kuntz, K. Merz, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1628;
b) M. Driess, S. Kuntz, C. Monsé, K. Merz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4343
- ⁵³ C. von Hänisch, F. Weigend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 389.
- ⁵⁴ J. F. Janik, R. L. Wells, P. S. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 2361.
- ⁵⁵ A. Schaller, H.-D. Hausen, W. Schwarz, G. Heckmann, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1047 und darin zitierte Literatur.
- ⁵⁶ C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 68.

- ⁵⁷ C. von Hänisch, B. Rolli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2255-2258.
- ⁵⁸ G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3341.
- ⁵⁹ M. Wieneke, M. Westerhausen in N. Auner, J. Weis (Ed.): *Organosilicon Chemistry IV – From Molecules to Materials*; Wiley-VCH, Weinheim; **2000**; 281-286.
- ⁶⁰ M. Westerhausen, S. Weinrich, H. Piotrowski, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 576-580.
- ⁶¹ V. H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Chem.* **1977**, 428, 222-224.
- ⁶² G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, M. Reti, E. Niecke, K. Issberner, M. Nieger, V. Thelen, H. Nöth, R. Waldhör, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 469.
- ⁶³ R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3610.
- ⁶⁴ G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 9-22.
- ⁶⁵ M. Driess, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1524-1530.
- ⁶⁶ M. Westerhausen, R. Loew, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 213-229.
- ⁶⁷ N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 93.
- ⁶⁸ M. Westerhausen, S. Weinrich, B. Schmid, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Noeth, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Chem.* **2003**, 629, 625.
- ⁶⁹ H. R. Linton, E. Nixon, *Spectrochim. Acta* **1959**, 15, 146.
- ⁷⁰ G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 266.
- ⁷¹ G. Fritz, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 385, 243.
- ⁷² J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr.* **1995**, C51, 1152-1155.
- ⁷³ M. Westerhausen, Th. Rotter, S. Weinrich, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Piotrowski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005** eingereicht.
- ⁷⁴ C. v. Hänisch, B. Rolli, Phosphorus, *Sulfur and Silicon and rel. Elem.* **2004**, 179, 749.
- ⁷⁵ H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, 19, 907-960.
- ⁷⁶ a) P. Y. Feng, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 387; b) A. Costales, A. K. Kandalam, R. Franco, R. Pandey, *J. Phys. Chem.* **2002**, 106, 1940.
- ⁷⁷ H. Ni, D. M. York, L. Bartolotti, R. L. Wells, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5732.
- ⁷⁸ A. Schulz, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstraße 5 - 13 (Haus F), DE-81377 München.
- ⁷⁹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J.

- Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.6, Gaussian Inc.: Pittsburgh PA **1998**.
- ⁸⁰ A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
T. Leininger, A. Berning, A. Nicklass, H. Stoll, H.-J. Werner, H.-J. Flad, *Chem. Phys.* **1997**, *217*, 19.
- ⁸¹ a) NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold; b) J. E. Carpenter, F. J. Weinhold, *Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41; c) J. P. Foster, F. J. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211; d) A. E. Reed, F. J. Weinhold, *Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066; e) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. J. Weinhold, *Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; f) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7362; g) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3969; h) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum Press **1988**, 227.
- ⁸² M. Westerhausen, Th. Rotter, Ch. Pfaller, A. N. Kneifel, A. Schulz, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, im Druck.
- ⁸³ M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4038-4039.
- ⁸⁴ G. Linti, R. Frey, W. Köstler, H. Schwenk, *Chem. Ber. Recueil* **1997**, *130*, 663-668.
- ⁸⁵ M. A. Petrie, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *8*, 1309-1312.
- ⁸⁶ D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7050-7052.
- ⁸⁷ R. D. Culp, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5165.
- ⁸⁸ R. L. Wells, A. T. McPhail, L. J. Jones, M. F. Self, *Polyhedron* **1993**, *2*, 141-147.
- ⁸⁹ J. M. A. Baas, H. van Bekkum, M. A. Höfnagel, B. M. Wepster, *Recueil Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1969**, *88*, 1110.
- ⁹⁰ A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 235.
- ⁹¹ M. Yoshifuji, L. Shima, N. Inamoto, *Tetrahedron Letters* **1979**, *41*, 3963-3964.
- ⁹² R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Organometallics* **1995**, *14*, 3264-3267.

- ⁹³ A. Meller, S. Pusch, E. Pohl, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2255-2257.
- ⁹⁴ H. Rahbarnoohi, M. J. Heeg, J. P. Oliver, *Organometallics* **1994**, *13*, 2123-2126.
- ⁹⁵ T. Mätzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 624.
- ⁹⁶ D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308.
- ⁹⁷ a) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972; b) E. Wehman, J. T. B. H. Jastrzebski, J.-M. Ernsting, D. M. Grove, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 133.
- ⁹⁸ W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371.
- ⁹⁹ K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353.
- ¹⁰⁰ S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **1992**, *11*, 2729.
- ¹⁰¹ P. R. Markie, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- ¹⁰² S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, C. A. McGearry, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 273.
- ¹⁰³ J. Prust, P. Müller, C. Rennekamp, H. W. Roesky, I. Usón, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2265-2266.
- ¹⁰⁴ Th. Rotter, A. N. Kneifel, P. Mayer, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, im Druck.
- ¹⁰⁵ R. L. Wells, S. R. Aubuchon, M. F. Self, *Organometallics* **1992**, *11*, 3370-3375.
- ¹⁰⁶ M. F. Self, A. T. McPhail, L. J. Jones III, R. L. Wells, *Polyhedron* **1994**, *4*, 625-634.
- ¹⁰⁷ R. L. Wells, A. T. McPhail, M. F. Self, *Organometallics* **1993**, *12*, 3363-3367.
- ¹⁰⁸ B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, I. Pantenburg, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3633-3641.
- ¹⁰⁹ D. J. Brauer, Gerd Hasselkuß, S. Morton. S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1161-1172.
- ¹¹⁰ U. Vogel, P. Hömensch, K.-Ch. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 515-519.
- ¹¹¹ R. Contant, M. Abbessi, R. Thouvenot, G. Herve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3597.
- ¹¹² L. Zhang, P. Gamasa, J. Gimeno, R. Carbajo, F. Lopez-Ortiz, F. Guedes Da Silva, A. Pombeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 341-350.

- ¹¹³ G. Carriedo, F. Garcia Alonso, J. Garcia, R. Carbajo, F. Lopez Ortiz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1015-1020.
- ¹¹⁴ a) E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2547; b) E. Moser, E. O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss, E. Louis, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 377; c) R. M. Dahlgreen, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3154.
- ¹¹⁵ F. Nief, F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 349-355.
- ¹¹⁶ U. Vogel, K.-C. Schwan, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2062-2065.
- ¹¹⁷ Th. Rotter, K. Karaghiosoff, P. Mayer, M. Westerhausen, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 420-425.
- ¹¹⁸ U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409.
- ¹¹⁹ J. A. Burns, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Organometallics* **1995**, *14*, 1533-1535.
- ¹²⁰ P. Sauvageot, O. Blacque, M. Kubicki, S. Jugé, C. Moïse, *Organometallics* **1996**, *15*, 2399-2403.
- ¹²¹ N. Pillarsetty, K. Raghuraman, C. Barnes, K. Katti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 331-336.
- ¹²² D. Gudat, *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 253-259.
- ¹²³ R. L. Keiter, D. G. Vander Velde, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, C34-C36.
- ¹²⁴ K. Karaghiosoff, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, D. M Grant und R. K. Harris, Herausgeber, Wiley, Chichester **1996**, *Vol. 6*, 3612-3619.
- ¹²⁵ L. Weber, M. Meyer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5401-5408.
- ¹²⁶ M. Westerhausen, R. König, unveröffentlicht (ausgewählte Strukturdaten: Cr1-P1, 252.1(0); P1-Si1, 228; P1-Si2, 229.5(0); P1-Si3, 228.4(0); Cr1-P1-Si1, 115.3; Cr1-P1-Si2, 113.93(0); Cr1-P1-Si3, 112.47(0)).
- ¹²⁷ E. Hey-Hawkins, E. Sattler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *10*, 775-776.
- ¹²⁸ E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 1-12.
- ¹²⁹ a) G. Fritz, *Comments Inorg. Chem.* **1982**, *1*, 329; b) G. Fritz, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 171.
- ¹³⁰ a) M. Driess, K. Merz, C. Monsé, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2264-2268; b) C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1414-1416.

- ¹³¹ M. Westerhausen, Th. Rotter, H. Görls, Ch. Birg, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 766-770.
- ¹³² Ch. Birg, *Dissertation*, **2000**, München.
- ¹³³ A. Ostrowski, J. Jeske, P. Jones, R. Streubel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1135-1140.
- ¹³⁴ K. Nishide, S. Ito, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 79-84.
- ¹³⁵ R. L. Keiter, M. J. Madigan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 341-346.
- ¹³⁶ H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, *19*, 907-960.
- ¹³⁷ R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 71-85.
- ¹³⁸ S.-G. Shyu, M. Calligaris, G. Nardin, A. Wojcicki *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3617-3625.
- ¹³⁹ R. L. Keiter, M. J. Madigan, *Organometallics* **1982**, *1*, 409-411.
- ¹⁴⁰ R. Dorta, D. Broggini, R. Stoop, H. Rügger, F. Spindler, A. Togni, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 267-278.
- ¹⁴¹ a) M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8295-8296;
b) M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4439-4454.
- ¹⁴² a) Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405; b) T. Hayashi, M. Sawamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1999-2012.
- ¹⁴³ N. W. Boaz, E. B. Mackenzie, S. D. Debenham, S. E. Large, J. A. Ponasik, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1872-1880.
- ¹⁴⁴ T. Ireland, K. Tappe, G. Grossheimann, P. Knochel, *Chem. Eur. J* **2002**, *8*, 843.
- ¹⁴⁵ D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502-2505.
- ¹⁴⁶ M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127-136.
- ¹⁴⁷ W. Henderson, S. R. Alley, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 120-128.
- ¹⁴⁸ R. Pietschnig, M. Nieger, E. Niecke, K. Airola, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 237-242.
- ¹⁴⁹ C. Spang, F. T. Edelman, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1247-1254.
- ¹⁵⁰ H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, *19*, 907-960.
- ¹⁵¹ N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1.
- ¹⁵² Schenkung von N. Mitzel, Universität Münster.

- ¹⁵³ COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Netherlands, **1998**.
- ¹⁵⁴ Z. Otwinowski & W. Minor, „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C.W. Carter & R.M. Sweet, pp. 307-326, Academic Press **1997**.
- ¹⁵⁵ SMART, *Software for the CCD Detektor System*, Version 5.05: Bruker AXS: Madison, WI, **1998**.
- ¹⁵⁶ SORTAV, R.H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, A 51, 33-38.
- ¹⁵⁷ A. Altomare, M. C Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32 115.
- ¹⁵⁸ G. M Sheldrick, SHELXL-93, Universität Goettingen **1993**; SHELXL-97, Universität Göttingen **1997**.
- ¹⁵⁹ D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, 24, 321.
- ¹⁶⁰ R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175.
- ¹⁶¹ T. Hahn (Edt.), *International Tables of Crystallography*, Vol. A., Space Group Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, **1984**.