

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES  
DER FAKULTÄT CHEMIE UND PHARMAZIE  
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

**ORGANO-PHOSPHOR-CHALKOGENIDE UND  
ELEKTRONENREICHE PHOSPHANE  
SYNTHESEN, STRUKTUREN, SPEKTROSKOPIE**



VORGELEGT VON

**KARIN LUX**

MÜNCHEN

2010



## Erklärung

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

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, den 12. Mai 2010



.....  
(Karin Lux)

Dissertation eingereicht am: 14. Mai 2010

1. Gutachter Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

2. Gutachter Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 11. Juni 2010





*Meinen Eltern gewidmet*



*Wer kämpft, kann verlieren. Wer nicht kämpft, hat schon verloren.*

(Bertolt Brecht)



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis April 2010 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von:

**Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff**

angefertigt.



## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater **Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff**, der mich bei der Entstehung dieser Arbeit in jeglicher Hinsicht unterstützt hat. Mit seinen wertvollen Ratschlägen, der Diskussionsbereitschaft, besonders wenn es um die Interpretation der NMR-Spektren ging, und seiner unermüdlichen Suche nach Kristallen hat er entscheidend zum Erfolg meiner Promotion beigetragen. Daneben hat er durch das Antreiben von Arbeitskreisausflügen die Gemeinschaft zusammengeschweißt und den Spaß nie zu kurz kommen lassen.

**Prof. Dr. Thomas M. Klapötke** danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das Vertrauen und die Übernahme des Zweitgutachtens.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitskreise Karaghiosoff und Klapötke (besonders die Vereinsheimmitglieder **Hendrik Radies, Franz Martin, Niko Fischer** und **Anian Nieder**) für die schöne Zeit und die freundliche Aufnahme am Lehrstuhl bedanken. Meinen Laborkollegen danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, besonders **Chrissi Rotter**, die mir während des Studiums eine große Stütze war und mich als Freundin begleitet hat. Auch danke ich **Susanne Scheutzow**, die mich in schwierigen Lebensphasen während meiner Promotion stets unterstützt hat und eine gute Freundin geworden ist. Nicht fehlen darf an dieser Stelle der Dank an meine talentierten F-Praktikanten **Mustafa Kidik, Tobias Blümke, Christoph Lindner, Florian Kniep, Martin Steinborn, Andreas Eckart, Matthias Zwiener** und **Alexander Dippold**, sowie der Lehramtlerin **Veronika Fisch**, welche alle ein wertvolles Teilstück zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiter möchte ich dem gesamten X-Ray Team für die gute Zusammenarbeit und im Speziellen **Dr. Peter Mayer** für die Hilfe bei kristallographischen Problemen danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Mitgliedern aus meiner Handballmannschaft bedanken, die mir neben dem Studium und der Promotionszeit immer den perfekten Ausgleich gegeben haben und mich seit langen Jahren begleiten.

Weiter möchte ich meiner Schwester **Kerstin Lux** für die Unterstützung danken, die mir stets ein Vorbild war. Bei **Lydia Horcicka, Eva Kellner** und **Maximilian Sabo** möchte ich mich für die langjährige Freundschaft und die Unterstützung in allen Lebenssituationen bedanken. Bei **Jörg Stierstorfer** möchte ich mich für die Hilfe, gerade in der Endphase meiner Promotion bedanken, der mir eine große Stütze war und mein Leben bereichert hat.

Mein größter Dank jedoch gilt meinen Eltern **Hannelore** und **Horst Lux**. Ohne Ihre moralische sowie finanzielle Unterstützung wäre dieses Studium nicht möglich gewesen. DANKE!





<b>1</b>	<b>Allgemeines</b> .....	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Neue Phosphor-Selen-Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Se<sub>m</sub></b> .....	<b>5</b>
<b>3.1</b>	<b>Allgemeines</b> .....	<b>6</b>
<b>3.2</b>	<b>Umsetzungen von Thiophen-2-yl-dichlorphosphan (1a)</b> .....	<b>7</b>
3.2.1	Synthese von <b>1a</b> .....	7
3.2.2	Umsetzung von <b>1a</b> mit Na <sub>2</sub> Se oder (TMS) <sub>2</sub> Se (1:1).....	8
<b>3.3</b>	<b>Umsetzungen von 2',6'-dimethoxybiphenyl-2-dichlorphosphan (1b)</b> .....	<b>10</b>
3.3.1	Synthese von <b>1b</b> .....	10
3.3.2	Umsetzung von <b>1b</b> mit Na <sub>2</sub> Se .....	12
3.3.3	Molekül- und Kristallstruktur von Triselenaphosphan <b>6b</b> .....	12
<b>3.4</b>	<b>Umsetzungen von 2,5-Dimethyl-2H-1,2,3-diazaphosphol-4-yl-dichlorphosphan (1c)</b> .....	<b>14</b>
3.4.1	Synthese von 2,5-Dimethyl-2H-1,2,3-diazaphosphol-4-yl-dichlorphosphan ( <b>1c</b> ).....	14
3.4.2	Umsetzung von <b>1c</b> mit Na <sub>2</sub> Se bzw. Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (1:1) .....	15
3.4.3	Molekül- und Kristallstruktur von <b>12c</b> .....	16
<b>3.5</b>	<b>Umsetzungen von 2,4,6-Tris(isopropyl)phenyldichlorphosphan(1d)</b> .....	<b>17</b>
3.5.1	Synthese von 2,4,6- Tris(isopropyl)phenyldichlorphosphan ( <b>1d</b> ).....	17
3.5.2	Umsetzung von <b>1d</b> mit Na <sub>2</sub> Se bzw. Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (1:1).....	18
3.5.3	Molekül- und Kristallstruktur von <b>14d</b> .....	19
<b>3.6</b>	<b>Umsetzungen von 2,4-Bis(trifluoromethyl)phenyl-dibromphosphan (1e)</b> .....	<b>20</b>
3.6.1	Umsetzung von <b>1e</b> mit Na <sub>2</sub> Se bzw. Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (1:1).....	20
<b>3.7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>21</b>
<b>3.8</b>	<b>Multikern NMR-Spektroskopie der P,Se-Heterozyklen und (RP)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b> .....	<b>22</b>
3.8.1	Diselenatriphospholane <b>2</b> .....	22
3.8.2	Diselenatriphospholan-2-selenide <b>3</b> .....	24
3.8.3	Selenatetraphospholane <b>4</b> .....	25
3.8.4	Triselenatetraphosphanorbornane <b>5</b> .....	26
3.8.5	Triselenatriphosphinane <b>6</b> .....	27
3.8.6	Triselenadiphospholane <b>7</b> .....	29
3.8.7	Selenadiphosphirane <b>9</b> .....	32
3.8.8	Tetraselenatetraphosphocane <b>14</b> .....	33
<b>4</b>	<b>Phosphor-Tellur Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Te<sub>m</sub></b> .....	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeines</b> .....	<b>35</b>
<b>4.2</b>	<b>Umsetzungen von Trifluoromethyldichlorphosphan 1f</b> .....	<b>37</b>

4.2.1	Umsetzung von <b>1f</b> mit Na <sub>2</sub> Te/ Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> .....	37
<b>4.3</b>	<b>Umsetzungen von Trityldichlorphosphan <b>1q</b> .....</b>	<b>38</b>
<b>4.4</b>	<b>Umsetzungen von 2,4,6-Tri-<i>t</i>Bu-phenyldichlorphosphan <b>1m</b> .....</b>	<b>39</b>
<b>4.5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>41</b>
<b>4.6</b>	<b>Multikern NMR-Spektroskopie der Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Te<sub>m</sub>.....</b>	<b>42</b>
4.6.1	Telluradiphosphirane <b>19</b> .....	42
4.6.2	Telluratriphosphetane <b>20</b> .....	42
4.6.3	Telluratetraphospholane <b>22</b> .....	44
4.6.4	Ditelluratriphospholan <b>23</b> .....	47
4.6.5	Tritelluratriphosphinane <b>24</b> .....	48
<b>5</b>	<b>Selenaphosponate (RP)<sub>n</sub>Se<sub>m</sub><sup>2-</sup> und Selenaphosphinate RP(H)Se<sub>2</sub><sup>-</sup> .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>51</b>
<b>5.2</b>	<b>Thiophen-substituierte Selenaphosponate und -phosphinate .....</b>	<b>52</b>
5.2.1	Molekül- und Kristallstruktur von <b>26a</b> ·THF·3H <sub>2</sub> O .....	53
5.2.2	Molekül- und Kristallstruktur von <b>26a</b> ·4CH <sub>3</sub> CN .....	56
<b>5.3</b>	<b>Diazaphospholyl-substituierte Selenaphosponate und -phosphinate .....</b>	<b>57</b>
5.3.1	Molekül- und Kristallstruktur des Natrium-diazaphosphols <b>33</b> .....	59
<b>5.4</b>	<b>2,4,6-Tri-<i>isopropylphenyl</i>-substituierte Selenaphosponate und -phosphinate .....</b>	<b>61</b>
<b>5.5</b>	<b>2,4-Trifluoromethylphenyl-substituierte Selenaphosponate und -phosphinate .....</b>	<b>62</b>
<b>5.6</b>	<b>Multikern NMR-Spektroskopie der Selenaphosponate und Selenaphosphinate.....</b>	<b>63</b>
5.6.1	Triselenaphosponate <b>26</b> .....	63
5.6.2	Diselenaphosponate <b>27</b> .....	63
5.6.3	Diselenaphosphinate <b>13</b> .....	64
5.6.4	Tetraselenahypodiphosponate <b>29</b> .....	64
5.6.5	Pentaseleнадiphosponate <b>30</b> .....	65
5.6.6	Hexaseleнадiphosponate <b>31</b> .....	66
<b>6</b>	<b>Cyclophosphane .....</b>	<b>67</b>
<b>6.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>68</b>
<b>6.2</b>	<b>Thiophen-substituierte Cyclophosphane.....</b>	<b>68</b>
6.2.1	Molekül- und Kristallstruktur von <b>18a</b> .....	69
<b>6.3</b>	<b>Biphenyl-substituierte Cyclophosphane.....</b>	<b>70</b>
6.3.1	Molekül- und Kristallstruktur von <b>16b</b> .....	70
<b>6.4</b>	<b>Diazaphosphol-substituierte Cyclophosphane .....</b>	<b>72</b>

<b>6.5</b>	<b>2,4-Bis(trifluoromethyl)phenyl-substituierte Cyclophosphane .....</b>	<b>73</b>
<b>6.6</b>	<b>Trifluoromethyl-substituierte Cyclophosphane .....</b>	<b>74</b>
<b>6.7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>74</b>
<b>6.8</b>	<b>Multikern NMR-Spektroskopie der Cyclophosphane .....</b>	<b>75</b>
6.8.1	Cyclotriphosphane <b>15</b> .....	75
6.8.2	Cyclotetraphosphane <b>16</b> .....	76
6.8.3	Cyclopentaphosphane <b>17</b> .....	77
<b>7</b>	<b>Strukturelle Beiträge zu Phosphin- und Phosphonsäuren.....</b>	<b>79</b>
<b>7.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>80</b>
<b>7.2</b>	<b>Strukturen der Phosphinsäuren (33) .....</b>	<b>80</b>
7.2.1	2',6'-(Dimethoxy)biphenyl-2-yl-phosphinsäure ( <b>33b</b> ) .....	80
7.2.2	2,4-Bis(trifluoromethyl)phenylphosphinsäure ( <b>33e</b> ) .....	83
7.2.3	Mesitylphosphinsäure ( <b>33k</b> ) .....	85
7.2.4	Strukturvergleich von <b>33</b> .....	87
<b>7.3</b>	<b>Strukturen der Phosphonsäuren (34) .....</b>	<b>88</b>
7.3.1	2,4-Bis(trifluoromethyl)phenylphosphonsäure ( <b>34e</b> ) .....	88
7.3.2	Pentafluorophenylphosphonsäure ( <b>34t</b> ) .....	89
7.3.3	Strukturvergleich von <b>34</b> .....	91
<b>8</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>93</b>
<b>8.1</b>	<b>Motivation und Aufgabenstellung .....</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>Iminophosphoranyldichlorphosphane.....</b>	<b>97</b>
<b>9.1</b>	<b>Synthese .....</b>	<b>98</b>
<b>9.2</b>	<b>Reaktionen mit S/Se.....</b>	<b>100</b>
<b>9.3</b>	<b>Reaktionen mit Natriumselenid und -diselenid .....</b>	<b>102</b>
9.3.1	Umsetzung von <b>1u</b> mit Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> .....	115
<b>10</b>	<b>Iminophosphoranyl-monochlorphosphane R<sub>3</sub>PNPR'Cl.....</b>	<b>118</b>
<b>10.1</b>	<b>Synthesen .....</b>	<b>119</b>
<b>10.2</b>	<b>Reaktionen der Iminophosphoranyl-chlorphosphane.....</b>	<b>126</b>
10.2.1	Reaktionen mit Chalkogenen (S, Se, Te).....	126
10.2.2	Hydrolyse .....	128
<b>10.3</b>	<b>Bis(iminophosphoranyl)phosphane .....</b>	<b>130</b>

<b>11</b>	<b>Iminophosphoranyl-phosphane <math>R_3PNPR_2'</math></b> .....	<b>133</b>
11.1	Synthesen .....	134
11.2	Umsetzungen mit Chalkogenen S, Se und Te.....	140
<b>12</b>	<b>Übergangsmetall-Komplexe mit Iminophosphoranyl- phosphanen</b> .....	<b>144</b>
12.1	Allgemeines .....	145
12.2	<b>PdCl<sub>2</sub>-Komplexe</b> .....	<b>145</b>
12.2.1	Komplexe (LPdCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	145
12.2.2	Vergleichende Betrachtung der Strukturen von <b>105, 108</b> und <b>109</b> .....	149
12.2.3	Komplexe L <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	149
12.3	<b>Pt(II)-Komplexe von Iminophosphoranylphosphanen</b> .....	<b>154</b>
12.3.1	Komplexe L <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> .....	154
12.3.2	Vergleichende Betrachtung der Strukturen von <b>101-104</b> .....	161
12.3.3	Fazit der Umsetzungen mit PdCl <sub>2</sub> und PtCl <sub>2</sub> .....	162
12.3.4	Umsetzung im Verhältnis 4:1 .....	162
12.4	Umsetzungen mit Pt(0).....	164
12.5	Umsetzungen mit Ni(CO) <sub>4</sub> .....	166
12.6	Gold(I)-Komplexe mit Iminophosphoranylphosphanen .....	170
12.7	Triphosphenium-Ionen mit Iminophosphoranylphosphanen.....	175
<b>13</b>	<b>Auf dem Weg zu Tris(iminophosphoranyl)phosphanen</b> .....	<b>177</b>
13.1	Allgemeines .....	178
13.2	Reaktionen der Trimethylsilylphosphane 36-38 .....	178
<b>14</b>	<b>Verkade's Phosphatrane</b> .....	<b>188</b>
<b>15</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>198</b>
<b>16</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>208</b>
16.1	<b>Analytik</b> .....	<b>208</b>
16.1.1	NMR-Spektroskopie .....	208
16.1.2	Massenspektrometrie .....	209
16.1.3	Schwingungsspektroskopie .....	210
16.1.4	Röntgenanalytik an Einkristallen.....	210
16.1.5	Schmelzpunkte .....	210

<b>16.2</b>	<b>Arbeitstechnik</b> .....	<b>211</b>
16.2.1	Allgemeine Schlenktechnik .....	211
16.2.2	Zentrifuge .....	211
<b>16.3</b>	<b>Chemikalien</b> .....	<b>211</b>
16.3.1	Absolute Lösemittel .....	212
16.3.2	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Dichlorphosphanen $\text{RPCl}_2$ mit Alkalimetallchalkogenide $\text{Na}_2\text{Ch}_m$ .....	212
<b>17</b>	<b>Synthese von Dichlorphosphanen</b> .....	<b>213</b>
<b>17.1</b>	<b>Synthese von Thiophen-2-yl-dichlorphosphan (1a)</b> .....	<b>213</b>
<b>17.2</b>	<b>Alternativer Syntheseweg von Thiophen-2-yl-dichlorphosphan (1a)</b> .....	<b>213</b>
<b>17.3</b>	<b>Synthese von 2',6'-Dimethoxybiphenyl-2-yl-dichlorphosphan (1b)</b> .....	<b>213</b>
17.3.1	Synthese von 2-Brom-2',6'-dimethoxybiphenyl ( <b>8</b> ) .....	213
17.3.2	Synthese von 2',6'-Dimethoxybiphenyl-2-yl-dichlorphosphan ( <b>1b</b> ) .....	214
<b>17.4</b>	<b>Synthese von 2,5-Dimethyl-2H-1,2,3-diazaphosphol-4-yl-dichlorphosphan (1c)</b> .....	<b>214</b>
17.4.1	Synthese von Acetonmethylhydrazon .....	214
17.4.2	Synthese von <b>1c</b> .....	215
<b>17.5</b>	<b>Synthese von 2,4,6-Isopropylphenyldichlorphosphan (1d)</b> .....	<b>215</b>
<b>18</b>	<b>Reaktionen von Dichlorphosphanen mit Alkalimetall Seleniden und <math>(\text{TMS})_2\text{Se}</math></b> .....	<b>216</b>
<b>18.1</b>	<b>Reaktionen von 1a</b> .....	<b>216</b>
18.1.1	Umsetzung von <b>1a</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ (1:1).....	216
18.1.2	Umsetzung von <b>1a</b> mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1) .....	216
18.1.3	Umsetzung von <b>1a</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (1:1:1).....	216
18.1.4	Umsetzung von <b>1a</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (2:2:1).....	216
18.1.5	Umsetzung von <b>1a</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (2:1:2).....	217
18.1.6	Umsetzung von <b>1a</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (3:2:2).....	217
<b>18.2</b>	<b>Reaktionen von 1b</b> .....	<b>217</b>
18.2.1	Umsetzung von <b>1b</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ (1:1) .....	217
<b>18.3</b>	<b>Reaktionen von 1c</b> .....	<b>217</b>
18.3.1	Umsetzung von <b>1c</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ (1:1).....	217
18.3.2	Umsetzung von <b>1c</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (1:1) .....	217
18.3.3	Umsetzung von <b>1c</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (1:1:1).....	218
18.3.4	Umsetzung von <b>1c</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (2:2:1).....	218
18.3.5	Umsetzung von <b>1c</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (2:1:2).....	218
18.3.6	Umsetzung von <b>1c</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (3:2:2).....	218
18.3.7	Umsetzung von <b>1c</b> mit $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (2:3) .....	218

<b>18.4</b>	<b>Reaktionen von 1d</b> .....	<b>219</b>
18.4.1	Umsetzung von <b>1d</b> mit Na <sub>2</sub> Se (1:1) .....	219
18.4.2	Umsetzung von <b>1d</b> mit Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (1:1) .....	219
18.4.3	Umsetzung von <b>1d</b> mit Na <sub>2</sub> Se und Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (1:1:1) .....	219
18.4.4	Umsetzung von <b>1d</b> mit Na <sub>2</sub> Se und Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (2:2:1) .....	219
<b>18.5</b>	<b>Reaktionen von 1e</b> .....	<b>219</b>
18.5.1	Umsetzung von <b>1e</b> mit Na <sub>2</sub> Se (1:1) .....	219
18.5.2	Umsetzung von <b>1e</b> mit Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (1:1) .....	220
18.5.3	Umsetzung von <b>1e</b> mit Na <sub>2</sub> Se und Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (1:1:1) .....	220
18.5.4	Umsetzung von <b>1e</b> mit Na <sub>2</sub> Se und Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (2:2:1) .....	220
18.5.5	Umsetzung von <b>1e</b> mit Na <sub>2</sub> Se und Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> (2:1:2) .....	220
<b>19</b>	<b>Reaktionen von Dichlorphosphanen mit Alkalimetall Telluriden und (TMS)<sub>2</sub>Te</b> .....	<b>221</b>
<b>19.1</b>	<b>Reaktionen von 1f</b> .....	<b>221</b>
19.1.1	Umsetzung von <b>1f</b> mit Na <sub>2</sub> Te (1:1) .....	221
19.1.2	Umsetzung von <b>1f</b> mit (TMS) <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> (1:1).....	221
<b>19.2</b>	<b>Reaktionen von 1q</b> .....	<b>221</b>
19.2.1	Umsetzung von <b>1q</b> mit Na <sub>2</sub> Te (1:1) .....	221
19.2.2	Umsetzung von <b>1q</b> mit Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> (1:1).....	221
<b>19.3</b>	<b>Reaktionen von 1m</b> .....	<b>222</b>
19.3.1	Umsetzung von <b>1m</b> mit Na <sub>2</sub> Te (1:1) .....	222
19.3.2	Umsetzung von <b>1m</b> mit Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> (1:1).....	222
19.3.3	Umsetzung von <b>1m</b> mit (TMS) <sub>2</sub> Te (1:1).....	222
<b>19.4</b>	<b>Synthese von Cyclophosphanen</b> .....	<b>222</b>
19.4.1	Umsetzungen von <b>1a</b> mit Na <sub>2</sub> Te.....	222
19.4.2	Umsetzungen von <b>1a</b> mit Magnesium .....	222
19.4.3	Umsetzung von <b>1b</b> mit Magnesium .....	222
19.4.4	Umsetzung von <b>1c</b> mit Na <sub>2</sub> Te und Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> .....	223
19.4.5	Umsetzung von <b>1c</b> mit Magnesium.....	223
19.4.6	Umsetzung von <b>1e</b> mit Na <sub>2</sub> Te.....	223
19.4.7	Umsetzung von <b>1f</b> mit Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> .....	223
<b>19.5</b>	<b>N-(Trimethylsilyl)phosphanimine 36-39</b> .....	<b>224</b>
<b>19.6</b>	<b>Iminophosphoranyldichlorphosphate 40-43</b> .....	<b>224</b>
<b>19.7</b>	<b>Reaktion von 40 mit Na<sub>2</sub>Se</b> .....	<b>225</b>
<b>19.8</b>	<b>Reaktion von 40 mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub></b> .....	<b>225</b>
<b>19.9</b>	<b>Reaktion von 41 mit Na<sub>2</sub>Se</b> .....	<b>225</b>
<b>19.10</b>	<b>Reaktion von 41 mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub></b> .....	<b>225</b>

## Inhaltsverzeichnis

19.11	Reaktion von 1u mit Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> .....	226
19.12	Synthesen von R <sub>3</sub> PNPR'Cl 60 und 61 .....	226
19.13	Umsetzung von 36 mit 1u.....	227
19.14	Umsetzung von 37 mit 1u.....	227
19.15	Umsetzung von 60h mit Schwefel und Selen.....	228
19.16	Synthese von Ph <sub>3</sub> PNPPh <sub>2</sub> (80).....	228
19.17	Synthese von (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNPPh <sub>2</sub> (81).....	228
19.18	Synthese von (Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNPPh <sub>2</sub> (82).....	228
19.19	Synthese von (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNP(OPh) <sub>2</sub> , (Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNP(OPh) <sub>2</sub> und Ph <sub>3</sub> PNP(OPh) <sub>2</sub> (83-85) .....	228
19.20	Umsetzung von R <sub>3</sub> PNPR' <sub>2</sub> 80, 82 und 83 mit S, Se und Te .....	229
19.21	Umsetzungen von R <sub>3</sub> PNPR' <sub>2</sub> mit PdCl <sub>2</sub> .....	229
19.22	Umsetzungen von R <sub>3</sub> PNPR' <sub>2</sub> mit PtCl <sub>2</sub> .....	230
19.23	Umsetzungen von R <sub>3</sub> PNPR' <sub>2</sub> mit Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) .....	231
19.24	Umsetzungen von R <sub>3</sub> PNPR' <sub>2</sub> mit Ni(CO) <sub>4</sub> .....	231
19.25	Umsetzung von Ph <sub>3</sub> PNPPh <sub>2</sub> (80) mit AuCl(tht).....	232
19.26	Umsetzung von Ph <sub>3</sub> PNPPh <sub>2</sub> (80) mit HAuCl <sub>4</sub> .....	232
19.27	Umsetzung von Ph <sub>3</sub> PNSiMe <sub>3</sub> (36) mit PCl <sub>3</sub> .....	233
19.28	Umsetzung von Ph <sub>3</sub> PNSiMe <sub>3</sub> (36) mit Ph <sub>3</sub> PNPCL <sub>2</sub> (40) (2:1) .....	233
19.29	Umsetzung von Ph <sub>3</sub> PNSiMe <sub>3</sub> (36) mit Ph <sub>3</sub> PNPCL <sub>2</sub> (40) und AlCl <sub>3</sub> (1:1:1 und 2:1:1) .....	233
19.30	Umsetzung von (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNSiMe <sub>3</sub> (37) mit PCl <sub>3</sub> (3:1).....	233
19.31	Umsetzung von (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNSiMe <sub>3</sub> (37) mit (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNPCL <sub>2</sub> (41) (2:1) .....	233
19.32	Umsetzung von (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNSiMe <sub>3</sub> (37) mit (Et <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNPCL <sub>2</sub> (41) und AlCl <sub>3</sub> (2:1:1).....	233
19.33	Umsetzung von (Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PNSiMe <sub>3</sub> (38) mit PCl <sub>3</sub> .....	234
19.33.1	Umsetzung vom Phosphatran 133 mit TMSN <sub>3</sub> in THF.....	234
19.33.2	Umsetzung vom Phosphatran 134 mit TMSN <sub>3</sub> in THF.....	234
19.33.3	Umsetzung vom Phosphatran 133 mit TMSN <sub>3</sub> in Toluol .....	234
<b>20</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>235</b>

## Inhaltsverzeichnis

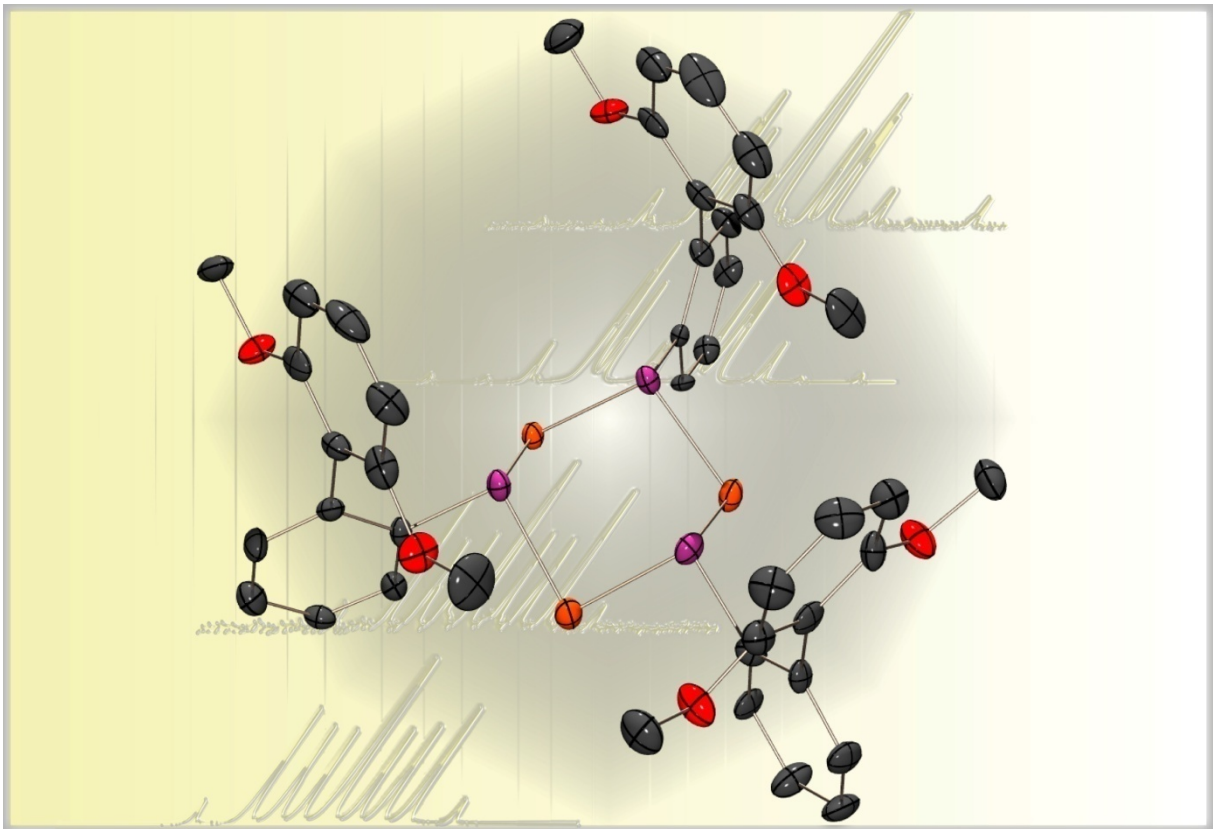
---

<b>20.1</b>	<b>Substituentenschlüssel.....</b>	<b>235</b>
<b>20.2</b>	<b>Formelverzeichnis .....</b>	<b>236</b>
<b>20.3</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>244</b>
<b>20.4</b>	<b>Tabelle Bindungslängen.....</b>	<b>246</b>
<b>20.5</b>	<b>Kristallographische Daten.....</b>	<b>247</b>
<b>20.6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>266</b>



# Teil 1

## Organophosphorchalkogenide

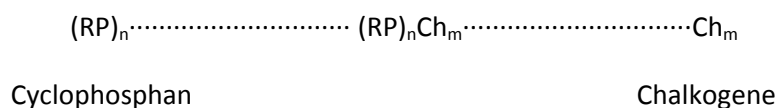


# 1 Allgemeines

Ein heute immer noch faszinierendes Element ist der im Jahre 1669 vom Alchimisten Henning Brand auf der Suche nach dem „Stein der Weisen“ entdeckte Phosphor. Dies ist auf die große Vielfalt des Phosphors zurückzuführen. Sowohl die große Anzahl an Verbindungen, als auch die Zahl der Struktur motive scheint kein Ende zu nehmen. Aufgrund dieser Eigenschaften und der Schrägbeziehung wird der Phosphor manchmal mit dem vielfältigsten aller Elemente, dem Kohlenstoff verglichen.<sup>[1]</sup> Aus diesem großen Gebiet der Phosphorchemie werden im ersten Teil dieser Arbeit die Phosphor-Chalkogen-Verbindungen herausgegriffen. Hier liegt der Schwerpunkt bei den weniger gut untersuchten schwereren Chalkogenen Selen und Tellur. Die Phosphor-Selen- und Phosphor-Tellur-Verbindungen sind wenig bekannt und werden immer noch als ungewöhnliche Verbindungsklasse betrachtet. Gerade dies, zusammen mit der präparativen Herausforderung macht den besonderen Reiz dieser Chemie aus. Zum anderen gilt die Begeisterung in diesem Teil der NMR-Spektroskopie. Angewendet auf die P-Se- und P-Te-Verbindungen erweist sich diese analytische Methode als mächtiges Instrument, welches den Einblick in die komplexen Verhältnisse dieser Verbindungsklassen überhaupt erst möglich macht. <sup>31</sup>P, <sup>77</sup>Se und <sup>125</sup>Te sind Halbspinnerne. Phosphor ist ein isotopenreines Element, während die NMR-aktiven Isotope von Selen (<sup>77</sup>Se) und Tellur (<sup>125</sup>Te) eine natürliche Häufigkeit von 7.58 % und 6.99 % haben.

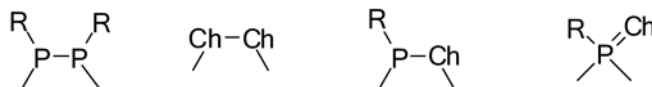
## *Quasibinäre Phosphor-Chalkogen-Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Ch<sub>m</sub> (Ch = Se, Te)*

An den Phosphor-Chalkogen-Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Ch<sub>m</sub> besteht ein grundlegendes Interesse. Zwei prominente Vertreter dieser Verbindungsklasse, welche in der organischen Synthese vielfach Verwendung finden, sind das Lawesson`s Reagenz<sup>[2]</sup> [(p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] und das Woollin`s Reagenz<sup>[3]</sup> [(PhP)<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>]. Aus der Kombination von zweibindigen Phosphinideneinheiten (RP<) mit zweibindigen Chalkogenatomen (Ch<) resultiert formal eine Vielzahl von Verbindungen der Zusammensetzung (RP)<sub>n</sub>Ch<sub>m</sub>. Diese Phosphor-Chalkogen-Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Ch<sub>m</sub> mit Ch = Se bzw. Te sind nur wenig geläufig und stehen im Rahmen dieser Arbeit im Mittelpunkt des Interesses.



Entsprechend dieser formalen Betrachtungsweise sind die Verbindungen (RP)<sub>n</sub>Ch<sub>m</sub> zwischen Cyclophosphanen (PP)<sub>n</sub> (n = 3-6) und Diphosphenen (RP)<sub>2</sub><sup>[4]</sup> einerseits und den elementaren Chalkogenen Ch<sub>m</sub><sup>[5]</sup> andererseits einzuordnen und folglich als quasibinäre Verbindungen anzusprechen. Quasibinäre Verbindungen sollten in sich die Eigenschaften beider Strukturelemente (RP und Ch) vereinen und somit eine große Vielfalt an unterschiedlichen Strukturen sowie interessante chemische Eigenschaften zeigen. In diesem System RP/Ch können verschiedene Struktur motive auftreten. Zum einen findet man das Chalkogen entweder als zweibindiges Brückenglied oder als terminales Glied. Dabei kann es einfach oder doppelt an den Phosphor gebunden sein. Im ersten Fall trägt es formal eine negative Ladung. Neben Strukturelementen mit heteroatomaren Bindungen, können auch solche, mit homoatomaren Bindungen auftreten (Schema

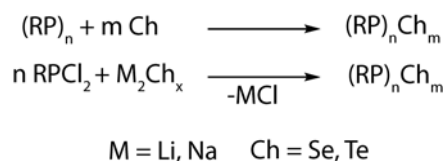
1.1). Neben den verschiedenen Ringgrößen liegt eine weitere Variationsmöglichkeit in der Auswahl der Substituenten am Phosphoratom.



Schema 1.1: Struktur motive der Phosphor-Chalkogen Heterozyklen  $(RP)_nCh_m$ .

### Synthesen

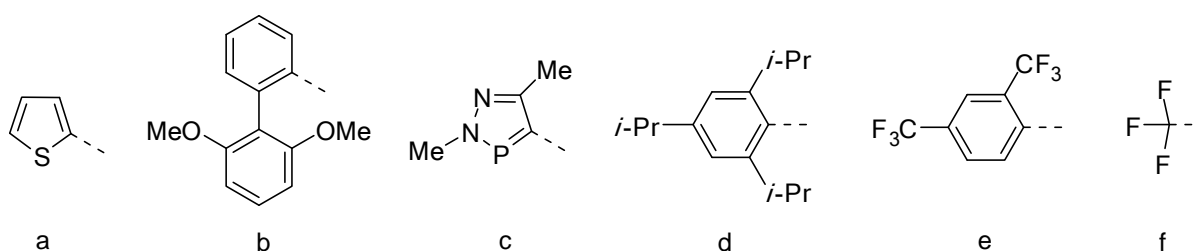
Für die Synthesen von Phosphor-Chalkogen Heterozyklen  $(RP)_nCh_m$  geht man von geeigneten Quellen für die Ringglieder (RP und Ch) aus und setzt diese im entsprechenden Verhältnis miteinander um. Verbindungen  $(RP)_nCh_m$  lassen sich hauptsächlich auf zwei Wegen herstellen. Zum einen kann ein Cyclophosphan  $(RP)_n$  mit einem Chalkogen direkt umgesetzt werden.<sup>[9,8,10,6]</sup> Dieser Weg ist beschränkt auf Substituenten R, welche ein Cyclophosphan stabilisieren und auf Chalkogene, die in der Lage sind die Cyclophosphate zu oxidieren. Dies versagt z.B. fast vollständig bei den Phosphor-Tellur Heterozyklen, weil die Oxidationskraft des Tellurs meist nicht ausreicht um das entsprechende Cyclophosphan zu oxidieren. Allgemeiner anwendbar ist die Kondensation von Dichlorphosphanen  $RPCl_2$  mit Alkalimetallchalkogeniden  $M_2Ch_x$  ( $x = 1, 2$ ).<sup>[6]</sup> Man kann auch anstelle der Alkalimetallchalkogenide  $M_2Ch$  auch die entsprechende Bis(trimethylsilyl)verbindung  $(TMS)_2Ch$  verwenden. Auf diesem Wege lassen sich Substituenten R einführen, für die stabile Cyclophosphate bislang unbekannt sind. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Verbindungen  $(RP)_nCh_m$  erfolgten ausschließlich auf diesem Weg (Schema 1.2).



Schema 1.2: Zwei Synthesewege für Phosphor-Chalkogen Heterozyklen  $(RP)_nCh_m$ .

## 2 Aufgabenstellung

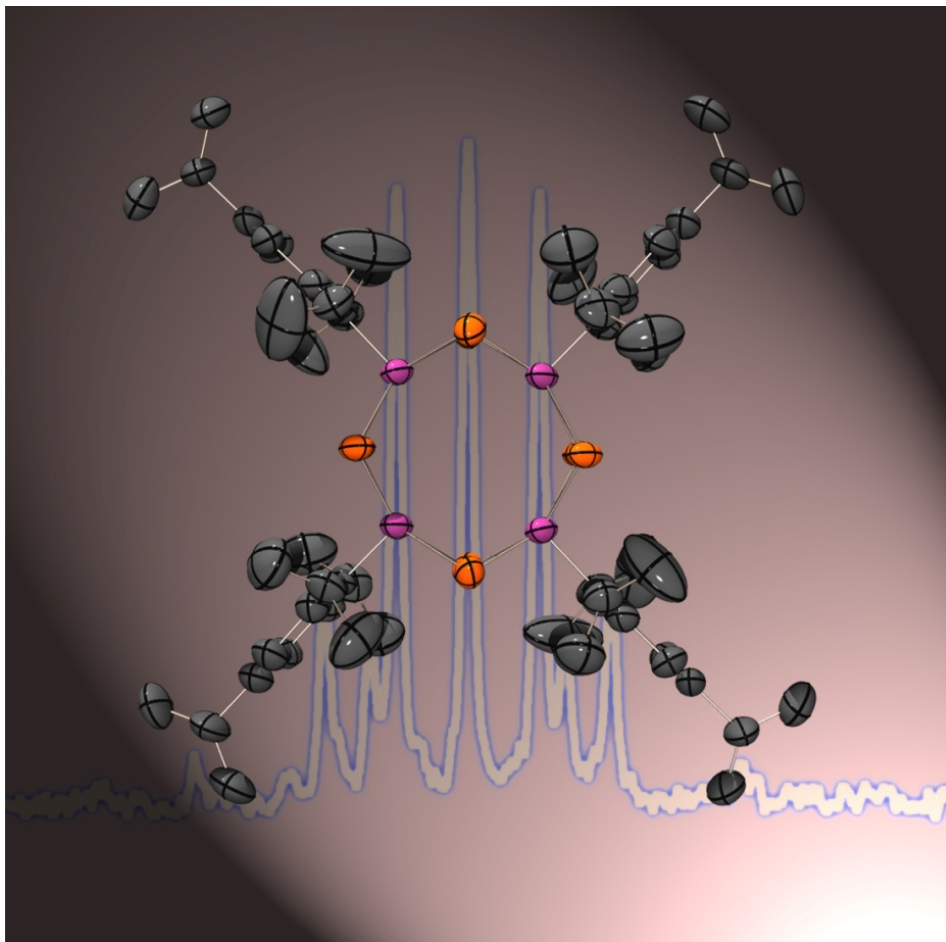
Die in diesem Kapitel der Dissertation vorgestellten Ergebnisse befassen sich mit Verbindungen  $(RP)_nCh_m$  ( $Ch = Se, Te$ ). Während Heterozyklen  $(RP)_nSe_m$  mit „unschuldigen“ Substituenten R (alkyl, aryl) vor allem durch Arbeiten in unserem Arbeitskreis<sup>[7,8]</sup> bekannt sind, richtet sich das Hauptinteresse auf Derivate mit „nicht unschuldigen“ Substituenten, welche elektronische und/oder sterische Einflüsse haben. Hier steht im Mittelpunkt des Interesses den Einfluss der Substituenten am Phosphoratom zu untersuchen. Es gilt herauszufinden, inwieweit die Substituenten am Phosphoratom Auswirkungen auf die Produktverteilung, Strukturen und Eigenschaften der Heterozyklen  $(RP)_nSe_m$  haben. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es einen Substituenten am Phosphoratom zu finden, bei dem die Bildung und Stabilität der Heterozyklen  $(RP)_nTe_m$  begünstigt ist.



Schema 2.1: Substituenten mit sterischen (b, d), elektronenschiebenden (a, c) und elektronenziehenden (e, f) Eigenschaften, die bei den Synthesen in dieser Arbeit untersucht wurden.

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von Substituenten am Phosphoratom untersucht (Schema 2.1). Zum einen wurden Umsetzungen mit elektronenreichen Heterozyklen (**a** und **c**) untersucht, wobei der Diazaphospholyl-Substituent durch die Existenz des Ringphosphors eine weitere Funktionalität mit sich bringt. Weiter wurden sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten (**b** und **d**) umgesetzt. Ausserdem wurden noch stark elektronenziehende Substituenten (**e** und **f**) auf ihren Einfluss untersucht. Im Folgenden werden jeweils die Synthesen der Dichlorphosphane  $RPCl_2$  mit den ausgewählten Substituenten ( $R = \mathbf{a-f}$ ) und deren Umsetzungen mit  $Na_2Ch/(TMS)_2Ch$  und  $Na_2Ch_2$  beschrieben. Die Identifizierung und Eigenschaften der so gebildeten Heterozyklen  $(RP)_nCh_m$  ( $Ch = Se, Te$ ) wird im Anschluss diskutiert.

### 3 Neue Phosphor-Selen-Heterozyklen $(RP)_nSe_m$



### 3.1 Allgemeines

Erste systematische Untersuchungen in unserem Arbeitskreis am System  $RP/Se$  bestätigen die große Vielfalt an Heterozyklen  $(RP)_nSe_m$ , wobei die Existenz dieser Verbindungen vorwiegend auf  $^{31}P$ - und  $^{77}Se$ -NMR spektroskopischen Daten basieren.<sup>[7,8]</sup> Man kennt heute Heterozyklen  $(RP)_nSe_m$  mit 14 verschiedenen  $RP/Se$ -Verhältnissen.<sup>[9]</sup> In mehreren Fällen werden für bestimmte  $RP/Se$ -Verhältnisse isomere Verbindungen beobachtet. Für die kleinsten Verbindungen aus zwei Gliedern (mit  $n = m = 1$ ) oder drei Gliedern (mit  $n = 1, m = 2$  oder mit  $n = 2, m = 1$ ) kennt man acyclische und somit ungesättigte Vertreter: Selenoxophosphane  $RPSe$  mit ( $R = -CR=PPh_3$ ),<sup>[10]</sup> Diselenoxophosphane  $RPSe_2$  ( $R = sMes$ ,<sup>[11]</sup>  $pTol$  (Kapitel 9.3.1)), bzw. Diphosphenselenide  $(RP)_2Se$ . Hier sieht man, dass der elektronenliefernde Phosphoniumylidrest die Monomere  $RPSe$  und  $RPSe_2$  gegenüber Oligomeren stabilisiert. Für  $RPSe_2$  wird dies auch durch den sperrigen  $sMes$ -Substituenten bewirkt. Bei den Heterozyklen begünstigen sterisch anspruchsvolle Substituenten sowohl kleine (dreigliedrige) wie auch große (sechs- und achtgliedrige) Ringe. Mit kleinen Alkylsubstituenten ( $R = Me, Et$ ) dominieren dagegen die Fünfringstrukturen. Der *tert*-Butyl-substituent nimmt eine Sonderposition ein, da mit diesem Substituent eine Vielzahl von Repräsentanten mit unterschiedlichen  $RP/Se$ -Verhältnissen entstehen. Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die Strukturen der bereits bekannten Verbindungen  $(RP)_nSe_m$ .

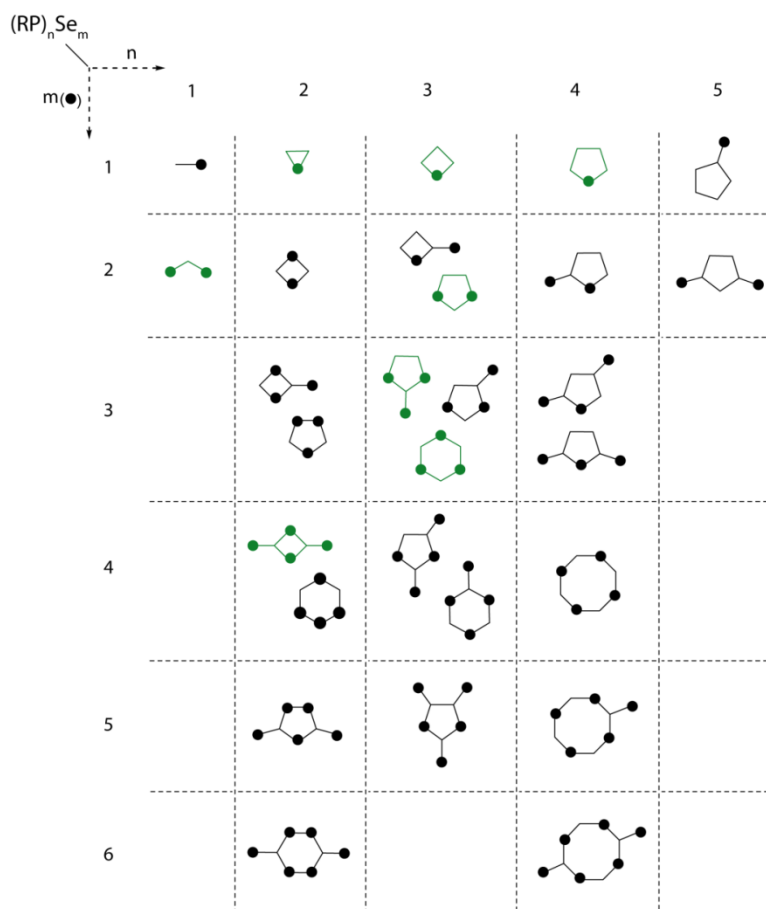
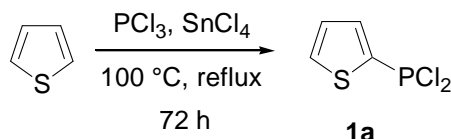


Abbildung 3.1: Beobachtete Strukturen von P/Se Verbindungen  $(RP)_nSe_m$ .

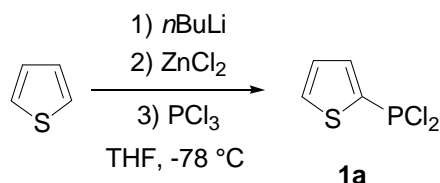
## 3.2 Umsetzungen von Thiophen-2-yl-dichlorphosphan (**1a**)

### 3.2.1 Synthese von **1a**

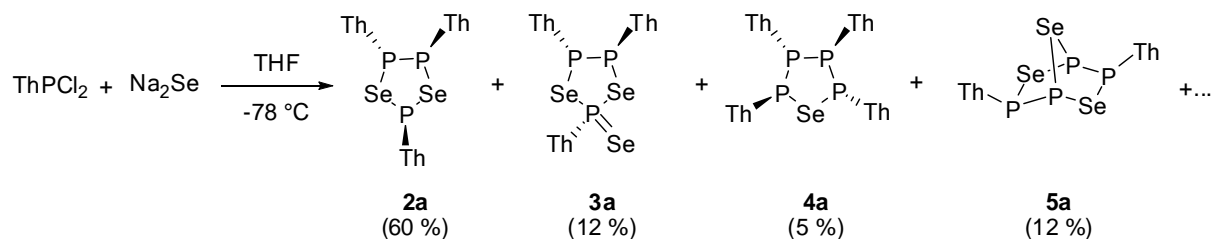


Die Synthese von **1a** erfolgte nach der Literaturvorschrift von Bentov *et al.*<sup>[12]</sup> Thiophen reagiert als elektronenreicher Aromat mit PCl<sub>3</sub> als Elektrophil, welches durch eine Lewis-Säure (SnCl<sub>4</sub>) aktiviert wird. Die Reaktion von Thiophen mit PCl<sub>3</sub> verläuft jedoch sehr langsam, so dass drei Tage Kochen unter Rückfluss nötig waren. Die elektronenreichen Fünfring Heterozyklen wie Thiophen, Furan und Pyrrol neigen zur Polymerisation.<sup>[13]</sup> Auf Grund dieser Eigenschaft gehen bei der Synthese von **1a** größere Mengen an Thiophen verloren, was zu einem Ausbeuteverlust führt. Bei der destillativen Aufarbeitung ist die Polymerisationsreaktion ebenfalls sehr störend.

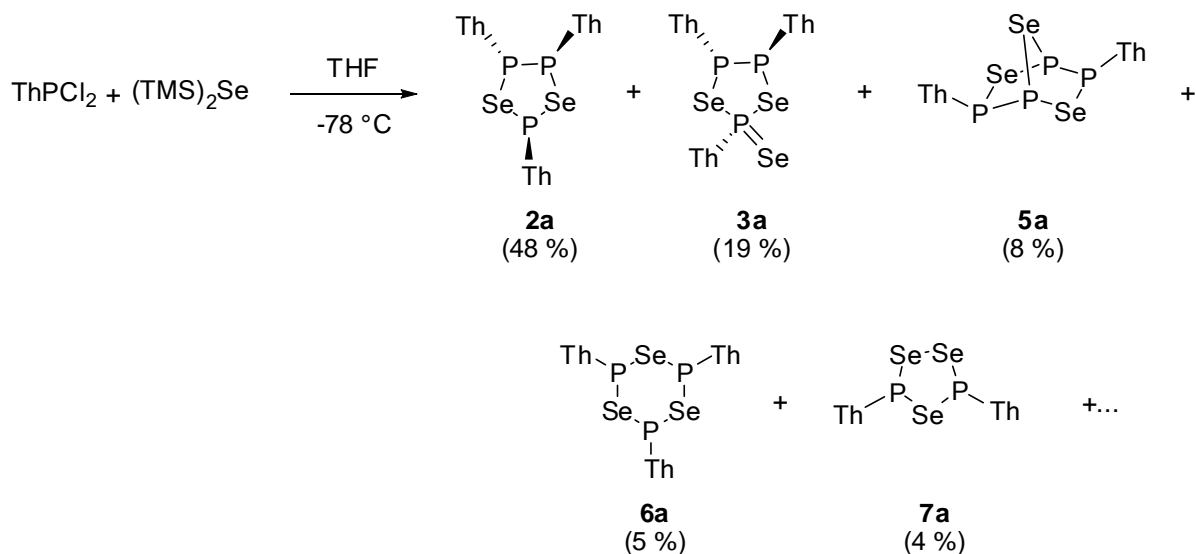
Im Zuge dieser Arbeit wurde aus diesen Gründen versucht, eine alternative Synthese zu finden. Es ist bekannt, dass Thiophen in 2-Position selektiv mit Butyllithium lithiiert werden kann,<sup>[14]</sup> woraus das Synthesekonzept resultiert. Nach der Lithiierung erfolgt eine Transmetallierung mit ZnCl<sub>2</sub> in die weniger reaktive Organozink-Verbindung, um eine unerwünschte Redoxreaktion im nächsten Schritt zu vermeiden. Die Umsetzung der Organozink-Verbindung mit PCl<sub>3</sub> führt zum gewünschten Dichlorphosphan **1a**.



Eine Mehrfachsubstitution ist bei dieser Reaktion nicht aufgetreten. Durch die gesenkte Reaktivität der Organozinkverbindung ist also eine selektive Synthese des Dichlor(thiophen-2-yl)phosphans (**1a**) möglich. Bei der Isolierung von **1a** sind auf diesem Weg jedoch andere Probleme aufgetreten. Der Versuch **1a** mit unpolaren Lösemitteln wie Pentan, Hexan oder Diethylether zu extrahieren schlugen fehl. Auch bei dem Versuch einer destillativen Aufreinigung konnte **1a** nicht sauber isoliert werden.

3.2.2 Umsetzung von **1a** mit Na<sub>2</sub>Se oder (TMS)<sub>2</sub>Se (1:1)Schema 3.1: Kondensation von **1a** mit Na<sub>2</sub>Se Verhältnis 1:1.

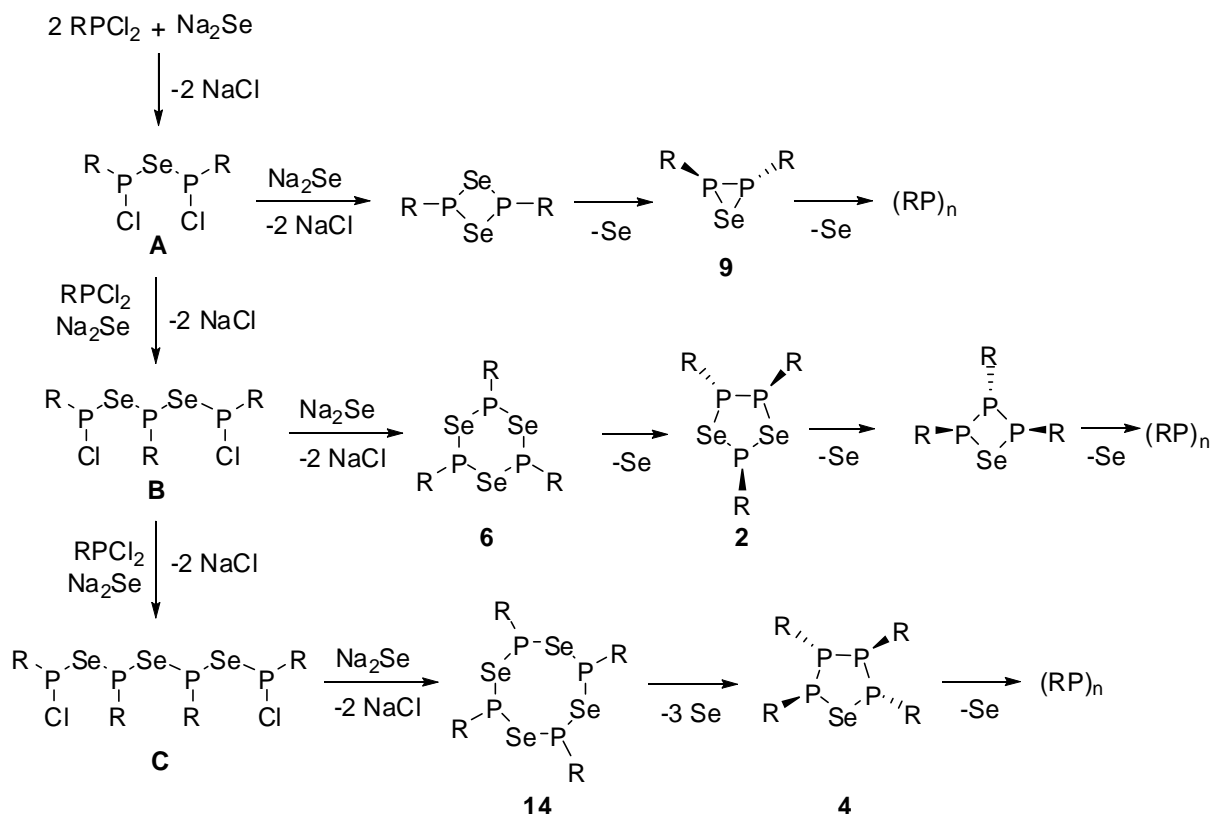
Die Kondensation von **1a** mit Na<sub>2</sub>Se führt nur im untergeordnetem Maße zu Verbindungen mit einem RP/Se Verhältnis von 1:1. Es entstehen selenreichere ( $n/m < 1$ ) und selenärmere ( $n/m > 1$ ) Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Se<sub>m</sub>, als es der eingesetzten Stöchiometrie entspricht und man erhält ein komplexes Gemisch. Die <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR spektroskopisch identifizierten Heterozyklen sind in Schema 3.1 aufgelistet. Das Diselenatriphospholan-2-selenid **3a** (12 %) ist der einzige beobachtete Heterozyklus mit gleichen Anteilen RP und Se. Bemerkenswert ist die Bildung des Heteronorboransystems **5a** (12 %). Die Entstehung von **5a** setzt die Spaltung von P-C-Bindungen voraus. Heteronorborane **5** wurden auch im Falle anderer elektronenreicher P-Substituenten (z.B. NR<sub>2</sub>, R = alkyl, aryl) bei analogen Umsetzungen unter den Reaktionsprodukten beobachtet.<sup>[15]</sup>

Schema 3.2: Kondensation von **1a** mit (TMS)<sub>2</sub>Se im Verhältnis 1:1.

Bei der Umsetzung von ThPCl<sub>2</sub> mit (TMS)<sub>2</sub>Se entsteht ebenfalls ein komplexes Gemisch an Phosphor-Selen-Heterozyklen. In diesem Fall wurden neben den selenarmen Verbindungen **2a** und **5a** auch das selenreichere Triselenadiphospholan **7a** <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Bemerkenswerterweise entsteht neben dem Diselenatriphospholan-2-selenid **3a** bei dieser Umsetzung auch das Konstitutionsisomere Triselenatriphosphinan **6a**. Welches der beiden Isomere entsteht, hängt offenbar entscheidend vom räumlichen Bedarf des Phosphorsubstituenten R ab. Für kleinere Substituenten (R = Me, Et, *i*Pr und Ph)<sup>[7,8,9]</sup> kristallisiert sich das Diselenatriphospholan-2-



selenid **3** als das stabilere Isomer heraus. Mit steigendem Raumbedarf des Phosphorsubstituenten wird die Sechsringstruktur im Triselenatriphosphinan **6** günstiger. Für  $R = tBu$  lassen sich beide Isomere nebeneinander beobachten, wobei das Gleichgewicht mehr auf der Seite des Diselenatriphospholan-2-selenid **3** liegt, für  $R = Mes$  liegt es bereits vollständig auf der Seite des Triphosphinans **6**. Mit dem hier verwendeten Thiophen-Substituenten verhält es sich analog wie beim  $tBu$ -Substituenten.



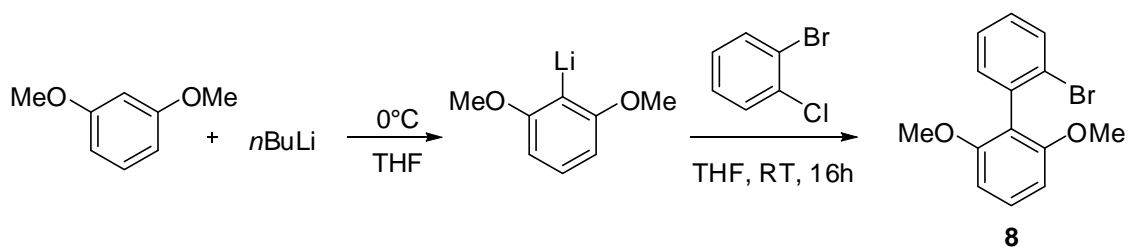
Schema 3.3: Möglicher Verlauf der Kondensation von Dichlorphosphanen mit  $Se^{2-}$ .

Ein möglicher Entstehungsweg für die beobachteten Reaktionsprodukte ist in Schema 3.3 dargestellt. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Identifizierung<sup>[8]</sup> von Zwischenstufen A, B und C mit sperrigen Phosphorsubstituenten (z.B. Mesityl) kann man von einem stufenweisen Ringaufbau ausgehen. Jeder Kondensationsschritt wird durch eine nucleophile Substitution eines Chloratoms am Phosphor durch ein Selenidion eingeleitet. Nach der nucleophilen Substitution kann entweder eine intramolekulare Chloridabspaltung unter Bildung von Verbindungen  $(RP)_nSe_m$  oder eine Kondensation mit einem weiteren Molekül  $RPCl_2$  unter Kettenverlängerung zu Phosphinen der Reihe  $(RP)_nSe_{n-1}Cl_2$  folgen. Die Länge der gebildeten Kette hängt stark vom Phosphorsubstituenten ab. Die Bildung der Verbindung **7a** lässt sich durch die formale Selenierung von Diselenadiphosphetan zum Disenadiphosphetan-2-selenid und anschließender Isomerisierung zum Konstitutionsisomer erklären. Die gebildeten Verbindungen wurden  $^{31}P$ - und  $^{77}Se$ -NMR-spektroskopisch identifiziert (Abschnitt 3.8).

### 3.3 Umsetzungen von 2',6'-dimethoxybiphenyl-2-dichlorphosphan (**1b**)

#### 3.3.1 Synthese von **1b**

Synthese von 2-Brom-2',6'-dimethoxybiphenyl (**8**)



Schema 3.4: Synthese von 2-Brom-2',6'-dimethoxybiphenyl (**8**).

Die Synthese von 2-Brom-2',6'-dimethoxybiphenyl (**8**) ist in der Literatur mehrfach beschrieben.<sup>[16,17,18]</sup> Zunächst erfolgt die *ortho*-Lithiierung von 1,3-Dimethoxybenzol mit *n*BuLi. Die intermediär gebildete Lithiumspezies wird dann mit 1,2-Dibromchlorbenzol umgesetzt, und man erhält das Biphenylderivat **8** nach Umkristallisation in hoher Ausbeute (80 %).

*Molekül- und Kristallstruktur von 2-Brom-2',6'-dimethoxybiphenyl (8)*

2-Brom-2',6'-dimethoxybiphenyl (**8**) kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/n$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 3.2 abgebildet. Die beiden Phenylringe des Biphenyl-Fragments stehen nahezu senkrecht aufeinander. Der Torsionswinkel C8-C7-C6-C5 beträgt 90.9°. Die Bindungslängen der C-C Bindungen innerhalb der Ringe variieren leicht zwischen 1.38 Å und 1.40 Å, die Bindungswinkel zwischen 118° und 121°. Die C6-C7 Bindung, welche die Verbindung zwischen den beiden aromatischen Ringen darstellt, entspricht mit 1.496(3) Å praktisch einer C-C-Einfachbindung. Die C-Br-Bindungslänge liegt mit 1.896(2) Å im normalen Bereich<sup>[19]</sup>. Die C(sp<sup>2</sup>)-Sauerstoff Bindungslängen sind mit 1.37 Å wie erwartet kürzer als die C(sp<sup>3</sup>)-Sauerstoff Bindungslängen mit 1.43 Å.<sup>[19]</sup>

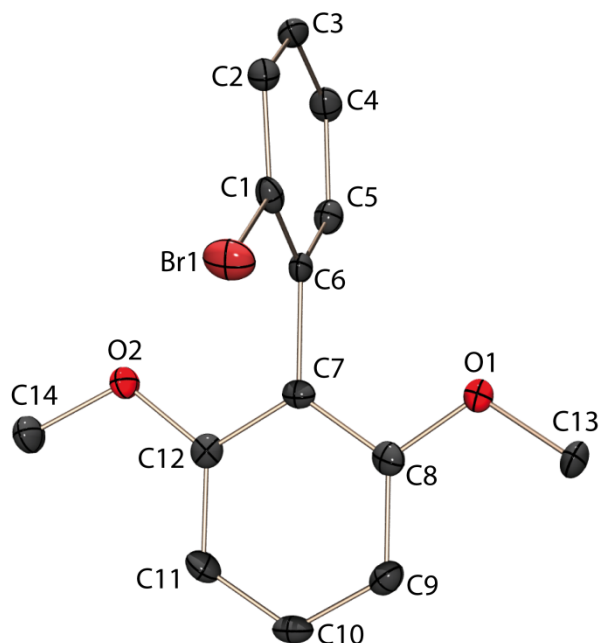
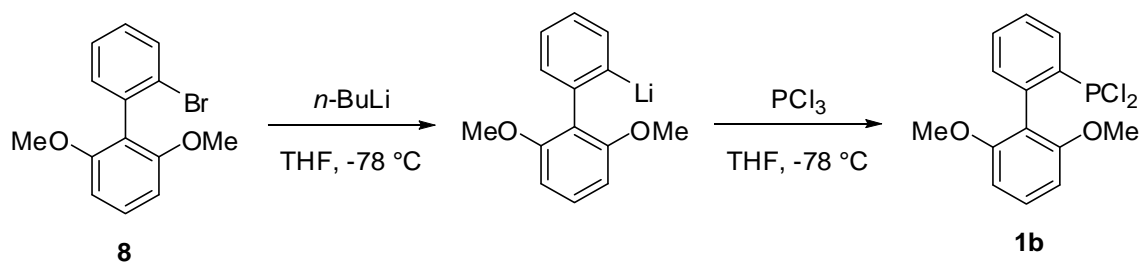


Abbildung 3.2: Molekülstruktur von **8** im Kristall; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; C1-Br1: 1.896(2) Å; O1-C6: 1.371(3) Å; O1-C13: 1.424(3) Å; O2-C12: 1.370(3) Å; O2-C14: 1.430(3) Å; C6-C7: 1.496(3) Å.

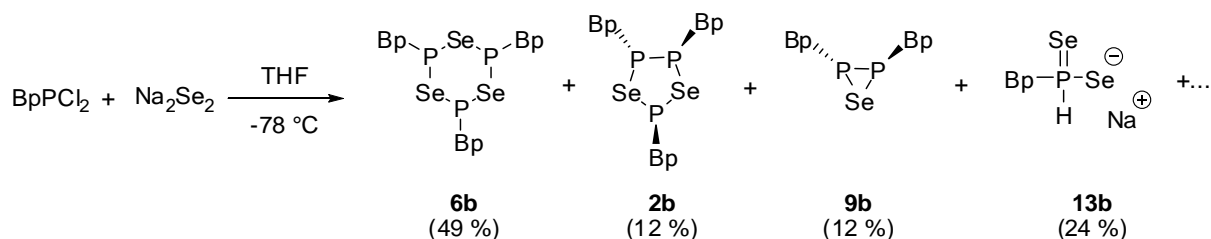
#### Synthese von 2',6'-Dimethoxybiphenyldichlorphosphan (**1b**)



Schema 3.5: Synthese von 2',6'-Dimethoxybiphenyldichlorphosphan **1b**.

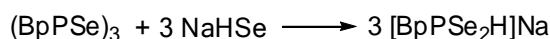
Das Bromatom in 2-Bromo-2',6'-dimethoxy-biphenyl **8** kann mit Hilfe eines Halogen-Metall-Austausches durch Lithium substituiert werden. Hierzu wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von **8** in THF, *n*-Butyllithium gegeben. Der Austausch erfolgt sehr schnell, selbst bei diesen Temperaturen benötigt die Reaktion nur wenige Minuten. Die entstandene Suspension wird weiterhin gekühlt und dazu direkt unter starkem Rühren  $\text{PCl}_3$  zugegeben. Im Gegensatz zu anderen Umsetzungen von Lithiumverbindungen mit  $\text{PCl}_3$ , muss bei dieser Reaktion nicht das  $\text{PCl}_3$  vorgelegt werden. Trotz des lokalen Überschusses der Lithiumverbindung bildet sich selektiv das Dichlorphosphan **1b**, sofern das  $\text{PCl}_3$  schnell zugegeben wird und die Reaktionsmischung stark gerührt wird. Dies ist vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch des Biaryl-Systems zurückzuführen. Hat sich das Dichlorphosphan **1b** gebildet, wird das Phosphoratom durch den großen Substituenten und die nahe gelegene Methoxygruppe gut abgeschirmt, so dass die Zweitsubstitution durch einen großen Rest ausbleibt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigt nach Zugabe von  $\text{PCl}_3$  nur das Signal des Dichlorphosphans bei 163.5 ppm.

### 3.3.2 Umsetzung von **1b** mit Na<sub>2</sub>Se



Schema 3.6: Kondensation von **1b** mit Na<sub>2</sub>Se im Verhältnis 1:1.

Bei der Kondensation der äquimolaren Menge von **1b** mit Na<sub>2</sub>Se entsteht das Triselenatriphosphinan **6b**. Das isomere Diselenatriphospholan **3b** konnte im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. Die Bevorzugung der Triselenatriphosphinanstruktur ist sicher durch den großen sterischen Bedarf des Biphenylsubstituenten am Phosphor begründet. In einem sechsgliedrigen Ring hat er die Möglichkeit die sterisch günstige äquatoriale Position einzunehmen (Abschnitt 3.3.3, Abbildung 3.2). Neben **6b** wurden noch das Diselenatriphospholan **2b** und das Selenadiphosphiran **9b** NMR-spektroskopisch identifiziert (s. Abschnitt 3.8). Interessanterweise enthielt die Reaktionslösung größere Mengen (24 %) des Diselenaphosphinat **13b**. Es entsteht sehr wahrscheinlich durch Reaktion von **6b** mit HSe<sup>-</sup>, welches im verwendeten Na<sub>2</sub>Se vorhanden war:



Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man für **13b** ein Singulett bei δ<sup>31</sup>P = -35.6 ppm mit einem Paar von <sup>77</sup>Se-Satelliten mit der relativen Intensität von 14 %, was auf die Anwesenheit von zwei Selenatome schließen lässt. Die <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub>-Kopplungskonstante ist mit 581.8 Hz groß und typisch für die Kopplung von <sup>77</sup>Se gebunden am tetrakoordinierten Phosphor. Das Vorliegen einer direkten P-H-Bindung wird durch die Dublettaufspaltung (<sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 464.3 Hz) im <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum belegt. Im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei δ<sup>77</sup>Se = -18.4 ppm.

### 3.3.3 Molekül- und Kristallstruktur von Triselenaphosphinan **6b**

Farblose Einkristalle von **6b** wurden nach Aufarbeitung der Reaktionslösung aus CS<sub>2</sub> gewonnen. Das 2,4,6-Tris(bp)-1,3,5-triselenatriphosphinan **6b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit, wie in Abbildung 3.3 gezeigt, gehört ein komplettes Molekül **6b** zusammen mit drei Lösemittelmolekülen CS<sub>2</sub> und einem Wassermolekül, welche aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet sind. Der sechsgliedrige Ring liegt in der Sesselkonformation vor, wobei die sterisch anspruchsvollen Phosphor-Substituenten die sterisch günstigeren äquatorialen Positionen einnehmen. Die P-Se-Abstände liegen zwischen 2.282(1) und 2.291(1) Å und sind typisch für P-Se-Einfachbindungen (2.25-2.27 Å in (RP)<sub>2</sub>Se, R = aryl).<sup>[20]</sup> Die P-C-Abstände zum Biphenylsubstituent liegen zwischen 1.832(5) und 1.855(6) im Bereich einer formalen P-C-Einfachbindung (1.87 Å).<sup>[19]</sup> Die endocyclischen Winkel an den Phosphoratomen (101.8(1)-102.4(1)°) sind erwartungsgemäß größer als die Winkel an den Selenatomen (90.2(1)-93.2(1)°) was zu einer Verzerrung des Sessels führt.

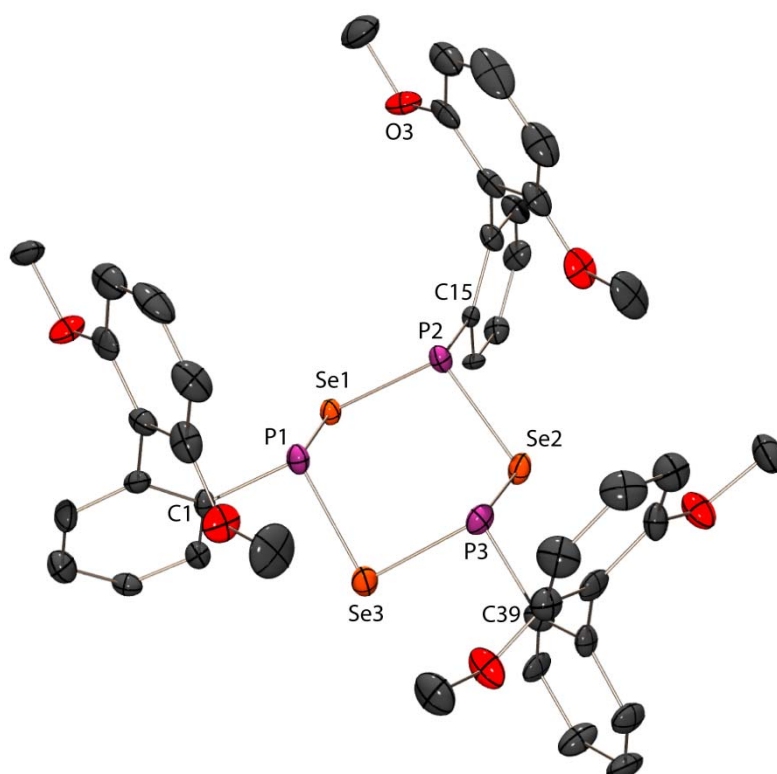


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von **6b** im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome und die Moleküle CS<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.1 Ausgewählte Abstände und Winkel von **6b**.

Abstände [Å]			
Se1-P1	2.287(1)	Se3-P1	2.282(1)
Se1-P2	2.282(1)	Se3-P3	2.287(1)
Se2-P2	2.291(1)	P1-C <sup>a)</sup>	1.841
Se2-P3	2.285(1)		
Winkel [°]			
P1-Se1-P2	90.2(1)	Se1-P2-C15	97.1(2)
P2-Se2-P3	93.5(1)	Se2-P2-C15	97.1(2)
P1-Se3-P3	93.2(1)	Se1-P1-C1	97.6(2)
Se1-P1-Se3	102.4(1)	Se3-P1-C1	96.4(2)
Se1-P1-Se2	102.1(1)	Se2-P3-C39	97.2(2)
Se2-P3-Se3	101.8(1)	Se3-P3-C39	95.4(2)

<sup>a)</sup> Mittelwert für Phosphor-Kohlenstoff Bindungsabstände.

Das Triselenatriphosphinan **6b** ist einer der ersten strukturell untersuchten Heterozyklen, mit einem sechsgliedrigen P,Se-Ring. In unserem Arbeitskreis<sup>[9]</sup> konnten zwei weitere Vertreter ebenfalls strukturell charakterisiert werden, die sich für einen Strukturvergleich anbieten. Es handelt sich zum einen um das tritylsubstituierte- und zum anderen um das triptyceny-substituierte Triselenatriphosphinan. Weiter bietet sich für einen Strukturvergleich das analoge sMes-substituierte Trithiatriphosphinan<sup>[21]</sup> an. Alle vier Heterozyklen enthalten einen sechsgliedrigen Ring in der Sesselkonformation, bei dem die Substituenten am Phosphor in der sterisch günstigeren

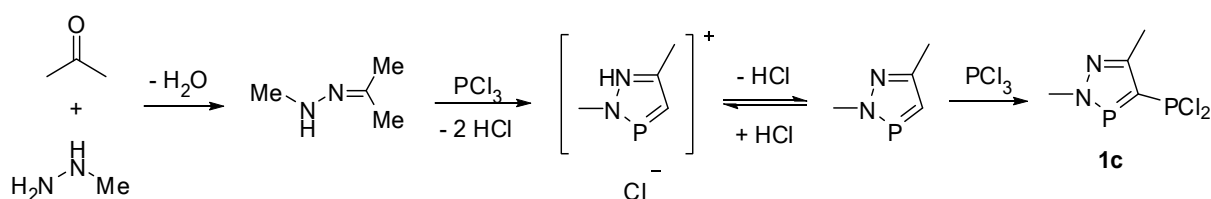
äquatorialen Position liegen. Der Austausch der Selenatome im Triphosphinan gegen Schwefel führt zu einer Aufweitung der endocyclischen Bindungswinkel an den Phosphoratomen. Im Falle von (TrtP)<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> und (TriptP)<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> sind die P-Se-P Winkel erwartungsgemäß kleiner als bei der analogen Schwefelverbindung.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Strukturparameter von **6b**, (TrtP)<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>, (TriptP)<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> und (sMes)<sub>3</sub>S<sub>3</sub> im Vergleich.

	<b>6b</b>	(TrtP) <sub>3</sub> Se <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>	(TriptP) <sub>3</sub> Se <sub>3</sub> <sup>[9]</sup>	(sMes) <sub>3</sub> S <sub>3</sub> <sup>[21]</sup>
d(Se-P)	2.282-2.291	2.309-2.272	2.91-2.278	-
d(P-C)	1.832-1.855	1.929-1.934	1.872	1.860
< P-Ch-P	90.2-93.2	84.3-87.6	87.5	91.9
< Ch-P-Ch	101.8-102.4	101.5-102.4	102.7	105.9

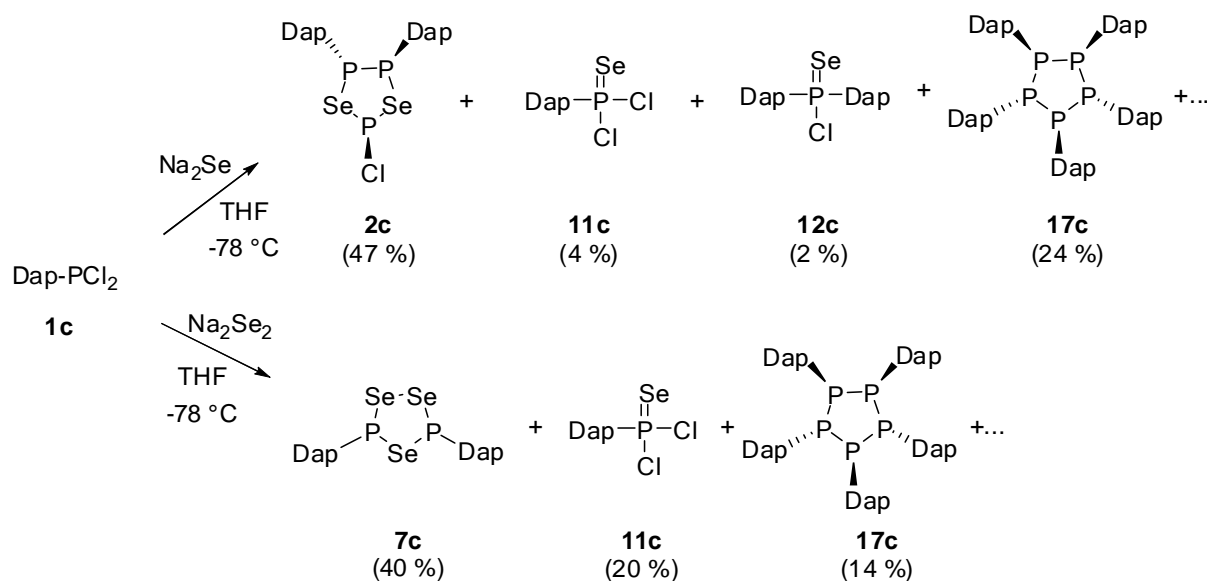
### 3.4 Umsetzungen von 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-4-yl-dichlorphosphan (**1c**)

#### 3.4.1 Synthese von 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-4-yl-dichlorphosphan (**1c**)

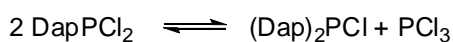


Schema 3.7: Synthese von 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-4-yl-dichlorphosphan (**1c**).

Zur Synthese von 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-4-yl-dichlorphosphan (**1c**) geht man vom Methylhydrazon des Acetons aus,<sup>[22]</sup> welches mit einem Überschuss an PCl<sub>3</sub> unter Rückflussbedingungen in Toluol umgesetzt wird. Zunächst erfolgt eine Cyclokondensation des PCl<sub>3</sub> mit dem NNCC-Gerüst des Hydrazons zum 1,2,3-Diazaphosphol, wobei das Hydrochlorid des 2,5-2*H*-1,2,3-diazaphosphol gebildet wird. Das im Gleichgewicht stehende 2*H*-1,2,3-Diazaphosphol reagiert dann mit weiterem PCl<sub>3</sub> unter Substitution in 4-Position zum Dichlorphosphan **1c**<sup>[23,24]</sup> (Schema 3.7).

3.4.2 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se bzw. Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1)

 Schema 3.8: Kondensationen von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se/Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1.

Die Umsetzung des Diazaphospholyldichlorphosphans **1c** mit der äquimolaren Menge Na<sub>2</sub>Se nimmt einen unerwarteten Verlauf. Er wird einerseits durch die Mobilität des Diazaphosphorsubstituenten und andererseits durch das Reduktionsvermögen von Na<sub>2</sub>Se bestimmt. Hauptprodukt (47 %) ist das Diselenatriphospholan **2c**, welches an P-2 ein Chloratom und an P-4,5 Diazaphospholreste trägt. Verbindung **2c** ist bislang der einzige Phosphor-Selen-Heterozyklus (RP)<sub>n</sub>Se<sub>m</sub> mit einer Phosphor-Halogen Bindung. Die Identität von **2c** ergibt sich ohne Zweifel aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum. Zusammen mit **2c** wurde das Bis(diazaphospholyl)dichlorphosphanselenid **12c** in geringer Menge (2 %) NMR-spektroskopisch identifiziert ( $\delta^{31}\text{P}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 251.8 ( $\sigma^2\lambda^3\text{-P}$ ), 24.4 ( $\sigma^4\lambda^5\text{-P}$ ),  $^2J_{\text{PP}}$  = 88.7 Hz;  $\delta^{77}\text{Se}$  = 82.0,  $^1J_{\text{SeP}}$  = 835.7 Hz,  $^3J_{\text{SeP}}$  = 24.8 Hz) und in Form blass gelber Kristalle aus der Reaktionslösung in Reinsubstanz isoliert. Die Identität von **12c** ist durch Röntgenbeugung an Einkristallen gesichert. Die Bildung von **2c** und **12c** deutet auf eine Dismutierung des Dichlorphosphans nach



hin, wie sie bei Heterophospholyldichlorphosphanen schon beobachtet wurde.<sup>[25,26]</sup> Das Diselenatriphospholan (**2c**) entsteht dann aus der Cokondensation von **1c** und dem am Gleichgewicht beteiligten PCl<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>Se unter gleichzeitiger Ausbildung einer P-P Bindung. Als weiteres Produkt wurde das Dichlorphosphanselenid **11c** ( $\delta^{31}\text{P}$  (THF) = 252.9 ( $\sigma^2\lambda^3\text{-P}$ ), 28.3 ( $\sigma^4\lambda^5\text{-P}$ ),  $^2J_{\text{PP}}$  = 97.3 Hz;  $\delta^{77}\text{Se}$  = 98.2,  $^1J_{\text{SeP}}$  = 922.8 Hz,  $^3J_{\text{SeP}}$  = 35.5 Hz) identifiziert. Die Bildung (bei -78 °C in THF) und die Stabilität (2 Wochen bei -22 °C) des Selenids **11c** sind bemerkenswert. Es stellt neben wenig literaturbekannten (Kapitel 9.3.1) eines der wenigen Dichlorphosphanselenide dar. Besonders bemerkenswert ist die Bildung des Pentakis(diazaphospholyl)cyclophosphans **17c**. Seine Identität ergibt sich aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (AA'BB'CXX'YY'Z-Spinsystem) und wird durch das <sup>31</sup>P,<sup>31</sup>P-COSY45-NMR-Spektrum belegt (s. Kapitel 6.4). Das Cyclopentaphosphan entsteht sehr wahrscheinlich durch Reduktion des Dichlorphosphans mit Na<sub>2</sub>Se als Reduktionsmittel. Der in THF

unlösliche Rückstand wird mit CS<sub>2</sub> extrahiert und konnte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch als das Triselenadiphospholan **7c** identifiziert werden.

Die Kondensation von **1c** mit der äquimolaren Menge Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> führt zum selenreichen Triselenadiphospholan **7c** als Hauptprodukt (40%). Daneben wurden das Selenid **11c** und das Cyclopentaphosphan **17c** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch identifiziert.

### 3.4.3 Molekül- und Kristallstruktur von **12c**

Blass gelbe Einkristalle von **12c** wurden nach Aufarbeitung der Reaktionslösung einer äquimolaren Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se in THF gewonnen. Das Phosphanselenid **12c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 3.4 ist die asymmetrische Einheit von **12c** abgebildet. Bei den Chlor- und Selenatomen ist eine Fehlordnung zu beobachten, bei der das Chlor- und das Selenatom je zwei kristallographisch unabhängige Positionen einnehmen. Die Fehlordnung mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von ca. 50% manifestiert sich in den Atomkonfigurationen Se1/Cl1 bzw. Se2/Cl2. Durch die Fehlordnung sind die P-Se und P-Cl Abstände mit etwas höheren Standardabweichungen behaftet. Die P-Se-Abstände sind mit 2.172(5) und 2.199(4) Å etwas länger als eine formale P-Se-Doppelbindung (2.055-2.130 Å).<sup>[27]</sup> Die P-Cl-Bindungslängen liegen mit 1.955(9) und 1.957(2) Å im Bereich einer formalen P-Cl-Einfachbindung (2.04 Å).<sup>[19]</sup> P1 ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (106.2(3)-112.8(4)°). Die P1-C-Bindungslängen liegen mit 1.723(2)-1.768(3) Å im Bereich zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung (P-C: 1.87 Å; P=C: 1.67 Å). Analog verhält es sich mit den P-N-Bindungsabständen die mit 1.675(3) und 1.668(2) Å auch zwischen einer formalen Einfach und Doppelbindung liegen (P-N: 1.76 Å; P=N: 1.52 Å).<sup>[19]</sup> Beide Diazaphospholringe sind planar und lassen durch den beobachteten Bindungsausgleich auf ein delokalisiertes π-System schließen. Die NPC-Bindungswinkel in den Ringen liegen mit 88.0(1)° und 88.4(1)° im typischen Bereich für 2*H*-1,2,3-Diazaphosphole (88.2-92.0°).<sup>[26]</sup>

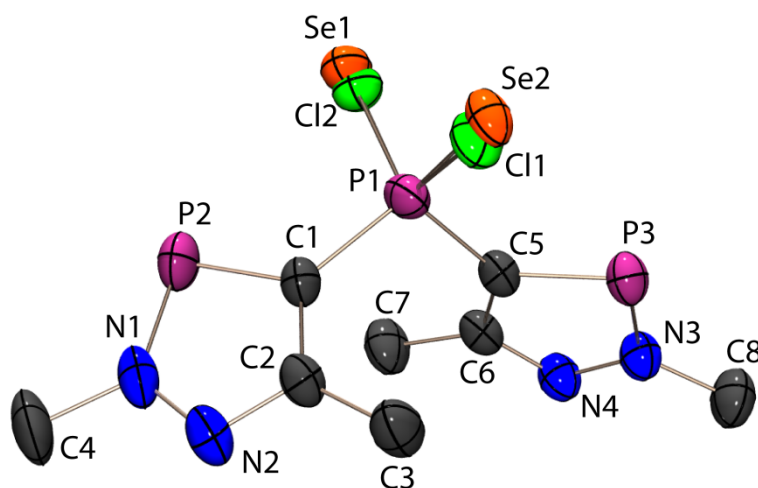


Abbildung 3.4: Molekülstruktur von **12c** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

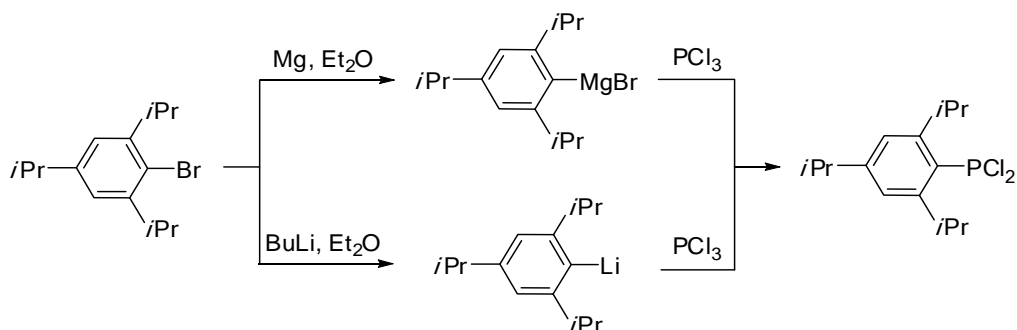


Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungsparameter von **12c**.

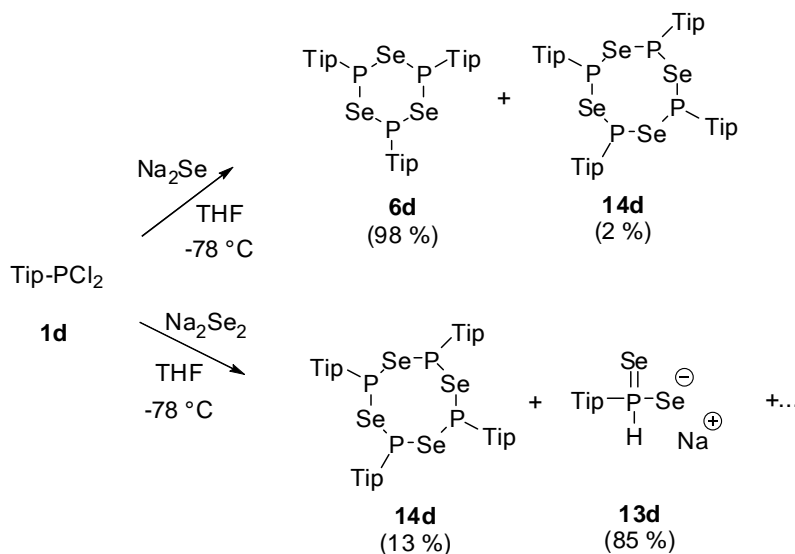
Bindungsabstände [Å]			
Se1-P1	2.172(5)	N1-N2	1.354(3)
Se2-P1	2.199(4)	N3-N4	1.360(3)
Cl1-P1	1.955(9)	C1-C2	1.416(4)
Cl2-P1	1.957(2)	C5-C6	1.417(4)
P1-C1	1.767(3)	N2-C2	1.329(3)
P1-C5	1.768(3)	N4-C6	1.331(3)
P2-N1	1.675(3)	C2-C3	1.492(4)
P3-N3	1.668(2)	C6-C7	1.488(4)
P2-C1	1.723(2)	N1-C4	1.472(3)
P2-C5	1.723(2)	N3-C8	1.464(3)
Bindungswinkel [°]			
C1-P1-C5	110.3(1)	C5-P1-Se1	112.5(2)
C1-P1-Cl1	108.3(3)	Cl1-P1-Se1	112.8(4)
C5-P1-Cl1	106.2(3)	N1-P2-C1	88.0(1)
C1-P1-Se1	106.8(2)	N3-P3-C5	88.4(1)

### 3.5 Umsetzungen von 2,4,6-Tris(isopropyl)phenyldichlorphosphan(**1d**)

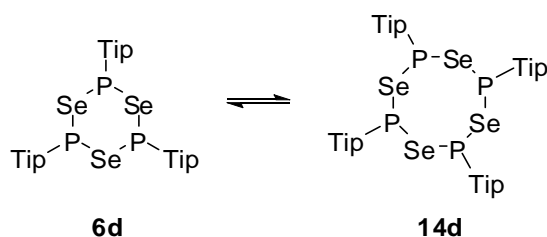
#### 3.5.1 Synthese von 2,4,6-Tris(isopropyl)phenyldichlorphosphan (**1d**)

Schema 3.9: Synthesen von 2,4,6-Tris(isopropyl)phenyldichlorphosphan (**1d**)

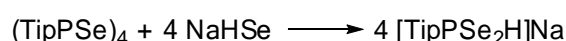
Für die Synthese von Tris(isopropyl)phenyldichlorphosphan (**1d**) sind in der Literatur zwei Methoden beschrieben, die beide von 1-Bromo-2,4,6-tris(isopropyl)-benzol ausgehen. Sie verlaufen zum einen über die entsprechende Grignard-Verbindung<sup>[28]</sup> und zum anderen nach Whitesides *et al.* über das Lithiumderivat.<sup>[29]</sup> In beiden Fällen ergibt die abschließende Reaktion mit PCl<sub>3</sub> das Dichlorphosphan (Schema 3.9). Im Zuge dieser Arbeit wurde **1d** ausschließlich über den zweiten Weg synthetisiert.

3.5.2 Umsetzung von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se bzw. Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1)

 Schema 3.10: Kondensation von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se/Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1.

Bei der Kondensation von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se im Molverhältnis 1:1 entsteht als Hauptprodukt das Triselenatriphosphinan **6d**. Als einziges Nebenprodukt wird das Tetraselenatetraphosphocan **14d** beobachtet. Nach einer Woche kristallisiert aus der Reaktionslösung das Tetraselenatetraphosphocan **14d** in Form farbloser, luftempfindlicher Kristalle aus. Dies legt ein Gleichgewicht zwischen **6d** und **14d** nahe, welches sich mit der Zeit zugunsten des in THF schwerer löslichen Tetraselenatetraphosphocan **14d** verschiebt. Im System *t*BuP/Se konnte ebenfalls ein analoges Gleichgewicht zwischen dem Triselenatriphosphinan (*t*BuP)<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> und dem Tetraselenatetraphosphocan (*t*BuP)<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> beobachtet werden.<sup>[8]</sup>


 Schema 3.11: Gleichgewicht zwischen **6d** und **14d**.

Bei der Kondensation von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:1 entsteht neben **14d** das Diselenaphosphinat **13d** als Hauptprodukt (85 %). Heterozyklen mit einem TipP/Se Verhältnis < 1 wurden nicht beobachtet. Die Bildung von **13d** deutet auf eine Reaktion des Tetraselenatetraphosphocan **14d** mit HSe<sup>-</sup> hin, welches wahrscheinlich über das Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> eingebracht wurde.



Die Identität des Diselenaphosphinats **13d** ergibt sich eindeutig aus dem <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei δ<sup>31</sup>P = -57.9 ppm mit einem Paar

von <sup>77</sup>Se-Satelliten mit der relativen Intensität von 14 %, was auf die Anwesenheit von zwei Selenatome im Molekül schließen lässt. Die <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub>-Kopplungskonstante ist mit 562.7 Hz erwartungsgemäß groß. Das Vorliegen einer direkten P-H-Bindung wird durch die Dublettaufspaltung <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 454.3 Hz belegt. Im <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum beobachtet man ein Dublett bei δ<sup>77</sup>Se = 40.4 ppm.

### 3.5.3 Molekül- und Kristallstruktur von **14d**

Geeignete Einkristalle von **14d** wurden aus der Reaktionslösung der äquimolaren Umsetzung von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se in THF gewonnen. Das Tetraphosphocan **14d** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit, gehört die Hälfte des Moleküls zusammen mit drei Lösemittelmolekülen THF, welche aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet sind. In Abbildung 3.5 ist das gesamte Molekül von **14d** in der Draufsicht (links) und in der Seitenansicht (rechts) dargestellt. Wie man in der Seitenansicht erkennen kann, sind die Selenatome fehlgeordnet und können in zwei kristallographisch unabhängigen Positionen lokalisiert werden. Die Lage der Selenatome ist jeweils nur zur Hälfte besetzt. Die Lage der Phosphoratome ist hingegen voll besetzt. Man erkennt zwei achtgliedrige P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Ringe (P1, Se1, P2, Se4i, P1i, Se3i, P2i, Se2 und P1, Se3, P2, Se2i, P1i, Se1i, P2i, Se4i) in der Kronenform. Auf Grund der Fehlordnung sind die P-Se-Atomabstände und Winkel am Phosphor und Selen mit höheren Standardabweichungen behaftet und werden hier nicht ausführlicher diskutiert. Alle wichtigen Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 3.4 zu finden und stimmen gut zu den Werten von P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> Achtringenstrukturen anderer Tetraselenaphosphocane aus unserem Arbeitskreis<sup>[9,8]</sup> überein. Die sperrigen Tri(isopropyl)phenyl-Substituenten an den Phosphoratomen nehmen die sterisch günstigeren äquatorialen Positionen ein, was mit der großen <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung übereinstimmt (Abschnitt 3.8).

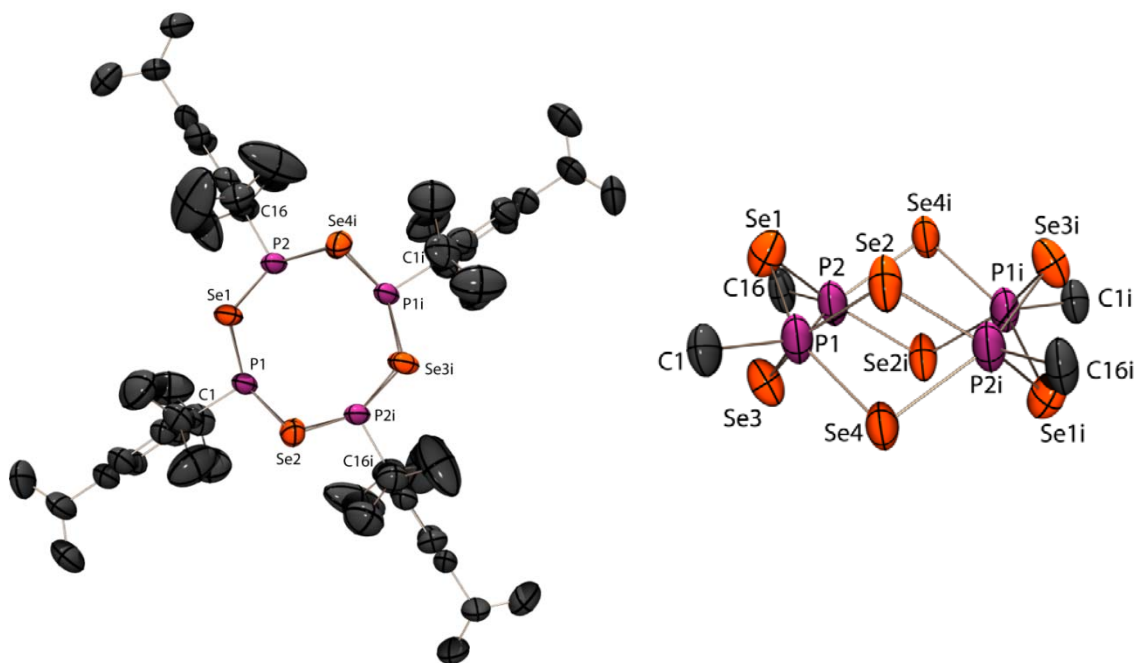


Abbildung 3.5: Molekülstruktur von **14d** im Kristall; Draufsicht (links); Seitenansicht (rechts) des kronenförmigen P<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>-Rings; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieeoperation *i* = -*x*, 2-*y*, 1-*z*.

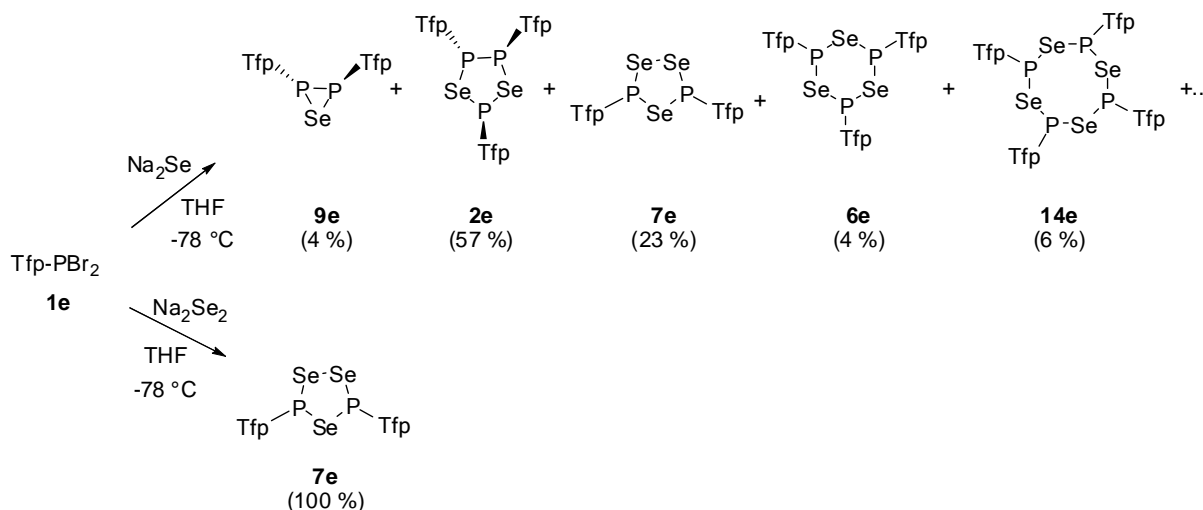
Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungsparameter von **14d**.

Bindungsabstände [Å]			
Se1-P1	2.246(2)	Se3i-P1i	2.135(2)
Se1-P2	2.139(2)	Se4i-P1i	2.225(2)
Se2-P1	2.164(2)	Se4i-P2	2.232(2)
Se2-P2i	2.154(2)	P-C <sup>a)</sup>	1.823
Se3i-P2i	2.246(2)		
Bindungswinkel [°]			
Se1-P1-Se2	111.3(1)	Se1-P1-C1	104.4(2)
Se1-P2-Se4i	112.7(1)	Se2-P1-C1	104.4(2)
Se3i-P1i-Se4i	112.8(1)	Se1-P2-C16	103.0(2)
Se2-P2i-Se3i	111.1(1)	Se4i-P2-C16	102.6(1)
P1-Se1-P2	97.5(1)	Se4i-P1i-C1i	102.1(2)
P1-Se2-P2i	100.2(1)	Se3i-P1i-C1i	103.5(2)
P2i-Se3i-P1i	97.6(1)	Se2-P2i-C16i	105.1(2)
P1i-Se4i-P2	96.0(1)	Se3i-P2i-C16i	104.5(2)

<sup>a)</sup> Mittelwert

### 3.6 Umsetzungen von 2,4-Bis(trifluoromethyl)phenyl-dibromphosphan (**1e**)

#### 3.6.1 Umsetzung von **1e** mit Na<sub>2</sub>Se bzw. Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1)


 Schema 3.12: Kondensation von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se/ Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1.

Bei der Umsetzung von **1e**<sup>[30]</sup> mit Na<sub>2</sub>Se im Molverhältnis 1:1 entsteht ein komplexes Gemisch von Phosphor-Selen-Heterozyklen (Schema 3.12). Als einzige Heterozyklen, bestehend aus gleichen Anteilen TfpP und Se, werden das Triselenatriphosphinan **6e** und das Tetraselenatetraphosphocan **14e** in geringen Mengen NMR-spektroskopisch identifiziert. Hauptprodukte sind das selenärmere

Diselenatriphospholan **2e** und das selenreichere Triselenadiphospholan **7e**. Letzteres bildet das einzig phosphorhaltige Produkt bei der Umsetzung von **1e** mit der äquimolaren Menge Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>.

### 3.7 Zusammenfassung

Mit den hier verwendeten fünf Dichlorphosphanen (**1a-1e**) wurden die Kondensationsreaktionen mit Na<sub>2</sub>Se/(TMS)<sub>2</sub>Se bzw. Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> untersucht. Dabei konnte eine ganze Reihe an neuen Verbindungen in dem quasibinären System RP/Se identifiziert und charakterisiert werden. Eine Vielzahl von Verbindungen konnte NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert werden. Zudem konnten Kristallstrukturen vom Triselenatriphosphinan (BpP)<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> (**6b**) und vom Tetraselenatetraphosphocan (TipP)<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> (**14d**) erhalten werden. Zusammensetzung und Struktur der gebildeten Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Se<sub>m</sub> werden entscheidend durch den Substituenten R bestimmt. Es stellt sich heraus, dass sich mit den sperrigen Substituenten (Tip, Bp) die Bildung großer (sechs- und achtgliedrige) Ringe begünstigt. So wurde bei der Kondensation von TipPCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Se das Triselenatriphosphinan **6d** und das Tetraselenatetraphosphocan **14d** erhalten. Die Kondensation von BpPCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> liefert als Hauptprodukt das Triselenatriphosphinan **6b**, welches in Form farbloser Kristalle isoliert wurde. Der elektronenarme und sterisch anspruchsvolle 2,4-bis(trifluoromethyl)phenyl-Substituent liefert bei der Reaktion **1d** mit Na<sub>2</sub>Se, neben sechs- und achtgliedrigen Ringen, bevorzugt die fünfgliedrigen Ringe; zum einen das Diselenatriphospholan **2d** als Hauptprodukt (57 %) und zum anderen das Triselenadiphospholan **7e** (23 %). Bei der Kondensation mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> wurde ausschließlich das Triselenadiphospholan **7e** beobachtet. Die Kondensationen der kleinen elektronenreichen Substituenten (Th, Dap) liefern ebenfalls bevorzugt fünfgliedrige Ringe. Bei der Kondensation von ThPCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Se bzw. Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> beobachtet man jeweils als Hauptprodukte (60 % bzw. 48 %) das Diselenatriphospholan **2a**. Die Reaktion von DapPCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Se liefert als Hauptprodukt (47 %) und einzigen P-Se-Heterozyklus das Diselenatriphospholan **2c**, während die Reaktion mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> das Triselenadiphospholan **7c** (40 %) als einzigen Heterozyklus bildet.

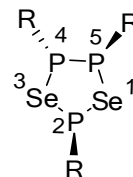
## 3.8 Multikern NMR-Spektroskopie der P,Se-Heterozyklen und $(\text{RP})_2\text{P}_2\text{Se}_3$

### 3.8.1 Diselenatriphospholane **2**

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Diselenatriphospholane **2** beobachtet man für das Isotopomer ohne NMR aktives Selen ein ABM Spektrum. Die Signale der beiden Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$  aktiven Kern erscheinen als Satelliten. Sie bilden jeweils den ABM-Teil eines ABMX Spektrums, näherungsweise erster Ordnung. Die Konnektivität der Phosphor- und Selenatome zum Diselenatriphospholan-Ring resultiert unmittelbar aus den betragsmäßig großen Kopplungskonstanten zwischen Se1-P2 bzw. Se1-P5, zwischen Se3-P2 bzw. Se3-P4 und zwischen P4-P5 (Tabelle 3.5). Aus der Inäquivalenz der beiden Phosphorkerne P4 und P5 folgt eine *trans*-Anordnung der Substituenten an diesen beiden Phosphoratomen. In Lösung liegen die Heterozyklen **2** ausschließlich in dieser isomeren Form vor. Dafür spricht auch der Betrag der  $^1J_{\text{P4P5}}$  Kopplung, der im Falle einer *cis*-Anordnung der Substituenten deutlich größer ausfallen sollte.<sup>[31,32,33,34]</sup>

Tabelle 3.5:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Diselenatriphospholane **2** (Kopplungskonstanten <sup>c)</sup>  $J$  in Hz).

		<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b> <sup>a)</sup>	<b>2e</b>	<b>2g</b> <sup>d)</sup>	<b>2h</b> <sup>d)</sup>
$\delta^{31}\text{P}$	P2	113.8	132.9	114.1	140.0	118.9	222.2
	P4	82.5	79.9	73.7	86.7	91.3	105.9
	P5	90.2	104.5	82.7	109.3	107.6	118.1
$\delta^{77}\text{Se}$	Se1	592.0	445.6	446.3	470.5	473.5	278.7
	Se3	552.5	571.4	581.4	541.7	458.4	283.7
$^1J_{\text{PP}}$	P4P5	261.4	294.1	-245.6	310.6	299.5	315.4
$^2J_{\text{PP}}$	P2P4	38.8	39.9	42.4	35.8	41.5	8.9
	P2P5	78.5	91.9	72.8	103.4	84.7	24.0
$^1J_{\text{SeP}}$	Se1P5	282.1	288.9	-294.4	312.1	298.5	357.9
	Se3P4	291.6	298.2	-266.6	296.5	308.0	302.1
	Se1P2	237.1	265.3	-261.3	247.1	259.5	196.0
	Se3P2	246.9	225.9	-231.5	284.4	267.5	223.2
$^2J_{\text{SeP}}$	Se1P4	14.8	11.3	32.9	<sup>e)</sup>	23.4	4.9
	Se3P5	13.9	16.1	<sup>b)</sup>	<sup>e)</sup>	17.2	31.8



<sup>a)</sup>  $\delta^{31}\text{P} = 249.1$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 38.4$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 3.3$  Hz,  $^4J_{\text{PP}} = 11.5$  Hz, P-Atom des Diazaphospholrings in 5-Position;  $\delta^{31}\text{P} = 243.4$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 119.1$  Hz,  $^3J_{\text{PP}} = 4.3$  Hz,  $^4J_{\text{PP}} = 11.5$  Hz,  $^3J_{\text{Se3P}} = 27.2$  Hz, P-Atom des Diazaphospholrings in 4-Position. In 2-Position ist statt eines Diazaphospholrings ein Chloratom. <sup>b)</sup> Kopplung auf Grund der Breite des  $^{77}\text{Se}$ -Signals ( $\Delta_{1/2} \sim 30$  Hz) nicht aufgelöst. <sup>c)</sup> Die Vorzeichen der PP-Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer  $^1J_{\text{PP}}$  zwischen dreiwertigen Phosphoratomen.<sup>[35,36,37]</sup> <sup>d)</sup> Daten aus Ref.<sup>[8]</sup> <sup>e)</sup> Kopplung auf Grund der Breite des  $^{77}\text{Se}$ -Signals ( $\Delta_{1/2} \sim 70$  Hz) nicht aufgelöst.

Die  $^2J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstanten zwischen den Atomen P2 und P4 bzw. P2 und P5 unterscheiden sich ganz erheblich voneinander. Die Kopplungen zwischen den Atomen P2 und P5 sind etwa doppelt so groß, wie die Kopplungen zwischen P2 und P4. Dies spricht für eine *trans*-Stellung zwischen P2 und P4 und einer *cis*-Anordnung der beiden Substituenten an P2 und P5. Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Parameter der Diselenatriphospholane **2** variieren erheblich mit dem Phosphorsubstituenten. Dies fällt besonders bei den  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen, welche zwischen 24-103 Hz liegen auf. Weiter variieren auch

die chemischen Verschiebungen im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum ganz erheblich. Die beobachteten Werte erstrecken sich in einem Bereich von 310 Einheiten (Tabelle 3.5).

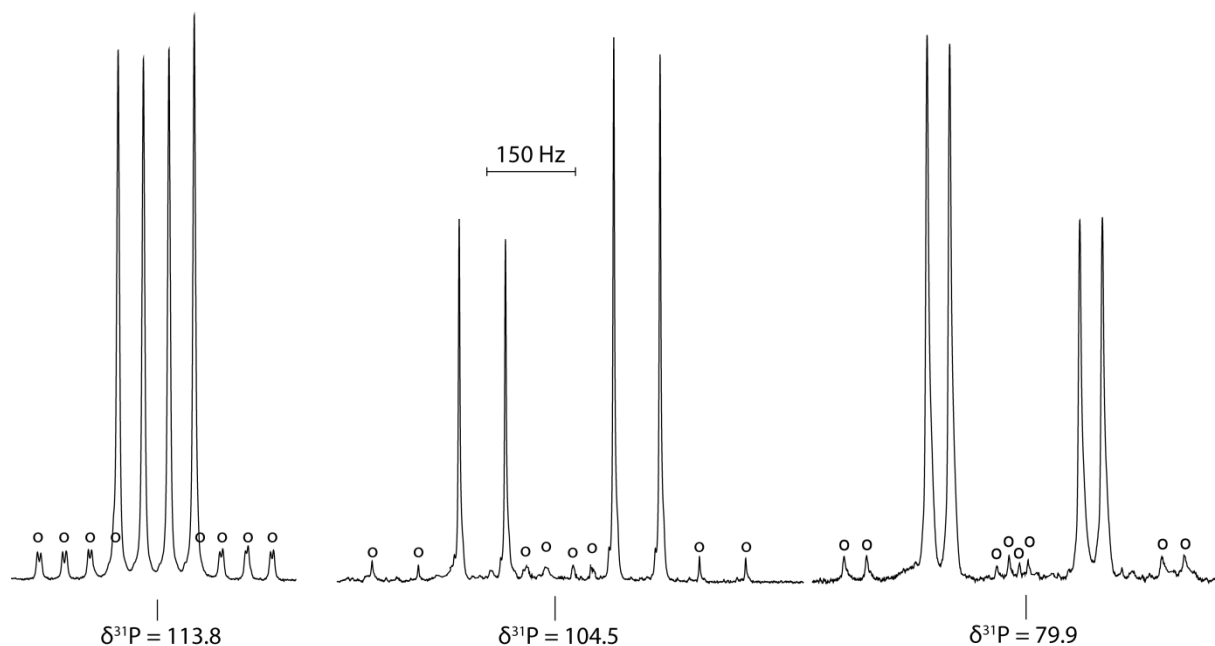


Abbildung 3.6:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** bei 161.8 MHz, 0.1 M Lösung in THF. ABM Spektrum für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  (Anteil 85.4 %); mit o gekennzeichnete ABM-Teile der ABMX-Spektren mit jeweils einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern in 1- bzw. 3-Position. (Anteil jeweils 7.0 %).

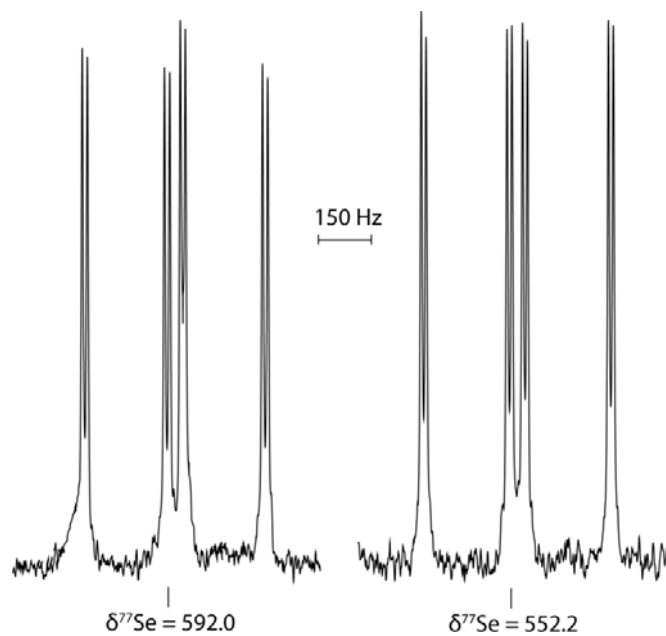


Abbildung 3.7:  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** bei 76.2 MHz, 0.1 M Lösung in THF. X-Teile der ABMX Spektren.

3.8.2 Diselenatriphospholan-2-selenide **3**

Die Diselenatriphospholan-2-selenide **3** zeigen für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  ein  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum vom ABM-Typ, analog zu den Diselenatriphospholanen **2**. Im Gegensatz zu **2** beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3** drei Sätze von  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten, entsprechend den drei Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern. Die Anwesenheit eines exozyklisch an P2 gebundenen Selenatoms resultiert aus dem Satellitenpaar am Signal von P2 mit einer deutlich größeren  $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstante (s.u.) und wird durch das Auftreten eines entsprechenden  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal bestätigt (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Diselenatriphospholan-2-selenide **3** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

		<b>3a</b>	<b>3g</b> <sup>b)</sup>	<b>3h</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	P4	81.5	107.9	180.6	
	P5	63.7	101.8	116.2	
	P2	73.7	85.5	111.8	
$\delta^{77}\text{Se}$	Se1	590.9	480.7	492.7	
	Se3	620.5	546.4	480.9	
	2-Se	235.2	163.1	281.7	
$^1J_{\text{PP}}$	P4P5	234.5	269.2	321.5	
$^2J_{\text{PP}}$	P2P4	33.8	35.2	11.7	
	P2P5	25.1	26.6	31.0	
$^1J_{\text{SeP}}$	2-SeP2	781.1	777.4	766.6	
	Se1P5	339.6	353.8	367.8	
	Se3P4	338.4	360.4	351.6	
	Se1P2	430.7	433.7	438.5	
	Se3P2	463.9	463.1	466.6	
$^2J_{\text{SeP}}$	Se1P4	25.0	36.2	25.0	
	Se3P5	24.2	27.0	17.3	

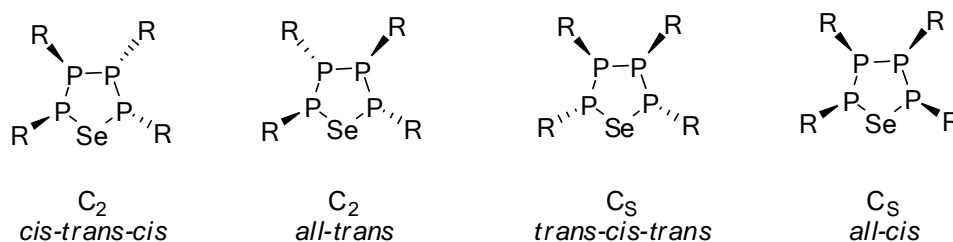
<sup>b)</sup>Daten aus Ref.<sup>[8]</sup>

Die  $^{31}\text{P}$  chemischen Verschiebungen aller drei Phosphorkerne in den Diselenatriphospholan-2-seleniden **3** liegen in einem relativ engen Bereich zwischen  $\delta = 63.7$  und  $116.2$  (Tabelle 3.6). Eine Ausnahme bildet das *t*Bu-Derivat **3h**, bei dem das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von P2 ( $\delta = 180.6$ ) für einen tetrakoordinierten Phosphor bemerkenswert weit im tiefen Feld erscheint. Die  $^1J_{\text{P4P5}}$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen  $234.5$  Hz (**3a**) und  $321.5$  Hz (**3h**) und entsprechen der Kopplung zwischen direkt miteinander verbundenen  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratomen.<sup>[35]</sup> Die NMR-Signale der Selenkerne im Diselenatriphospholanring von **3** erscheinen bei tiefem Feld in einem Bereich ( $\delta = 590$ - $620$ ) typisch für das zweifachkoordinierte Selen in P,Se-Heterozyklen. Für das exozyklisch an P2 gebundene Selenatom beobachtet man  $\delta^{77}\text{Se}$  zwischen  $+163$  und  $+235$ .  $^1J_{\text{SeP}}$  von Se1 und Se3 zum tetrakoordinierten Phosphoratom P2 ist betragsmäßig deutlich größer als zu den dreifachkoordinierten Phosphoratomen P4 und P5. Die Phosphorkopplung zum exozyklischen Selenkern liegt mit  $781$  Hz in derselben Größenordnung wie in Phosphanseleniden  $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$ .<sup>[38]</sup>



### 3.8.3 Selenatetraphospholane **4**

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Selenatetraphospholane **4** zeigen für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  ein klassisches AA'MM'-Spektrum<sup>[39,40,41]</sup> (siehe Abbildung 4.4 der analogen Telluratetraphospholane **22**). Durch das Auftreten von zwei großen P,P-Kopplungskonstanten, welche im Bereich einer charakteristischen  $^1J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstante zwischen  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratomen<sup>[35]</sup> liegen, wird die direkte Bindung der vier Phosphoratome zu einer  $\text{P}_4$ -Kette belegt. Anhand der Spinsymmetrie alleine gelingt es nicht zwischen den Diastereomeren mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie (*cis-trans-cis* und *all-trans*) bzw. den Diastereomeren mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie (*trans-cis-trans* und *all-cis*) zu unterscheiden.



Aufgrund der ähnlichen P,P-Kopplungskonstanten vom Thiatetraphospholan  $(\text{PhP})_4\text{S}$  ( $^1J_{\text{P2P3}} = -329.6$  Hz,  $^1J_{\text{P3P4}} = -359.8$  Hz,  $^2J_{\text{P2P4}} = 17.1$  Hz,  $^2J_{\text{P2P5}} = 14.5$  Hz<sup>[42,43]</sup>) und durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4g** wird bestätigt, dass die in dieser Arbeit beobachteten Selenderivate in Form des sterisch günstigsten *all-trans*-Diastereomer als NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbares Enantiomergemisch vorliegen.

Tabelle 3.7:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Selenatetraphospholan **4** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

		<b>4a</b>	<b>4g</b> <sup>b)</sup>	<b>4h</b> <sup>b) c)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	P2,P5	80.4	132.6	127.9	
	P3,P4	47.2	109.7	80.4	
$\delta^{77}\text{Se}$	Se1	-	399.9	210.8	
	$^1J_{\text{PP}}$				
$^1J_{\text{PP}}$	P2P3	-256.6	-337.2	-308.6	
	P3P4	-292.8	-368.2	-321.1	
$^2J_{\text{PP}}$	P2P4	17.3	25.0	-11.0	
	P2P5	< 1	20.4	6.0	
$^1J_{\text{SeP}}$	Se1P2	(-)227.1	(-)274.7	(-)235.9	

<sup>a)</sup> Die Vorzeichen der PP-Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer  $^1J_{\text{PP}}$  zwischen dreiwertigen Phosphoratomen.<sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup> Daten aus Ref.<sup>[8] c)</sup>  $^2J_{\text{SeP3}} = 12.5$  Hz.

Im Vergleich zu den Phenyl- und *t*Bu-substituierten Selenatetraphospholanen (Tabelle 3.7) ist im thiophensubstituierten Derivat die  $^1J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstante sowohl zwischen P2P3/P4P5 als auch zwischen P3P4 betragsmäßig deutlich kleiner. Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR Verschiebungen und die  $^1J_{\text{SeP}}$  Kopplungskonstante sind typisch für ein, an dreifach koordinierten Phosphor gebundenes, zweifach koordiniertes Selenatom.<sup>[38]</sup>

3.8.4 Triselenatetraphosphanorbannane **5**

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Triselenatetraphosphanorbannane **5** zeigen für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  ein AA'BB'-Spektrum. Das beobachtete und berechnete  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für **5a** ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

Tabelle 3.8:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Triselenatetraphosphanorbannane **5** (Kopplungskonstanten  $^a$ )  $J$  in Hz).

		<b>5a</b>	<b>5m</b> <sup>b)</sup>	<b>5</b> <sup>[44]</sup>	<b>5</b> <sup>[44]</sup>	<b>5</b> <sup>[44]</sup>	<b>5</b> <sup>[44]</sup>	<b>5</b> <sup>[44]</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	P3,P6	59.9	233.4	188.8	185.8	184.4	182.5	191.2	
	P1,P4	93.0	92.9	109.7	108.8	105.6	100.3	110.7	
$\delta^{77}\text{Se}$	Se2,Se5	435.7	-	-	-	-	-	-	
	Se7	602.3	-	-	-	-	-	-	
$^1J_{\text{PP}}$	P1P6	-280.4	-309.1	-297.9	-299.2	-300.3	-302.7	-297.4	
$^2J_{\text{PP}}$	P1P3	27.0	15.8	20.0	19.7	19.3	19.6	21.5	
	P1P4	68.5	68.4	43.1	42.4	41.4	42.1	46.8	
$^3J_{\text{PP}}$	P3P6	-21.4	9.4	0	0	0	0	0	
$^1J_{\text{SeP}}$	Se7P1	268.7	-	-	-	-	-	-	
$^2J_{\text{SeP}}$	Se7P3	11.9	-	-	-	-	-	-	

<sup>a)</sup> Die Vorzeichen der PP-Kopplungen ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer  $^1J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstanten zwischen dreiwertigen Phosphoratomen.<sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup> Daten aus Ref.<sup>[9]</sup> <sup>c)</sup> Literaturbekannte OR-substituierte (R = alkyl) Heteronorbonane **5** mit R = OMe, OEt, OiPr, OtBu, OPh.

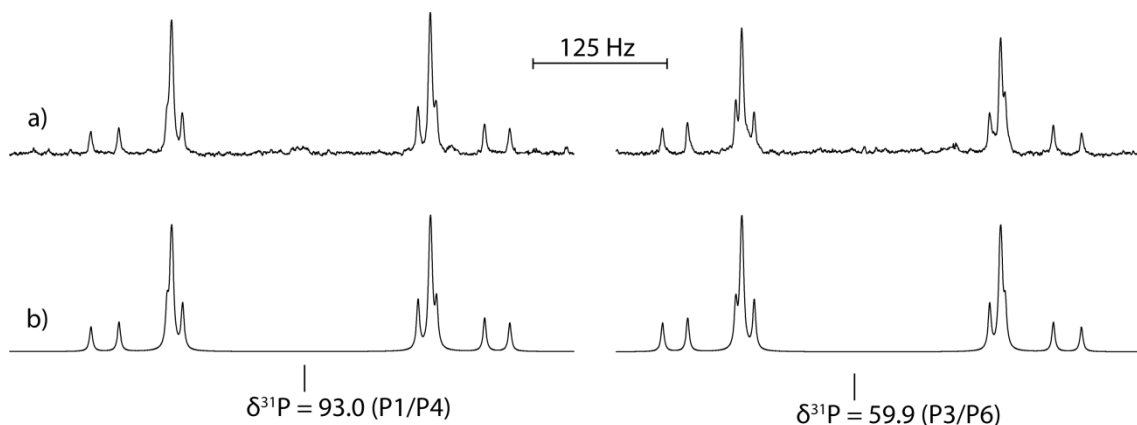


Abbildung 3.8:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5a** bei 76.2 MHz, 0.1 M Lösung in THF. a) experimentelles Spektrum, b) berechnetes<sup>[45]</sup> Spektrum für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  (AA,BB,-Spektrum).

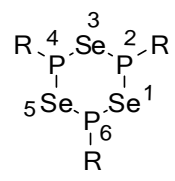
Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale werden von  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten begleitet, die von dem Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern stammen. Eine vollständige Analyse des Satellitenspektrums war, auf Grund der nur mäßigen Spektrenqualität, nicht möglich.

Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome P3 und P6 variieren ganz erheblich abhängig von den Phosphorsubstituenten (Tabelle 3.8). Man beobachtet im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Werte zwischen  $\delta = 60$  (**5a**) und  $\delta = 233$  (**5m**). Die  $^1J_{\text{PP}}$  Kopplungen (280-309 Hz) und die  $^2J_{\text{PP}}$  Kopplungen (16-27 Hz) sind weniger abhängig von den Phosphorsubstituenten.

### 3.8.5 Triselenatriphosphinane **6**

Aus dem  $^{77}\text{Se}$ -Satellitenmuster im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, sowie aus dem  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum kristallisiert sich die Konstitution der Triselenatriphosphinane **6** klar heraus. Im Isotopomeren ohne  $^{77}\text{Se}$  sind die drei Phosphorkerne isochron und isogam und liefern im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett. Im Isotopomeren mit  $^{77}\text{Se}$ -Kern bleiben die Phosphorkerne isochron, jedoch geht die magnetische Äquivalenz durch die unterschiedliche Kopplung zu den  $^{77}\text{Se}$ -Kernen verloren und man beobachtet im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum den A-Teil und im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum den X-Teil eines  $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$ -Spektrums<sup>[46]</sup> (Abbildung 3.9). Das  $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$ -Spinsystem belegt das Vorliegen einer symmetrischen Struktur mit jeweils drei äquivalenten Phosphor und Selen Positionen. Diese bilden einen alternierenden Sechsring.

Tabelle 3.9:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Triselenatriphosphinan **6** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>6d</b>	<b>6e</b> <sup>c)</sup>	<b>6h</b> <sup>b)</sup>	<b>6k</b> <sup>b)</sup>	<b>6l</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	70.6	87.6	87.5	88.7	138.4	88.6	137.8	
$\delta^{77}\text{Se}$	379.3	317.2	315.0	-	224.4	285.9	598.4	
$^2J_{\text{PP}}$	120.2	132.3	207.5	-	125.1	183.6	380.4	
$^1J_{\text{SeP}}$	-190.0	-200.6	-211.6	-	-220.8	-208.4	-260.9	
$^3J_{\text{SeP}}$	-6.4	6.1	3.4	-	8.8	7.7	9.8	

<sup>a)</sup> Die Vorzeichen der PP-Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer  $^1J_{\text{SeP}}$ .<sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup> Daten aus Ref.<sup>[8]</sup>. <sup>c)</sup> Spektrqualität zu gering für eine vollständige Analyse.

Weiter liefert die Analyse des Spektrums auch die „versteckte“ Kopplungskonstante zwischen den isochronen Phosphorkernen und mit ihr, wichtige Informationen über die Konformation der Triphosphinane **6**. Die  $^2J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstante ist mit den Werten zwischen +120.2 Hz (**6a**) und +380.4 (**6l**) (Tabelle 3.9) betragsmäßig bemerkenswert groß und positiv.<sup>[47,48,49]</sup> Dies deutet auf eine Sesselkonformation des P,Se-Sechsring hin, wobei die sperrigen Phosphorsubstituenten die sterisch günstigere äquatoriale Position einnehmen und das freie Elektronenpaar in die axiale Position verdrängen. Dieselbe Konformation wurde auch für das analoge Trithiaphosphinan  $(\text{TtbP})_3\text{S}_3$  durch eine Kristallstruktur belegt.<sup>[50]</sup> Die Trioxatriphosphinane  $(i\text{Pr}_2\text{NP})_3\text{O}_3$ <sup>[51]</sup> und  $(\text{ArOP})_3\text{O}_3$  (Ar = 2,6-*t*Bu<sub>2</sub>-4-R-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> mit R = H, alkyl, OMe, CO<sub>2</sub>Me)<sup>[52]</sup> liegen hingegen in der Wannenkongformation vor. Bemerkenswert ist, dass sich trotz der sperrigen Reste bevorzugt große Ringe bilden.

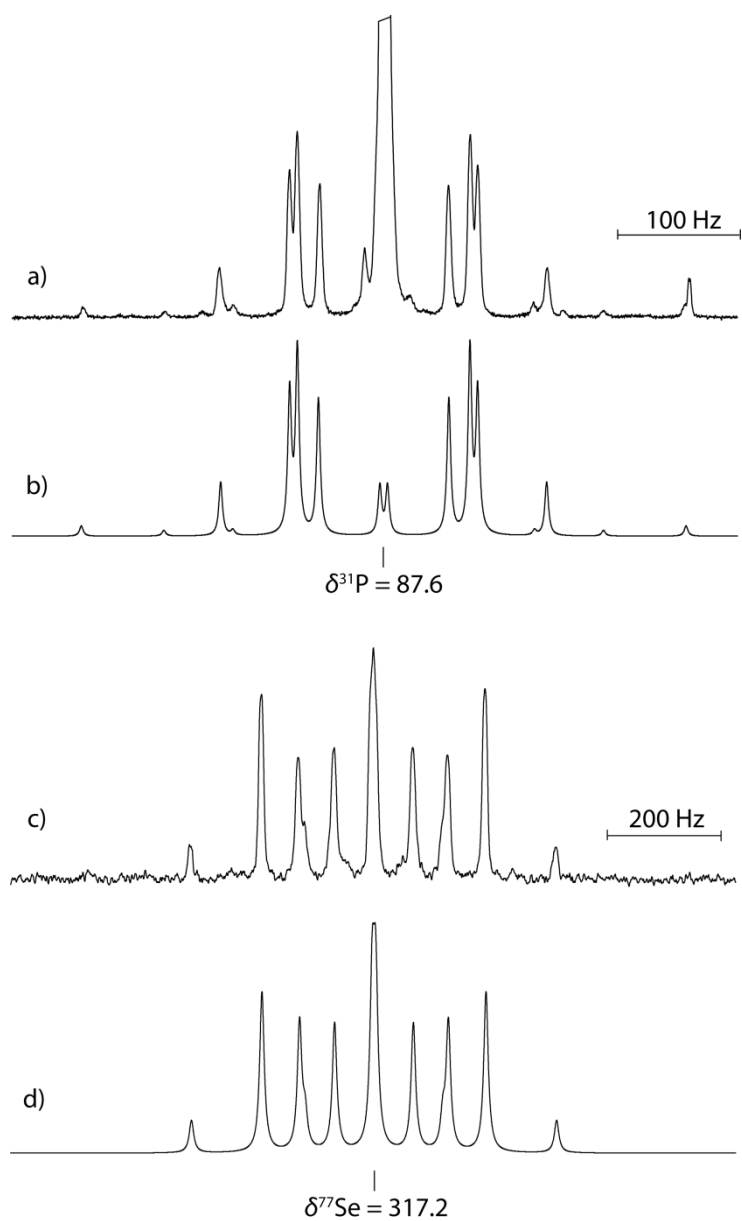


Abbildung 3.9: a) experimentelles, b) berechnetes  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Triselenatriphosphinans **6b** bei 161.99 MHz, 0.1 M Lösung in THF (98.36 % der Gesamtintensität), zusammengesetzt aus dem Spektrum des Isotopomeren ohne  $^{77}\text{Se}$  (s, Anteil 78.94 %) und dem Spektrum des Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$  (A-Teil von  $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$ -Spektrum, Anteil 19.42 %). c) experimentelles, d) berechnetes  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Triselenatriphosphinans **6b** bei 76.32 MHz, 0.1 M Lösung in THF mit einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern (X-Teil von  $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$ -Spektrum).

### 3.8.6 Triselenadiphospholane **7**

Für die beiden isochronen Phosphorkerne beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  Kern ein Singulett. Die Konstitution und der Selengehalt ergeben sich erst aus dem  $^{77}\text{Se}$ -Satellitenmuster. Es entspricht, mit einem Intensitätsanteil von 19.5 % an der Gesamtintensität des Signals, drei Selenatomen im Molekül. Das Satellitenmuster lässt sich den beiden Isotopomeren mit je einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern (in der Mono- bzw. Diselenidbrücke) zuordnen, wobei letzteres die doppelte Intensität aufweist. Das Satellitenmuster des Isotopomeren mit dem  $^{77}\text{Se}$ -Kern in 4-Position ist erster Ordnung und es ergibt sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Dublett, während im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum ein Triplet, entsprechend einem  $\text{A}_2\text{X}$ -Spektrum, zu erkennen ist. Im Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern in 1(2)-Position sind die beiden Phosphorkerne zwar praktisch isochron, jedoch anisogam. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man die charakteristischen acht Linien für den A-Teil und im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum das typische 5-Linien Muster für den X-Teil eines  $\text{AA}'\text{X}$ -Spektrums.<sup>[53,54]</sup> Die ansonsten „versteckte“ Kopplungskonstante zwischen den isochronen Phosphorkernen kann direkt aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieses Isotopomeren entnommen werden (Abbildung 3.10).

Tabelle 3.10:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Triselenadiphospholan **7** (Kopplungskonstanten<sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

		<b>7a</b>	<b>7c</b>	<b>7e</b>	<b>7n</b> <sup>b)</sup>	<b>7o</b> <sup>b)</sup>	<b>7p</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	P3,P5	54.8	49.8	69.6	117.9	121.6	113.3	
$\delta^{77}\text{Se}$	Se1,Se2	712.4	-	681.9	706.2	-	765.0	
	Se4	717.6	-	603.3	752.6	-	857.6	
$^2J_{\text{PP}}$	P3P5	102.8	87.8	99.6	111.8	111.8	123.7	
$^1J_{\text{SeP}}$	Se1P5	-242.4	-218.7	-242.9	-222.9	-220.1	-268.1	
	Se4P3	-260.7	243.6	286.3	-320.0	-319.7	319.7	
$^2J_{\text{SeP}}$	Se1P3	12.4	8.9	16.0	32.4	35.4	27.0	

<sup>a)</sup> Die Vorzeichen der PP-Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer  $^1J_{\text{SeP}}$ .<sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup> Daten aus Ref.<sup>[8]</sup>.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale sind abhängig vom Substituenten und liegen in einem Bereich von  $\delta = 49.8$  (**7c**) - 121.6 (**7o**). Die NMR-Signale der Selenkerne in den Triselenadiphospholanen **7** erscheinen generell bei tiefem Feld (Tabelle 3.10). Die  $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplung zum Selenkern in der Monoselenidbrücke ist betragsmäßig stets größer als zu den Selenkernen in der Diselenidbrücke. Die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PP}}$  zwischen den beiden Phosphorkernen ist, mit Werten zwischen 87.8 Hz (**7c**) und 123.7 Hz (**7p**), betragsmäßig groß und positiv.<sup>[49,83]</sup> Dies deutet darauf hin, dass der Triselenaphospholanring gefaltet ist, wobei die Phosphorsubstituenten die sterisch günstigeren äquatorialen Positionen einnehmen.

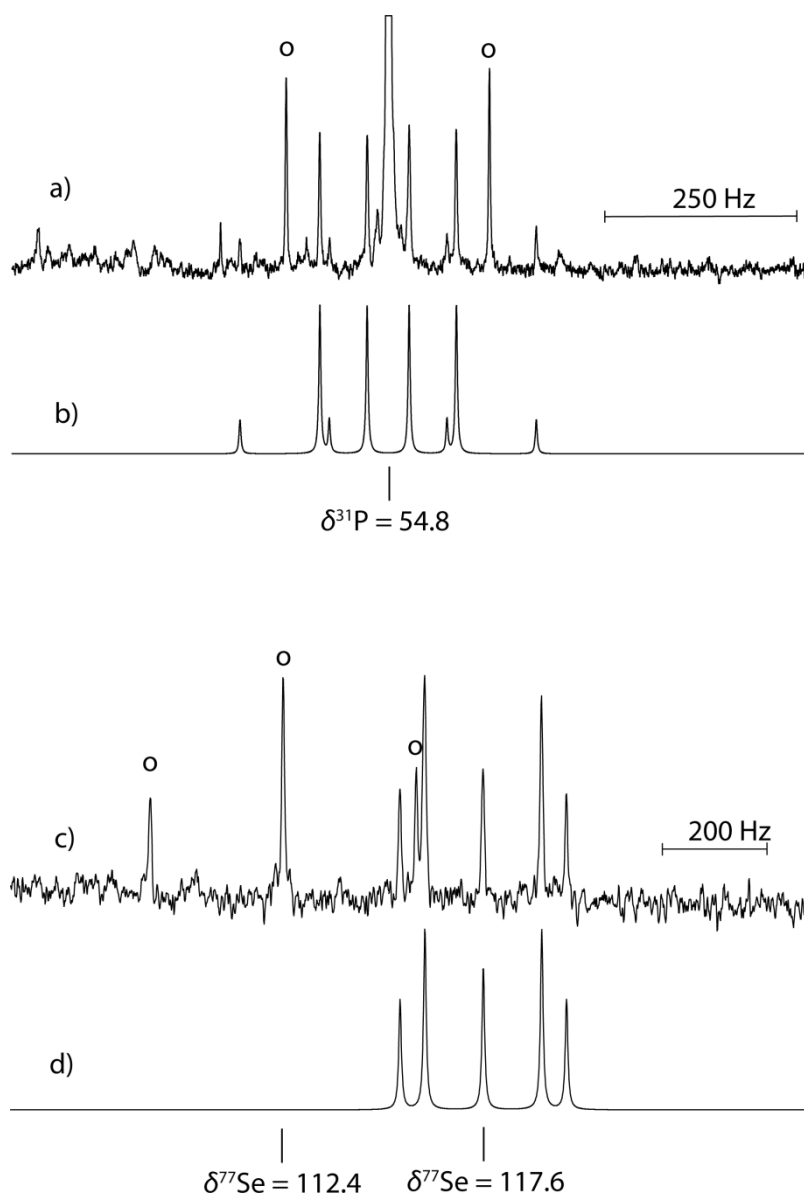


Abbildung 3.10: a) experimentelles, b) berechnetes  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Triselenadiphospholans **7a** bei 161.99 MHz, 0.1 M Lösung in THF, (98.36 % der Gesamtintensität) zusammengesetzt aus den Spektren des Isotopomeren ohne  $^{77}\text{Se}$  (s, Anteil 78.94 %) und den Spektren der Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$ -Kerns in 1- oder 2-Position (A-Teil von  $\text{AA}'\text{X}$ -Spektrum, Anteil 12.95 %) und in 4-Position (A-Teil von  $\text{A}_2\text{X}$ -Spektrum, Anteil 6.74 %, mit o gekennzeichnet); c) experimentelles, d) berechnetes  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Triselenadiphospholans **7a** bei 76.32 MHz, 0.1 M Lösung in THF, der Isotopomeren mit  $^{77}\text{Se}$  in 4-Position (X-Teil von  $\text{A}_2\text{X}$ -Spektrum mit o gekennzeichnet) und in 1(2)-Position (X-Teil von  $\text{AA}'\text{X}$ -Spektrum)

Die symmetrische Verbindung **7e** enthält sowohl magnetisch aktive Kerne mit 100% natürlicher Häufigkeit ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) als auch einen magnetisch aktiven Kern ( $^{77}\text{Se}$ ) mit einer geringeren natürlichen Häufigkeit (7.58%). Dies ermöglicht es, sowohl Spektren höherer Ordnung als auch Spektren erster Ordnung zu beobachten, je nachdem welche Kopplungen zwischen den Kernen erlaubt sind. Das  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt, neben dem Signal für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  (Singulett,  $\text{A}_2\text{X}$ -Spinsystem), zwei Sätze von  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten, die den beiden Isotopomeren mit jeweils einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern symmetrisch in der Monoselenidbrücke bzw. unsymmetrisch in der Diselenidbrücke gelegen, zugeordnet werden können. Im ersten Fall liegt ein  $\text{A}_2\text{X}$ -Spinsystem erster Ordnung vor (Dublett im  $^{31}\text{P}$ -NMR und Triplet in  $^{77}\text{Se}$ -NMR). Für das Isotopomer mit  $^{77}\text{Se}$  in der Diselenidbrücke

beobachtet man die erwarteten acht Linien für den A-Teil eines  $\text{AA}'\text{X}$ -Spektrums. Aus diesem Teil lassen sich beide SeP-Kopplungskonstanten, sowie die „versteckte“ Kopplung zwischen den praktisch isochronen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kernen bestimmen. Sie ist positiv und betragsmäßig mit 99 Hz relativ groß. Dies deutet auf eine gleichsinnige Orientierung der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen, welche die axiale Position annehmen, während die sperrigen Bis(trifluoromethyl)phenyl-Substituenten die sterisch günstigeren äquatorialen Positionen belegen, hin. Lässt man die Kopplung von  $^{31}\text{P}$  mit  $^{19}\text{F}$  zu, so bildet das Isotopomer ohne magnetisch aktives Selen ein  $[\text{A}_3\text{X}]_2$ -Spinsystem vom Harris Typ. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal für  $o\text{-CF}_3$  zeigt auch das typische Aufspaltungsmuster für den A-Teil eines solchen Spektrums. Nachdem die  $\text{A}'\text{X}$ -Kopplung mit Sicherheit sehr klein ist ( $^6J_{\text{PF}}$ ) muss auf eine bemerkenswert große AX-Kopplung ( $^4J_{\text{PF}}$ ) geschlossen werden. Dies wird auch durch die iterative Anpassung des Spektrums bestätigt. Der Betrag von  $^4J_{\text{PF}}$  von 63 Hz ist ungewöhnlich groß und lässt eine Wechselwirkung der Fluoratome der  $o\text{-CF}_3$ -Gruppe mit dem Phosphoratom über den Raum vermuten (through space coupling).<sup>[55,56]</sup> Behält man die P,F-Kopplung bei, so wirkt sich das Spinsystem höherer Ordnung auch auf das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal (X-Teil von  $[\text{A}_3\text{M}]_2\text{X}$ -Spektrum), obwohl die SeF-Kopplungen sicherlich  $< 2$  Hz sind. Im Signalmuster äußert sich dies durch das Auftreten von mehreren Linien zwischen den Linien vom N-Dublett (Abbildung 3.11 bzw. Abbildung 3.12).

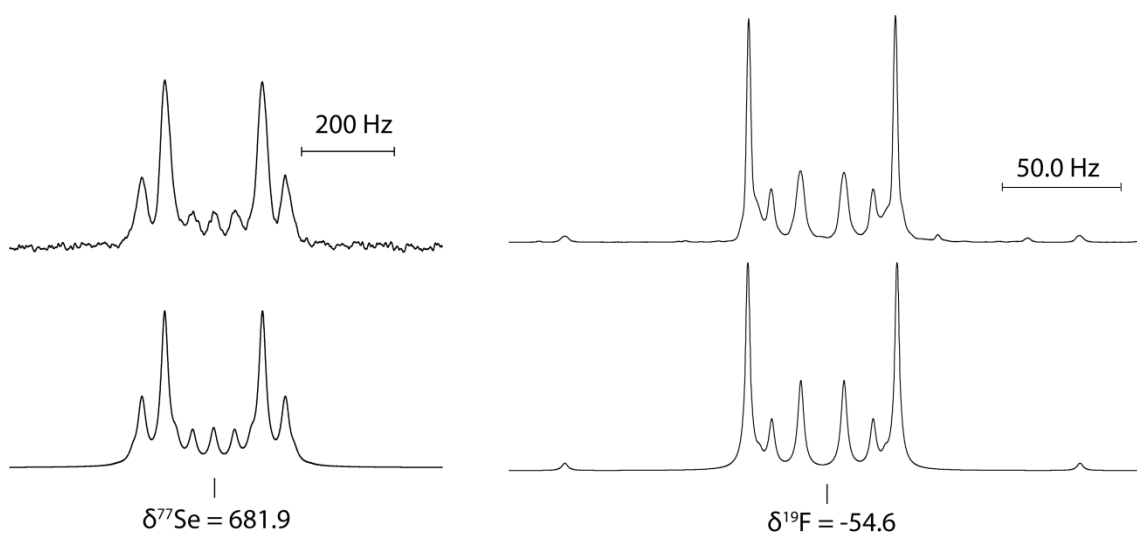


Abbildung 3.11:  $^{77}\text{Se}$ -NMR von **7e** Se1 und Se2 (links);  $^{19}\text{F}$ -NMR von  $o\text{CF}_3$ -Gruppen an P3/P5 (rechts). Oben jeweils experimentelle, unten gerechnete Spektren.

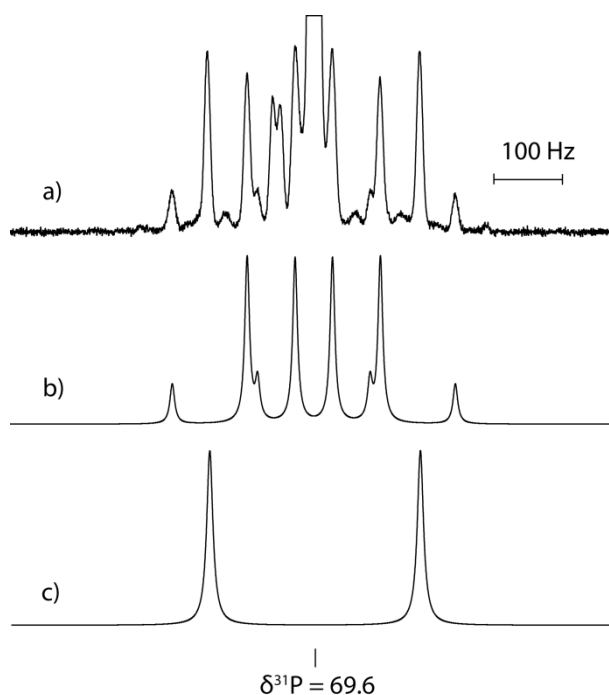
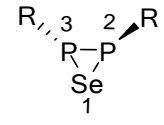


Abbildung 3.12:  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR von **7e**,  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten a) experimentelles, b) berechnetes Spektrum des Isotopomeren mit  $^{77}\text{Se}$  in der Diselenid-Brücke (A-Teil von  $\text{AA}'\text{X}$ -Spinsystem), c) berechnetes Spektrum des Isotopomeren mit  $^{77}\text{Se}$  in der Monoselenid-Brücke (A-Teil von  $\text{A}_2\text{X}$ -Spinsystem).

### 3.8.7 Selenadiphosphirane **9**

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Selenadiphosphirane **9** zeigt für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  ein Singulett ( $\text{A}_2$ -Spinsystem). Das Signal ist von  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten begleitet ( $\text{A}_2$ -Teil von  $\text{A}_2\text{X}$ -Spektrum), die etwa 7.6 % der Gesamtintensität ausmachen und vom Isotopomeren mit  $^{77}\text{Se}$  stammen. Im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von **9** beobachtet man ein Triplett (X-Teil von  $\text{A}_2\text{X}$ -Spektrum).

Tabelle 3.11:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Selenadiphosphirane **9** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

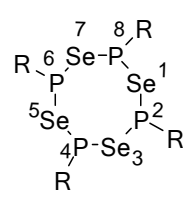
	<b>9b</b>	<b>9e</b>	<b>9h</b> <sup>a)</sup>	<b>9i</b> <sup>a)</sup>	<b>9j</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	-100.8	-99.4	-71.9	48.2	97.5	
$\delta^{77}\text{Se}$	-152.1	-	-289.5	193.1	127.0	
$^1J_{\text{SeP}}$	123.3	147.4	132.0	193.7	135.0	

<sup>a)</sup> In THF; Daten aus Ref.<sup>[8]</sup> <sup>b)</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$  Daten aus Lit.<sup>[57]</sup>

Die chemische Verschiebung des Phosphors in den Selenadiphosphirane **9** erstreckt sich über einen Bereich von fast 200 Einheiten zwischen 97.5 (**9j**) und -100.8 (**9b**), jedoch generell bei höherem Feld. Sie ist vom direkt gebundenen Substituenten stark abhängig. Die Hochfeldlage der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale wird durch den dreigliedrigen Ring verursacht, in welchem die freien Elektronenpaare der beiden Phosphoratome einen hohen s-Charakter aufweisen und somit den Kern stark abschirmen. Die  $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstante ist mit Werten zwischen 123.3 Hz (**9b**) und 193.7 Hz (**9i**) für eine Se-P-Kopplung über eine Bindung betragsmäßig relativ klein. Auch die  $^{77}\text{Se}$ -Signale sind stark vom Substituenten am Phosphoratom abhängig; sie umfassen einen Bereich von fast 500 Einheiten zwischen 193.1 (**9i**) und -289.5 (**9h**).

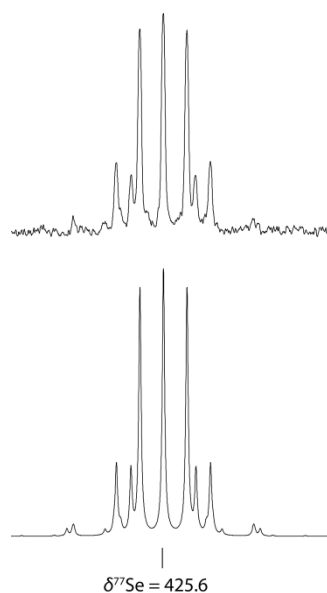


3.8.8 Tetraselenatetraphosphocane **14**Tabelle 3.12:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Tetraselenatetraphosphocane **14** (Kopplungskonstanten  $J^a$  in Hz).

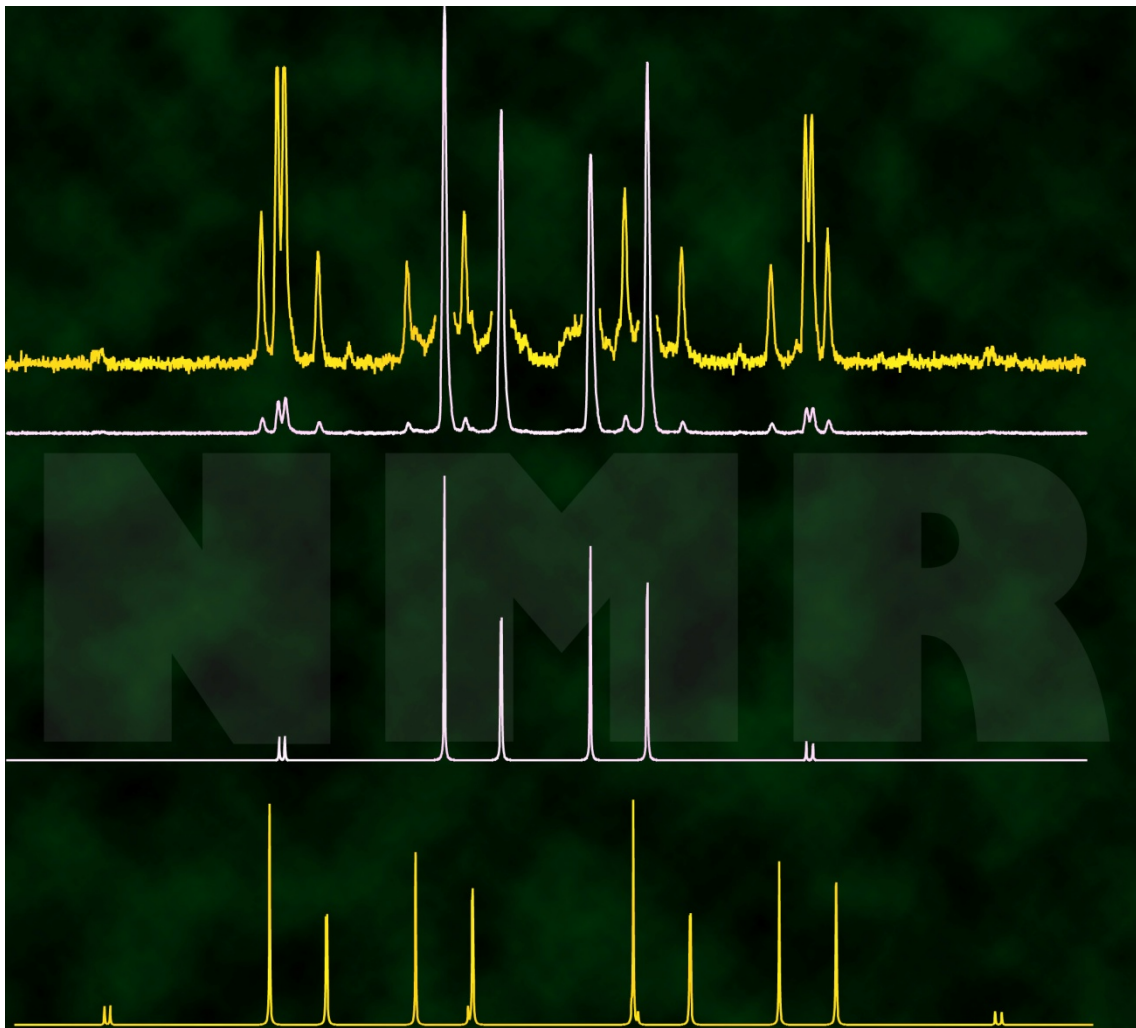
	<b>14d</b>	<b>14e</b> <sup>d)</sup>	<b>14h</b> <sup>b)</sup>	<b>14k</b> <sup>b) c)</sup>	<b>14l</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	76.4	85.8	134.4	80.2	115.8	
$\delta^{77}\text{Se}$	425.6	-	238.3	387.7	668.2	
$^2J_{\text{PP}}$	325.7	-	203.8	311.4	d)	
$^4J_{\text{PP}}$	18.1	-	13.1	4.9	d)	
$^1J_{\text{SeP}}$	-233.1	-	-224.5	-225.0	d)	
$^3J_{\text{SeP}}$	-0.4	-	-1.7	-1.1	d)	

a) Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter der Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{SeP}}$ .<sup>[35,36,37] b)</sup> Daten aus Ref.<sup>[8]</sup>. c)  $^2J_{\text{SeSe}} = 25$  Hz. d) Aufgrund der mäßigen Spektrenqualität, bedingt durch geringe Löslichkeit von **14l** sind die Kopplungskonstanten  $J_{\text{PP}}$  und  $J_{\text{SeSe}}$  nicht bestimmbar.-<sup>d)</sup> Spektrenqualität zu gering für eine vollständige Analyse.

Die vier Phosphorkerne in den Tetraphosphocanen **14** sind im Isotopomeren ohne  $^{77}\text{Se}$  isochron und isogam, somit ergibt sich die Achtringstruktur erst aus dem  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum des Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern. Dort sind die Phosphorkerne, bis auf den vernachlässigbar kleinen Isotopeneffekt von  $^{77}\text{Se}$  auf  $\delta^{31}\text{P}$ <sup>[58]</sup>, praktisch isochron, jedoch auf Grund der unterschiedlichen Kopplung zu dem  $^{77}\text{Se}$ -Kern über eine bzw. über drei Bindungen nicht mehr isogam und bilden mit dem  $^{77}\text{Se}$ -Kern ein  $A_4X$ -Spinsystem. Dadurch ist es, die ansonsten „versteckten“  $^2J_{\text{PP}}$  und  $^4J_{\text{PP}}$  zu ermitteln. Die  $^2J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstanten in den Tetraselenatetraphosphocanen **14** sind betragsmäßig deutlich größer, als in den gleichsubstituierten Triselenatriphosphinanen **6**. Dies spricht für die Kronenkonformation der P,Se-Achtringe in Lösung, wobei wie im Falle der sechsgliedrigen Ringe die sperrigen Phosphorsubstituenten die sterisch günstigere äquatoriale Position und das freie Elektronenpaar am Phosphor die axiale Position annehmen. Dies wird auch durch die Röntgenstrukturuntersuchungen von **14d** (Abbildung 3.7), **14k** und **14l**<sup>[8]</sup> belegt. In Abbildung 3.13 ist der X-Teil des  $[A]_4X$ -Spektrums.

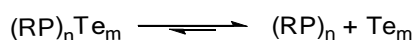
Abbildung 3.13:  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum des Tetraselenaphosphocans **14d** des X-Teils eines  $[A]_4X$ -Spektrums: experimentelles Spektrum oben, berechnetes Spektrum unten.

#### 4 Phosphor-Tellur Heterozyklen $(RP)_nTe_m$



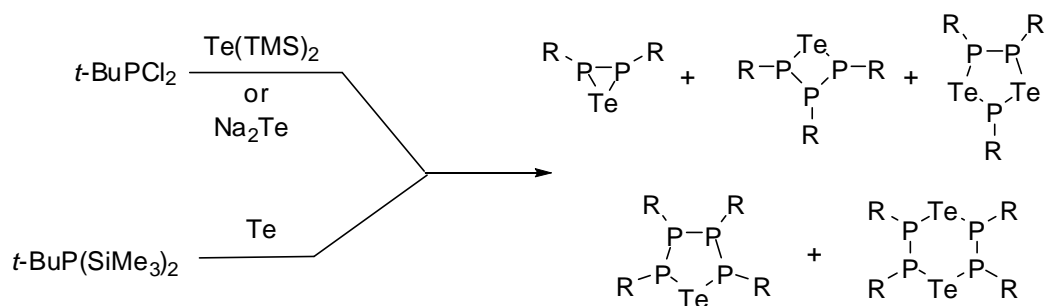
## 4.1 Allgemeines

Wenn man von den P-Se-Heterozyklen  $(RP)_nSe_m$  zu den analogen Phosphor-Tellur Heterozyklen  $(RP)_nTe_m$  geht, ändert sich die Situation ganz erheblich. Auf Grund der schwachen Phosphor-Tellur Bindung sind die Phosphor-Tellur Heterozyklen weniger stabil und das Disproportionierungsgleichgewicht verschiebt sich auf die Seite der Cyclophosphane  $(RP)_n$  und elementarem Tellur (Schema 4.1).



Schema 4.1: Disproportionierungsgleichgewicht zwischen den Heterozyklen  $(RP)_nTe_m$  einerseits, den Cyclophosphanen  $(RP)_n$  und elementarem Tellur  $Te_m$  andererseits.

In der Tat sind nur wenige Beispiele von Phosphor-Tellur Heterozyklen  $(RP)_nTe_m$  in der Literatur beschrieben. Die ersten Phosphor-Tellur Heterozyklen  $(RP)_nTe_m$  mit  $R = tBu$  wurden durch Oxidation von  $tBuP(SiMe_3)_2$  mit elementarem Tellur bzw. durch Kondensation von  $tBuPCl_2$  (oder  $(tBuPCl)_2$ ) mit  $Na_2Te$  von W. W. du Mont<sup>[59,60]</sup> beschrieben (Schema 4.2).



Schema 4.2: Synthese von P-Te-Heterozyklen  $(RP)_nTe_m$ , beschrieben von W. W. du Mont.

Auf gleichem Weg war es möglich aminosubstituierte Heterozyklen  $(R_2NP)_nTe_m$  ( $R = \text{alkyl, aryl}$ ) durch Kondensation des entsprechenden Aminodichlorphosphans  $R_2NPCl_2$  mit  $Na_2Te$  oder  $(Me_3Si)_2Te$  zu beobachten.<sup>[61]</sup> In beiden Fällen waren die Phosphor-Tellur Heterozyklen stabil genug um eine Charakterisierung durch  $^{31}P$ - und  $^{125}Te$ -NMR-Spektroskopie zu ermöglichen. Die Synthese von Verbindungen des Typs  $(RP)_nTe_m$  stellt eine präparative Herausforderung dar. Auf den ersten Blick sprechen viele Argumente gegen eine große Zahl an P/Te Heterozyklen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Berechnung der Bindungsenthalpien P-X ( $X = O, S, Se, Te$ ) durchgeführt. Die Bindungsenthalpien P-X und X-X ( $X = O, S, Se, Te$ ) für  $H_2P-XH$  und  $HX-XH$  werden auf gleichem Weg berechnet, wie für die N-N Bindungsenthalpie beschrieben.<sup>[62]</sup> Zur Berechnung der Bindungsenthalpie wurde das Programm Gaussian03<sup>[63]</sup> mit der Methode CCSD und dem Basissatz (cc-pVTZ) verwendet. Die Elektronen nahe dem Kern von Selen und Tellur werden mit einem quasirelativistischen Pseudopotential (ECP-XX-MWB: Se, XX = 28; Te, XX = 46)<sup>[64]</sup> und die restlichen sechs Valenzelektronen mit einem dreifachen Zetapotential mit den folgenden Kontraktionen<sup>[65]</sup> (Se:  $(14s10p2d1f)/[3s3p2d1f]$ ; Te:  $(15s11p3d1f)/[3s3p2d1f]$ ) behandelt. Mit Hilfe der errechneten Energien können die gewünschten Bindungsenthalpien (BE,  $\Delta H$ -Werte) für die Phosphor-Chalkogen-Bindungen, wie von in der Literatur<sup>[62,66]</sup> bereits beschrieben, berechnet werden. Die Bindungsenthalpien sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

## Teil 1: Phosphor-Tellur-Heterozyklen $(RP)_nTe_m$

Tabelle 4.1: Bindungsenthalpien bei 298 K.

P-X	BE / kcal mol <sup>-1</sup>	BE / kcal mol <sup>-1</sup> (Literaturwerte) <sup>[67,68]</sup>
P-H	73.3	76.7 <sup>[67]</sup>
O-H	105.2	110.9 <sup>[67]</sup>
S-H	83.8	86.9 <sup>[67]</sup>
Se-H	74.3	74.8 <sup>[67]</sup>
Te-H	67.4	--
P-P	39.0	47.3 <sup>[67]</sup>
P-O	67.0	86.0 <sup>[67]</sup>
P-S	49.2	48.0 <sup>[68]</sup>
P-Se	42.9	--
P-Te	39.1	--
O-O	26.0	34.4 <sup>[67]</sup>
S-S	48.0	63.6 <sup>[67]</sup>
Se-Se	40.4	45.9 <sup>[67]</sup>
Te-Te	39.6	33.0 <sup>[68]</sup>

Aus den berechneten Werten erkennt man, dass die Bindungsenthalpie der P-Te-Bindung (39.0 kcal/mol) praktisch identisch mit der P-P-Bindung (39.1 kcal/mol) ist. Dieses Ergebnis stellt eine große Motivation dar, im Bereich der P-Te-Heterozyklen neue Untersuchungen durchzuführen. Gerade bei dieser Verbindungsklasse  $(RP)_nTe_m$ , sollte der Substituent am Phosphoratom einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Phosphor-Tellur Heterozyklen haben. Abbildung 4.1 zeigt eine Übersicht von Phosphor-Tellur Heterozyklen  $(RP)_nTe_m$  mit verschiedenen n/m Verhältnissen die von W.W. du Mont und/oder erstmals (grün) im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden konnten.

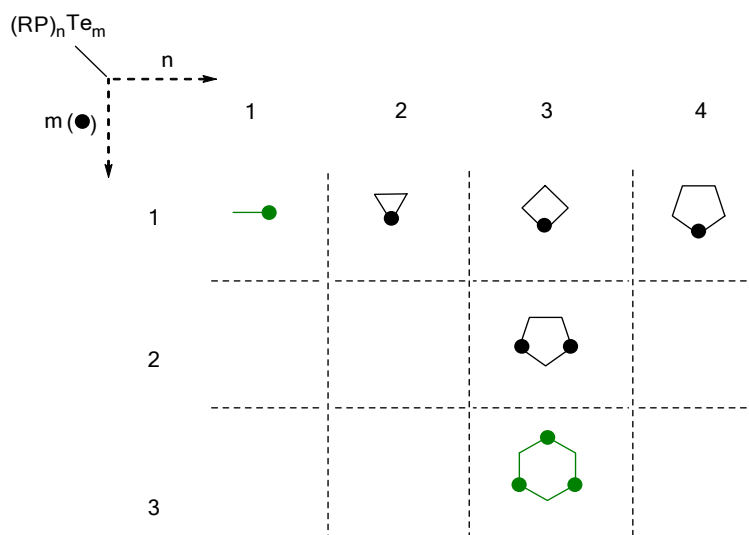
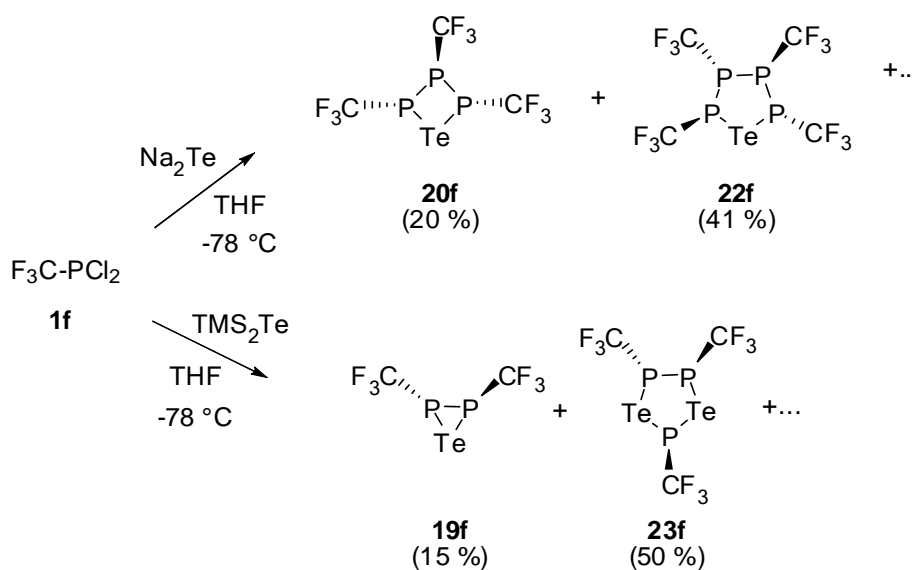


Abbildung 4.1: Beobachtete Strukturen von Verbindungen  $(RP)_nTe_m$ .

## 4.2 Umsetzungen von Trifluoromethyldichlorphosphan **1f**

### 4.2.1 Umsetzung von **1f** mit Na<sub>2</sub>Te/ Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>

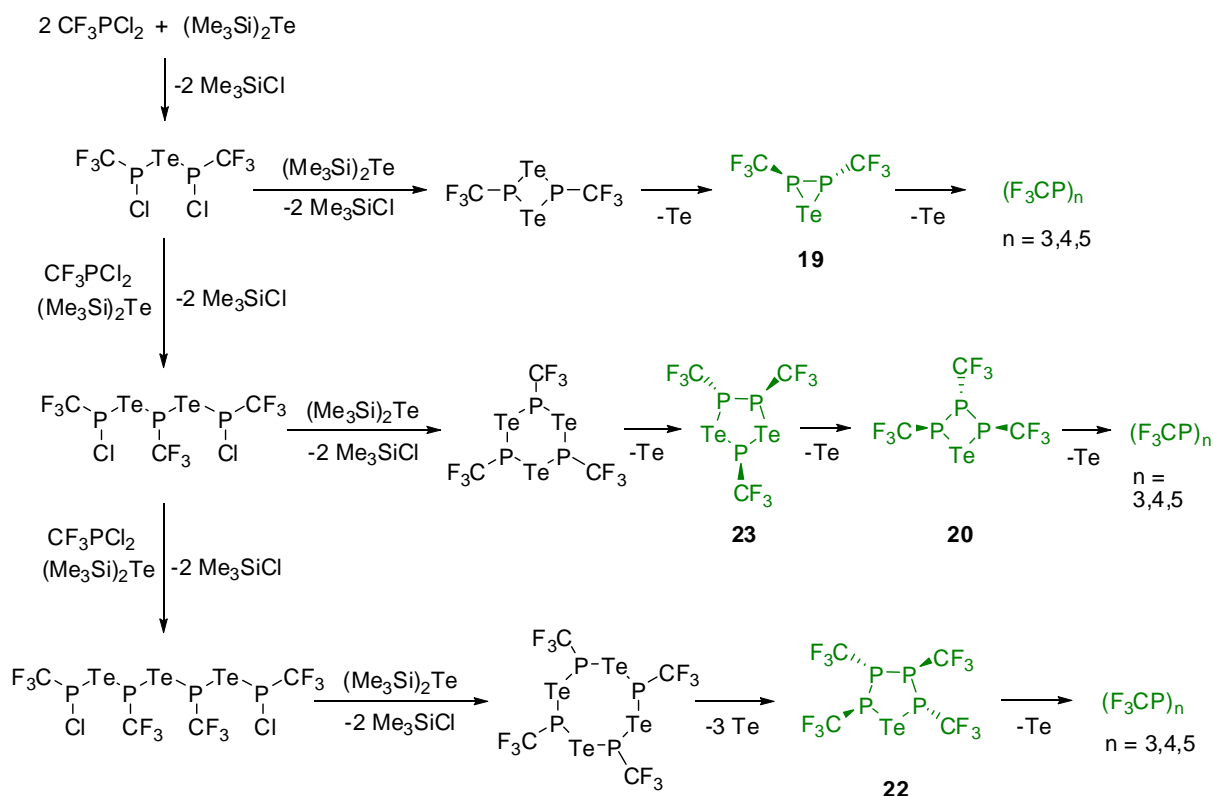
Die Kondensation von CF<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> bei -78 °C führt zur vollständigen Reduktion des Dichlorphosphans unter Bildung von Cyclophosphanen zusammen mit elementarem Tellur (Kapitel 6.6). Hingegen bilden sich bei der Kondensation von **1f** mit Na<sub>2</sub>Te in THF bei -78 °C als Hauptprodukte das Telluratriphosphetan **20f** (20 %) und das Telluratetraphospholan **22f** (41 %).<sup>[69]</sup> Daneben entstehen geringe Mengen an Cyclophosphanen (F<sub>3</sub>CP)<sub>n</sub> (n = 3,4,5) und elementares Tellur (Kapitel 6.6). Wird (TMS)<sub>2</sub>Te verwendet, um Tellur einzuführen, entstehen als Hauptprodukte das Telluradiphosphiran **19f** und das Ditelluratriphospholan **23f** (Schema 4.3).



Schema 4.3: Synthese von CF<sub>3</sub> substituierten Phosphor-Tellur Heterozyklen.

Die Heterozyklen **19f**, **20f**, **22f** und **23f** sind bei Raumtemperatur in einer THF Lösung für etwa 10 Tage stabil. Sie eliminieren langsam elementares Tellur, unter Bildung von Cyclophosphanen (F<sub>3</sub>CP)<sub>n</sub> (n = 3,4,5). Ein analoges Verhalten wurde für die bereits bekannten *t*Bu und aminosubstituierten P-Te-Heterozyklen<sup>[60,61]</sup> beobachtet. Die Identität der gebildeten Heterozyklen konnte durch <sup>31</sup>P, <sup>125</sup>Te und <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie eindeutig bestimmt werden. Die NMR Daten sind in Kapitel 4.6 zu finden. Bei der Kondensation von CF<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Te oder (TMS)<sub>2</sub>Te konnte kein Phosphor-Tellur Heterozyklus mit einem P:Te Verhältnis von 1/1 im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum beobachtet werden. Die Kondensation verläuft höchstwahrscheinlich stufenweise (Schema 4.4). Es bildet sich zunächst eine Kette aus alternierenden Phosphor- und Telluratomen, welche an den terminalen Phosphoratomen Chloratome tragen. Sobald die Kette eine definierte Länge erreicht hat, kann alternativ zum Kettenwachstum eine Ringschlussreaktion unter weiterer Kondensation mit dem Tellurreagens stattfinden. Abhängig von der Kettenlänge entsteht beim Ringschluss das Ditelluradiphosphetan, Ditelluratriphosphinan oder Tetratelluratetraphosphocan. Die Bildung eines stabilen Tritelluratriphosphinan **24** kann bei der Kondensation von Trityldichlorphosphan mit Na<sub>2</sub>Te beobachtet werden (Abschnitt 4.3). Im Falle vom CF<sub>3</sub>-Substituenten ist dieser sechsgliedrige Heterozyklus offenbar nicht stabil und bildet unter reduktiven Eliminierung von Tellur und Ausbildung einer P-P Bindung das

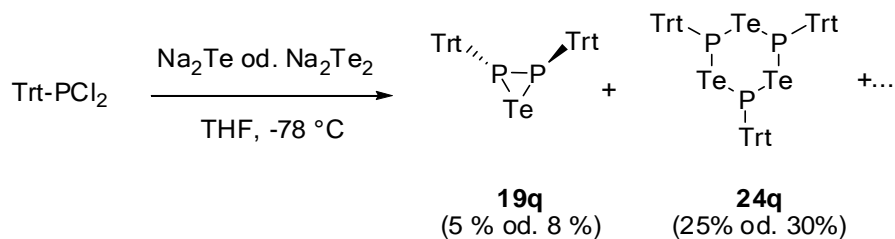
Ditelluratriphospholan **23**, welches unter weiterer reduktiver Eliminierung von Tellur in das Telluratriphosphetan **20** übergeht. Ausgehend von Ditelluradiphosphetan und Tetratelluratetra-phosphocan bildet sich erneut unter reduktiver Eliminierung von Tellur das Telluradiphosphiran **20** und Telluratetraphospholan **22**. Eine vollständige Eliminierung von Tellur führt zur Bildung von Cyclophosphanen (F<sub>3</sub>CP)<sub>n</sub> (n = 3,4,5), welche nach einigen Wochen bei Raumtemperatur als einzige phosphorhaltige Produkte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch detektiert wurden.



Schema 4.4: Möglicher Reaktionsverlauf der Kondensation von  $\text{CF}_3\text{PCl}_2$  mit  $(\text{TMS})_2\text{Te}$ . <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch identifizierte und charakterisierte Verbindungen (**19**, **20**, **22**, **23** und Cyclophosphane  $(\text{F}_3\text{CP})_n$  mit n = 3,4,5) sind in grün dargestellt.

### 4.3 Umsetzungen von Trityldichlorphosphan **1q**

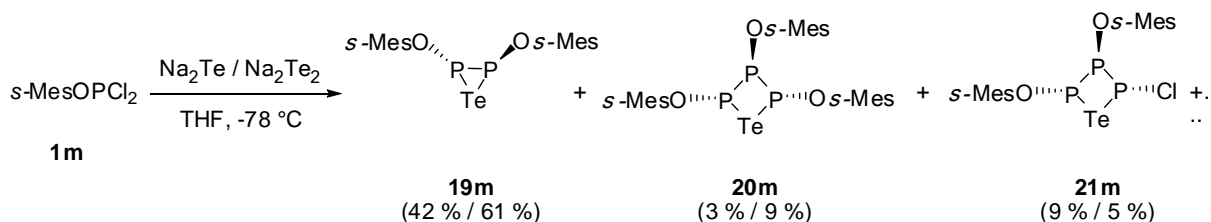
Bei der Umsetzung von  $\text{TrtPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{Te}$  oder  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  im Molverhältnis 1:1 werden im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zwei Phosphor-Tellur Heterozyklen identifiziert. Zum einen handelt es sich um das Telluradiphosphiran **19q**, zum anderen um das Tritelluratriphosphinan **24q**. Der Strukturbeleg des bislang unbekanntes Tritelluratriphosphinans konnte eindeutig aus dem <sup>31</sup>P- und <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum gewonnen werden (Tabelle 4.8). Verbindung **24q** ist in Lösung bei -25 °C etwa 10 Tage stabil und zerfällt nach längerer Zeit unter Tellurabscheidung.



Schema 4.5: Synthese von Trt-substituierten Phosphor-Tellur Heterozyklen.

#### 4.4 Umsetzungen von 2,4,6-Tri-*t*Bu-phenyldichlorphosphan **1m**

Als Hauptprodukt der Kondensation von *s*MesOPCl<sub>2</sub> (**1m**) mit der äquimolaren Menge Na<sub>2</sub>Te oder Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> entsteht das Telluradiphosphiran **19m**. Die Struktur von **19m** ergibt sich eindeutig aus dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Tabelle 4.3).

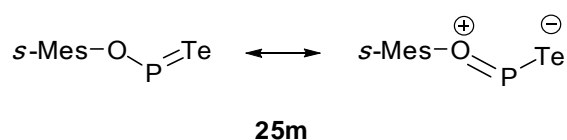

 Schema 4.6: Synthese von *s*Mes-O-substituierten Phosphor-Tellur Heterozyklen.

Neben dem Telluradiphosphiran **19m** zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Anwesenheit von zwei weiteren Phosphor-Tellur-Heterozyklen. Während die Struktur des Telluratriphosphetans **20m** mit *s*MesO-Substituenten an allen drei Phosphoratomen aus der Spinsymmetrie des beobachteten A<sub>2</sub>B-Spektrums, aus dem Satellitenmuster und den NMR-Parametern (Tabelle 4.4) hervorgeht, ist die Strukturzuweisung für das Telluratriphosphetan **21m** noch mit einigen Unsicherheiten behaftet. Für das Isotopomer ohne magnetisch aktives Tellur beobachtet man ein AMR-Spektrum praktisch 1. Ordnung. Von den drei <sup>31</sup>P-NMR-Signalen weisen zwei <sup>125</sup>Te-Satelliten auf, die jeweils einem direkt gebundenen Telluratome entsprechen. Die betragsmäßig großen P,P-Kopplungskonstanten deuten auf eine direkte Bindung der Phosphoratome zu einer P<sub>3</sub>-Kette hin. Die Asymmetrie in dem sich daraus ergebenden Telluratriphosphetan könnte durch die Bindung eines Chloratoms anstelle eines *s*MesO-Restes (**21m**) zu Stande kommen. Dies wäre sowohl mit der Mobilität des *s*MesO-Substituenten, als auch mit der Tieffeldverschiebung des Signals des P-Cl Ringgliedes vereinbar. Die NMR-Daten von **21m** sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: <sup>31</sup>P- und <sup>125</sup>Te-NMR Daten der Telluradiphosphinane **21m** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

			<b>20f</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P2	176.0	
	P3	94.7	
	P4	128.4	
$^1J_{\text{PP}}$	P2P3	319.6	
	P3P4	288.5	
$^2J_{\text{PP}}$	P2P4	18.2	
$^1J_{\text{TeP}}$	Te1P2	318.0	
	Te1P4	468.0	

Wird die Kondensation von *s*MesOPCl<sub>2</sub> mit Te(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als „Te<sup>2-</sup>-Quelle“ durchgeführt, so beobachtet man neben dem Telluradiphosphiran **19m** (48 %) und den Telluratriphosphetanen **20m** (7 %) und **21m** (20 %) überraschend eine weitere Verbindung (0.5 %), die ein <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei  $\delta = 236.9$  ppm aufweist. Das Signal bei 263.9 ppm wird von einem Paar von <sup>125</sup>Te-Satelliten begleitet, deren Intensität für die Anwesenheit von einem Telluratome im Molekül spricht. Die große Te,P-Kopplungskonstante von 745.3 Hz deutet auf ein einfach koordiniertes Telluratome hin, welches direkt „doppelt“ an ein Phosphoratom gebunden ist, etwa in Phosphantelluriden R<sub>3</sub>P=Te. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal liegt allerdings in einem Bereich, der typisch für den zweifach koordinierten dreiwertigen Phosphor ist.<sup>(1)</sup> Der Strukturvorschlag, der alle Beobachtungen auf einen gemeinsamen Nenner bringt ist der eines monomeren Tellurooxophosphans **25m**. In der Arbeit von G. Jochem sind Thioxophosphane (Ph<sub>3</sub>PCR(S), R = Me, Et, Ph, *p*Tol)<sup>[128]</sup> beschrieben. Die Bildung dieser Thioxophosphane ist nur mit stark elektronenschiebenden Ylid-Substituenten beobachtet worden. Im Fall vom Tellurooxophosphan unterstützt der stark elektronenschiebende O-*s*Mes-Substituent die Bildung (Schema 4.7).


 Schema 4.7: Strukturvorschlag von **25m**.

Monomere Tellurooxophosphane sind bislang unbekannt. Die geschilderten Beobachtungen geben erste Hinweise auf die Existenz dieser interessanten und ungewöhnlichen Verbindungen und dienen als Motivation für weitere Untersuchungen in dieser Richtung.

<sup>(1)</sup> Ein fünfwertiger Phosphor würde unter den reduktiven Bedingungen der Reaktionsführung nicht in Frage kommen.



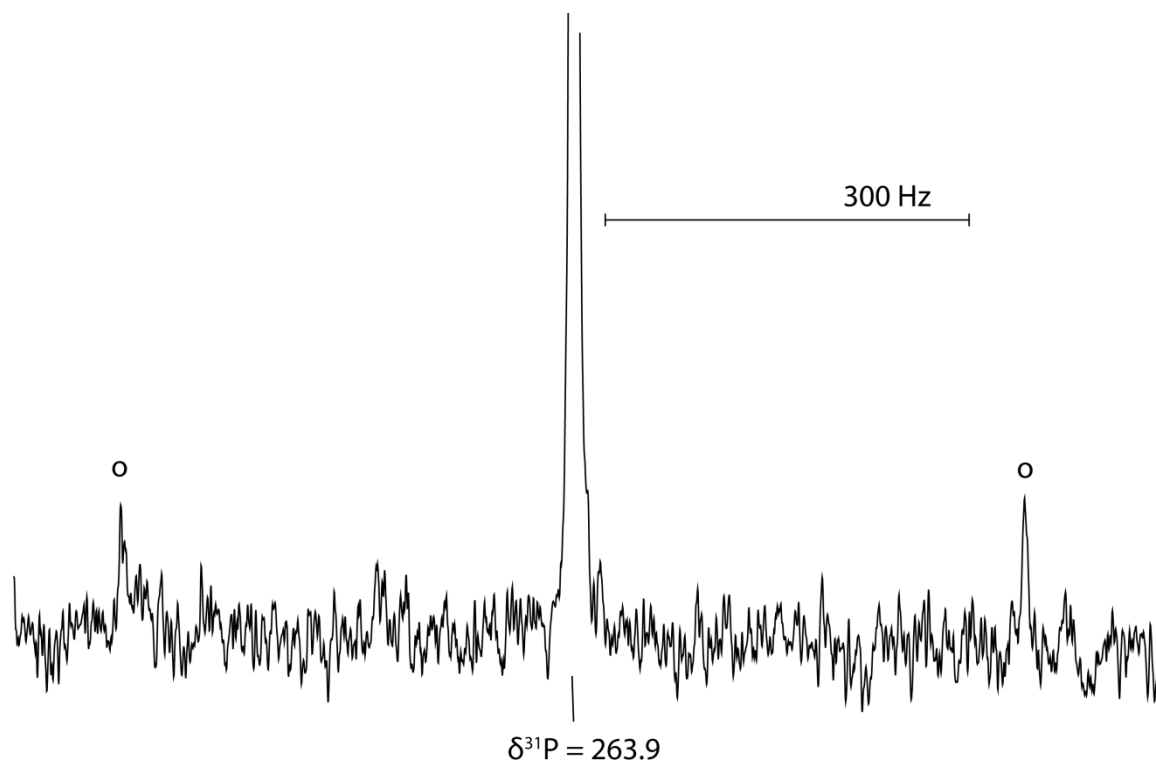


Abbildung 4.2:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Tellurooxophosphans **25m** in THF;  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten sind mit [o] gekennzeichnet.

## 4.5 Zusammenfassung

Wie Eingangs beschrieben, sind nur wenige Vertreter von P/Te-Heterozyklen (RP)<sub>n</sub>Te<sub>m</sub> bekannt. Nicht zuletzt liegt das an der schwachen Phosphor-Tellur-Bindung. Dementsprechend sollte der Einfluss eines „nicht unschuldigen“ Substituenten R am Phosphor, gerade hier, die Verhältnisse entscheidend bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kondensation von Na<sub>2</sub>Te/(TMS)<sub>2</sub>Te bzw. Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> mit drei Dichlorphosphanen RPCl<sub>2</sub> (mit R = CF<sub>3</sub> (**f**); O-sMes (**m**); Trt (**q**)) untersucht. Die Ergebnisse zeigen das Donorsubstituenten am Phosphoratom und erstaunlicherweise auch der stark elektronenziehende CF<sub>3</sub>-Substituent die P-Te-Bindung stärken und die Bildung einer Reihe von P-Te-Heterozyklen begünstigen. Auf diesem Weg wurden neue Repräsentanten (RP)<sub>n</sub>Te<sub>m</sub> NMR-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert. Der sperrige Trityl-Substituent begünstigt die Bildung kleiner und, noch mehr, großer (sechsgliedriger) Ringe. So entsteht bei der Kondensation von TrtPCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Te das erste und bislang einzige Tritelluratriphosphinan **24q**. Der CF<sub>3</sub>-Substituent begünstigt die Bildung von kleineren (vier- und fünfgliedrigen) Ringen. Der sperrige und elektronenschiebende O-sMes-Substituten begünstigt kleinere (drei- und viergliedrige) P, Te-Ringe. Die größte Überraschung ist der Hinweis auf die Existenz des Telluroxophosphans **25m**. Verbindung **25m** wird nur bei der Umsetzung mit den starken elektronenschiebenden O-sMes-Substituenten beobachtet. Die chemische Verschiebung ( $\delta = 263.9$ ) und die  $^1J_{\text{TeP}}$ -Kopplungskonstante (745.3 Hz) lassen für einen alternativen Strukturvorschlag kaum Spielraum. Jedoch sind noch weitere Untersuchungen notwendig um dieses Ergebnis zu bestätigen.

## 4.6 Multikern NMR-Spektroskopie der Heterozyklen $(\text{RP})_n\text{Te}_m$

### 4.6.1 Telluradiphosphirane **19**

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Telluradiphosphirane **19** zeigt analog den Selenadiphosphirane **9** (Abschnitt 3.8.7) ein Singulett ( $A_2$ -Spinsystem) für das Isotopomer ohne  $^{125}\text{Te}$  Kern. Das Signal ist von  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten begleitet (A-Teil von  $A_2X$ -Spektrum), die etwa 7.6 % der Gesamtintensität ausmachen. Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum von **20** beobachtet man dementsprechend ein Triplett (X-Teil von  $A_2X$ -Spektrum).

Tabelle 4.3:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Daten der Telluradiphosphirane **19** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

	<b>19f</b> <sup>a)</sup>	<b>19m</b>	<b>19q</b>	<b>19h</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	-137.7	78.7	-34.9	-70.0	
$\delta^{125}\text{Te}$	-	7.6	-	-696.0	
$^1J_{\text{TeP}}$	285.2	394.7	301.0	229.0	

<sup>a)</sup>  $\delta^{19}\text{F} = -48.7$  ppm (X-Part von  $[\text{AX}_3]_2$  Spinsystem mit  $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| = 62.0$  Hz. <sup>b)</sup> Daten aus Ref.<sup>[60]</sup>

Die Telluradiphosphirane zeigen wie die Selenadiphosphirane mit C-gebundenen Substituenten im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei hohem Feld (-34.9 (**19q**)- -137.7 (**19f**)). Die Hochfeldlage der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale wird durch den dreigliedrigen Ring verursacht, in welchem die freien Elektronenpaare der beiden Phosphoratome einen hohen s-Charakter aufweisen und somit den Kern stark abschirmen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des aroxysubstituierten Heterozyklus **19m**, hingegen liegt bei 78.7 ppm und ist im Gegensatz zu **19f** um fast 200 ppm zu tiefem Feld verschoben. Dies zeigt den starken elektronischen Einfluss des Substituenten auf das Phosphoratom. Die Werte für die Te-P-Kopplung liegen zwischen 229.0 und 394.7 Hz und sind für eine  $^1J_{\text{TeP}}$ -Kopplung im typischen Bereich.<sup>[166]</sup>

### 4.6.2 Telluratriphosphetane **20**

Für die Telluratriphosphetane **20** beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für das Isotopomer ohne  $^{125}\text{Te}$  die charakteristischen acht Linien eines  $A_2B$  Spinsystems. Das A-Signal ist von  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten begleitet (A-Teil eines  $A_2BX$  Spektrum), welche vom Isotopomer mit  $^{125}\text{Te}$  resultieren. Aufgrund der kleinen  $^2J_{\text{TeP}}$  Kopplung ( $< 8$  Hz, entspricht  $\Delta_{\frac{1}{2}}$  vom  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal) können die  $^{125}\text{Te}$ -Satelliten im B-Teil nicht beobachtet werden. Das  $^{125}\text{Te}$ -Spektrum zeigt, in Übereinstimmung damit, ein Triplett.

Teil 1:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Daten der  $(\text{RP})_n\text{Te}_m$ -Heterozyklen

 Tabelle 4.4:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Daten der Telluradiphosphinane **20** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

		<b>20f</b>	<b>20m</b>	<b>20h</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	P2,P4	17.9	98.6	60.5	
	P3	29.2	164.9	4.1	
$\delta^{125}\text{Te}$	Te1	470.8	84.3	-361.0	
$^1J_{\text{PP}}$	P2P3	-248.7	-312.4	172.6	
$^1J_{\text{TeP}}$	Se1P5	448.5	425.0	84.0	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{TeP}}$  <sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup> Daten aus Ref. <sup>[60]</sup>

Verbindung **20f** enthält neben dem magnetisch aktiven  $^{31}\text{P}$ -Kern noch  $^{19}\text{F}$  mit 100% natürlicher Häufigkeit, als auch einen magnetisch aktiven Kern ( $^{125}\text{Te}$ ) mit einer geringeren natürlichen Häufigkeit (7.14 %). Dies ermöglicht es, sowohl Spektren höherer Ordnung, als auch Spektren erster Ordnung zu beobachten, je nachdem welche Kopplungen zwischen den Kernen messtechnisch zugelassen werden. Wenn man im Falle von **20f** den Fluorkern der drei  $\text{CF}_3$  Gruppen mit einbezieht, erweitert sich das  $\text{A}_2\text{B}$ -Spinsystem für das Isotopomer ohne  $^{125}\text{Te}$  auf ein 12 Spinsystem vom Typ  $[\text{AX}_3]_2\text{BY}_3$  aus. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.3) zeigt zwei Signale im Integralverhältnis 2:1, die vom X und Y-Teil herrühren. Das Signal der Y-Kerne bei -44.7 ppm ( $3\text{-CF}_3$ ) kann auf Grund der symmetrischen Position zu den anderen koppelnden Kernen nach erster Ordnung analysiert werden (Dublett von Triplets von Septetts). Das Signal bei -39.2 ppm ( $2,4\text{-CF}_3$ ) ist jedoch höherer Ordnung. Es zeigt das typische Signalmuster eines  $[\text{AX}_3]_2$  Spektrums, welches auf Grund der Kopplung zu P3 verdoppelt ( $^3J_{\text{PF}} = 22.0$  Hz) und durch die Kopplung zu den Fluorkernen von der 3  $\text{CF}_3$ -Gruppe ( $^5J_{\text{FF}} = -1.9$  Hz) in Quartetts aufspaltet. Durch die iterative Spektrenanalyse des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums kann man zusätzlich zu den  $^nJ_{\text{PF}}$  ( $n = 2\text{-}4$ ),  $^5J_{\text{FF}}$  und  $^6J_{\text{FF}}$  Kopplungen auch die „versteckte“  $^2J_{\text{PP}}$  Kopplung zwischen den isochronen Phosphorkernen P2 und P4 bestimmen (Tabelle 4.5). Sie ist groß und positiv im Sinne einer sterisch günstigen all-*trans*-Anordnung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen an der  $\text{P}_3$ -Kette im Telluratriphosphetan.

 Tabelle 4.5:  $^{19}\text{F}$  NMR Daten des Telluratriphosphetans **20f** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

		<b>20f</b>	
$\delta^{19}\text{F}$	F5,F6	-39.2	
	F7	-44.7	
$^2J_{\text{PP}}$	P2P4	320.0	
$^2J_{\text{PF}}$	P2F5	52.4	
	P3P7	51.9	
$^3J_{\text{PF}}$	P2P7	16.2	
	P3F5	22.0	
$^4J_{\text{PF}}$	P2F6	5.0	
$^5J_{\text{FF}}$	F5F7	-1.9	
$^6J_{\text{FF}}$	F5F6	-0.6	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{TeP}}$ . <sup>[35,36,37]</sup>

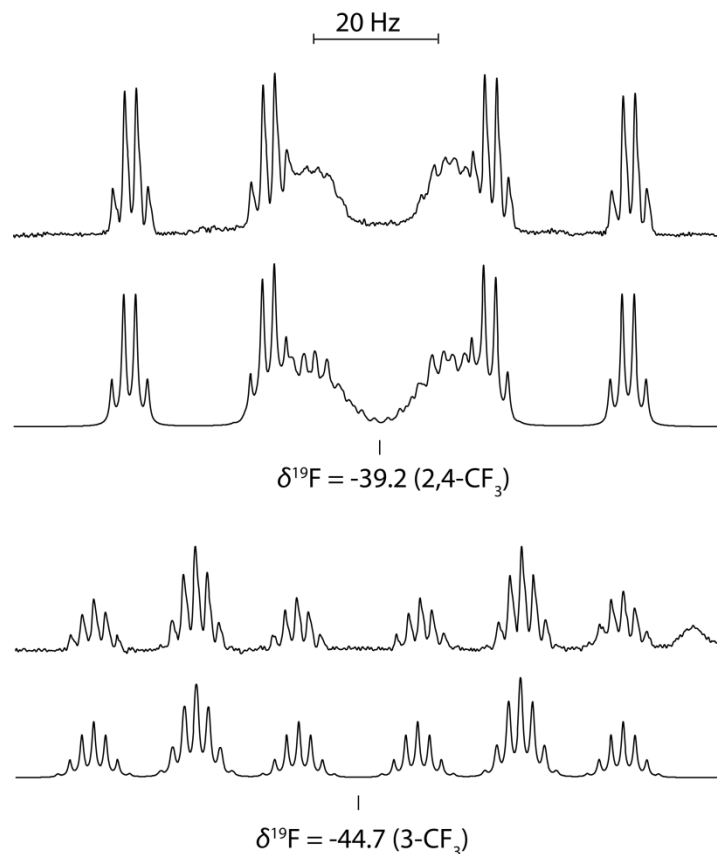


Abbildung 4.3: Experimentelles (jeweils oben) und berechnetes (jeweils unten)  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum vom Telluratriphosphetan **20f**.

### 4.6.3 Telluratetraphospholane **22**

Das  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR Spektrum des Telluratetraphospholan **22f** zeigt für das Isotopomer ohne  $^{125}\text{Te}$  das charakteristische Signalmuster eines  $\text{AA}'\text{XX}'$  Spinsystems (Abbildung 4.4). Das Signal bei  $\delta = 31.9$  ppm (P2,P5) ist von  $^{125}\text{Te}$  Satelliten begleitet, welche vom Isotopomeren mit  $^{125}\text{Te}$  (A-Teil von  $\text{AA}'\text{MM}'\text{X}$  Spinsystem) stammen. Auf Grund der großen  $^1J_{\text{TeP}}$  Kopplung von 455.2 Hz, sind die Satelliten deutlich zu sehen. Beim Signal  $\delta = 57.9$  ppm (M-Teil, P3,P4) sind keine Satelliten zu beobachten was auf eine kleine  $^2J_{\text{TeP}}$  Kopplung ( $< 8$  Hz, entspricht  $\Delta_{\frac{1}{2}}$  vom  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal) schließen lässt. Das  $^{125}\text{Te}$  Spektrum ist erster Ordnung und man beobachtet ein Triplet bei 710.1 ppm. Die  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Daten von **22f** und der literaturbekannten Verbindung **22h** sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Teil 1:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Daten der  $(\text{RP})_n\text{Te}_m$ -Heterozyklen

 Tabelle 4.6:  $^{31}\text{P}$ -,  $^{19}\text{F}$  und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Daten des Telluratetraphospholane **22f** und **22h** (Kopplungskonstanten  $^a J$  in Hz).

		<b>22f</b>	<b>22h</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	P3,P4	57.9	94.8	
	P2,P5	31.9	89.9	
$\delta^{19}\text{F}$	F8,F9	-46.4	-	
	F6,F7	-45.4	-	
$\delta^{125}\text{Te}$	Te1	710.1	578	
$^1J_{\text{PP}}$	P3P4	-268.7	319.2	
	P2P3	-256.5	334.9	
$^2J_{\text{PP}}$	P2P5	4.2	12.5	
	P2P4	6.8	5.7	
$^1J_{\text{TeP}}$	TeP2	445.2	-	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter der Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{SeP}}$  <sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup> Daten aus Ref. <sup>[60]</sup>

Spinsymmetrie und P,P-Kopplungskonstanten stehen im Einklang mit der sterisch günstigen all-*trans*-Anordnung der Substituenten an den Phosphoratomen. Im Vergleich zur literaturbekannten Verbindung **22h** sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten zu hohem Feld verschoben und die  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten betragsmäßig um etwa 60 Hz kleiner. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale und P-P-Kopplungskonstanten liegen im selben Bereich der analogen Selenaphospholane **4** (Kapitel 3.8.3).

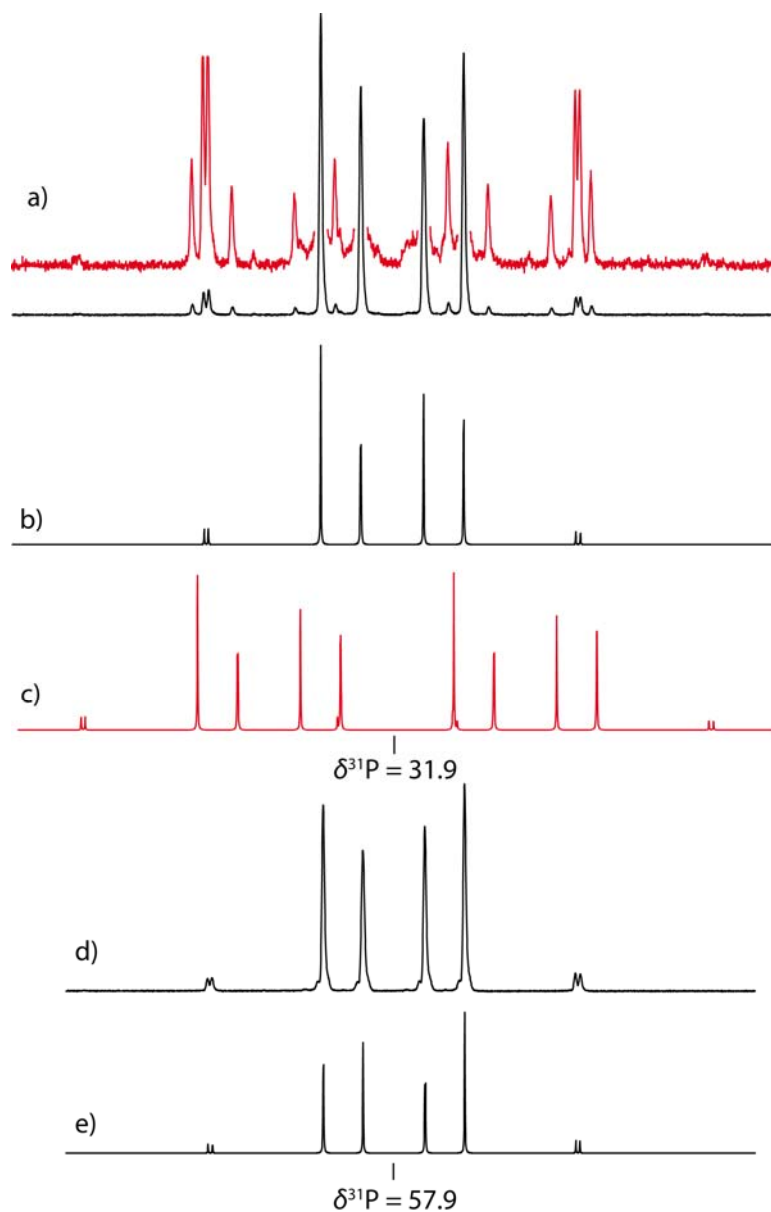


Abbildung 4.4:  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum vom Telluratetraphospholan **22f**; a) und d) beobachtetes Spektrum; b) und e) berechnetes Spektrum für das Isotomer ohne  $^{125}\text{Te}$  ( $\text{AA}'\text{MM}'$  Spinsystem); c) berechneter A-Teil für das Isotomer mit  $^{125}\text{Te}$  ( $\text{AA}'\text{MM}'\text{X}$  Spinsystem).

#### 4.6.4 Ditelluratriphospholan **23**

Das  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR Spektrum des Ditelluratriphospholans **23f** zeigt für das Isotopomer ohne  $^{125}\text{Te}$  ein ABM-Spektrum erster Ordnung (siehe Abschnitt 3.8.1, analoge Diselenatriphospholane **2**). Die Signale der beiden Isotopomere mit je einem  $^{125}\text{Te}$  Kern in 1- oder 3-Position werden als Satelliten beobachtet und bilden den X-Teil der ABMX Spektren, näherungsweise erster Ordnung. Die Konnektivität der Phosphor- und Telluratome im fünfgliedrigen Ring resultiert aus den  $^1J$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7:  $^{31}\text{P}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Daten der Telluratetraphospholane **23f** und **23h** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

		<b>23f</b>	<b>23h</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	P4	59.1	99.8	
	P5	67.4	153.7	
	P2	29.3	153.7	
$\delta^{19}\text{F}$	F7	-46.5	-	
	F8	-51.8	-	
	F6	-49.8	-	
$^1J_{\text{PP}}$	P4P5	303.7	-	
$^2J_{\text{PP}}$	P2P4	34.7	26.0	
	P2P5	96.7	26.0	
$^1J_{\text{TeP}}$	Te3P4	644.0	-	
	Te1P5	542.0	-	
	Te1P2	509.0	-	
$^2J_{\text{PF}}$	P2F6	53.2	-	
	P4F7	57.9	-	
	P5F8	48.8	-	
$^3J_{\text{PF}}$	P4F8	<7 <sup>a)</sup>	-	
	P5F7	<7 <sup>a)</sup>	-	
$^4J_{\text{PF}}$	P2F7	22.3	-	
	P4F6	18.9	-	
$^5J_{\text{FF}}$	F7F8	10.8	-	

<sup>a)</sup> Entspricht der Linienbreite bei  $\Delta_{1/2}$  vom  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal; <sup>b)</sup> Daten aus Ref. <sup>[60]</sup>

Die  $^1J_{\text{PP}}$ - und  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die analogen Diselenatriphospholane **2** (Kapitel 3.8.1). Im Gegensatz zum für **23f** beobachteten ABM-Spinsystem wurde für das *t*Bu-Derivat **23h** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein  $\text{A}_2\text{M}$ -Spinsystem beobachtet. <sup>[60]</sup>

#### 4.6.5 Tritelluratriphosphinane **24**

Aus dem  $^{125}\text{Te}$ -Satellitenmuster im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, sowie aus dem  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum kristallisiert sich die Konstitution der Tritelluratriphosphinans **24q** klar heraus. Das Spinsystem ist entsprechend den Triselenatriphosphinanen **6** zu verstehen und ist im Abschnitt 3.8.5 beschrieben.

Tabelle 4.8:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR Daten des Telluradiphosphinans **24q** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

	<b>24q</b>	
$\delta^{31}\text{P}$	118.2	
$\delta^{125}\text{Te}$	599.7	
$^2J_{\text{PP}}$	257.1	
$^1J_{\text{TeP}}$	-398.7	
$^3J_{\text{TeP}}$	-0.5	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{TeP}}$  <sup>[35,36,37]</sup>

Die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten sind analog zu den Triselenatriphosphinanen betragsmäßig groß. Dies deutet auf eine gleichsinnige Ausrichtung der freien Elektronenpaare der koppelnden Phosphoratome hin. Daraus folgt, dass der Heterozyklus in der Sesselkonformation vorliegt, in welchem die Substituenten an den Phosphoratomen in der äquatorialen Position angeordnet sind.



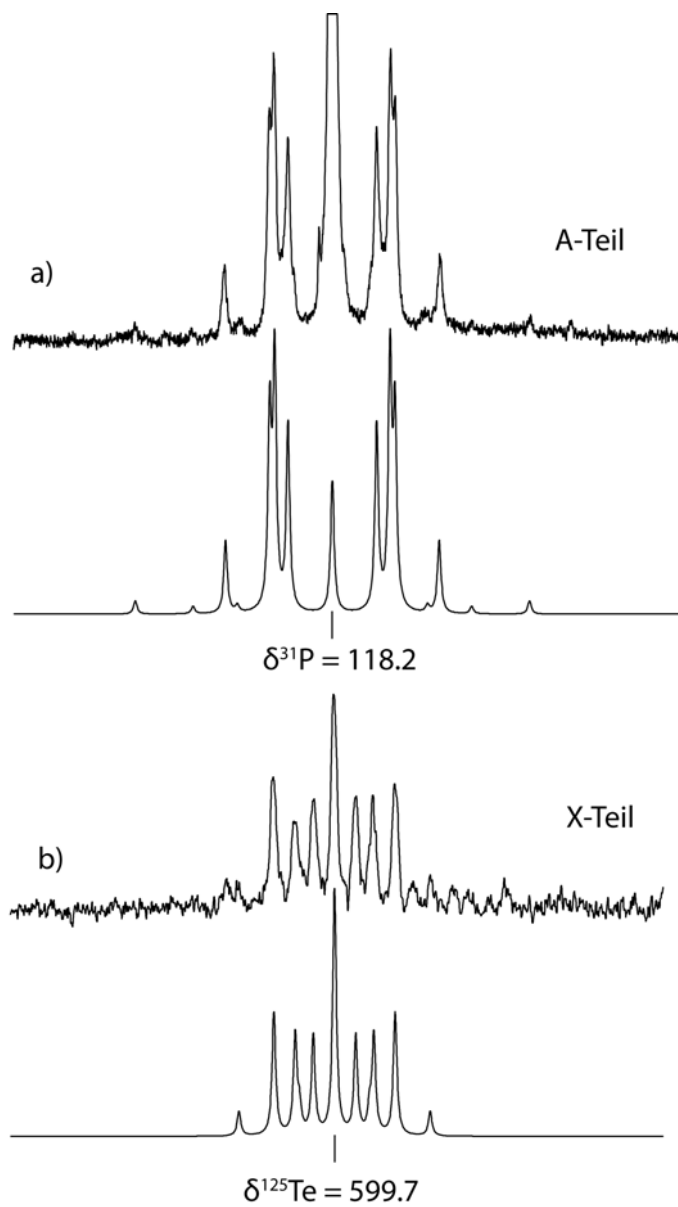
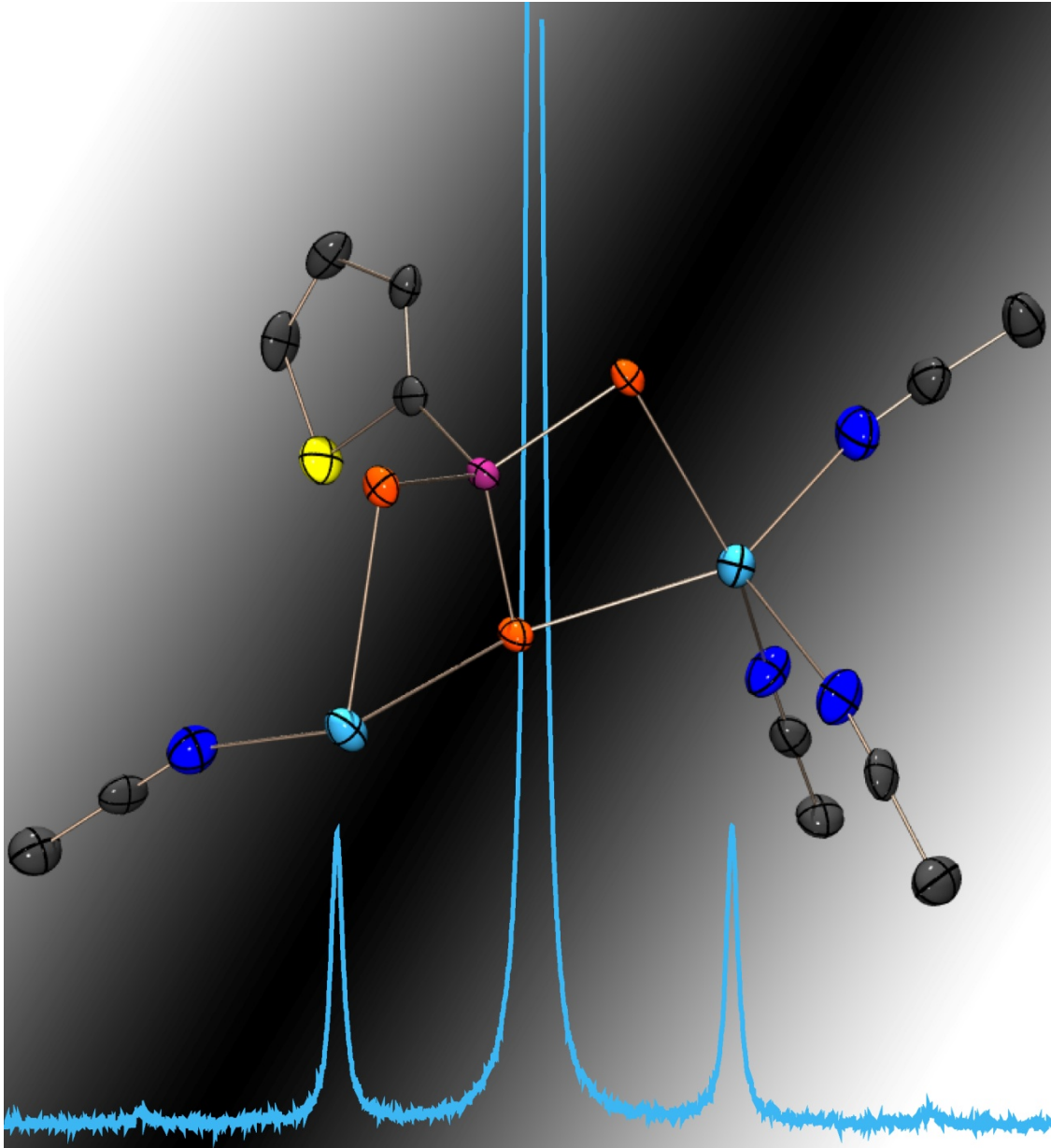


Abbildung 4.5: Jeweils oben beobachtetes, unten berechnetes a)  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des Isotopomeren mit einem  $^{125}\text{Te}$ -Kern (A-Teil von  $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$ ), b)  $^{125}\text{Te}$ -NMR Spektrum (X-Teil von  $\text{A}_2\text{A}'\text{X}$ ) von **24q**.

## 5 Selenaphosphonate $(RP)_nSe_m^{2-}$ und Selenaphosphinate $RP(H)Se_2^-$



## 5.1 Allgemeines

Ausgehend von den neutralen Verbindungen  $(\text{RP})_n\text{Se}_m$  lassen sich durch formale Addition von  $\text{Se}^{2-}$  eine Reihe von Selenaphosphonatanionen  $(\text{RP})_n\text{Se}_{m+1}^{2-}$  ableiten (Abbildung 5.1). Angesichts der großen strukturellen Vielfalt der Heterozyklen  $(\text{RP})_n\text{Se}_m$  wäre eine Vielzahl von Anionen  $(\text{RP})_n\text{Se}_{m+1}^{2-}$  mit unterschiedlichen Strukturen und interessanten Komplexeigenschaften zu erwarten. Ein Blick in die Literatur zeigt allerdings, dass nur wenige Beispiele bekannt und strukturell untersucht wurden. So sind lediglich zwei Beispiele von Triselenaphosphonatanionen  $\text{RPSe}_3^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Ph}^{[70]}$ ,  $\text{cHex}^{[71,78]}$ ) und zwei Repräsentanten von Tetraselenahypodiphosphonatanionen  $(\text{RP})_2\text{Se}_4^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Ph}^{[72]}$ ,  $\text{cHex}^{[78]}$ ) sowie das Anion  $(\text{PhP})_2\text{Se}_6^{[73,70]}$  (**31g**) beschrieben. Von  $\text{PhPSe}_3^{2-}$  wurde auch die Synthese des Platinkomplexes  $(\text{PhPSe}_3)\text{Pt}(\text{PR}_3)_2^{[74]}$ , sowie dessen strukturelle Untersuchung mittels Röntgenbeugung an Einkristallen berichtet. Pentaselenadiphosphonate  $(\text{RP})_2\text{Se}_5^{2-}$  (**30**) sind bislang in der Literatur unbekannt. Insgesamt sind Selenaphosphonatanionen  $(\text{RP})_n\text{Se}_{m+1}^{2-}$  als weiche mehrzählige Liganden für Übergangsmetalle von großem Interesse, was die Entwicklung von einfachen direkten Synthesen, ausgehend von leicht zugänglichen Startmaterialien motiviert.

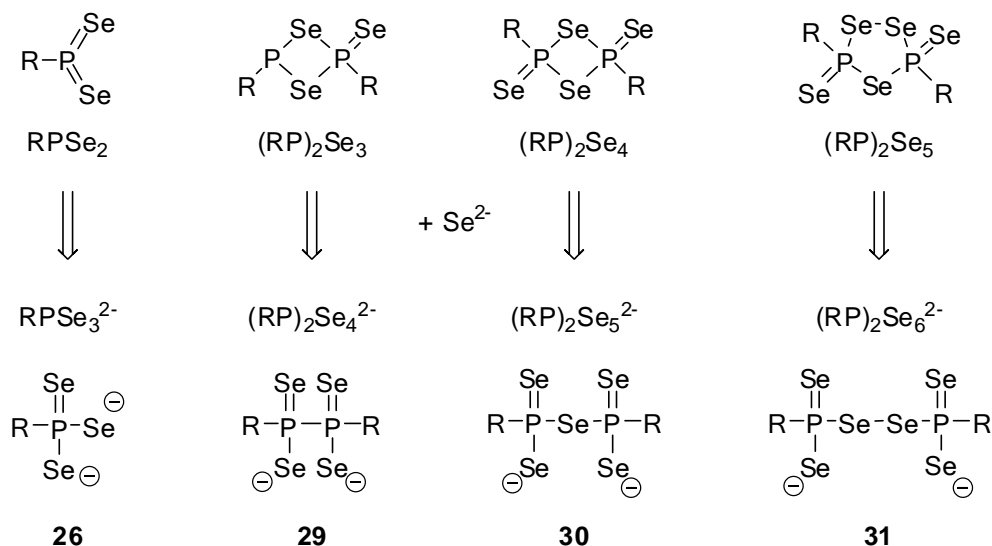
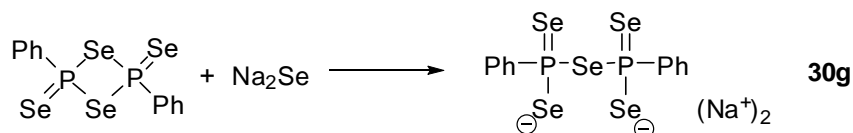


Abbildung 5.1: Strukturformeln der beobachteten Selenaphosphonate  $(\text{RP})_n\text{Se}_{m+1}^{2-}$ .

Den in Abbildung 5.1 dargestellten Zusammenhang zwischen den neutralen P,Se-Verbindungen  $(\text{RP})_n\text{Se}_m$  und den Selenaphosphonatanionen  $(\text{RP})_n\text{Se}_{m+1}^{2-}$ , im Sinne der Addition von  $\text{Se}^{2-}$ , ist nicht nur formal. So konnte in unserem Arbeitskreis gezeigt werden, dass die Reaktion von  $\text{Na}_2\text{Se}$  mit  $(\text{PhP})_2\text{Se}_4$  (Woollin's Reagenz) unter Öffnung des  $\text{P}_2\text{Se}_2$ -Rings zum Diphenyl-pentaselenadiphosphonatanion  $(\text{PhP})_2\text{Se}_5^{2-}$  **30g** führt (Schema 5.1).<sup>[8]</sup>

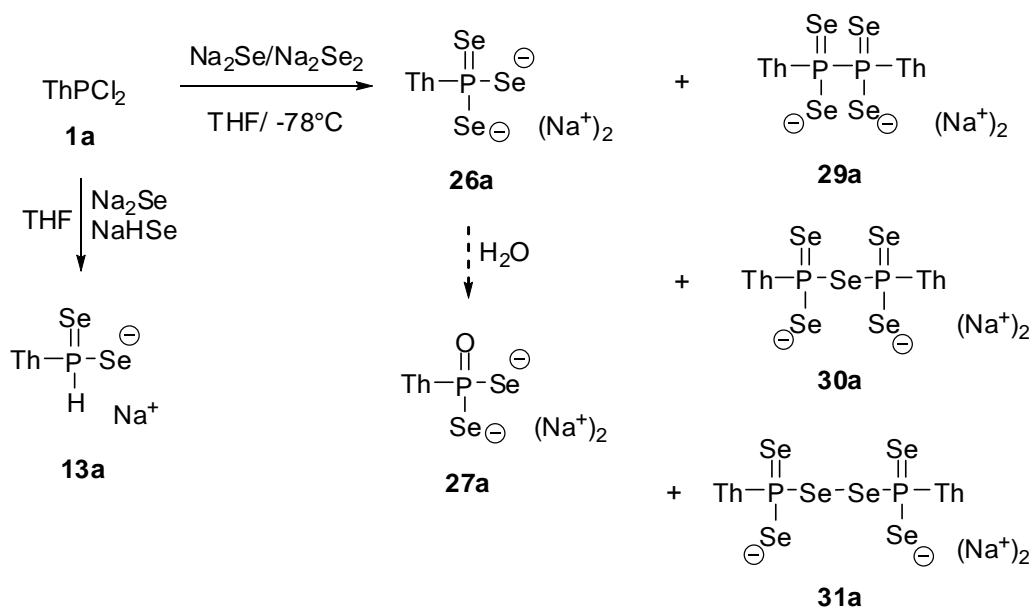

 Schema 5.1: Synthese von **30g**.

Nachdem neutrale Heterozyklen  $(\text{RP})_n\text{Se}_m$  durch die Kondensation von Dichlorphosphanen  $\text{RPCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{Se}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  auf breiter Basis zugänglich sind, sollte durch geeignete Wahl des Molverhältnisses  $\text{RPCl}_2/\text{Na}_2\text{Se}$  (bzw.  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}_2$ ) ein allgemein präparativer Zugang zu Selenaphosphonatanionen möglich sein. Insbesondere sollten sich auf diesem Wege sterisch und elektronische „nicht unschuldige“ Substituenten (**a**, **c** und **d**) am Phosphor einführen lassen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse im Rahmen dieses Synthesekonzepts beschrieben.

Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Selenaphosphonatsynthesen wurde die Bildung von Selenaphosphinaten  $\text{RP}(\text{H})\text{Se}_2^-$  (**13**) als Nebenprodukte beobachtet. Selenaphosphinate **13** bilden eine neue Anionenfamilie, über welche in der Literatur kaum etwas bekannt ist. Als einziges Selenaphosphinatanion wurde das Adamantylderivat  $\text{AdP}(\text{H})\text{Se}_2^-$  beschrieben.<sup>[75]</sup> Das Anion wurde bei der Reaktion von  $\text{AdP}(\text{Se})\text{H}_2$  mit  $\text{NEt}_3$  als das  $[\text{AdP}(\text{H})\text{Se}_2][\text{HNEt}_3]$ -Salz erhalten und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

## 5.2 Thiophen-substituierte Selenaphosphonate und -phosphinate

Die Reaktion von **1a** mit  $\text{Na}_2\text{Se}$  und  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie zu verschiedenen Selenaphosphonatanionen (**26a**, **27a**, **29a**, **30a** und **31a**). Als weiteres phosphorhaltiges Produkt wurde das Selenaphosphinat **13a** NMR-spektroskopisch identifiziert (Tabelle 5.1). Die Bildungstendenz des Tetraselenahypodiphosphonatanions **29a** ist bemerkenswert hoch. Das Anion **29a** bildete sich bei allen untersuchten Stöchiometrien.



Wählt man die für das Tetraselenahypodiphosphonatanion passende Stöchiometrie, so ist **29a** das einzige Produkt, welches im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet wird. Die Bildung des Selenaphosphinats **13a** erfolgt sicherlich unter Mitwirkung von Hydroselenid ( $\text{NaHSe}$ ), welches sehr wahrscheinlich im verwendeten  $\text{Na}_2\text{Se}$  vorhanden war. Hingegen deutet die Entstehung des Diselenaphosphonatanions **27a** auf Hydrolyse durch Spuren von Wasser hin. Der dabei freigesetzte Selenwasserstoff kann ebenfalls für die Bildung des Selenaphosphinats **13a** verantwortlich sein. Die NMR-Daten der thiophensubstituierten Selenaphosphonate und -phosphinate sind in Kapitel 5.6 zu finden.

Tabelle 5.1: Produktverteilung bei den Umsetzungen von **1a** mit  $\text{Na}_2\text{Se}$  und  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  in verschiedenen Stöchiometrien.

$\text{RPhCl}_2 : \text{Na}_2\text{Se} : \text{Na}_2\text{Se}_2$	Produktverteilung <sup>a)</sup>		
1 : 1 : 1	<b>26a</b> (65 %)	<b>27a</b> (5 %)	<b>29a</b> (30 %)
2 : 2 : 1	<b>29a</b> (100 %)		
2 : 1 : 2	<b>29a</b> (31 %)	<b>31a</b> (32 %)	
3 : 2 : 2	<b>29a</b> (50 %)	<b>30a</b> (11 %)	<b>13a</b> (13 %)

<sup>a)</sup> Anteile in % nach Integration im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum. Die Differenz auf 100 % bezieht sich auf noch nicht identifizierte phosphorhaltige Produkte.

### 5.2.1 Molekül- und Kristallstruktur von **26a**·THF·3H<sub>2</sub>O

Blass gelbe Einkristalle von **26a**·THF·3H<sub>2</sub>O wurden nach Aufarbeitung der Reaktionslösung gewonnen und röntgenographisch untersucht. Verbindung **26a**·THF·3H<sub>2</sub>O kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Wie man in der Abbildung erkennen kann, sind im Thiophensubstituenten die Position des Schwefelatoms S1 und des Kohlenstoffatoms C2 fehlgeordnet. Im Kristall sind zu 80 % die Positionen S1 und C2 belegt; zu 20 % liegt der Thiophen-Ring um 180° gedreht vor und es sind die S1a und C2a Positionen belegt. Das Phosphoratom ist annähernd tetraedrisch, von drei Selenatomen (Se1, Se2 und Se3) und einem Kohlenstoffatom (C1) koordiniert (104.8-113.8°). Die Se-P-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.178(1) und 2.192(1) Å und somit zwischen einer formalen Se-P-Einfach- und Doppelbindung wie in Phosphanseleniden.<sup>[76]</sup>

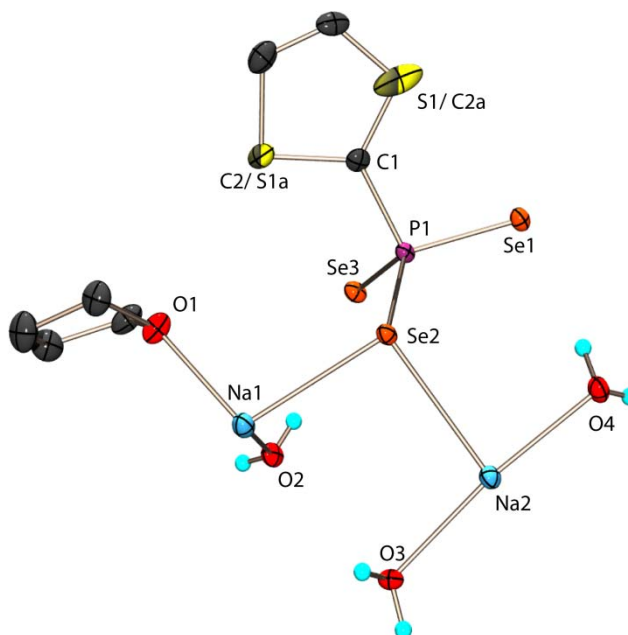


Abbildung 5.2: Molekülstruktur von **26a**-THF·3H<sub>2</sub>O im Kristall: asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungsparameter von **26a**.

Bindungsabstände [Å]			
Se1-P1	2.178(1)	Se2-Na1	2.941(2)
Se2-P1	2.188(1)	Na1-O1	2.289(3)
Se3-P1	2.192(1)	Na1-O2	2.339(3)
Se1-Na1	3.153(2)	Na2-O3	2.427(3)
Se2-Na2	3.019(2)	Na2-O4	2.415(3)
Se3-Na1	3.042(2)	P1-C1	1.819(4)
Bindungswinkel [°]			
Se1-P1-Se3	111.93(5)	Se2-P1-C1	105.51(12)
Se1-P1-C1	104.85(12)	Se3-P1-C1	106.11(12)
Se1-P1-Se2	113.79(5)	Se2-P1-Se3	113.70(5)

Die Koordination der beiden kristallographisch unabhängigen Natriumatome Na1 und Na2 ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Von den drei Selenatomen koordiniert eines (Se2) an beide Natriumatome (Na1 und Na2), während die anderen beiden Selenatome (Se1 und Se3) chelatisierend an Na1 koordinieren. Für Se2 resultiert dadurch die Koordinationszahl 3, für die anderen beiden Selenatome die Koordinationszahl 2. Die Se-Na-Bindungslängen liegen im Bereich 2.941(2)-3.153(2) Å.

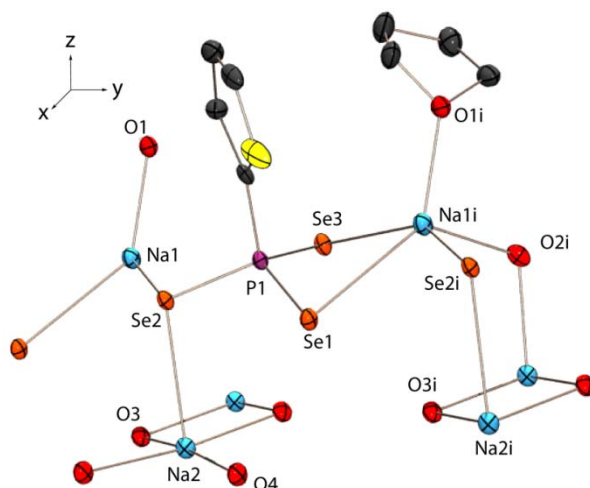


Abbildung 5.3: Ausschnitt aus der Struktur von **26a**·THF·3H<sub>2</sub>O im Kristall; Blick auf die Struktur entlang der x-Achse; Symmetrieoperation.  $i = x, -1+y, z$ ; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Natriumatom Na1 ist an das Selenatom Se2 eines Phosphonatanions und chelatisierend an Se1/Se3 eines zweiten Phosphonatanions koordiniert und verbindet die Phosphonatanionen zu Ketten entlang der y-Achse. Die Pentakoordination von Na1 wird durch ein THF und ein Wassermolekül (O2) vervollständigt. Hingegen ist Na2 von fünf Wassermolekülen (O3i, O3, O4i, O4, O2i) und von einem Selenatom (Se2) leicht verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Na-O-Abstände zu den Wassermolekülen bewegen sich zwischen 2.339(3)Å und 2.427(3) Å. Die Wassermoleküle (O3, O3i, O4, O4i) verbinden jeweils zwei Na2 Atome, wodurch Ketten aus kantenverknüpften Na(O<sub>5</sub>Se)-Oktaedern entlang der x-Achse entstehen (Abbildung 5.4). Die Thiophensubstituenten und die THF-Moleküle sind innerhalb einer Kette in dieselbe Richtung orientiert und stehen in *trans*-Position zur nächsten Kette.

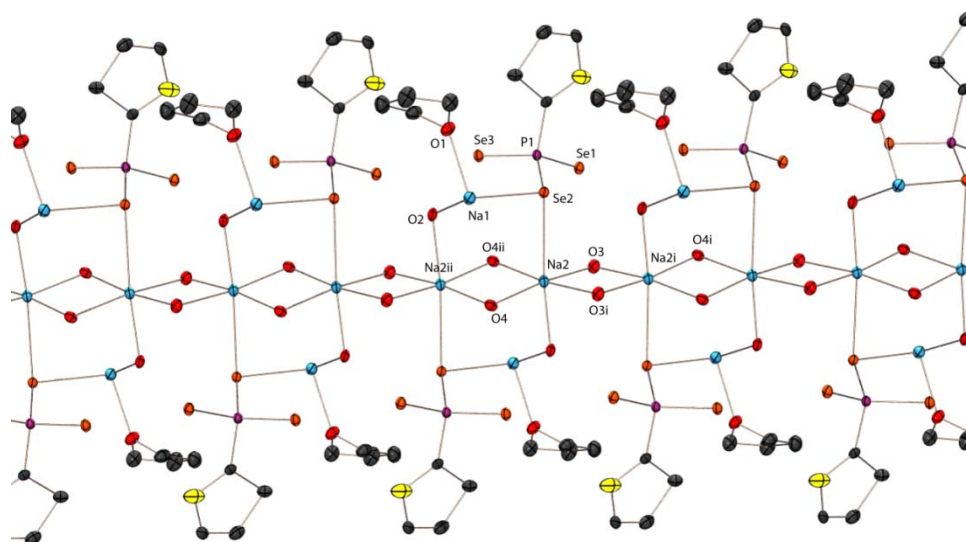


Abbildung 5.4: Kristallstruktur von **26a**·THF·3H<sub>2</sub>O; Blick auf die Struktur entlang der y-Achse; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation.  $i = x, -1+y, z$ ;  $ii = 2-x, 2-y, 1-z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.2.2 Molekül- und Kristallstruktur von **26a**·4CH<sub>3</sub>CN

Blass gelbe Einkristalle von **26a**·4CH<sub>3</sub>CN wurden nach Aufarbeitung der CH<sub>3</sub>CN Lösung gewonnen und röntgenographisch untersucht. Verbindung **26a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (105.3(3)-113.0(1)°). Die Se-P-Bindungslängen betragen 2.170(1)-2.180(2) Å und liegen wie in der zuvor diskutierten Struktur (**26a**·THF·3H<sub>2</sub>O) zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung.<sup>[76]</sup>

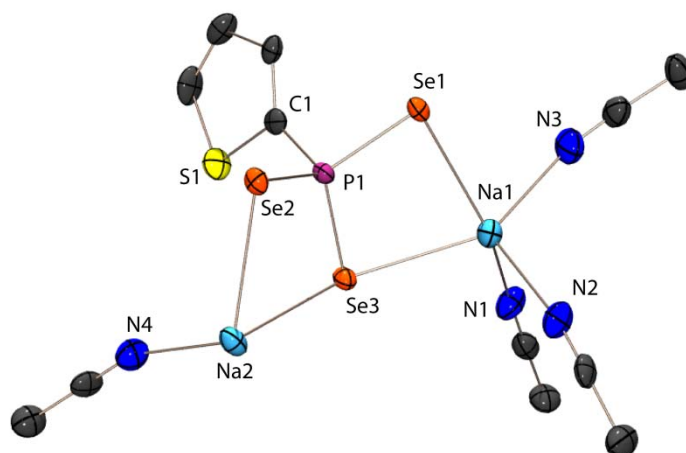


Abbildung 5.5: Molekülstruktur von **26a**·4CH<sub>3</sub>CN im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungsparameter von **26a**.

Bindungsabstände [Å]			
Se1-P1	2.180(2)	Se3-Na2	2.938(3)
Se2-P1	2.170(2)	Na1-N1	2.439(8)
Se3-P1	2.178(2)	Na1-N2	2.410(8)
Se1-Na1	3.006(3)	Na1-N3	2.434(8)
Se2-Na2	3.168(3)	Na2-N4	2.370(8)
Se3-Na1	2.960(3)	P1-C1	1.801(8)
Bindungswinkel [°]			
Se1-P1-Se3	112.0(1)	Se2-P1-C1	106.3(2)
Se1-P1-C1	105.3(3)	Se3-P1-C1	106.6(3)
Se1-P1-Se2	113.0(1)	Se2-P1-Se3	112.9(1)

Wie bei **26a**·THF·3H<sub>2</sub>O liegen auch in der Kristallstruktur von **26a**·4CH<sub>3</sub>CN zwei kristallographisch unterschiedliche pentakoordinierte Natriumatome vor. Jedes Natriumatom ist chelatisierend von zwei Selenatomen eines Phosphonatanions koordiniert. Die Na-Se-Abstände entsprechen mit 2.938(3)-2.938(3) Å denen in **26a**·THF·3H<sub>2</sub>O. Während die Pentakoordination von Na1 durch die Bindung von drei Acetonitrilmolekülen vervollständigt wird, wird das Natriumatom Na2, außer durch ein Acetonitrilmolekül, noch durch zwei Selenatome (Se2<sub>i</sub>, Se3<sub>i</sub>) eines weiteren Phosphonatanions koordiniert. Die Na-N-Abstände liegen zwischen 2.370(8) und 2.439(8) Å (Tabelle 5.3). Für alle



Selenatome resultiert daraus die Koordinationszahl 3 (Abbildung 5.6). Dadurch kommt es zur Ausbildung von Ketten, die im Kristall entlang der x-Achse angeordnet sind.

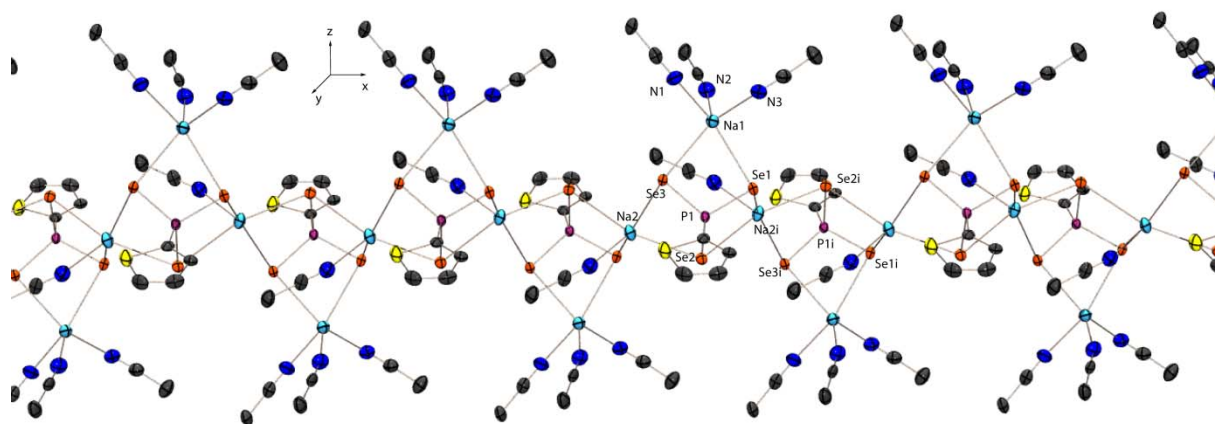
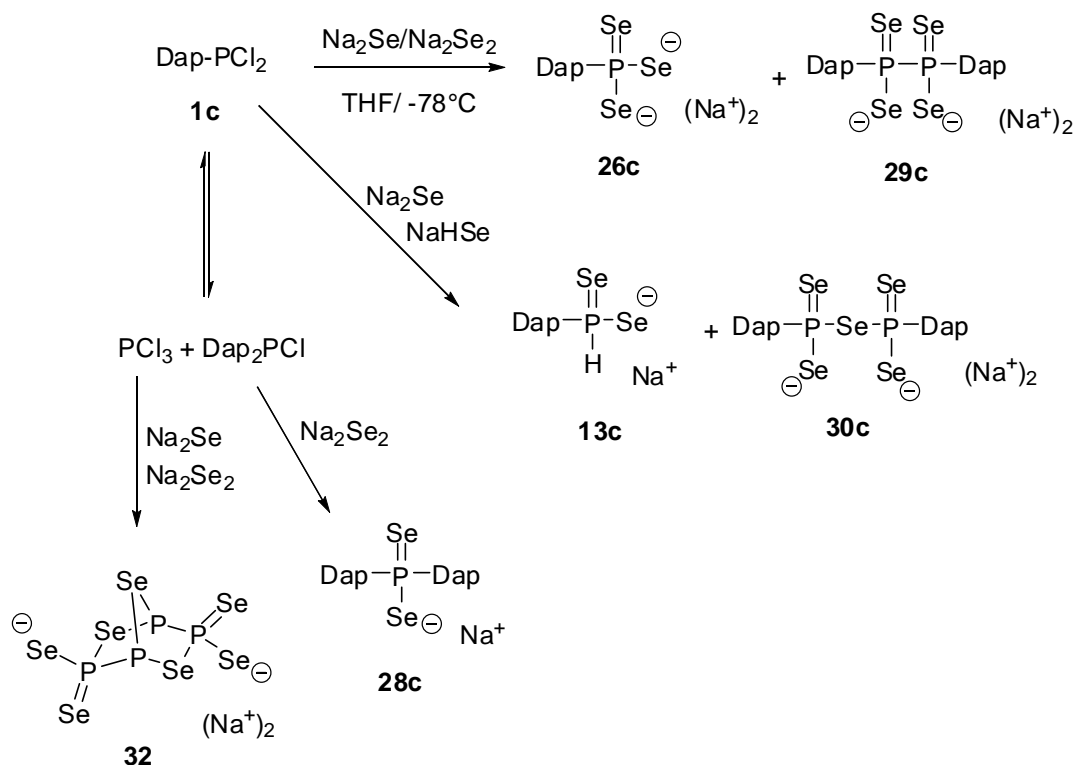


Abbildung 5.6: Kristallstruktur von **26a**-4CH<sub>3</sub>CN; Blick auf die Struktur entlang der y-Achse; Symmetrieoperation:  $i = 1/2+x, 3/2-y, -z$ ; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 5.3 Diazaphospholyl-substituierte Selenaphosphonate und -phosphinate

Die Reaktion von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie zu verschiedenen Selenaphosphonaten (**26c**, **29c**, **30c**) (Tabelle 5.4). Auch mit dem Phosphorsubstituenten ist die Bildungstendenz vom Tetraselenahypodiphosphonat hoch. Bei allen untersuchten Stöchiometrien kann Verbindung **29c** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet werden. Noch größer ist jedoch die Bildungstendenz vom Triselenaphosphonat **26c**. Verbindung **26c** kann bei allen untersuchten Stöchiometrien zu über 50 % im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet werden. Eine Ausnahme beobachtet man bei der Umsetzung von DapPCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> im Verhältnis 2:2:1, bei der das Triselenaphosphonat **26c** nicht entsteht.



Schema 5.2:  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch beobachtete Selenaphosphonate und -phosphinate (**13c**, **26c**, **28c**, **29c**, **30c** und **32**) und deren Bildungsweg.

Die Bildung des Selenaphosphatanions  $\text{P}_4\text{Se}_7^{2-}$  [77] deutet auf eine Mobilität der Phosphorsubstituenten hin, welche die Spaltung und Knüpfung von P-C-Bindungen beinhaltet:



Das, sich im Gleichgewicht befindende  $\text{PCl}_3$  stellt die stärkste Säure im System dar und reagiert mit  $\text{Na}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}_2$  zum sehr stabilen  $\text{P}_4\text{Se}_7^{2-}$  Anion. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen des obigen Dismutierungsgleichgewichts ist die Bildung des Diselenaphosphonatanions **28c** ( $\delta^{31}\text{P} = -43.0$  ( $\sigma^4\text{-P}$ ),  $258.6$  ( $\sigma^2\text{-P}$ );  $^2J_{\text{PP}} = 83.6$  Hz,  $^1J_{\text{SeP}} = 572.4$  Hz,  $^3J_{\text{SeP}} = 33.9$  Hz), welches aus  $(\text{Dap})_2\text{PCI}$  durch Reaktion mit  $\text{Na}_2\text{Se}$  entsteht. Im Falle der Umsetzung von äquimolaren Mengen  $\text{DapPCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  und  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  wurde das Diselenaphosphinat **13c** unter den Reaktionsprodukten NMR-spektroskopisch identifiziert. Wie im Falle von **13a** (s. Kapitel 5.2) sind für seine Bildung Spuren von  $\text{NaHSe}$  verantwortlich (Schema 5.2).

Bemerkenswert bei allen identifizierten Selenaphosphonat- und Selenaphosphinatanionen ist die Koexistenz des zweifach koordinierten Phosphors im Diazaphospholring mit der anionischen  $\text{-PSe}_3^{2-}$  bzw.  $\text{>PSe}_2^-$  Einheit; in anderen Fällen wurde der Angriff anionischer Nucleophile auf den  $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphor in Diazaphospholen beschrieben. [26]

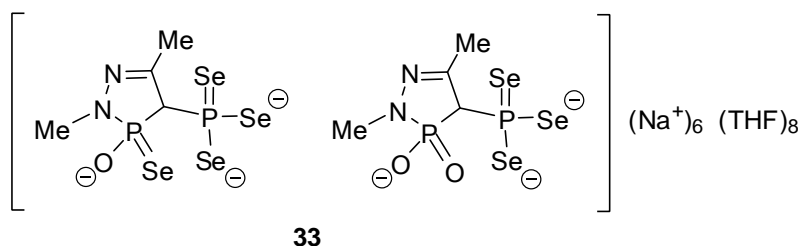
Tabelle 5.4: Produktverteilung der Umsetzungen von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in verschiedenen Stöchiometrien.

<b>1c</b> : Na <sub>2</sub> Se : Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	Produktverteilung <sup>a)</sup>			
1 : 1 : 1	<b>26c</b> (55 %)	<b>29c</b> (16 %)	<b>13c</b> (10 %)	
2 : 2 : 1	<b>29c</b> (28 %)	<b>30c</b> (14 %)	<b>28c</b> (3 %)	<b>32c</b> (3 %)
2 : 1 : 2	<b>26c</b> (51 %)	<b>29c</b> (16 %)	<b>30c</b> (15 %)	<b>28c</b> (2 %)
3 : 2 : 2	<b>26c</b> (60 %)	<b>29c</b> (15 %)	<b>28c</b> (3 %)	<b>30c</b> (3 %)
2 : 0 : 3	<b>26c</b> (67 %)	<b>29c</b> (11 %)	<b>28c</b> (2 %)	

<sup>a)</sup> Anteile in % nach Integration im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR; Die Differenz auf 100 % bezieht sich auf noch nicht identifizierte phosphorhaltige Verbindungen.

### 5.3.1 Molekül- und Kristallstruktur des Natrium-diazaphosphols **33**

Farblose Einkristalle von **33** konnten aus dem NMR Rohr für eine Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. Das Triselenaphosphonat **33** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit sind zwei phosphorsubstituierte Triselenaphosphonat Einheiten, bei denen der Phosphor im Phosphorsubstituenten auch oxidiert ist. In der einen Einheit ist neben der -PSe<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Gruppe eine >PSe(O)<sup>-</sup>, in der anderen eine >PO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppe.


 Abbildung 5.7: Asymmetrische Einheit von **33**.

Diese zwei Einheiten bilden über ein Inversionszentrum ein komplexes Dimer, welches durch die Natriumatome und die THF Moleküle zusammengehalten wird (Abbildung 5.9). Alle Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (91.9-117.0 °). Die P-Se-Bindungsabstände liegen mit 2.169 Å<sup>(2)</sup> im Bereich einer formalen Doppel- und Einfachbindung. Analog verhält es sich mit den P-O-Bindungslängen, die mit 1.509 Å<sup>(2)</sup> auch im Bereich einer formalen Doppel und Einfachbindung (P-O: 1.72 Å; P=O: 1.48 Å) liegen. Die P-C-Bindungslängen liegen mit 1.826(8)-1.853(9) Å zwischen einer formalen Einfach und Doppelbindung (P-C: 1.87 Å; P=C: 1.67 Å). Die P-N-Bindungsabstände liegen mit 1.698(6) und 1.730(7) Å auch zwischen formalen Einfach und Doppelbindungen (P-N: 1.76 Å; P=N: 1.52 Å).<sup>[19]</sup> Beide Diazaphospholringe sind planar und lassen durch die Bindungssituation auf ein delokalisiertes π-System schließen. Die NPC-Bindungswinkel in den Ringen liegen mit 91.9(3)° im Bereich für Diazaphosphole dieses Typs (88.2-92.0°).<sup>[26]</sup> Die Substituenten am Phosphor haben keinerlei Auswirkung auf die Geometrie der Heterophospholringe. Die Koordination der Selenatome ist sowohl für das Selenatom Se2 (KZ: 5) als auch für das Selenatom Se4 (KZ: 4) ungewöhnlich. Se3 und Se6 sind dreifach koordiniert, während Se1 und Se7 zweifach koordiniert sind. Die Sauerstoffe O2 und O3 sind vierfach verbrückend, während O1 fünffach verbrückend zu den

<sup>(2)</sup> Durchschnitt

Natriumatomen vorliegt (Abbildung 5.8). Die Natriumatome sind bis auf Na5 (KZ: 5) alle sechsfach koordiniert.

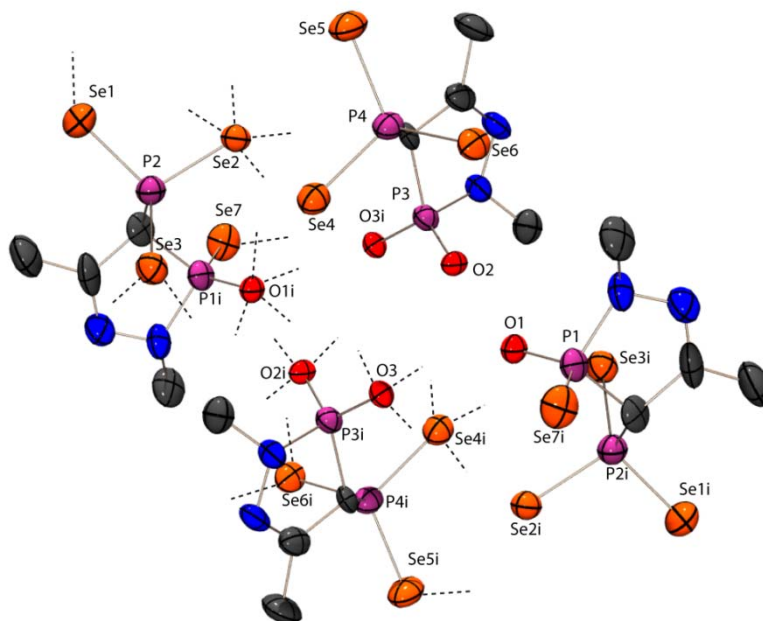


Abbildung 5.8: Dimer von **33**; Abbildung ohne Natriumatome und THF-Moleküle;  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

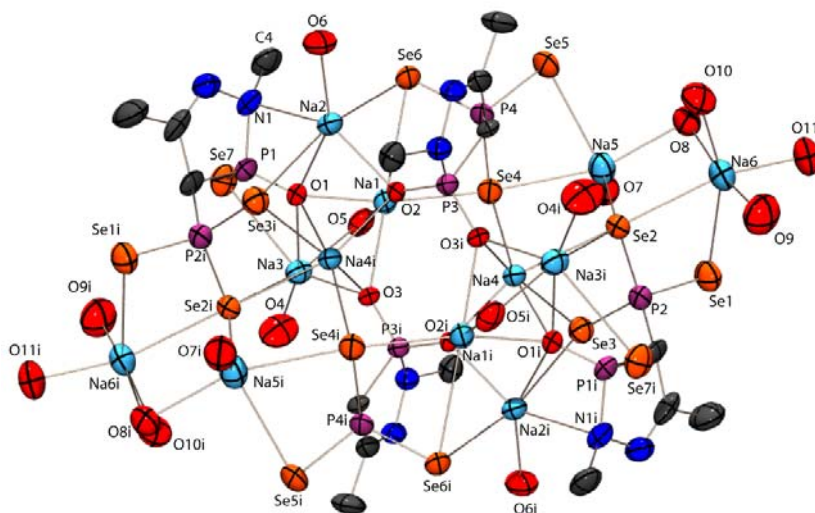


Abbildung 5.9: Dimer von **33**; von den THF-Moleküle, die an Natrium koordinieren, sind aus Gründen der Übersicht nur die Sauerstoffe (O4-O11) abgebildet; Wasserstoffatome und nicht koordinierende THF-Moleküle wurden auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperator:  $i = 1-x, 1-y, 1-z$ .

Tabelle 5.5: Ausgewählte Bindungsabstände von **33**.

Bindungsabstände [Å]					
Se1-P2	2.160(2)	Se6-Na1	3.144(3)	Na2-O1	2.559(4)
Se1-Na6	3.041(3)	Se6-Na2	3.077(3)	Na2-O2	2.365(4)
Se2-P2	2.205(2)	Se7-P1	2.117(2)	Na2-O6	2.288(6)
Se2-Na3	3.163(3)	Se7-Na3	3.181(3)	Na2-N1	2.653(7)
Se2-Na4	2.996(2)	P1-O1	1.513(4)	Na3-O1	2.447(4)
Se2-Na5	2.988(4)	P1-N1	1.730(7)	Na3-O3	2.372(5)
Se2-Na6	3.030(3)	P1-C1	1.826(8)	Na3-O4	2.318(7)
Se3-P2	2.167(2)	P2-C2	1.853(9)	Na3-O5	2.459(6)
Se3-Na2	3.202(3)	P3-O2	1.504(4)	Na4-O1	2.502(6)
Se3-Na4	2.918(3)	P3-N4	1.698(6)	Na4-O2	2.356(4)
Se4-P4	2.189(2)	P3-C4	1.849(8)	Na4-O3	2.357(5)
Se4-Na1	2.825(3)	P3-O3i	1.510(5)	Na5-O7	2.314(8)
Se4-Na4i	2.862(3)	P4-C5	1.836(9)	Na5-O8	2.537(6)
Se4-Na5i	3.039(3)	Na1-O1	2.400(4)	Na6-O8	2.565(8)
Se5-P4	2.172(2)	Na1-O2	2.409(5)	Na6-O9	2.395(10)
Se5-Na5i	3.037(3)	Na1-O3	2.416(5)	Na6-O10	2.369(7)
Se6-P4	2.174(2)	Na1-O5	2.400(6)	Na6-O11	2.400(7)

## 5.4 2,4,6-Tri-*isopropylphenyl*-substituierte Selenaphosphonate und -phosphinate

Die Reaktion von **1d** mit  $\text{Na}_2\text{Se}$  und  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie zu den Selenaphosphonaten **26d** und **27d** sowie zum Selenaphosphinat **13d** (Tabelle 5.6). In diesem Fall wird das Tetraselenahypodiphosphonat im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet. Bei der 1:1:1 Stöchiometrie ist das Triselenaphosphonat mit 77 % das Hauptprodukt. Die Bildung von **13d** und **27d** ist wahrscheinlich die Folge einer partiellen Hydrolyse, bei der auch  $\text{H}_2\text{Se}$  und damit  $\text{HSe}^-$  entsteht. Die NMR-Daten der Selenaphosphonate und -phosphinate sind in Kapitel 5.6 zu finden.

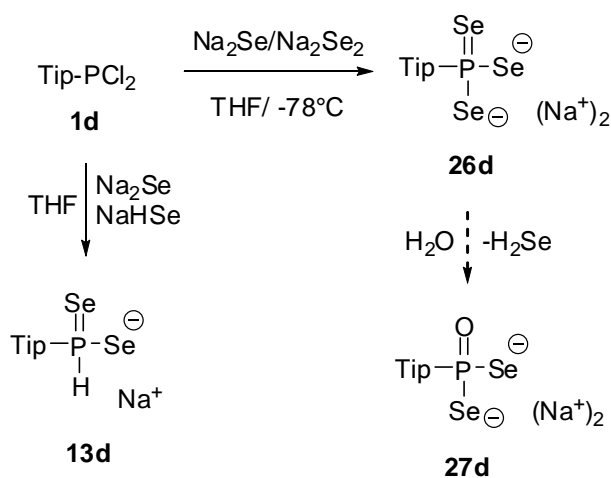

 Schema 5.3:  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte (**13d**, **26d** und **27d**) und deren Bildungswege.

Tabelle 5.6: Produktverteilung der Umsetzungen von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in verschiedenen Stöchiometrien.

RPCl <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> Se : Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	Produktverteilung <sup>a)</sup>		
1 : 1 : 1	<b>26d</b> (77 %)	<b>13d</b> (8 %)	<b>27d</b> (8 %)
2 : 2 : 1	<b>26d</b> (31 %)	<b>13d</b> (41 %)	<b>27d</b> (11 %)

<sup>a)</sup> Anteile in % nach Integration im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum.

## 5.5 2,4-Trifluoromethylphenyl-substituierte Selenaphosphonate und -phosphinate

Bei der Reaktion von 2,4,6-Trifluoromethylphenyldichlorphosphan **1e** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> entstehen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie die Selenaphosphonate **26e**, **27e** und **31e** sowie das Selenaphosphinat **13e** (Tabelle 5.7). Interessanterweise konnte das Tetraselenahypodiphosphonat-anion **29e**, auch Verwendung der direkten Stöchiometrie (1:1:1) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. Bemerkenswert ist die hohe Bildungstendenz des Triselenaphosphonatanions **26e** und des Diphosphonatanions **31e**. Die NMR-Daten der Selenaphosphonate und -phosphinate sind in Kapitel 5.6 zu finden.

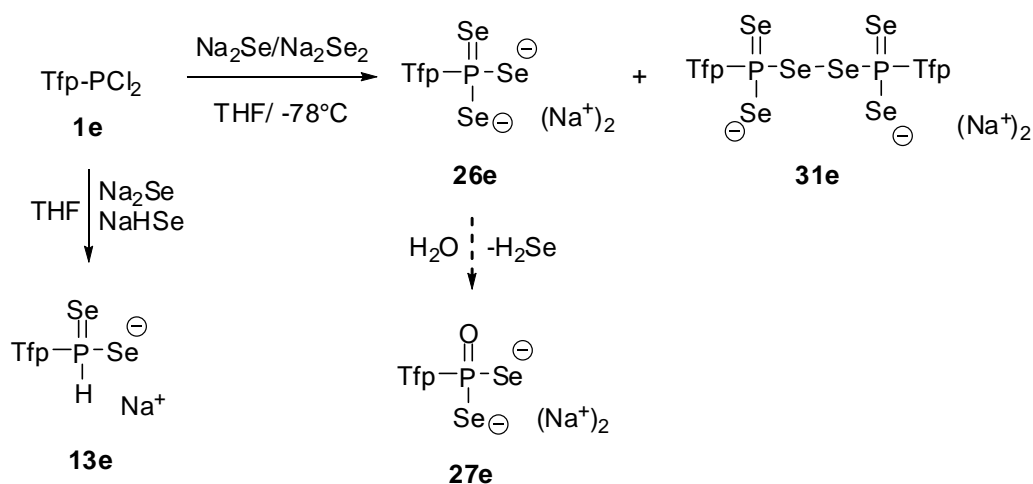

 Schema 5.4: <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch identifizierte Produkte (**13e**, **26e**, **31e** und **27e**) und deren Bildungswege.

 Tabelle 5.7: Produktverteilung der Umsetzungen von **1e** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in verschiedenen Stöchiometrien.

RPCl <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> Se : Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	Produktverteilung <sup>a)</sup>			
1 : 1 : 1	<b>26e</b> (70 %)	<b>13e</b> (13 %)	<b>27e</b> (15 %)	<b>31e</b> (2 %)
2 : 2 : 1	<b>26e</b> (15 %)	<b>13e</b> (66 %)	<b>27e</b> (10 %)	<b>31e</b> (9 %)
2 : 1 : 2	<b>13e</b> (24 %)	<b>31e</b> (76 %)		

<sup>a)</sup> Anteile in % nach Integration im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR

## 5.6 Multikern NMR-Spektroskopie der Selenaphosphonate und Selenaphosphinate

### 5.6.1 Triselenaphosphonate **26**

Die Triselenaphosphonate zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett, welches von einem Paar von  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten, mit einer Intensität von 19.4 % begleitet wird. Die  $^1J_{\text{SeP}}$  Kopplungskonstante bewegt sich in einem Bereich von 490-560 Hz, welche sich im Bereich der literaturbekannten Triselenaphosphinate  $\text{R} = \text{cHex}$  und  $\text{Ph}$  (474 und 505 Hz)<sup>[70,71]</sup> befinden. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR chemischen Verschiebungen liegen für die Triselenaphosphonate **26** alle im Tieffeld (-35.6--69.9 ppm). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR chemischen Verschiebungen von den literaturbekannten Verbindungen sind weiter ins Hochfeld verschoben (7.27 ppm (cHex) und -29.4 ppm (Ph)).<sup>[70,71]</sup> Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR chemischen Verschiebungen, der in dieser Arbeit beobachteten Triselenaphosphonate **26** kommen in einem Bereich von 488.1-557.1 ppm. Die zwei literaturbekannten Vertreter werden bei tieferem Feld beobachtet (390.4 ppm (cHex)<sup>[70]</sup> und 363.8 ppm (Ph)<sup>[71]</sup>).

Tabelle 5.8:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Triselenaphosphonate **26** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

	<b>26a</b>	<b>26c</b> <sup>a)</sup>	<b>26d</b>	<b>26e</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	-58.5	-69.9	-56.2	-35.6	$\begin{array}{c} \text{Se} \\    \\ \text{R}-\text{P}-\text{Se} \\   \\ \text{Se}^- (\text{Na}^+)_2 \end{array}$
$\delta^{77}\text{Se}$	431.8	408.3	536.4	437.6	
$^1J_{\text{SeP}}$	504.8	488.1	557.1	522.3	

<sup>a)</sup>  $\delta^{31}\text{P} = 231.0$  ppm,  $^2J_{\text{PP}} = 69.8$  Hz, P-Atom des Diazaphospholrings. <sup>b)</sup>  $\delta^{19}\text{F} = -50.9$  (*o*-CF<sub>3</sub>),  $\delta^{19}\text{F} = -63.1$  (*p*-CF<sub>3</sub>).

### 5.6.2 Diselenaphosphonate **27**

Auch die Diselenaphosphonate zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett, welches von einem Paar  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten, mit einer Signalintensität von 14.0 % begleitet wird. Die  $^1J_{\text{SeP}}$  Kopplungskonstante bewegt sich in einem Bereich von 515-620 Hz. Die  $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplung ist etwas größer als in den korrespondierenden Triselenaphosphonaten **26**, was durch den Austausch eines Selenatoms durch den elektronegativeren Sauerstoff zu erklären ist.

Tabelle 5.9:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Diselenaphosphonate **27** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

	<b>27a</b>	<b>27d</b>	<b>27e</b> <sup>a)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	-19.2	33.5	37.8	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{P}-\text{Se} \\   \\ \text{Se}^- (\text{Na}^+)_2 \end{array}$
$\delta^{77}\text{Se}$	-	278.5	252.0	
$^1J_{\text{SeP}}$	619.0	515.0	557.1	

<sup>a)</sup>  $\delta^{19}\text{F} = -56.3$  (*o*-CF<sub>3</sub>),  $\delta^{19}\text{F} = -63.2$  (*p*-CF<sub>3</sub>).

### 5.6.3 Diselenaphosphinate **13**

Die Diselenaphosphinate zeigen im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett, welches von einem Paar  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten mit einer Signalintensität von 14.0 % begleitet wird. Im  $^1\text{H}$  gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum spaltet das Phosphorsignal mit einer  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von etwa 450 Hz auf. Die  $^1J_{\text{SeP}}$  Kopplungskonstante bewegt sich in einem Bereich von 560-620 Hz. Die  $^{31}\text{P}$  chemischen Verschiebungen sind im Vergleich zu den Diselenaphosphonaten zu hohem Feld verschoben.

Tabelle 5.10:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Diselenaphosphinate **13** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

	<b>13a</b>	<b>13c</b> <sup>a)</sup>	<b>13d</b>	<b>13e</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	-48.7	-61.6	-57.9	-36.5	
$\delta^{77}\text{Se}$	-	25.3	40.4	56.1	
$^1J_{\text{SeP}}$	601.0	579.9	562.7	615.6	
$^1J_{\text{PH}}$	458.4	445.0	454.3	472.9	

<sup>a)</sup>  $\delta^{31}\text{P} = 249.2$  ppm,  $^2J_{\text{PP}} = 83.2$  Hz,  $^3J_{\text{SeP}} = 20.9$  Hz, P-Atom des Diazaphospholrings. <sup>b)</sup>  $\delta^{19}\text{F} = -58.7$  ppm ( $o\text{-CF}_3$ ),  $\delta^{19}\text{F} = -63.4$  ppm ( $p\text{-CF}_3$ ),  $^4J_{\text{PF}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 16.1$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 3.5$  Hz.

### 5.6.4 Tetraselenahypodiphosphonate **29**

Tabelle 5.11:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Tetraselenahypodiphosphonate **29** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

	<b>29a</b>	<b>29c</b> <sup>b)</sup>	<b>29g</b> <sup>[54]</sup>	<b>29r</b> <sup>[78]</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	35.0	27.5	54.5	53.4	
$\delta^{77}\text{Se}$	-34.8	255.9	-70.2	-50.4	
$^1J_{\text{PP}}$	(-) $126.2$	136.5	-145.3	-175.2	
$^1J_{\text{SeP}}$	-619.8	-614.6	-636.4	-623.2	
$^2J_{\text{SeP}}$	< 0.2	-3.5	4.3	2.0	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter der Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{SeP}}$ <sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup>  $\delta^{31}\text{P} = 254.9$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 58.8$  Hz, P-Atom des Diazaphospholrings.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der beiden isochronen Phosphorkerne beobachtet man für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  ein Singulett. Im Isotopomeren mit  $^{77}\text{Se}$ -Kern bleiben die Phosphorkerne, bis auf den sehr kleinen Isotopeneffekt isochron, jedoch geht die magnetische Äquivalenz verloren und man beobachtet im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum den A-Teil und im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum den X-Teil eines AA'X-Spektrums. Der Linienabstand der a- bzw. b-Teile der beiden ab-Subspektren liefert die ansonsten „versteckte“  $^1J_{\text{PP}}$  Kopplung zwischen den beiden isochronen Phosphorkerne, welche in beiden Fällen mit 126.2 Hz und 136.5 Hz für eine direkte P-P-Kopplung betragsmäßig eher klein sind. Die NMR-Daten stimmen sehr gut mit denen aus der Literatur bekannten Tetraselenahypodiphosphonaten **29** überein (Tabelle 5.11).



### 5.6.5 Pentaselenadiphosphonate **30**

Im Isotopomeren ohne  $^{77}\text{Se}$  Kern ergeben die beiden isochronen Phosphorkerne im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett. Im Falle des Isotopomeren mit einem einfach koordinierten, an den Phosphor gebundenen  $^{77}\text{Se}$ -Kern geht die magnetische Äquivalenz verloren und man erkennt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum den A-Teil eines AA'X-Spektrums. Von den erwarteten acht Linien beobachtet man nur vier, da die anderen vier Linien unterhalb des Hauptsignals liegen. Für das Isotopomer mit  $^{77}\text{Se}$  in der Brückenposition beobachtet man ein Satellitendublett erster Ordnung. Im Falle des Pentaselenadiphosphonatanions **30c** spielen zwei weitere Phosphorkerne in den Phospholsubstituenten eine Rolle. Hier beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für das Isotopomer ohne  $^{77}\text{Se}$  ein AA'MM'-Spektrum (Abbildung 5.10). Bemerkenswert ist die große Kopplungskonstante  $^6J_{\text{PP}}$  von 12.8 Hz.

Tabelle 5.12:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Pentaselenadiphosphonate **30** (Kopplungskonstanten  $^a) J$  in Hz).

	<b>30a</b>	<b>30c</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	-11.2	-18.9	
$\delta^{77}\text{Se}^{\text{c)}}$	-	277.9	
$^2J_{\text{PP}}$	20.5	21.7	
$^1J_{\text{Se-P}}$	382.9	-377.7	
$^1J_{\text{Se=P}}$	600	-610.0	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter der Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{SeP}}$  <sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup>  $\delta^{31}\text{P} = 248.5$  ppm ( $\sigma^2\text{-P}$ ),  $^2J_{\text{PP}} = 75.2$  Hz,  $^3J_{\text{SeP}} = -10.0$  Hz,  $^4J_{\text{PP}} = -1.7$  Hz,  $^6J_{\text{PP}} = 12.8$  Hz. <sup>c)</sup> Das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signal der Selenbrücke konnte auf Grund der geringen Konzentration nicht eindeutig lokalisiert werden.

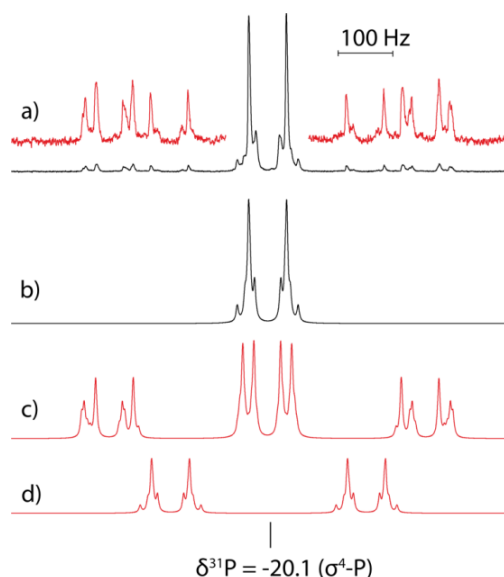


Abbildung 5.10:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Pentaselenadiphosphonatanions **30c**, 0.1 M Lösung in THF. a) experimentelles Spektrum in rot, Satellitenmuster sind vergrößert dargestellt; b) A-Teil des berechnetes AA'MM'-Spektrums des Isotopomeren ohne  $^{77}\text{Se}$  (Anteil 67.4 %); c) A-Teil des berechneten AA'MM'X-Spektrums des Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$  Atom in der nicht verbrückenden Position; d) A-Teil des berechneten AA'MM'X-Spektrums vom Isotopomeren mit  $^{77}\text{Se}$  Kern in der Brückenposition, (Anteil c) und d) 27.7 %).

### 5.6.6 Hexaselenadiphosphonate **31**

Die Hexaselenadiphosphonate **31** zeigen mit einem Anteil von insgesamt 30.7 % Signalintensität im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett, begleitet von zwei  $^{77}\text{Se}$ -Satellitensystemen. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Satellitensysteme zueinander beträgt 2:1. Das intensivere System wird vom Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern in den einfach koordinierten Positionen am Phosphoratom erzeugt, das intensitätsschwächere System stammt vom Isotopomeren mit einem  $^{77}\text{Se}$ -Kern in der Diselenidbrücke. In beiden Fällen beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum den A-Teil eines AA'X-Spektrums. Von den jeweils acht zu erwarteten Linien beobachtet man in beiden Fällen nur vier Linien. Die restlichen Linien befinden sich auf Grund der kleinen  $^3J_{\text{PP}}$ - und  $^4J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstanten unterhalb des Hauptsignals. Die  $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungen sind mit 358.1 Hz und 409.2 Hz zu den zweifach koordinierten Selenatomen und mit 666.3 Hz und 649.4 Hz zu den einfach koordinierten Selenatomen (Tabelle 5.13) groß und liegen im erwarteten Bereich. Sie belegen die direkten P-Se und P=Se-Bindungen. Die  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungen sind mit ca. 4 Hz dagegen klein. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **31a** ist in Abbildung 5.11 abgebildet.

Tabelle 5.13:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR Daten der Hexaselenadiphosphonate **31** (Kopplungskonstanten  $^a) J$  in Hz).

	<b>31a</b>	<b>31e<sup>b)</sup></b>	
$\delta^{31}\text{P}$	-19.6	10.3	
$\delta^{77}\text{Se}_\alpha$	-	256.8	
$\delta^{77}\text{Se}_\beta$	-	738.5	
$^3J_{\text{PP}}$	4.1	4.8	
$^1J_{\text{Se-P}}$	358.1	409.2	
$^1J_{\text{Se=P}}$	666.3	649.4	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter der Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{SeP}}$ . <sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup>  $\delta^{19}\text{F} = -51.8$  ppm (*o*-CF<sub>3</sub>),  $\delta^{19}\text{F} = -63.8$  ppm (*p*-CF<sub>3</sub>),  $^3J_{\text{PH}} = 17.3$  Hz.

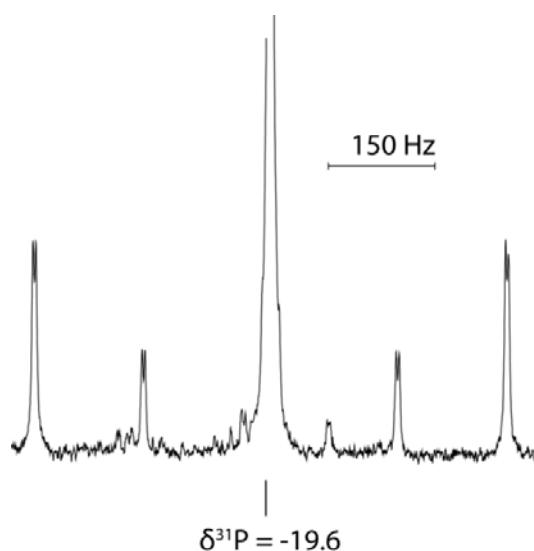
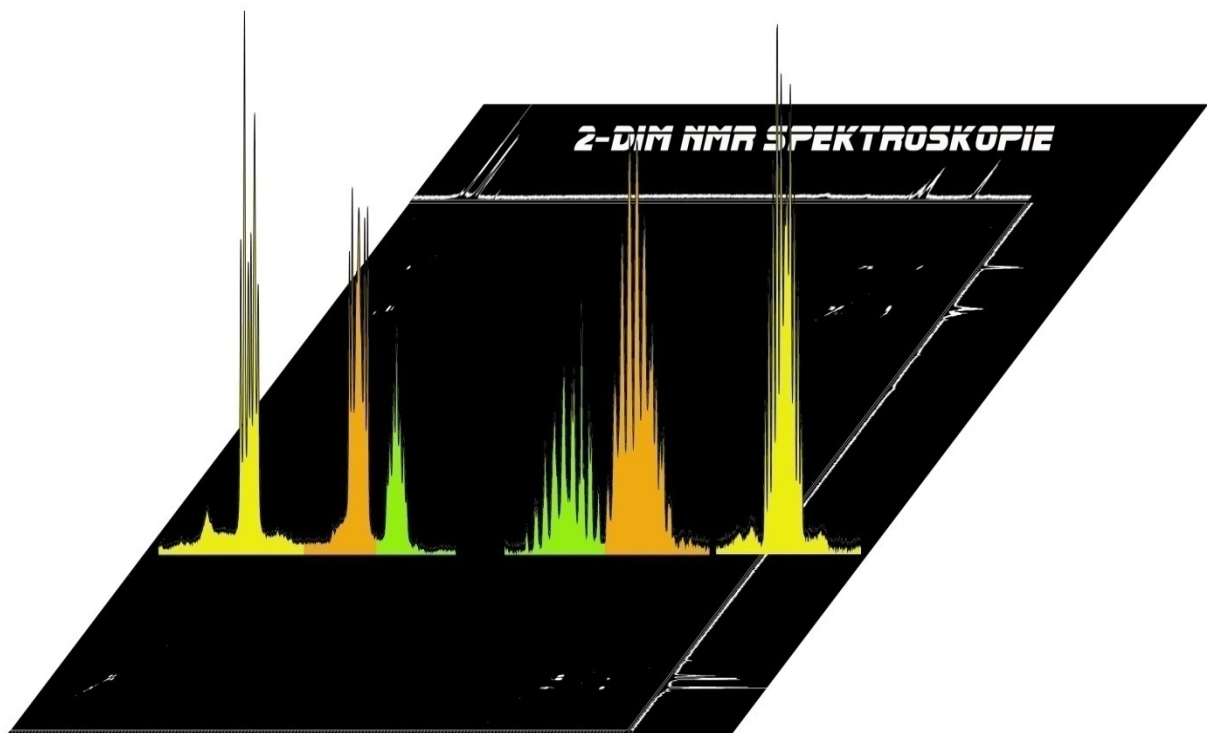


Abbildung 5.11:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, 0.1 M Lösung des Hexaselenadiphosphonats **31a** in THF.

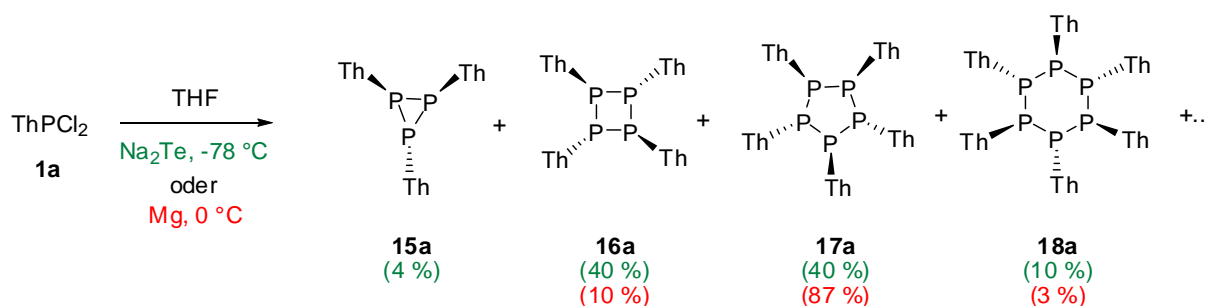
## 6 Cyclophosphane



## 6.1 Allgemeines

Bis in die 70er Jahre galten Verbindungen mit einer direkten Phosphor-Phosphor-Bindung noch als exotisch. Es wurde aber schon bald festgestellt, dass der Phosphor nach Kohlenstoff das Element mit der am stärksten ausgeprägten Fähigkeit zur Bildung von homoatomaren Element-Element-Bindungen ist.<sup>[79]</sup> Monocyclische Phosphane  $(\text{PH})_n$  ( $n = 3-10$ ), mit Ausnahme von  $(\text{PH})_5$ , konnten bisher nur in Polyphosphangemischen nachgewiesen werden. Die Synthese von Cyclotriphosphanen stellt heute noch eine präparative Herausforderung dar, da sich das labile Dreiringgerüst rasch in den thermodynamisch stabileren fünfgliedrigen Ring umlagert.<sup>[80]</sup> Das erste Cyclophosphan mit einem dreigliedrigen Ring  $(\text{F}_5\text{C}_2\text{P})_3$ , wurde von Cowley *et al.*<sup>[81]</sup> im Jahre 1970 beschrieben. Die Verbindung lagert sich bei Raumtemperatur in das entsprechende Cyclotetraphosphan und Cyclopentaphosphan um. R. A. Wolcott *et al.*<sup>[82]</sup> berichtete von der Synthese eines stabilen Cyclotriphosphans mit Pentafluoroalkyl-substituenten am Phosphor  $(\text{F}_7\text{C}_3\text{P})_3$ . Mit Phenylsubstituenten am Phosphor konnte das Cyclotriphosphan  $(\text{PhP})_3$  bei der Cyclocondensation von  $(\text{TMS}(\text{Ph})\text{P})_2$  mit  $(\text{PhPCl}_2)_2$   $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. In Lösung wandelt sich  $(\text{PhP})_3$  bereits unterhalb Raumtemperatur rasch über das Cyclotetraphosphan  $(\text{PhP})_4$  in das thermodynamisch stabilere Cyclopentaphosphan  $(\text{PhP})_5$  um.<sup>[83]</sup> Übereinstimmend damit, dass kleine Ringe durch sperrige Substituenten an den Ringgliedern stabilisiert werden, konnte das *t*-Bu-substituierte Cyclotriphosphan  $(t\text{BuP})_3$  in Reinsubstanz isoliert und dessen Struktur durch Röntgenbeugung an Einkristallen ermittelt werden.<sup>[84]</sup> Organische Derivate von  $(\text{PR})_n$  ( $n = 4,5$ ) mit R = Alkyl,<sup>[85]</sup> Phenyl<sup>[86,87]</sup> und  $\text{CF}_3$ <sup>[88,89]</sup> wurden ebenfalls röntgenographisch strukturell charakterisiert. Das erste Cyclohexaphosphan wurde 1877 von Michaelis *et al.*<sup>[90]</sup> durch Reduktion von  $\text{PhPCl}_2$  mit  $\text{PPh}_3$  erhalten. Die Cyclohexaphosphane  $(\text{PhP})_6$ <sup>[91,92]</sup> und  $(2,5\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{P})_6$ <sup>[92]</sup> sind die bislang einzigen Derivate, welche strukturell charakterisiert wurden. In diesem Kapitel soll der Einfluss der Substituenten am Phosphor, sowie der Reaktionsbedingungen auf die Größe der gebildeten Cyclophosphane untersucht werden.

## 6.2 Thiophen-substituierte Cyclophosphane



Schema 6.1: Reduktion von **1a** mit  $\text{Na}_2\text{Te}$  (grün) und  $\text{Mg}$  (rot).

Bei der Reaktion von **1a** mit  $\text{Na}_2\text{Te}$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entstehen die Cyclophosphane  $(\text{ThP})_n$  ( $n = 3-6$ ; **15a-18a**). Bei der Reaktion mit Magnesium als Reduktionsmittel, an Stelle von Natriumtellurid bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  bildet

sich das Cyclopentaphosphan (**17a**, 87 %) als Hauptprodukt neben den Cyclophosphanen **16a** (10 %) und **18a** (3 %). Das Cyclotriphosphan **15a** entsteht bei der Reaktion mit Magnesium nicht. Bei niedrigeren Temperaturen beobachtet man das Cyclopentaphosphan neben dem Cyclotetraphosphan als Hauptprodukt, jedoch bildet sich bei dieser Reaktion das Cyclotriphosphan. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man das Cyclohexaphosphan **18a** als Singulett bei -26.2 ppm.

### 6.2.1 Molekül- und Kristallstruktur von **18a**

Die farblosen Einkristalle von **18a** konnten aus der THF-Lösung im Kühlschrank bei  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewonnen werden. Das Hexathiophenhexaphosphan (**18a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält nur die Hälfte des Moleküls und ein THF-Molekül, die andere Hälfte wird durch ein Inversionszentrum erzeugt (Abbildung 6.1). Der sechsgliedrige Ring liegt in der Sesselkonformation vor. Die Thiophensubstituenten nehmen die sterisch günstigeren äquatorialen Positionen ein. Die Thiophensubstituenten sind abwechselnd um  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  gegeneinander verdreht, so dass die Hälfte der Schwefelatome nach oben steht, die andere Hälfte nach unten. Die P-P-Bindungslängen liegen mit 2.237-2.241 Å im Bereich einer P-P-Einfachbindung. Die P-P-Bindungslängen in den anderen beiden bekannten Cyclohexaphosphanstrukturen, Hexaphenylcyclohexaphosphan und (Hexa-(2,4-dimethyl)phenylhexaphosphan)<sup>[92]</sup>, sind mit (2.231 Å und 2.229 Å) denen von **18a** vergleichbar. Die PPP- und PPC-Bindungswinkel liegen mit  $93.2\text{-}95.6^{\circ}$  bzw.  $96.4\text{-}100.0^{\circ}$  in der gleichen Größenordnung, wie die in der Literatur beschriebenen Cyclophosphane ( $94.6^{\circ}$  und  $99.1^{\circ}$ ). Analog verhält es sich mit den PCCP-Torsionswinkeln, die mit  $77.4^{\circ}$  gut mit denen aus der Literatur übereinstimmen ( $76.5^{\circ}$  und  $75.9^{\circ}$ ). Die Substituenten am Ring haben offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf die Geometrie des zentralen sechsgliedrigen Rings.

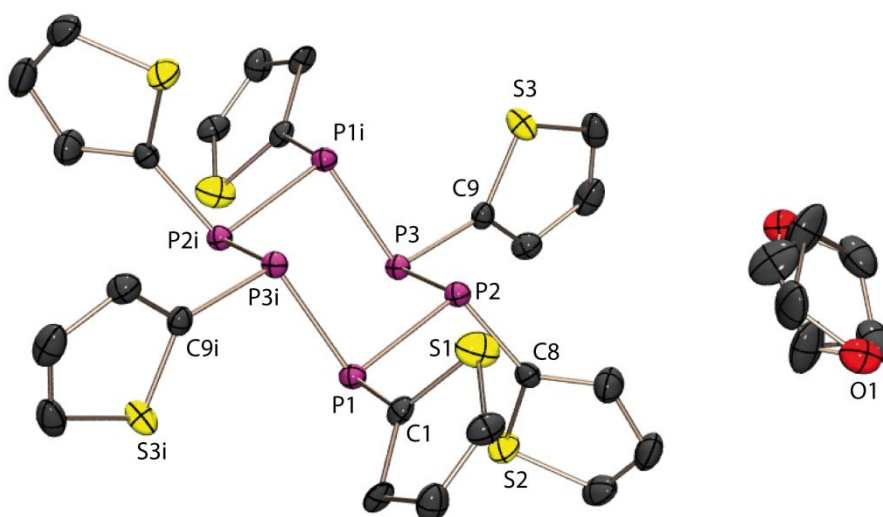


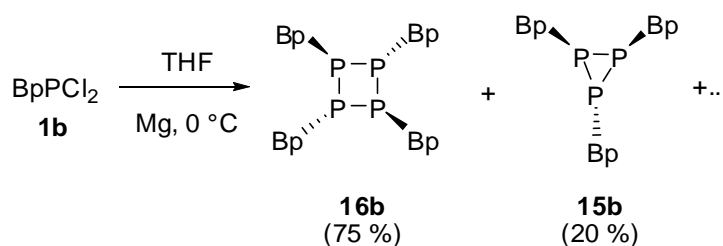
Abbildung 6.1: Molekülstruktur von **18a** im Kristall; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; i = -x, -y, 1-z.

Tabelle 6.1: Ausgewählte Bindungsparameter von **18a**.

Bindungsabstände [Å]			
P1-P2	2.237(1)	P-C	1.811 <sup>a)</sup>
P2-P3	2.239(1)	S-C	1.713 <sup>a)</sup>
P1-P3i	2.241(1)		
Bindungswinkel [°]			
P2-P1-P3	93.2(1)	P1i-P3-P2	95.6(1)
P2-P1-C1	98.2(1)	P2-P3-C9	96.4(1)
P3i-P1-C1	98.4(1)	P1i-P3-C9	100.0(2)
P1-P2-P3	95.6(1)	C1-S1-C2	92.0(2)
P1-P2-C8	98.8(1)	C6-S2-C8	92.1(2)
P3-P2-C8	98.5(2)	C9-S3-C12	92.1(2)

Mittelwert

### 6.3 Biphenyl-substituierte Cyclophosphate


 Schema 6.2: Reduktion von **1b** mit Mg in THF.

Bei der Reduktion von **1b** mit Magnesium in THF entsteht als Hauptprodukt das Cyclotetraphosphan **16b** zu 75 %. Daneben bildet sich das in THF schwerlösliche Cyclotriphosphan **15b**. Verbindung **15b** ist in Lösung bei Raumtemperatur für etwa 3 Wochen stabil.

#### 6.3.1 Molekül- und Kristallstruktur von **16b**

Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnten im Kühlschrank Einkristalle gewonnen werden. Tetrakis-(2',6'-dimethoxyphenyl-2-phenyl)cyclotetraphosphan **16b** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/a$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält nur ein Viertel des Moleküls, welches durch die Symmetrieeoperationen zum viergliedrigen Ring ergänzt wird (Abbildung 6.2). Die Substituenten am Phosphor nehmen eine all-*trans* Orientierung zueinander ein und befinden sich in den sterisch günstigeren äquatorialen Positionen. Der Biphenyl-Substituent ist abwechselnd nach unterschiedlichen Seiten des P<sub>4</sub>-Rings orientiert. Der viergliedrige Ring ist nicht planar, die PPP-Bindungswinkel betragen 82.3°. Im Falle, der in der Literatur beschriebenen Cyclotetraphosphane (RP)<sub>4</sub> (R = *t*Bu, Ph, CF<sub>3</sub>)<sup>[85,86,88]</sup> liegen die PPP-Bindungswinkel mit 87.3° für R = *t*-Butyl, 84.4° für R = Phenyl und 84.7° für R = Trifluoromethyl in der gleichen

Größenordnung. Analog verhält es sich mit den PPC-Bindungswinkeln, die mit  $103.3^\circ$  und  $104.8^\circ$  ebenfalls im selben Bereich liegen, wie die in der Literatur beschriebenen Strukturen ( $104.1^\circ$  (*t*-Bu) und  $97.8^\circ$  ( $\text{CF}_3$ )). Die PP-Bindungsabstände liegen mit  $2.236 \text{ \AA}$  im Bereich einer PP-Einfachbindung und sind mit den Werten der beschriebenen Verbindungen vergleichbar ( $2.212 \text{ \AA}$  (*t*-Bu),  $2.230 \text{ \AA}$  (Ph),  $2.213 \text{ \AA}$  ( $\text{CF}_3$ )). Der Faltungswinkel des Schmetterlings beträgt  $40.1^\circ$  und liegt im Bereich der publizierten Winkel ( $24.5^\circ$  für  $R = t\text{Bu}$ ,  $34.8^\circ$  für  $R = \text{Ph}$  und  $34.0^\circ$  für  $R = \text{CF}_3$ ).

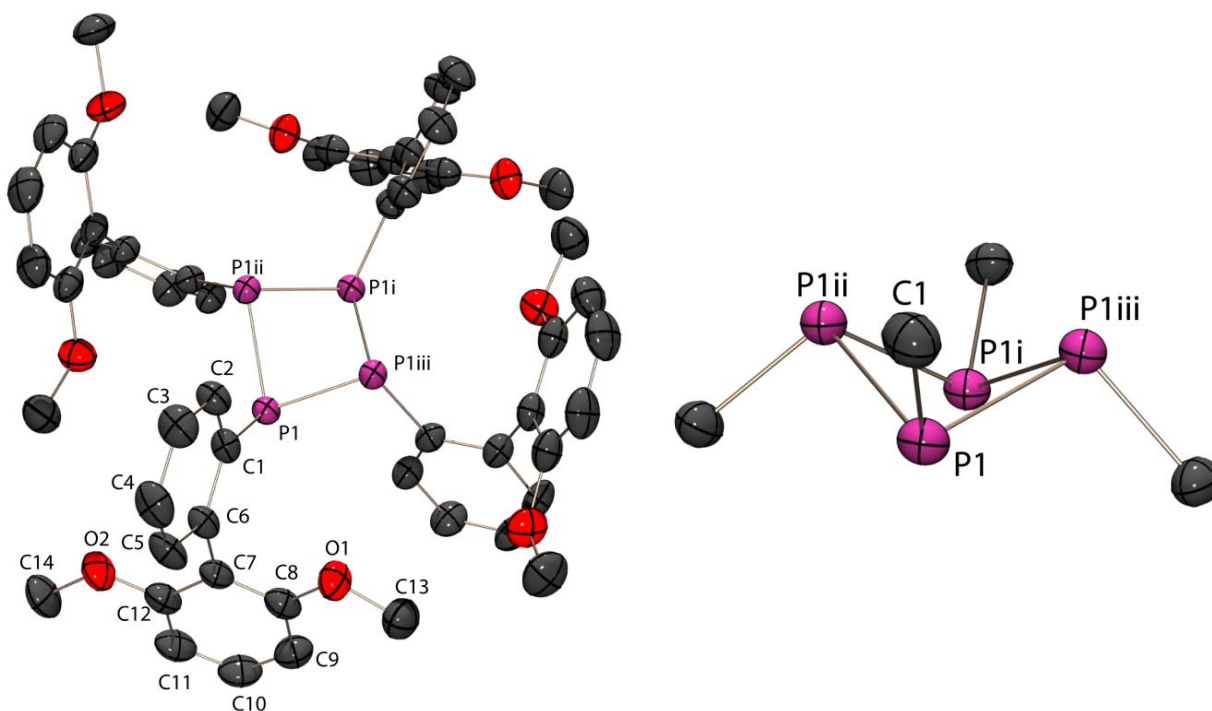
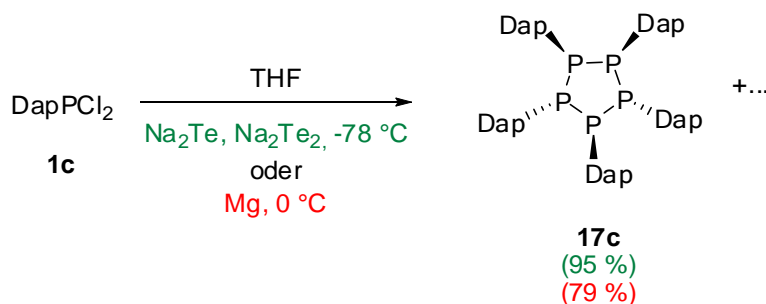


Abbildung 6.2: Molekülstruktur von **16b** im Kristall, Draufsicht (links), Seitenansicht (rechts) des  $\text{P}_4$ -Rings; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und das Molekül THF auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieeoperationen  $i = -x, 0.5-y, z$ ;  $ii = -0.25+y, 0.25-x, 1.25-z$ ;  $iii = 0.25-y, 0.25+x, 1.25-z$ .

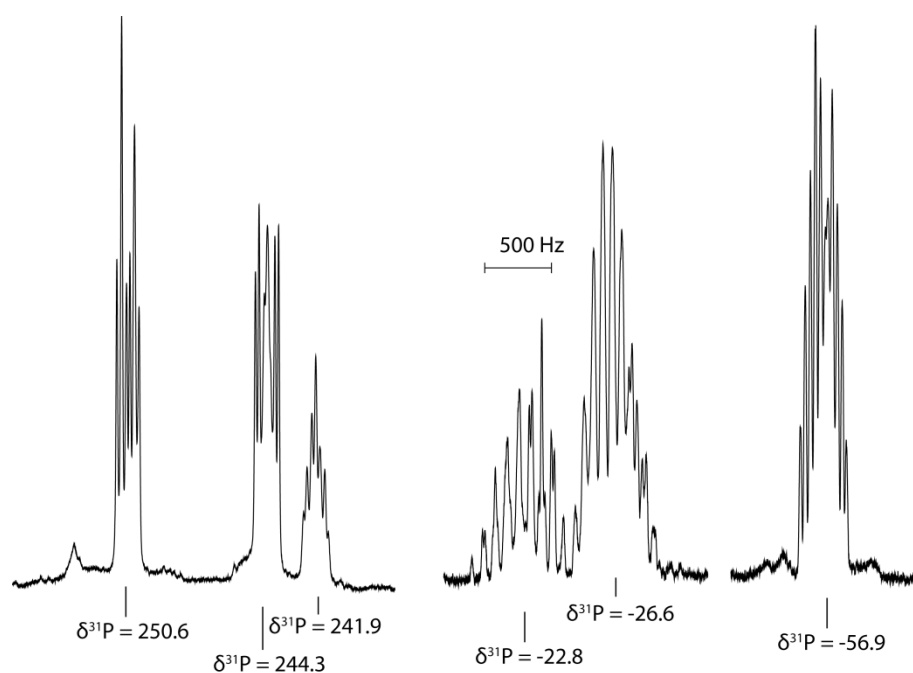
Tabelle 6.2: Ausgewählte Bindungsparameter von **16b**.

Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ]	
P1-P1ii	2.236(1)
P1-C1	1.845(3)
C6-C7	1.499(4)
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
P1ii-P1-P1iii	82.3(1)
P1ii-P1-C1	103.3(1)
P1iii-P1-C1	104.8(1)
Torsionswinkel [ $^\circ$ ]	
P1-P1iii-P1i-P1ii	40.1(1)
C1-P1-P1ii-C1ii	-114.5(1)
C1-P1-P1iii-C1iii	+114.5(1)

## 6.4 Diazaphosphol-substituierte Cyclophosphane

Schema 6.3: Reduktion von **1c** mit Na<sub>2</sub>Te und Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (grün) oder Mg (rot).

Die Reduktion des Diazaphospholyl-Dichlorphosphans **1c** mit Magnesium in THF führt zum Cyclopentaphosphan **17c** (79 %) als einziges phosphorhaltiges Produkt, welches neben nicht umgesetzten Edukt **1c** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch identifiziert wird. Bemerkenswerterweise wird die P=C-Doppelbindung in **1c** bei der Reduktion nicht tangiert. Die Identität des Cyclopentaphosphans **17c** geht aus dem eindimensionalen <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abbildung 6.3) sowie aus dem <sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P-COSY45 2D-NMR-Spektrum hervor (Abbildung 6.4). Das Cyclopentaphosphan **17c** bildet sich auch, wenn Na<sub>2</sub>Te oder Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> als Reduktionsmittel verwendet werden. P-Te-Heterozyklen, welche sich als Folge einer Substitution an der PCl<sub>2</sub>-Funktion durch Te<sup>2-</sup> bzw. Te<sub>2</sub><sup>2-</sup> bilden könnten, wurden nicht beobachtet.

Abbildung 6.3: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (ca. 0.5 molar in THF) vom Cyclopentaphosphan **17c**.



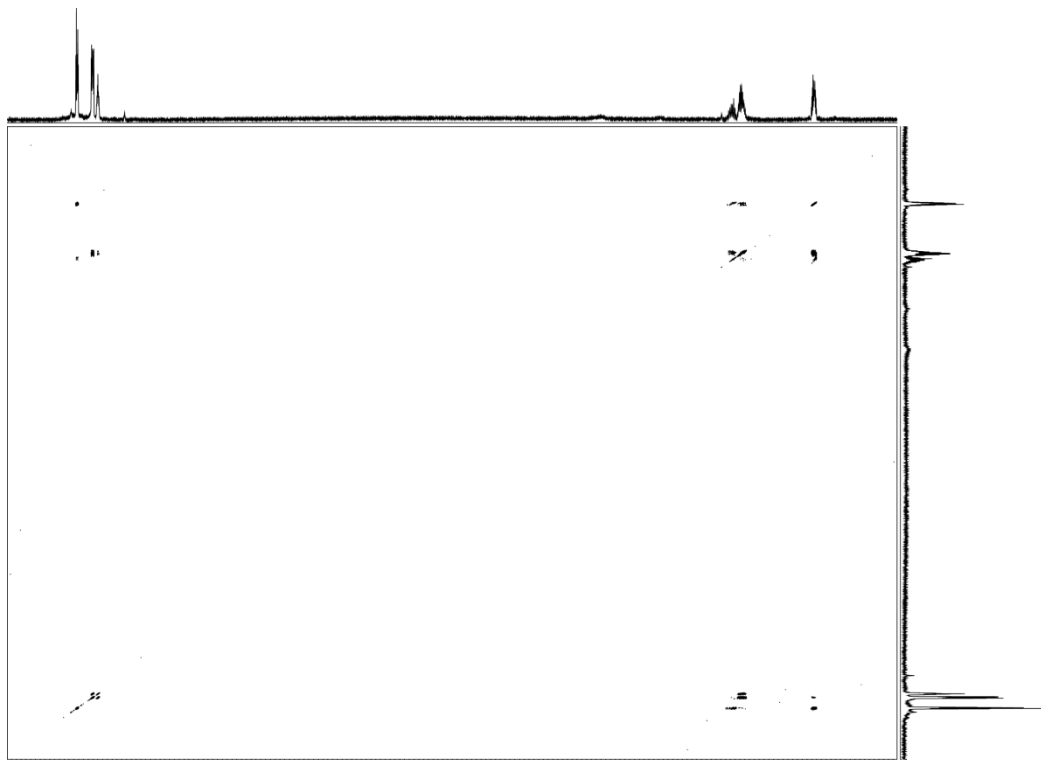
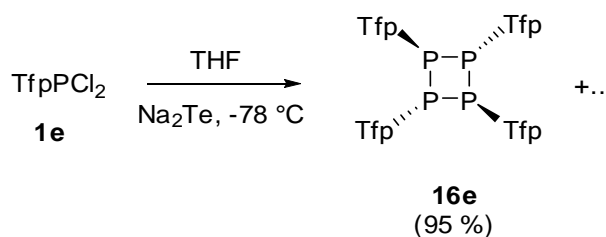


Abbildung 6.4:  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$ - COSY45 2D-NMR-Spektrum von **17c**.

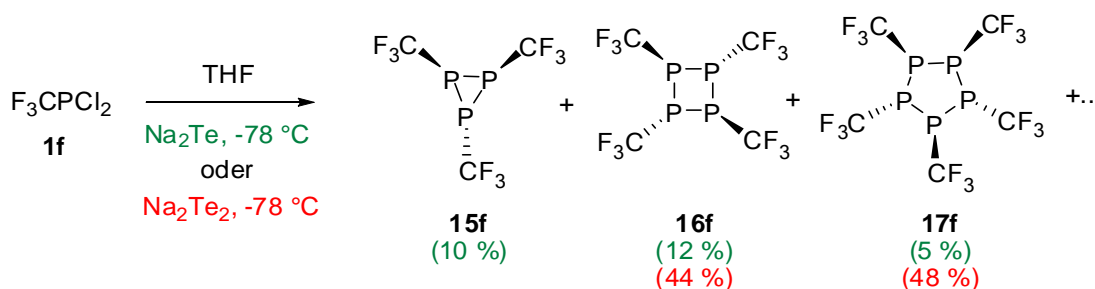
## 6.5 2,4-Bis(trifluoromethyl)phenyl-substituierte Cyclophosphane



Schema 6.4: Reduktion von **1e** mit  $\text{Na}_2\text{Te}$ .

Bei der Reduktion von **1e** mit  $\text{Na}_2\text{Te}$  in THF entsteht das Cyclotetraphosphan **17e** als einziges phosphorhaltiges Produkt, welches neben dem nicht reagierten Startmaterial **1c**  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Auch in diesem Fall konnten keine P-Te-Heterozyklen beobachtet werden, welche sich als Folge einer Substitution an der  $\text{PCl}_2$ -Funktion durch  $\text{Te}^{2-}$  bzw.  $\text{Te}_2^{2-}$  bilden könnten.

## 6.6 Trifluoromethyl-substituierte Cyclophosphane



Schema 6.5: Reduktion von **1f** mit  $\text{Na}_2\text{Te}$  (grün) oder  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  (rot).

Bei der Reaktion von **1f** mit Natriumtellurid entstehen neben den quasibinären Phosphor-Tellur-Heterozyklen **20f** und **22f** (s. Abschnitt 4.2) das Cyclotriphosphan **15f**, das Cyclotetraphosphan **16f** und das Cyclopentaphosphan **17f**. Bei der Umsetzung mit Natriumditellurid entstehen die Cyclophosphane **16f** (44 %) und **17f** (48 %).<sup>[93]</sup>

## 6.7 Zusammenfassung

Bei der Reduktion von Dichlorphosphanen spielt der Substituent am Phosphor eine entscheidende Rolle. Die Reduktion von Diazaphosphol- und 2,4-Bis(trifluoromethyl)phenyl-Substituenten führt selektiv zu jeweils einem einzigen Cyclophosphan. Im Falle des elektronenreichen Diazaphospholyl-Substituenten zum Cyclopentaphosphan **17c** und im Falle des elektronenziehenden sperrigen 2,4-Bis(trifluoromethyl)phenyl-Substituenten zum Cyclotetraphosphan **16e**. Der sehr sperrige Biphenyl-Substituent wird zum Cyclotriphosphan (**15b**) und Cyclotetraphosphan (**16b**) reduziert. Das Cyclotriphosphan **15b** ist bei Raumtemperatur stabil und lagert nicht zum fünfgliedrigen Ring um. Die Thiophen- und Trifluoromethyl-Substituenten lassen sich, unter den hier angewendeten Bedingungen nicht selektiv zu einem einzigen Cyclophosphan reduzieren. Im Falle des elektronenreichen Thiophensubstituenten konnten alle Cyclophosphane  $(\text{RP})_n$  von  $n=3-6$  beobachtet werden. Bemerkenswert ist die Bildung vom Cyclohexaphosphan neben dem Cyclotriphosphan. Weiter konnte, neben den in der Literatur einzigen zwei bekannten Kristallstrukturen von Cyclohexaphosphanen, eine weitere Kristallstruktur (**18a**) gewonnen werden. Bei der Reduktion des stark elektronenziehenden Trifluoromethyldichlorphosphans entsteht das Cyclotriphosphan (**15f**), Cyclotetraphosphan (**16f**) und das Cyclopentaphosphan (**17f**). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kleine Ringe bevorzugt mit sperrigen Substituenten gebildet ( $R = \mathbf{b}$ ) werden. Ein sechsgliedriger Ring konnte nur im Falle vom kleinen, elektronenreichen Thiophen-Substituenten beobachtet werden.

## 6.8 Multikern NMR-Spektroskopie der Cyclophosphane

### 6.8.1 Cyclotriphosphane **15**

Das  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von **15f** zeigt in Übereinstimmung mit der Symmetrie des Moleküls das charakteristische 8-Linienmuster eines  $\text{A}_2\text{B}$  Spinsystems (Abbildung 6.5). Wenn man im Falle von **15f** die Fluoratome der drei  $\text{CF}_3$ -Gruppen mit berücksichtigt, vergrößert sich das System zu einem 12-Spinsystem vom  $[\text{AX}_3]_2\text{BY}_3$  Typ. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 6.6) zeigt zwei Signale (X- und Y-Teil) im Integralverhältnis 2:1. Das Signal der Y-Kerne bei -53.6 ppm kann nach erster Ordnung (Dublett von Triplets von Septett) analysiert werden. Das Signal vom X-Kern bei -52.9 ppm ist jedoch höherer Ordnung. Aus der iterativen Spektrenanpassung ergibt sich, neben den Kopplungen  $^2J_{\text{PF}}$ ,  $^3J_{\text{PF}}$  und  $^5J_{\text{FF}}$ , auch die ansonsten „versteckte“ Kopplung zwischen den isochronen A-Kernen.

Tabelle 6.3:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Daten der Cyclotriphosphane **15** (Kopplungskonstanten  $^a)J$  in Hz).

		<b>15a</b>	<b>15b</b>	<b>15f</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	P1,2	-139.8	-129.8	-150.3	
	P3	-145.3	-144.5	-137.9	
$^1J_{\text{PP}}$	P1P3	-170.0	-173.2	-171.3	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter der Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{PP}}$  <sup>[35,36,37]</sup> <sup>b)</sup>  $^1J_{\text{P1P2}} = -199.0$  Hz,  $\delta^{19}\text{F}(4,5) = -52.9$  ppm,  $\delta^{19}\text{F}(6) = -53.6$  ppm,  $^2J_{\text{P1F4}}/^2J_{\text{P2F5}} = +82.5$  Hz,  $^2J_{\text{P3F6}} = +58.6$  Hz,  $^3J_{\text{P1F5}}/^3J_{\text{P2F4}} = -32.0$  Hz,  $^3J_{\text{P1F6}}/^3J_{\text{P2F6}} = -13.9$  Hz,  $^3J_{\text{P3F4}}/^3J_{\text{P3F5}} = -21.9$  Hz,  $^5J_{\text{F4F5}} = -2.5$  Hz,  $^5J_{\text{F4F6}}/^5J_{\text{F5F6}} = -1.1$  Hz.

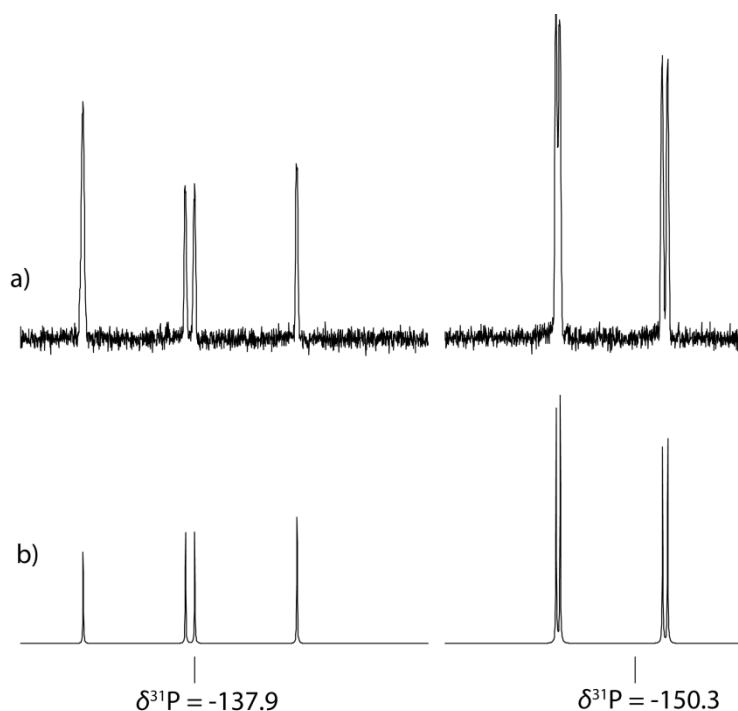
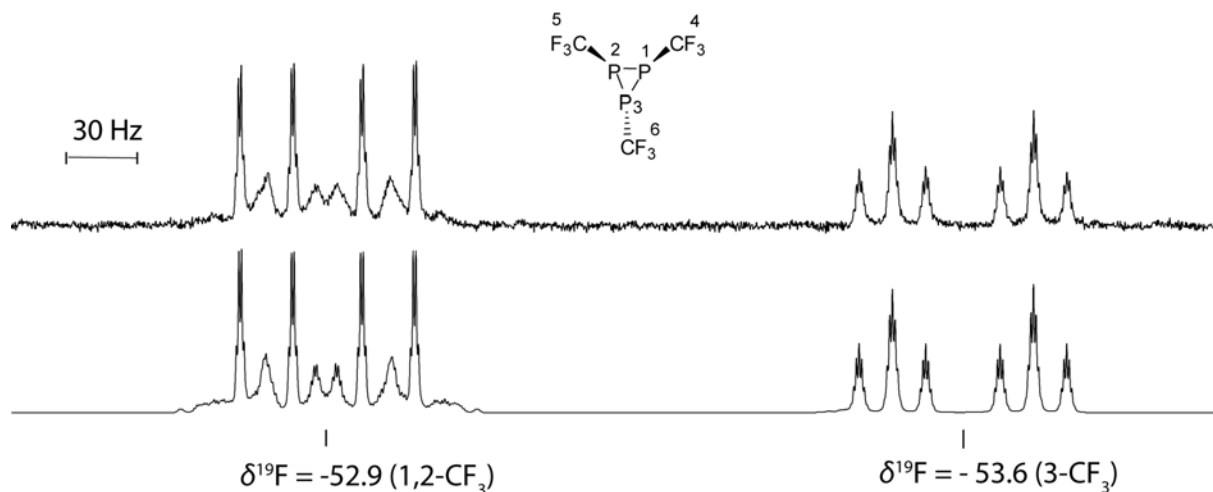


Abbildung 6.5: a) Beobachtetes (0.5 m in THF) b) berechnetes  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von **15f**.


 Abbildung 6.6: Experimentelles (0.5 M in THF) (oben) und berechnetes (unten)  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **15f**.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Cyclophosphane **15** liegen bei hohem Feld in einem typischen Bereich für  $\text{P}_3$ -Ringe. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Verbindungen **15a**, **15b** und **15f** sind, im Vergleich zu denen des Methyl-substituierten Cyclotriphosphans  $(\text{MeP})_3$  ( $\text{P}_A$ :  $\delta = -171.0$  ppm,  $\text{P}_B$ :  $\delta = -157.3$  ppm,  $^1J_{\text{PP}} = -170.8$  Hz)<sup>[94]</sup>, zu tiefem Feld verschoben. Die Signale der Cyclotriphosphane mit sperrigen organischen Substituenten ( $\text{R} = 1\text{-Ad}$ :  $\text{P}_A$ :  $\delta = -81.0$  ppm,  $\text{P}_B$ :  $\delta = -69.4$  ppm,  $^1J_{\text{PP}} = -197.9$  Hz;  $\text{R} = t\text{-Bu}$ :  $\text{P}_A$ :  $\delta = -71.0$  ppm,  $\text{P}_B$ :  $\delta = -109.6$  ppm,  $^1J_{\text{PP}} = -201.1$  Hz)<sup>[95]</sup> liegen bei noch tieferem Feld. Die „versteckte“  $^1J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstante zwischen  $\text{P}_1$  und  $\text{P}_2$  ist mit  $-199.0$  Hz betragsmäßig größer als zwischen  $\text{P}_3$  und  $\text{P}_1(2)$ , in Übereinstimmung mit der *cis*-Orientierung der  $\text{CF}_3$ -Substituenten an diesen Phosphoratomen.

## 6.8.2 Cyclotetraphosphane **16**

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man in der Regel erwartungsgemäß ein Singulett. Bei den Verbindungen **16e** und **16f** ist eine Kopplung des Phosphans zum  $^{19}\text{F}$ -Kern der  $\text{CF}_3$ -Gruppen in den Substituenten zu beobachten. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindungen zeigt dementsprechend ein komplexes Multiplett höherer Ordnung (A-Teil eines  $[\text{AX}_3]_4$ ). Komplementär beobachtet man im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta^{19}\text{F} = -57.7$  ppm (*o*- $\text{CF}_3$ , **16e**) und  $\delta^{19}\text{F} = -50.9$  ppm (**16f**, Abbildung 6.7) das typische Signalmuster der  $\text{CF}_3$ -Gruppen für den X-Teil. Die  $^{31}\text{P}$  chemischen Verschiebungen der neuen Cyclophosphane sind mit den literaturbekannten Cyclotetraphosphanen  $((\text{RP})_4$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ :  $\delta^{31}\text{P} = -67.7$  ppm<sup>[94]</sup>,  $\text{R} = 1\text{-Ad}$ :  $\delta^{31}\text{P} = -72.8$  ppm<sup>[95]</sup>;  $\text{R} = t\text{Bu}$ :  $\delta^{31}\text{P} = -58.0$  ppm<sup>[95]</sup>) gut vergleichbar.

 Tabelle 6.4:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Daten der Cyclotetraphosphane **16** in ppm und Kopplungskonstanten  $J$  in Hz.

	<b>16a</b>	<b>16b</b>	<b>16e</b> <sup>a)</sup>	<b>16f</b> <sup>b)</sup>	
$\delta^{31}\text{P}$	-55.3	-48.1	-47.1	-72.2	
<sup>a)</sup> $\delta^{19}\text{F} = -57.7$ ppm ( <i>o</i> - $\text{CF}_3$ ), $\delta^{19}\text{F} = -63.6$ ppm ( <i>p</i> - $\text{CF}_3$ ). <sup>b)</sup> $\delta^{19}\text{F} = -50.9$ ppm.					

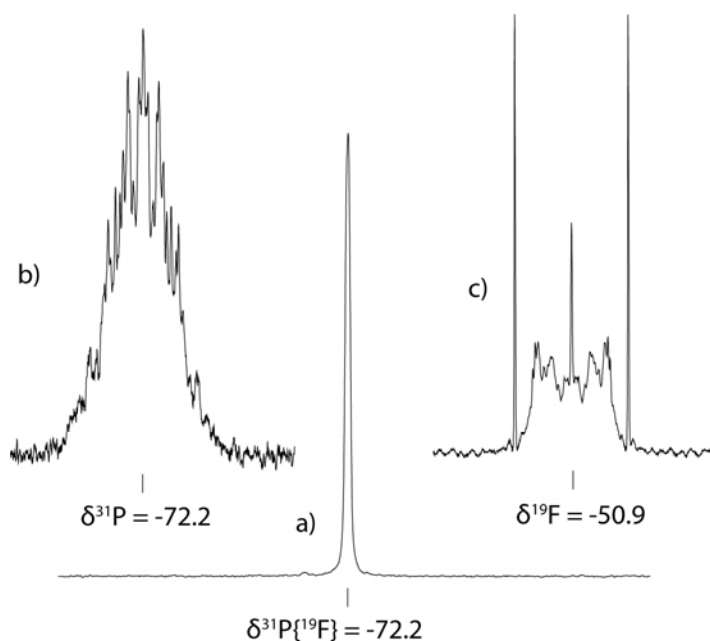


Abbildung 6.7:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale von **16f**, ca. 0.1 M Lösung in THF: a)  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Signal, b)  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal mit Kopplung zum  $^{19}\text{F}$ -Kern (A-Teil von  $[\text{AX}_3]_4$ ), c)  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal (X-Teil von  $[\text{AX}_3]_4$ ).

### 6.8.3 Cyclopentaphosphane **17**

Für die Cyclopentaphosphane **17** beobachtet man im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in Übereinstimmung mit der Symmetrie der Verbindungen ein  $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ -Spektrum höherer Ordnung. Die aus der iterativen Spektrenanpassung erhaltenen  $^{31}\text{P}$  chemischen Verschiebungen und PP-Kopplungskonstanten sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Die höhere Ordnung des Spektrums ergibt sich nicht nur durch den symmetriebedingeten Harris-Typ Teil ( $\text{AA}'\text{BB}'$ ), sondern auch durch die ähnlichen chemischen Verschiebungen der Kerne. Im Falle von **17f** konnten die von J. B. Robert <sup>[96]</sup> auf Grund von Einstrahlexperimenten abgeleiteten NMR-Parameter bestätigt werden.

Tabelle 6.5:  $^{31}\text{P}$ -NMR Daten der Cyclopentaphosphane **17** in ppm und Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz.

		<b>17a</b>	<b>17f</b>	
$\delta^{31}\text{P}$	P1	-19.5	8.1	
	P2,5	-16.5	10.7	
	P3,4	-29.5	1.2	
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2	-179.5	-215.7	
	P2P3	-202.2	-224.0	
	P3P4	-300.5	-346.7	
$^2J_{\text{PP}}$	P1P3	+81.7	+36.6	
	P2P4	+40.7	-5.2	
	P2P5	-8.3	-0.4	

<sup>a)</sup> Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter der Annahme negativer Werte für  $^1J_{\text{PP}}$ . <sup>[35,36,37]</sup>

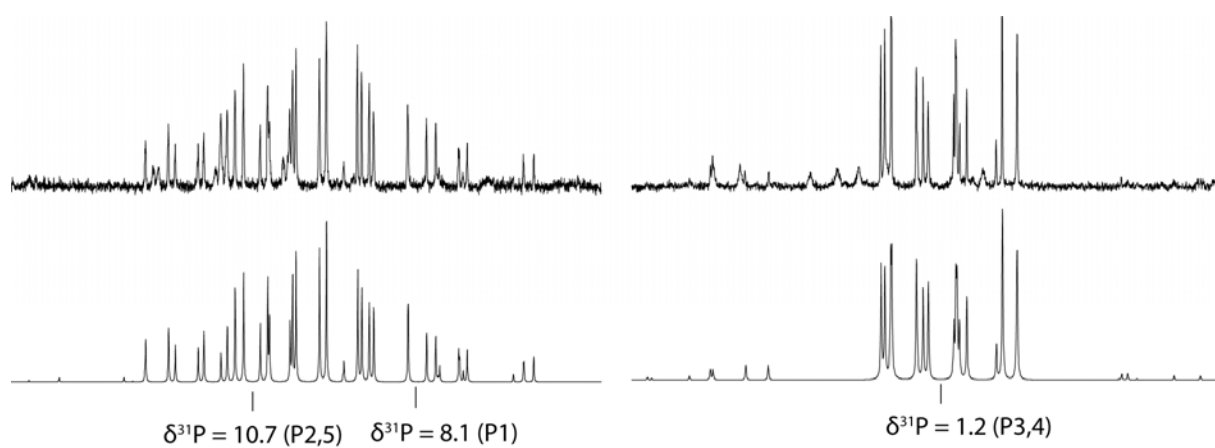
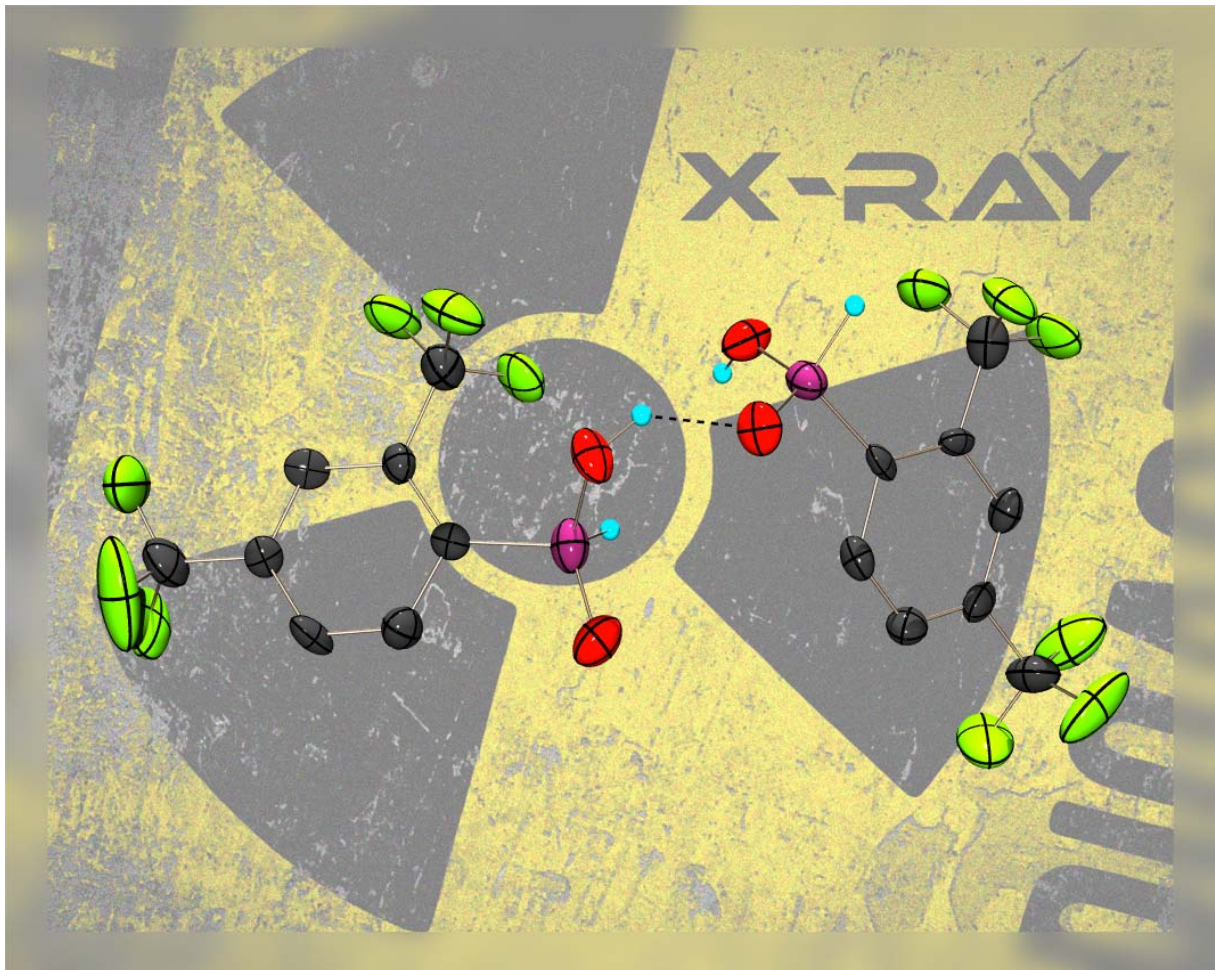
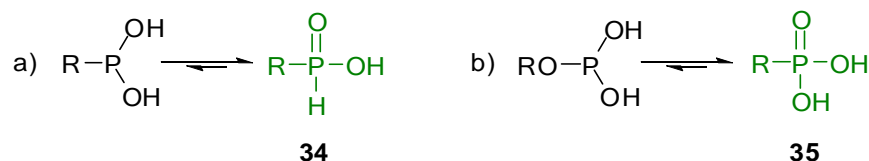


Abbildung 6.8: Experimentelles (ca. 0.1 m Lösung in THF) (oben) und berechnetes (unten)  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von **17f**.

## 7 Strukturelle Beiträge zu Phosphin- und Phosphonsäuren



## 7.1 Allgemeines



Schema 7.1: Tautomeriegleichgewicht zwischen a) phosphonige Säure und Phosphinsäure (**34**); b) phosphorige Säure und Phosphonsäure (**35**).

Organophosphin- und Organophosphonsäuren sind in der Literatur bereits umfangreich beschrieben. Sie bilden starke Wasserstoffbrückenbindungen aus, und können an Metallionen koordinieren.<sup>[97]</sup> Auf Grund dieser Eigenschaften sind diese Organophosphin- und Organophosphonsäuren interessante Zielmoleküle. Die Phosphinsäuren (**34**) und Phosphonsäuren (**35**) weisen ein Tautomeriegleichgewicht zur phosphonigen Säure und zur phosphorigen Säure auf, wobei das Gleichgewicht auf Seiten der Phosphin- und Phosphonsäuren liegt (Schema 7.1). Eine Ausnahme gibt es im Falle von  $R = CF_3$ . Bei der stark elektronegativen  $CF_3$ -Gruppe liegt das Gleichgewicht auf Seiten der phosphonigen Säure.<sup>[98,99]</sup> Nagaraja *et al.*<sup>[100]</sup> konnte das Gleichgewicht auf die Seite der phosphorigen Säure verschieben, indem er  $P(OH)_2OMe$  als Ligand an Ruthenium komplexierte. Alle bekannten Kristallstrukturen zeigen die Phosphin- bzw. die Phosphonsäureform. Der Schwerpunkt in diesem Kapitel liegt auf den Kristallstrukturen der Phosphinsäuren  $RPH(O)OH$  ( $R =$  Biphenyl-, 2,4-Bis(trifluoromethyl)phenyl-, 2,4,6-Tris(methyl)phenyl-) und Phosphonsäuren  $RPO(OH)_2$  ( $R =$  2,4-Bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-Tris(methyl)phenyl-), welche mit Strukturen bekannter Phosphin- und Phosphonsäuren verglichen werden. Die Synthese der Verbindungen **32b**, **32e**, **32s** und **33e**, **33t** erfolgt aus den entsprechenden Dichlorphosphanen in THF durch Hydrolyse an Luft. Bei den neuen Verbindungen **32** und **33** handelt es sich um farblose luftstabile Feststoffe, welche in organischen polaren Lösemitteln gut löslich sind.

## 7.2 Strukturen der Phosphinsäuren (**33**)

### 7.2.1 2',6'-(Dimethoxy)biphenyl-2-yl-phosphinsäure (**33b**)

Kristalle von **33b** konnten aus einer Lösung von **1b** an Luft gewonnen werden. 2',6'-(Dimethoxy)biphenyl-2-yl-phosphinsäure **33b** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/n$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein ganzes Molekül und ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Die Strukturparameter sind in Tabelle 7.1 aufgeführt und werden beim Vergleich mit den anderen Strukturen diskutiert (Abschnitt 7.2.4). Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $103.9^\circ$ - $121.6^\circ$ ). Die Kristallpackung wird von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Vier Moleküle sind miteinander durch Wasserstoffbrücken jeweils über die OH-Funktion O2-H2 und dem O1-Atom des nächsten Moleküls verbunden. Durch diese Wechselwirkung kommt es zur Ausbildung eines Tetramers, welches in Abbildung 7.2 zu erkennen ist. Die Biphenylreste sind alternierend um  $180^\circ$  gegeneinander verdreht, wodurch eine sterische Wechselwirkung dieser Substituenten minimiert wird.



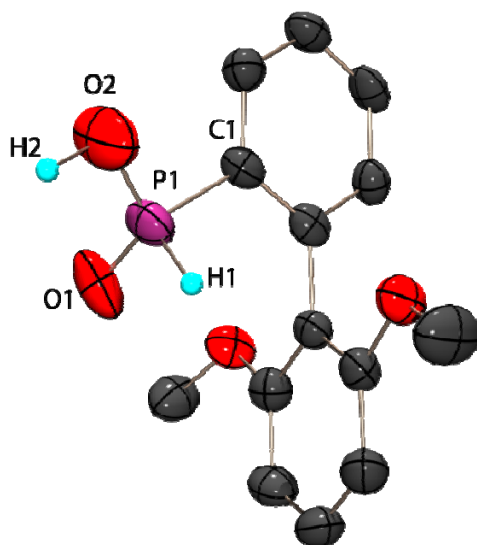


Abbildung 7.1: Molekülstruktur von **33b** im Kristall: asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

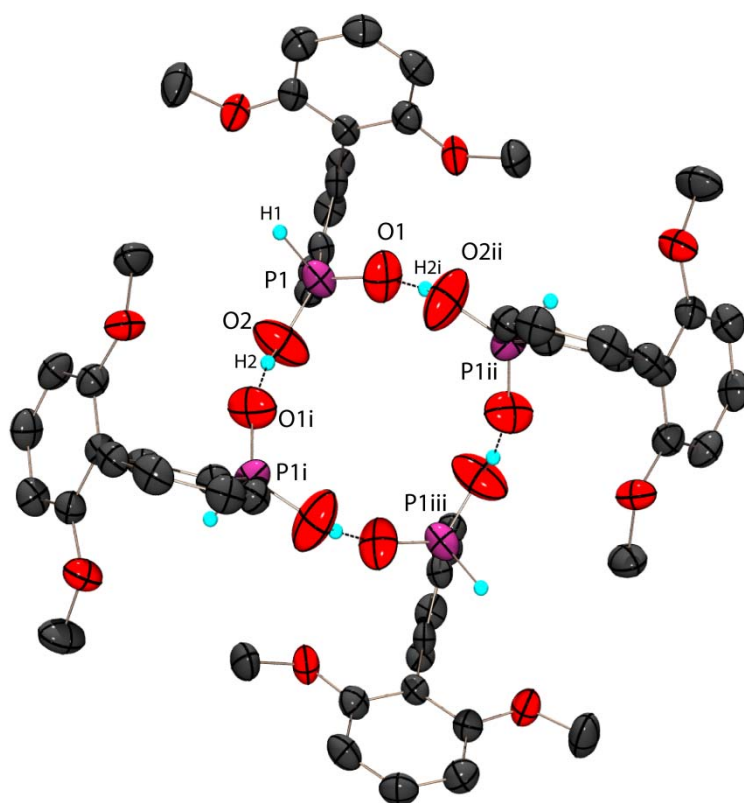


Abbildung 7.2: Durch vier Phosphinsäureeinheiten über Wasserstoffbrücken gebildetes Oligomer;  $i = x, 0.5-y, 0.5-z$ ;  $ii = 0.5-x, y, 0.5-z$ ;  $iii = 0.5-x, 0.5-y, z$ ; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## Teil 1: Phosphin- und Phosphonsäuren

Tabelle 7.1: Ausgewählte Bindungsparameter von **33b**.

Bindungsabstände [Å]			
P1-O1	1.446(4)	P1-C1	1.794(4)
P1-O2	1.475(4)	P1-H1	1.356(1)
Bindungswinkel [°]			
O1-P1-O2	121.6(3)	O2-P1-H1	105.9(1)
O1-P1-C1	112.0(2)	O1-P1-H1	107.2(1)
O2-P1-C1	103.9(2)	P1-O2-H1	109.0(1)
C1-P1-H1	104.6(1)		

Tabelle 7.2: Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Kristallstruktur von **33b**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (D-H...A)
O2-H2...O1i	1.161(1)	1.318(1)	2.437(5)	158.9(1)

$$i = x, 0.5-y, 0.5-z$$

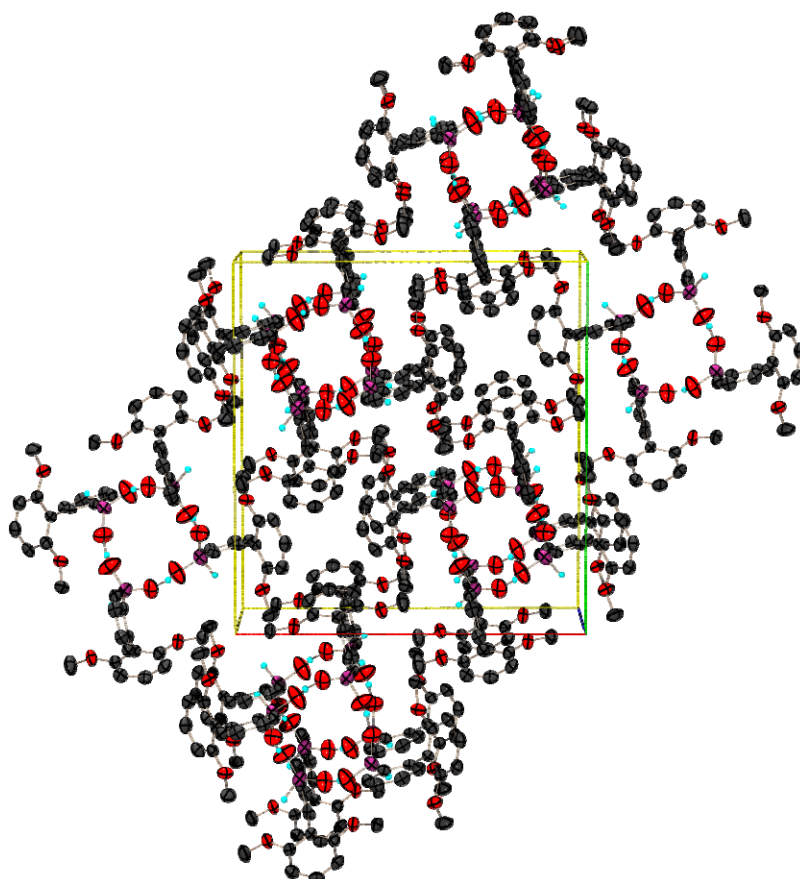


Abbildung 7.3: Kristallstruktur von **33b**: Projektion der Elementarzelle entlang der z-Achse; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rot: x-Achse; grün: y-Achse, blau: z-Achse.

In Abbildung 7.3 ist die Anordnung in der Zelle entlang der z-Achse gezeigt. Man erkennt, die aus vier Phosphinsäuremolekülen gebildeten Tetramere. Durch diese Anordnung entstehen Kanäle, entlang

der z-Achse. Die Substituenten von vier dieser Tetramere zeigen aufeinander und bilden weitere Kanäle entlang der z-Achse aus. Die Wasserstoffbrückenbindung  $O2-H2\cdots O1i$  ist mit  $2.437(5)$  Å sehr stark im Vergleich zum Standardwert von  $3.04$  Å ( $O-H\cdots O$ ).<sup>[205]</sup>

### 7.2.2 2,4-Bis(trifluoromethyl)phenylphosphinsäure (**33e**)

Aus einer Lösung von **1e** in THF konnten nach Hydrolyse an Luft Einkristalle von **33e** für eine röntgenographische Untersuchung gewonnen werden. 2,4-Bis(trifluoromethyl)phenylphosphinsäure (**33e**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit, in Abbildung 7.4 gezeigt, umfasst zwei Moleküle der Phosphinsäure, die über eine Wasserstoffbrücke ( $O2-H2\cdots O3$ ) verbunden sind. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 7.3 aufgelistet und werden in Abschnitt 7.2.4 beim Vergleich der Strukturen diskutiert. Die Phosphoratome P1 und P2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (P1:  $104.4^\circ$ - $114.6^\circ$ ; P2:  $101.7^\circ$ - $115.4^\circ$ ). Durch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung ( $O4-H4\cdots O1$ ) kommt es zur Ausbildung einer helixartigen Kette entlang der x-Achse (Abbildung 7.5). In der Kette steht jeder fünfte Substituent auf Deckung.

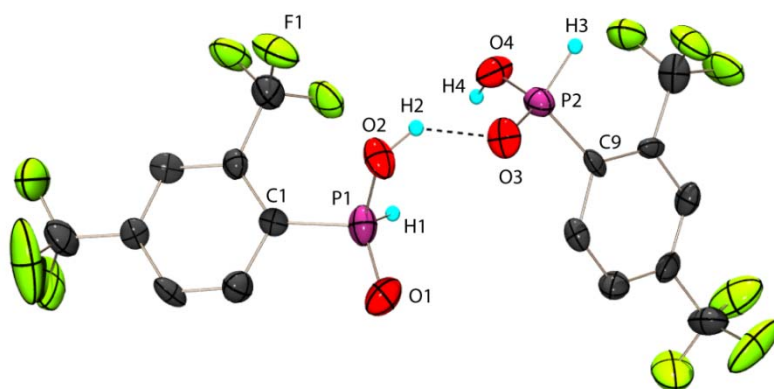


Abbildung 7.4: Molekülstruktur von **33e** im Kristall: asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

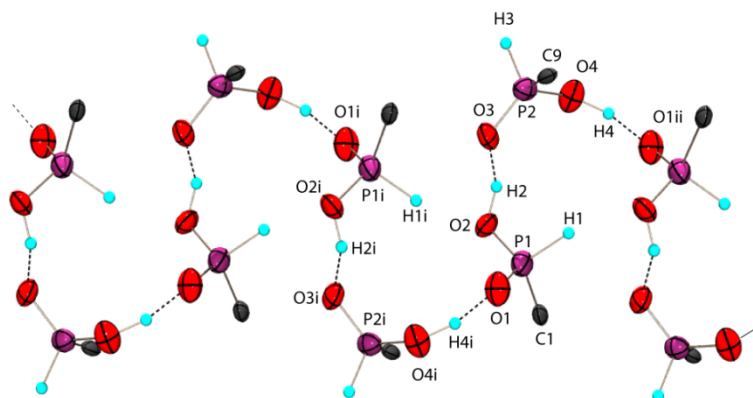


Abbildung 7.5: Durch Wasserstoffbrücken gebildete helixartige Kette entlang der x-Achse; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Symmetrieoperation:  $i = 0.5+x, 1.5-y, -z$ ;  $ii = -0.5+x, 1.5-y, -z$ .

Tabelle 7.3: Ausgewählte Bindungsparameter von **33e**.

Bindungsabstände [Å]			
P1-O1	1.481(6)	P1-C1	1.786(9)
P1-O2	1.559(6)	P2-C9	1.788(9)
P2-O3	1.485(6)	P1-H1	1.45(5)
P2-O4	1.523(6)	P2-H3	1.30(5)
Bindungswinkel [°]			
O1-P1-O2	114.6(3)	O3-P2-O4	115.4(3)
O1-P1-C1	110.4(3)	O4-P2-C9	109.0(3)
O2-P1-C1	104.4(3)	O3-P2-C9	109.0(3)
C1-P1-H1	107.3(2)	C9-P2-H3	106.3(2)
O2-P1-H1	107.7(2)	O4-P2-H3	101.7(1)
O1-P1-H1	111.9(2)	O3-P2-H3	114.8(1)
P1-O2-H2	113.0(7)	P2-O4-H4	129.0(4)

 Tabelle 7.4: Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Kristallstruktur von **33e**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (D-H...A)
O2-H2...O3	0.992(1)	1.745(1)	2.523(8)	132.5(1)
O4-H4...O1	1.07(9)	1.430(8)	2.479(8)	166.0(8)

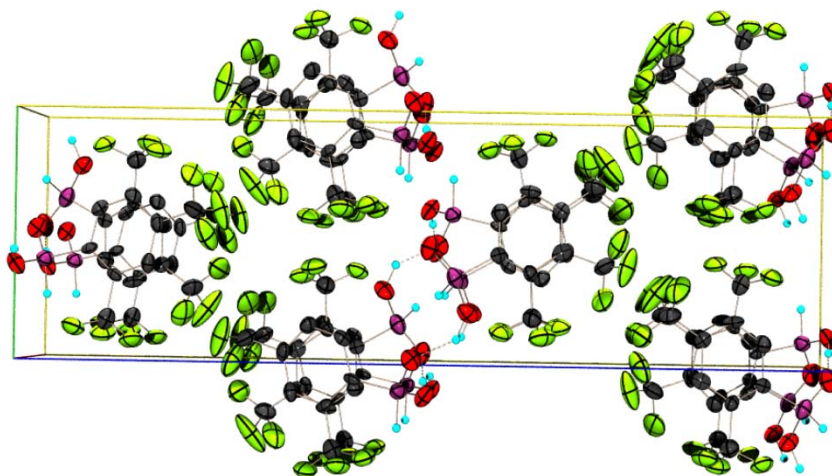


Abbildung 7.6: Kristallstruktur von **33e**: Projektion der Elementarzelle entlang x-Achse; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rot: x-Achse; grün: y-Achse, blau: z-Achse.

In Abbildung 7.6 ist die Elementarzelle entlang der x-Achse gezeigt. Die Ketten entlang der x-Achse sind in y-Richtung parallel zueinander angeordnet. Wie in Abbildung 7.5 gezeigt steht jeder fünfte Substituent auf Deckung. Es stehen je zwei Substituenten auf gegenüberliegenden Seiten der Helix, wobei die beiden Substituenten, die auf dieselbe Seite der Helix schauen, um 60° gedreht sind, so dass die CF<sub>3</sub>-Gruppen auf Lücke angeordnet werden.

7.2.3 Mesitylphosphinsäure (**33k**)

Einkristalle von **33k** konnten aus einer Lösung des entsprechenden Dichlorphosphans **1k** durch Hydrolyse an Luft gewonnen werden. Mesitylphosphinsäure (**33k**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein komplettes Molekül und ist in Abbildung 7.7 gezeigt. Die Bindungsparameter sind in Tabelle 7.5 aufgelistet und werden in Abschnitt 7.2.4 zusammen mit den anderen Phosphinsäuren verglichen. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $103.9^\circ$ – $115.8^\circ$ ). Die Kristallpackung wird von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Durch die Wechselwirkung der OH-Funktion O2-H2 mit dem O1-Atom (O2-H2...O1) kommt es zur Ausbildung einer Zick-Zack-Kette entlang der  $y$ -Achse (Abbildung 7.8).

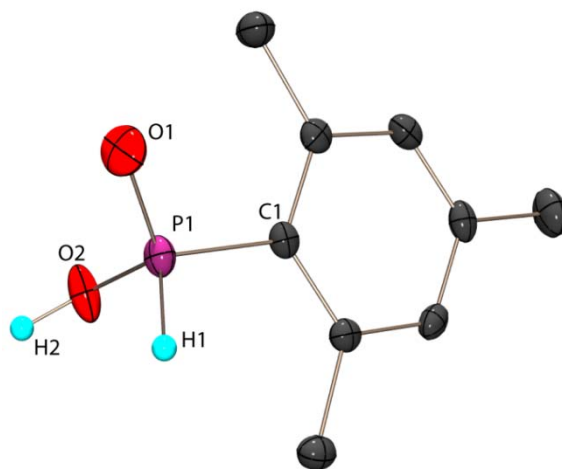


Abbildung 7.7: Molekülstruktur von **33k** im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

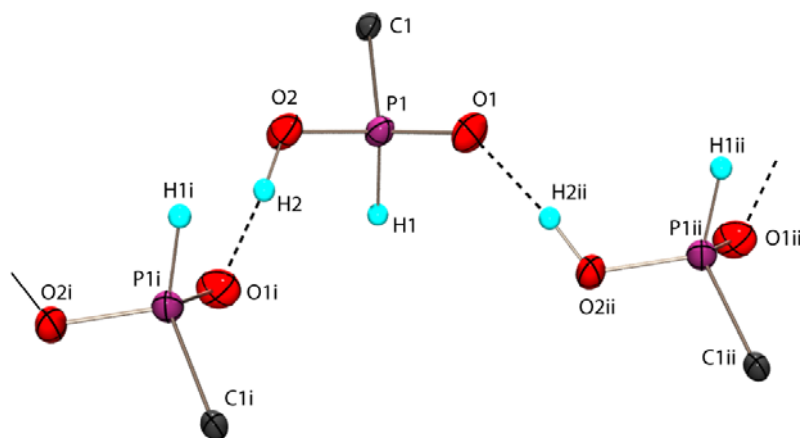


Abbildung 7.8: Molekülstruktur von **33k**: durch Wasserstoffbrücken gebildete Zick-Zack-Kette entlang der  $y$ -Achse; auf Grund der Übersicht sind vom Mesityl-Substituenten nur das an den Phosphor gebundene C1-Atom abgebildet; Symmetrieeoperationen: i =  $1-x, 0.5+y, 2.5-z$ ; ii =  $1-x, -0.5+y, 2.5-z$ .

## Teil 1: Phosphin- und Phosphonsäuren

Tabelle 7.5: Ausgewählte Bindungsparameter von **33k**.

Bindungsabstände [Å]			
P1-O1	1.487(1)	P1-C1	1.795(2)
P1-O2	1.540(1)	P1-H1	1.321(2)
Bindungswinkel [°]			
O1-P1-O2	115.8(1)	O2-P1-H1	109.9(7)
O1-P1-C1	114.5(1)	O1-P1-H1	107.5(7)
O2-P1-C1	103.9(1)	P1-O2-H1	119.6(2)
C1-P1-H1	104.9(7)		

Tabelle 7.6: Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Kristallstruktur von **33k**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O2-H2...O1i	0.90(3)	1.59(3)	2.484(2)	174.0(1)

$$i = 1-x, 0.5+y, 2.5-z$$

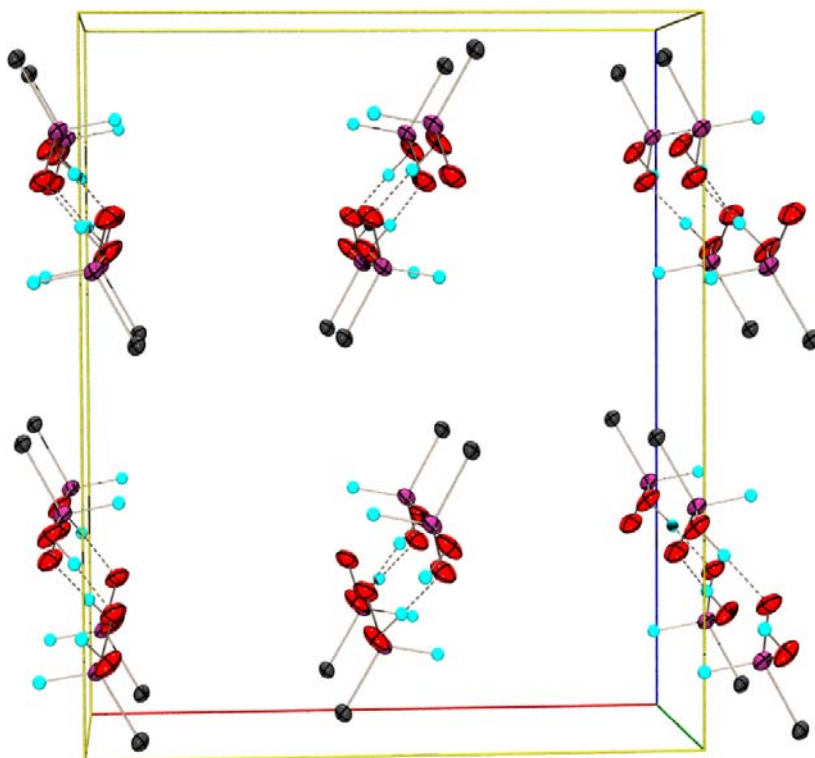
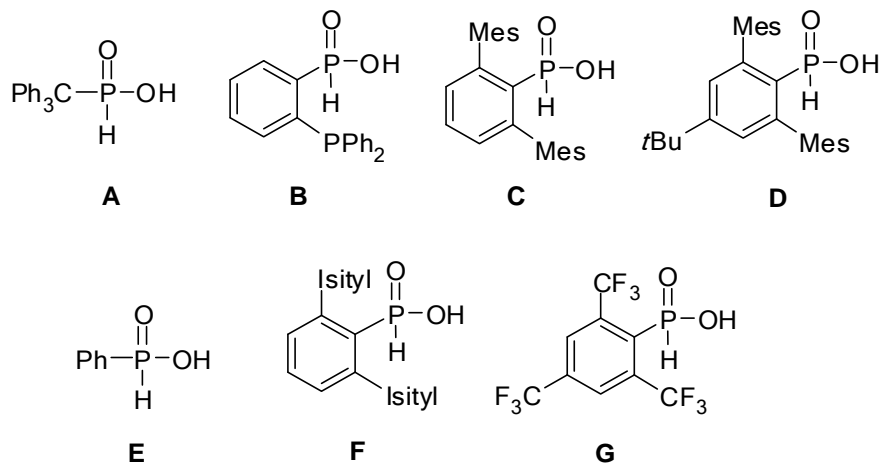


Abbildung 7.9: Kristallstruktur von **33k**: Projektion der Elementarzelle entlang der y-Achse; auf Grund der Übersichtlichkeit sind vom Mesityl-Substituenten nur das an den Phosphor gebundene Kohlenstoffatom C1 abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rot: x-Achse; grün: y-Achse, blau: z-Achse.

Die Zick-Zack-Ketten entlang der y-Achse laufen parallel zur der z-Achse. Entlang der x-Achse sind die Ketten alternierend, gespiegelt an der  $[\frac{1}{4},0,0]$ -Ebene, angeordnet.

7.2.4 Strukturvergleich von **33**

In der Literatur sind einige, durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmte, Strukturen von Phosphinsäuren  $\text{RPO}_2\text{H}_2$  **33** bekannt:  $\text{R} = \text{Trt}$  (**A**)<sup>[101]</sup>, 2-(Diphenylphosphino)phenyl (**B**)<sup>[102]</sup>, 2,6-(Dimesityl)phenyl (**C**)<sup>[103]</sup>, 2,6-Dimesityl-4-*t*Bu-phenyl (**D**)<sup>[104]</sup>, Ph (**E**)<sup>[105]</sup>, 2,6-Bis(2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)phenyl (**F**)<sup>[106]</sup> und 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenyl (**G**)<sup>[107]</sup>.



Weiter wurden in unserem Arbeitskreis, in einer früheren Arbeit<sup>[9]</sup>, Phosphinsäuren  $\text{RPO}_2\text{H}_2$  **33** ( $\text{R} = \text{Pentafluorphenyl}$ ,  $2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{-Me-}2,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[9]</sup> strukturell untersucht. In Tabelle 7.7 sind einige ausgewählte Strukturparameter von den in dieser Arbeit beobachteten Strukturen und von den Strukturen einiger Vertreter aus der Literatur gegenübergestellt. Die P-O-Bindungslängen sind etwas kürzer und die P=O-Bindungslängen etwas länger als der Durchschnitt für formale Einfach- und Doppelbindungen (P-O: 1.661 Å, P=O: 1.489 Å). Die kürzesten Abstände für P=O und P-O-Bindungsabstände beobachtet man beim Biphenylderivat **33b**. Die P-C-Bindungsabstände bewegen sich im Rahmen der Standardwerte (1.836 Å). Bei den P-H-Bindungslängen bildet 1.31 Å den Richtwert (Tabelle 7.7), welcher in den Phosphinsäuren mit einem kleinen Schwankungsbereich wiederzufinden ist. Die Wasserstoffbrücken in den Säuren sind stark. Der O...O Kontaktabstand ist mit 2.437-2.509 Å kurz.<sup>[108]</sup> Die Winkelsituation am Phosphoratom ist in allen Verbindungen gleich. Das Phosphoratom ist leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Die Struktur der freien Säuren im Kristall wird in allen Fällen durch die Wasserstoffbrücken bestimmt. Bevorzugt werden eindimensionale unendliche Strukturen in Form von Strängen gebildet. Man beobachtet in **C** und **F** die Bildung von Dimeren. Eines, bis jetzt noch nicht beobachtetes Strukturmotiv, wird in **33b** gefunden, welches Tetramere bildet. Der Vergleich der unterschiedlichen Phosphinsäuren mit verschiedenen Substituenten zeigt eine geringe Abhängigkeit von diesen. Sowohl die Bindungsparameter, als auch der Aufbau der Raumstruktur werden von den Substituenten nur geringfügig beeinflusst.

Tabelle 7.7: Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Phosphinsäuren **33**.

	<b>33b</b>	<b>33e</b>	<b>33k</b>	<b>33g</b> <sup>[105]</sup>	<b>C</b> <sup>[103]</sup>	<b>F</b> <sup>[106]</sup>	<b>G</b> <sup>[107]</sup>
P=O	1.446	1.483	1.487	1.493	1.508	1.512	1.482
P-O	1.475	1.541	1.540	1.556	1.521	1.552	1.541
P-H	1.356	1.375	1.321	1.40	1.29	1.34	-
P-C	1.794	1.787	1.795	1.790	1.812	1.813	-
O...O	2.437	2.523	2.484	2.513	2.523	-	2.509
< O-H...O [°]	158.9	132.5	174.0	168.0	-	-	168.0
Verzweigung	Tetramer	Helix	Kette	Kette	Dimer	Dimer	Kette

## 7.3 Strukturen der Phosphonsäuren **34**

### 7.3.1 2,4-Bis(trifluormethyl)phenylphosphonsäure (**34e**)

Einkristalle von **34e** konnten aus dem entsprechenden Dichlorphosphan **1e** durch Hydrolyse mit Wasser gewonnen werden. 2,4-Bis(trifluormethyl)phenylphosphonsäure (**34e**·H<sub>2</sub>O) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein komplettes Molekül einschließlich eines Wassermoleküls und ist in Abbildung 7.10 gezeigt. Die CF<sub>3</sub>-Gruppe in *para* Stellung ist fehlgeordnet; die Splitlagen wurden nur isotrop verfeinert. Sie teilen sich die Besetzungswahrscheinlichkeit von 45 % zu 55 %. Auf Grund des nicht optimalen Kristalls konnten auch die Protonen des Wassermoleküls nur schwer lokalisiert werden. Die Abstände der Sauerstoffatome zueinander [d(O...O)] sind mit 2.530(1)-2.935(1)Å (Tabelle 7.9) jedoch im Bereich einer starken Wasserstoffbrückenbindung.<sup>[203]</sup> Die P-O-Bindungsabstände liegen zwischen denen einer formalen P-O-Einfach- und P=O-Doppelbindung. Die Abstände unterscheiden sich untereinander nur minimal. Das Phosphoratom ist leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert (107.7° und 112.9°). Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 7.8 aufgelistet.



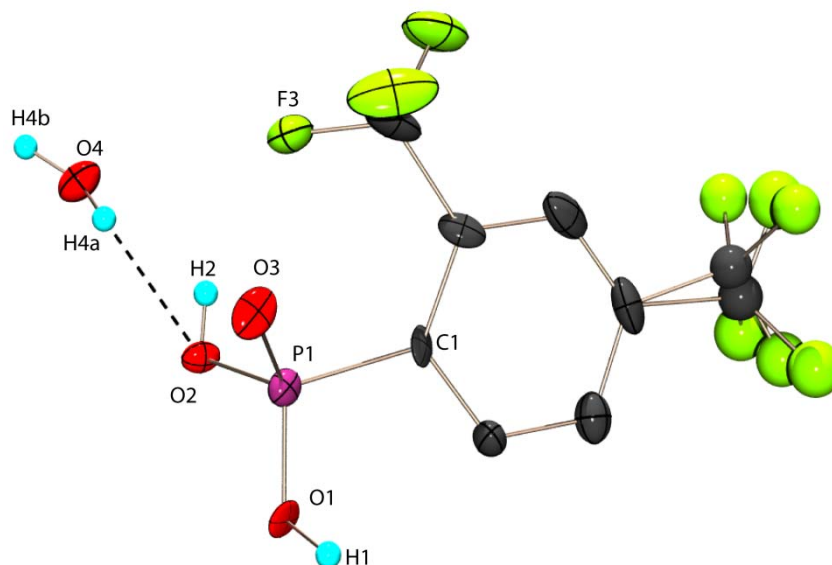


Abbildung 7.10: Molekülstruktur von **34e** im Kristall: asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7.8: Ausgewählte Bindungsparameter von **34e**.

Bindungsabstände [Å]			
P1-O1	1.486(7)	P1-O3	1.528(8)
P1-O2	1.543(8)	P1-C1	1.815(1)
Bindungswinkel [°]			
O1-P1-O2	109.8(4)	O2-P1-O3	107.7(4)
O1-P1-O3	112.9(4)	O2-P1-C1	109.4(5)
O1-P1-C1	108.1(4)	O3-P1-C1	108.8(5)

Tabelle 7.9: Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Kristallstruktur von **34e**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O1-H1...O2	1.087(1)	1.572(1)	2.530(1)	143.6(1)
O2-H2...O4	0.764(1)	2.404(1)	2.935(1)	127.7(1)
O4-H4a...O2	0.891(1)	2.135(1)	2.935(1)	149.1(1)
O4-H4b...O1	0.892(2)	2.222(2)	2.750(1)	117.5(2)

### 7.3.2 Pentafluorphenylphosphonsäure (**34t**)

Einkristalle von **34t** konnten aus dem entsprechenden Dichlorphosphan **1t** durch Hydrolyse mit Wasser gewonnen werden. Pentafluorphenylphosphonsäure (**34t**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein komplettes Molekül und ist in Abbildung 7.11 gezeigt. Die P-O-Abstände liegen mit 1.495-1.538 Å im Bereich zwischen denen einer formalen P-O-Einfach- und Doppelbindung und

unterscheiden sich kaum voneinander. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $103.6\text{--}114.5^\circ$ ). Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 7.10 aufgelistet. Im Kristall ordnen sich die Phosphonsäuremoleküle, auf Grund der starken Wasserstoffbrückenbindungen in Strängen entlang der x-Achse an. Die beiden Wasserstoffbrücken  $\text{O2-H2}\cdots\text{O1}$  und  $\text{O3-H3}\cdots\text{O1}$  sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Die Substituenten ordnen sich alternierend, entgegengesetzt des Strangs an. Die Packung im Kristall ist durch die Stränge entlang der x-Achse gekennzeichnet (Abbildung 7.13).

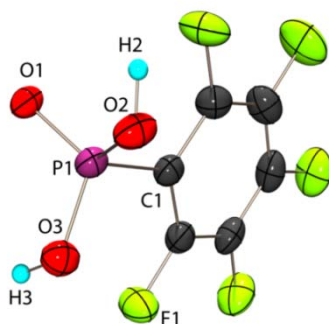


Abbildung 7.11: Molekülstruktur von **34t** im Kristall: asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

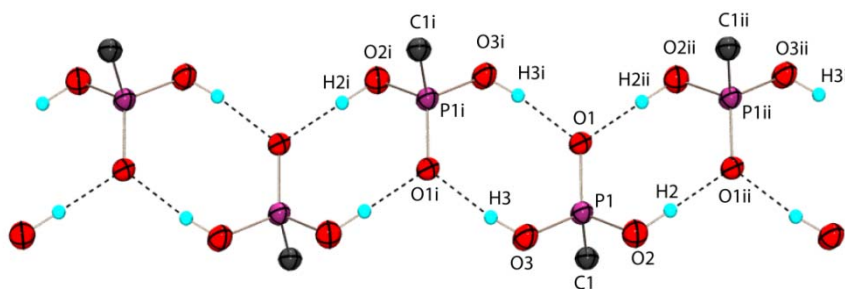


Abbildung 7.12: Molekülstruktur von **34t**: durch Wasserstoffbrücken gebildete Kette entlang der x-Achse; auf Grund der Übersichtlichkeit ist von den Pentafluorophenyl-Substituenten nur das an den Phosphor gebundene C1-Atom abgebildet; Symmetrieoperationen:  $i = -x, -y, -z$ ;  $ii = 1-x, -y, -z$ .

Tabelle 7.10: Ausgewählte Bindungsparameter von **34t**.

Bindungsabstände [Å]			
P1-O1	1.495(1)	P1-O3	1.538(2)
P1-O2	1.537(2)	P1-C1	1.806(2)
Bindungswinkel [°]			
O1-P1-O2	114.4(1)	O2-P1-C1	107.0(1)
O1-P1-O3	114.5(1)	O3-P1-C1	107.6(1)
O1-P1-C1	109.4(1)	P1-O2-H2	118.1(2)
O2-P1-O3	103.6(1)	P1-O3-H3	111.5(2)

Tabelle 7.11: Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Kristallstruktur von **34t**.

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (D-H $\cdots$ A)
O2-H2 $\cdots$ O1	0.877(1)	1.718(1)	2.587(2)	169.9(1)
O3-H3 $\cdots$ O1	0.933(1)	1.687(1)	2.620(2)	177.6(1)

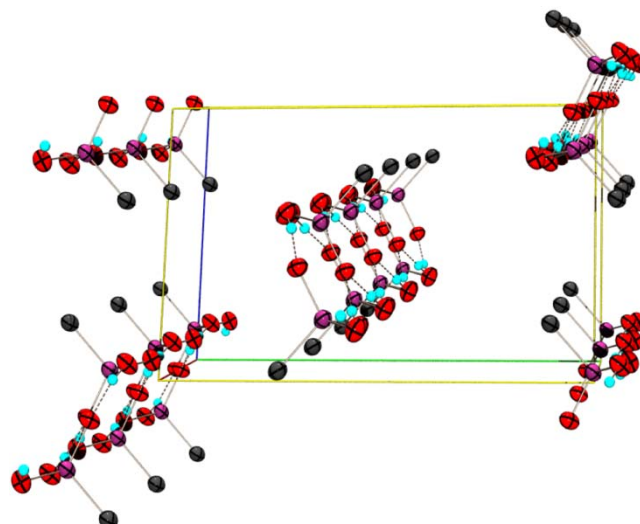


Abbildung 7.13: Kristallstruktur von **34t**: Projektion der Elementarzelle entlang x-Achse; aus Gründen der Übersicht ist von den Pentafluorophenyl-Substituenten nur das an Phosphor gebundene C1-Atom abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rot: x-Achse; grün: y-Achse, blau: z-Achse.

### 7.3.3 Strukturvergleich von **34**

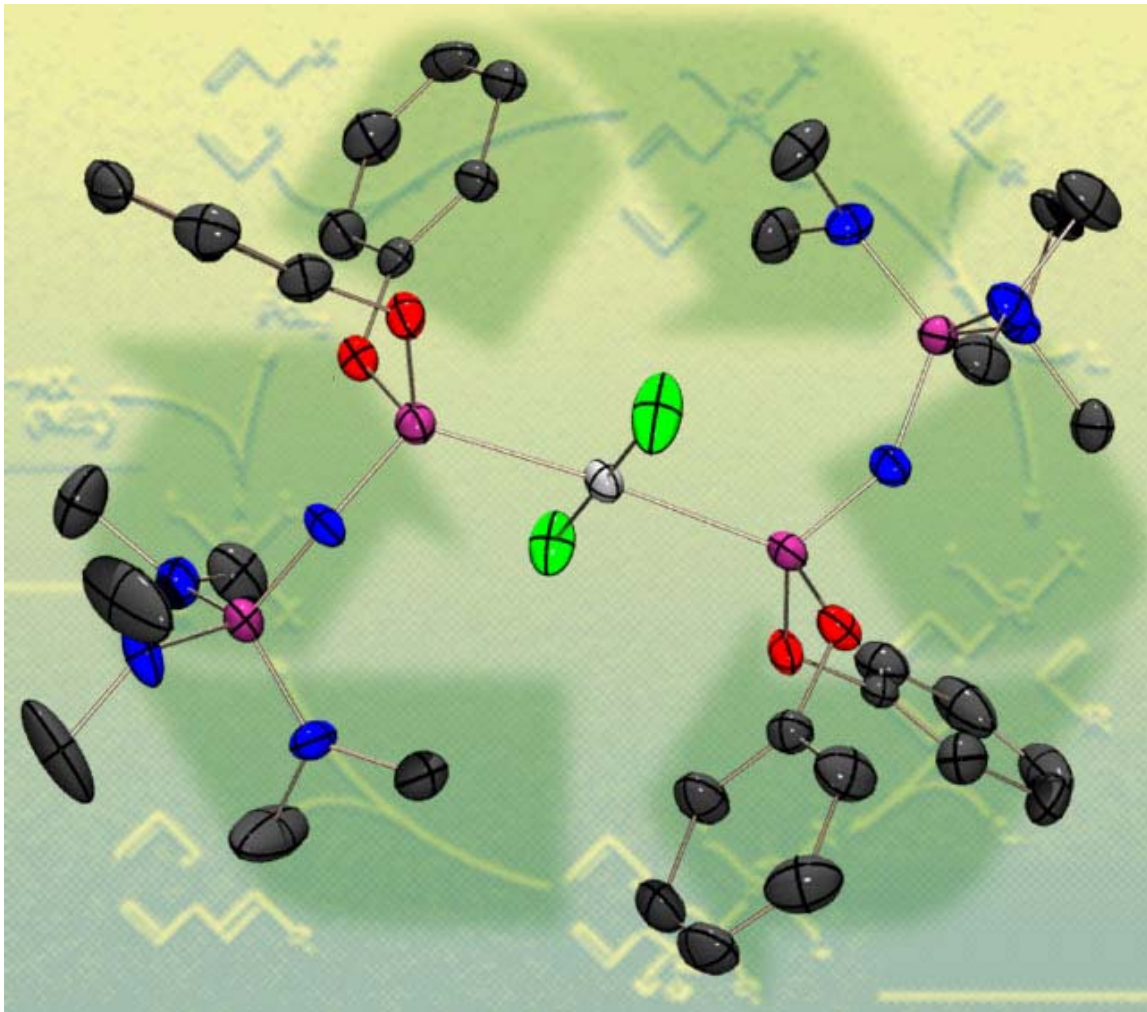
In der Literatur sind die Molekül- und Kristallstrukturen von einigen Phosphonsäuren beschrieben:  $\text{RPO}(\text{OH})_2$  mit  $\text{R} = \text{Ph}$ ,<sup>[109]</sup>  $t\text{Bu}$ ,<sup>[110]</sup>  $\text{C}_6\text{F}_5 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)^{[9]}$  und 2,6-Dimesityl-4- $t\text{Bu}$ -phenyl (A).<sup>[104]</sup> Ausgewählte Strukturparameter der beiden neuen Phosphonsäuren, sowie einiger literaturbekannter Phosphonsäuren sind in Tabelle 7.12 zum Vergleich gegenübergestellt. Die P-O-Bindungsabstände liegen zwischen denen einer formalen P-O-Einfach- und P=O-Doppelbindung. Die P-C-Bindungsabstände liegen im Bereich einer P-C-Einfachbindung. Der Einfluss der Substituenten am Phosphor spielt bei den Strukturen der Phosphonsäuren nur eine untergeordnete Rolle. Die Wasserstoffbrücken sind stark und liegen in der gleichen Größenordnung, wie die der zuvor beschriebenen Phosphinsäuren. Sie prägen letztendlich die Kristallstruktur. Es kommt dabei zur Ausbildung von Strängen, zweidimensionalen Netzwerken, oder auch zu Oligomeren.

Tabelle 7.12: Vergleich ausgewählter Strukturparameter von **34**.

	<b>34e</b>	<b>34t</b>	<b>34t</b> $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[9,105]</sup>	<b>34g</b> <sup>[109]</sup>	<b>A</b> $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[110]</sup>
P-O	1.486	1.495	1.501	1.561	1.479
	1.543	1.537	1.520	1.551	1.532
	1.528	1.538	1.530	1.503	1.561
P-C	1.815	1.806	1.784	1.801	1.803
	-	2.587	2.595	2.554	2.578
O...O	-	2.620	2.563	2.608	2.638
	-	169.9	151.0	169.0	162.6
< O-H...O [°]	-	177.6	160.0	169.0	178.9
	Verzweigung	Netzwerk	Stränge	Stränge	Netzwerk

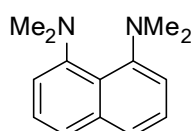
## Teil 2

### Elektronenreiche Phosphane



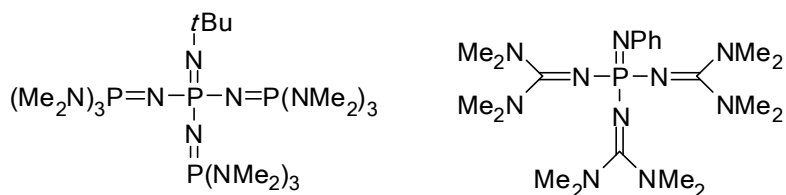
## 8 Allgemeines

Seit der Pionierarbeit von Alder *et al.* ist das Thema der Superbasen in den Fokus der Aufmerksamkeit gerückt.<sup>[111]</sup> Der verwendete Ausdruck „Superbasen“ besagt, dass diese Klasse von Verbindungen eine vergleichbare oder größere Basizität aufweisen als der zweizählige Chelatligand 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN), der auch als „Protonenschwamm“ bezeichnet wird.<sup>[112]</sup>



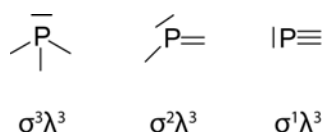
DMAN

Superbasen zeigen neben einer, auf dem freien Elektronenpaar beruhender hoher Lewis-Basizität, die außergewöhnliche Fähigkeit, die positive Ladung der protonierten Form auf Grund von Konjugation über zwei oder mehrere Bindungen zu stabilisieren. Zur Klasse der nicht ionischen Basen gehören Stickstoffverbindungen, wie Amide und Guanidine,<sup>[113]</sup> sowie Phosphorverbindungen, wie z.B. Phosphazene (Schwesinger Base), Guanidinophosphazene (s. Schema 8.1) und Phosphatrene (s. Schema 8.2).<sup>[114]</sup>

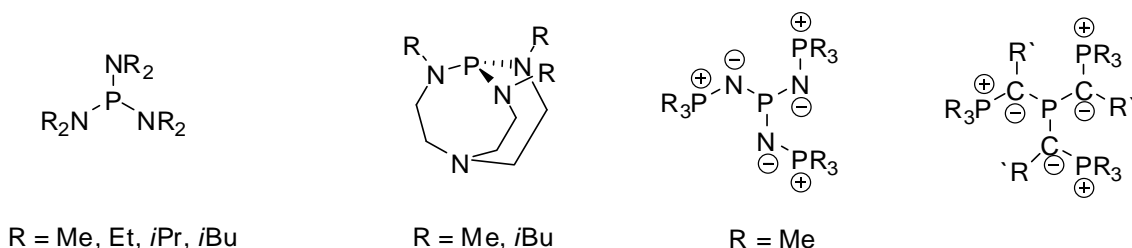


Schema 8.1: Schwesinger Base (links), und Guanidinophosphazene (rechts).

Die chemische Reaktivität des dreiwertigen Phosphors hängt entscheidend von der elektronischen Situation am Phosphoratom, sowie von der Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares ab. Beides ist eine Funktion der Koordination des Phosphoratoms, sowie der Substituenten.

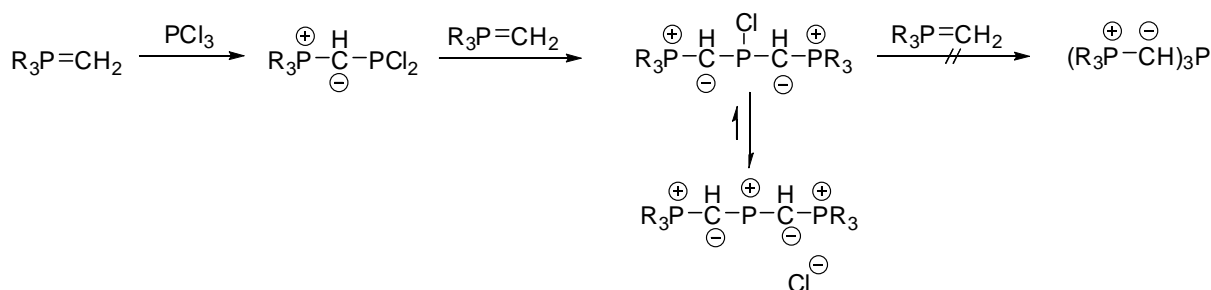


Mit abnehmender Koordinationszahl nimmt die Verfügbarkeit des Elektronenpaares und damit die Nucleophilie bzw. Basizität des Phosphors ab. Die Elektrophilie, d.h. die nucleophile Angreifbarkeit des Phosphors, nimmt hingegen zu. Die Substituenten am Phosphoratom spielen ebenfalls eine entscheidende Rolle. Durch elektronenschiebende Substituenten am Phosphor kann die Basizität enorm gesteigert werden.



Schema 8.2: Steigende Basizität am Phosphor von links nach rechts: Tris(amino)phosphan; Phosphatran; Tris(iminophosphoranyl)phosphan und Tris(ylen)phosphan.

Wie mehrfach in der Literatur beschrieben, vermag das Stickstoffatom einer Aminogruppe stark Elektronendichte an ein direkt gebundenes Phosphoratom donieren. So wird in den Triaminophosphanen  $P(NR_2)_3$  (z.B.  $R = \text{Alkyl}$ ) die Elektronendichte am Phosphor durch die drei direkt gebundenen Aminogruppen erhöht, was sich in einer deutlich gesteigerten Basizität äußert. Eine weitere Möglichkeit die Basizität am Phosphor zu steigern wurde von J. Verkade an den Phosphatranen<sup>[115]</sup> gezeigt. Diese Verbindungen stellen Triaminophosphane mit Käfigstruktur dar (Schema 8.2), welche ein zusätzliches Stickstoffatom in 5-Position (bezüglich des Phosphors) enthalten. Verantwortlich für die im Vergleich zu gewöhnlichen Triaminophosphanen noch höhere Basizität ist gerade dieses Stickstoffatom, welches durch eine intraannulare Donor-Akzeptor Wechselwirkung zusätzlich Elektronendichte zum Phosphor doniert. Eine Erweiterung dieses Konzepts würde in der Einführung von elektronenreichen anionischen Zentren am Phosphor bestehen, die eine noch stärkere elektronenschiebende Wirkung besitzen sollten. Dies könnte z.B. ein Amidstickstoff  $-N-R^-$  oder ein carbanionischer Kohlenstoff,  $-CR_2^-$  sein. Die negativen Ladungen ließen sich durch geeignete Wahl des Substituenten  $R$  (z. B. ein Phosphoniumrest) kompensieren, so dass letztendlich neutrale Phosphane resultieren würden. Die Anwendung dieses Konzepts führt zwangsläufig zu den Tris(iminophosphoranyl)phosphanen bzw. zu den Tris(ylen)phosphanen (Schema 8.1). Die Tris(ylen)phosphane sind immer noch eine präparative Herausforderung. Die von Issleib *et al.* 1969 beschriebene Synthese<sup>[116]</sup> von  $[(R_3PCH)_3P]$  mit  $R = \text{Ph}, \text{NMe}_2$  konnte von Schmidpeter *et al.* nicht bestätigt werden.<sup>[117]</sup> Nach der Einführung eines zweiten Phosphoniumylid-Substituenten durch Reaktion von  $R_3P=CH_2$  mit  $PCl_3$  bleibt die Substitution des dritten Chloratoms im  $PCl_3$  aus (Schema 8.3). Durch die beiden carbanionischen Zentren wird die Elektronendichte am dreiwertigen Phosphoratom so stark erhöht, dass es zu einer spontanen Dissoziation von Chlorid unter Bildung eines stabilen Phospheniumions kommt (Schema 8.3).



Schema 8.3: Reaktion von  $R_3PCH_2$  mit  $PCl_3$ .

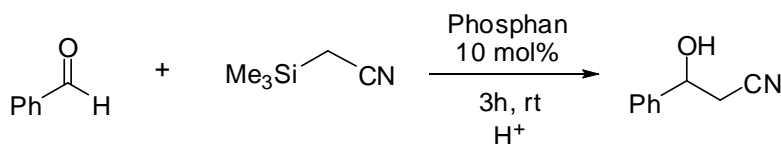
Bezüglich der Tris(iminophosphoranyl)phosphane sind in der Literatur kontroverse Ergebnisse veröffentlicht. Das erste Tris(iminophosphoranyl)phosphan,  $((Me_2N)_3PN)_3P$ , wurde 1984 von

Kursanov *et al.* beschrieben.<sup>[199]</sup>  $(\text{Ph}_3\text{PN})_3\text{P}$  ist 1996 von G. Bertrand<sup>[197]</sup> erstmals in Lösung beobachtet worden, allerdings konnten 2008 N. J. Rahier *et al.*<sup>[198]</sup> die für  $(\text{Ph}_3\text{PN})_3\text{P}$  zuvor berichteten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten nicht bestätigen. Das bislang einzige isolierte und sicher identifizierte Tris(iminophosphoranyl)phosphan  $[(\text{Me}_3\text{PN})_3\text{P}]$ , ist von Schmidbauer *et al.*<sup>[118]</sup> beschrieben.

## 8.1 Motivation und Aufgabenstellung

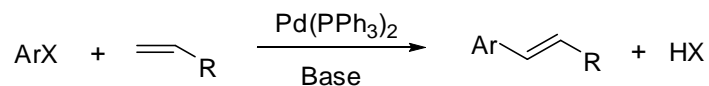
Der in Schema 8.3 beschriebene Versuch zur Synthese eines „superbasischen“ Tris(ylen)phosphans zeigt gleichzeitig sehr deutlich die Grenzen der Verwendbarkeit des Phosphoniumylid-Substituenten. Andererseits erscheint der Iminophosphoranylrest besser zu diesem Zweck geeignet. Die größere Elektronegativitätsdifferenz zwischen Phosphor und Stickstoff (im Vergleich zu der zwischen Phosphor und Kohlenstoff) reduziert genau den geringfügig elektronenliefernden Effekt des  $\text{R}_3\text{PN}$ -Substituenten. Diese Differenz erhöht aber die Stabilität des trisubstituierten Phosphans  $(\text{R}_3\text{PN})_3\text{P}$  und ermöglicht damit erst seine Existenz. Das von H. Schmidbauer beschriebene Tris(iminophosphoranyl)phosphan ist ein eindrucksvolles Beispiel dafür.

Rechnungen haben gezeigt, dass die Einführung von nur einem Iminophosphoranyl-Substituenten ( $-\text{N}=\text{P}(\text{NH}_2)_3$ ) anstelle einer Aminogruppe in  $(\text{H}_2\text{N})_3\text{P}$  die Basizität des Phosphors auf das Niveau von Verkade's Phosphatranen steigern sollte.<sup>[119]</sup> Die Einführung eines zweiten bzw. eines dritten Iminophosphoranylrests sollte zu „superbasischen“ Phosphanen mit ungewöhnlichen chemischen Eigenschaften führen. Neben der spannenden Säure-Base- und Redoxchemie sollten „superbasische“ Phosphane in der Synthese breite Anwendung finden. Als weiche Lewis-Basen werden Phosphane oft in der Organokatalyse verwendet. So wird z.B. Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphan<sup>[120]</sup> als Katalysator der Cyanomethylierung benutzt (Schema 8.4).



Schema 8.4: Durch Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphan katalysierte Cyanomethylierung.

Phosphane sind weiterhin als Liganden in Übergangsmetallkatalysierten Prozessen, wie zum Beispiel bei der Heck Reaktion<sup>[121]</sup> von entscheidender Bedeutung (Schema 8.5).



Schema 8.5: Heck Reaktion durch Pd(0) katalysierte Kreuzkupplung.

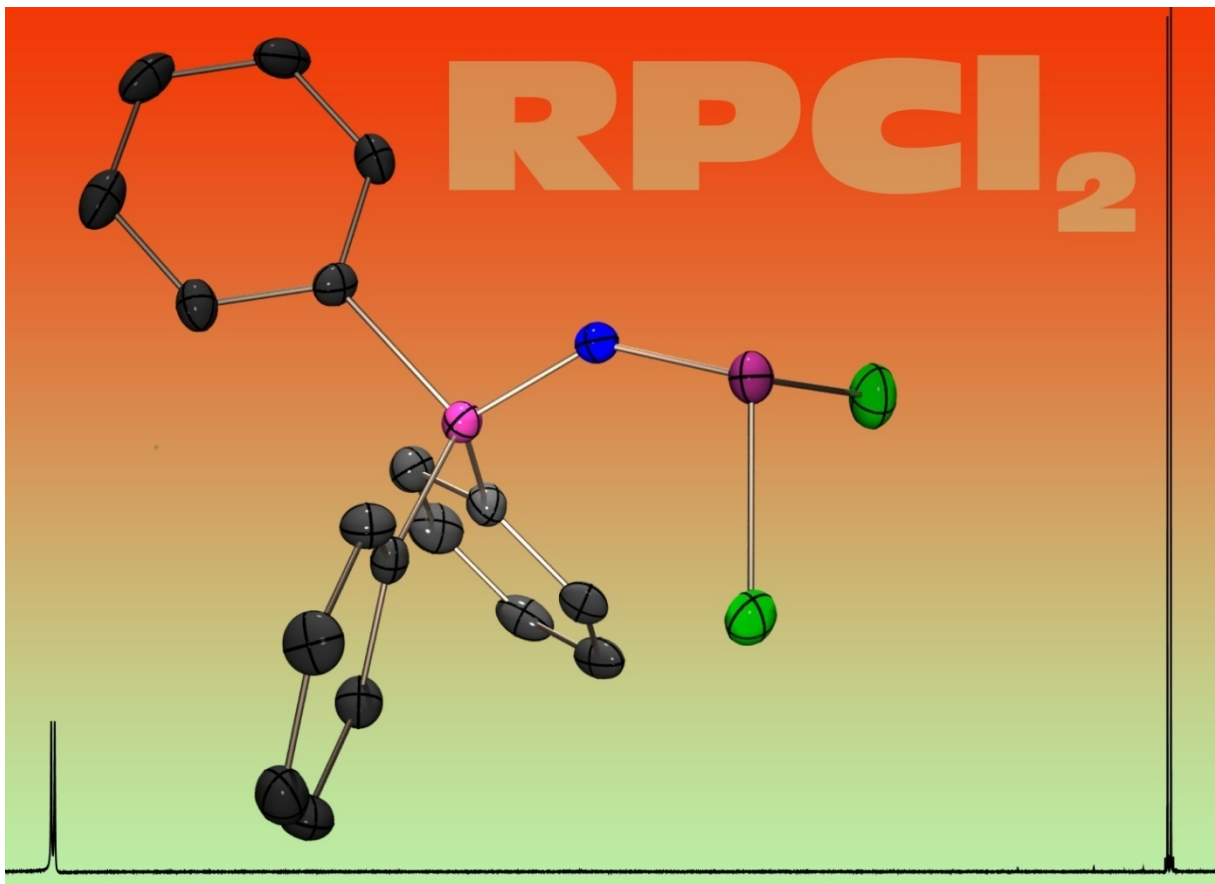
In den metallkatalysierten Zyklen spielt die niedrige Oxidationsstufe des Metalls eine wichtige Rolle. Metalle in niedrigen Oxidationszuständen können gerade durch basische Phosphane, welche als weiche Lewis Basen agieren, bestens stabilisiert werden. Viele beschriebene metallkatalysierte Reaktionen erzielen die besten Ergebnisse, wenn elektronenreiche Phosphane als Liganden eingesetzt werden. Iminophosphoranylsubstituierte Phosphane sollten gerade in diesen Fällen eingesetzt werden und könnten zu einer höheren Effizienz des Katalysators führen.

Im Mittelpunkt der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen stehen die Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane. Ziel der Untersuchung war es, einen allgemeinen und präparativ nützlichen Syntheseweg zu Iminophosphoranylphosphanen  $R_3PNR'_2$  ( $R = Ph, NEt_2, NMe_2$ ;  $R' = Ph, OPh$ ) auszuarbeiten. Die Substituenten R und R' sollten im möglichst breiten Rahmen variiert werden, um dadurch die elektronische Situation am dreiwertigen Phosphor fein abzustimmen. Der Einfluss des Iminophosphoranyl-Substituenten auf die chemischen Eigenschaften der neuen Phosphane ist ebenfalls ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Von besonderem Interesse war die Einstufung der neuen Phosphane bezüglich ihrer Basizität, sowie ihrer Eigenschaften als Liganden in Übergangsmetallkomplexen.

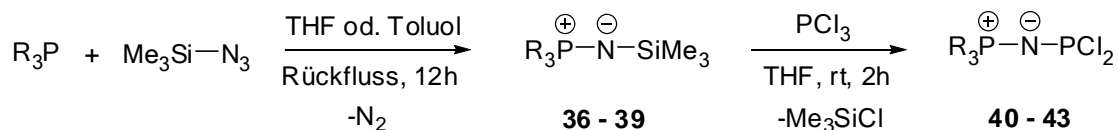
Ein weiteres Ziel war die Einführung eines zweiten und schließlich eines dritten Iminophosphoranyl-Substituenten, und damit die Synthese von Phosphanen  $(R_3PN)_2PR'$  und  $(R_3PN)_3P$ . Lassen sich solche Phosphane allgemein herstellen und isolieren? Sinn der Untersuchungen war es eine präparative Basis zu schaffen, auf der eine breit angelegte Chemie dieser wenig untersuchten Verbindungsklasse der Iminophosphoranylphosphane aufgebaut werden kann.



## 9 Iminophosphoranyldichlorophosphane



## 9.1 Synthese



R = Ph (**36**, **40**); NEt<sub>2</sub> (**37**, **41**); NMe<sub>2</sub> (**38**, **42**); nBu (**39**, **43**)

Für die Synthese der Iminophosphoranyldichlorphosphane R<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> (R = Ph, NEt<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub>, nBu)<sup>[122,123]</sup> geht man zweckmäßigerweise von den entsprechenden Trimethylsilyliminophosphanen R<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> **36-39** aus. Letztere sind leicht und in guten Ausbeuten durch Staudinger-Reaktion der entsprechenden Phosphane R<sub>3</sub>P mit Trimethylsilylazid Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> unter Rückflussbedingungen zugänglich.<sup>[124,125]</sup> Die Iminophosphane **36-39** sind bei Raumtemperatur stabile, aber äußerst hydrolyseempfindliche Verbindungen und müssen unter strengstem Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt und gehandhabt werden. Die Reaktionen von **36-39** mit einem Äquivalent PCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur führte glatt zu den Iminophosphoranyldichlorphosphanen **40-43**, welche in guten Ausbeuten in Reinsubstanz isoliert wurden. Die Dichlorphosphane **40-43** sind bei Raumtemperatur stabile, hydrolyseempfindliche Verbindungen. Sie sind gut löslich in organischen Solventien (THF, Toluol und CH<sub>3</sub>CN). Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale des -PCl<sub>2</sub>-Phosphors von **40-43** in THF liegen in einem Bereich zwischen 145.5-167.6 ppm, die <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>-Kopplungen liegen zwischen 76.9 und 87.8 Hz. Im Vergleich zum Ylid-dichlorphosphan Ph<sub>3</sub>PCHPCl<sub>2</sub> ist der -PCl<sub>2</sub>-Phosphor im Falle der Dichlorphosphane **40-43** zu hohem Feld verschoben und die <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>-Kopplung ist deutlich kleiner (δ(-PCl<sub>2</sub>): 187.5 ppm; <sup>2</sup>J<sub>pp</sub> = 158.7 Hz in THF).

*Molekül- und Kristallstruktur von 40*

Der farblose Feststoff des Iminophosphoranyldichlorphosphans **40** konnte aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert werden. Das Dichlorphosphan **40** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit gehört, wie in Abbildung 9.1 gezeigt ein komplettes Molekül. Das σ<sup>4</sup>λ<sup>5</sup> Phosphoratom P1 ist annähernd tetraedrisch koordiniert (Winkel um P1: 106.7(1)°-112.0(1)°). Das Phosphoratom an der PCl<sub>2</sub>-Einheit ist pyramidal von den beiden Cl-Atomen und N1 umgeben (Winkelsumme 306.5°). Die P-N-Abstände liegen mit 1.592(2) Å (für P2-N1) und 1.587(2) Å (P1-N1) zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung (P-N: 1.76 Å, P=N: 1.52 Å).<sup>[19]</sup> Das Dichlorphosphan **40** ist das erste strukturell untersuchte Iminophosphoranyldichlorphosphan. Auffallend an der Struktur von **40** sind die P-Cl-Abstände, sowie die Orientierung der PCl<sub>2</sub>-Einheit bezüglich des Rests des Moleküls. Die beiden P-Cl-Abstände sind mit 2.144(1) Å und 2.138(1) Å beide in der gleichen Größenordnung und sind beide länger als zum Beispiel in freiem PCl<sub>3</sub> (2.043 Å)<sup>[126]</sup> oder in Me<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub> (2.083 Å).<sup>[127]</sup> Die PCl<sub>2</sub>-Einheit ist in der Weise orientiert, dass eines der Chloratome (Cl1) praktisch in der durch P1-N1-P2 definierten Ebene zu liegen kommt (Diederwinkel Cl1-P2-N1-P1 = -12.4(2)°), während die P2-Cl2-Bindung zum zweiten Chloratom nahezu senkrecht auf dieser Ebene steht (Diederwinkel Cl2-P2-N1-P1 = 88.5(2)°). Diese Situation unterscheidet sich deutlich von Phosphoniumylidylidichlorphosphanen. Dort beobachtet man deutlich verschiedene P-Cl-Abstände (Tabelle 9.2), sowie eine Orientierung der PCl<sub>2</sub>-Gruppe

derart, dass die PCP-Ebene den Cl-P-Cl-Winkel nahezu halbiert. Ein Grund für diesen Unterschied ist sicher die Abwesenheit eines Substituenten am Bindeglied zwischen den beiden Phosphoratomen im Falle der Iminophosphoranyldichlorphosphane. Dies deutet auf eine höhere strukturelle Flexibilität des R<sub>3</sub>PN-Substituenten hin, die auch an anderer Stelle (s. Kapitel 9.3) beobachtet wurde.

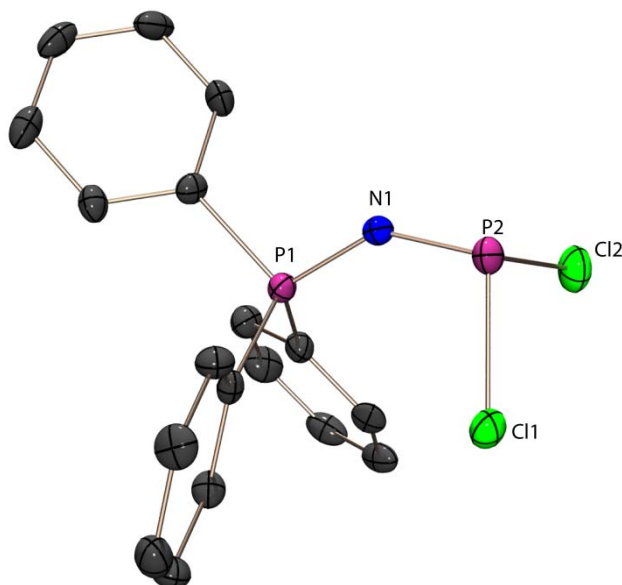


Abbildung 9.1: Molekülstruktur von **40** im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 9.1: Ausgewählte Bindungsparameter von **40**.

Bindungslängen [Å]			
P2-Cl1	2.144(1)	P2-N1	1.592(2)
P2-Cl2	2.138(1)	P1-N1	1.587(2)
Bindungswinkel [°]			
Cl1-P2-N1	105.6(1)	Cl1-P2-Cl2	96.2(1)
Cl2-P2-N1	104.8(1)	P1-N1-P2	141.4(1)
Torsionswinkel [°]			
Cl1-P2-N1-P1	-12.4(2)	Cl2-P2-N1-P1	88.5(2)

Verbindung **40** ist der erste strukturell untersuchte Vertreter von Iminophosphoranyl-substituierten Dichlorphosphanen. Daher wird diese Verbindung mit den Yliddichlorphosphanen verglichen. Im Gegensatz zu der hier diskutierten Verbindung **40** sind die P-Cl-Bindungslängen in Yliddichlorphosphanen nicht gleich lang. Sie unterscheiden sich sogar erheblich voneinander (Tabelle 9.2).<sup>[128,129]</sup>

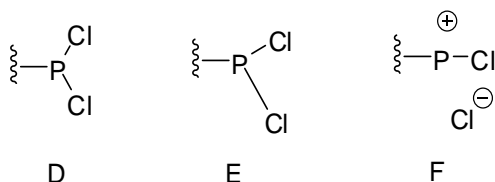
Tabelle 9.2: Vergleich der P-Cl-Bindungslängen (in [Å]) von **40** mit denen in Yliddichlorphosphanen (**A-C**).

	<b>40</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
P-Cl1	2.144(1)	2.187(2)	2.163(9)	2.124(3)
P-Cl2	2.138(1)	2.096(2)	2.087(2)	2.103(3)

$$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\text{R}}{\underset{\ominus}{\text{C}}}-\text{PCl}_2$$

R = Me (**A**),  
4-nitrophenyl (**B**),  
2,6-dichlorophenyl (**C**)

Der P-C-P-Cl Diederwinkel im Falle der Yliddichlorphoshane (**A-C**), bezogen auf den symmetrischen Fall **D** (Schema 9.1), ist größer bei den kürzeren, und kleiner bei den längeren P-Cl-Bindungen (Fall **E**). Im Grenzfall der Dissoziation der langen P-Cl-Bindung (Fall **F**: Phospheniumchlorid) würde der Diederwinkel 180° betragen. In Verbindung **40** verhält es sich analog. Zu der etwas längeren P-Cl-Bindung wird der auch größere P-N-P-Cl-Diederwinkel (Tabelle 9.3) gefunden.



Schema 9.1: Symmetrische (**D**), unsymmetrische (**E**) und Dissoziierte (**F**) P-Cl-Bindung.

Tabelle 9.3: Vergleich der Diederwinkel [°].

	<b>40</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
PCPCl1/ PNPCl1	-12.4	151.0	138.7	135.7
PCPCl2/ PNPCl2	88.5	113.3	120.2	126.2

Ein weiterer Unterschied zwischen den Yliddichlorphosphanen und den Iminophosphoranyldichlorphosphanen ist die Orientierung des freien Elektronenpaares der -PCl<sub>2</sub>-Gruppe zum Phosphoniumzentrum. Im Falle der Yliddichlorphosphane steht das freie Elektronenpaar *cis* zum Phosphoniumphosphor, im Falle des Iminophosphoranyldichlorphosphans *trans*. Dies steht im Einklang, dass die <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>-Kopplungskonstanten im Falle der Yliddichlorphosphane deutlich größer sind.

## 9.2 Reaktionen mit S/Se

In der Literatur sind Dichlorphosphan-sulfide RP(S)Cl<sub>2</sub> (R = Me,<sup>[130]</sup> Et,<sup>[131]</sup> Ph,<sup>[132]</sup> und TMS<sub>2</sub>HC<sup>[133]</sup>) sowie Dichlorphosphan-selenide RP(Se)Cl<sub>2</sub> (R = Me, Et, Ph, *c*Hex,<sup>[134]</sup> *t*Bu,<sup>[135]</sup> Ad,<sup>[135,136]</sup> TMS<sub>2</sub>HC,<sup>[133]</sup> alkyl und aryl<sup>[137]</sup>) bereits mehrfach beschrieben. Die Synthese dieser P(V)-Verbindungen erfolgt in fast allen Fällen ausgehend vom Dichlorphosphan durch Reaktion mit elementarem Schwefel bzw. Selen, entweder in Gegenwart eines Katalysators, wie zum Beispiel einer Lewis-Säure (AlCl<sub>3</sub> oder SnCl<sub>4</sub>), oder bei hohen Temperaturen. Eine der Ausnahmen ist die Bildung von *t*BuP(Se)Cl<sub>2</sub>, die ausgehend von *t*BuPCl<sub>2</sub> unter Einwirkung von Selen erfolgt. Die Umsetzung der Iminophosphoranyldichlorphosphane (R<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> mit R = Ph (**40**), NEt<sub>2</sub> (**41**)) mit Schwefel und Selen führt ohne Zusatz eines Katalysator sofort zu den entsprechenden Sulfiden bzw. Seleniden (Schema 9.2). Mit elementarem Tellur konnte keine Reaktion beobachtet werden.

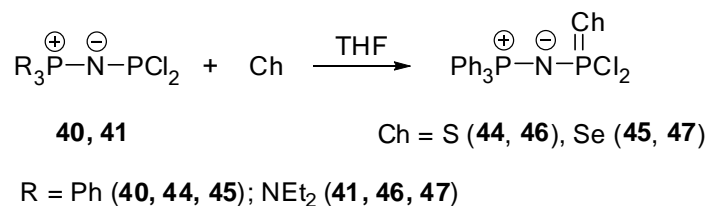

 Schema 9.2: Synthese von **44-47**.

 Tabelle 9.4: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **44-47** im Vergleich zu literaturbekannten Sulfiden bzw. Seleniden (Kopplungskonstante *J* in Hz).

	<b>44</b>	<b>46</b>	TMS <sub>2</sub> CH	Et	<b>45</b>	<b>47</b>	Et	Ph	Ad
δ <sup>31</sup> P(-P(Ch)Cl <sub>2</sub> )	56.5	19.0	91.7	95.1	-0.7	-18.8	73.3	56.8	105.5
(R <sub>3</sub> P-)	13.2	16.0	-	-	13.8	15.7	-	-	-
<sup>2</sup> J <sub>PP</sub>	19.3	42.5	-	-	3.5	33.9	-	-	-
<sup>1</sup> J <sub>SeP</sub>	-	-	-	-	949.8	926.9	932	935	910

δ<sup>77</sup>Se = 375.8 (**47**).

Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale sind in beiden Fällen, im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen stark hochfeldverschoben. Die <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> Kopplungskonstanten liegen in dem, für Phosphanselenide typischen Bereich.<sup>[35]</sup> Die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten von **44-47** (3.5-42.5 Hz) sind im Vergleich zu den Dichlorphosphanen **40-43** (76.9-87.8 Hz) erwartungsgemäß deutlich kleiner.

#### Molekül- und Kristallstruktur von **44**

Strukturell sind Verbindungen des Typs RP(Ch)Cl<sub>2</sub> nur sehr wenig bekannt. Mit Ch = S sind in der Literatur lediglich zwei Kristallstrukturen (2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-P(S)Cl<sub>2</sub><sup>[138]</sup> und TMS<sub>2</sub>HC-P(S)Cl<sub>2</sub><sup>[133]</sup>) und mit Ch = Se nur drei Kristallstrukturen (TMS<sub>2</sub>HC-P(Se)Cl<sub>2</sub>, Ad-P(Se)Cl<sub>2</sub> und Ph<sub>3</sub>P-(R)C-P(Se)Cl<sub>2</sub> mit R = *m*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) beschrieben. Von **44** konnten aus einer THF Lösung Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung gewonnen werden. Die farblosen Einkristalle von **44** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit gehört, wie in Abbildung 9.2 gezeigt, ein komplettes Molekül. Die P-Cl-Bindungslängen sind mit 2.050(1) und 2.059(1) Å erwartungsgemäß deutlich kürzer als in **40**. Im Vergleich zu den beiden in der Literatur beschriebenen Kristallstrukturen (2.013(1) Å,<sup>[77]</sup> 2.033(1) und 2.037(1) Å<sup>[133]</sup>) sind sie jedoch etwas länger. Der P-S-Bindungsabstand liegt mit 1.923(1) Å in der Größenordnung (1.886(1) Å<sup>[77]</sup> und 1.918(1) Å<sup>[133]</sup>) einer formalen P-S-Doppelbindung, wie auch die in der Literatur beschriebenen Werte. Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der P-N-P-Winkel liegt mit 139.8(1)° im selben Bereich wie in Verbindung **40** (141.4°) und wie in der analogen Sauerstoffverbindung Ph<sub>3</sub>PNP(O)Cl<sub>2</sub> (139.7(2)°), welche 1979 von Keat *et al.*<sup>[139]</sup> beschrieben wurde. Die P-N-Bindungsabstände liegen mit 1.595(1) und 1.564(1) Å im selben Bereich, wie die eben erwähnte Sauerstoffverbindung (1.582(2) und 1.557(2) Å), und bewegen sich zwischen denen einer formalen P-N-Einfach- und Doppelbindung (P-N: 1.76 Å; P=N: 1.52 Å).<sup>[19]</sup>

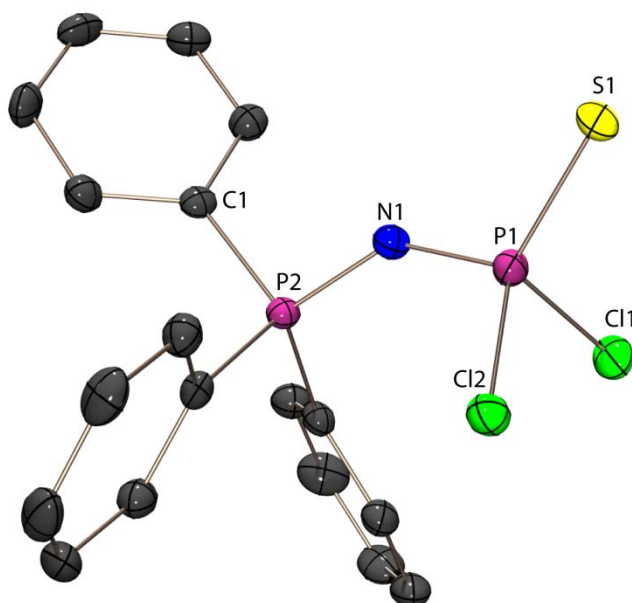


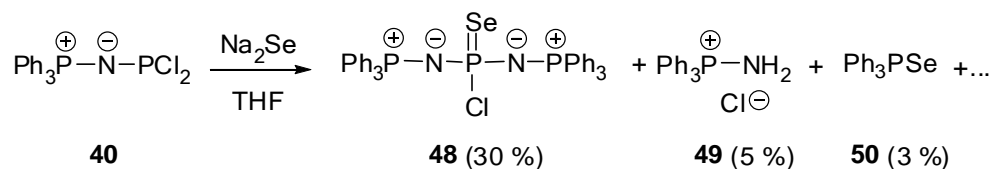
Abbildung 9.2: Molekülstruktur von **44** im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 9.5: Ausgewählte Bindungsparameter von **44**.

Bindungslängen [Å]			
P1-Cl1	2.050(1)	P1-N1	1.563(2)
P1-Cl2	2.059(1)	P2-N1	1.596(2)
P1-S1	1.923(1)		
Bindungswinkel [°]			
Cl1-P1-Cl2	99.3(1)	Cl2-P1-N1	109.2(1)
Cl1-P1-S1	109.8(1)	S1-P1-N1	117.1(1)
Cl1-P1-N1	108.6(1)	P1-N1-P2	139.8(1)
Cl2-P1-S1	111.3(1)		

### 9.3 Reaktionen mit Natriumselenid und -diselenid

#### Reaktionen von **40**

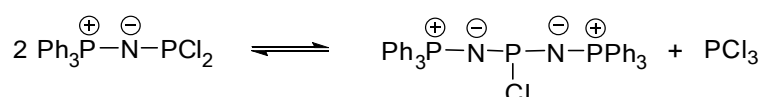


Schema 9.3: Reaktion von **40** mit Na<sub>2</sub>Se im Verhältnis 1:1.

Bei der Reaktion von **40** mit Na<sub>2</sub>Se entsteht als Hauptprodukt das zweifach iminophosphoranyl-substituierte Chlorphosphan-selenid **48**. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man für das mittlere Phosphoratom von **48** ein Triplett bei 33.7 ppm mit einem Paar von <sup>77</sup>Se-Satelliten und für die Phosphoniumreste ein Dublett bei 3.4 ppm, ebenfalls mit einem Paar von <sup>77</sup>Se-Satelliten

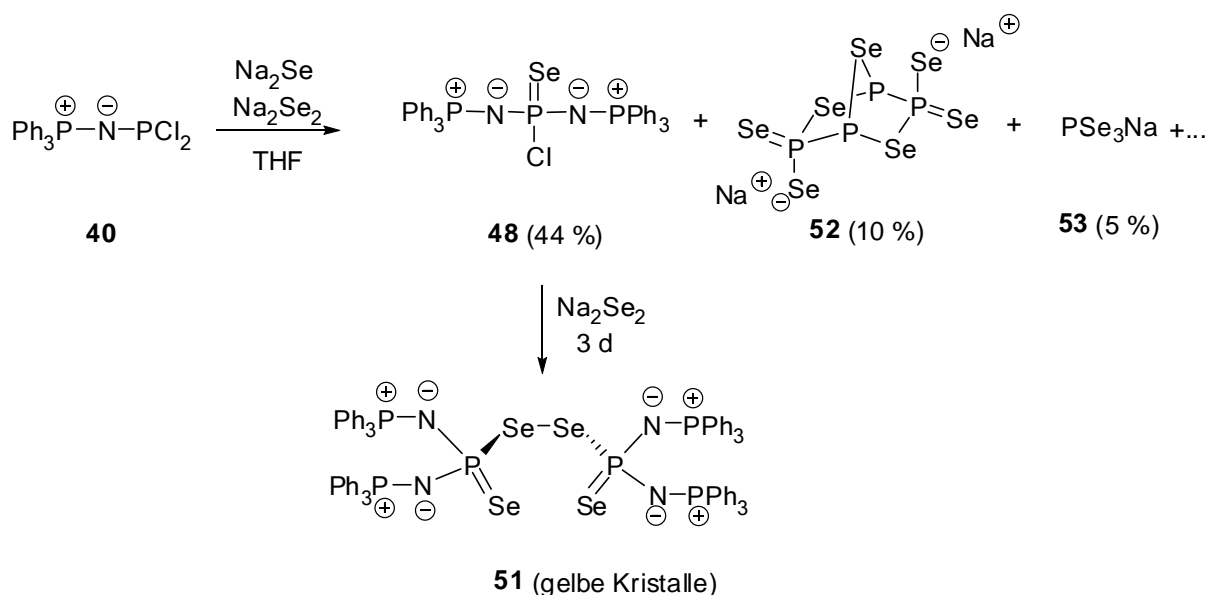
(<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10.3 Hz, <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 765.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>SeP</sub> = 104.8 Hz). Als Nebenprodukte wurden zum einen Triphenylaminophosphoniumchlorid (**49**) ( $\delta^{31}\text{P} = 35.0$  ppm) und zum anderen das Triphenylphosphanselenid (**50**) ( $\delta^{31}\text{P} = 34.0$  ppm, <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 802.0 Hz) identifiziert. Die Entstehung dieser beiden Verbindungen ist durch Spuren von Feuchtigkeit (und damit von HCl) in der Reaktionlösung zu erklären. Durch Reaktion von **40** mit HCl wird zunächst die N-P-Bindung gespalten und es entsteht PCl<sub>3</sub> und Ph<sub>3</sub>P=NH, welches mit weiterem HCl zum Triphenylaminophosphoniumchlorid **49** reagiert. Die Folgereaktion von Ph<sub>3</sub>P=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> mit HCl/Na<sub>2</sub>Se ( $\rightarrow$  H<sub>2</sub>Se) führt zur Spaltung der P-N-Bindung, wobei neben NH<sub>4</sub>Cl und NaCl das Triphenylphosphanselenid **50** entsteht.

Die Genese von **48** deutet auf eine Dismutierung von **40** zu (Ph<sub>3</sub>PN)<sub>2</sub>PCl und PCl<sub>3</sub> hin (Schema 9.4).



Schema 9.4: Gleichgewicht zwischen Triphenyliminophosphoranyldichlorphosphan einerseits und Bis(triphenyliminophosphoranyl)chlorphosphan und PCl<sub>3</sub> andererseits.

Dieses Gleichgewicht wurde auch von G. Jochem<sup>[128]</sup> bei ylid-substituierten Dichlorphosphanen beobachtet. Durch die Reaktion von PCl<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>Se entsteht neben P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> auch elementares Selen, welches das bis-iminophosphoranyl-substituierte Chlorphosphan seleniert. In diesem Fall wirkt PCl<sub>3</sub> gegenüber Na<sub>2</sub>Se als Oxidationsmittel.



Schema 9.5: Reaktion von **40** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1:1.

Auch bei der Kondensation von **40** mit äquimolaren Mengen Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> entstehen Reaktionsprodukte, die das Vorliegen dieses Gleichgewichts belegen. Analog zur Umsetzung mit Na<sub>2</sub>Se entsteht als Hauptprodukt Verbindung **48**. Als Nebenprodukte konnten im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum das Selenaphosphat-Anion P<sub>4</sub>Se<sub>7</sub><sup>2-</sup> (**52**) mit Norbonanstruktur sowie das Triselenametaphosphat-Anion PSe<sub>3</sub><sup>-</sup> (**53**) beobachtet werden. Diese Selenaphosphat-Anionen sind offenbar durch Reaktion des im Gleichgewicht befindlichen PCl<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> entstanden. Diese Anionen sind in der Arbeit von M. Schuster<sup>[77]</sup> bereits beschrieben. Die Anwesenheit des PSe<sub>3</sub><sup>-</sup> Anions ist auch an der

grünen Farbe der Reaktionslösung zu erkennen. Nach einiger Zeit wurden gelbe Kristalle aus der Reaktionslösung gewonnen, bei denen es sich um das Diselenid **51** handelt. Die Verbindung entsteht durch langsame Reaktion des Chlorphosphanselenids **48** mit  $Na_2Se_2$ . Das Diselenid **51** ist schwerlöslich in THF, Toluol und  $CH_3CN$ .

Verbindung **51** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit gehört, wie in Abbildung 9.3 gezeigt, ein komplettes Molekül und sechs Moleküle THF. Die THF Moleküle wurden aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Der Se2-Se3-Abstand in der Diselenidbrücke beträgt 2.365(1) Å und liegt im Bereich einer formalen Se-Se Einfachbindung (s. Tattershall *et al.*<sup>[140]</sup>). Die Se-Se Bindungslänge ist in derselben Größenordnung, wie in den literaturbekannten Verbindungen  $(iPr_2PSe)_2Se_2$ <sup>[141]</sup> und  $(OiPr_2PSe)_2Se_2$ <sup>[142]</sup> (2.384 Å bzw. 2.395(1) Å). Die Phosphoratome P1 und P2 sind beide verzerrt tetraedrisch von zwei Selenatomen und zwei Stickstoffatomen koordiniert. Die P-Se-Bindungsabstände zu den einfach koordinierten Selenatomen Se1 und Se4 betragen 2.139(1) und 2.127(1) Å liegen im selben Bereich, wie in den literaturbeschriebenen Verbindungen (2.116(1)<sup>[141]</sup> und 2.073(1) Å<sup>[142]</sup>) und entsprechen einer formalen P=Se-Doppelbindungen. Die P-Se-Bindungsabstände zu den verbrückenden Selenatomen Se2 und Se3 betragen 2.278(1) und 2.284(1) Å und sind ebenfalls gut mit denen in  $(iPr_2PSe)_2Se_2$ <sup>[143]</sup> (2.243(1) Å) und  $(OiPr_2PSe)_2Se_2$ <sup>[144]</sup> (2.222(1) Å) vergleichbar; sie entsprechen formalen P-Se-Einfachbindungen. Die P-N-Bindungsabstände liegen alle im Bereich zwischen einer formalen Doppel- und Einfachbindungen. Die Bindungswinkel an den Stickstoffatomen (P-N-P-Winkel) liegen zwischen 125.1(2)° und 135.6(2)° und sind etwas kleiner als in  $Ph_3PNPCl_2$  (**40**) (141.4(1)°).

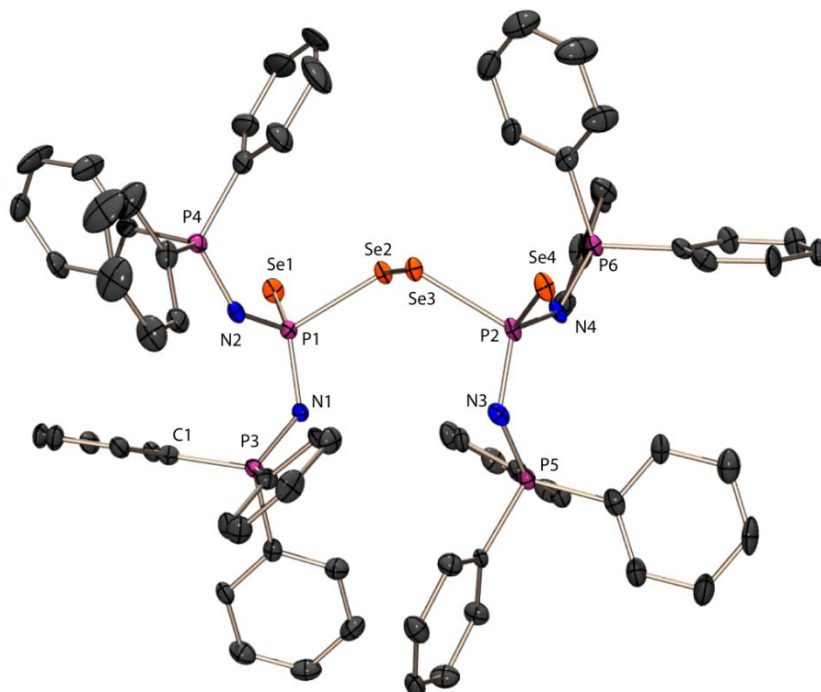


Abbildung 9.3: Molekülstruktur von **51**·6THF im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome und THF Moleküle auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



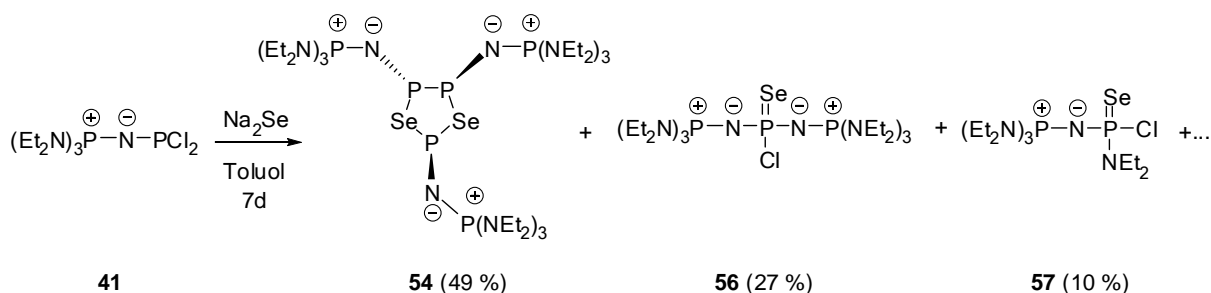
Tabelle 9.6: Ausgewählte Bindungsparameter von **51**.

Bindungslängen [Å]			
Se1-P1	2.139(1)	Se2-Se3	2.365(1)
Se4-P2	2.127(1)	P1-N <sup>a)</sup>	1.615
Se2-P1	2.278(1)	P2-N <sup>a)</sup>	1.603
Se3-P2	2.284(1)		
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P3	134.4(3)	P2-N3-P5	125.1(2)
P1-N2-P4	135.6(2)	P2-N4-P6	134.2(3)
Se3-Se2-P1	108.2(1)	N1-P1-N2	109.1(2)
Se2-Se3-P2	111.0(1)	Se3-P2-Se4	95.5(1)
Se1-P1-Se2	97.1(1)	Se3-P2-N3	110.8(1)
Se1-P1-N1	112.5(2)	Se3-P2-N4	110.4(1)
Se1-P1-N2	117.9(1)	Se4-P2-N3	113.1(1)
Se2-P1-N1	109.8(1)	Se4-P2-N4	118.5(1)
Se2-P1-N2	109.7(1)	Se3-P2-N4	107.9(2)
Torsionswinkel [°]			
P1-Se2-Se3-P2		-116.9(1)	

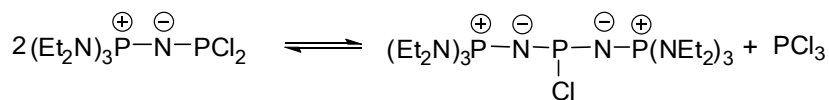
<sup>a)</sup> Mittelwert

### Reaktionen von **41**

Die Umsetzung von **41** mit Na<sub>2</sub>Se verläuft sehr langsam. Nach einer Reaktionszeit von 7 Tagen wurden in der Reaktionslösung die Verbindungen **54**, **56** und **57** NMR-spektroskopisch identifiziert (Schema 9.6).


 Schema 9.6: Reaktion von **41** mit Na<sub>2</sub>Se im Verhältnis 1:1.

Bei dem Chlorphosphanselenid **56** handelt es sich um das zum Phenylderivat **48** analogen Selenid, welches im Falle der Reaktion von **40** mit Na<sub>2</sub>Se beobachtet wurde. Die Bildung von **56** deutet auch hier auf ein Gleichgewicht zwischen (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNPCl<sub>2</sub> einerseits, und den Produkten einer Dismutierung [(Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PN]<sub>2</sub>PCl und PCl<sub>3</sub> andererseits, hin.



Schema 9.7: Gleichgewicht zwischen Tri(diethylamin)iminophosphoranyldichlorphosphan einerseits und Bis(tri(diethylamin)iminophosphoranyl)chlorphosphan und PCl<sub>3</sub> andererseits.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man für das mittlere Phosphoratom von **56** ein Triplett bei -3.1 ppm mit einem Paar von <sup>77</sup>Se-Satelliten, für die Tris(diethylamin)phosphonium-Einheit ein Dublett bei 13.6 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 62.9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 816.0 Hz; δ<sup>77</sup>Se = 249.5 ppm). Überraschend ist die Bildung des Aminochlorphosphan-selenid **57**, dessen Identität durch die <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren nahegelegt wird. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man ein AB-System. Das NMR Signal des Iminophosphoranylphosphors liegt bei 21.8 ppm, während das Signal des selenierten Phosphors bei 38.1 ppm erscheint und von einem Paar von <sup>77</sup>Se-Satelliten begleitet wird. (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 56.9 Hz, <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 874.6 Hz, δ<sup>77</sup>Se = 66.5 ppm). Die Anwesenheit einer NEt<sub>2</sub>-Gruppe am selenierten Phosphoratom ergibt sich eindeutig aus der Signalmultiplizität am <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Dublett aus Quartetts, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.3 Hz). Die Bildung von **57** setzt einen NEt<sub>2</sub>/Cl-Austausch an der PCl<sub>2</sub>-Gruppe voraus. Nachdem als einzige Quelle für NEt<sub>2</sub> die ansonsten reaktionsträge (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PN-Gruppe in Frage kommt, ist die Entstehung von **57** unerwartet.

Als Hauptprodukt wurde das Diselenatriphospholan **54** identifiziert. Die <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Daten von **54** sind in Tabelle 9.7 enthalten.

Tabelle 9.7: <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Daten des Diselenatriphospholans **54** (Kopplungskonstanten J in Hz).

δ <sup>31</sup> P	P2	62.0 (dddd)		
	P4	118.7 (ddd)		
	P5	104.8 (dddd)		
	P6	21.3 (dd)		
	P7	29.2 (dddd)		
	P8	21.0 (dddd)		
	δ <sup>77</sup> Se	Se1		849.3
		Se3		642.1
<sup>1</sup> J <sub>PP</sub>	P4P5	252.5		
<sup>2</sup> J <sub>PP</sub>	P2P5	102.7		
	P2P4	3.2		
	P2P6	48.1		
	P4P7	80.5		
	P5P8	35.6		
	<sup>3</sup> J <sub>PP</sub>	P4P8	7.0	
		P5P7	75.6	
	<sup>4</sup> J <sub>PP</sub>	P2P8	11.3	
P5P6		16.8		
P2P7		20.8		
<sup>6</sup> J <sub>PP</sub>	P7P8	2.2		
<sup>1</sup> J <sub>SeP</sub>	P2Se1	~335		
	P2Se3	~335		
	P4Se3	235.8		
	P5Se1	~340		

Die Identität und Struktur von **54** ergeben sich aus der Analyse des <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **54** beobachtet man für das Isotopomer ohne NMR aktives <sup>77</sup>Se ein ABPLMN Spinsystem. Die Signale von den beiden Isotopomeren mit einem <sup>77</sup>Se aktivem Kern werden als Satelliten beobachtet. Sie bilden jeweils den ABPLMN-Teil eines ABPLMNX Spektrums, näherungsweise erster Ordnung. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale der Phosphorkerne im Ring lassen sich durch die fehlende Protonenkopplung im <sup>31</sup>P <sup>1</sup>H-gekoppelten NMR-Spektrum eindeutig identifizieren. Die Konnektivität der Phosphor- und Selenatome resultiert aus den betragsmäßig großen Kopplungskonstanten zwischen Se1-P2 bzw. P5, Se3-P2 bzw. P4 und zwischen P4-P5. Aus der Inäquivalenz der beiden Phosphoratome P4 und P5 folgt, dass dieser Hetrozyklus in Lösung das einzige Isomer ist, bei dem die Substituenten an den P-P Einheit *trans* zueinander stehen. Die Substituenten an P2 und P5 stehen *Cis* zueinander, während die Substituenten P2 und P4 *trans* zueinander stehen. Dies wird durch die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung belegt, die im Falle von P2P5 groß und im Falle von P2P4 betragsmäßig klein ist. Die Anwesenheit der Selenatome beobachtet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eindeutig an den Signalen von P2 und P4, die von <sup>77</sup>Se-Satelliten begleitet sind. Die <sup>77</sup>Se-Satelliten am Signal von P5 sind wegen der starken Aufspaltung (dddd) nur andeutungsweise zu erkennen. Jedoch können die Se,P-Kopplungskonstanten aus dem <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum entnommen werden. Die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten der Phosphoratome im Ring zu den Phosphoniumzentren nehmen Werte bis zu 80 Hz ein. Die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung zwischen P4 und P7 ist mit 80.5 Hz fast doppelt so groß, wie die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung zwischen P2, P6 und P5, P8. Besonders deutlich kommt die Stereochemie bei der <sup>3</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung zwischen P5 und P7 mit 75.6 Hz zum Tragen, die deutlich größer ist als die analoge Kopplung zwischen P4 und P8. Die <sup>4</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungen sind mit Werten bis zu 20 Hz bemerkenswert groß. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist in Abbildung 9.4 dargestellt.

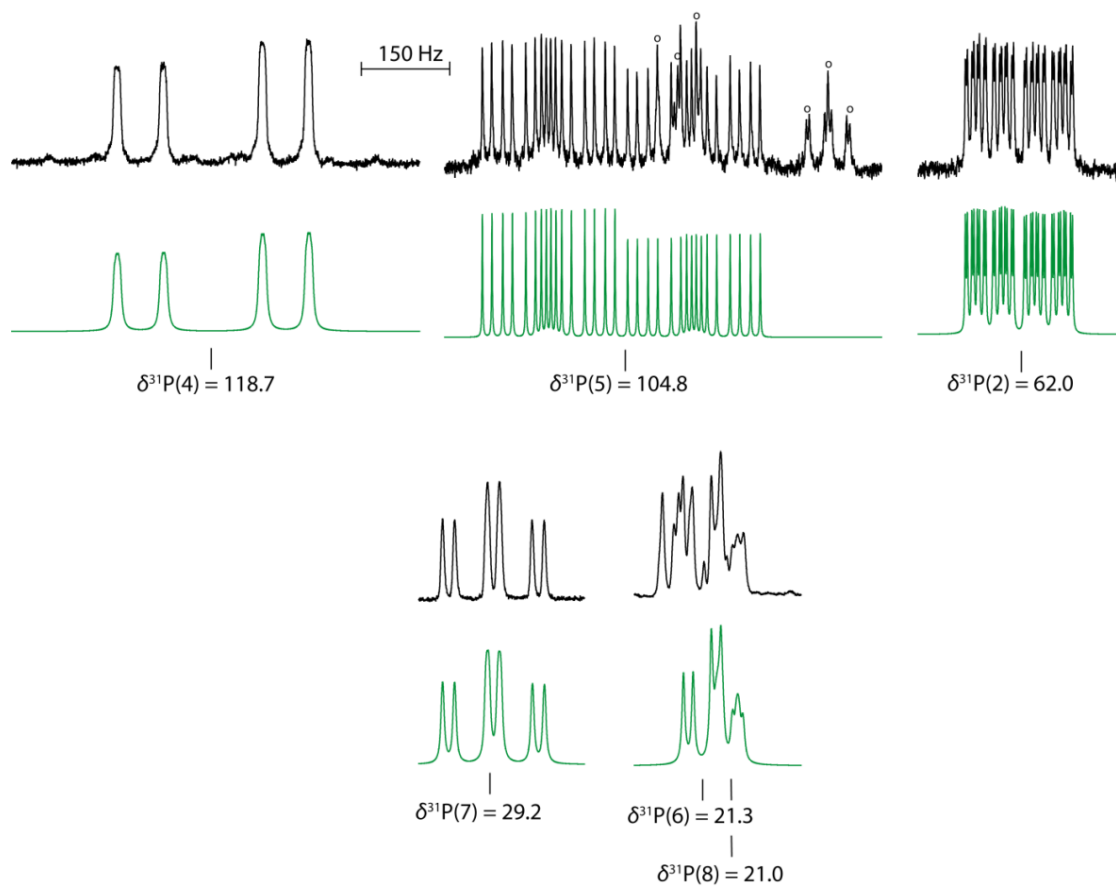


Abbildung 9.4:  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **54** (ca. 0.5 m in Toluol), oben: experimentelles Spektrum (schwarz); unten: gerechnetes Spektrum (grün).

Nach längerer Reaktionszeit (2 Monate) tauchen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Signale eines weiteren P,Se-Heterozyklus auf, der als Diselenatriphospholan **55** identifiziert wurde.

Tabelle 9.8: <sup>31</sup>P-NMR-Daten des Diselenatriphospholans **55** (Kopplungskonstanten *J* in [Hz]).

$\delta^{31}\text{P}$	P2	66.4		
	P4	94.2		
	P5	90.6		
	P6	23.3		
	P7	21.6		
	P8	-17.5		
	P9	10.2		
	P10	12.4		
	$^1J_{\text{PP}}$	P4P5		-235.6
	$^2J_{\text{PP}}$	P2P5		9.5
P2P4		4.6		
P2P6		43.0		
P4P7		27.2		
P5P8		60.0		
P8P9		46.4		
P8P10		45.7		
$^3J_{\text{PP}}$		P4P8	26.8	
$^4J_{\text{PP}}$		P2P8	17.3	
		P4P6	23.1	
	P2P7	19.5		
	P9P10	9.0		
$^1J_{\text{SeP}}$	P2Se1	~329		
	P2Se3	~329		
	P2Se11	~766		
	P4Se3	~280		
	P5Se1	~290		

Wie im Falle von Verbindung **54**, wird auch die Struktur des Diselenatriphospholans **55** durch die NMR-Daten nahegelegt. Die exocyclische Bindung eines Selenatoms an P2 ist im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum klar durch das Auftreten von <sup>77</sup>Se-Satelliten ( $^1J_{\text{SeP}} = 766$  Hz) belegt. Die kleine P-P-Kopplung zwischen P5 und P8 schließt eine direkte Bindung zwischen diesen beiden Atomen aus. Sehr wahrscheinlich sind beide Phosphoratome über ein Selenatom verbrückt, jedoch konnten die Se-Satelliten aufgrund Signalüberlagerungen nicht eindeutig identifiziert werden. Ebenso kann keine eindeutige Aussage gemacht werden, ob an P8 noch ein weiteres Selenatom gebunden ist, oder nicht. Die beiden Phosphoniumzentren P9 und P10 zeigen die erwartete Diastereotopie. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist in Abbildung 9.5 gezeigt.

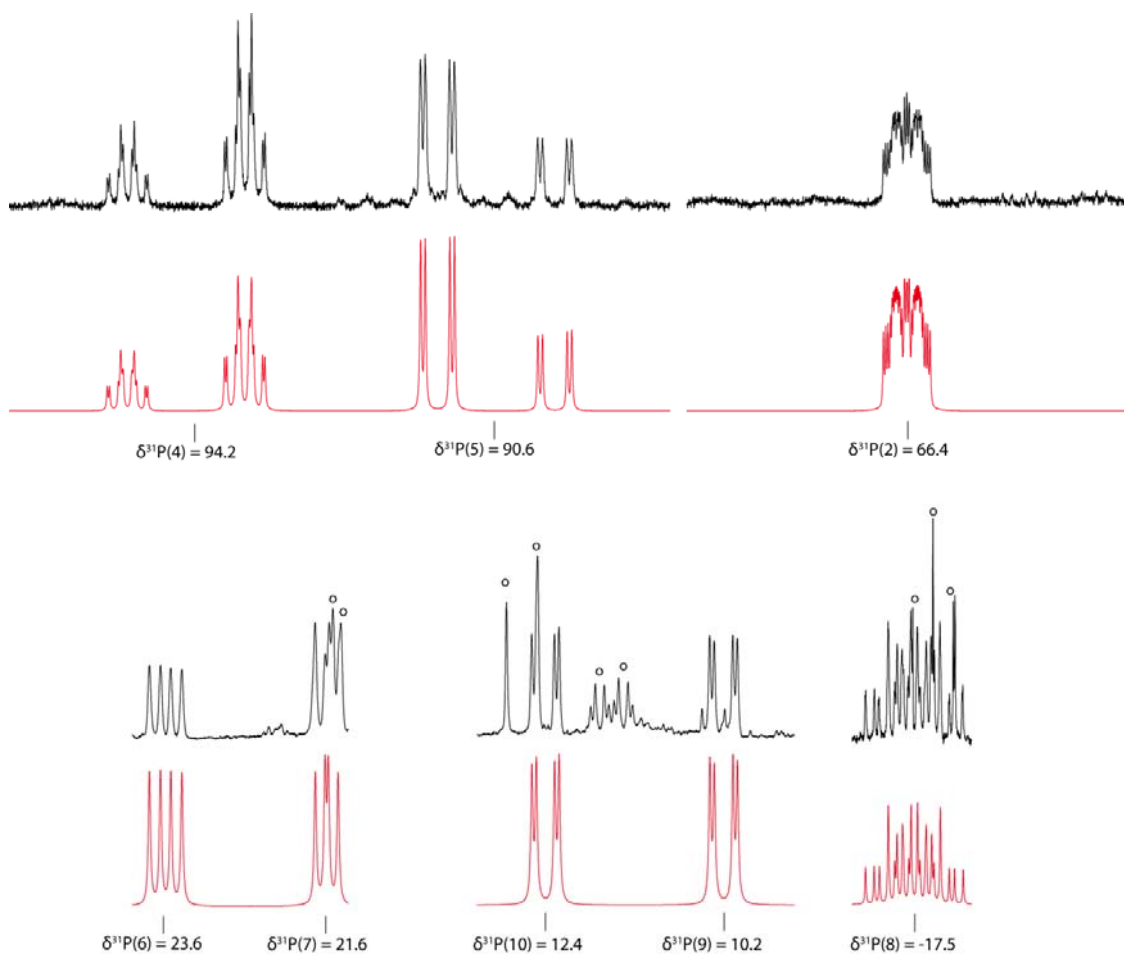
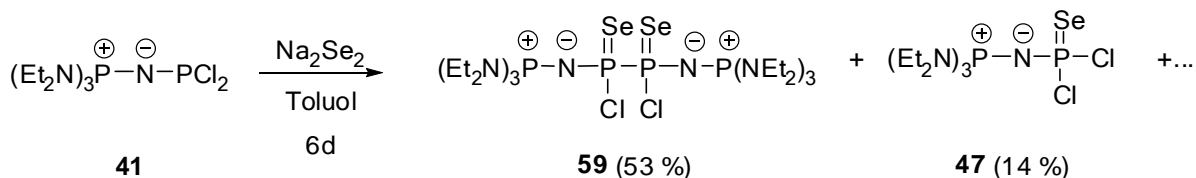


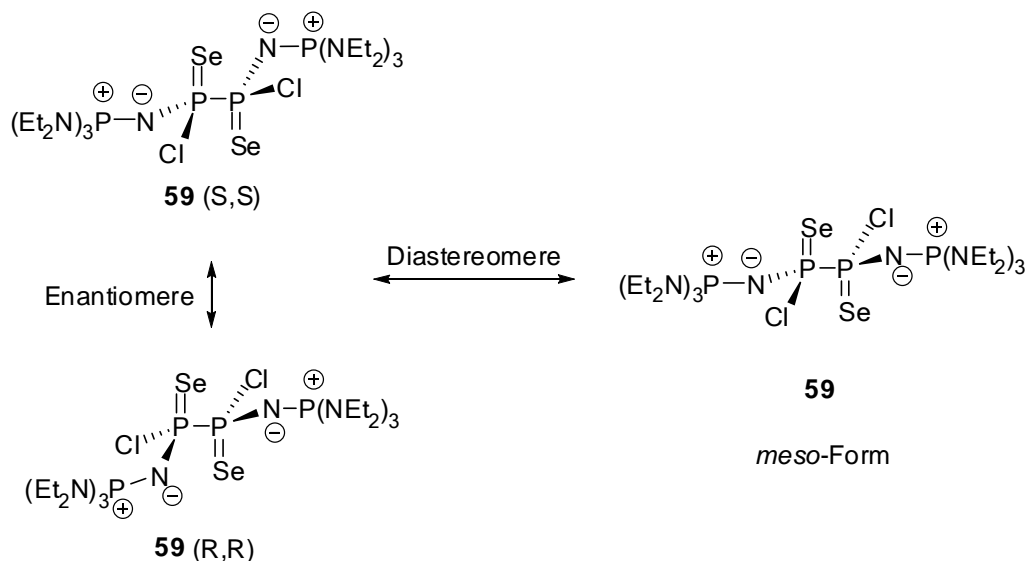
Abbildung 9.5: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **55** (ca. 0.5 m in Toluol); oben: experimentelles Spektrum (schwarz), unten: gerechnetes Spektrum (rot).

Die Reaktion von **41** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in Toluol verläuft sehr langsam. Nach einem Tag ist nur im sehr geringen Maße eine Reaktion im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu beobachten. Nach einer Woche ist die Reaktion deutlich vorangeschritten. Man beobachtet im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum neben der Ausgangsverbindung zwei Verbindungen: zum einen das schon beschriebene Dichlorphosphan-selenid **47** und zum anderen 1,2-Bis(iminophosphoranyl)-1,2-dichlordiphosphan-diselenid **59**, welches als farblose Kristalle isoliert wurde (Schema 9.8).



Schema 9.8: Reaktion von (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNPCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in Toluol.

Beide Phosphoratome im Diselenid **59** sind chiral, was zu drei möglichen Isomeren führt (Schema 9.9).


 Schema 9.9: Isomere von **59**.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man dementsprechend die Signale von zwei AA'MM'-Spinsystemen. Eines entspricht dem Enantiomerenpaar S,S bzw. R,R und das andere der *meso*-Form. Die <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden Diastereomeren von **59** sind in Tabelle 9.9 aufgelistet.

 Tabelle 9.9: <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Daten vom Diphosphan-diselenid **59** (Kopplungskonstanten<sup>a)</sup> in Hz).

		Isomer 1	Isomer 2	
$\delta^{31}\text{P}$	P1,P2 (AA')	37.1	37.7	
	P3, P4 (MM')	25.3	25.1	
$\delta^{77}\text{Se}$	Se5	69.8	82.0	
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2	360.1	372.0	
$^2J_{\text{PP}}$	P1P3/P2P4	52.7	53.0	
	P1P4/P2P3	-14.9	-11.3	
$^5J_{\text{PP}}$	P3P4	3.4	2.9	
$^1J_{\text{SeP}}$	Se5P1	-832.5	-848.3	
	Se5P2	-19.5	-11.3	
	Se5P3	0.2	-0.1	
	Se5P4	0.1	-0.1	

<sup>a)</sup> Die Vorzeichen der PP-Kopplungen ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten.<sup>[35,36,37]</sup>

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum vom Diphosphanselenid **59** ist in Abbildung 9.6 dargestellt. Die Signale bei  $\delta = 37.1$  und  $37.7$  ppm (P1, P2) sind von <sup>77</sup>Se Satelliten begleitet, welche von den Isotopomeren mit einem <sup>77</sup>Se-Kern (A-Teil von AA'MM'X-Spinsystem) stammen. Bei den Signalen  $\delta = 25.3$  und  $25.1$  ppm (M-Teil; P3, P4) sind keine Satelliten zu beobachten, da sie auf Grund der betragsmäßig kleinen  $^3J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstante unter dem Hauptsignal liegen. Im <sup>77</sup>Se-Spektrum beobachtet man die X-Teile von AA'MM'X-Spinsystemen. Bemerkenswert ist die große  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung mit 360.1 und 372.0 Hz. Im Vergleich dazu wurden für andere Diphosphanselenide (z.B. Me<sub>2</sub>P(Se)P(Se)Me<sub>2</sub>: 66.9 Hz; *t*BuP(Se)P(Se)*t*Bu: 141.9 Hz)<sup>[145]</sup> deutlich kleinere  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten berichtet.

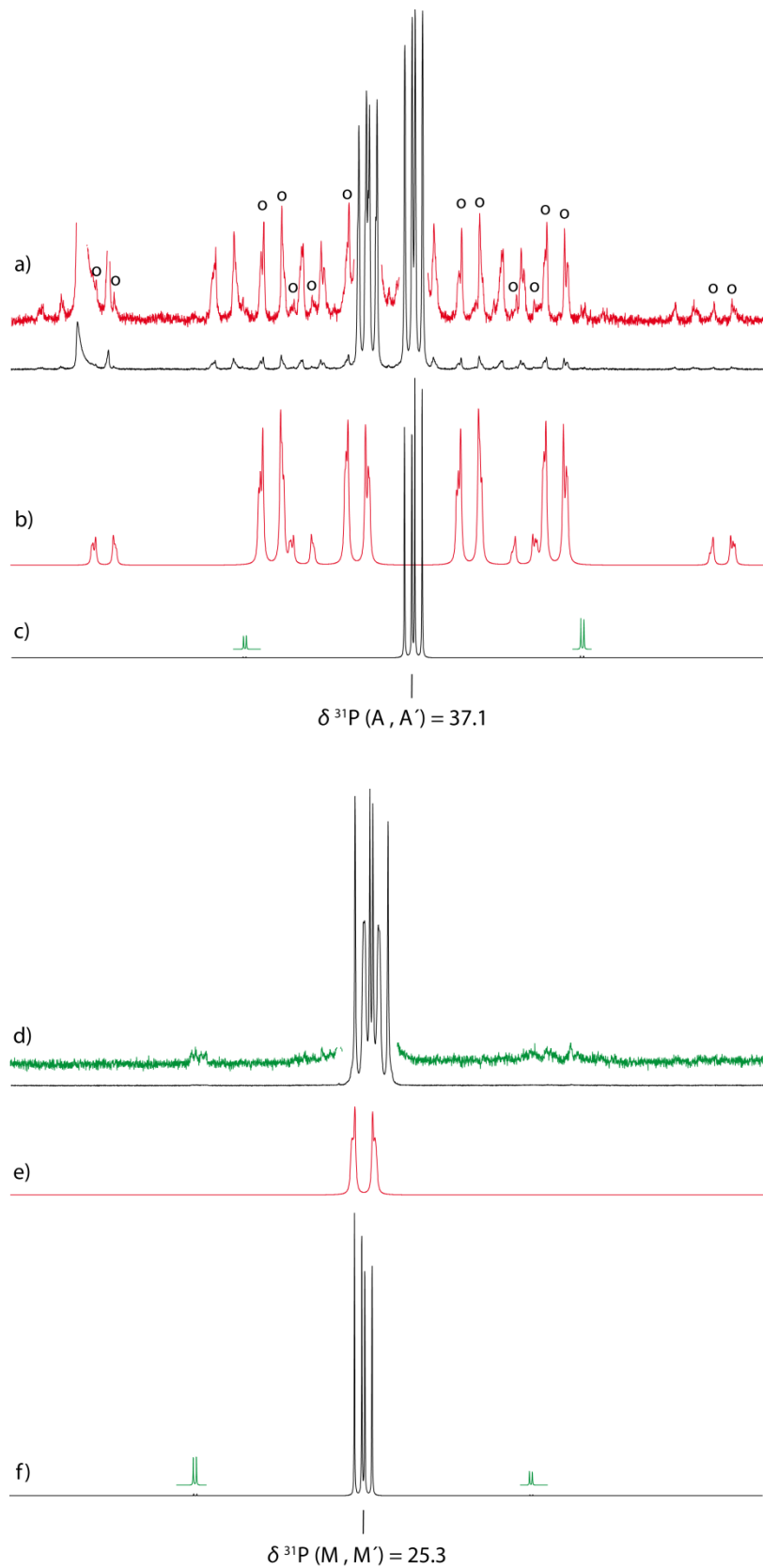


Abbildung 9.6:  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **59** (ca. 0.5 M in Toluol) Isomer 1; a) und d) experimentelles Spektrum (in Rot Satelliten vergrößert), b) und e) berechnetes Spektrum für das Isotopomer mit einem  $^{77}Se$ -Kern ( $AA'MM'X$ -Spinsystem), c) und f) berechnetes Spektrum für das Isotopomer ohne  $^{77}Se$  ( $AA'MM'$ -Spinsystem).



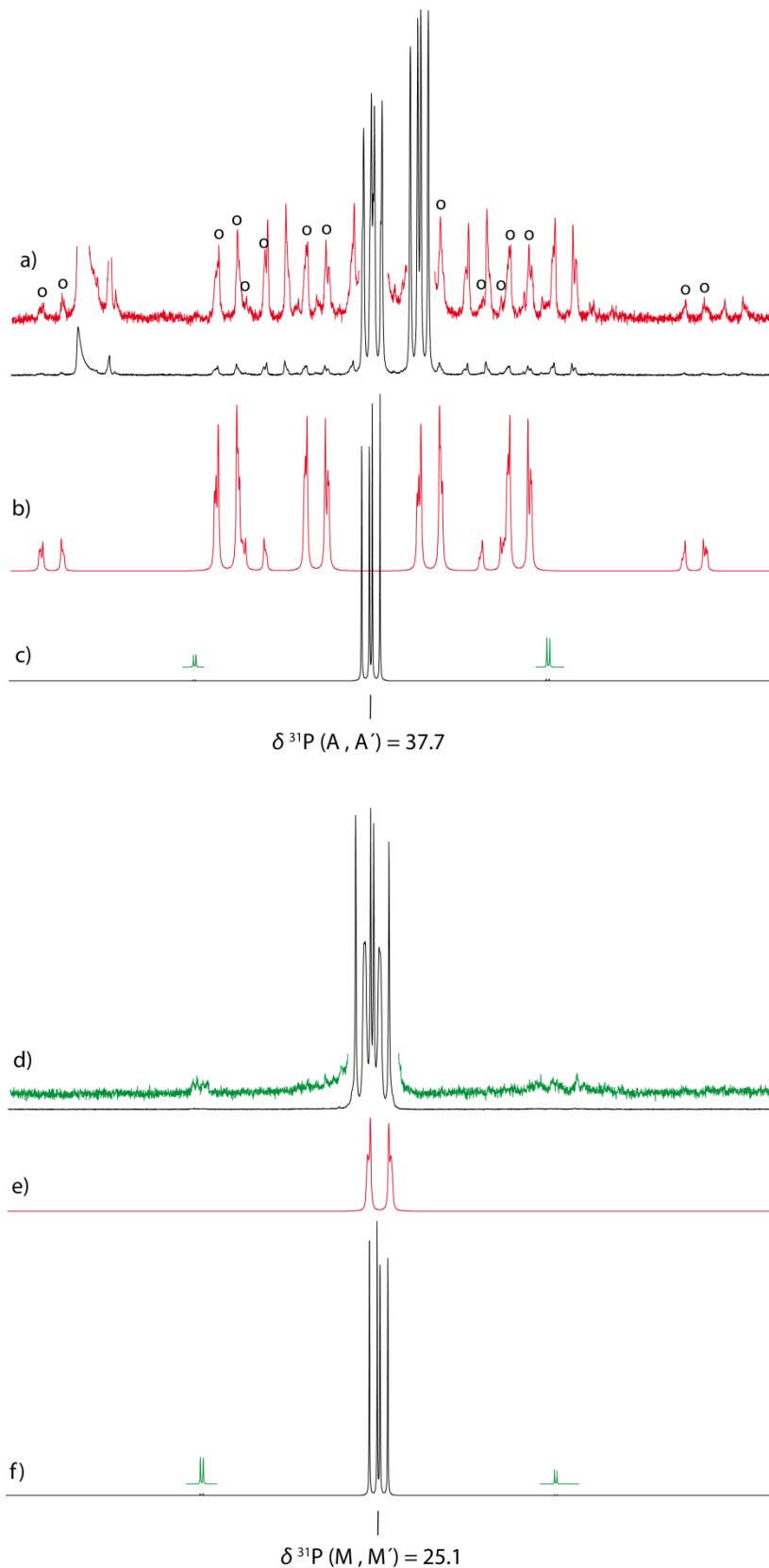


Abbildung 9.7:  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **59** (ca. 0.5 M in Toluol) Isomer 2; a) und d) experimentelles Spektrum (in Rot Satelliten vergrößert), b) und e) berechnetes Spektrum für das Isotopomer mit einem  $^{77}Se$ -Kern (AA'MM'X-Spinsystem), c) und f) berechnetes Spektrum für das Isotopomer ohne  $^{77}Se$  (AA'MM'-Spinsystem).

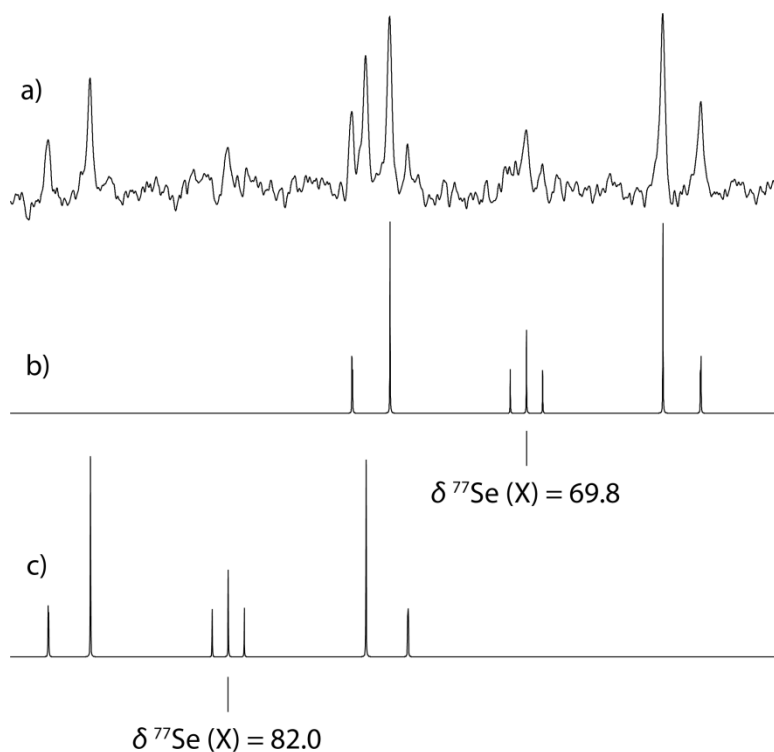
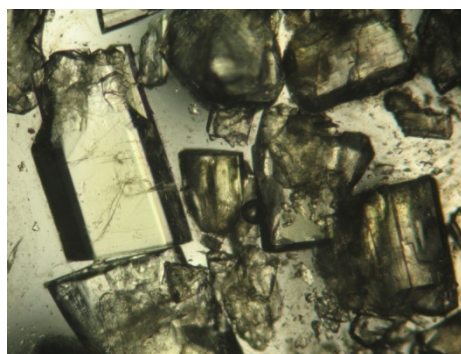
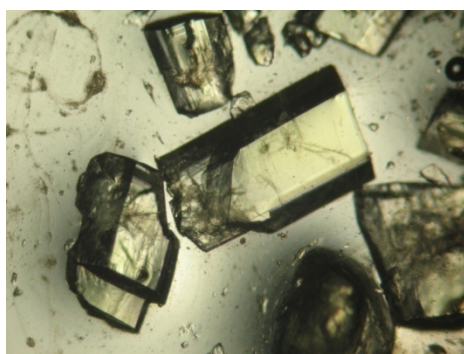


Abbildung 9.8:  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von **59** (ca. 0.5 m in Toluol); a) experimentelles Spektrum, b) berechnetes Spektrum des X-Teil eines AA'MM'X-Spinsystems (Isomer 1), c) berechnetes Spektrum des X-Teil eines AA'MM'X-Spinsystems (Isomer 2).

Aus der Reaktionslösung konnten farblose Einkristalle isoliert und röntgenographisch untersucht werden.



**59** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit zählt nur die Hälfte des Moleküls, welches durch ein Inversionszentrum verdoppelt wird (Abbildung 9.9). Bei der Molekülstruktur von **59** liegt eine Fehlordnung in Bezug auf die Selen- und Chloratome vor. Die Phosphor-Phosphor-Bindungslänge liegt mit  $2.205(1) \text{ \AA}$  im Bereich einer P-P-Einfachbindung. Die P-Cl-Bindungsabstände liegen mit  $1.960(2)$  und  $2.026(6) \text{ \AA}$  im Bereich von P-Cl-Einfachbindungen ( $2.04 \text{ \AA}$ ).<sup>[19]</sup> Die P-Se-Bindungsabstände liegen mit  $2.139(3)$  und  $2.346(7) \text{ \AA}$  ein wenig über der Länge einer formalen P-Se-Doppelbindung, was jedoch durch die Fehlordnung begründet sein kann. Die P-N-Bindungsabstände liegen mit  $1.564(3)$  sowie  $1.572(3) \text{ \AA}$  zwischen einer formalen P-N-Einfach- und Doppelbindung (P-N:  $1.76 \text{ \AA}$ ; P=N:  $1.52 \text{ \AA}$ ).<sup>[19]</sup>

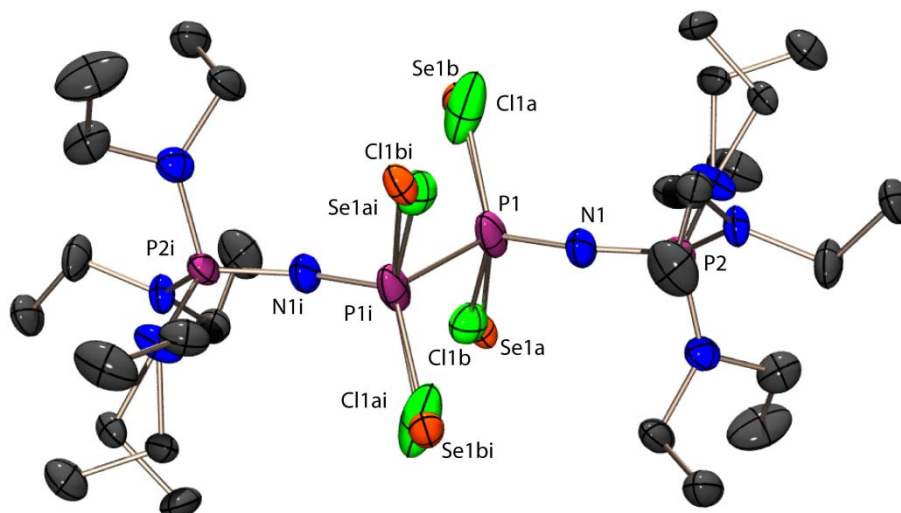


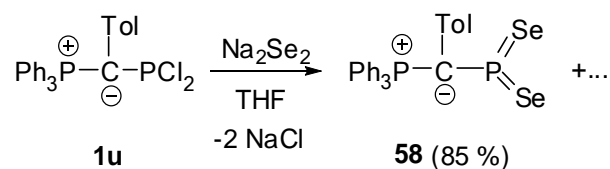
Abbildung 9.9: Molekülstruktur von **59** im Kristall: molekulare Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation:  $i = 2-x, -y, 1-z$ .

Tabelle 9.10: Ausgewählte Bindungsparameter von **59**.

Bindungslängen [Å]			
P1-P1i	2.205(1)	Se1a-P1	2.346(8)
Cl1a-P1	1.96(2)	P1-N1	1.564(4)
Cl1b-P1	2.026(7)	P2-N1	1.572(4)
Se1b-P1	2.139(3)		
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	140.4(3)	Se1a-P1-P1i	104.9(2)
Se1b-P1-Cl1b	110.9(2)	Cl1b-P1-N1	114.0(3)
Se1b-P1-N1	117.3(2)	Cl1b-P1-P1i	97.3(2)
Se1b-P1-P1i	110.8(1)	Cl1a-P1-N1	113.9(6)
Se1a-P1-Cl1a	113.6(7)	Cl1a-P1-P1i	109.5(6)
Se1a-P1-N1	109.7(3)		

### 9.3.1 Umsetzung von **1u** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>

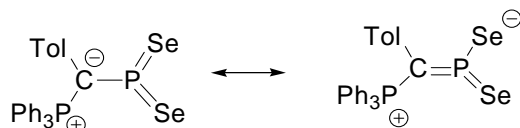
Die Umsetzung des Triphenylphosphonium-ylid-dichlorphosphans **1u** mit der äquimolaren Menge Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> führt zum entsprechenden Diselenaoxophosphan **58** als Hauptprodukt (85 %) (Schema 9.10).



Schema 9.10: Umsetzung von **1u** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in THF.

Die Identität von **58** ergibt sich eindeutig aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ( $\delta = 213.6$  ppm (-PSe<sub>2</sub>), 20.5 ppm (-PPh<sub>3</sub>),  $^1J_{\text{PP}} = 46.9$  Hz,  $^1J_{\text{SeP}} = 855.8$  Hz,  $^1J_{\text{SeP}} = 815.6$  Hz)<sup>[128]</sup> und wurde auch durch das Ergebnis

einer Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt (s.u.). Die Bildung und Stabilität des Diselenaoxophosphans **58** ist bemerkenswert. Der fünfwertige, aber dreifach koordinierte Phosphor in **58** verdankt seine Stabilität dem stark elektronenliefernden Ylidsubstituenten, der den Elektronenbedarf des Phosphors abdeckt.<sup>[128]</sup>



Interessanterweise wurden analoge Verbindungen R<sub>3</sub>PN-PSe<sub>2</sub> bei den Reaktionen der Iminophosphoranyl-dichlorphosphane **40** und **41** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> nicht beobachtet.

Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wurden gelbe Kristalle von **58**, welche für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren, gewonnen. Verbindung **58**·THF kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 9.10 gezeigt und enthält eine komplette Einheit mit einem Molekül THF.

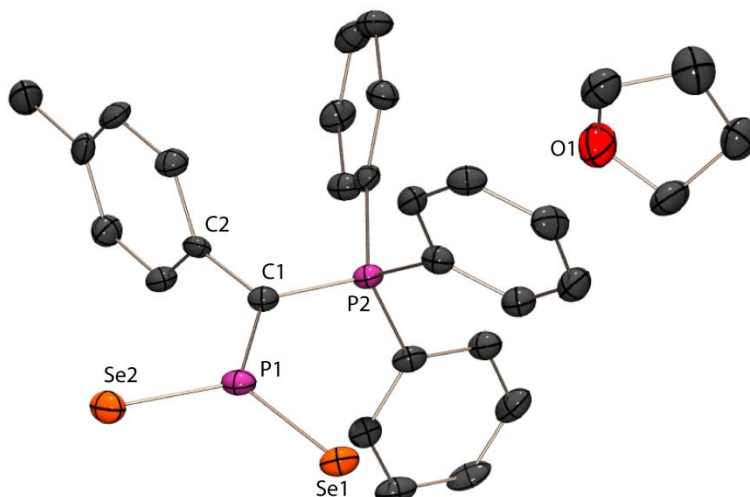


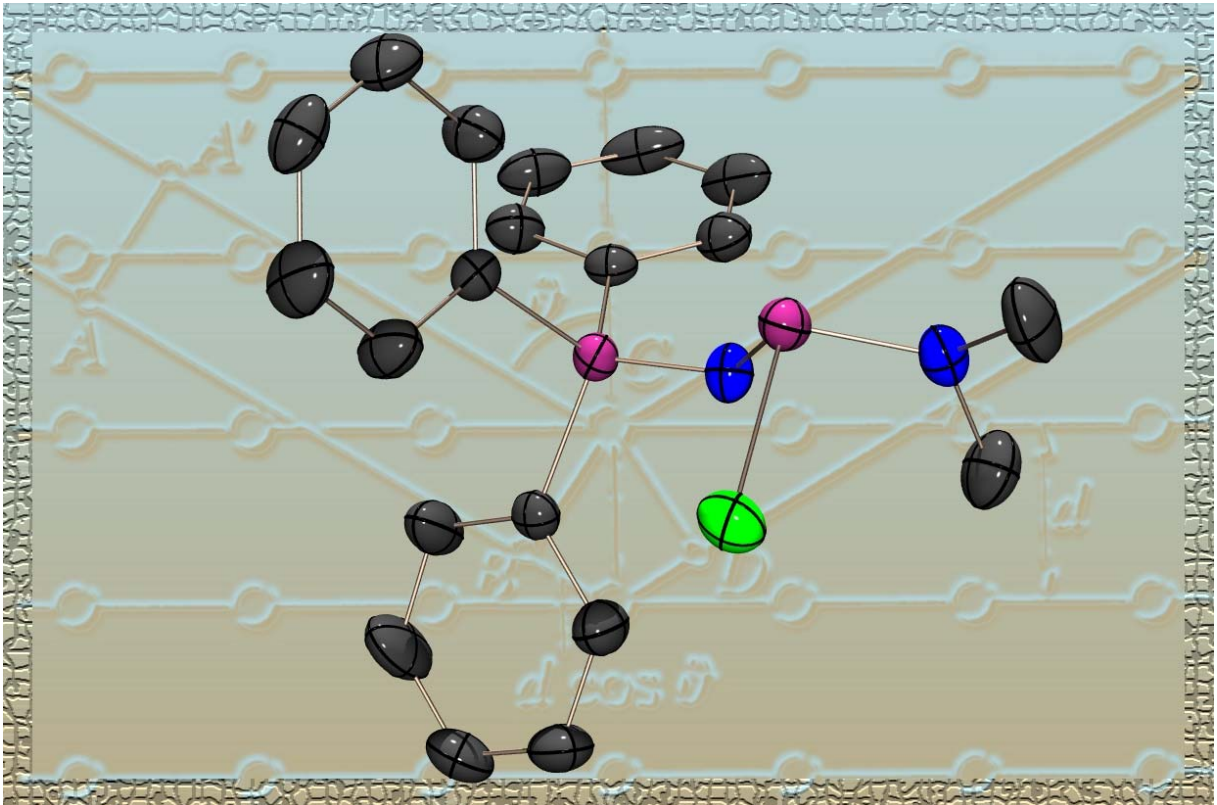
Abbildung 9.10: Molekülstruktur von **58**·THF im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 9.11: Ausgewählte Bindungsparameter von **58**·THF.

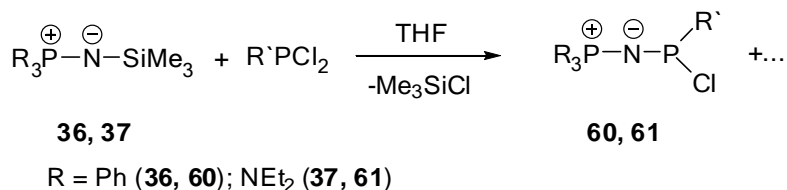
Bindungslängen [Å]			
Se1-P1	2.087(1)	P1-C1	1.692(3)
Se2-P1	2.086(1)	P2-C1	1.764(4)
Bindungswinkel [°]			
P1-C1-P2	120.5(2)	Se1-P1-C1	118.7(1)
Se1-P1-Se2	123.7(2)	Se2-P1-C1	117.6(1)
Torsionswinkel [°]			
Se1-P1-C1-P2		-1.1(3)	
Se2-P1-C1-P2		-178.6(1)	

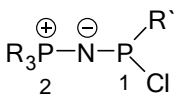
Die Molekülstruktur vom Diselenoxophosphan **58** entspricht weitgehend der des entsprechenden Phenylderivats [Ph<sub>3</sub>PC(Ph)PSe<sub>2</sub>].<sup>[128]</sup> Das Phosphoratom der -PSe<sub>2</sub>-Einheit sowie des Ylidkohlenstoffs sind trigonal planar umgeben. Auffallendes Merkmal ist der kurze P1-C1 Abstand (1.692(3) Å), der praktisch einer P=C-Doppelbindung (1.67 Å) entspricht und mit dem C-PSe<sub>2</sub> Abstand in Ph<sub>3</sub>PC(Ph)PSe<sub>2</sub> (1.696(5) Å) gut vergleichbar ist. Dieser kurze P-C-Abstand deutet auf einen erheblichen Doppelbindungscharakter der P1-C1-Bindung und lässt eine erschwerte Rotation um diese Bindung erwarten. Im Einklang damit zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum am Signal für -PSe<sub>2</sub> zwei Paar von <sup>77</sup>Se-Satelliten für die beiden inäquivalenten Selenatome. Die Se-P-Abstände sind mit 2.087(1) und 2.086(1) Å praktisch gleich lang und liegen in der gleichen Größenordnung, wie die von Ph<sub>3</sub>PC(Ph)PSe<sub>2</sub> (2.081(2) und 2.079(2) Å) im Bereich der in tetraedrischen Phosphanseleniden gefundenen Abständen (2.093 Å).<sup>[27]</sup> Im Gegensatz zu Ph<sub>3</sub>PC(Ph)PSe<sub>2</sub> sind die Ebenen CCP- und SePSe in **58** leicht gegeneinander verdreht (P-C-P-Se = 170.3°).

## 10 Iminophosphoranyl-monochlorphosphane $R_3PNR'Cl$



## 10.1 Synthesen

Schema 10.1: Reaktion der Silylverbindungen **36** und **37** mit verschiedenen Dichlorphosphanen.Tabelle 10.1: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **60** und **61** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

R	R'	δ <sup>31</sup> P <sub>1</sub>	δ <sup>31</sup> P <sub>2</sub>	<sup>2</sup> J <sub>P<sub>1</sub>P<sub>2</sub></sub>	
Ph	60h	182.5	19.5	58.5	
	60v	155.5	18.4	76.1	
	60o	175.4	11.3	82.4	
	60i	185.3	10.6	60.7	
	60c <sup>a)</sup>	144.7	20.0	80.0	
	60t	140.5	21.1	84.5	
	60f <sup>c)</sup>	125.3	21.8	82.6	
60w	182.0	14.3	79.7		
NEt <sub>2</sub>	61q	178.2	30.6	83.9	
	61v	157.4	30.7	90.6	
	61o	178.2	24.0	105.5	
	61i	181.0	21.9	80.9	
	61c <sup>b)</sup>	146.1	32.2	88.9	
	61t	141.0	30.5	112.7	
	61f	122.7	30.8	92.9	

<sup>a)</sup> δ<sup>31</sup>P<sub>3</sub> = 244.8 ppm, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>1</sub>P<sub>3</sub> = 24.5 Hz; <sup>b)</sup> δ<sup>31</sup>P<sub>3</sub> = 244.8 ppm, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>1</sub>P<sub>3</sub> = 22.8 Hz; <sup>c)</sup> δ<sup>19</sup>F = -75.6 ppm, <sup>2</sup>J<sub>PF</sub> = 70.2 Hz.</sub></sub>

Die Trimethylsilyliminophosphane **36** und **37** reagieren mit der äquimolaren Menge eines Dichlorphosphans bei Raumtemperatur zu den iminophosphoranyl-substituierten Monochlorphosphanen **60** bzw. **61**. Die Umsetzung lässt sich mit einer Reihe unterschiedlich substituierter Dichlorphosphane durchführen. Die Chlorphosphane **60** und **61** entstehen in allen Fällen als Hauptprodukt (55-100 %). Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten der gebildeten Chlorphosphane **60** und **61** sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal des Phosphoniumzentrums P2 erscheint in einem typischen Bereich zwischen 14.3 und 30.8 ppm. Das Signal des dreifach koordinierten Phosphoratoms P1 liegt zwischen 122.7 (**61f**) und 185.3 ppm (**60i**). Hier wird der Einfluss des Substituenten R' besonders deutlich. Bei Substituenten wie tBu oder NMe<sub>2</sub> erscheint das Signal bei tiefem Feld, während es bei den elektronenziehenden Substituenten, wie CF<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, zu hohem Feld verschoben wird. Die <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>-Kopplungskonstanten zwischen P1 und P2 liegen im Bereich von 59 und 113 Hz. Bei den Verbindungen **61**, welche einen Tris(diethylamino)iminophosphoranyl-Substituenten tragen, sind die Kopplungen größer als in den entsprechenden Triphenyliminophosphoranyl-Derivaten (**60**).

Im Falle von **60w** konnten aus der Reaktionslösung farblose Einkristalle gewonnen werden, mit denen eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt wurde. **60w** kristallisiert in der monoklinen

Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit gehört ein komplettes Molekül, das in Abbildung 10.1 gezeigt ist. Das Phosphoratom P1 ist pyramidal (Winkelsumme 300.8 °) koordiniert. P2 ist verzerrt tetraedrisch umgeben (106.9(1)- 115.9(1) °). Die P-N1-Bindungslängen liegen mit 1.617(2) Å (P1-N1) und 1.572(2) Å (P2-N1) zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung (P-N: 1.76, P=N: 1.52). Analog verhält es sich mit dem P1-N2-Abstand, welcher mit 1.661(2) Å ein wenig länger als der P1-N1-Abstand ist. Das Stickstoffatom N2 ist leicht verzerrt planar von P1, C19 und C20 umgeben und liegt in der P2-N1-P1-Ebene (P2-N1-P1-N2 = -171.8(1)°) Auch die beiden Kohlenstoffatome C19 und C20 der NMe<sub>2</sub>-Gruppe liegen in dieser Ebene. Bemerkenswert lang (2.316(1) Å) ist die P-Cl-Bindungslänge.

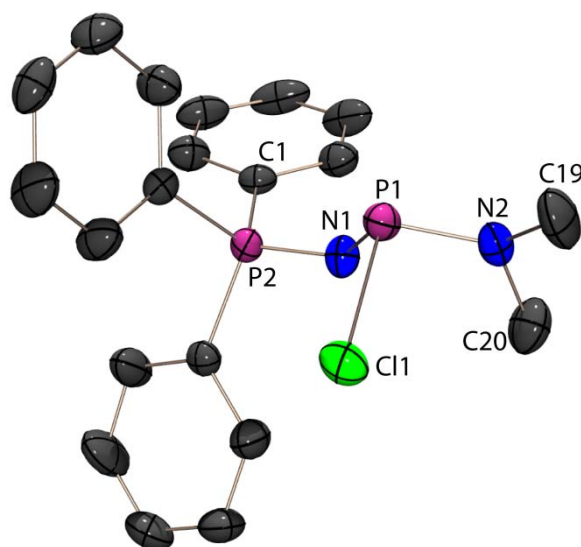


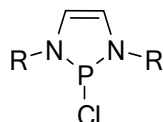
Abbildung 10.1: Molekülstruktur von **60w** im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 10.2: Ausgewählte Bindungsparameter von **60w**.

Bindungslängen [Å]			
P1-Cl1	2.316(1)	P1-N2	1.661(2)
P1-N1	1.617(2)	P2-N1	1.572(2)
Bindungswinkel [°]			
Cl1-P1-N1	101.1(1)	P1-N2-C20	114.0(2)
Cl1-P1-N2	98.5(1)	P1-N2-C19	123.7(2)
N1-P1-N2	101.2(1)	C19-N2-C20	113.1(2)
P1-N1-P2	129.6(1)		
Torsionswinkel [°]			
P2-N1-P1-N2	-171.8(1)	N1-P1-N2-C19	-35.5(2)
N1-P1-N2-C19	-179.7(1)	P2-N1-P1-Cl1	87.2(1)

Die längsten in der Literatur bekannten P-Cl-Bindungslängen sind für 2-Chloro-1,3,2-diazaphosphole mit unterschiedlichen Substituenten an den Stickstoffatomen von Gudat *et al.*<sup>[146,147]</sup> beschrieben worden (Schema 10.2).





Schema 10.2: 2-Chloro-1,3,2-diazaphosphole.

Es wurden P-Cl-Bindungslängen im Bereich von 2.243(1) Å (R = Diisopropylphenyl) bis zu 2.692(4) Å (R = *t*Bu) gefunden. Die außergewöhnlich langen P-Cl-Bindungslängen können als Konsequenz einer spontanen Heterolyse angesehen werden, die energetisch durch die Aromatisierung angetrieben wird. Ein weiterer Beitrag, der die P-Cl-Bindung destabilisiert, ist die negative Hyperkonjugation, bei der das freie Elektronenpaar der R<sub>2</sub>N-Einheiten in das σ\*-Orbital der P-Cl-Bindung doniert. Bei der in dieser Arbeit gefundenen Struktur **60w**, fällt der Beitrag durch eine Aromatisierung weg. Daher wird der P-Cl-Bindungsabstand mit dem von bekannten Strukturen verglichen, bei denen ebenfalls keine Aromatisierung auftritt, wie zum Beispiel in den Diaminochlorphosphanen (R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-Cl.

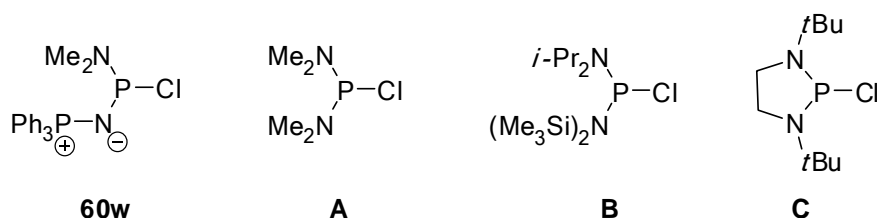
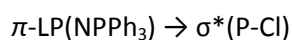
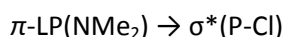


Abbildung 10.2: Vergleich der P-Cl-Bindungslängen von **60w** mit den Literatur bekannten Verbindungen **A**, **B** und **C**.  
**60w**: 2.316(1) Å, **A**: 2.180(4) Å; **B**: 2.192(1) Å; **C**: 2.425(4) Å/2.314(1) Å.

Bei **A** beträgt der P-Cl-Bindungsabstand 2.180(4) Å<sup>[147]</sup>, bei **B** 2.192(1) Å<sup>[148]</sup> und im Falle von **C** findet man in der Literatur zwei verschiedene Werte für die P-Cl-Bindungslänge von 2.314(1) Å<sup>[149]</sup> und 2.425(4) Å<sup>[150]</sup>. Beim Austausch einer NMe<sub>2</sub>-Gruppe in (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-Cl (**A**) durch den Iminophosphoranylrest (Ph<sub>3</sub>PN) (**60w**) verlängert sich der P-Cl-Bindungsabstand um 18.1 pm ganz erheblich. Im Vergleich zu den ylid-substituierten Dichlorphosphanen (s. Kapitel 0) ist der P-Cl-Abstand in **60w** ebenfalls deutlich länger.

Um die elektronische Situation sowie den möglichen Beitrag der negativen Hyperkonjugation der Stickstoffsubstituenten (Ph<sub>3</sub>PN und NMe<sub>2</sub>) zu untersuchen wurde eine NBO (natural bond orbital) Analyse mit der Methode/Basissatz B3LYP/6-31G\* durchgeführt.<sup>[151]</sup> Die zwei wichtigsten intramolekularen Donor-Akzeptor Wechselwirkungen sind vom folgenden Typ:



Die Donor-Akzeptor Wechselwirkungsenergie  $\pi\text{-LP}(\text{NMe}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{P-Cl})$  beträgt 23.3 kcal/mol. Der Beitrag von  $\pi\text{-LP}(\text{NPPH}_3) \rightarrow \sigma^*(\text{P-Cl})$  ist mit 32.1 kcal/mol deutlich größer (Tabelle 10.3). Auf Grund dieses Ergebnisses kann man den doch erheblich größeren elektronenschiebenden Einfluss des Iminophosphoranyl-Substituenten deutlich sehen. In Tabelle 10.4 sind die NBO-Ladungen aufgelistet, welche auch den elektronenschiebenden Einfluss des Iminophosphoranyl-Substituenten zeigen.

Tabelle 10.3: Ergebnisse der NBO-Analyse (B3LYP/6-31G\*)

$\pi$ -LP	$\sigma^*$	kcal/mol
NMe <sub>2</sub>	P-Cl	23.3
NPPh <sub>3</sub>	P-Cl	32.1

 Tabelle 10.4: NBO-Ladungen von **60w**.

	<b>60w</b>
P1	1.242
P2	1.930
N1	-1.445
N2	-0.788
Cl1	-0.526

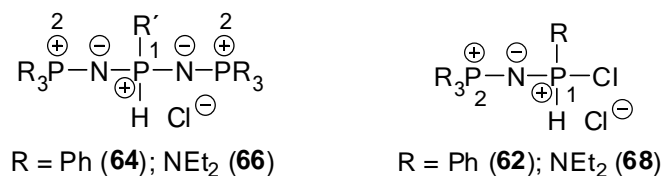
In Tabelle 10.5 sind ausgewählte experimentelle und beobachtete Bindungsparameter von **60w** aufgelistet. Die experimentell und berechnete Abstände und Winkel stimmen gut miteinander überein.

 Tabelle 10.5: Experimentelle und berechnete (B3LYP/6-31G\*) Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel [°] von **60w**.

	experimentell	berechnet
P1-Cl	2.316(1)	2.319
P1-N1	1.617(2)	1.698
P1-N2	1.661(2)	1.655
P2-N1	1.572(2)	1.591
Cl1-P1-N1	101.1(1)	101.9
Cl1-P1-N2	98.5(1)	101.1
N1-P1-N2	101.2(1)	100.3
P1-N1-P2	129.6(1)	129.8

Die Nebenprodukte dieser Umsetzungen sind auf Folgereaktionen mit HCl zurückzuführen. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass trotz der verwendeten 1:1 Stöchiometrie in ein paar Fällen das zweifachsubstituierte Produkt als HCl-Adukt (**64v**, **64f**, **66o**, **66v** und **66t**) beobachtet wurde (Schema 10.3). Weiter wurde in ein paar Fällen das HCl-Adukt der Monochlorphosphane (**62f**, **68i** und **68o**) beobachtet. Die Bildung von **64** und **66** mag ein Hinweis dafür sein, dass in einigen Fällen eine Zweitsubstitution am PCl<sub>2</sub> Phosphan durch die Erstsitution erleichtert wird. Das entstehende Bis(iminophosphoranyl)phosphan ist so stark basisch, dass es leicht durch Spuren von HCl am Phosphor protoniert wird. Auf die Erhöhung der Phosphanbasizität durch den Iminophosphoranylrest deutet auch die Protonierung der Chlorphosphane **62f**, **68i** und **68o** hin. Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen sind in Tabelle 10.6 aufgelistet. Das Proton ist in allen Verbindungen eindeutig am Phosphor lokalisiert und nicht wie man zunächst erwarten könnte am Stickstoffatom. Dies wird durch das <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-gekoppelte NMR-Spektrum eindeutig belegt. Die <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungen sprechen mit Werten zwischen 522-622 Hz eindeutig für eine direkte P-H-Kopplung. Diese Tatsache zeigt den stark elektronenschiebenden Einfluss der Iminophosphoranyl-Substituenten. Die chemischen Verschiebungen der Iminophosphoranyl-Phosphoratome P2 ändern sich kaum, während die Signale

der Phosphoratome P1 stark ins Hochfeld verschoben werden. Sie werden in einem Bereich von -3 bis -19 Hz beobachtet. Die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungen zwischen P1 und P2 sind kleiner (4-63 Hz), als in den nicht protonierten Verbindungen. Bei den Verbindungen mit Tris(diethylamino)iminophosphoranyl-Substituent sind die Kopplungen betragsmäßig deutlich größer, als die Kopplungen in den entsprechenden Triphenyliminophosphoranyl-Derivaten.



Schema 10.3: Nebenprodukte der Umsetzungen von **36** und **37** mit Dichlorphosphanen.

Tabelle 10.6: <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Verbindungen von **62**, **64**, **66** und **68** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

	$\delta^{31}\text{P}_1$	$\delta^{31}\text{P}_2$	${}^2J_{\text{P}_1\text{P}_2}$	${}^1J_{\text{P}_1\text{H}}$
<b>64v</b>	-3.1 (t)	16.8 (d)	4.1	523.7
<b>64f</b>	-18.9(qt) <sup>a)</sup>	21.9 (d)	10.5	569.6
<b>66o</b>	-5.7 (t)	11.7 (d)	8.1	608.2
<b>62f</b>	-7.1(qd) <sup>b)</sup>	19.3 (d)	6.9	560.9
<b>66v</b>	-17.3 (t)	19.2 (d)	49.3	521.1
<b>66t</b>	-42.0 (t)	19.5 (d)	62.9	563.5
<b>68i</b>	-6.1 (d)	20.6 (d)	62.3	622.3
<b>68o</b>	-5.7 (d)	22.1 (d)	36.5	545.6

<sup>a)</sup> <sup>2</sup>J<sub>PF</sub> = 118.6 Hz; <sup>b)</sup> <sup>2</sup>J<sub>PF</sub> = 102.5 Hz

Bei der Umsetzung der Trimethylsilyliminophosphane **36** und **37** mit dem ylid-substituiertem Dichlorphosphan **1u** sehen die Verhältnisse hingegen anders aus. Bei dieser Umsetzung beobachtet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die imonophosphoranyl-substituierten Verbindungen. Das Signal des mittleren Phosphoratoms (P1) ist sehr stark tieffeldverschoben (347-366 ppm) und liegt im Bereich von Phosphaalkenen und Phospheniumionen<sup>[152,153]</sup>, was ein eindeutiger Hinweis auf einen zweifach koordinierten Phosphor ist. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass das Chloratom dissoziiert vorliegt. Es handelt sich um ein Azaphosphaallylkation, welches in Analogie zu den Allylkationen steht. Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten sind in Tabelle 10.7 zusammengefasst.

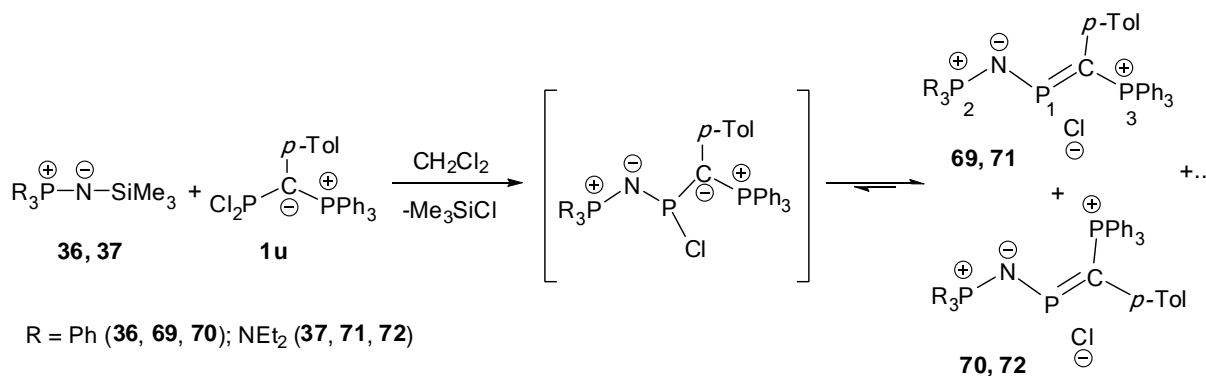

 Schema 10.4: Umsetzung von **36** und **37** mit dem ylid-substituierten Dichlorphosphan **1u**.

 Tabelle 10.7: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **69-72** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

	$\delta^{31}\text{P}_1$	$\delta^{31}\text{P}_2$	$\delta^{31}\text{P}_3$	$^2J_{\text{P}_1\text{P}_2}$	$^2J_{\text{P}_1\text{P}_3}$	$^4J_{\text{P}_2\text{P}_3}$
<b>69</b>	347.7 (dd)	22.2 (dd)	23.4 (dd)	55.7	130.8	8.8
<b>70</b>	361.6 (dd)	26.6 (d)	25.9 (d)	63.0	13.0	-
<b>71</b>	346.9 (dd)	34.0 (dd)	23.0 (dd)	73.0	134.9	13.8
<b>72</b>	365.7 (dd)	37.2 (dd)	14.5 (dd)	71.6	18.5	2.5

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signalgruppen mit sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen, jedoch mit deutlich unterschiedlichen Kopplungskonstanten. Wenn man die <sup>2</sup>J<sub>P<sub>1</sub>P<sub>3</sub>-Kopplungskonstanten betrachtet, sind diese im Falle von **69** und **71** mit 130.8 und 134.9 Hz betragsmäßig sehr groß, wohingegen die <sup>2</sup>J<sub>P<sub>1</sub>P<sub>3</sub>-Kopplungskonstanten in **70** und **72** mit 13.0 und 18.5 Hz betragsmäßig sehr viel kleiner sind. Auf Grund dieser Beobachtungen kann man auf eine *cis-trans*-Isomerie schließen. Bei den Verbindungen **69** und **71** steht die Triphenylphosphan-Gruppe (P<sub>3</sub>) des Ylidsubstituenten *cis* zum freien Elektronenpaar des mittleren Phosphoratoms (P<sub>1</sub>), während bei den Verbindungen **70** und **72** P<sub>3</sub> *trans* zum freien Elektronenpaar steht. Das Phosphoratom P<sub>2</sub> des Iminophosphoranyl-Substituenten steht aus sterischen Gründen immer *cis* zum Elektronenpaar des mittleren Phosphoratom (P<sub>1</sub>). Die <sup>2</sup>J<sub>P<sub>1</sub>P<sub>2</sub>-Kopplungen sind alle in derselben Größenordnung (56-73 Hz), wobei auch in diesem Fall die Kopplungen in den Verbindungen mit einem Tri(diethylamino)-iminophosphoranyl-Substituenten (**71**, **72**) betragsmäßig größer sind, als in den entsprechenden triphenyliminophosphoranyl-substituierten Verbindungen (**69**, **70**). Analog verhält es sich mit der <sup>4</sup>J<sub>P<sub>2</sub>P<sub>3</sub>-Kopplung. Diese ist in den *cis*-Verbindungen, bezogen auf die Triphenylphosphangruppe des Ylid-Substituenten, betragsmäßig größer als in den *trans*-Verbindungen. Im Falle von den tri(diethylamino)-iminophosphoranyl-substituierten Verbindungen **71** und **72** ist die <sup>4</sup>J<sub>P<sub>2</sub>P<sub>3</sub>-Kopplungskonstante größer als in den entsprechenden triphenyliminophosphoranyl-substituierten Verbindungen **69** und **70**. Weiter konnte im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum das bis(ylid)-Phospheniumion **73** beobachtet werden, das im Gleichgewicht mit dem Dichlorphosphan **1u** und PCl<sub>3</sub> steht. Diese Verbindung wurde bereits in der Dissertation von G. Jochem<sup>[128]</sup> beschrieben und liegt auch ionisch vor.</sub></sub></sub></sub></sub>

Aus dem NMR-Rohr konnten nach etwa einer Woche zwei verschiedene Sorten an Kristallen gewonnen werden, bei denen es sich um die *p*-(Methylbenzyl)triphenylphosphonium-Salze **74**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und **75**·THF handelt. Verbindung **74**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c mit vier

Formeleinheiten in der Elementarzelle. Auch Verbindung **75**·THF kristallisiert monoklin, jedoch in der chiralen Raumgruppe *P2*<sub>1</sub> mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

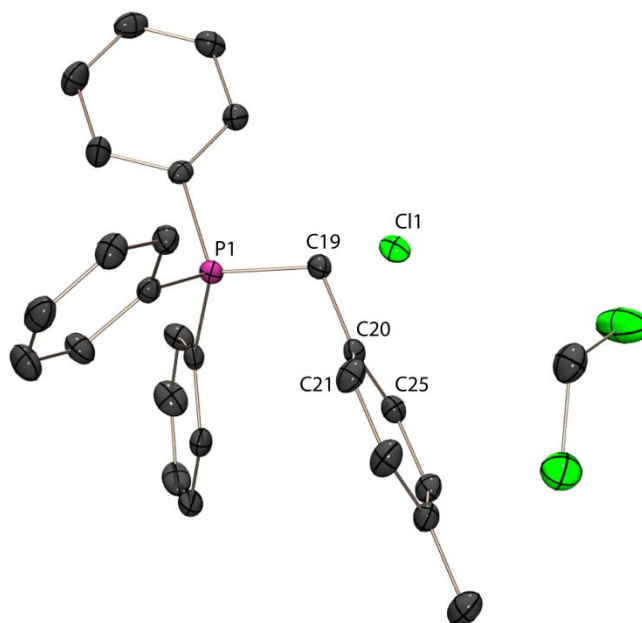


Abbildung 10.3: Molekülstruktur von **74**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

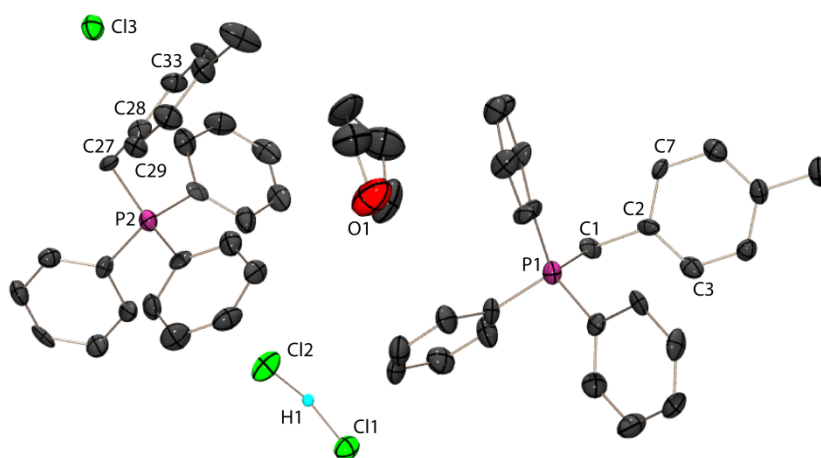


Abbildung 10.4: Molekülstruktur von **75**·THF im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 10.8: Ausgewählte Bindungsparameter von **74**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und **75**·THF.

Bindungslängen [Å] von <b>74</b>		Bindungslängen [Å] von <b>75</b>			
P1-C19	1.799(3)	P1-C1	1.803(6)	Cl1-H1	1.65(8)
C19-C20	1.507(3)	C1-C2	1.515(8)	Cl2-H1	1.51(8)
Bindungswinkel [°] von <b>74</b>		Bindungswinkel [°] von <b>75</b>			
P1-C19-C20	113.2(2)	P1-C1-C2	113.7(4)	P2-C27-C28	113.0(4)

Zur asymmetrischen Einheit von **74**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Abbildung 10.3) gehört ein komplettes Molekül zusammen mit einem Lösemittelmolekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert (107.7(1)-111.1(1)°). Die P-C und C-C-Bindungsabstände liegen alle im erwarteten Bereich (Tabelle 10.8). Zur asymmetrischen Einheit von **75**·THF (Abbildung 10.4) gehören zwei *p*-(Methylbenzyl)-triphenylphosphonium-Kationen mit einem Chlorid- und einem Hydrogendichlorid-Anion und einem Lösemittelmolekül THF. Die Phosphoratom P1 und P2 sind beide leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert (108.1(1)-111.1(1)° und 107.6(1)-110.4(1)°). Die P-C und C-C-Bindungsabstände liegen alle im erwarteten Bereich (Tabelle 10.8). Der Cl···Cl-Abstand im Hydrogendichlorid-Anion ist mit 3.136(2) Å bemerkenswert kurz. Es sind nur wenige strukturelle Beispiele in der Literatur bekannt, die ein HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anion enthalten. Vergleichbare Phosphoniumhydrogendichloride sind in der Literatur von G. Wussow *et al.* 1981<sup>[154]</sup> beschrieben. Hier beträgt der kürzeste Cl···Cl-Abstand 3.121(2) Å (Tabelle 10.9). Das Proton ist in **75**·THF eher in der Mitte lokalisiert während bei den in der Literatur gefundenen Hydrogendichlorid-Anionen das Proton meist nicht mittig lokalisiert ist.

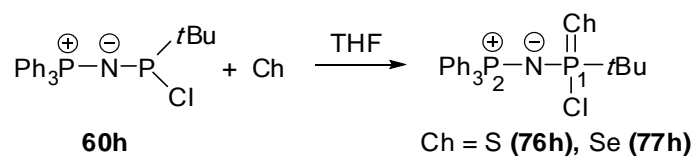
Tabelle 10.9: Wasserstoffbrücken im HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anion von **75**·THF und von literaturbekannten Verbindungen.

	Cl-H	H···Cl	Cl···Cl	< Cl-H···Cl	Verbindung
Cl-H···Cl	1.51(8)	1.65(8)	3.136(2)	169(5)	<b>75</b>
Cl-H···Cl	1.36(9)	1.86(7)	3.210(3)	172(7)	[(4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CH <sub>3</sub> )PCl <sub>2</sub> ][HCl <sub>2</sub> ] <sup>[154]</sup>
Cl-H···Cl	1.54(1)	1.74(1)	3.121(2)	144(7)	[(4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )PCl <sub>3</sub> ][HCl <sub>2</sub> ] <sup>[154]</sup>
Cl-H···Cl	1.39(7)	1.81(7)	3.189(1)	170(6)	[(4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )PCl <sub>3</sub> ][HCl <sub>2</sub> ] <sup>[154]</sup>

## 10.2 Reaktionen der Iminophosphoranyl-chlorphosphane

### 10.2.1 Reaktionen mit Chalkogenen (S, Se, Te)

Die Umsetzung von **60h** mit Schwefel und Selen erfolgt bei Raumtemperatur sofort und ohne Katalysator unter Bildung der Phosphan-Chalkogenide **76h** und **77h**. Bei Umsetzung mit Tellur kam es zu keiner Reaktion. Sowohl vom Sulfid **76h**, als auch vom Selenid **77h** konnte eine röntgenographische Untersuchung an Einkristallen durchgeführt werden.

Schema 10.5: Reaktionen von **60h** mit Schwefel und Selen in THF.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten vom Sulfid **76h** und Selenid **77h** sind in Tabelle 10.10 zusammengefasst. Im Vergleich zum Monochlorphosphan **60h** sind die <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>-Kopplungskonstanten betragsmäßig deutlich größer als im Sulfid **76h** und Selenid **77h**. Die chemische Verschiebung des Signals der Triphenylphosphan-Gruppe (P2) im Sulfid **76h** und Selenid **77h** liegt im gleichen Bereich wie beim Monochlorphosphan **60h**. Das Signal von P1 hingegen wird im Sulfid **76h** und Selenid **77h** (99.5 und

87.9 ppm) im Vergleich zum Monochlorphosphan **60h** (182.5 ppm) deutlich zu hohem Feld verschoben.

Tabelle 10.10: <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Daten der Verbindungen **76h**, **77h** und **60h** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

		<b>76h</b>	<b>77h</b>	<b>60h</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	99.5	87.9	182.5
	P2	17.7	23.3	19.5
$\delta^{77}\text{Se}$	Se	-	-2.2	-
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	24.1	23.5	58.5
$^1J_{\text{SeP}}$	SeP1	-	837.3	-

Das Sulfid **76h** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Selenid **77h** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Beide Verbindungen kristallisieren in Form farbloser Blöcke.

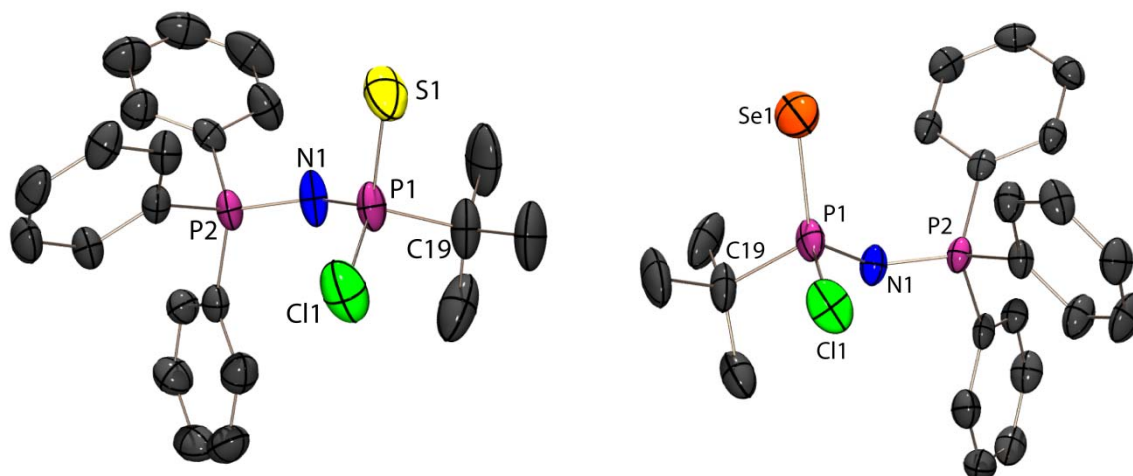


Abbildung 10.5: Molekülstruktur von **76h** (links) und **77h** (rechts) im Kristall: asymmetrische Einheiten; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

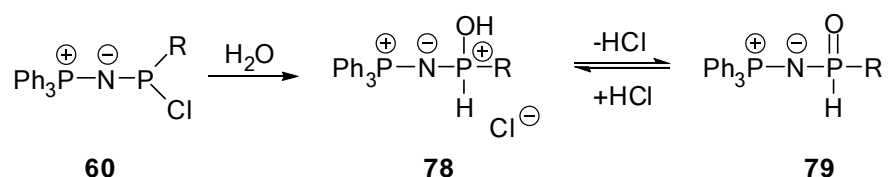
Tabelle 10.11: Ausgewählte Bindungsparameter von **76h** und **77h**.

Bindungslängen [Å] von <b>76h</b>				Bindungslängen [Å] von <b>77h</b>			
S1-P1	2.023(1)	P1-N1	1.561(2)	Se1-P1	2.105(2)	P1-N1	1.575(5)
Cl1-P1	1.972(1)	P2-N1	1.570(2)	Cl1-P1	2.077(2)	P2-N1	1.577(5)
P1-C19	1.838(4)			P1-C19	1.847(6)		
Bindungswinkel [°] von <b>76h</b>				Bindungswinkel [°] von <b>77h</b>			
Cl1-P1-S1	107.8(1)	Cl1-P1-C19	111.0(1)	Cl1-P1-Se1	109.3(1)	Cl1-P1-C19	102.2(2)
S1-P1-N1	109.8(1)	N1-P1-C19	107.1(2)	Se1-P1-N1	118.2(2)	N1-P1-C19	105.1(3)
S1-P1-C19	104.8(1)	P1-N1-P2	144.4(2)	Se1-P1-C19	113.2(2)	P1-N1-P2	140.5(3)
Cl1-P1-N1	115.8(1)			Cl1-P1-N1	107.5(2)		

Beide Verbindungen **76h** und **77h** beinhalten in den asymmetrischen Einheiten ein komplettes Molekül und sind in Abbildung 10.5 dargestellt. Das Phosphoratom P1 ist chiral und in beiden Fällen

handelt es sich um das *S*-Enantiomer. Die Phosphoratome P1 und P2 sind sowohl im Sulfid, als auch im Selenid leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die P-N-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen einer formalen P-N-Einfach- und P=N-Doppelbindung (1.561(2) und 1.570(2) Å, **76h**; 1.575(5) und 1.577(5) Å, **77h**). Die P2-C19-Bindungsabstände liegen mit 1.838(4) (**76h**) und 1.847(6) Å (**77h**) im Bereich einer P-C-Einfachbindung (P-C: 1.87 Å). Der P-S- und der P-Se-Bindungsabstand liegt mit 2.023(1) Å (P-S) bzw. 2.105 Å (P-Se) im Bereich einer formalen P-S- und P-Se-Doppelbindung. Die P-Cl-Bindungsabstände liegen mit 1.972(1) (**76h**) und 2.077(2) Å (**77h**) im typischen Bereich einer formalen P-Cl-Einfachbindung (P-Cl: 2.04 Å). Bei den in der Literatur vergleichbaren Strukturen von PhP(S)Cl*t*Bu<sup>[155]</sup> und PhP(Se)Cl*t*Bu<sup>[156]</sup> liegen die Bindungslängen um das chirale Phosphoratom im selben Bereich.

### 10.2.2 Hydrolyse



Alle Monochlorphosphane **60** sind sehr stark oxidations- und hydrolyseempfindlich. Spuren von Feuchtigkeit reichen aus, um die Monochlorphosphane zu hydrolysieren. Es konnten sowohl Kristalle vom HCl-Addukt **78** (mit R = *t*Bu) als auch der HCl freien Verbindung **79** (mit R = OMe) röntgenographisch untersucht werden. Verbindung **78h** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in Abbildung 10.6 gezeigte asymmetrische Einheit umfasst eine Formeleinheit. Die Phosphoratome P1 und P2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die P-N-Bindungsabstände liegen mit 1.557(9) und 1.562(9) Å im Bereich zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung. Der P-O-Abstand ist mit 1.552(1) Å eher kurz, aber im Bereich einer P-O-Einfachbindung. Der P-H-Bindungsabstand ist mit 1.40(11) Å im erwarteten Bereich. Die Position des Wasserstoffatoms ist ohne Zweifel am Sauerstoffatom (O1).

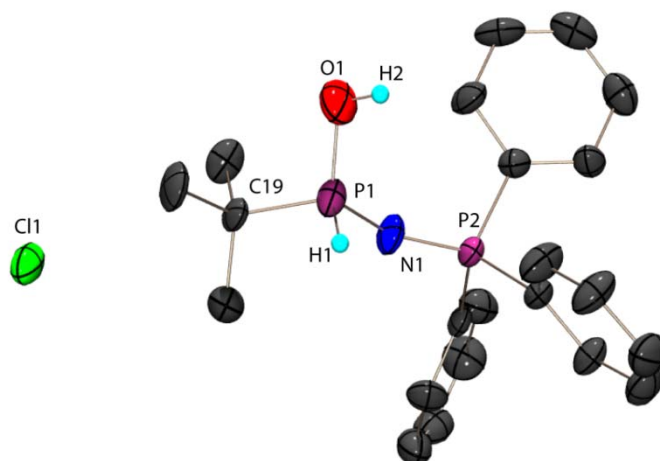


Abbildung 10.6: Molekülstruktur von **78h·HCl** im Kristall: asymmetrische Einheiten; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Tabelle 10.12: Ausgewählte Bindungsparameter von **78h**.

Bindungslängen [Å]			
P1-O1	1.552(1)	P1-N1	1.557(9)
O1-H2	0.83(12)	P2-N1	1.562(9)
P1-H1	1.40(11)	P1-C19	1.784(1)
Bindungswinkel [°]			
O1-P1-N1	115.1(5)	N1-P1-H1	107(4)
O1-P1-C19	105.6(5)	C19-P1-H1	107(4)
N1-P1-C19	110.6(5)	P1-N1-P2	155.1(6)
O1-P1-H1	112(4)		

Verbindung **79i** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in Abbildung 10.7 gezeigte asymmetrische Einheit umfasst ein komplettes Molekül. Alle Bindungslängen und -Winkel (Tabelle 10.13) liegen im erwarteten Bereich und stehen mit der in der Literatur vergleichbaren Struktur MesPH(O)NHtBu<sup>[157]</sup> im Einklang.

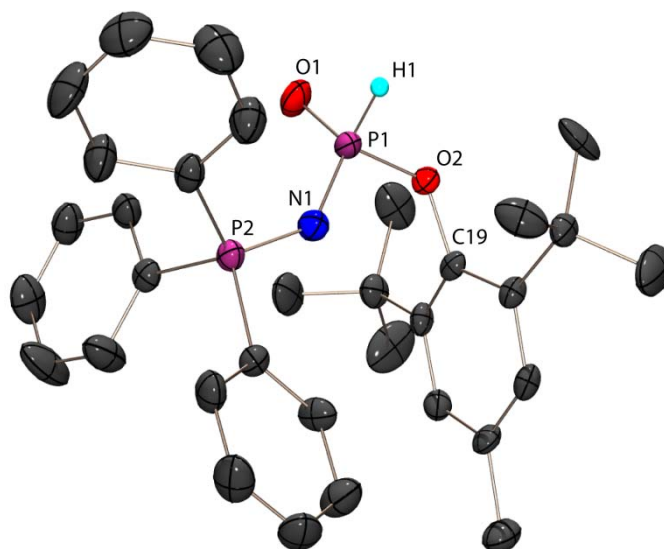


Abbildung 10.7: Molekülstruktur von **79i** im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

 Tabelle 10.13: Ausgewählte Bindungsparameter von **79i**.

Bindungslängen [Å]			
P1-O1	1.455(3)	P1-N1	1.573(4)
P1-H1	1.25(3)	P2-N1	1.567(4)
P1-O2	1.608(3)		
Bindungswinkel [°]			
O1-P1-N1	120.4(2)	N1-P1-H1	111.4(2)
O1-P1-O2	110.9(2)	O1-P1-H1	105.3(2)
O2-P1-N1	105.8(2)	P1-N1-P2	139.5(2)
O2-P1-H1	101.4(2)		

### 10.3 Bis(iminophosphoranyl)phosphane

Die Reaktion der Monochlorphosphane **60** und **61** mit einem zweiten Äquivalent der Iminophosphoranyl-trimethylsilyle **36** und **37** führte unter diesen Bedingungen in fast allen Fällen nicht zu den Bis(iminophosphoranyl)phosphanen **63**. Die Umsetzungen der Silylverbindungen **36** und **37** mit den Dichlorphosphanen (**1c**, **1h**, **1i**, **1o**, **1q**, **1t** und **1v**) im Verhältnis 2:1 führten ausschließlich zu den Iminophosphoranyl-monochlorphosphanen **60** und **61**. Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten ebenfalls noch nicht abreagiertes *N*-Trimethylsilylphosphan **36** bzw. **37**. Lediglich bei der Umsetzung von Ph<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> (**36**) mit CF<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> (**1f**) wurde schon bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 das zweifachsubstituierte Produkt <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch identifiziert. Im <sup>19</sup>F-gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 10.8) beobachtet man für das einfachsubstituierte Phosphan **60f** den A-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spinsystems, bei dem das Phosphoratom, welches die CF<sub>3</sub>-Gruppe (**P**) trägt, in ein Dublett von Quartetts aufspaltet. Die NMR-Daten sind in Tabelle 10.1 aufgelistet. Für das zweifachsubstituierte Phosphan **63f** beobachtet man im <sup>19</sup>F-gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum für die >PCF<sub>3</sub>-Gruppe den B-Teil eines A<sub>2</sub>BX<sub>3</sub>-Spektrums. Das Signal des Phosphoratoms, welches die CF<sub>3</sub>-Gruppe (**P**) trägt, spaltet in ein Triplet von Quartetts auf ( $\delta^{31}\text{P} = 8.9$  ppm (PPh<sub>3</sub>), 83.2 (P-CF<sub>3</sub>),  $\delta^{19}\text{F} = -75.9$  ppm,  $^2J_{\text{PP}} = 88.2$  Hz,  $^2J_{\text{PF}} = 73.3$  Hz).

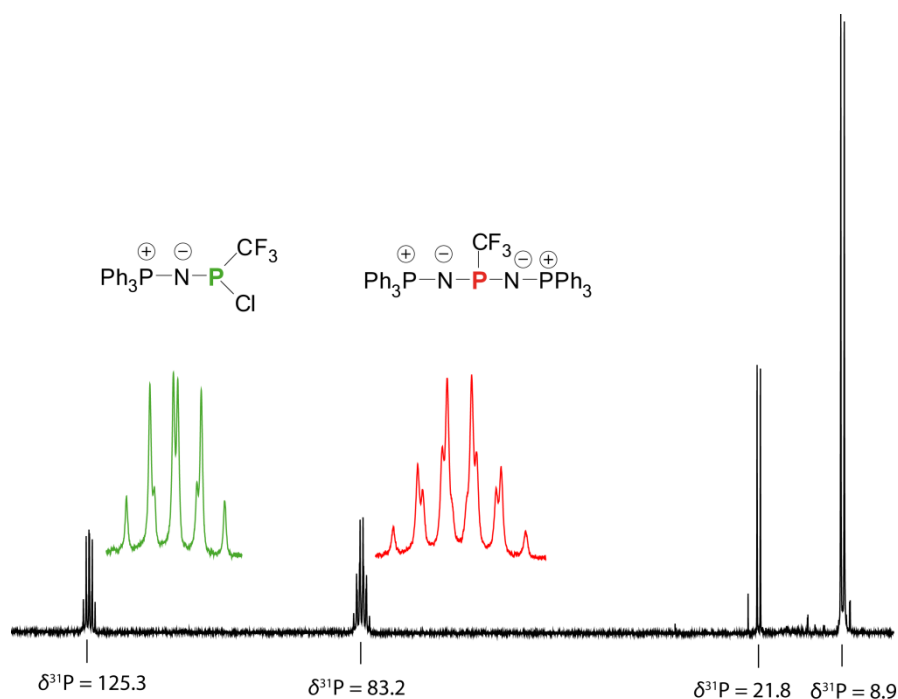
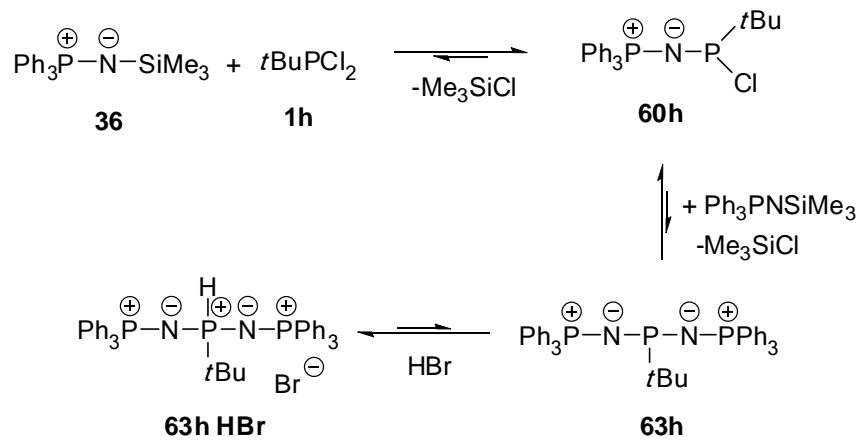


Abbildung 10.8: <sup>19</sup>F-gekoppeltes <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Umsetzung von **36** mit **1f** im Verhältnis 1:1.

Einen tieferen Einblick in die komplexen Gleichgewichte, welche bei diesen einfach erscheinenden Reaktionen in der Lösung vorliegen, ermöglichte die Umsetzung von Ph<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub> (**36**) mit *t*BuPCl<sub>2</sub> (**1h**) im Molverhältnis 2:1. Auch hier entsteht zunächst das Iminophosphoranyl-monochlorphosphan **60h**, welches neben nicht reagiertem Ph<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub> im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu beobachten ist. Nach einer Woche bildeten sich in geringen Mengen Kristalle, welche am Röntgendiffraktometer als Hydrobromid des Bis(iminophosphoranyl)phosphans **63h** identifiziert werden konnten. Die Entstehung des Bromidsalzes beruht auf Spuren von *t*BuPClBr und *t*BuPBr<sub>2</sub>, die im verwendeten

*t*BuPCl<sub>2</sub> vorhanden waren. Durch Hydrolyse entsteht daraus HBr, welches für die Salzbildung verantwortlich ist (Schema 10.6).



Schema 10.6: Bildung des Hydrobromids des Bis(iminophosphoranyl)phosphans **63h**.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass das Gleichgewicht für die Substitution des zweiten Cl-Atoms wohl auf der Seite des Monochlorphosphans und Ph<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub> liegt. Erst in Anwesenheit einer Säure (HBr) wird das stark basische Bis(iminophosphoranyl)phosphan **63h** bevorzugt protoniert und das Gleichgewicht damit auf die Seite des bis-substituierten Produkts verschoben. Die farblosen Einkristalle von **63h**·HBr kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer molekularen Einheit, wie in Abbildung 10.9 gezeigt.

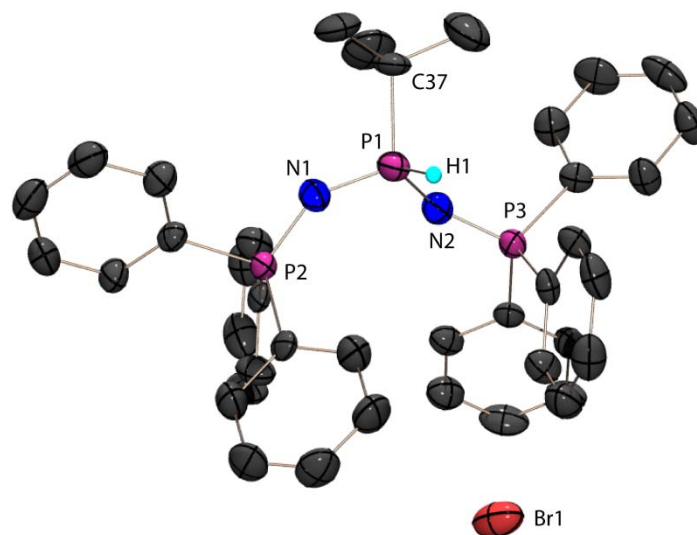


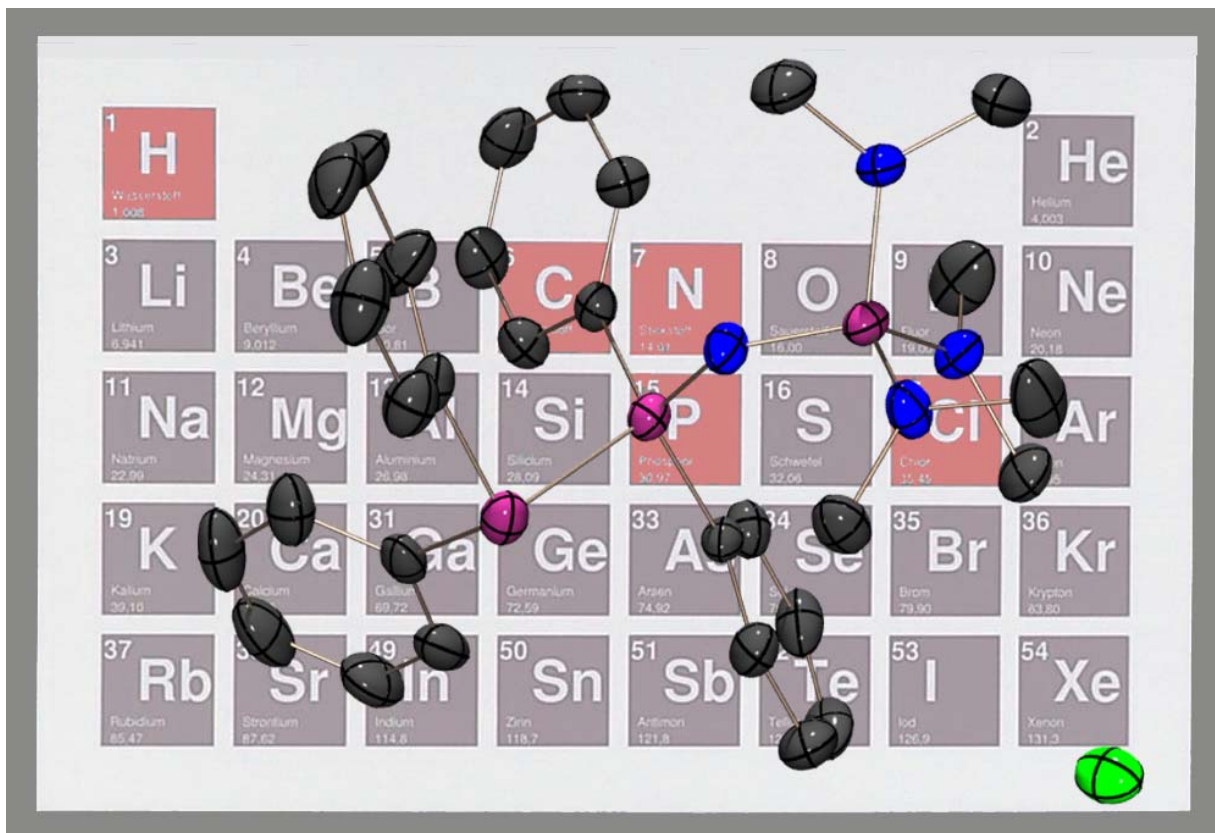
Abbildung 10.9: Molekülstruktur von **63h**·HBr im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 10.14: Ausgewählte Bindungsparameter von **63h**·HBr.

Bindungslängen [Å]			
P1-C37	1.810(8)	P2-N1	1.569(5)
P1-H1	1.53(6)	P1-N2	1.597(8)
P1-N1	1.568(6)	P3-N2	1.569(5)
Bindungswinkel [°]			
N1-P1-N2	116.0(3)	N2-P1-H1	109(3)
N1-P1-C37	108.7(4)	C37-P1-H1	102(3)
N2-P1-C37	112.9(3)	P2-N1-P1	144.5(6)
N1-P1-H1	108(2)	P1-N2-P3	136.0(3)

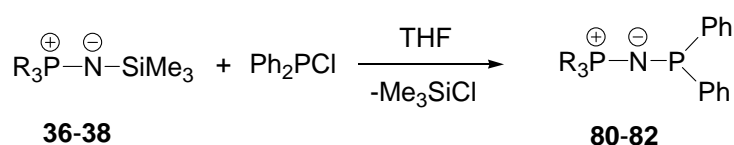
In Tabelle 10.14 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Alle Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (102(3)-116.0(3)°, 105.7(3)-113.6(3)° (P2), 106.4(3)-113.7(3)° (P3)). Alle P-N-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung. Die P-H-Bindungslänge ist mit 1.53(6) Å bemerkenswert lang. Sie ist bedeutend länger, als in strukturell vergleichbaren Kationen, in denen die P-H-Bindungslängen zwischen 1.29 und 1.41 Å liegen.<sup>[158]</sup> Im literaturbekannten Kation  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N})_2\text{-P}^+(\text{H})\text{tBu}]$ <sup>[159]</sup> wurde im Vergleich zu **63h**·HBr jedoch sogar eine geringfügig längere P-H-Bindungslänge (1.57(2) Å) gefunden.

## 11 Iminophosphoranyl-phosphane $R_3PNR_2'$



## 11.1 Synthesen

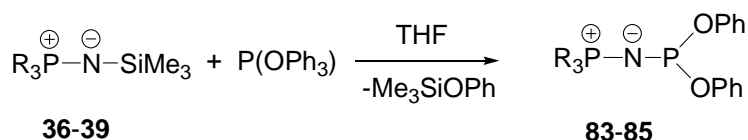
Iminophosphoranyl-substituierte Diphenylphosphane R<sub>3</sub>P=N-PPh<sub>2</sub> mit R = Ph<sup>[160]</sup> und NMe<sub>2</sub><sup>[161]</sup> sind literaturbekannt. Sie wurden, ausgehend von den entsprechenden Lithiumimiden R<sub>3</sub>PNLi, durch Reaktion mit Ph<sub>2</sub>PCl unter Abspaltung von LiCl hergestellt. Auch in München haben Iminophosphoranylphosphane Tradition. In Pionierarbeiten von H. Nöth aus dem Jahre 1969 wurde alternativ zu Ph<sub>3</sub>PNLi das entsprechende Trimethylsilyliminophosphoran Ph<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> verwendet.<sup>[162]</sup> Ein großer Vorteil dieser Synthese ist die Bildung von Me<sub>3</sub>SiCl als Nebenprodukt, welches leicht entfernt werden kann und die Aufreinigung des Iminophosphoranylphosphans ganz erheblich erleichtert. Als Zwischenprodukt in dieser Reaktion konnten die Autoren das Heptaphenylphosphornitridchlorid <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachweisen.



Schema 11.1: Synthese der Iminophosphoranyl-substituierte Diphenylphosphane **80-82**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der von H. Nöth beschriebene Weg auf die Synthese des (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-Derivats **81** ausgeweitet. (s. Schema 11.1).

Die Synthesen der iminophosphoranyl-substituierten Diphenoxyphosphane erfolgt durch die Umsetzung der Silylverbindungen mit Triphenylphosphit<sup>[161]</sup> (Schema 11.2).



Schema 11.2: Synthese der Iminophosphoranyl-substituierten Diphenoxyphosphane **83-85**.

Tabelle 11.1: <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Phosphane **80-85** (Kopplungskonstanten in Hz).

		<b>80</b>	<b>81</b>	<b>82</b>	<b>83</b>	<b>84</b>	<b>85</b>	
$\delta^{31}\text{P}$	P1	38.3	38.8	38.7	142.7	138.5	136.1	
	P2	18.1	31.6	32.6	9.3	22.2	24.1	
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	104.7	114.2	103.5	43.4	78.6	40.1	

Die Signale der Phosphoniumzentren erscheinen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum in einem Bereich von 9.3-32.6 ppm. Die Resonanzen der Phosphor(III)atome sind stark abhängig vom Substituenten. In iminophosphoranyl-substituierten Diphenylphosphanen (**80-82**) liegen die <sup>31</sup>P-NMR-Signale zwischen 38.3-38.8 ppm und sind im Gegensatz zu den iminophosphoranyl-substituierten Diphenoxyphosphanen (**83-85**) (136.1-142.7 ppm) stark zu hohem Feld verschoben. Die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten sind im Falle der iminophosphoranyl-substituierten Diphenylphosphane (**80-82**) deutlich größer, als in den entsprechenden iminophosphoranyl-substituierten Diphenoxyphosphanen (**83-85**).

Von den Verbindungen **80**, **83** und **85** konnten Einkristalle gewonnen werden, an denen eine Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung durchgeführt wurde. Das Phosphan **80**·CH<sub>3</sub>CN kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül mit einem Lösemittelmolekül Acetonitril und ist in Abbildung 11.1 zu sehen. Das Phosphan **83** kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül und ist in Abbildung 11.2 dargestellt. Verbindung **85** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 11.3 dargestellt und besteht aus einem Molekül.

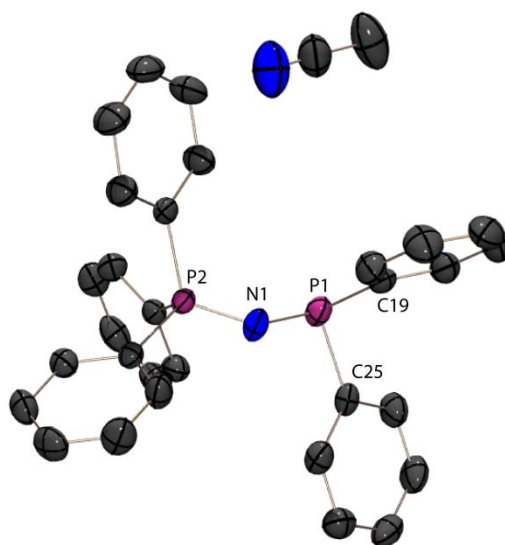


Abbildung 11.1: Molekülstruktur von **80**·CH<sub>3</sub>CN im Kristall; asymmetrische Einheiten; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 11.2: Ausgewählte Bindungsparameter von **80**.

Bindungslängen [Å]			
P1-N1	1.662(2)	P-C <sup>a)</sup>	1.823
P2-N1	1.563(2)		
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	128.1(1)	N1-P1-C25	101.9(1)
N1-P1-C19	102.0(1)	C19-P1-C25	100.0(1)

<sup>a)</sup> Durchschnitt

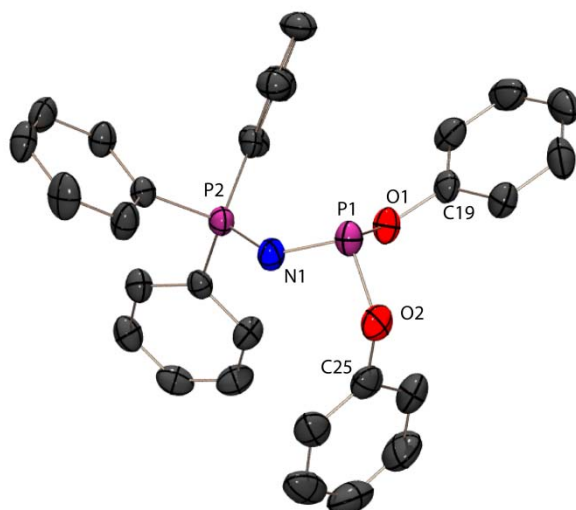


Abbildung 11.2: Molekülstruktur von **83** im Kristall; asymmetrische Einheiten; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 11.3: Ausgewählte Bindungsparameter von **83**.

Bindungslängen [Å]			
P1-N1	1.616(2)	P-C <sup>a)</sup>	1.800
P2-N1	1.557(2)	P-O <sup>a)</sup>	1.661
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	137.5(1)	O1-P1-N1	99.4(1)
O1-P1-O2	101.1(1)	O2-P1-N2	102.1(1)

<sup>a)</sup> Durchschnitt

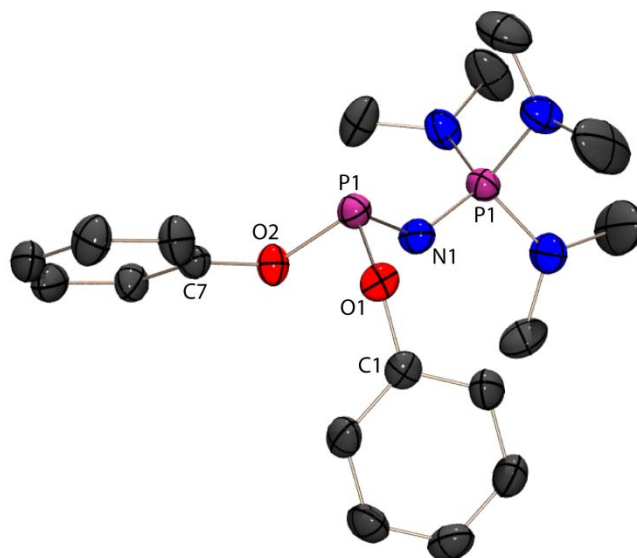


Abbildung 11.3: Molekülstruktur von **85** im Kristall; asymmetrische Einheiten; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Tabelle 11.4: Ausgewählte Bindungsparameter von **85**.

Bindungslängen [Å]			
P1-N1	1.620(2)	P-O <sup>a)</sup>	1.674
P2-N1	1.553(2)		
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	132.3(1)	O1-P1-N1	104.0(1)
O1-P1-O2	99.1(1)	O2-P1-N1	95.9(1)

<sup>a)</sup> Durchschnitt

In allen drei gezeigten Strukturen sind die dreifach koordinierten Phosphoratome (P1) pyramidal koordiniert (Winkelsummen: 303.9° (**80**), 302.6° (**83**) und 299.0° (**85**)). Die Phosphonium Phosphoratome (P2) sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die P-N-Bindungsabstände liegen alle zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung und stehen im Einklang mit den bereits diskutierten Strukturen mit einer P-N-P-Einheit. Die P-N-P-Winkel unterscheiden sich in den Phosphanen **80**, **83** und **85** deutlich voneinander. Im Falle des kleinsten P-N-P-Winkel im Phosphan **80**, ist die größte <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>-Kopplung (104.7 Hz) zu finden. Bei den Phosphanen **83** und **85** sind die P-N-P-Winkel größer (137.5(1)° (**83**) und 132.3° (**85**)) und folglich die korrespondierende <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>-Kopplung mit 43.4 Hz und 40.1 Hz deutlich kleiner. Durch den kleineren Winkel kann das freie Elektronenpaar am Phosphor(III)atom besser mit dem Phosphor(V)atom koppeln, was im Einklang mit den unterschiedlichen Kopplungskonstanten steht.

Die Phosphane **80-85** sind sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. In einem Fall (**80**) konnten von einem oxidierten HCl-Adukt (**87**) Einkristalle aus einer THF Lösung gewonnen werden, von denen mittels Röntgenbeugung die Struktur aufgeklärt werden konnte. Verbindung **87** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 11.4 links abgebildet, während rechts die Ausbildung der Wasserstoffbrücke (O1-H1...Cl1i) dargestellt ist. Alle relevanten Bindungsparameter sind in Tabelle 11.5 aufgelistet und liegen im erwarteten Bereich. Beide Phosphoratome P1 und P2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die P-N-Bindungslängen (P1-N1: 1.585(2) Å und P2-N1: 1.578(2) Å) liegen wie im HCl freien Phosphan **80** in einem Bereich zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung. Verbindung **87** weist zwei mögliche Protonierungszentren auf. Zum einen könnte eine Protonierung am Sauerstoffatom, zum anderen am Iminostickstoffatom möglich sein. In diesem Fall ist das Proton am Sauerstoffatom O1 lokalisiert. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem von Verbindung **78h**·HCl (s. Kapitel 10.2.2), bei der das Proton ebenfalls am Sauerstoffatom und nicht am Iminostickstoffatom lokalisiert wurde.

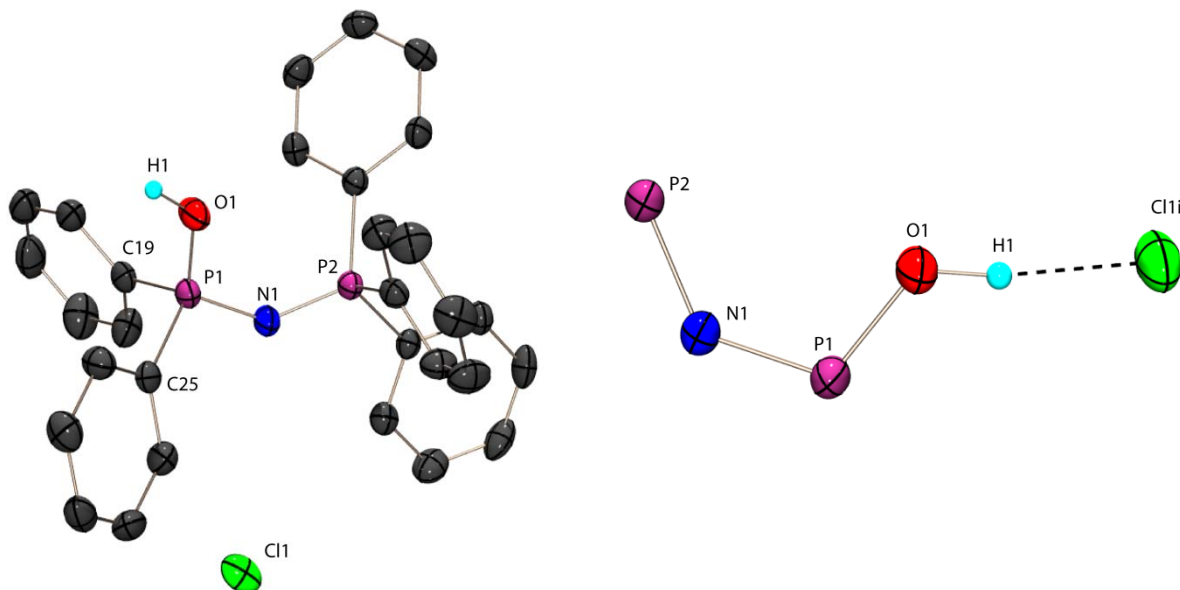


Abbildung 11.4: Molekülstruktur von **87** im Kristall: links: asymmetrische Einheiten; rechts: O-H...Cl Wasserstoffbrücke, Kohlenstoffatome aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet, Symmetrieoperation:  $i = 1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 11.5: Ausgewählte Bindungsparameter von **87**.

Bindungslängen [Å]			
P1-N1	1.585(2)	P1-O1	1.540(2)
P2-N1	1.578(2)	O1-H1	0.96(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	131.8(1)	N1-P1-C19	107.6(1)
O1-P1-N1	113.1(1)	N1-P1-C25	109.4(1)
O1-P1-C19	109.7(1)	C19-P1-C25	106.7(1)
O1-P1-C25	110.0(1)		
H-Brückenbindung [Å] [Å] [Å] [°]			
O1-H1...Cl1i	0.96(3)	1.86(3)	2.813(2) 171(3)

Bei der Umsetzung vom Trimethylsilyliminophosphoran (**38**) mit Diphenylchlorphosphan in THF entsteht neben dem erwarteten Produkt **82** ein farbloser, in Acetonitril löslicher Feststoff. Bei diesem Feststoff handelt es sich um Verbindung **86**.

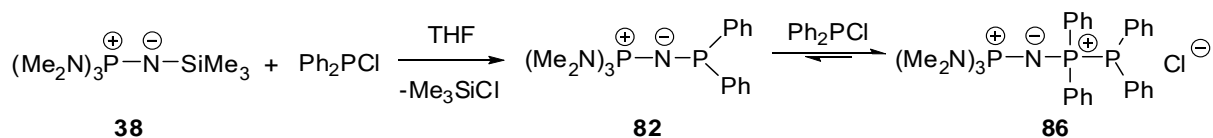


Tabelle 11.6: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **86** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

<b>86</b>		
$\delta^{31}\text{P}$	P1	17.8
	P2	27.3
	P3	-16.2
$^1J_{\text{PP}}$	P1P3	254.9
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	8.5

Die Bildung dieser Verbindung zeigt, dass die zuerst gebildete Verbindung **82** so elektronenreich ist, dass sie sofort ein weiteres Mal mit dem Elektrophil Ph<sub>2</sub>PCI unter Bildung vom *N*-Diphenylphosphino-tri(dimethyl)aminophosphazen **86** reagiert. Bei einer gezielten Umsetzung im Verhältnis 1:2 entsteht ausschließlich **86**. Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten des Diphospheniumkations **86** (Tabelle 11.6) stehen im Einklang mit literaturbekannten Diphospheniumkationen (z.B. [Ph<sub>3</sub>P-PPh<sub>2</sub>][GaCl<sub>4</sub>]).<sup>[163]</sup> Das Signal des dreiwertigen Phosphoratoms P3 erscheint im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei -16.2 ppm ( $\delta_{\text{Phosphan}} = -23$  bis 3 ppm).<sup>[163]</sup> Das Signal des direkt gebundenen fünfwertigen Phosphoratoms P1 beobachtet man bei 17.8 ppm ( $\delta_{\text{Phosponium}} = 15$  bis 80 ppm).<sup>[163]</sup> Die  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ist mit 254.9 Hz im Vergleich zu den literaturbekannten Diphosponiumkationen ein wenig kleiner ([Ph<sub>3</sub>P-PPh<sub>2</sub>][GaCl<sub>4</sub>]: 340 Hz), liegt jedoch im Bereich einer direkten P(III)P(V)-Kopplung (157 Hz bis 684 Hz).<sup>[35]</sup>

Farblose Einkristalle von **86** konnten isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Verbindung **86** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist Abbildung 11.5 abgebildet und beinhaltet eine Formeleinheit.

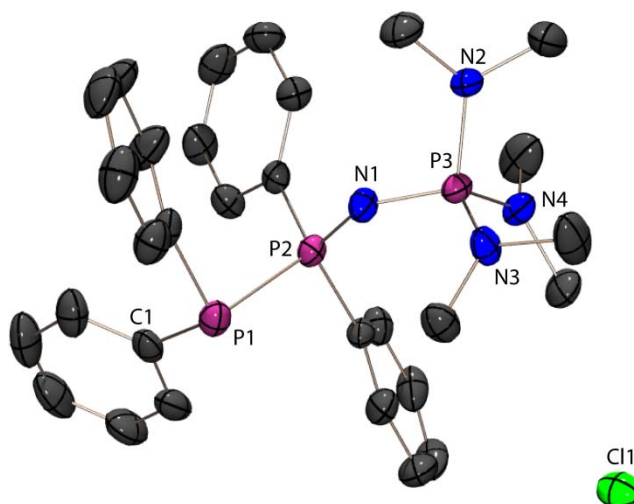


Abbildung 11.5: Molekülstruktur von **86** im Kristall: asymmetrische Einheiten; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 11.7: Ausgewählte Bindungsparameter von **86**.

Bindungslängen [Å]			
P1-P2	2.209(1)	P3-N <sup>a), b)</sup>	1.62
P2-N1	1.575(2)	P1-C <sup>a)</sup>	1.81
P3-N1	1.581(2)		
Bindungswinkel [°]			
P2-N1-P3	137.1(1)	P2-P1-C1	100.5(1)
P2-P1-C1	102.8(1)	C1-P1-C7	106.6(1)

<sup>a)</sup> gemittelter Wert; <sup>b)</sup> außer P3-N1

Die Phosphoratome P2 und P3 sind leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert (103.6(1)-115.6(1)° (P2) und 107.3(1)-118.6(1)° (P3)). Das Phosphoratom P1 ist pyramidal koordiniert (Winkelsumme: 309.9°). Die P-N-Bindungsabstände von P2-N1 und P3-N1 liegen mit 1.575(2) und 1.581(2) Å im Bereich zwischen einer formalen P-N-Einfach- und Doppelbindung und steht im Einklang mit den zuvor diskutierten Strukturen mit einer P-N-P-Einheit. Der P-P-Bindungsabstand liegt mit 2.209(1) Å im typischen Bereich für eine P-P-Einfachbindung und stimmen mit literaturbekannten Diphosphoniumkationen (z.B. [Ph<sub>3</sub>P-PPh<sub>2</sub>][GaCl<sub>4</sub>]) gut überein.<sup>[163,164]</sup> Alle weiteren Bindungslängen und -winkel liegen ebenfalls im erwarteten Bereich und sind in Tabelle 11.7 zusammengefasst. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass das Diphosphoniumkation **86**, im Gegensatz zu den literaturbekannten Diphosphoniumkationen<sup>[163]</sup> ohne Zusatz einer Lewis Säure (z.B. GaCl<sub>3</sub>) sofort entsteht und als Chloridsalz stabil ist.

## 11.2 Umsetzungen mit Chalkogenen S, Se und Te

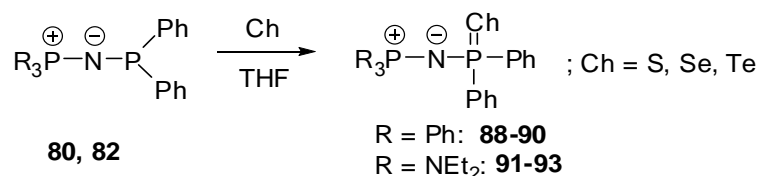

 Schema 11.3: Umsetzung von R<sub>3</sub>PNPPh<sub>2</sub> mit Schwefel, Selen und Tellur.

 Tabelle 11.8: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **88-93** (Kopplungskonstanten in J in Hz).

		<b>88</b> (S) <sup>[160,165]</sup>	<b>89</b> (Se)	<b>90</b> (Te)	<b>91</b> (S)	<b>92</b> (Se)	<b>93</b> (Te)	
$\delta^{31}\text{P}$	P1	44.3	35.8	-7.6	36.8	27.8	-15.5	$  \begin{array}{c} \oplus \\ \text{R}_3\text{P}_2-\text{N}^{\ominus}-\text{P}_1^{\oplus} \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \text{Ch} \end{array}  $
	P2	16.1	16.8	17.7	25.0	25.6	26.5	
$\delta\text{Ch}$	Ch	-	-140.2	-357.3	-	-162.5	-412.7	
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2	2.0	3.1	6.5	23.6	25.6	30.8	
$^1J_{\text{ChP}}$	ChP1	-	729.6	1795.3	-	711.3	1750.0	
$^3J_{\text{ChP}}$	ChP2	-	10.3	17.7	-	11.0	26.3	

Die Umsetzungen der Phosphane **80** und **82** mit Schwefel, Selen und Tellur zeigen vor allem bei der Umsetzung mit Tellur den stark elektronenreichen Charakter dieser Phosphane. Die Umsetzungen

erfolgen bereits bei Raumtemperatur. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **88-93** sind in Tabelle 11.8 aufgelistet. Phosphantelluride sind in der Literatur nur wenig beschrieben und meist nicht hinreichend charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten stimmen gut mit den in der Literatur bekannten Werten für  $R_3P=Ch$  ( $Ch = S, Se$  und  $Te$ ) überein. Die  $^1J_{ChP}$ -Kopplungskonstanten im Falle von Selen ( $^1J_{SeP} = 711$  und  $730$  Hz) und Tellur ( $^1J_{TeP} = 1750$  und  $1795$  Hz) liegen im erwarteten Bereich einer formalen Phosphor-Chalkogen-Doppelbindung ( $^1J_{SeP} = -500$  bis  $-1200$  Hz;  $^1J_{TeP} = 1324$  bis  $2290$  Hz).<sup>[166]</sup> N. Kuhn *et al.* haben 1990<sup>[167]</sup> eine Reihe von Phosphanseleniden und -telluriden ( $R_3PCh$  mit  $R = Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu, t-Bu, n-Pent, c-Pent$ ) NMR-spektroskopisch untersucht. Die  $^{125}Te$ -NMR-Spektren von N. Kuhn sind bei tiefen Temperaturen ( $-40$  °C) aufgenommen, da bei Raumtemperatur der spontan einsetzende Zerfall zum Phosphan und elementarem Tellur keine genauen Messwerte liefern würde. Bemerkenswert ist, dass in unseren zwei Verbindungen (**90** und **93**) dieser Zerfall nicht beobachtet wird, sie sind bei Raumtemperatur stabil. Im Falle von **88** konnten Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung gewonnen werden. Verbindung **88** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 11.6 ist die asymmetrische Einheit von **88** abgebildet, welche ein komplettes Molekül beinhaltet. Beide Phosphoratome P1 und P2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $103.4(2)$ - $120.5(1)^\circ$  (P1) und  $103.3(2)$ - $116.0(1)^\circ$  (P2)). Die Bindungslängen werden mit Verbindung **95** verglichen und dort diskutiert.

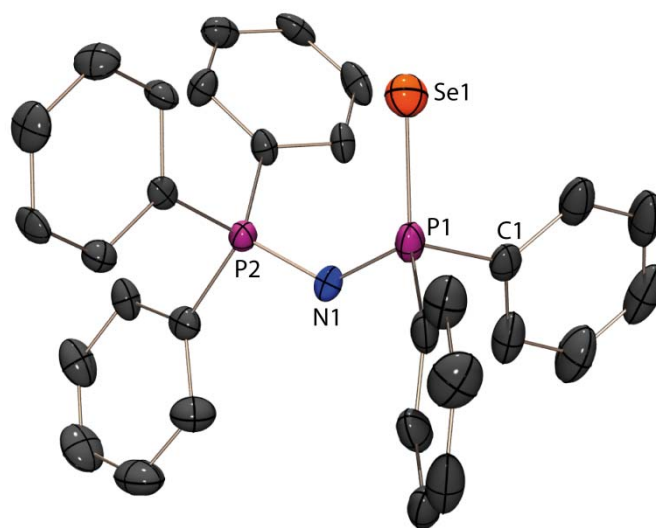


Abbildung 11.6: Molekülstruktur von **88** im Kristall: asymmetrische Einheiten; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 11.9: Ausgewählte Bindungsparameter von **88**.

Bindungslängen [Å]			
Se1-P1	2.133(2)	P2-N1	1.579(3)
P1-N1	1.621(4)	P-C <sup>a)</sup>	1.808
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	131.3(3)		
Torsionswinkel [°]			
P2-N1-P1-Se1	3.6(1)		

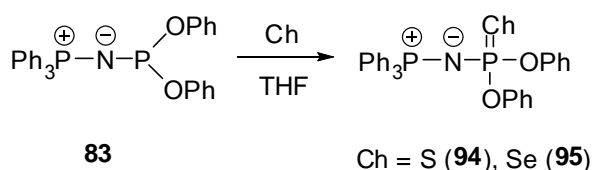
<sup>a)</sup> gemittelter Wert

 Schema 11.4: Umsetzung von R<sub>3</sub>PNP(OPh)<sub>2</sub> mit Schwefel und Selen.

 Tabelle 11.10: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **94** und **95** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

		<b>94</b> (S) <sup>[160]</sup>	<b>95</b> (Se)	
$\delta^{31}\text{P}$	P1	52.7	46.5	
	P2	13.0	13.0	
$\delta\text{Ch}$	Ch	-	-137.1	
<sup>2</sup> J <sub>PP</sub>	P1P2	31.9	30.6	
<sup>1</sup> J <sub>ChP</sub>	ChP1	-	921.2	
<sup>3</sup> J <sub>ChP</sub>	ChP2	-	3.0	

Die Umsetzungen von **83** mit Schwefel und Selen verlaufen ebenfalls bei Raumtemperatur ohne Zusatz eines Katalysators. Bei der Umsetzung von **83** mit Tellur hingegen kam es zu keiner Reaktion. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 11.10 aufgelistet. Die NMR-Daten des Sulfids **94** und des Selenids **95** stimmen gut mit den entsprechenden Sulfiden **88** und **91**, sowie den Seleniden **89** und **92** überein. Die Tatsache, dass bei diesen Umsetzungen kein Phosphantellurid beobachtet werden konnte, belegt, dass wie erwartet die Phenylgruppen einen größeren mesomer schiebenden Effekt (+M-Effekt) haben als die Phenoxygruppen. Der Phosphor in RP(OPh)<sub>2</sub> ist danach weniger elektronenreich als im Vergleich zu RPPH<sub>2</sub>. Es gelang, Einkristalle von Verbindung **95** zu erhalten und diese röntgenographisch zu untersuchen. Verbindung **95** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 11.7 abgebildet und beinhaltet ein Molekül. Beide Phosphoratome P1 und P2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. (102.8(1)-121.8(1)° (P1) und 105.2(1)-116.0(1)° (P2)). Die P-N-Bindungslängen liegen bei Verbindung **88** (Tabelle 11.9) und auch **95** im Bereich zwischen einer formalen Doppel- und Einfachbindung und in derselben Größenordnung, wie bei den zuvor diskutierten Strukturen. Die P-Se-Bindungslängen liegen mit 2.133(2) (**88**) und 2.082(1) Å (**95**) in einem typischen Bereich für formale P=Se-Doppelbindungen (2.093 Å).<sup>[168]</sup>

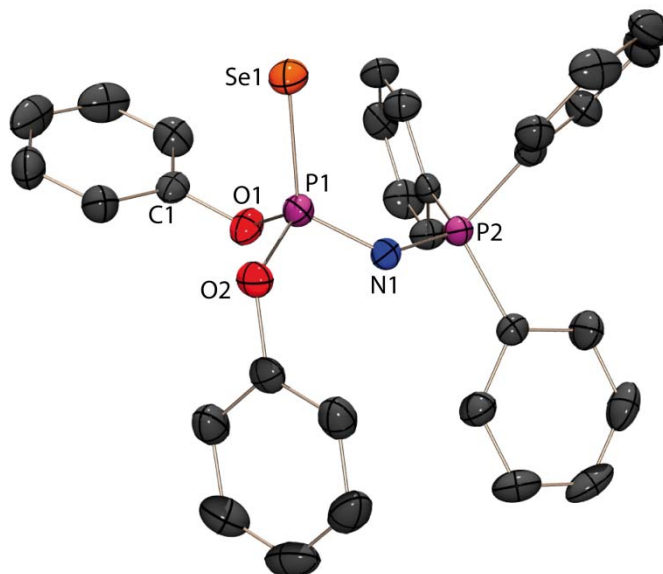


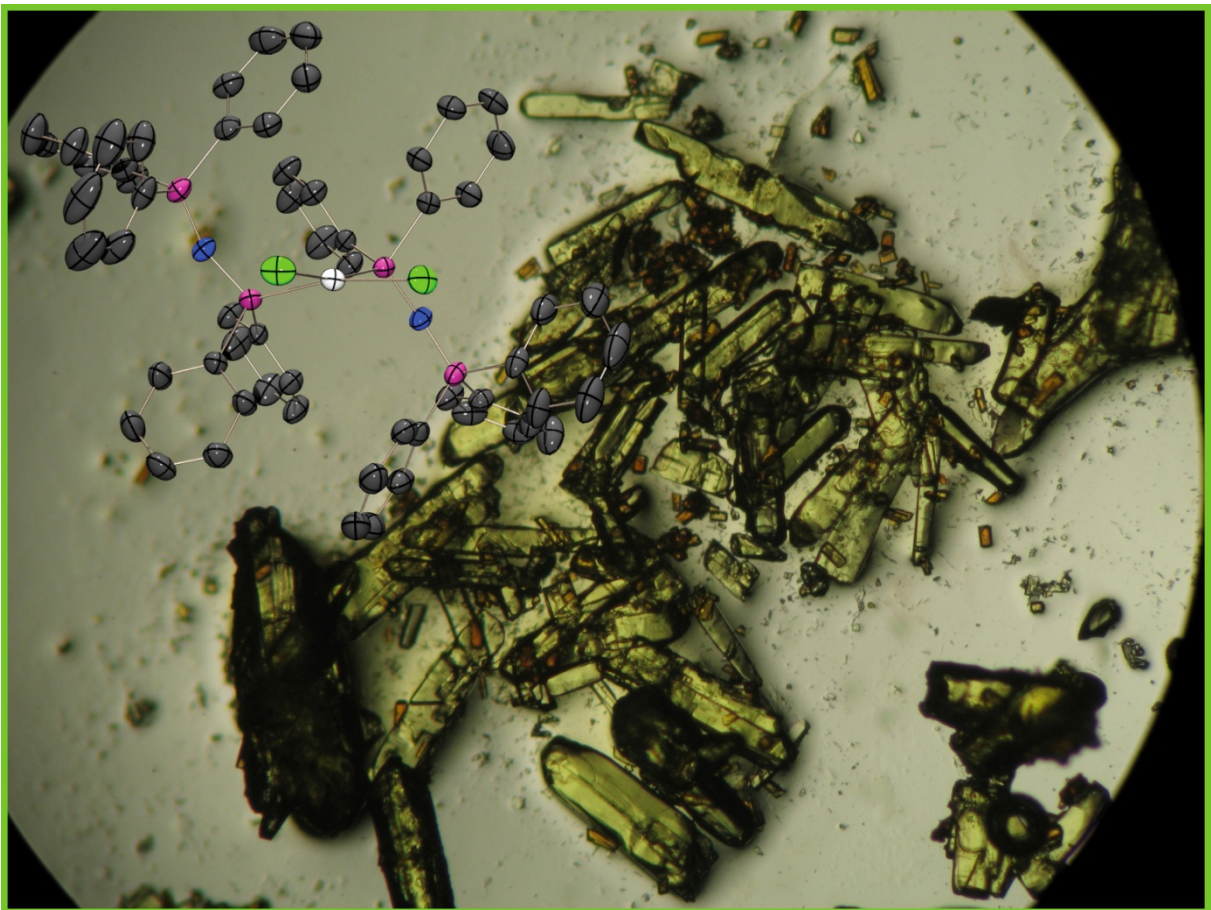
Abbildung 11.7: Molekülstruktur von **95** im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 11.11: Ausgewählte Bindungsparameter von **95**.

Bindungslängen [Å]	
Se1-P1	2.082(1)
P1-N1	1.575(2)
P2-N1	1.574(2)
Bindungswinkel [°]	
P1-N1-P2	136.2(1)
Torsionswinkel [°]	
P2-N1-P1-Se1	-57.6(2)

Die P1-N1-P2-Winkel der beiden Selenide **88** und **95** liegen beide im selben Bereich ( $131.3(3)^\circ$  und  $136.2(1)^\circ$ ). Die Diederwinkel P2-N1-P1-Se1 in den Seleniden **88** und **95** unterscheiden sich hingegen deutlich voneinander. Während sich bei **88** das Selenatom Se1 praktisch in der P-N-P-Ebene befindet (P2-N1-P1-Se1:  $3.6(1)^\circ$ ), liegt Se1 in **95** nicht in dieser Ebene (P2-N1-P1-Se1:  $-57.6(2)^\circ$ ).

## 12 Übergangsmetall-Komplexe mit Iminophosphoranylphosphanen



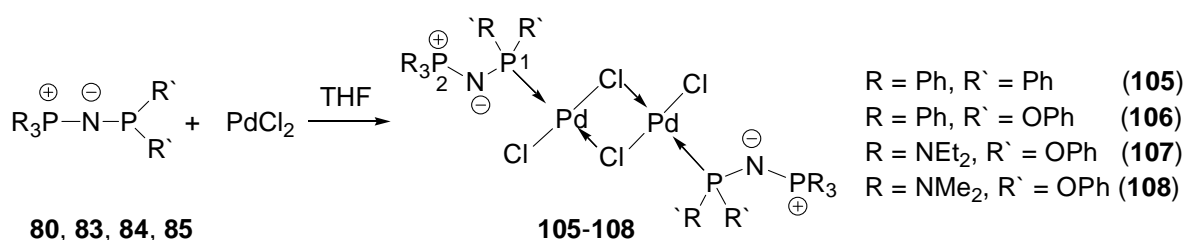


## 12.1 Allgemeines

Die katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallkatalysatoren können durch geeignete Wahl von Liganden, auf Grund der elektronischen bzw. sterischen Natur beeinflusst werden.<sup>[169]</sup> Zu den am besten untersuchten Liganden zählen Phosphane, welche die katalytische Aktivität elektronisch (z.B. durch Erhöhung der Elektronendichte am Metall bzw. durch  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften) beeinflussen. Dadurch ist es möglich die Reaktivität und die Selektivität der katalytischen Wirkung zu steigern. Dies wurde 1970 durch Schrock<sup>[170]</sup> gezeigt. Bei der Untersuchung des Hydrierungskatalysators  $[\text{RhH}_2(\text{PPh}_3)_2\text{L}_2]$  (L = Lösemittel) für Olefine, Diolefine und Acetylen wurde beobachtet, dass beim Ersatz des Triphenylphosphans durch stärker basische Phosphane (z.B.  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{PPhMe}_2$  und  $\text{PMe}_3$ ) die katalytische Reduktion der Ketone unter besonders milden Bedingungen möglich ist. Im Zuge dieser Arbeit, und gerade im Hinblick auf die möglichen Anwendungen in Katalysatoren, sollten die iminophosphoranyl-substituierten Phosphane **80**, **83**, **84** und **85** auf ihre Eigenschaften als Liganden untersucht werden. Durch den stark elektronenreichen Charakter dieser Phosphane sollte es möglich sein, Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren.

## 12.2 PdCl<sub>2</sub>-Komplexe

### 12.2.1 Komplexe (LPdCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



Schema 12.1: Umsetzungen von **80**, **83**, **84** und **85** mit PdCl<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:1 in THF.

Tabelle 12.1: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **105-108** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

		<b>105</b>	<b>106</b>	<b>107</b>	<b>108</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	42.7	145.9	26.3	27.6
	P2	19.1	12.3	19.9	22.9
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	13.6	63.9	54.8	68.5

Die Iminophosphoranyl-Phosphane **80**, **83**, **84** und **85** reagieren mit der äquimolaren Menge PdCl<sub>2</sub> in THF bei RT glatt zu den zweikernigen Chlorido-verbrückten Komplexen (**105-107**). Die Reaktionen sind innerhalb einer Stunde abgeschlossen. Verbindungen **105** und **107** kristallisieren als blass gelbe Stäbchen aus den Reaktionslösungen und konnten mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Verbindung **105** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welches durch Spiegelung am Inversionszentrum vervollständigt wird (Abbildung 12.1). Beide Phosphoratome P1

und P2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $99.6(2)$ - $114.8(1)^\circ$  (P1) und  $105.0(2)$ - $115.1(2)^\circ$  (P2)). Die relevanten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12.5 aufgelistet und werden in Abschnitt 12.2.2 ausführlich diskutiert.

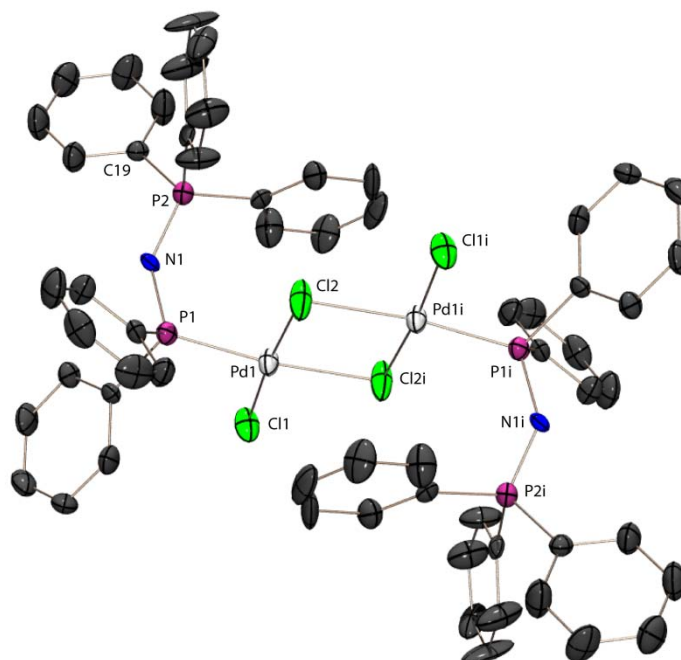


Abbildung 12.1: Molekülstruktur von **105** im Kristall: molekulare Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieeoperation:  $i = 1-x, -y, -z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.2: Ausgewählte Bindungsparameter von **105**.

Bindungslängen [Å]			
Pd1-Cl1	2.278(1)	Pd1-Cl2i	2.428(1)
Pd1-Cl2	2.324(1)	P1-N1	1.603(3)
Pd1-P1	2.209(1)	P2-N1	1.574(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	138.0(2)	Cl2-Pd1-P1	93.5(1)
Cl1-Pd1-Cl2	175.0(1)	Cl2-Pd1-Cl2i	85.4(1)
Cl1-Pd1-P1	91.5(1)	Cl2i-Pd1-P1	173.3(1)
Cl1-Pd1-Cl2i	89.9(1)	Pd1-Cl2-Pd1i	94.7(1)

Verbindung **108** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welches durch eine Spiegelung am Inversionszentrum vervollständigt wird (Abbildung 12.2). Beide Phosphoratome P1 und P2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $103.3(1)$ - $121.3(1)^\circ$  (P1) und  $103.9(1)$ - $117.6(1)^\circ$  (P2)). Die relevanten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12.3 enthalten.

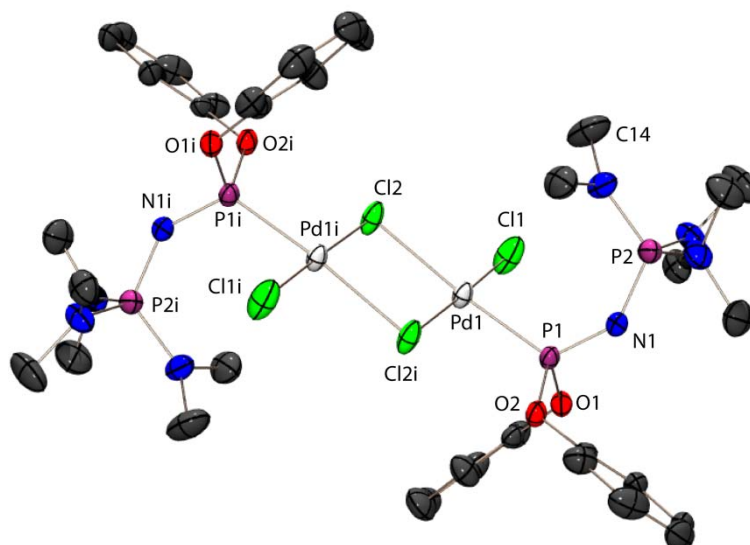
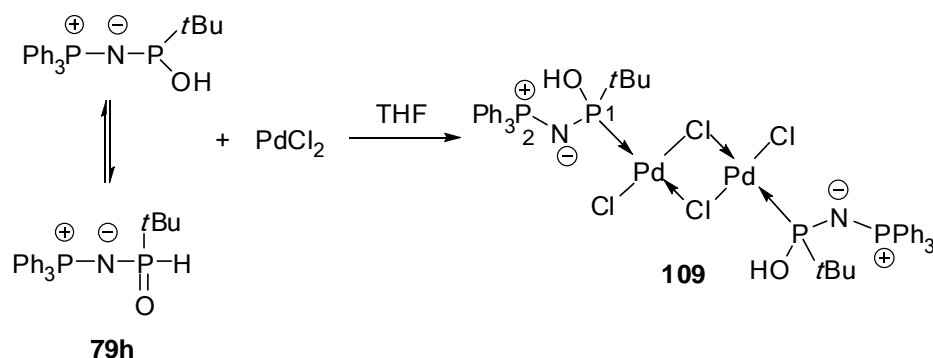


Abbildung 12.2: Molekülstruktur von **108** im Kristall; molekulare Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieeoperation:  $i = 2-x, 1-y, 1-z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.3: Ausgewählte Bindungsparameter von **108**.

Bindungslängen [Å]			
Pd1-Cl1	2.274(1)	Pd1-Cl2i	2.316(1)
Pd1-Cl2	2.430(1)	P1-N1	1.554(2)
Pd1-P1	2.191(1)	P2-N1	1.575(2)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	141.0(1)	Cl2-Pd1-P1	175.3(1)
Cl1-Pd1-Cl2	91.5(1)	Cl2-Pd1-Cl2i	86.7(1)
Cl1-Pd1-P1	86.5(1)	Cl2i-Pd1-P1	95.5(1)
Cl1-Pd1-Cl2i	177.7(1)	Pd1-Cl2-Pd1i	93.3 (1)

Die Reaktion des Iminophosphoranil-substituierten Phosphinoxids **78** mit der äquimolaren Menge  $\text{PdCl}_2$  führte zum entsprechenden zweikernigen Komplex **109**. In diesem Komplex ist der Ligand **78** als das Tautomere der Hypophosphorigen Säure über den dreifach koordinierten Phosphor an das Palladiumatom koordiniert. Offensichtlich liegt das Phosphanoxid  $\leftrightarrow$  Hypophosphorige Säure Gleichgewicht in Lösung zwar praktisch vollständig auf der Seite des Phosphanoxids, die verschwindend kleine Konzentration reicht jedoch aus, um mit dem  $\text{PdCl}_2$  zu reagieren, so dass sich das Gesamtgleichgewicht auf die Seite des Komplexes **109** verschiebt. Der Komplex **109** wurde in Form farbloser Kristalle in Reinsubstanz isoliert. Einkristalle, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren, wurden aus der Reaktionslösung erhalten.


 Schema 12.2: Umsetzung von **78** mit PdCl<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:1 in THF.

Der Komplex **109** kristallisiert analog **108** in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welche durch Spiegelung am Inversionszentrum vervollständigt wird (Abbildung 12.3). Beide Phosphoratome P1 und P2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (103.4(1)-116.2(1)° (P1) und 105.1(1)-114.7(1)° (P2)). Das in **78** am Phosphoratom gebundene H-Atom wurde im Komplex **109** am Sauerstoffatom (und nicht am Stickstoffatom) lokalisiert. Zwischen der OH-Gruppe und dem terminalen Chloratom (Cl1) bildet sich eine Wasserstoffbrücke (O1-H1...Cl1) mit einem Abstand von O1-Cl1 von 2.941(3) Å. Der O-H-Cl-Winkel beträgt 133(4)°. Als Folge verdreht sich der Ligand derart, dass das Sauerstoffatom O1 in der Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Ebene zu liegen kommt (Diederwinkel O1-P1-Pd1-Cl1 = -15.5(1)°). Die relevanten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12.4 aufgelistet.

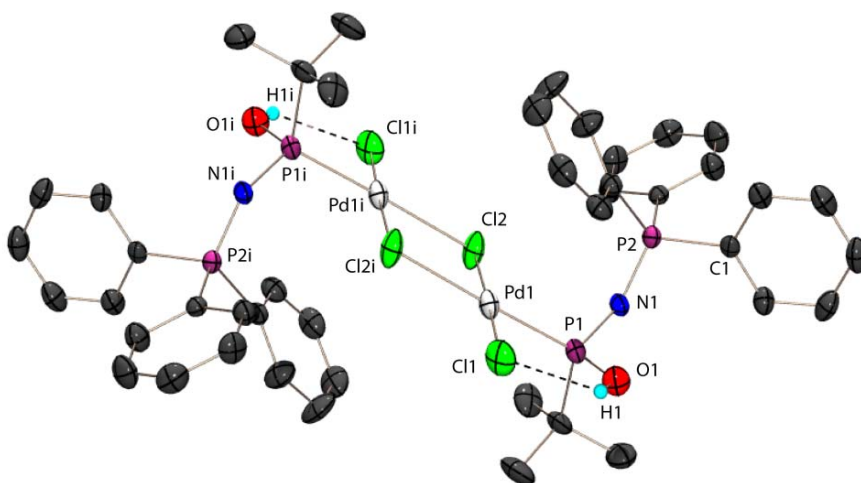


Abbildung 12.3: Molekülstruktur von **109** im Kristall: molekulare Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation: *i* = -*x*, -*y*, -*z*; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

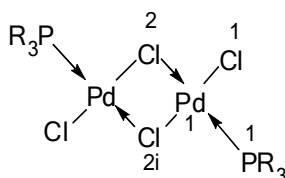
 Tabelle 12.4: Ausgewählte Bindungsparameter von **109**.

Bindungslängen [Å]			
Pd1-Cl1	2.306(1)	Pd1-Cl2i	2.463(1)
Pd1-Cl2	2.328(1)	P1-N1	1.592(3)
Pd1-P1	2.215(1)	P2-N1	1.579(3)

Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	132.4(2)	Cl2-Pd1-P1	92.2(1)
Cl1-Pd1-Cl2	177.0(1)	Cl2-Pd1-Cl2i	85.5(1)
Cl1-Pd1-P1	90.7(1)	Cl2i-Pd1-P1	177.6(1)
Cl1-Pd1-Cl2i	91.5 (1)	Pd1-Cl2-Pd1i	94.5(1)

### 12.2.2 Vergleichende Betrachtung der Strukturen von **105**, **108** und **109**

Zweikernige Chlorido-verbrückte Pd-Komplexe  $[\text{LPdCl}_2]_2$  ( $L = \text{R}_3\text{P}$ ) sind seit 1935 durch Arbeiten von Mann *et al.*<sup>[171]</sup> bekannt. Um die Ligandeneigenschaften der neuen Phosphane einschätzen zu können, werden für einen strukturellen Vergleich die Komplexe  $[\text{Ph}_3\text{PPdCl}_2]_2$ <sup>[172]</sup> und  $[\text{P(OPh)}_3\text{PdCl}_2]_2$ <sup>[173]</sup> herangezogen. Die dort verwendeten Phosphanliganden unterscheiden sich von den hier Eingesetzten lediglich durch einen formalen  $\text{Ph}_3\text{PN/Ph}$  bzw.  $\text{Ph}_3\text{PN/OPh}$  Austausch, so dass der Effekt des Iminophosphoranyl-Substituenten erkannt werden sollte. In allen Fällen liegen die *trans*-Isomere vor. Das Palladiumatom ist in allen Strukturen verzerrt quadratisch planar von einem  $\text{PR}_3$ -Substituenten, einem terminalen Chloratom und zwei verbrückenden Chloratomen koordiniert. Alle Moleküle arrangieren sich um das Inversionszentrum, welches in der Mitte des viergliedrigen  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ -Rings lokalisiert ist. In den phenylsubstituierten Komplexen **105** und  $[\text{Ph}_3\text{PPdCl}_2]_2$  sowie im Derivat **109** ist der Pd-Cl-Abstand zum Brückenchloratom Cl2i *trans* zum Phosphanliganden um ca. 10-11 pm länger als der Pd-Cl2 Abstand. Die Verhältnisse drehen sich in den OPh-substituierten Komplexen **108** und  $[\text{P(OPh)}_3\text{PdCl}_2]_2$  um, wobei die Differenz in etwa gleich bleibt (Tabelle 12.5). Aus diesen Erkenntnissen ist zu sehen, dass der Einfluss des Iminophosphoranyl-Substituenten auf die Struktur der diskutierten Pd-Komplexe nur sehr gering ist.



Schema 12.3: Struktur vom *trans*-Komplex  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2]$ .

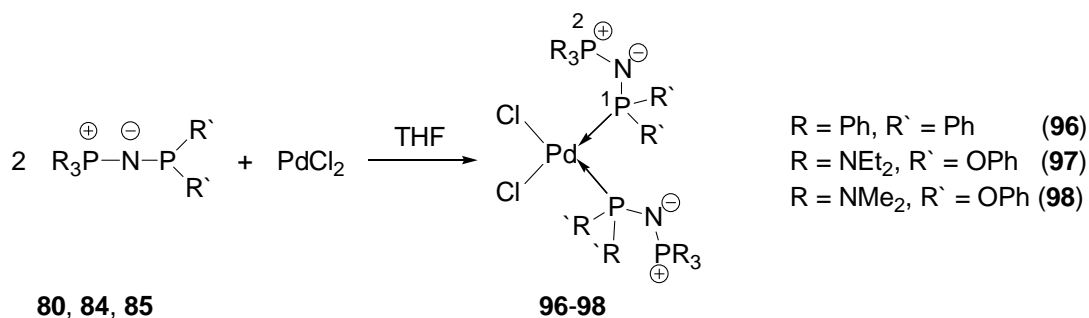
Tabelle 12.5: Vergleich der Bindungslängen in [Å] der Pd-Komplexe **105**, **108**, **109**,  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{P(OPh)}_3)_2]$ .

	<b>105</b>	<b>108</b>	<b>109</b>	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2]$	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{P(OPh)}_3)_2]$
Pd-P	2.209(1)	2.191(1)	2.215(1)	2.228(1)	2.187(3)
Pd-Cl1	2.278(1)	2.274(1)	2.306(1)	2.272(1)	2.269(3)
Pd-Cl2	2.324(1)	2.430(1)	2.328(1)	2.323(1)	2.413(2)
Pd-Cl2i	2.428(1)	2.316(1)	2.463(1)	2.413(1)	2.309(2)

### 12.2.3 Komplexe $\text{L}_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$

Setzt man die Iminophosphoranyl-Phosphane **80**, **84** und **85** mit  $\text{PdCl}_2$  in THF im Molverhältnis 2:1 um, so entstehen die *cis*-Bis(phosphan) Pd-Komplexe **96-98** (Schema 12.4). Die *cis*-Konformation am Pd-Atom resultiert eindeutig aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR chemischen Verschiebungen des koordinierten

Phosphoratoms, im Vergleich zu den entsprechenden  $\delta^{31}\text{P}$ -Werten literaturbekannter  $\text{cis-Cl}_2\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$  Komplexen, sowie aus den Kristallstrukturuntersuchungen (s.u.). Die Bildung der entsprechenden *trans*-Komplexe konnte nur mit dem Iminophosphoranyl-Phosphan **83**, beobachtet werden (Schema 12.5). In den Komplexen **96-98** sind die vier Phosphoratome paarweise isochron, jedoch anisogam, und bilden ein AA'XX'-Spinsystem. Auf Grund der vernachlässigbaren kleinen P,P-Kopplungskonstante zwischen den Phosphoratomen der Phosphoniumreste über sechs Bindungen ( $J_{\text{XX}'}$ ), sowie auf Grund der im Vergleich zu  ${}^2J_{\text{PNP}}$  ( $J_{\text{AX}}$ ) großen Kopplung  ${}^2J_{\text{PPdP}}$  ( $J_{\text{AA}'}$ ), reduziert sich das erwartete 2x10 Linien Signalmuster zu jeweils einem Pseudotriplett, welches für jedes der Phosphoratome P1 und P2 beobachtet wird. Daraus kann lediglich der Wert für  $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$  exakt entnommen werden. Geht man allerdings davon aus, dass  ${}^4J_{\text{PP}}$  ( $J_{\text{AX}'}$ ) sehr wahrscheinlich klein ist, so entspricht der Betrag von  $N$  näherungsweise  ${}^2J_{\text{PNP}}$  zwischen P1 und P2. Die  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe **96-98** sind in Tabelle 10.6 aufgeführt. Das Signal bei tieferem Feld gehört zum Phosphoratom, welches an das Palladiumzentrum koordiniert. Die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von 45.3 (**96**)-59.5 (**98**) ppm. Die  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung im literaturbekannten *cis*- $[\text{Pd}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]$ -Komplex liegt bei 83 ppm.<sup>[174]</sup> Dies passt gut mit den Ergebnissen von H. A. Brune *et al.* überein, dass Substituenten mit steigender Akzeptor-Wirkung die Resonanzen der Phosphoratome zu tiefem Feld verschieben.<sup>[175]</sup> Die  ${}^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten zwischen P1 und P2 liegen zwischen 10.0 Hz (**97**) und 30.3 Hz (**98**) und sind im Vergleich zum freien Liganden deutlich kleiner.



Schema 12.4: Umsetzungen von **80, 84** und **85** mit PdCl<sub>2</sub> im Verhältnis 2:1 in THF.

Tabelle 12.6:  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **96-98** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

		<b>96</b>	<b>97</b>	<b>98</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	45.3	54.4	59.5
	P2	13.1	18.1	19.9
${}^2J_{\text{PP}}$	P1P2	19.1	10.0	30.3

$${}^a) N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}}$$

Von den Komplexen **96** und **98** konnten Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung gewonnen werden. Der Komplex **96**·THF kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welches durch Spiegelung am Inversionszentrum vervollständigt wird (Abbildung 12.4) und einem Molekül THF, welches aus Gründen der Übersicht nicht mit abgebildet ist.

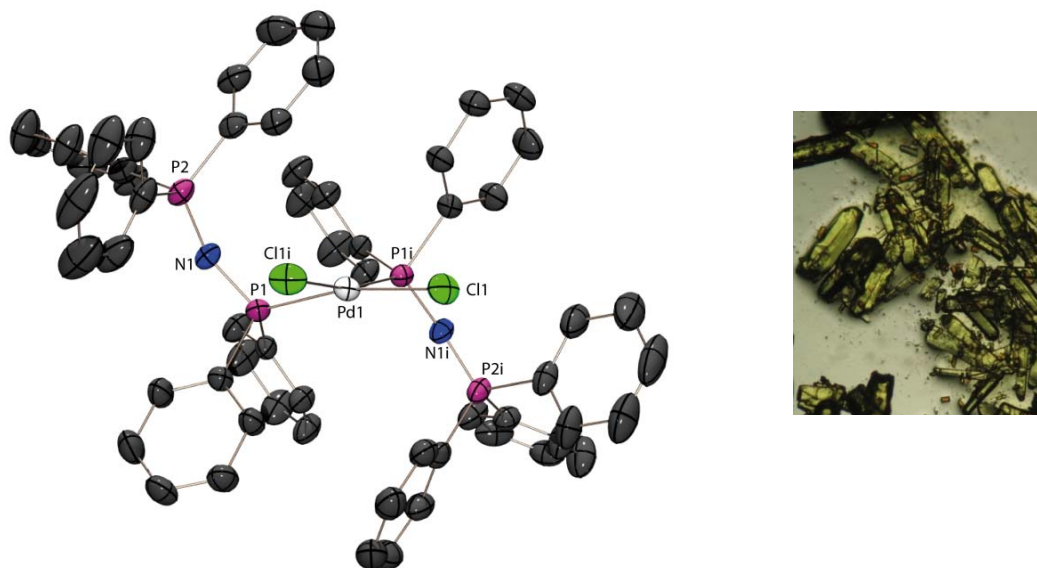


Abbildung 12.4: Molekülstruktur von **96**-THF im Kristall: molekulare Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation:  $i = x, y, \frac{1}{2} - z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.7: Ausgewählte Bindungsparameter von **96**.

Bindungslängen [Å]			
Pd1-Cl1	2.380(1)	P1-N1	1.615(3)
Pd1-P1	2.262(1)	P2-N1	1.571(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	142.1(2)	Cl1-Pd1-P1i	86.01(3)
Cl1-Pd1-P1	168.1(1)	P1-Pd1-P1i	98.18(4)
Cl1-Pd1-Cl1i	92.1(1)		

Betrachtet man Pd-Komplexe mit  $\text{PPh}_3$ , so ist in der Literatur lediglich die Struktur vom *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[176]</sup> beschrieben, die im Folgenden zum Vergleich mit der vom Komplex **96** herangezogen wird. Die Pd-P-Bindungslänge im Komplex **96** beträgt 2.262(1) Å und ist deutlich kürzer als in  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit 2.337(1) Å. Bei den PdCl-Bindungsabständen verhält es sich entgegengesetzt (2.380(1) Å (**96**) und 2.290(1) Å  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ). Der Grund hierfür liegt am *trans*-Effekt. Der *trans*-Effekt der  $\text{PR}_3$ -Gruppen ist größer als der *trans*-Effekt der Chloratome. Aus diesem Grund ist beim *cis*-Komplex **96**, bei dem in *trans*-Position zu den Phosphangruppen jeweils ein Chloratom gebunden ist, der PdCl-Abstand größer als in *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , in welchem sich die beiden  $\text{PPh}_3$ -Gruppen gegenüber stehen. Der Komplex  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  ist planar, und das Pd-Atom ist leicht verzerrt quadratisch koordiniert. Wie in Abbildung 12.4 zu erkennen, ist der Komplex **96** nicht planar. Ein Grund dafür ist der große sterische Anspruch der Substituenten am Phosphoratom, der zu einem deutlich von 90° abweichenden P-Pd-P-Winkel von 98.18(4)° führt. Auf Grund des größeren Winkels fällt der Abstand von den Phosphoratomen und den Chloratomen unterhalb der Summe der *van der Waals* Radien. Die Abstoßung wird durch eine Drehung der P-Pd-P und Cl-Pd-Cl-Ebenen gegeneinander minimiert. In diesem Fall beträgt der Winkel zwischen den beiden Ebenen 11.9°. In

der Literatur<sup>[177]</sup> findet man, am Beispiel einer *cis*-Platin Verbindung von W. Weigand *et al.* (Abbildung 12.5), einen analogen Fall.

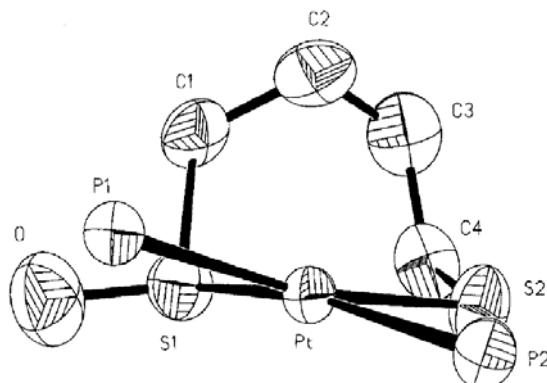


Abb. 1. Molekülstruktur von  $7 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Phenylgruppen der Triphenylphosphan-Liganden nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pt–P(1) 230.5(3), Pt–P(2) 233.3(2), Pt–S(1) 233.3(2), Pt–S(2) 233.4(3), O–S(1) 144.8(7), S(1)–C(1) 185.1(9), S(2)–C(4) 180.4(10), C(1)–C(2) 152.9(10), C(2)–C(3) 148.9(18), C(3)–C(4) 153.3(15); P(1)–Pt–P(2) 97.8(1), S(1)–Pt–S(2) 89.0(1), Pt–S(1)–O 114.9(3), Pt–S(1)–C(1) 108.2(3), O–S(1)–C(1) 103.5(4), Pt–S(2)–C(4) 112.2(3)

Abbildung 12.5: *cis*-Pt-Komplex von W. Weigand *et al.*<sup>[177]</sup>

In dieser Struktur beträgt der P-Pt-P-Winkel  $97.8(1)^\circ$  und der Winkel zwischen den P-Pt-P- und S-Pt-S-Ebenen  $16.1^\circ$ .

Der Komplex **98** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül und ist in Abbildung 12.6 gezeigt.

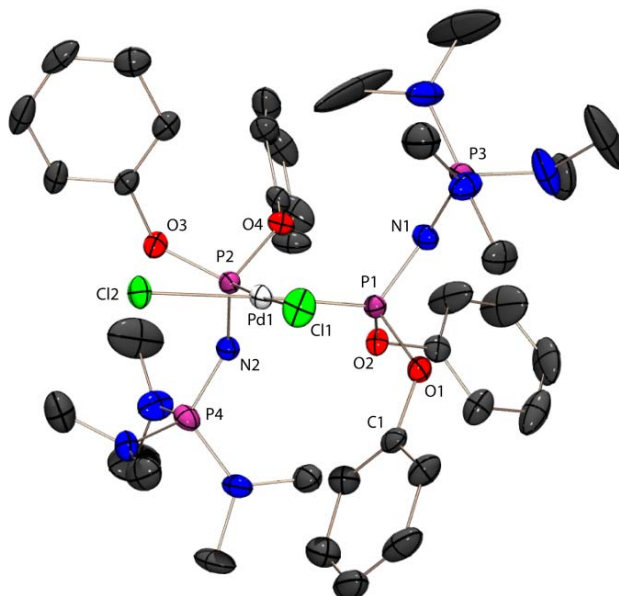


Abbildung 12.6: Molekülstruktur von **98** im Kristall: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



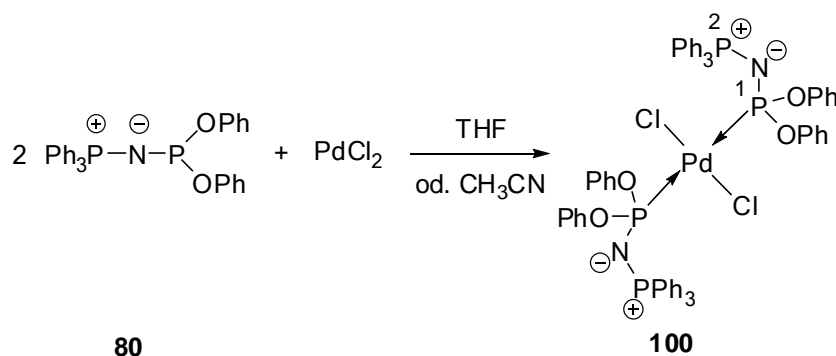
## Teil 2: Übergangsmetallkomplexe

Tabelle 12.8: Ausgewählte Bindungsparameter von **98**.

Bindungslängen [Å]			
Pd1-Cl1	2.356(1)	P1-N1	1.566(3)
Pd1-Cl2	2.363(1)	P3-N1	1.561(3)
Pd1-P1	2.244(1)	P2-N2	1.568(3)
Pd1-P2	2.238(1)	P4-N2	1.570(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P3	142.8(2)	Cl1-Pd1-P2	177.5(1)
P2-N2-P4	141.8(2)	Cl2-Pd1-P1	176.3(1)
Cl1-Pd1-Cl2	90.0(1)	Cl2-Pd1-P2	90.8(1)
Cl1-Pd1-P1	87.1(1)	P1-Pd1-P2	92.2(1)

Für einen Vergleich bietet sich der in der Literatur beschriebene analoge *cis*-Pd-Komplex  $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]$ .<sup>[178]</sup> Die Pd-P-Bindungsabstände in **98** (2.244(1) und 2.238(1) Å) passen gut mit denen von J. F. Bickley *et al.*<sup>[178]</sup> (2.230(1), 2.231(1) Å) publizierten überein. Auch die Pd-Cl-Bindungslängen liegen mit 2.356(1), 2.363(1) Å (**98**) und 2.327(1), 2.335(1) Å  $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]$  im gleichen Bereich. Die Pd-P- und Pd-Cl-Bindungsabstände stimmen auch mit denen im Komplex **96** gut überein. Wie in  $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]$  ist auch hier das Palladiumatom leicht verzerrt quadratisch planar koordiniert. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen P-Pd-P und Cl-Pd-Cl-Ebenen beträgt in diesem Fall 2.2°.

Die Umsetzung von **83** mit  $\text{PdCl}_2$  in THF oder Acetonitril im Molverhältnis von 2:1 führt zum *trans*-Komplex **100** (Schema 12.5).



Schema 12.5: Umsetzung von **83** mit  $\text{PdCl}_2$  im Molverhältnis von 2:1 in THF.

Tabelle 12.9:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **100** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

		<b>100</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	71.4
	P2	10.3
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	< 5
<sup>a)</sup> $N =  J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}}'  \approx J_{\text{AX}}$		

Die *trans*-Anordnung der beiden Phosphanliganden im Komplex **100** wird durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten nahegelegt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der an das Palladiumzentrum koordinierten

Phosphoratome liegt bei 71.4 ppm und ist im Vergleich zu den analogen *cis*-Komplexen (**96-98**) zu tiefem Feld verschoben. Untersuchungen von H. A. Brune *et al.*<sup>[175]</sup> an einer Reihe von isomeren *cis*- und *trans*-Bis(phosphan)Pd(II)-Komplexen zeigen, dass in allen Fällen  $\delta_{trans} > \delta_{cis}$  ist. Die beobachteten <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen für die Pd-koodinierten Phosphoratome in **100** passen auch gut mit denen des analogen Pt-Komplexes **102** überein. Für diesen Fall ist die *trans*-Anordnung der Liganden auch durch das Ergebnis einer Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen belegt. (s. Kapitel 12.3).

## 12.3 Pt(II)-Komplexe von Iminophosphoranylphosphanen

### 12.3.1 Komplexe L<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

Anders als bei den zuvor beschriebenen Pd-Komplexen führt die Umsetzung der Iminophosphoranylphosphane **80** und **83** mit PtCl<sub>2</sub> sowohl im Molverhältnis von 1:1 als auch im Molverhältnis von 2:1 stets zu den Bis(phosphan)-Komplexen L<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (L = R<sub>3</sub>P=N-PR<sub>2</sub>'). Im Falle der 1:1-Reaktionen bleibt nicht umgesetztes PtCl<sub>2</sub> zurück. Führt man die Reaktion von **80** und **83** mit PtCl<sub>2</sub> in THF durch, so werden die *cis*-Komplexe **99** und **132** gebildet (Schema 12.6). Die vier Phosphoratome von **99** und **132** sind paarweise isochron, aber anisogam und bilden ein AA'XX'-Spinsystem. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei den entsprechenden Pd-Komplexen (s. Kapitel 12.2.3). Von den erwarteten zehn Linien für den A- bzw. X-Teil beobachtet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum jeweils nur drei. Aus den Spektren lassen sich neben den <sup>31</sup>P-chemischen Verschiebungen lediglich die <sup>2</sup>J<sub>PNP</sub>-Kopplungskonstanten aus dem N-Dublett, den äußeren beiden Linien der Pseudotripletts, entnehmen ( $N = |J_{AX} + J_{AX'}| = J_{AX}$ ). Die Signale bei tieferem Feld (P1) sind jeweils von einem Paar <sup>195</sup>Pt-Satelliten begleitet, aus denen die <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub>-Kopplungskonstante bestimmt werden kann. Die relativen Signalintensitäten von 33.5 % belegen die Anwesenheit von nur einem Platinatom im Molekül (nat. Häufigkeit von <sup>195</sup>Pt: 33.8 %). Die *cis*-Anordnung der Liganden in den Komplexen **99** und **132** ist, in Lösung durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, und im Falle von **99** auch für den Festkörper durch das Ergebnis einer Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung, eindeutig belegt. Indikator sind insbesondere die <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub>-Kopplungskonstanten, welche in den *cis*-Komplexen deutlich größer sind als in den analogen *trans*-Komplexen.<sup>[174,175]</sup> So findet man für *cis*-[PtCl<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>] <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3676 Hz und für *cis*-[PtCl<sub>2</sub>P(OPh)<sub>3</sub>] <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 5805 Hz, während für *trans*-[PtCl<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>] ein Wert von 2627 Hz beobachtet wird. Die für **99** (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 4180 Hz) und **132** (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 5820 Hz) (Tabelle 12.10) beobachteten Kopplungskonstanten entsprechen demnach einer *cis* Orientierung der Liganden und sind deutlich größer als in den analogen *trans*-Komplexen **101** (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2260 Hz) und **102** (<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3850 Hz) (Tabelle 12.12).

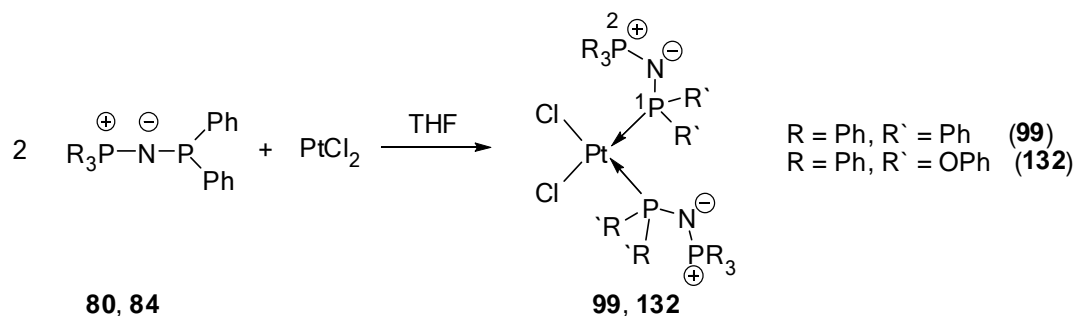

 Schema 12.6: Umsetzungen von **80** und **83** mit  $\text{PtCl}_2$  im Verhältnis 2:1 in THF.

 Tabelle 12.10:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe **99** und **132** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J$  in Hz).

		<b>99</b>	<b>132</b>	$[\text{PtCl}_2\text{PPh}_3]^{[175]}$	$[\text{PtCl}_2\text{P(OPh)}_3]^{[174]}$
$\delta^{31}\text{P}$	P1	17.9	44.7	13.9	58.8
	P2	11.8	10.0	-	-
$\delta^{195}\text{Pt}$	Pt	-4247.0	-	-	-4298
$^1J_{\text{PtP}}$	PtP1	4180	5820	3676	5805
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	23.0	5.6	-	-

$$^a) N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}}$$

Von Komplex **99** konnten Einkristalle für eine röntgenographische Strukturuntersuchung gewonnen werden. Komplex **99** kristallisiert isotyp zu **96** in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbcn$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welche durch Spiegelung an ein Inversionszentrum vervollständigt wird (Abbildung 12.7), und einem Molekül THF, welches aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet ist. Zum Vergleich bietet sich die Struktur, des in der Literatur bekannten Komplexes  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]^{[179]}$  an. Die Pt-P Bindungsabstände sind in **99** mit 2.245(1) Å etwas kürzer als in  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (2.359(1), 2.271(1) Å), während andererseits die Pt-Cl-Bindungslängen mit 2.378(1) Å (**99**) etwas länger sind (2.350(1), 2.353(1) Å). Dies deutet darauf hin, dass der *trans*-Effekt des Iminophosphoranyldiphenylphosphan-Liganden stärker ausgeprägt ist als der von Triphenylphosphan. Im Komplex **99** weicht die Koordination des Platinkomplexes deutlich von einer planaren Anordnung der Liganden ab. Wie im Falle des analogen Pd-Komplexes **96** verursachen die sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden eine Aufweitung des P-Pt-P-Winkels auf 99.1(1)°. Um die resultierende Repulsion zwischen den Phosphanliganden und Chloratomen zu minimieren, verkippen die Cl-Pt-Cl und die P-Pt-P-Ebenen zueinander. Der Winkel zwischen den P-Pt-P und Cl-Pt-Cl-Ebenen beträgt 10.7° (Abbildung 12.7).

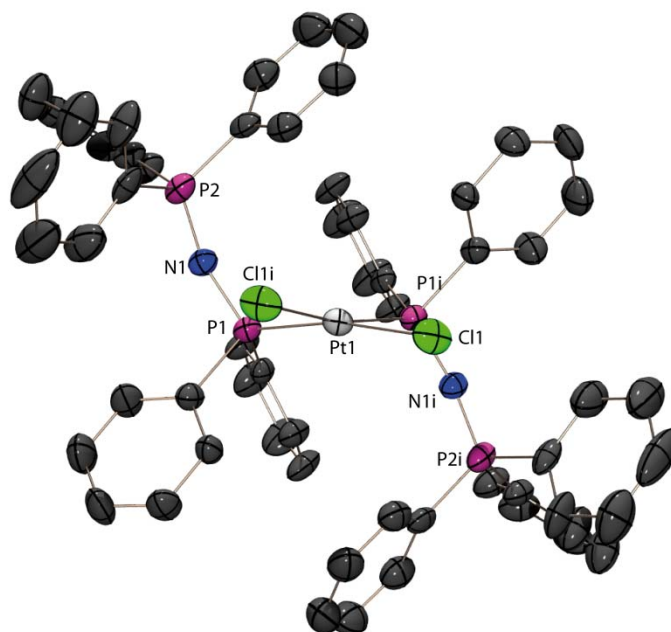


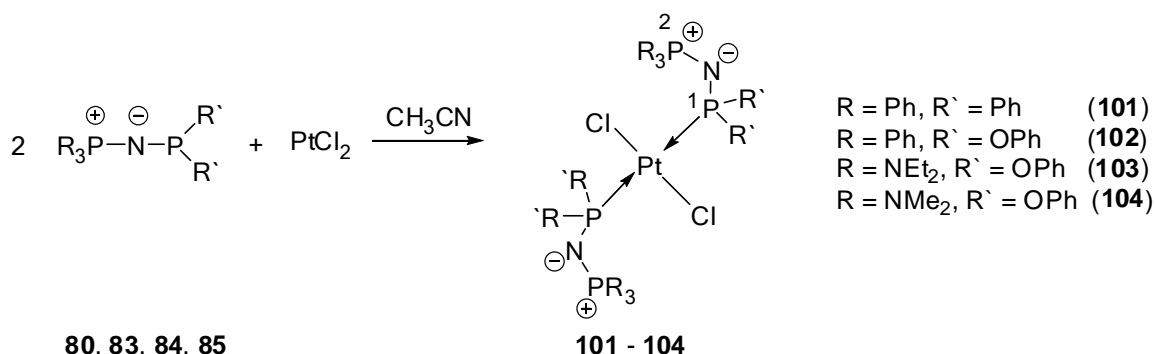
Abbildung 12.7: Molekülstruktur von **99** im Kristall; molekulare Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieeoperation:  $i = -x, y, \frac{1}{2} -z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.11: Ausgewählte Bindungsparameter von **99**.

Bindungslängen [Å]			
Pt1-Cl1	2.378(1)	P1-N1	1.622(3)
Pt1-P1	2.245(1)	P2-N1	1.564(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	141.8(2)	Cl1-Pt1-P1i	86.7(1)
Cl1-Pt1-P1	168.7(1)	P1-Pt1-P1i	99.0(1)
Cl1-Pt1-Cl1i	89.4(1)		

Führt man die Reaktion der Iminophosphoranylphosphane **80**, **83**, **84** und **85** mit  $\text{PtCl}_2$  im Molverhältnis 2:1 in Acetonitril, anstatt in THF durch, so bilden sich die *trans*-Bis(phosphan)-Komplexe **101-104** (Schema 12.7). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man wie bei den zuvor beschriebenen Pd- und Pt-Komplexen von den erwarteten zehn Linien für den A- bzw. X-Teil eines  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem jeweils nur drei (Abbildung 12.8). Die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden ergibt sich eindeutig aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten (Tabelle 12.12) und insbesondere aus den  $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstanten. Dies wird für alle Komplexe (**101-104**) durch das Ergebnis von Röntgenstrukturanalysen belegt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von P1 liegen zwischen 34.9 ppm (**101**) und 71.8 ppm (**102**) und erscheinen im Vergleich zu denen der analogen *cis*-Komplexe bei tieferem Feld. Die  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung des Pt-gebundenen Phosphoratoms und die  $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante von **101** stimmen mit denen des literaturbekannten Komplex *trans*- $[\text{PtCl}_2\text{PPh}_3]$  gut überein.<sup>[180]</sup> Für die  $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstanten gilt ohne Ausnahme  $J_{\text{cis}} \gg J_{\text{trans}}$ . Der beachtliche Unterschied in den Kopplungskonstanten von den *cis*- und *trans*-Komplexen ist eine Folge des *trans*-labilisierenden Effekts (Wenn sich die Phosphanliganden im Komplex

gegenüberstehen, dann führt der *trans*-Effekt zu einer Schwächung und damit längeren Pt-P-Bindung im Vergleich zu den *cis*-Komplexen, in denen dem Phosphoratom ein Chloratom mit einem schwächeren *trans*-Effekt gegenübersteht.<sup>[175]</sup>)



Schema 12.7: Umsetzungen von **80, 83-85** mit PtCl<sub>2</sub> im Molverhältnis 2:1 in CH<sub>3</sub>CN.

Tabelle 12.12: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **101-104** (Kopplungskonstanten <sup>a)</sup> J in Hz).

		<b>101</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104</b>	[PtCl <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> ] <sup>[180]</sup>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	34.9	71.8	62.9	67.2	20.5
	P2	16.9	9.8	18.3	20.5	-
$\delta^{195}\text{Pt}$	Pt	-	-	-	-3800	-
$^1J_{\text{PtP}}$	PtP1	2260	3850	3810	3760	2627
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	23.0	6.5	50.1	65.9	-

$$^a) N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}}$$

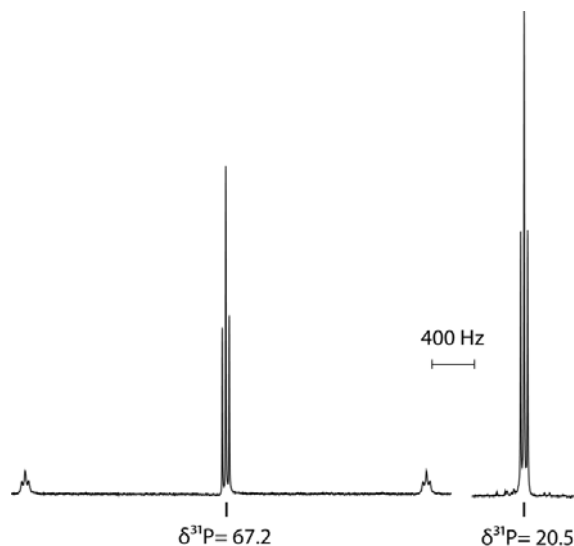


Abbildung 12.8: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **104** (ca. 0.3 M in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

Die Strukturen der Komplexe **101-104** im Kristall wurden röntgenographisch aufgeklärt. Die Kristalle wurden bei den Komplexen **103** und **104** direkt aus der Reaktionslösung gewonnen. Im Falle von **101** und **102** konnten Einkristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan oder THF isoliert werden. Von Komplex **101** wurde eine lösemittelfreie Kristallstruktur und eine Struktur mit Dichlormethan

ermittelt. In Abbildung 12.9 ist die Molekülstruktur des lösemittelfreien Komplexes abgebildet. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welches durch Spiegelung am Inversionszentrum vervollständigt wird.

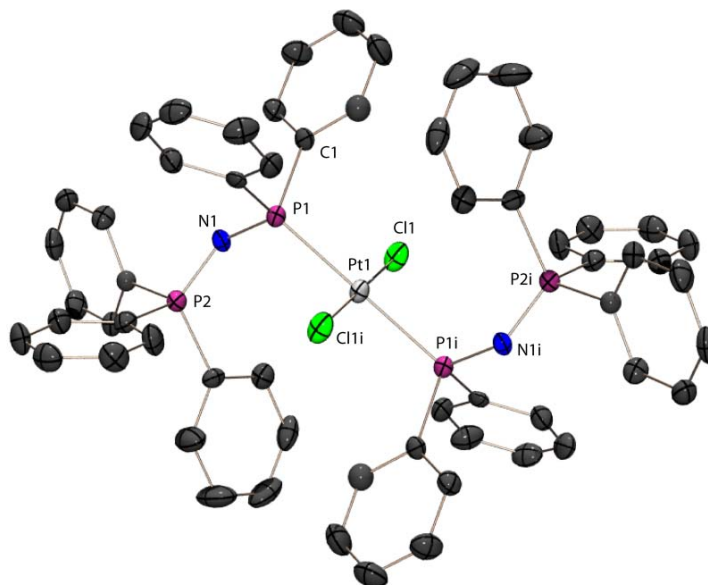


Abbildung 12.9: Molekülstruktur von **101** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation:  $i = 2-x, 1-y, -z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.13: Ausgewählte Bindungsparameter von **101**.

Bindungslängen [Å]			
Pt1-Cl1	2.309(1)	P1-N1	1.628(3)
Pt1-P1	2.324(1)	P2-N1	1.558(4)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	137.6(2)	Cl1-Pt1-Cl1i	180.0(0)
Cl1-Pt1-P1	87.2(1)	Cl1-Pt1-P1i	92.9(1)

Von Komplex **102** wurde eine Kristallstruktur mit THF und eine mit Dichlormethan ermittelt. In Abbildung 12.10 ist die Molekülstruktur mit Dichlormethan im Kristall abgebildet. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welches durch Spiegelung am Inversionszentrum vervollständigt wird und vier Molekülen Dichlormethan, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet sind.

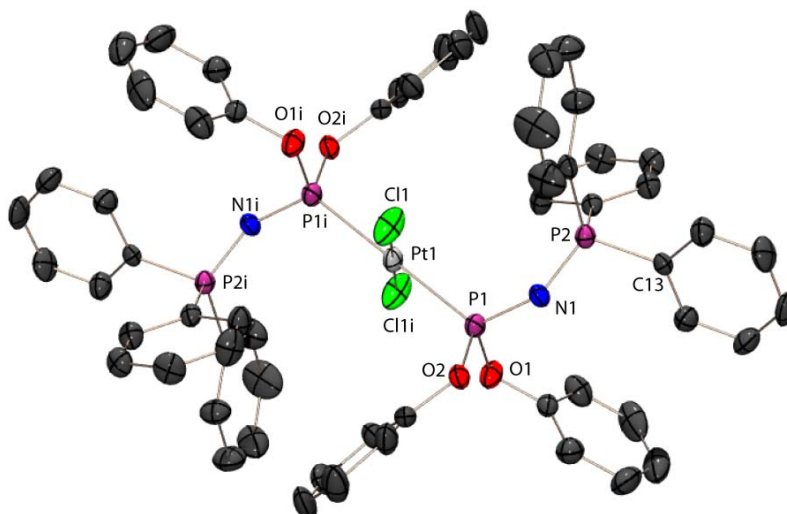


Abbildung 12.10: Molekülstruktur von **102**-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Kristall; molekulare Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation:  $i = -x, -y, -z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.14: Ausgewählte Bindungsparameter von **102**.

Bindungslängen [Å]			
Pt1-Cl1	2.302(1)	P1-N1	1.589(3)
Pt1-P1	2.297(1)	P2-N1	1.555(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	144.5(2)	Cl1-Pt1-Cl1i	180.0(0)
Cl1-Pt1-P1	86.6(1)	Cl1-Pt1-P1i	93.4(1)

Der Komplex **103** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet die Hälfte des Moleküls, welches durch Spiegelung am Inversionszentrum vervollständigt wird. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12.11 gezeigt.

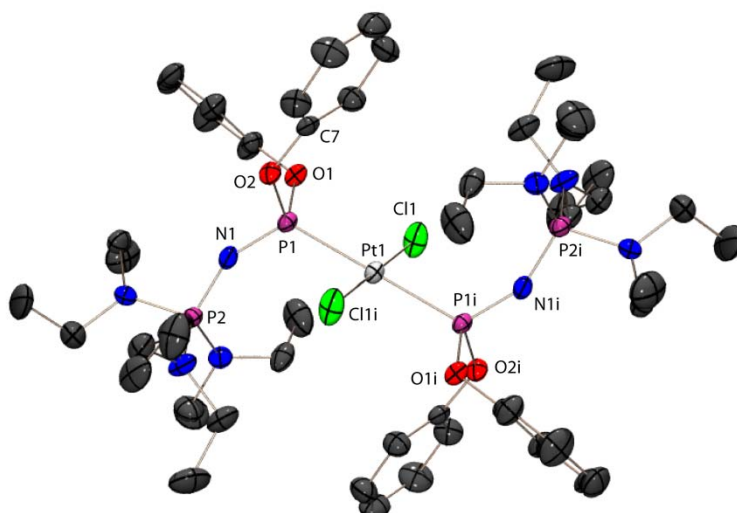


Abbildung 12.11: Molekülstruktur von **103** im Kristall; molekulare Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation:  $i = -x, 1-y, 1-z$ ; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.15: Ausgewählte Bindungsparameter von **103**.

Bindungslängen [Å]			
Pt1-Cl1	2.292(1)	P1-N1	1.568(3)
Pt1-P1	2.295(1)	P2-N1	1.550(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	152.5(2)	Cl1-Pt1-Cl1i	180.0(0)
Cl1-Pt1-P1	93.7(1)	Cl1-Pt1-P1i	86.4(1)

Der Komplex **104** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül und ist in Abbildung 12.12 dargestellt.



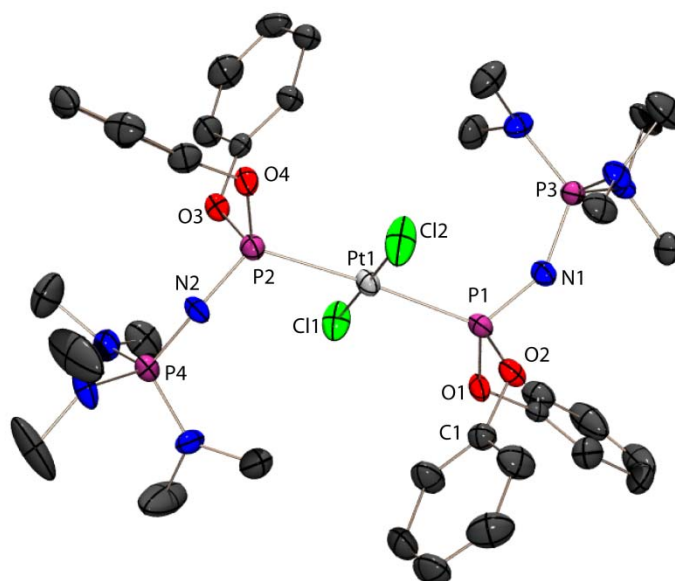


Abbildung 12.12: Molekülstruktur von **104** im Kristall; molekulare Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.16: Ausgewählte Bindungsparameter von **104**.

Bindungslängen [Å]			
Pt1-Cl1	2.312(1)	P1-N1	1.567(4)
Pt1-Cl2	2.310(1)	P3-N1	1.551(3)
Pt1-P1	2.299(1)	P2-N2	1.568(3)
Pt1-P2	2.300(1)	P4-N2	1.556(4)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P3	147.2(3)	P2-N2-P4	142.7(3)
Cl1-Pt1-Cl2	179.5(1)	Cl2-Pt1-P1	87.3(1)
Cl1-Pt1-P1	93.2(1)	Cl2-Pt1-P2	92.9(1)
Cl1-Pt1-P2	86.7(1)	P1-Pt1-P2	176.2(1)

### 12.3.2 Vergleichende Betrachtung der Strukturen von **101-104**

In allen *trans*-Komplexen **101-104** und auch in dem literaturbekannten Komplex *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[180]</sup> ist das Metallatom nur leicht verzerrt quadratisch planar koordiniert. (Cl-Pt-P: 93.1°)<sup>(3)</sup>. Die Pt-Cl- und Pt-P-Bindungsabstände sind in Tabelle 12.17 aufgelistet. Die Pt-Cl-Bindungsabstände liegen mit 2.292(1) bis 2.312(1) Å alle im gleichen Bereich. Die Pt-P-Abstände sind bei Verbindung **101** und [PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit 2.324(1) und 2.316(1) Å etwas länger als in den Komplexen **102-104**, welche eine Phenoxygruppe am koordinierenden Phosphoratom tragen.

<sup>(3)</sup> Durchschnitt

Tabelle 12.17: Pt-Cl- und Pt-P-Bindungsabstände in [Å] von **101-104**, sowie vom literaturbekannten Komplex *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

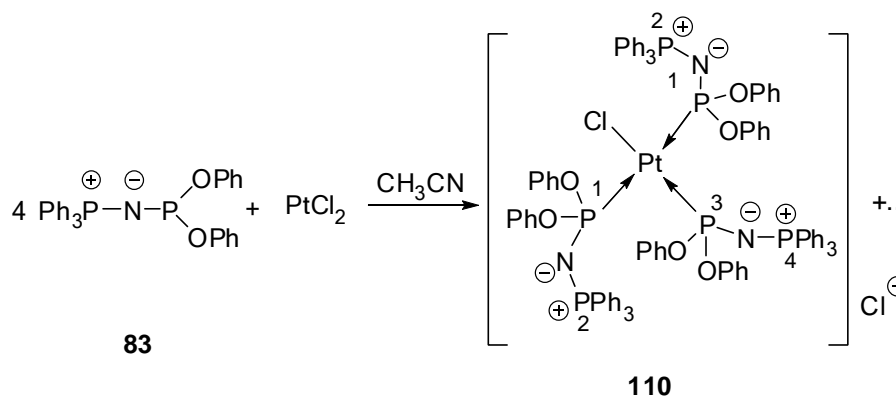
	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104</b>	[PtCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>[180]</sup>
Pt-Cl	2.309(1)	2.302(1)	2.292(1)	2.312(1)/2.310(1)	2.300(1)
Pt-P	2.324(1)	2.297(1)	2.295(1)	2.99(1)/2.300(1)	2.316(1)

### 12.3.3 Fazit der Umsetzungen mit PdCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>2</sub>

Die Umsetzungen der Iminophosphoranyl-Liganden **83**, **83-85** mit PdCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>2</sub> in verschiedenen Stöchiometrien und verschiedenen Lösemitteln führen zu interessanten Ergebnissen. Bei den Umsetzungen im Molverhältnis 1:1 konnten im Falle mit PdCl<sub>2</sub> die 1:1-Komplexe (**105-108**) beobachtet werden, im Falle von PtCl<sub>2</sub> jedoch nicht. Die 2:1 Umsetzungen von PdCl<sub>2</sub> führen unabhängig vom Lösemittel (CH<sub>3</sub>CN oder THF) bevorzugt zu den *cis*-Verbindungen (**96-98**). Nur im Fall des Liganden **83** führte die Umsetzung mit PdCl<sub>2</sub>, sowohl in THF als auch in CH<sub>3</sub>CN, zum *trans*-Komplex **100**. Die Umsetzungen von **84** und **85** führten unabhängig vom Lösemittel zu den *trans*-Komplexen **103** und **104**. Die Liganden **80** und **83** zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Während sich in THF die *cis*-Komplexe **99** und **132** bilden, führt die Umsetzung in CH<sub>3</sub>CN zu den *trans*-Komplexen **101** und **102**.

### 12.3.4 Umsetzung im Verhältnis 4:1

Im Rahmen der Untersuchungen über das Komplexverhalten der Iminophosphoranylphosphane gegenüber Pt(II) wurde versucht auch mehr als zwei Phosphanliganden an das Pt(II)-Atom zu koordinieren. Komplexe dieser Art sind bereits in der Literatur bekannt.<sup>[181]</sup>


 Schema 12.8: Umsetzung von **83** mit PtCl<sub>2</sub> im Verhältnis 4:1.

Auf Grund der erhöhten Elektronendichte am  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor durch den Iminophosphoranylrest sollte eine Mehrfachkoordination erleichtert werden. Bei der Reaktion des Phosphans **83** mit PtCl<sub>2</sub> im Molverhältnis von 4:1 zeigte das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Signale eines AA'MM'XY-Spinsystems, welche dem kationischen Komplex **110** zugeordnet werden können (Schema 12.8). Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **110** sind in Tabelle 12.18 enthalten. Eine Substitution des

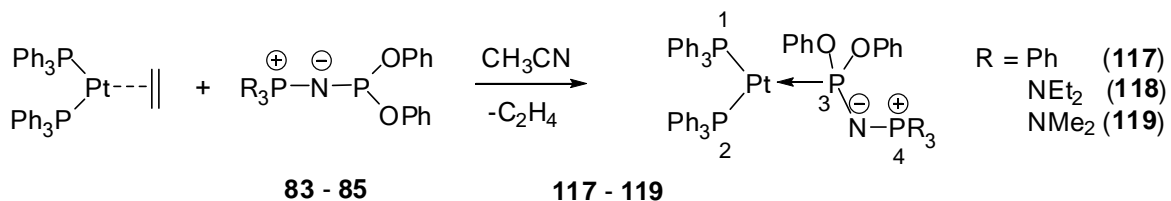
zweiten Chloratoms erfolgt nicht, sehr wahrscheinlich aus sterischen Gründen. An der Isolierung von Komplex **110** wird gearbeitet.

Tabelle 12.18:  $^{31}\text{P}$ -chemische Daten von **110** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

		<b>110</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	12.3
	P2	72.9
	P3	38.3
	P4	11.0
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	13.0
	P1P3	26.0
	P3P4	40.8
$^1J_{\text{PtP}}$	PtP1	3880
	PtP3	5980

## 12.4 Umsetzungen mit Pt(0)

Elektronenreiche Liganden vermögen Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Um die Ligandeneigenschaften der Iminophosphoranylphospane diesbezüglich zu untersuchen wurden die Phosphane **83-85** mit Ethylen-bis(triphenylphosphan)platin umgesetzt, welcher den leicht substituierbaren Liganden Ethylen enthält. Die Reaktion führte glatt zu den Pt(0)-Komplexen **117-119** (Schema 12.9), welche in Lösung mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert und charakterisiert wurden.

Schema 12.9: Synthese der Platin(0)-Komplexe **117-119**.Tabelle 12.19:  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebungen von **117-119** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

		<b>117</b>	<b>118</b>	<b>119</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1, P2	50.5	50.3	50.9
	P3	167.3	158.7	156.0
	P4	4.3	15.9	16.7
	$^2J_{\text{PP}}$	P1P3/P2P3	219.2	217.3
	P3P4	18.1	35.2	27.1
$^4J_{\text{PP}}$	P1P4/P2P4	1.7	1.6	1.4
$^1J_{\text{PtP}}$	PtP1/PtP2	4194.4	4189.3	4196.1
	PtP3	7284.4	7399.9	7347.0
$^3J_{\text{PtP}}$	PtP4	19.7	14.4	27.0

a) Die Vorzeichen der PP-Kopplungen ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer  $^1J_{\text{PP}}$  Kopplungskonstanten zwischen dreiwertigen Phosphoratomen.<sup>[22-23]</sup>

Die Komplexe **117-119** sind bemerkenswert, weil sie das Platin in der ungewöhnlichen Koordinationszahl von 3 enthalten. In der Literatur sind einige wenige Komplexe dieser Art, vorwiegend mit sperrigen Liganden beschrieben. Wahrscheinlich ist die Sperrigkeit des Iminophosphoranyl-Liganden auch hier für die Stabilität der Komplexe **117-119** verantwortlich.

Die Identität der Komplexe **117-119** ergibt sich eindeutig aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Dort beobachtet man für das Isotopomer ohne  $^{195}\text{Pt}$  ein A<sub>2</sub>BM-Spektrum, in welchem P1 und P2 chemisch äquivalent sind. Die erwarteten acht Linien für das A<sub>2</sub>B-Spinsystem, je vier für den A- und vier für den B-Teil, werden durch die Kopplung zum M-Teil (P4) dublettiert. Die  $^{31}\text{P}$ -Signale werden von  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten begleitet. Die relative Signalintensität der Pt-Satelliten beträgt 33.8 %, was die Anwesenheit eines Pt-Atoms belegt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung und sind in Tabelle 12.19 aufgelistet. Bemerkenswert sind die  $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungen, die sich ganz erheblich voneinander unterscheiden. Die Kopplung vom Pt zu P1 und P2 ist mit 4200 Hz deutlich kleiner als die Kopplung zu P3 (~7300 Hz).<sup>[182]</sup>

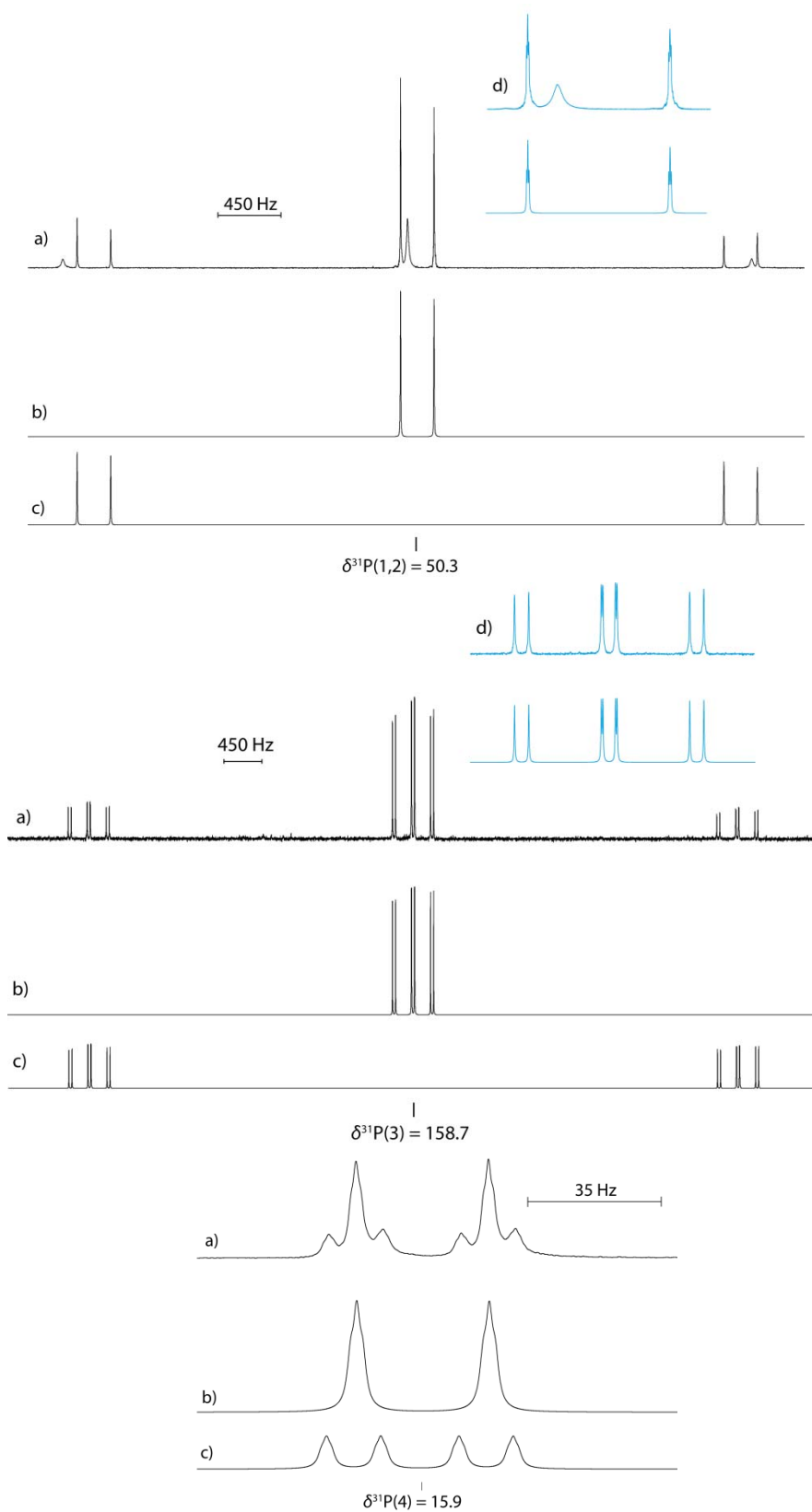
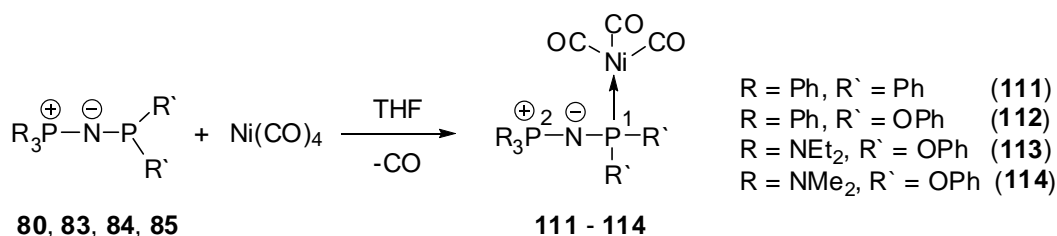


Abbildung 12.13 a) Experimentelles, b) und c) berechnetes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Komplex **118** ( $\text{A}_2\text{BMX}$ -Spektrum), 0.1 M Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , in blau (d) Signal vergrößert dargestellt.

## 12.5 Umsetzungen mit Ni(CO)<sub>4</sub>

In der Literatur sind eine Reihe von Ni(CO)<sub>3</sub>-Komplexen von Phosphanen beschrieben.<sup>[186]</sup> Sie sind leicht durch Reaktion des Phosphans mit Ni(CO)<sub>4</sub> bei Raumtemperatur zugänglich. Während die Substitution des ersten CO-Liganden durch das Phosphan leicht erfolgt, erfordert die Verdrängung weiterer CO-Liganden drastischere Bedingungen. Nickelcarbonyl-Phosphan-Komplexe finden Anwendung in der Katalyse. So wird z.B. die Polymerisation von Acetylen durch Ni(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>) katalysiert.<sup>[183]</sup> Iminophosphoranylphosphane sollten als besonders elektronenreiche Phosphane ebenfalls stabile Komplexe mit Ni(0) ergeben. Um die Ligandeneigenschaften der neuen Phosphane gegenüber Ni(0) zu untersuchen und sie mit gängigen Phosphanen diesbezüglich zu vergleichen wurde die Synthese von Ni(CO)<sub>3</sub>-Komplexen in Anlehnung an die Literatur versucht. Die Iminophosphoranylphosphane **80** und **83-85** reagieren mit Ni(CO)<sub>4</sub> in THF bei Raumtemperatur glatt zu den Komplexen [Ni(CO)<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>PNPR<sub>2</sub>')] **111-114** (Schema 12.10).



Schema 12.10: Umsetzungen von **80, 83, 84** und **85** mit Ni(CO)<sub>4</sub> im Verhältnis 1:1 in THF.

Tabelle 12.20: <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **111-114** (Kopplungskonstanten *J* in Hz).

		<b>111</b>	<b>112</b>	<b>113</b>	<b>114</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	63.2	141.7	129.1	131.3
	P2	12.2	8.9	15.0	18.5
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	31.0	9.5	12.6	4.7

Die Komplexe **111-114** entstehen als die einzigen phosphorhaltigen Produkte. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigen die neuen Komplexe die Signale eines AB-Spinsystems, wobei sich die chemischen Verschiebungen im Vergleich zu denen der freien Liganden nicht signifikant ändern. Der Koordinationsshift für das Ni-gebundene Phosphoratom P1 beträgt 1.0-24.9 ppm. Die Koordination am Phosphor beeinflusst am stärksten die <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>-Kopplung, die auf Werte zwischen 4.7 Hz für **114** und 31.0 Hz für **111** schrumpft.

Im Falle von **111** und **112** gelang es die Komplexe in Reinsubstanz in Form farbloser Einkristalle zu isolieren, welche röntgenographisch untersucht wurden. Verbindung **111** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül und ist in Abbildung 12.14 gezeigt. Beide Phosphoratome und auch das Nickelatom sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (99.2(1)-120.1(1)° (P1), 106.0(1)-116.5(1)° (P2) und 103.6(1)-113.2(1)° (Ni)). Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 12.21 zusammengefasst.

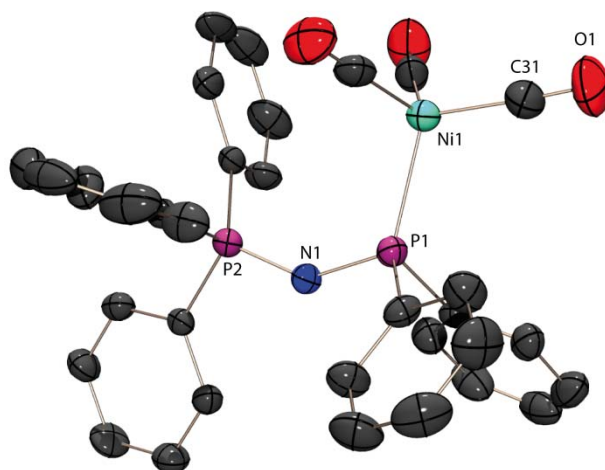


Abbildung 12.14: Molekülstruktur von **111** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.21: Ausgewählte Bindungsparameter von **111**.

Bindungslängen [Å]			
Ni1-P1	2.236(1)	Ni1-C <sup>a)</sup>	1.787
P1-N1	1.630(3)	NiC-O <sup>a)</sup>	1.137
P2-N1	1.555(3)		
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	141.9(2)		

<sup>a)</sup>Durchschnitt

Verbindung **112** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Molekül und ist in Abbildung 12.15 gezeigt. Beide Phosphoratome und auch das Nickelatom sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (100.4(1)-123.3(1)° (P1), 106.0(1)-115.1(1)° (P2) und 99.4(1)-112.2(1)° (Ni)). Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 12.21 enthalten.

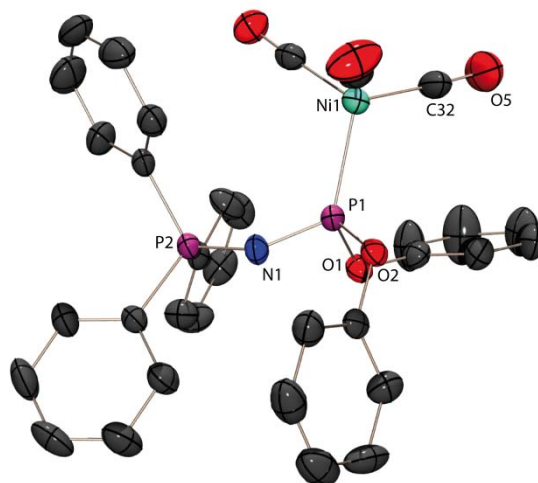


Abbildung 12.15: Molekülstruktur von **112** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.22: Ausgewählte Bindungsparameter von **112**.

Bindungslängen [Å]			
Ni1-P1	2.198(1)	Ni1-C <sup>a)</sup>	1.785
P1-N1	1.552(2)	NiC-O <sup>a)</sup>	1.139
P2-N1	1.555(3)		
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	137.9(1)		

<sup>a)</sup> Durchschnitt

Es sind eine Reihe von  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$  Komplexen in der Literatur bekannt. Für einen Strukturvergleich werden die Komplexe  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PtBu}_3]$ <sup>[184]</sup> und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>[185]</sup> herangezogen (Tabelle 12.23). Die Ni-P-Bindungsabstände sind im Falle der Komplexe **111** und **112** etwas kürzer als in  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PtBu}_3]$ . Die Ni-C-Bindungsabstände sind hingegen etwas länger als im  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PtBu}_3]$ , jedoch kürzer als in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Die C-O-Bindungsabstände sind in den Komplexen **111** und **112** kürzer als in  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PtBu}_3]$  und liegen im selben Bereich wie in  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

Tabelle 12.23: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in [Å] von **111-112** mit denen von  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PtBu}_3]$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

	<b>111</b>	<b>112</b>	$[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PtBu}_3]$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
Ni-P	2.236	2.198	2.291	-
Ni-C	1.787	1.785	1.720	1.816
C-O	1.137	1.139	1.190	1.126

C. Tolman *et al.*<sup>[186]</sup> haben eine Reihe von  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ -Komplexen auf die Stärke der Basizität der Phosphane mittels IR-Spektroskopie getestet. Sie beschreiben eine Korrelation zwischen der Basizität der Phosphane und der CO-Streckschwingungen anhand von 70 verschiedenen Phosphanen. Der Phosphanligand mit der höchsten Basizität ( $\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1) = 2056 \text{ cm}^{-1}$ ) in dieser Reihe ist  $\text{P}(\text{tBu})_3$  und der am wenigsten basische Ligand ist ( $\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1) = 2111 \text{ cm}^{-1}$ )  $\text{PF}_3$ . Betrachtet man die entsprechenden Banden der neuen Komplexe **111** und **112**, so ist das iminophosphoranyl-substituierte Phosphan **80** mit  $\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1) = 2055 \text{ cm}^{-1}$  offenbar basischer einzustufen als  $\text{PtBu}_3$ , während **83** mit  $\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1) = 2066 \text{ cm}^{-1}$ ,



zwar weniger basisch ist als  $\text{PtBu}_3$ , allerdings immer noch unter den stark basischen Phosphanen einzuordnen ist. In den Abbildung 12.16 und Abbildung 12.17 sind jeweils die IR- und Raman-Spektren der Komplexe **111** und **112** dargestellt.

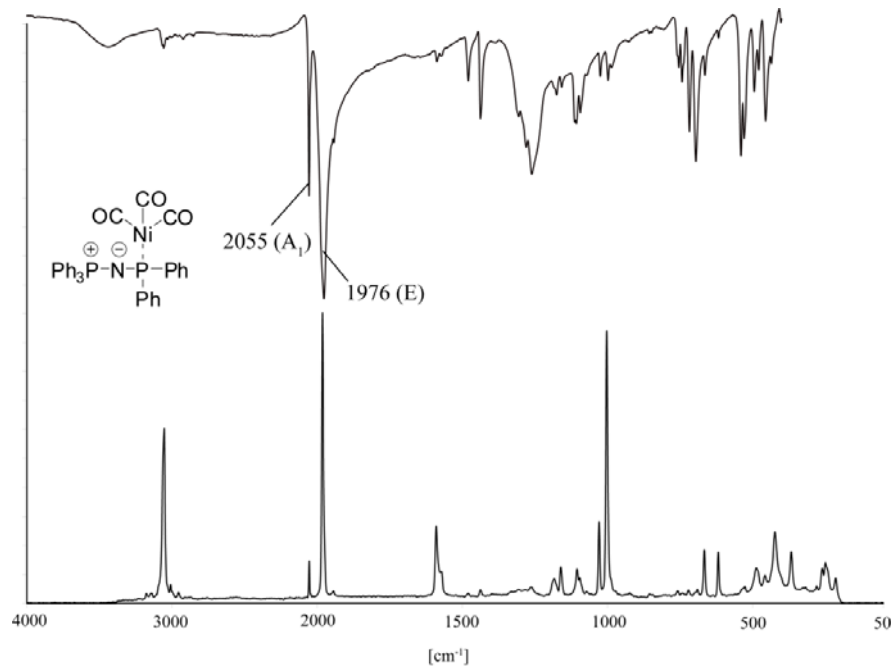


Abbildung 12.16: IR- und Raman-Spektrum von **111**;  $A_1$ : symmetrische Schwingung; E: nicht symmetrische Schwingung.

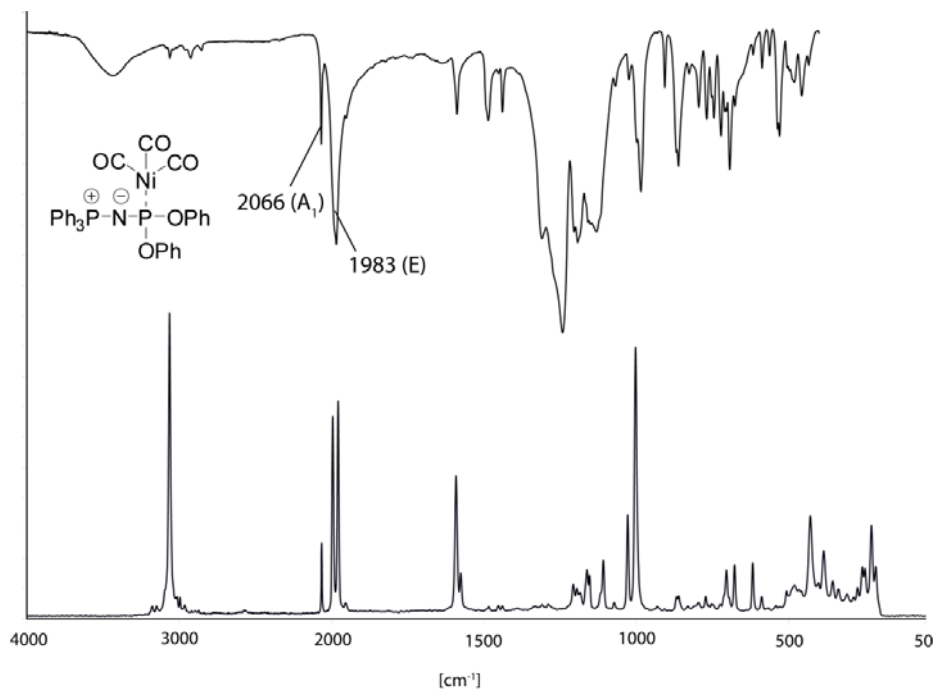
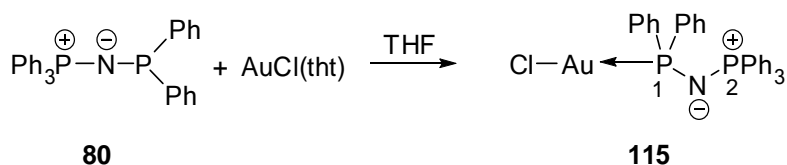


Abbildung 12.17: IR- und Raman-Spektrum von **112**;  $A_1$ : symmetrische Schwingung; E: nicht symmetrische Schwingung.

## 12.6 Gold(I)-Komplexe mit Iminophosphoranylphosphanen

In den letzten Jahren ist das Interesse an Gold Verbindungen aufgrund katalytischer, materialwissenschaftlicher und medizinischer Anwendungen erheblich gestiegen. Eine einführende Übersicht wurde von H. Schmidbauer *et al.*<sup>[187]</sup> 2008 veröffentlicht. Ergebnisse aus der aktuellen Forschung zeigen, dass Gold-Spezies vielversprechende Kandidaten für Antikrebsmittel sind, welche anders als die bewährten Platin-Präparate, mit weniger starken Nebenwirkungen verbunden sind. Das Spektrum an Gold-Komplexen, welche antiproliferative Aktivität zeigen, umfasst eine große Zahl an unterschiedlichen Gold-Phosphan-Komplexen.<sup>[188]</sup> Homogene Gold Katalysatoren spielen in der organischen Synthese eine wachsende Rolle. Die Standardkatalysatoren in diesem Bereich sind Komplexe des Typs  $[\text{Au}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ .<sup>[189]</sup> Es besteht ein aktives Interesse in der Synthese von Gold-Komplexen, welche sterisch anspruchsvolle Organophosphor-Liganden tragen.<sup>[190,191]</sup> Iminophosphoranylphosphane vereinigen einen hohen sterischen Anspruch mit einer hohen Elektronendichte am  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor und bieten sich als Phosphanliganden für Au(I) an. Die Untersuchungen über das Ligandenverhalten von Phosphanen  $\text{R}_3\text{PN-PR}'_2$  gegenüber Au(I), durchgeführt im Rahmen dieser Arbeit, führte zu den ersten Iminophosphoranylphosphan-Gold(I)-Komplexen, die im Folgenden beschrieben werden.

Die Umsetzung vom elektronenreichen Liganden  $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$  (**80**) mit der äquimolaren Menge an  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  (tht = Tetrahydrothiophen) in THF führt zum Au(I)-Komplex **115** (Schema 12.11). Der Komplex **115** entsteht als einziges phosphorhaltiges Produkt und konnte in Form farbloser Einkristalle als Reinsubstanz isoliert werden. Der Komplex **115** ist in THF und Toluol löslich.



Schema 12.11: Umsetzung von **80** mit  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  in THF.

Das Signal des Phosphoratoms (P1), welches koordiniert am Gold vorliegt, ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **115** (Tabelle 12.24) im Vergleich zum literaturbekannten  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ <sup>[192]</sup> ( $\delta^{31}\text{P} = 33.0$  ppm) etwas tieffeldverschoben. Führt man die Umsetzung mit zwei Äquivalenten von **80** durch, entsteht Komplex **116** neben Komplex **115** nicht sauber, so dass eine alternative Synthese erforderlich ist. Ein besserer Zugang zu **116** bietet die Reaktion von **80** mit  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  im Molverhältnis 3:1. Auf diesem Weg entsteht **116**, frei von Nebenprodukten und kann leicht, in Form von farblosen Einkristallen als Reinsubstanz isoliert werden. Komplex **116** ist löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

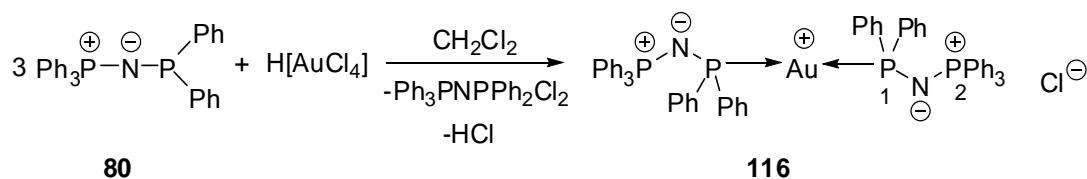


Tabelle 12.24:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von Verbindungen **115** und **116**.

		<b>115</b>	<b>116</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	47.3	67.4
	P2	19.9	19.3
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2	23.3	27.0 <sup>a)</sup>

$$^a) N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}}$$

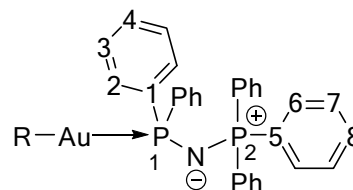
Bei dieser Synthese erfolgt die Reduktion von Au(III) zu Au(I) durch das dritte Äquivalent Phosphan, welches zu  $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2\text{Cl}^+\text{Cl}^-$  oxidiert wird. Das Oxidationsprodukt ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 15 ppm zu beobachten. Die Reaktion verläuft ganz analog der von  $\text{AuCl}_3$  mit  $\text{PPh}_3$ .<sup>[193]</sup>

Der Komplex **115** zeigt ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum vom AX-Typ. Durch die Koordination an das Goldatom verschiebt sich das Signal des P(III)-Phosphoratoms im Vergleich zum freien Liganden zu tiefem Feld und die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung schrumpft auf 23.3 Hz. Hingegen bilden die vier Phosphoratome im Komplex **116** ein AA'XX'-Spinsystem. Wie bei den zuvor diskutierten (s. 12.2.3 und 12.3.1) Pd- und Pt-Bis(phosphan)-Komplexen ist auch hier die Kopplung zwischen den beiden  $\sigma^{4\lambda^5}$ -Phosphoratomen über sechs Bindungen vernachlässigbar klein, während die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung über das Goldatom im Vergleich zu  $^2J_{\text{PNP}}$  groß ist. Dies führt zu „scheinbar einfachen“ Triplets, welche für den A- und X-Teil beobachtet werden. Daraus lässt sich, lediglich unter Annahme sehr kleiner  $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten, die  $^2J_{\text{PNP}}$ -Kopplungskonstanten abschätzen (Tabelle 12.24). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der neuen Komplexe **115** und **116** sind in Tabelle 12.25 enthalten und denen des freien Liganden **80** gegenübergestellt. Die Koordination der  $\text{PPh}_2$ -Gruppe an das Goldzentrum wirkt sich vor allem auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter des *ipso*-C-Atoms C1 aus. Sein NMR-Signal verschiebt sich zu höherem Feld und die  $^1J_{\text{PC}}$  Kopplungskonstante steigt stark an, als Folge der Erhöhung der Phosphor Koordinationszahl.

## Teil 2: Übergangsmetallkomplexe

Tabelle 12.25:  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen der Gold-Komplexe **115** und **116** im Vergleich zum freien Liganden **80** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz)

		<b>115</b>	<b>116</b> <sup>a)</sup>	<b>80</b>
$\delta^{13}\text{C}$	C1	139.8	139.1	149.2(dd)
	C2	131.4	131.0	130.4(d)
	C3	128.4	128.8	127.9(d)
	C4	130.5	130.9	127.3(s)
	C5	129.3	129.3	132.9(d)
	C6	132.7	132.3	132.6(dd)
	C7	128.9	129.0	128.3(d)
	C8	132.7	132.9	131.2(d)
$^1J_{\text{PC}}$	P1C1	74.6	70.7	19.6
	P2C5	104.6	104.4	100.5
$^2J_{\text{PC}}$	P1C2	15.4	16.1	21.3
	P2C6	10.4	10.5	9.8
$^3J_{\text{PC}}$	P1C3	12.3	11.9	6.3
	P1C5	2.7	2.7	-
	P2C1	7.6	7.5	12.3
	P2C7	12.7	12.7	12.1
$^4J_{\text{PC}}$	P1C4	2.7	2.3	-
	P1C6	0.6	-	1.7
	P2C8	3.0	2.9	2.7



$$^a) N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}}$$

Von den beiden Komplexen (**115** und **116**) wurden geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen. Komplex **115** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 12.18 gezeigt und beinhaltet ein Molekül. Das Goldatom ist linear koordiniert ( $\text{Cl1-Au1-P1}$ :  $177.5(1)^\circ$ ). Die Strukturparameter von **115** weichen nur wenig von denen zu  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ <sup>[194]</sup> ab: Au-P: 2.235(3), Au-Cl: 2.279(3) Å und P-Au-Cl:  $179.6(1)^\circ$ .

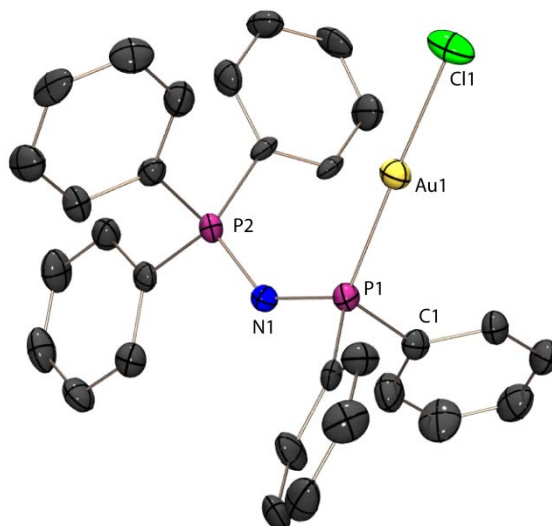


Abbildung 12.18: Molekülstruktur von **115** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.26: Ausgewählte Bindungsparameter von **115**.

Bindungslängen [Å]			
Au1-P1	2.233(1)	P1-N1	1.620(3)
Au1-Cl1	2.293(1)	P2-N1	1.573(3)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	132.8(2)	Cl1-Au1-P1	177.5(1)

Komplex **116** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 12.19 abgebildet und beinhaltet ein komplettes Molekül, sowie zwei Moleküle Dichlormethan, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet sind. Das Goldatom ist wie in Verbindung **115** linear koordiniert (Cl1-Au1-P1:  $179.4(1)^\circ$ ). Die Molekülstruktur des Kations ist mit den von  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  im  $\text{PF}_6^-$  <sup>[195]</sup> und  $\text{NO}_3^-$  Salz <sup>[195]</sup> gut vergleichbar (Au-P:  $2.314(2)$  Å/ $2.312(4)$  Å und P-Au-Cl:  $177.4(1)^\circ$ / $171.1(2)^\circ$ ).

In beiden Komplexen wurden im Kristall keine Au...Au-Wechselwirkungen beobachtet. Der kürzeste Au-Au Abstand ist größer 5 Å. Ein Grund hierfür sind sicher die sterisch anspruchsvollen Iminophosphoranylphosphan-Liganden, die eine Wechselwirkung zwischen den Goldatomen verhindern.

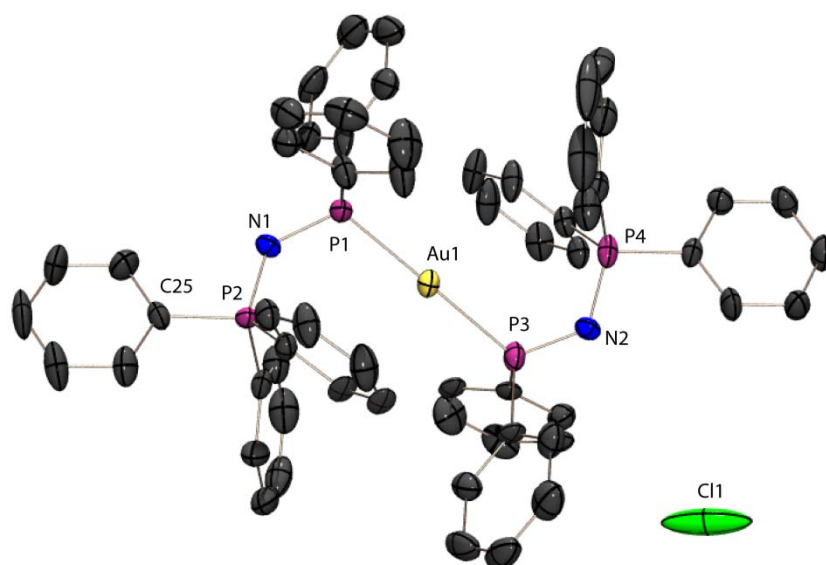


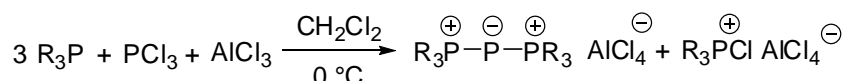
Abbildung 12.19: Molekülstruktur von **116** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 12.27: Ausgewählte Bindungsparameter von **115**.

Bindungslängen [Å]			
Au1-P1	2.320(2)	P2-N1	1.532(7)
Au1-P3	2.321(2)	P3-N2	1.631(8)
P1-N1	1.657(8)	P4-N2	1.637(8)
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P2	125.7(5)	P1-Au1-P3	179.4(1)
P3-N2-P4	120.2(5)		

## 12.7 Triphosphenium-Ionen mit Iminophosphoranylphosphanen

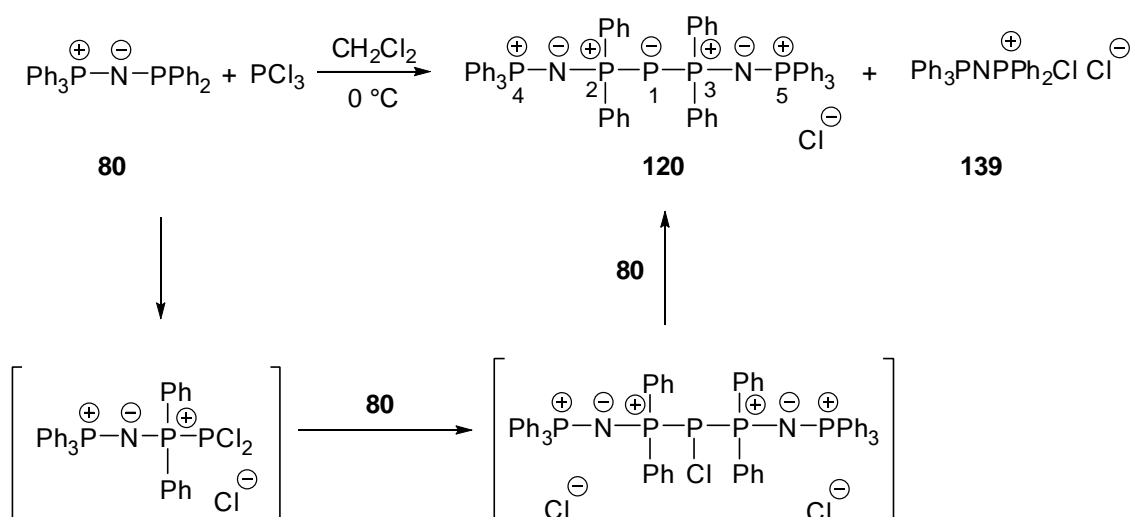
Die Elektronendichte am Phosphoratom in einem Phosphan steht im direkten Zusammenhang mit dessen Reduktionsvermögen. Phosphane werden in der präparativen Chemie sehr oft als Reduktionsmittel eingesetzt. Sie sind vor allem dann von Bedeutung, wenn die Reduktion sehr sanft und selektiv ablaufen soll. Ein Beispiel ist die Reduktion von P(III) zu P(I), welche in der Arbeitsgruppe von A. Schmidpeter in München ausführlich untersucht wurde.<sup>[196]</sup>



Hierbei übernimmt das Phosphan eine doppelte Funktion. Als Reduktionsmittel stabilisiert es zusätzlich die entstandene P(I)-Spezies durch Komplexierung.  $\text{AlCl}_3$  ist für die Reaktion essentiell.

Auf Grund der hohen Elektronendichte am  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor sollten Iminophosphoranylphosphane  $\text{R}_3\text{PNPR}_2'$  diese beiden Funktionen viel besser zu erfüllen als z.B.  $\text{PPh}_3$ . Um die Eigenschaften der Iminophosphoranylphosphane diesbezüglich zu testen wurde die Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2'$  (**80**) mit  $\text{PCl}_3$  untersucht.

Die Umsetzung von **80** mit  $\text{PCl}_3$  im Molverhältnis von 3:1 führt zur Reduktion des Phosphans im  $\text{PCl}_3$  unter Bildung des Chlorphosphonium Chlorids **139** und des Triphospheniumchlorids **120**. Im Gegensatz zu der analogen Reaktion von  $\text{PPh}_3$  mit  $\text{PCl}_3$ , wird hier keine Lewis-Säure (z.B.  $\text{AlCl}_3$ ) benötigt. Bemerkenswerterweise vermag das Iminophosphoranylphosphan **80** den P(I)-Phosphor in **120** besser zu stabilisieren als  $\text{PPh}_3$ ; das Triphosphenium bildet sich mit  $\text{Cl}^-$  als Gegenion und ist auch mit diesem Gegenion in Lösung beständig. Die Synthese und der Mechanismus für die Bildung des Triphospheniumchlorids **120** sind in Schema 12.12 dargestellt. Der Mechanismus ist identisch mit dem von A. Schmidpeter postulierten.<sup>[128]</sup>



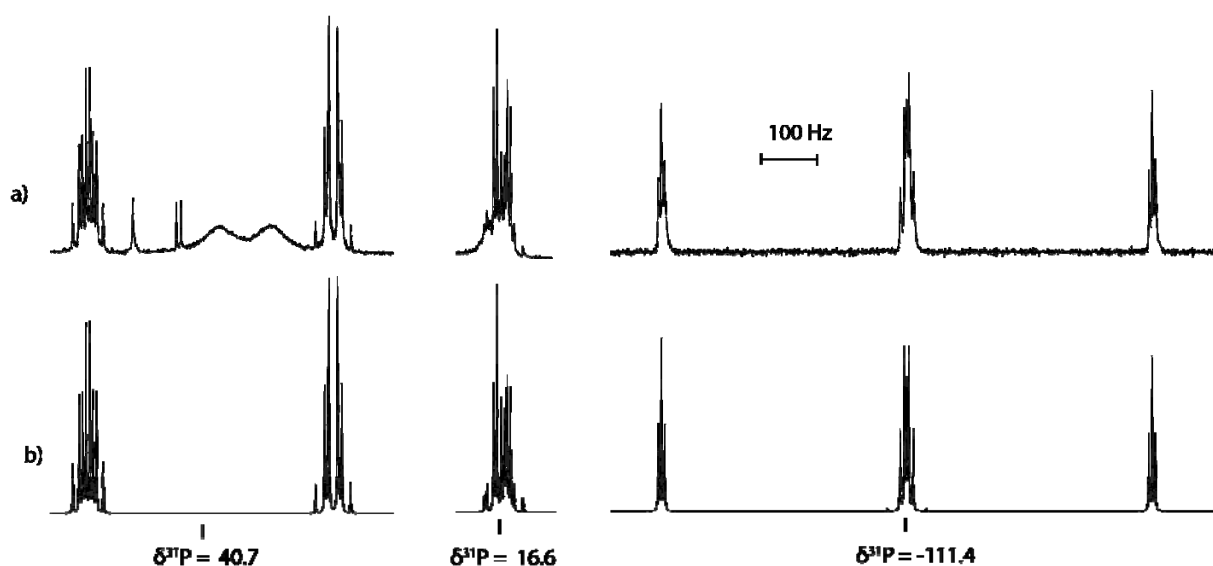
Schema 12.12: Mechanismus der Bildung des Triphospheniumchlorids **120**.

Tabelle 12.28:  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebungen von **120** (Kopplungskonstanten  $J^a$ ) in [Hz]).

		<b>120</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	-111.4
	P2/P3	40.7
	P4/P5	16.6
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2/P1P3	459.0
$^2J_{\text{PP}}$	P2P3	24.8
	P2P4/P3P5	-26.1
$^3J_{\text{PP}}$	P1P4/P1P5	6.0
$^4J_{\text{PP}}$	P2P5/P3P4	0.2
$^6J_{\text{PP}}$	P4P5	0.0 <sup>b)</sup>

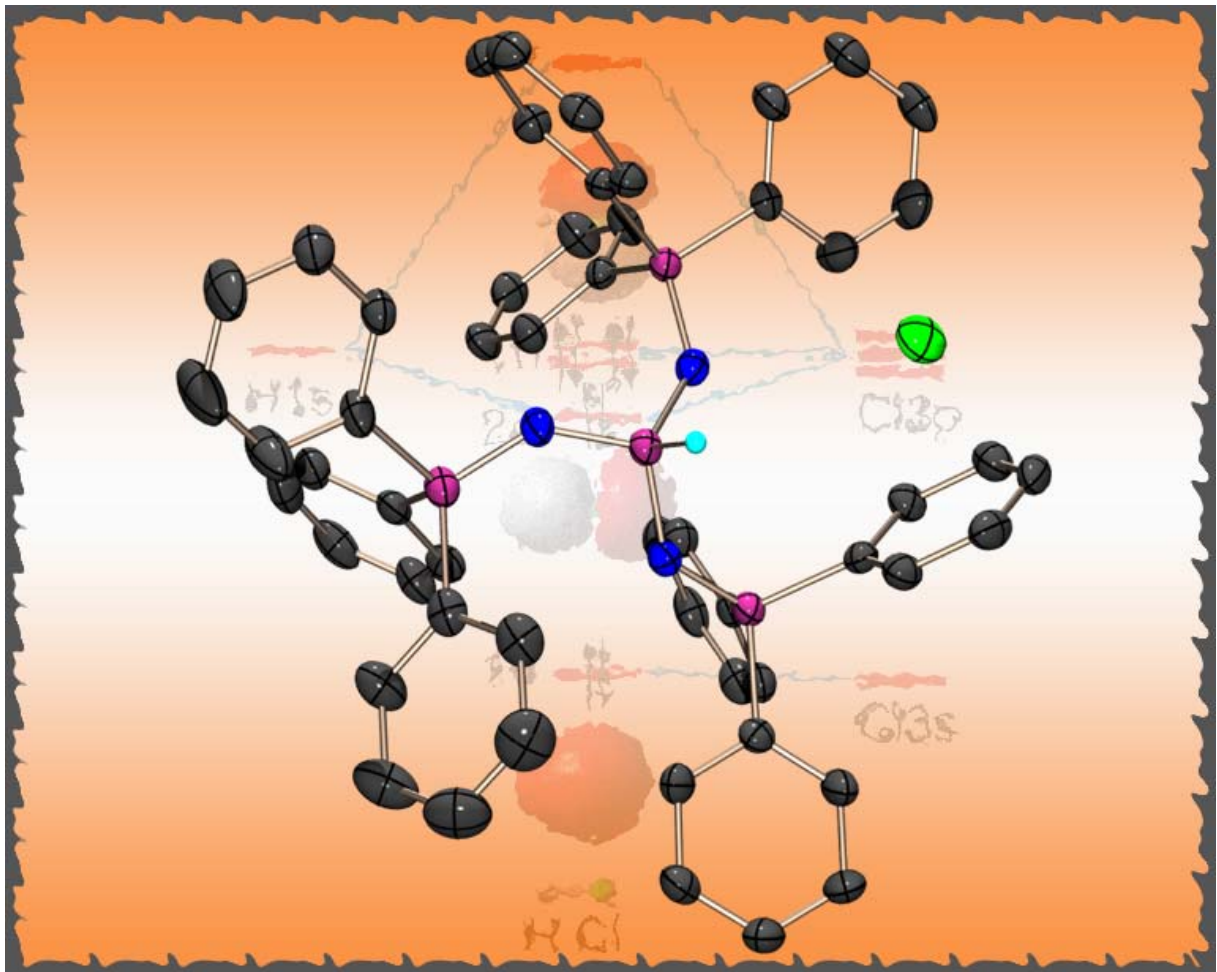
a) Die Vorzeichen der PP-Kopplungen ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer  $^1J_{\text{PP}}$  zwischen dreiwertigen Phosphoratomen.<sup>[22-24]</sup> b)  $^6J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante wurde nicht variiert.

Verbindung **120** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein AA'XX'B-Spinsystem höherer Ordnung. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ergeben sich aus einer iterativen Spektrenanpassung mit dem Programm PERCH und sind in Tabelle 12.28 aufgelistet. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 12.20 abgebildet. Wie in anderen Triphospheniumionen erscheint das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des zweifach koordinierten Phosphans in **120** bei hohem Feld (-111.4 ppm) und die  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ist mit 459.0 Hz bemerkenswert groß. Das Oxidationsprodukt  $\text{Ph}_3\text{PNPPH}_2\text{Cl}^+\text{Cl}^-$  erscheint im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum als zwei Singulets bei 14.3 und 12.8 ppm. Die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung ist wie erwartet sehr klein und liegt unterhalb der Linienbreite ( $\Delta\nu = 4$  Hz).


 Abbildung 12.20: a) experimentelles, b) berechnetes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **120**.

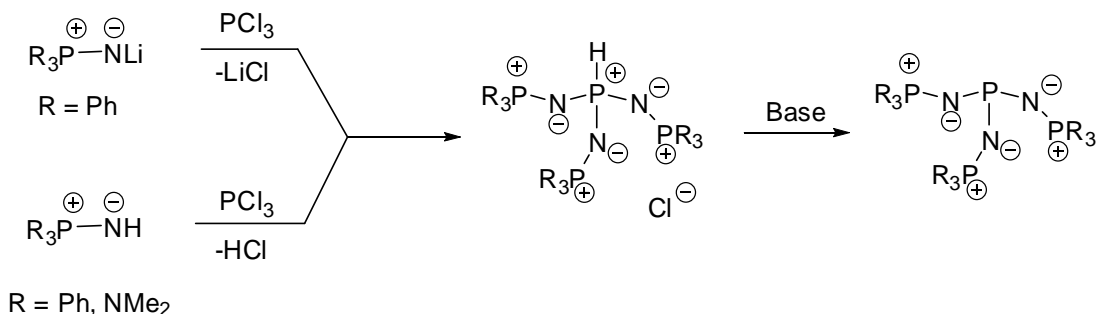


## 13 Auf dem Weg zu Tris(iminophosphoranyl)phosphanen



## 13.1 Allgemeines

In der Literatur ist das HCl Addukt des Tris(iminophosphoranyl)phosphan **65** erstmals 1996 von G. Bertrand<sup>[197]</sup> beschrieben. Die Synthese verläuft ausgehend von  $\text{Ph}_3\text{PNH}$  und  $\text{PCl}_3$ . M. Taillefer *et al.*<sup>[198]</sup> beobachtete Verbindung **65** bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PNLi}$  mit  $\text{PCl}_3$ . Bei dieser Umsetzung ist die Quelle der Protonen bisher ungeklärt. Kursanov *et al.*<sup>[199]</sup> berichtete 1984 über die Synthese des Tris(iminophosphoranyl)phosphan  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PN}]_3\text{PHCl}$ , welches er ausgehend von  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNH}$ -Verbindung synthetisierte.



Schema 13.1: Literaturbekannte Synthesen des Tris((iminophosphoranyl)phosphan.

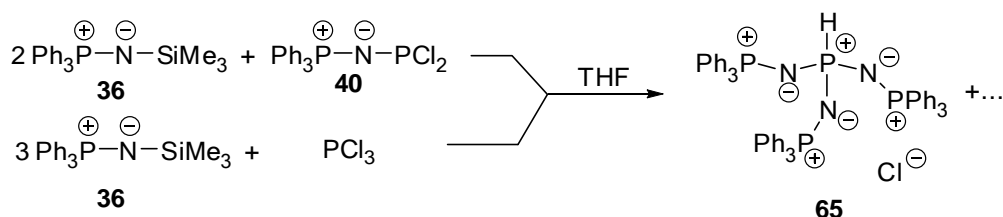
In beiden Literaturstellen wurde auch das HCl freie Tris(iminophosphoranyl)phosphan beschrieben, dass ausgehend von Verbindung **65** durch starke Basen wie z.B.  $(\text{TMS})_2\text{NNa}$ <sup>[197]</sup> oder  $n\text{-BuLi}$ <sup>[198]</sup> synthetisiert wurde. Das Tris(iminophosphoranyl)phosphan konnte in beiden Fällen nur NMR-spektroskopisch identifiziert werden, jedoch unterscheiden sich die NMR-Daten erheblich voneinander (104.4 (q), 7.5 ppm (d)  $^2J_{\text{PP}} = 87.9$  Hz)<sup>[197]</sup> bzw. (101.2 (q), -0.1 ppm (d)  $^2J_{\text{PP}} = 27.1$  Hz).<sup>[198]</sup> Aus den Ungereimtheiten in der Literatur ergibt sich die Motivation, das Thema  $(\text{R}_3\text{PN})_3\text{P}$  aufzugreifen und die Synthese dieser Verbindungen systematisch zu untersuchen.

## 13.2 Reaktionen der Trimethylsilylphosphane 36-38

Die Synthesestrategie in dieser Arbeit führt über die Trimethylsilylphosphane **36-38**. Entweder wurde die Reaktion durch eine schrittweise Substitution des Chlorids, durch Reaktion von  $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$  mit  $\text{R}_3\text{PNPCL}_2$  durchgeführt oder „in einem Topf“, durch Reaktion von  $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$  mit  $\text{PCl}_3$ .

### Reaktionen vom Trimethylsilylphosphan (36)

Die Umsetzungen von  $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$  (**36**) mit  $\text{Ph}_3\text{PNPCL}_2$  (**40**) im Verhältnis 2:1, und mit  $\text{PCl}_3$  im Verhältnis 3:1 sollten zum tris-substituierten Iminophosphoranylphosphan führen. Es konnte jedoch nur das HCl-Addukt **120** beobachtet werden (Schema 13.2).


 Schema 13.2: Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$  (**36**) mit  $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$  (**40**) und  $\text{PCl}_3$ .

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für Verbindung **65** zwei Singulets bei 12.6 ppm und bei -11.5 ppm, welches im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum in ein Dublett aufspaltet ( $^1J_{\text{PH}} = 585 \text{ Hz}$ ). Man beobachtet keine  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung zwischen den beiden tetrakoordinierten Phosphoratomen. Die Herkunft der Protonen bei dieser Umsetzung konnte bis jetzt nicht aufgeklärt werden.

Der Versuch, durch literaturbeschriebene Reaktionen das HCl-freie Tris(iminophosphoranyl)-phosphan zu reproduzieren, schlug fehl. In unserem Fall konnte durch Reaktion mit starken Basen wie  $(\text{TMS})_2\text{NNa}$ ,  $n\text{-BuLi}$  oder DBU keine Deprotonierung beobachtet werden.

Jedoch gelang es von Verbindung **65** Kristalle zu isolieren, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **65** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer molekularen Einheit und einem Molekül- $\text{H}_2\text{O}$ , dessen Position jedoch nur zu 1/3 besetzt ist (Abbildung 13.1). Alle Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $103.6(7)$ - $113.4(1)^\circ$  (P1),  $103.4(2)$ - $113.7(1)^\circ$  (P2),  $104.8(1)$ - $115.3(1)^\circ$  (P3) und  $104.3(1)$ - $155.5(1)^\circ$  (P4)). Alle P-N-Bindungslängen liegen zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung und stehen im Einklang mit den zuvor diskutierten Strukturen, welche den Iminophosphoranylsubstituenten tragen. Der P-H-Bindungsabstand ist mit  $1.62(2) \text{ \AA}$  bemerkenswert lang. In Verbindung  $([\text{Ph}_3\text{PH}]\text{ClO}_4)$  beträgt der P-H-Bindungsabstand  $1.247 \text{ \AA}$ .<sup>[200]</sup> Im HBr Addukt des bis(iminophosphoranyl)-substituierten Phosphans **63h** (Kapitel 10.3) beträgt die P-H-Bindungslänge  $1.53(6) \text{ \AA}$ . Die einzig vergleichbare P-H-Bindungslänge ( $1.57(2) \text{ \AA}$ ) findet man im Kation  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N})_2\text{P}(\text{H})\text{tBu}]^+$ .<sup>[201]</sup> Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 13.1 enthalten.

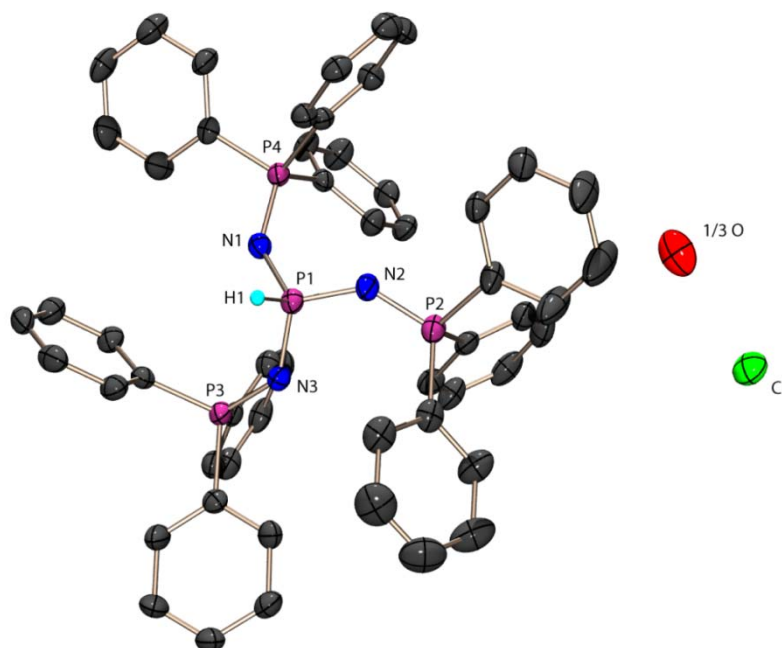
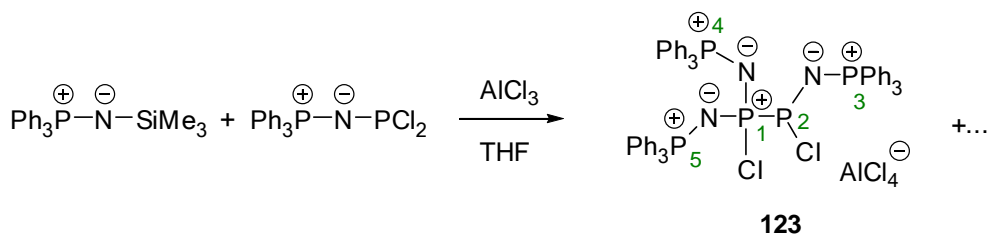


Abbildung 13.1: Molekülstruktur von **65** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 13.1: Ausgewählte Bindungsparameter von **65**.

Bindungslängen [Å]			
P1-H1	1.62(2)	P2-N2	1.575(2)
P1-N1	1.603(2)	P3-N3	1.574(3)
P1-N2	1.589(2)	P4-N1	1.570(2)
P1-N3	1.600(3)		
Bindungswinkel [°]			
P1-N1-P4	135.56(16)	N2-P1-N3	112.1(1)
P1-N2-P2	139.13(18)	N1-P1-H1	109.5(7)
P1-N1-P3	133.40(15)	N2-P1-H1	105.0(7)
N1-P1-N2	113.4(1)	N3-P1-H1	103.6(7)
N1-P1-N3	112.6(1)		

Bei der Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$  (**36**) mit  $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$  (**40**), in Anwesenheit der Lewis Säure  $\text{AlCl}_3$ , im Verhältnis 1:1:1 beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum Verbindung **123**. Die Bildung vom Diphosphenium-Kation **123** zeigt eindrucksvoll, wie sich die Elektronendichte (Basizität) am  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor mit zunehmender Substitution durch Iminophosphoranylreste steigt. So werden in Lösung die Diphosphenium Kationen **123** und **124**  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch beobachtet. Die Kationen entstehen in Gegenwart einer Lewis Säure, z.B.  $\text{AlCl}_3$  als Hauptprodukte.

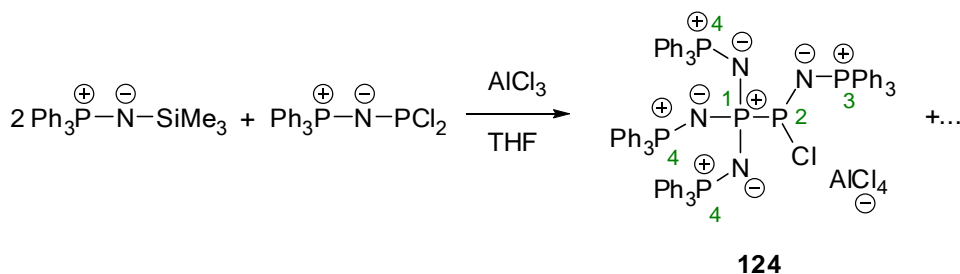

 Schema 13.3: Umsetzung von  $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$  (**36**) mit  $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$  (**40**) in Anwesenheit der Lewis Säure  $\text{AlCl}_3$ .

Im ersten Schritt wird durch Reaktion von **36** mit **40** das Bis(iminophosphoranyl)chlorphosphan  $(\text{R}_3\text{PN})_2\text{PCl}$  gebildet, welches so elektronenreich ist und daher im zweiten Schritt sofort als Nucleophil mit einem weiteren Äquivalent Iminophosphoranyldichlorphosphan (**40**), in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ , reagiert. Es bildet sich das Diphospheniumkation **123**. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für Verbindung **123** ein fünfspin-System (ABCDE-Spinsystem), bei dem alle fünf Phosphoratome anisochron und anisogam sind. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 13.2 zusammengefasst.

 Tabelle 13.2:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **123** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

<b>123</b>		
$\delta^{31}\text{P}$	P1	37.8(dddd)
	P2	-7.5(dddd)
	P3	21.6(dd)
	P4	15.8(dd)
	P5	16.2(dd)
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2	586.1
	P2P3	62.2
$^2J_{\text{PP}}$	P1P4	21.5
	P1P5	27.3
	P2P4	29.9
$^3J_{\text{PP}}$	P2P5	27.3
	P3P4	1.0

Bei der Umsetzung im Verhältnis 2:1:1 beobachtet man Kation **124** als Hauptprodukt.



Der Bildungsweg von **124** erfolgt in analoger Weise, wie die Bildung **123**. Es bildet sich durch zweimalige Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$  (**36**) mit dem  $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$  (**40**) zum Tris(iminophosphoranyl)phosphan, welches so elektronenreich ist und in Gegenwart einer Lewis

Säure sofort mit einem weiteren Äquivalent  $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$  (**40**) zum Diphosphenium Kation **124** reagiert. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 13.3 zusammengefasst. Man beobachtet ein  $A_3BCX$ -Spinsystem. Für das Phosphoratom P1 beobachtet man ein Dublett (Kopplung zu P2) von Dubletts (Kopplung zu P3) von Quartetts (Kopplung zu P4) auf. Das Phosphoratom P4 koppelt nur mit dem Phosphoratom P1 und spaltet in ein Dublett auf. Die Phosphoratome P2 und P3 spalten jeweils in ein Dublett von Dubletts auf. Bemerkenswert ist die deutlich größere  $^3J_{\text{P1P3}}$ -Kopplungskonstante (115.0 Hz) im Vergleich zur  $^2J_{\text{P2P3}}$ -Kopplungskonstante (52.3 Hz).

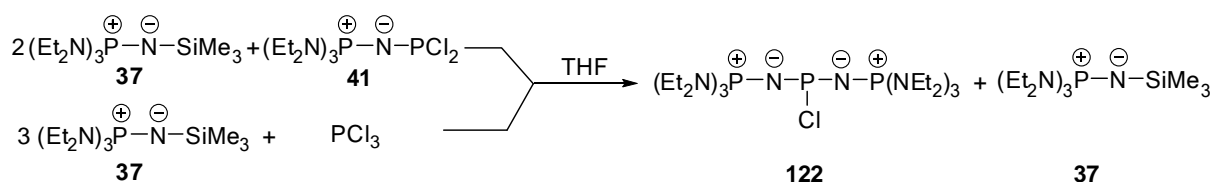
Tabelle 13.3:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **124** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

<b>124</b>		
$\delta^{31}\text{P}$	P1	4.4(ddq)
	P2	148.2(dd)
	P3	23.5(dd)
	P4	6.2(d)
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2	228.4
	P1P4	25.5
$^2J_{\text{PP}}$	P2P3	52.3
	P1P3	115.0

### Reaktionen vom Trimethylsilylphosphan (**37**)

Der Austausch der Phenylreste am Phosphor im Trimethylsilyliminophosphan durch Aminoreste führt, durch die Erhöhung des elektronenschiebenden Einflusses, zu einer Stabilisierung des Phosphoniumteils und dadurch zu einer Erhöhung der Basizität des Amid-N-Atoms. Bemerkenswerterweise hat diese vergleichsweise kleine Veränderung einen großen Effekt auf das Ergebnis der Reaktionen von  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PNSiMe}_3$  mit  $\text{PCl}_3$  bzw.  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PNPCl}_2$ .

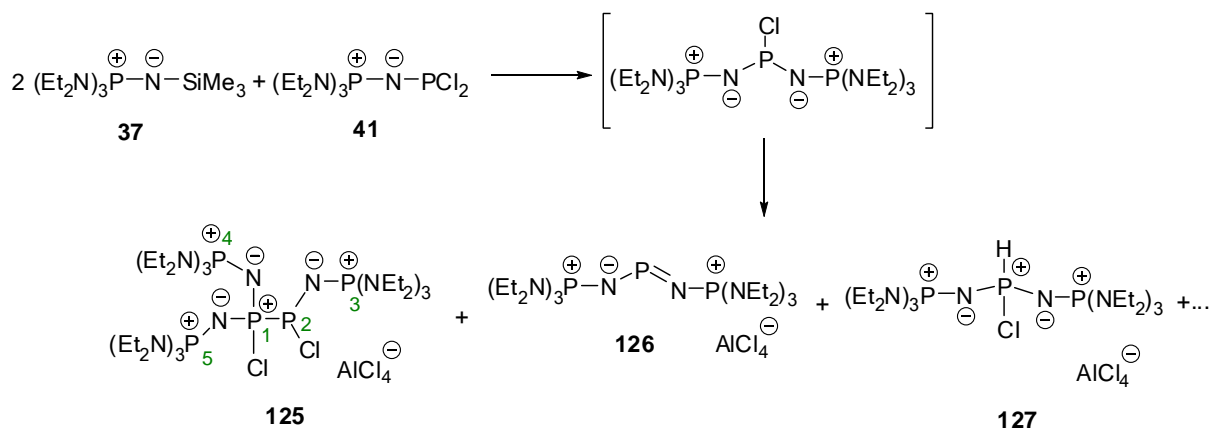
Die Umsetzungen von  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNSiMe}_3$  (**37**) mit  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNPCl}_2$  (**41**) im Molverhältnis 2:1 und mit  $\text{PCl}_3$  im Molverhältnis 3:1 sollten zum tris-substituierten Iminophosphoranylphosphan führen. Es konnte jedoch anders als bei der analogen Umsetzung von **36**, nur das bis-substituierte Iminophosphoranylphosphan **122** und die nicht umgesetzte Silylverbindung **37** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden (Schema 13.4). Für Verbindung **122** beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei 17.7 ppm und ein zugehöriges Triplett bei 196.2 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 28.2$  Hz).



Schema 13.4: Umsetzung von  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNSiMe}_3$  (**37**) mit  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNPCl}_2$  (**41**) und  $\text{PCl}_3$ .

Die noch stärker elektronenschiebenden Reste  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$  liefern dem  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor Elektronen in so starkem Maße, dass eine Substitution des letzten Chloratoms stark benachteiligt wird und unter den gegebenen Reaktionsbedingungen praktisch nicht mehr stattfindet. Als Folge wird auch die verbleibende P-Cl-Bindung so merklich destabilisiert, dass das  $\text{Cl}^-$ -Atom anionisch (als  $\text{Cl}^-$ ) leicht

abgestoßen wird. Beides wird deutlich erkennbar, wenn die Anwesenheit einer Lewis Säure ( $\text{AlCl}_3$ ) das  $\text{Cl}^-$  abfängt. Die Umsetzung in Gegenwart einer Lewis Säure führt zu drei Hauptprodukten (**125-127**), deren Identität mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden konnten (Schema 13.5).



Schema 13.5: Umsetzung von  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNSiMe}_3$  (**37**) mit  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNPCl}_2$  (**41**) und  $\text{PCl}_3$  in Anwesenheit der Lewis Säure  $\text{AlCl}_3$ .

Alle drei beobachteten Produkte gehen vom Bis(iminophosphoranyl)phosphan **122** aus. Nach dessen Bildung wird auf die aktivierende Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  zurückgegriffen. Es erleichtert die Substitution eines  $\text{Cl}$ -Atoms in **41** durch das Chlorphosphan **122**, dessen Elektronendichte am dreiwertigen Phosphor ausreichend hoch ist. Dies führt zur Bildung des Diphosphenium Tetrachloroaluminats **125**. Es liefert im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Signale eines ABCDE-Spinsystems praktisch erster Ordnung. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR chemischen Verschiebungen und P,P-Kopplungskonstanten sind in Tabelle 13.4 zusammengefasst. Das Phosphoratom P2 stellt ein Chiralitätszentrum dar, wobei die resultierenden Diastereomere der Phosphoratome P4 und P5 beobachtet werden.

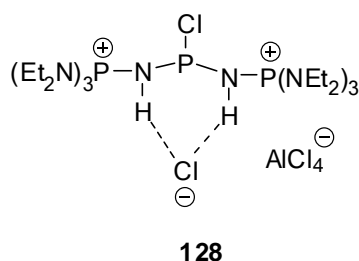
Tabelle 13.4:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **125** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

		<b>125</b>	
$\delta^{31}\text{P}$	P1	150.0(ddd)	
	P2	-1.2(dddd)	
	P3	15.9(d)	
	P4	35.8(dd)	
	P5	17.2(dd)	
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2	467.4	
	$^2J_{\text{PP}}$	P1P4	111.4
		P1P5	8.0
		P2P3	7.7
$^3J_{\text{PP}}$	P2P4	146.8	
	P2P5	38.2	

Die Lewis Säure  $\text{AlCl}_3$  reagiert auch direkt mit dem Chlorphosphan **122** und nimmt, unter Bildung des Phosphonium-Tetrachloroaluminats **126**, das bereits mobilisierte  $\text{Cl}$ -Atom auf. Die Identität des Phosphoniumions wird durch die Tieffeldlage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals des zweifachkoordinierten

Phosphans (304.9 ppm (t), 27.2 ppm (d),  $^2J_{PP} = 9.8$  Hz) eindeutig belegt. Das Phosphoniumkation in **127** resultiert durch die Protonierung des  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphors im Chlorphosphan **122**. Für Verbindung **127** beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei 19.7 ppm und ein zugehöriges Triplet bei -37.5 ppm ( $^2J_{PP} = 54.7$  Hz). Das Hochfeldsignal zeigt im  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrum eine  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 689.4 Hz, die im Bereich einer direkten PH-Kopplung liegt. Die Herkunft des „HCl“ wurde noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Bildung von **127** unterstreicht erneut die hohe Basizität des  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphors im **122**.

Nach ca. einer Woche wurden aus dem NMR-Rohr mit der Reaktionslösung Kristalle isoliert, welche einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden. Bei den Kristallen handelte es sich überraschend um das Salz **128**.



Das Salz **128** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine Einheit und ist in Abbildung 13.2 gezeigt. Im Unterschied zu den bisher gezeigten Strukturen sind im festen Zustand von **128** die Stickstoffatome protoniert und nicht das Phosphoratom. Das Kation ist zweifach positiv geladen, bei den Anionen handelt es sich sowohl um das Chlorid- und als auch um Aluminiumtetrachlorid-Anion. Im Gegensatz zum Chlorphosphan **60w** (2.316(1) Å) liegt hier der P-Cl-Abstand (2.121(2) Å) im, für eine P-Cl-Einfachbindung (2.04 Å)<sup>[130]</sup> erwarteten Bereich.

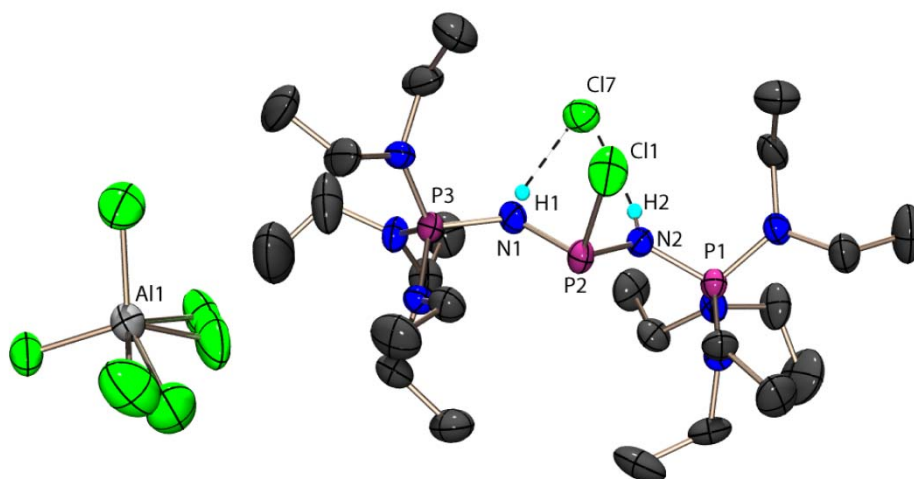


Abbildung 13.2: Molekülstruktur von **128** im Kristall; asymmetrische Einheit; im  $\text{AlCl}_4^-$  sind zwei Chloratome fehlgeordnet; Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



## Teil 2: Elektronenreiche Phosphane

Tabelle 13.5: Ausgewählte Bindungsparameter von **128**.

Bindungslängen [Å]			
P1-Cl1	2.121(2)	P1-N2	1.641(3)
P2-N1	1.681(4)	P3-N1	1.641(3)
P2-N2	1.680(3)		
Bindungswinkel [°]			
P1-N2-P2	126.6(2)	Cl1-P2-N2	101.3(1)
P2-N1-P3	126.8(2)	N1-P2-N2	98.4(2)
Cl1-P2-N1	101.1(1)		

Tabelle 13.6: Wasserstoffbrücken in Verbindung **128**, Abstände in [Å] und Winkel in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (D-H...A)
N1-H1...Cl7	0.64(3)	2.51(3)	3.137(4)	167(4)
N2-H2...Cl7	0.69(4)	2.45(4)	3.115(4)	163(3)

Die Phosphoratome P1 und P3 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert (104.4(2)-112.9(2)° (P1) und 103.9(2)-113.8(2)° (P3)). Das Phosphoratom P2 ist pyramidal koordiniert (Winkelsumme: 300.8°). Die P-N-Bindungslängen sind erwartungsgemäß länger als in den Verbindungen, welche am Stickstoff nicht protoniert vorliegen. Sie sind jedoch trotzdem kürzer als eine formale P-N-Einfachbindung (1.76 Å).<sup>[130]</sup> Sowohl H1 als auch H2 bilden eine Wasserstoffbrücke (Tabelle 13.6) zum selben Chloridion (Cl7). Der Abstand d(D...A) zwischen dem Stickstoffatom und dem Chloridion ist mit 3.137(4) und 3.115(4) Å im vergleichbaren Bereich mit literaturbekannten N-H...Cl (3.158(1), 3.095(1) und 3.291(1) Å)<sup>[202]</sup> Wasserstoffbrücken. Auch die Winkel (D-H...A) liegen mit 167(4)° und 163(3)° im ähnlichen Bereich.

### Reaktionen vom Trimethylsilylphosphan (**38**)

Der Austausch der Diethylamino-Reste durch Dimethylamino-Reste führt zu einer noch stärkeren Sättigung des  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor mit Elektronen, so dass das Cl<sup>-</sup>-Atom anionisch (als Cl<sup>-</sup>) leicht abgestoßen werden kann und schon ohne Zugabe einer Lewis Säure reagiert. Die Umsetzung vom dimethylamino-substituierten Iminophosphan **38** mit PCl<sub>3</sub> im Molverhältnis 3:1 führt zum Diphosphoniumchlorid **129** (71 %) als Hauptprodukt. Das gebildete Tris(dimethylamino)-iminophosphoranyl-Phosphan ist in Lösung nicht stabil, es reagiert sofort mit einem weiteren Äquivalent des im zweiten Schritt gebildeten Dichlorphosphans **42** zum Diphosphoniumchlorid **129**. Die Identität kann mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie belegt werden. Man beobachtet die Signale eines A<sub>3</sub>BCX-Spinsystems. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 13.7 aufgelistet und passen mit der analogen Verbindung **124** (Tabelle 13.3) gut überein.

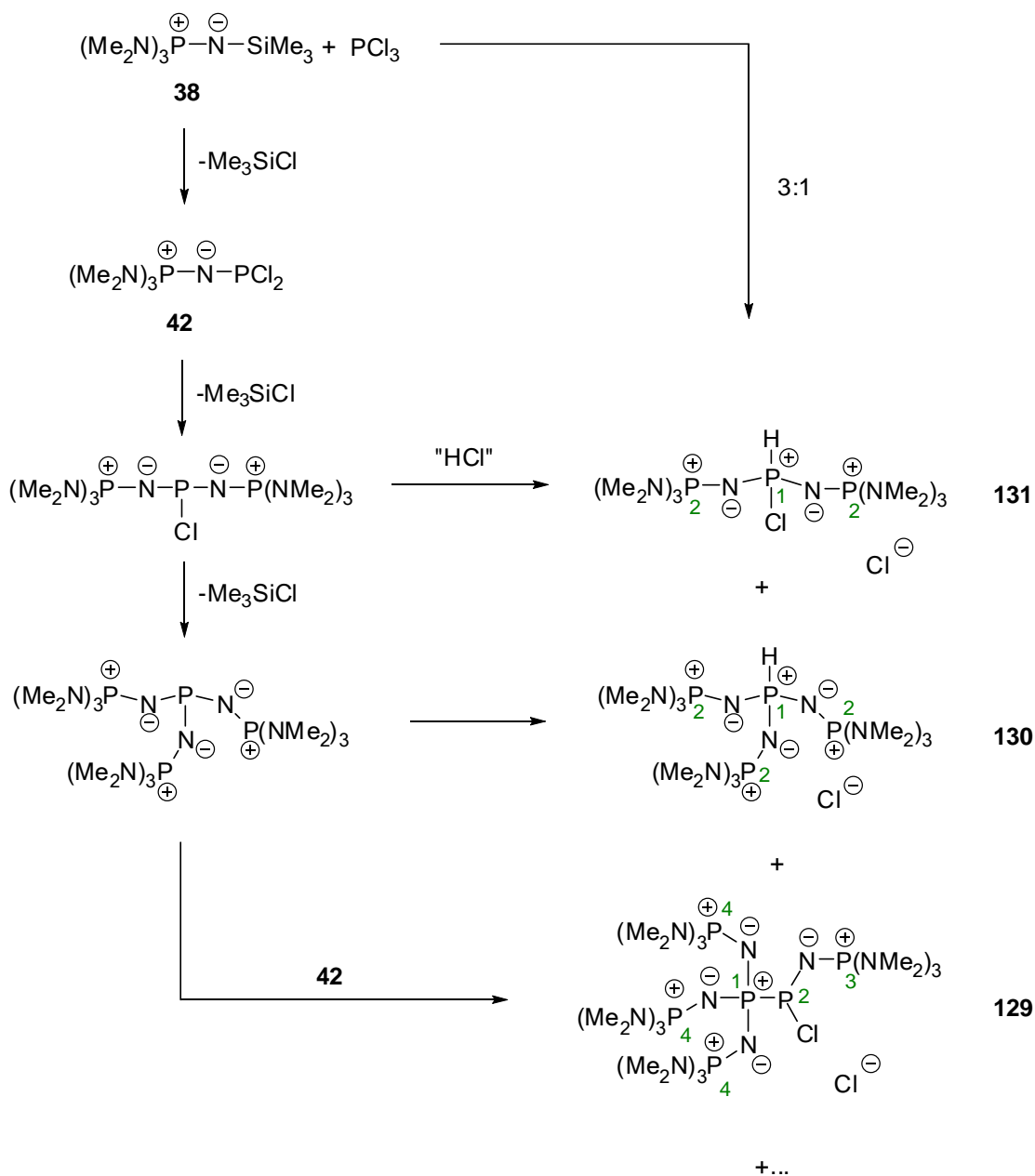
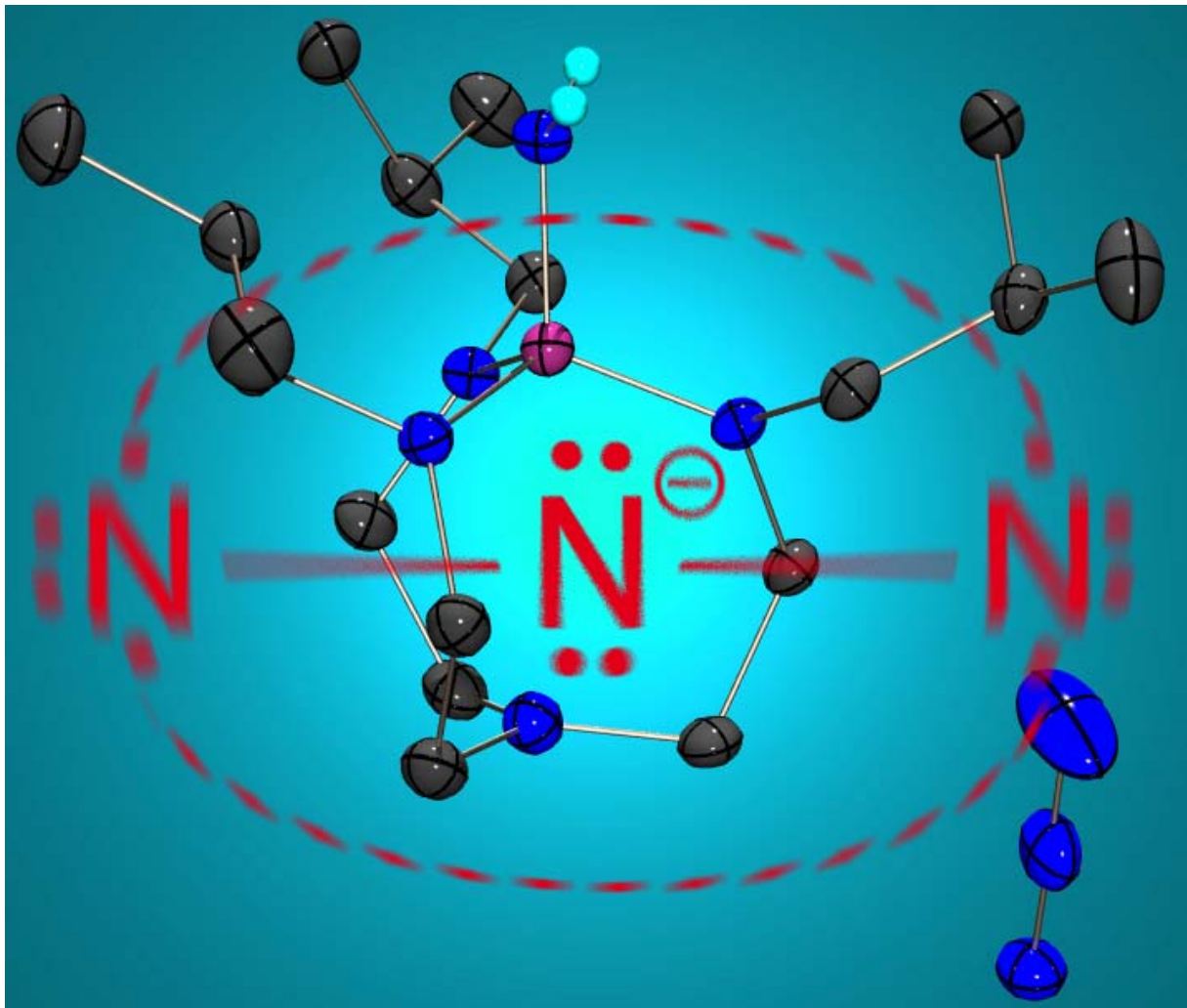

 Schema 13.6: Umsetzung von **37** mit  $\text{PCl}_3$  im Verhältnis 3:1.

 Tabelle 13.7:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **129** (Kopplungskonstanten  $J$  in Hz).

		<b>129</b>
$\delta^{31}\text{P}$	P1	-14.1(ddq)
	P2	154.7(dd)
	P3	37.3(dd)
	P4	13.7(d)
$^1J_{\text{PP}}$	P1P2	210.1
$^2J_{\text{PP}}$	P1P4	5.9
	P2P3	57.8
$^3J_{\text{PP}}$	P1P3	117.4

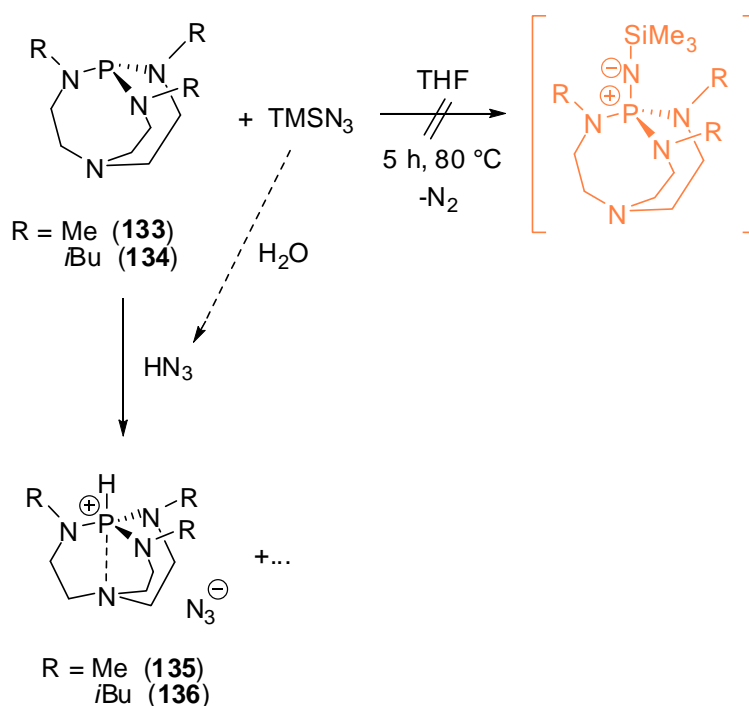
Weiter beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die HCl-Addukte der bis- und tris-iminophosphoranyl-substituierten Phosphane **131** (5 %) und **130** (10 %). Verbindung **130** zeigt die Signale eines  $A_3B$ -Spinsystem mit Dublett bei 21.6 ppm (P2) und einem Quartett bei -28.8 ppm (P1) mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 30.2 Hz. Die  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung beträgt 555.2 Hz. Für Verbindung **131** beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Dublett bei 24.6 ppm und ein Triplett bei -17.9 ppm mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 46.4 Hz. Durch Änderung der Stöchiometrie (11:5) kann die Ausbeute der Verbindung **129** auf 85 % gesteigert werden.

## 14 Verkade's Phosphatrane



Verkade's Phosphatrane faszinieren noch heute die Welt der Phosphorchemiker. Die enorme Steigerung der Elektronendichte am Phosphor und damit dessen Basizität durch „back donation“ des vierten Stickstoffatoms führt zu einer Reihe von, für Phosphane ungewöhnlichen Eigenschaften. Die Erfahrung, dass Triaminophosphenium-Reste im Iminophosphoranyleil zu einer Erhöhung der Basizität des Amid-Stickstoffs führen (s. Kapitel 13.2), steigern das Interesse, ein Verkade-Triaminophosphan als Phosphonium-Strukturelement in der Iminophosphoranyleil-Einheit einzubauen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im Folgenden geschildert werden.

Die Reaktionen der Phosphatrane **133** und **134**<sup>[203]</sup> mit Trimethylsilylazid führen zu unerwarteten Produkten. Bei den Umsetzungen beobachtet man nicht die angestrebten Iminophosphane (orange) sondern die entsprechenden Phosphoniumazide **135** und **136**. Eine mögliche Genese ist in Schema 14.1 gezeigt. Die Protonen für die Bildung von  $\text{HN}_3$  stammen höchstwahrscheinlich durch Spuren von Wasser.



Schema 14.1: Umsetzung von **133** und **134** mit  $\text{TMSN}_3$  in THF.

Aus dem NMR-Rohr, mit der Reaktionslösung, konnten in beiden Fällen (**135** und **136**) Einkristalle gewonnen werden, welche mittels Röntgenbeugung strukturell untersucht wurden. Von Verbindung **135** konnten zwei Kristallstrukturen erhalten werden, eine ohne (**135**) und eine mit einem Molekül Wasser (**135**· $\text{H}_2\text{O}$ ). Verbindung **135**· $\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit von **135**· $\text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 14.1) beinhaltet eine komplette Einheit und ein Wassermolekül. Verbindung **135** kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $R-3$  mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich kaum von Verbindung **135**· $\text{H}_2\text{O}$  und sind zusammen mit denen von Verbindung **136** in Tabelle 14.1 aufgelistet.

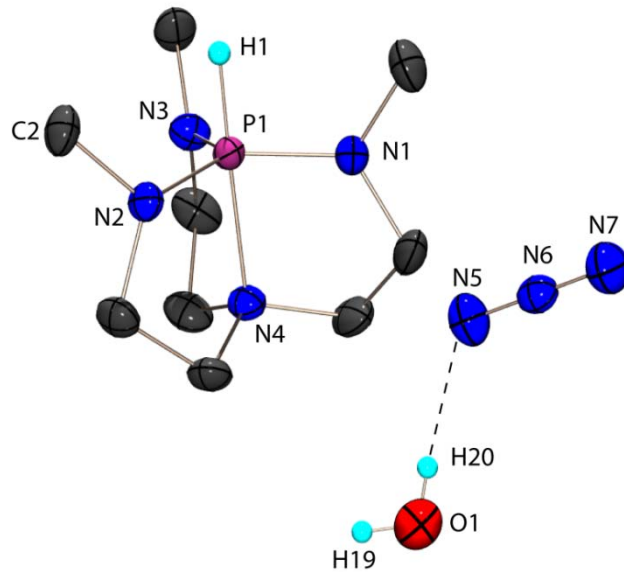


Abbildung 14.1: Molekülstruktur von **135·H<sub>2</sub>O** im Kristall; asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verbindung **136·3H<sub>2</sub>O** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine Einheit mit drei Molekülen Wasser und ist in Abbildung 14.2 gezeigt.

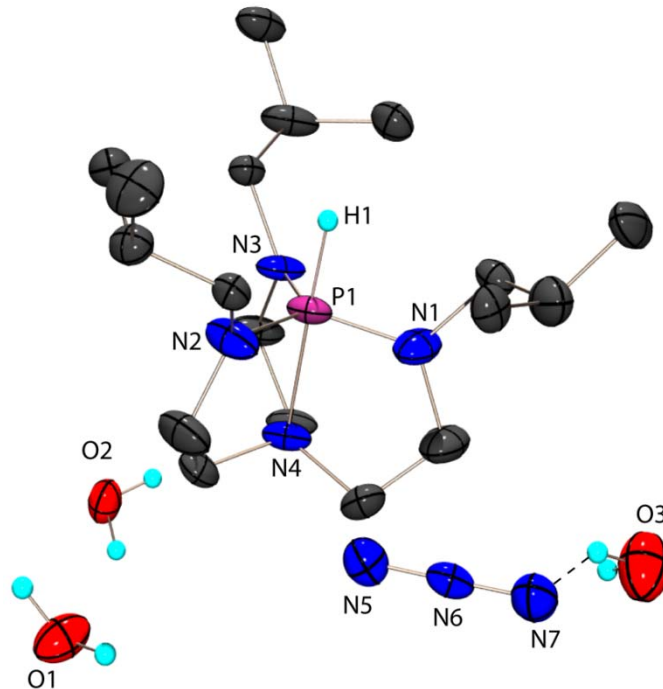


Abbildung 14.2: Molekülstruktur von **136·3H<sub>2</sub>O** im Kristall; asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## Teil 2: Elektronenreiche Phosphane

Tabelle 14.1: Ausgewählte Bindungsparameter von **135**·H<sub>2</sub>O und **135** und **136**.

Bindungslängen [Å]					
<b>135</b> ·H <sub>2</sub> O		<b>135</b> <sup>a)</sup>		<b>136</b> ·3H <sub>2</sub> O	
P1-H1	1.306(1)	P1-H1	1.30(3)	P1-H1	1.34(3)
P1-N1	1.662(1)	P1-N1	1.667(1)	P1-N1	1.673(4)
P1-N2	1.670(1)	P1-N1i	1.667(2)	P1-N2	1.654(4)
P1-N3	1.665(1)	P1-N1ii	1.667(2)	P1-N3	1.663(4)
P1-N4	2.001(1)	P1-N4	1.983(2)	P1-N4	1.966(3)
Bindungswinkel [°]					
N1-P1-N2	119.9(1)	N1-P1-N1i	119.4(1)	N1-P1-N2	118.5(2)
N1-P1-N3	120.1(1)	N1-P1-N1ii	119.5(1)	N1-P1-N3	117.8(2)
N1-P1-N4	85.5(1)	N1-P1-N4	85.7(1)	N1-P1-N4	86.5(2)
N2-P1-N3	118.5(1)	N1i-P1-N1ii	119.5(1)	N2-P1-N3	122.6(2)
N2-P1-N4	86.1(1)	N1i-P1-N4	85.7(1)	N2-P1-N4	86.7 (2)
N3-P1-N4	86.0(1)	N1ii-P1-N4	85.7(1)	N3-P1-N4	86.1 (1)
N2-P1-H1	94.5(6)	N1i-P1-H1	94.3(1)	N2-P1-H1	177.0(2)
N3-P1-H1	94.9(6)	N1ii-P1-H1	94.3(1)	N3-P1-H1	92.0(2)
N4-P1-H1	178.5(7)	N4-P1-H1	180.0(1)	N4-P1-H1	92.4(1)
N1-P1-H1	93.1(6)	N1-P1-H1	94.3(1)	N1-P1-H1	96.2(1)

<sup>a)</sup> i = -y, x-y,z; ii = -x+y, -x, z

Die Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **135**·H<sub>2</sub>O und **135** und **136**·3H<sub>2</sub>O sind alle im gleichen Bereich und stimmen mit den, in der Literatur von J. Verkade, beschriebenen Salzen [HP(NRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N]X (R = alkyl; X = Cl, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sup>[204]</sup> überein. In allen drei Strukturen ist P1 fast ideal trigonal bipyramidal koordiniert (N<sub>eq</sub>-P-N<sub>eq</sub> Winkelsummen: 358.5, 358.4 und 358.9°). Die P-H-Bindungsabstände sind mit 1.30(3)-1.34(3) Å im gleichen Bereich, wie die literaturbekanntesten Verbindungen. In den Kationen existiert eine sehr starke transannulare Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom P1 und dem Stickstoffatom N4 in axialer Position (P-N<sub>ax</sub>), was durch die kurzen Abstände von 1.966(3)-2.001(1) Å in den Kationen zu sehen ist, welche deutlich unterhalb der Summe der Van der Waals Radien (3.35 Å) liegen.

In den Kristallstrukturen von **135**·H<sub>2</sub>O (Abbildung 14.3) und **136**·3H<sub>2</sub>O (Abbildung 14.4) sind starke Wasserstoffbrücken zwischen H<sub>2</sub>O und den N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen vorhanden. Die Wasserstoffbrücken von **135**·H<sub>2</sub>O sind in Tabelle 14.2 zusammengefasst. Die O-H...N-Wasserstoffbrücken sind mit d(D...A): 2.893(3) und 2.914(3) Å stark, im Vergleich zum gemittelten Standardwert von 3.07 Å.<sup>[205]</sup> Es werden Ketten entlang der y-Achse gebildet.

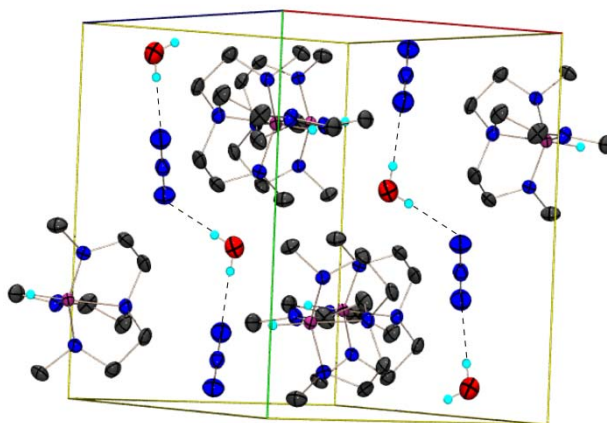


Abbildung 14.3: Kristallstruktur von **135**·H<sub>2</sub>O; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Zelle: x: rot; y: grün; z: blau.

Tabelle 14.2: Strukturparameter der Wasserstoffbrücken in Verbindung **135**·H<sub>2</sub>O, Abstände in [Å] und Winkel in [°].

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	< (D-H···A)
O1-H19···N7	0.81(4)	2.08(4)	2.893(3)	179(4)
O1-H20···N5	0.79(3)	2.13(3)	2.914(3)	173(3)

Die Strukturparameter der Wasserstoffbrücken im Salz **136** sind in Tabelle 14.3 zusammengefasst. Sowohl die O-H···N-Wasserstoffbrücken mit  $d(D···A)$ : 2.802(4), 2.839(5) und 2.987(6) Å, als auch die O-H···O-Wasserstoffbrücken mit  $d(D···A)$ : 2.754(6) und 2.837(5) Å sind sehr stark im Vergleich zu den Durchschnittswerten mit 3.07 Å (O-H···N) und 3.04 Å (O-H···O).<sup>[205]</sup>

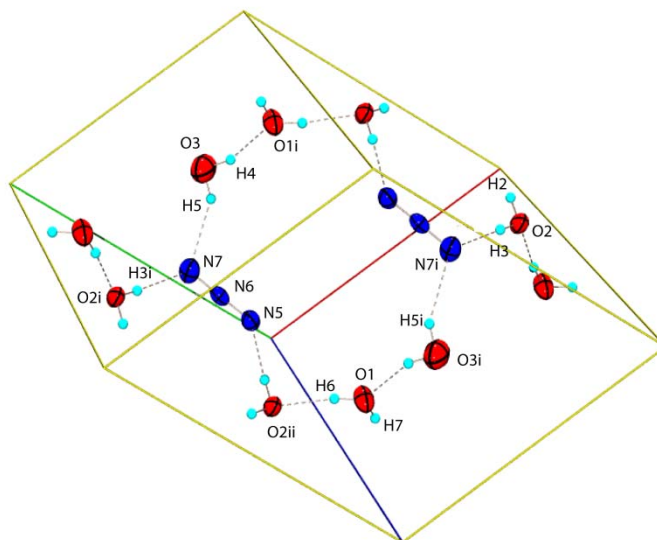


Abbildung 14.4: Kristallstruktur von **136**; auf Grund der Übersichtlichkeit sind nur die Wassermoleküle und N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen abgebildet; Zelle: x: rot; y: grün; z: blau.



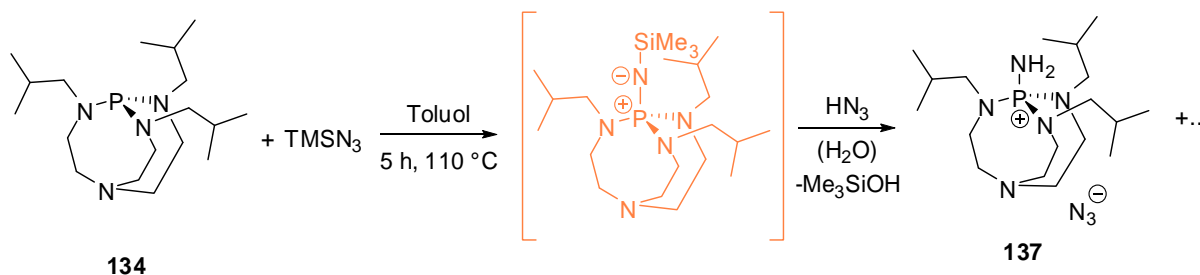
Tabelle 14.3: Strukturparameter der Wasserstoffbrücken in Verbindung **136**, Abstände in [Å] und Winkel in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (D-H...A)
O3-H5...N7	0.91(1)	2.23(2)	2.987(6)	141(1)
O2-H2...N5i	0.89(3)	1.91(3)	2.802(4)	175(4)
O2i-H3i...N7i	0.90(4)	1.95(5)	2.839(5)	169(4)
O3-H4...O1i	0.9(3)	1.9(2)	2.754(6)	156(1)
O1-H6...O2ii	0.89(5)	1.98(5)	2.837(5)	161(4)

<sup>a)</sup> i = -x, 1-y, 1-z, ii = 1-x, 1-y, 1-z

Die Bildung und Stabilität der Phosphoniumazide **135** und **136** ist bemerkenswert. Diese Verbindungen sind formal die Salze der schwachen Säure  $\text{HN}_3$  mit den starken Basen **133** bzw. **134**. Die Beständigkeit der Salze **135** und **136** belegen einmal mehr die hohe Basizität der Phosphatrane von Verkade.

Die Umsetzung von **134** mit  $\text{TMSN}_3$  in Toluol, anstelle von THF, unter Rückflussbedingungen führt zum Salz **137**, welches in Reinsubstanz in Form von farblosen Einkristallen isoliert wurde. Die Bildung von **137** deutet auf Spuren von Feuchtigkeit hin, welche einerseits zur Hydrolyse der N-SiMe<sub>3</sub>-Gruppe im Iminophosphan und andererseits zur Hydrolyse des Silylazids führt. Das (Trimethylsilyl)-Iminophosphoranil-Phosphan konnte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden.


 Schema 14.2: Umsetzung von **134** mit  $\text{TMSN}_3$  in Toluol.

Das Azid **137** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine komplette Einheit und ist in Abbildung 14.5 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14.4 zusammengefasst.

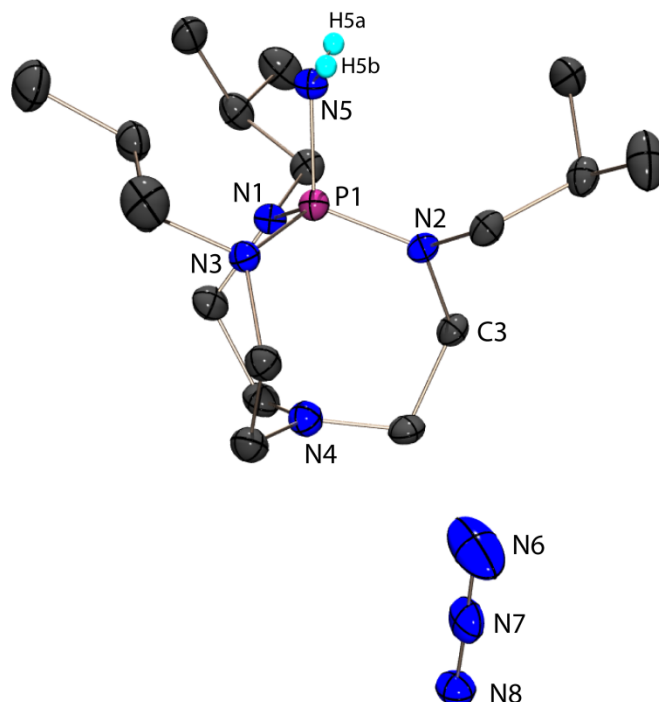


Abbildung 14.5: Molekülstruktur von **137** im Kristall; asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 14.4: Ausgewählte Bindungsparameter von **137**.

Bindungslängen [Å]			
P1-N1	1.641(2)	P1-N4	2.904(1)
P1-N2	1.635(2)	P1-N5	1.622(2)
P1-N3	1.639(2)		
Bindungswinkel [°]			
N1-P1-N2	110.5(1)	N2-P1-N3	112.6(1)
N1-P1-N3	111.9(1)	N2-P1-N5	110.8(1)
N1-P1-N5	107.3(1)	N3-P1-N5	103.5(1)

Die P-N-Bindungslängen P1-N1, P1-N2 und P1-N3 liegen im gleichen Bereich, wie bei den protonierten Verbindungen. P1 ist verzerrt tetraedisch koordiniert (103.5-112.6°). Die „verzerrt tetraedische“ Koordination kann als eine trigonale Bipyramide betrachtet werden, dessen eine axiale Bindung ist, und dadurch die drei äquatorialen Substituenten leicht nach unten klappen. Der P1-N4-Bindungsabstand ist mit 2.904(1) Å deutlich länger als in den Verbindungen **135** und **136**, jedoch trotzdem kürzer als die Summe der Van der Waals Radien.

In der Kristallstruktur vom Azid **137** (Abbildung 14.6) sind starke Wasserstoffbrücken zwischen der NH<sub>2</sub>-Gruppe und den N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen vorhanden. Die Strukturdaten dieser Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 14.5 zusammengefasst. Die N-H···N-Wasserstoffbrücken sind mit d(D···A): 3.052(2) und 3.007(2) Å stark, im Vergleich zu den Durchschnittswerten von 3.10 Å.<sup>[205]</sup> Diese Brücken führen zur Bildung von „dimeren“ Einheiten, welche entlang der y-Achse angeordnet sind.

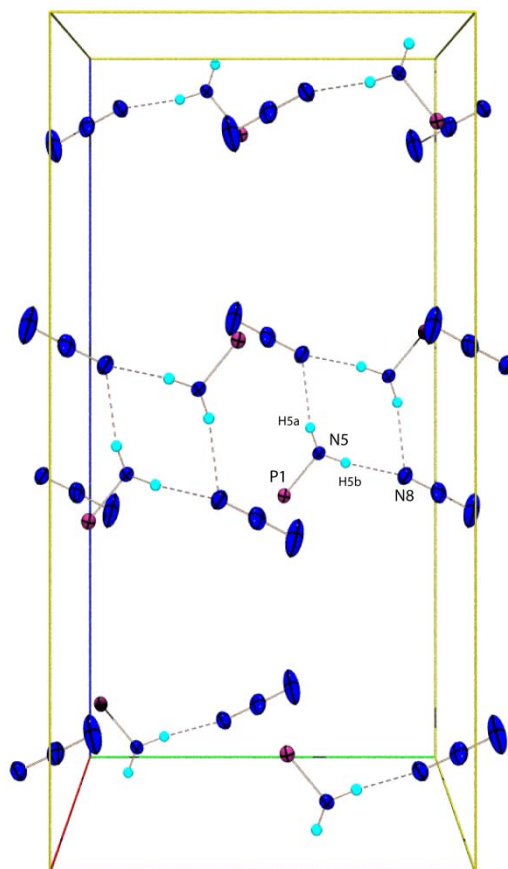


Abbildung 14.6: Kristallstruktur von **137**; auf Grund der Übersichtlichkeit sind nur die P-NH<sub>2</sub>-Einheit des Kations und die N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen abgebildet; Zelle: x: rot; y: grün; z: blau.

Tabelle 14.5: Strukturdaten der Wasserstoffbrücken vom Azid **137**, Abstände in [Å] und Winkel in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (D-H...A)
N5-H5a...N8i	0.83(2)	2.24(2)	3.052(2)	168(2)
N5-H5b...N8	0.93(2)	2.09(2)	3.007(2)	170.8(17)

$$i = \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z.$$

Die Hydrolyse der N-SiMe<sub>3</sub>-Einheiten durch Spuren von Feuchtigkeit ist bei der Staudinger-Reaktion von Phosphanen mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> ein generelles Problem. Sie führt allerdings manchmal zu interessanten, wenn auch nicht angestrebten Verbindungen. So wurden aus einem NMR-Röhrchen, welches die Reaktionslösung der Umsetzung von PPh<sub>3</sub> mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> enthielt, nach einigen Wochen farblose Kristalle des Aminophosphonium-Azids [Ph<sub>3</sub>PNH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N<sub>3</sub> **138** isoliert und röntgenographisch untersucht. Das Azid **138** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Formeleinheit enthält eine komplette Einheit und ist in Abbildung 14.7 dargestellt. Der P1-N1-Bindungsabstand ist mit 1.612(2) Å im gleichen Bereich wie bei Salz **137** (1.622(2) Å). Auch die Geometrie um das Phosphoratom P1 ist vergleichbar. Die Winkel zwischen 106.6(1)-113.2(1)° lassen auf eine leicht verzerrt tetraedrische Koordination schließen.

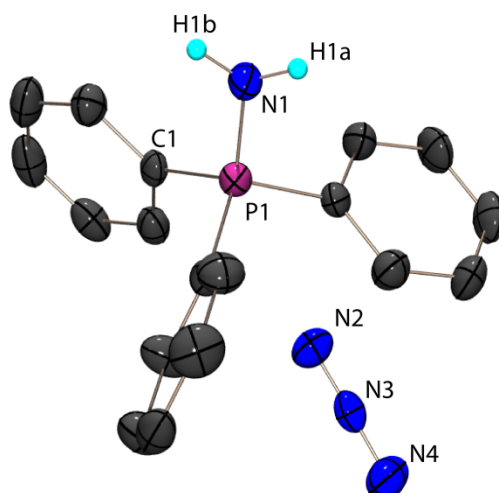


Abbildung 14.7: Molekülstruktur von **138** im Kristall; asymmetrische Einheit; kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome auf Grund der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 14.6: Ausgewählte Bindungsparameter von **137**.

Bindungslängen [Å]			
P1-N1	1.612(2)	P1-C7	1.779(2)
P1-C1	1.788(2)	P1-C13	1.801(2)
Bindungswinkel [°]			
N1-P1-C1	109.3(1)	C1-P1-C7	110.3(1)
N1-P1-C7	106.6(1)	C1-P1-C13	107.3(1)
N1-P1-C13	113.2(1)	C7-P1-C13	110.2(1)

Analog zu den Salzen **135-137** bilden sich auch in dieser Kristallstruktur starke Wasserstoffbrücken zwischen den  $\text{NH}_2$ -Gruppen und den  $\text{N}_3^-$ -Anionen aus (Abbildung 14.8). Die N-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken sind mit  $d(\text{D}\cdots\text{A})$ : 2.864(3) und 2.872(4) Å kürzer als der Durchschnittswert (3.10 Å).<sup>[205]</sup> Sie führen zur Bildung von Ketten entlang der x-Achse.

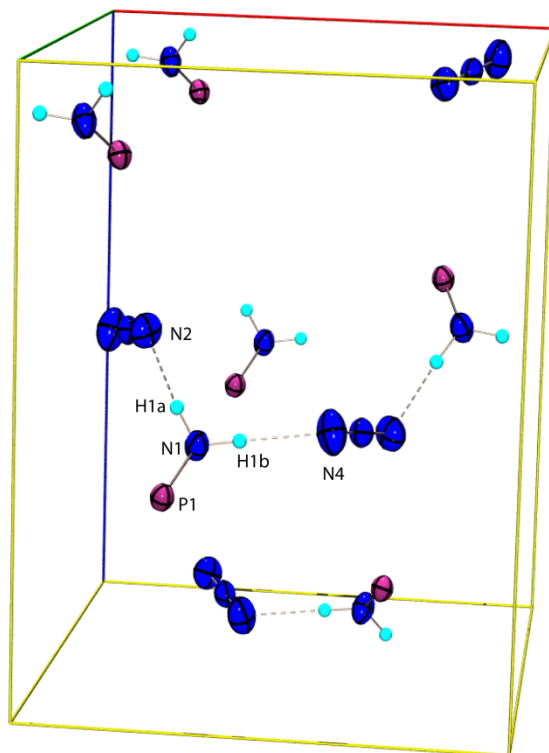


Abbildung 14.8: Kristallstruktur von **138**; auf Grund der Übersicht sind nur die P-NH<sub>2</sub>-Einheit des Kations und die N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen abgebildet; Zelle: x: rot; y: grün; z: blau.

Tabelle 14.7: Strukturdaten der Wasserstoffbrücken in Verbindung **137**, Abstände in [Å] und Winkel in [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
N1-H1a...N2i	0.94(2)	1.94(2)	2.864(3)	171(2)
N1-H1b...N4ii	0.92(2)	1.96(2)	2.872(4)	177(2)

$$i = 1-x, 1/2+y, 1/2-z; ii = 3/2-x, -y, 1/2+z.$$

## 15 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation stellt die Ergebnisse der Untersuchungen auf zwei Themengebieten vor. Der Schwerpunkt im ersten Teil der Arbeit liegt in der Synthese und Struktur neuer Organophosphor-Chalkogen-Heterozyklen, ausgehend von Dichlorphosphanen  $\text{RPCl}_2$  mit speziellen Substituenten ( $R = \mathbf{a-f}$ ) am Phosphor. Abbildung 15.1 stellt einen Überblick über die, im Zuge dieser Arbeit, beschrittenen Wege dar.

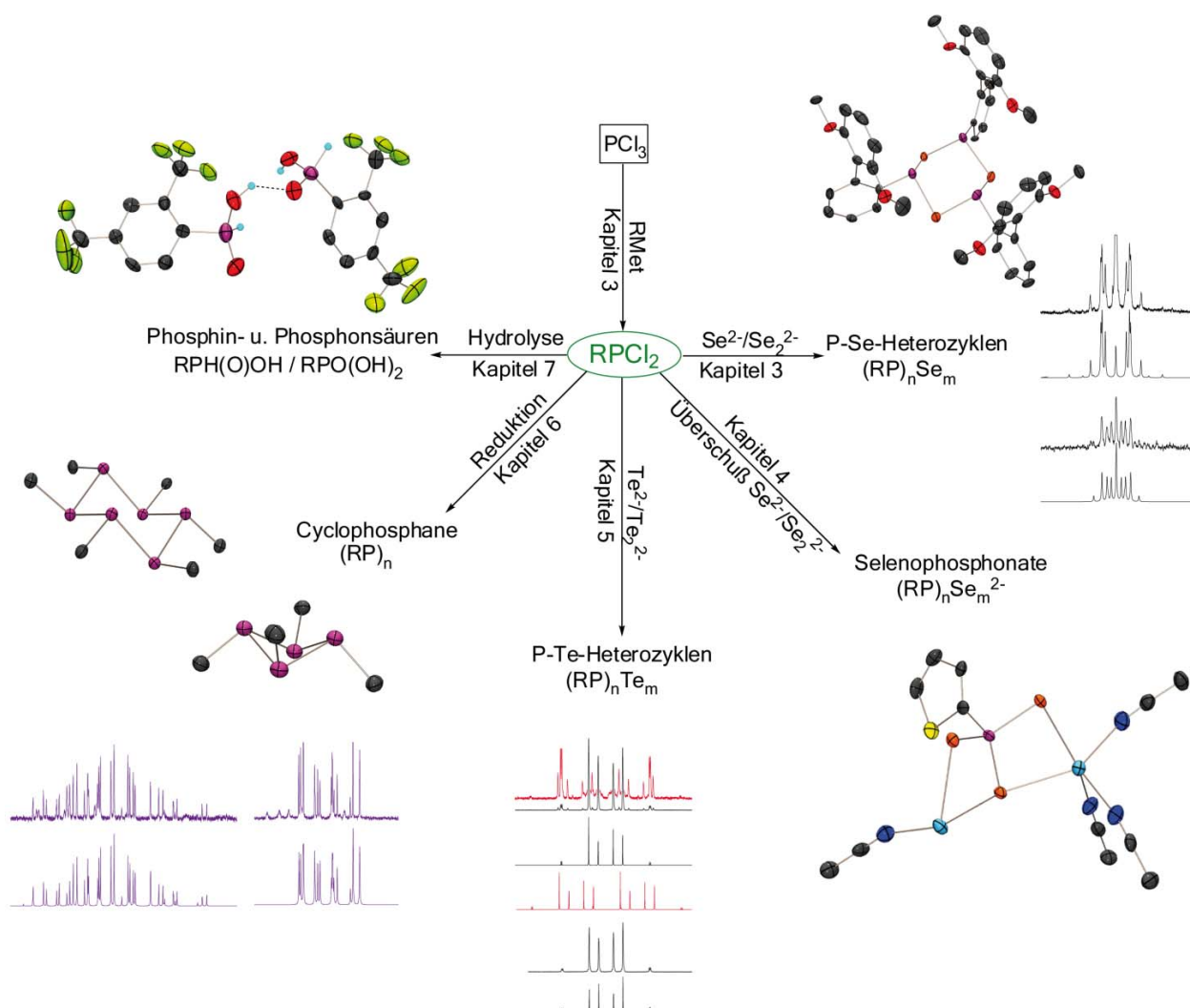
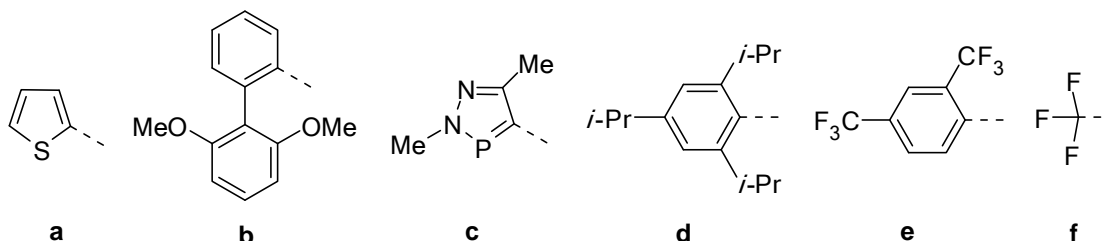


Abbildung 15.1: Beschriftete Synthesewege ausgehend von Dichlorphosphanen  $\text{RPCl}_2$ .

**Dichlorophosphane  $RP\text{Cl}_2$  (1a-f)**

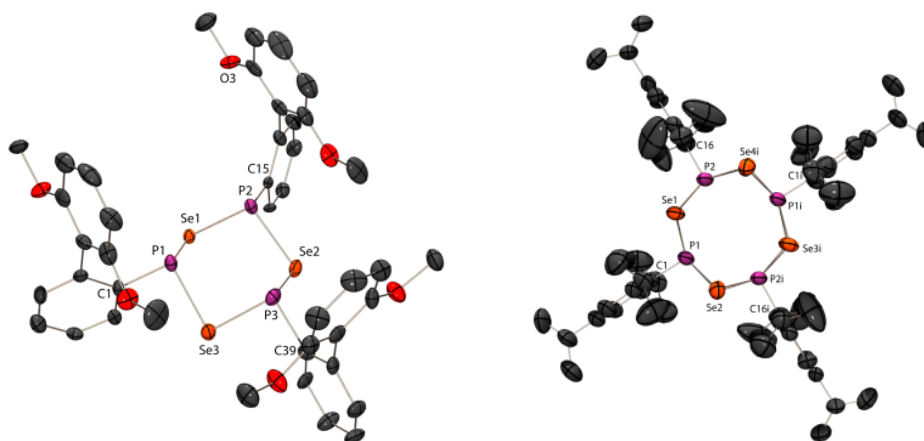
Es wurde ein präparativ wertvoller Zugang zu Dichlorophosphanen  $RP\text{Cl}_2$  mit „nicht unschuldigen“ Substituenten (R = a-f) am Phosphor entwickelt. (Kapitel 3)



Als „nicht unschuldige“ Substituenten am Phosphoratom wurden sterisch besonders anspruchsvolle, elektronenreiche oder elektronenarme Substituenten R ausgewählt.

**Neue „quasi-binäre“ Heterozyklen  $(RP)_n\text{Se}_m$** 

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen eine Reihe neuer P, Se-Heterozyklen  $(RP)_n\text{Se}_m$  mit speziellen Substituenten (a-e) herzustellen und  $^{31}\text{P}$ - bzw.  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Zusammensetzung und Struktur der neuen Heterozyklen werden entscheidend durch den Phosphorsubstituenten bestimmt. Sperrige Substituenten (b, d) begünstigen große (sechs- und achtgliedrige) Ringe. Elektronenreiche Substituenten (a, c) bevorzugen hingegen fünfgliedrige Ringe. Es ist gelungen, die Molekülstrukturen vom Triselenatriphosphinan **6b** und vom Tetraselenaphosphocan **14d** im Kristall durch Röntgenbeugung an Einkristallen aufzuklären.

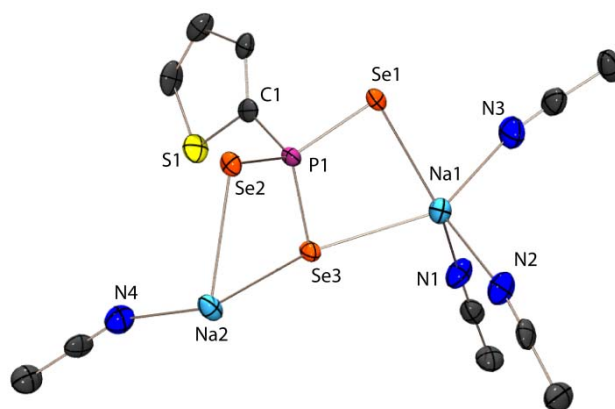
**Stabile P,Te-Heterozyklen  $(RP)_n\text{Te}_m$** 

Der präparative Zugang und die Charakterisierung mittels  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektroskopie erster Phosphor-Tellur-Heterozyklen des Typs  $(RP)_n\text{Te}_m$  beschreibt Kapitel 5. Der Substituent am Phosphor übt einen entscheidenden Einfluss auf die Existenz, sowie die Ringgröße der gebildeten Phosphor-Tellur-Heterozyklen aus. Sperrige Substituenten, wie im Falle der P/Se-Heterozyklen, bilden bevorzugt große Ringe. Hier konnte das erste Tritelluratriphosphinan  $(RP)_3\text{Te}_3$  (**24q**) NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Bemerkenswert ist die Bildung von P/Te-Heterozyklen mit dem stark elektronenziehenden perfluorierten Substituenten  $\text{CF}_3$  am Phosphoratom. Weiter konnten

erste Hinweise auf die Existenz eines Tellurooxophosphan ( $RP=Te$ ) mit dem stark elektronenreichen, sperrigen Substituenten **m** in Lösung gewonnen werden.

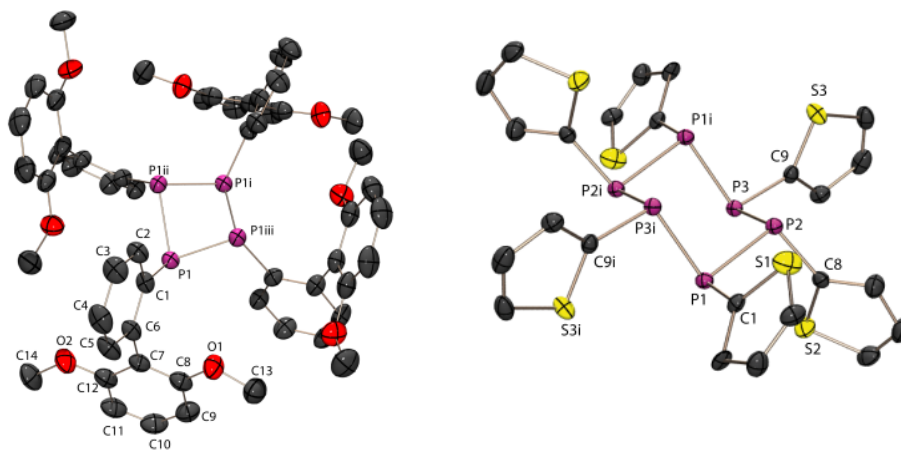
### Neue Selenaphosphinat- ( $RPHSe_2^-$ ) und Selenaphosphonat-Anionen ( $(RP)_nSe_m^{2-}$ )

Synthese und Charakterisierung ( $^{31}P$ -,  $^{77}Se$ -NMR-Spektroskopie) von Alkalimetallsalzen neuer Selenaphosphonate  $(RP)_nSe_m^{2-}$  (**26**, **29-31**) und Selenaphosphinat-Anionen  $RPHSe_2^-$  (**13**) findet man in Kapitel 4. Dabei gelang die strukturelle Aufklärung vom thiophensubstituierten Triselenaphosphonatanion **26a** und diazaphospholsubstituierten Triselenaphosphonatanion **33**. Im Kristall bilden die Selenaphosphonate (**26a**) dreidimensionale Netzwerke. Strukturbestimmend ist neben den P-Substituenten die Koordination des Alkalimetallions.



### Neue Cyclophosphane ( $RP$ )<sub>n</sub> (n = 3-6)

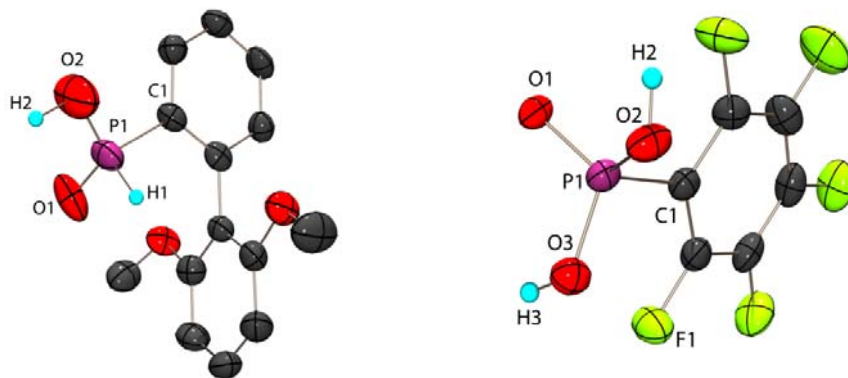
Kapitel 6 beschreibt die Synthese neuer Cyclophosphane mit den Substituenten (**a-c**, **e**, **f**). Auch hier übt der Substituent am Phosphoratome einen entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung und Ringgröße aus. Kleine Ringe werden bevorzugt mit sperrigen Substituenten (**b**) gebildet. Ein sechsgliedriger Ring konnte nur im Falle des kleinen, elektronenreichen Thiophen-Substituenten beobachtet werden. Die fünfgliedrigen Ringe (**17a**, **17c** und **17f**) ließen sich durch  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie charakterisieren. Strukturell wurden das Cyclotetraphosphan **16b** und das Cyclohexaphosphan **18a** aufgeklärt.





**Strukturelle Beiträge zu Phosphin- ( $RPH(O)OH$ ) (33) und Phosphonsäuren ( $RPO(OH)_2$ ) (34)**

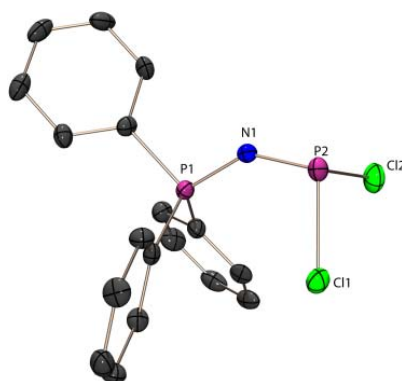
Insgesamt wurden fünf Verbindungen durch Röntgenbeugung an Einkristallen erstmals strukturell charakterisiert. Die Synthese der Säuren erfolgte durch Hydrolyse bzw. Hydrolyse und Oxidation aus den entsprechenden Dichlorphosphanen. Strukturbestimmend bei diesen Verbindungen sind die Wasserstoffbrückenbindungen, welche zur Ausbildung von Dimeren bzw. Oligomeren im Kristall führen.



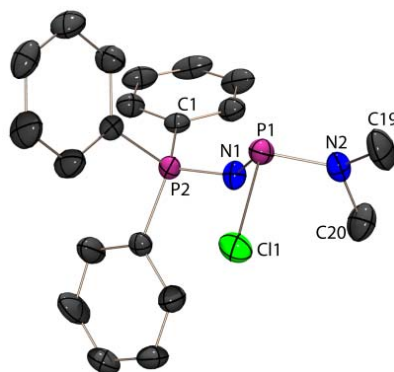


**Iminophosphoranyl-substituierte Dichlorphosphane ( $R_3PNPCl_2$ ) und Monochlorphosphane ( $R_3PNPClR'$ )**

In Kapitel 9.1 ist die Synthese der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane ( $R_3PNSiMe_3$ ) **36-39** beschrieben. Diese dienen als Ausgangsverbindungen zur Einführung des stark elektronenschiebenden Iminophosphoranyl-Substituenten. Die Phosphane **36-39** wurden mit  $PCl_3$  zu den iminophosphoranyl-substituierten Dichlorphosphanen ( $R_3PNPCl_2$ ) **40-43** umgesetzt. Das Dichlorphosphan **40** ( $R = Ph$ ) konnte als erster Vertreter strukturell mittels Röntgenbeugung an Einkristallen aufgeklärt werden. Bemerkenswert bei der dieser Struktur sind die ungewöhnlich langen P-Cl-Bindungslängen, welche als Folge einer negativen Hyperkonjugation gedeutet werden können.



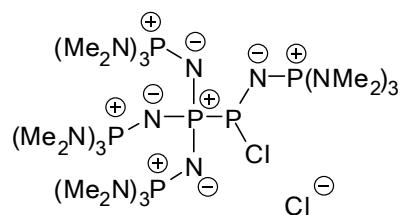
In Kapitel 10.1 ist die Synthese von iminophosphoranyl-substituierten Monochlorphosphanen ( $R_3PNPClR'$ ) ausgeführt. Am Beispiel von **60w** wurde erstmals die Molekülstruktur eines Iminophosphoranyl-monochlorphosphans bestimmt. Bemerkenswert der sehr lange P-Cl-Bindungsabstand der mit 2.316 Å zu den längsten bis jetzt beobachteten P-Cl-Bindungen gehört. Diese lange P-Cl-Bindung ist eine Folge des elektronischen Einflusses des Iminophosphoranyl-Substituenten durch negative Hyperkonjugation. Dieser Effekt konnte durch NBO-Analyse bestätigt werden.



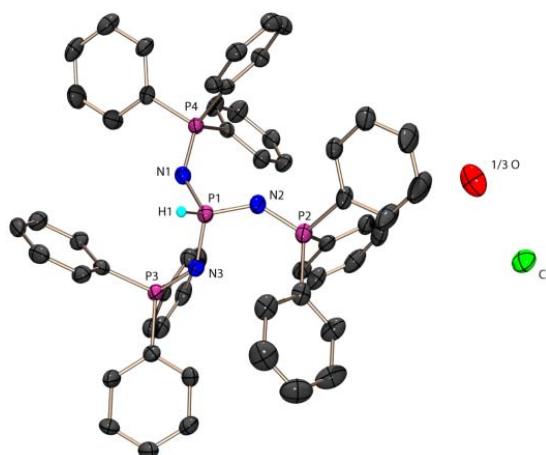
Das Reaktionsverhalten der iminophosphoranyl-substituierten Dichlorphosphane und Chlorphosphane gegenüber Schwefel und Selen ist in Kapitel 9.2 und 10.2 beschrieben. Die Phosphane reagieren anders als gewöhnliche Dichlorphosphane sofort und ohne Zusatz eines Katalysators mit den Chalkogenen (Schwefel und Selen). Die Aufklärung der Sulfide und Selenide erfolgte mittels  $^{31}P$ - $^{77}Se$ -NMR-Spektroskopie und in den Fällen von Verbindung  $Ph_3PN(S)Cl_2$  (**44**),  $Ph_3PN(S)tBuCl$  (**76h**) und  $Ph_3PN(Se)tBuCl$  (**77h**) auch mittels Röntgenstrukturanalyse.

**Auf dem Weg zu „Superbasen“  $(R_3PN)_3P$** 

Kapitel 13 beschreibt das Reaktionsverhalten der Silylverbindung  $R_3PNSiMe_3$  gegenüber  $PCl_3$ . Hierbei ist besonders die Reaktion von  $(Me_2N)_3PNSiMe_3$  (**38**) zu erwähnen. Bei der Umsetzung von **38** im Überschuss mit  $PCl_3$  gelang zwar die Synthese der Superbase  $((Me_2N)_3PN)_3P$ , welche jedoch ohne Zusatz einer Lewis-Säure sofort mit dem Dichlorphosphan  $(Me_2N)_3PNPCl_2$  (**41**), unter Knüpfung einer P-P-Bindung, das Diphospheniumkations **129** bildet.

**129**

Die entsprechende Reaktion von  $Ph_3PNSiMe_3$  (**36**) mit  $PCl_3$  führt zur protonierten „Superbase“; eine Deprotonierung gelang auch unter drastischen Bedingungen nicht. Es konnte jedoch die erste strukturelle Aufklärung des HCl-Addukts **121** eines tris-(iminophosphoranylsubstituierten)-Phosphans angefertigt werden.



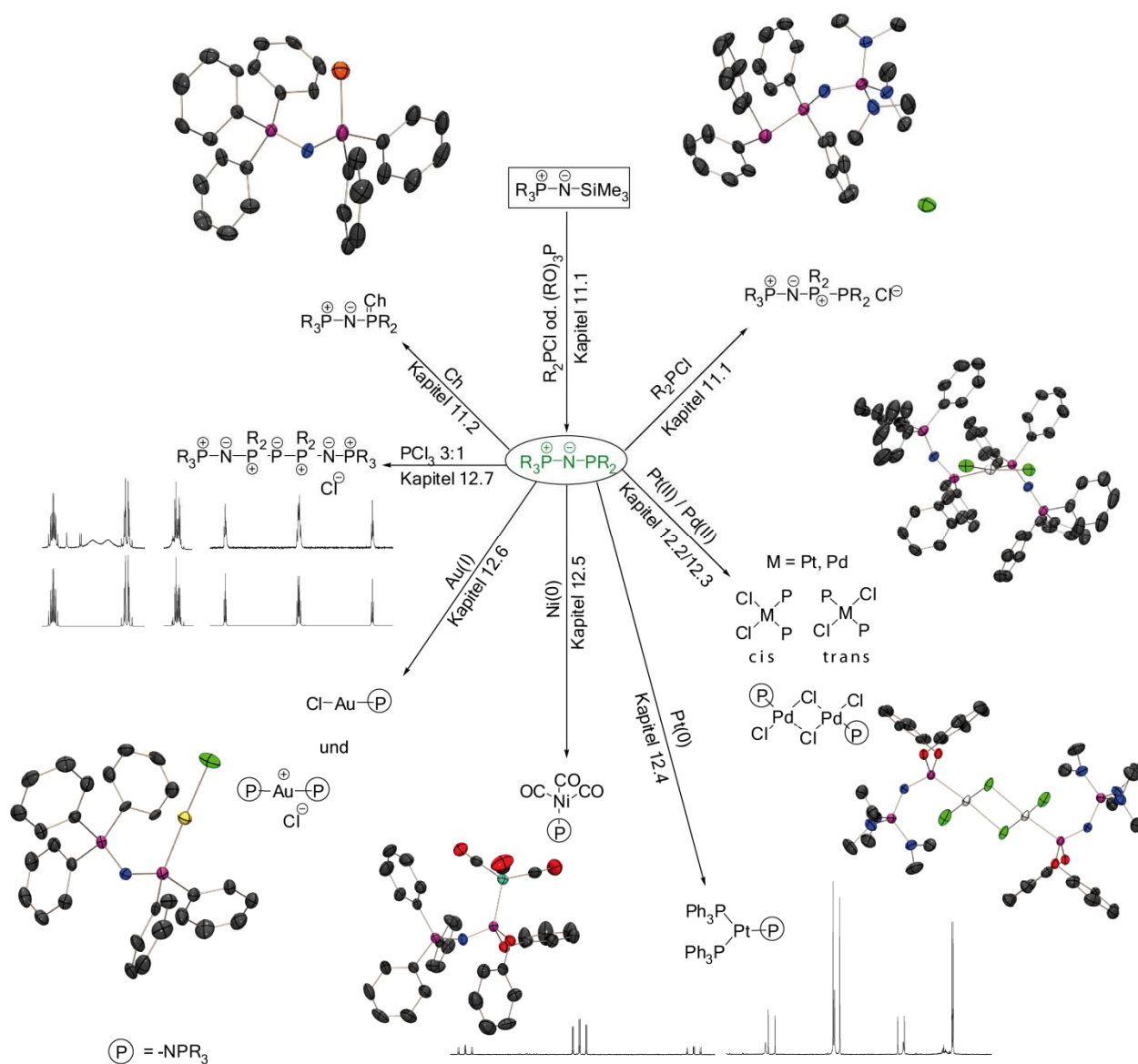
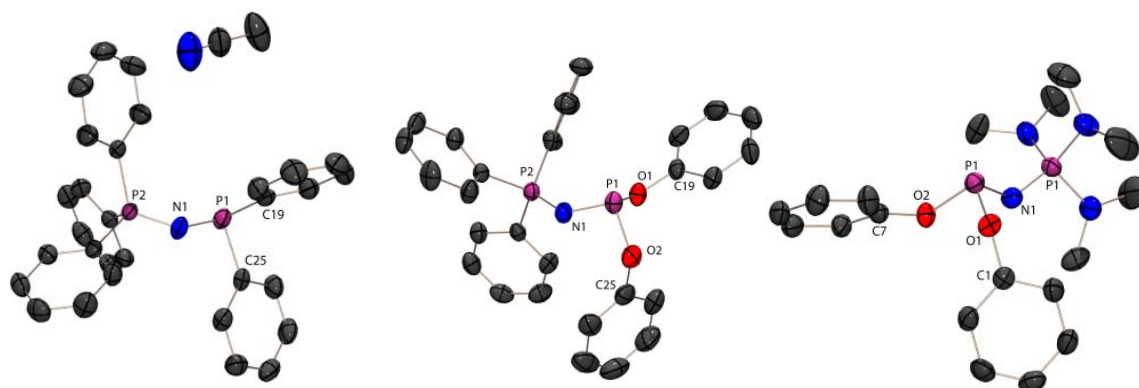


Abbildung 15.3: Überblick der Umsetzungen von iminophosphoranylsubstituierten Phosphanen.

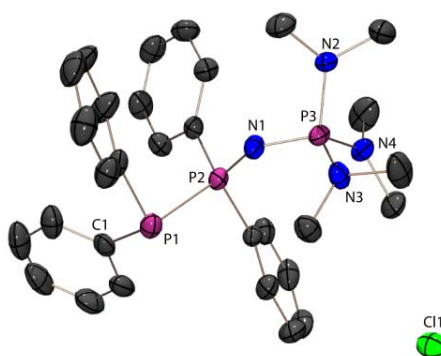
### ***Iminophosphoranyl Phosphane $R_3PNR_2'$***

In Kapitel 11.1 ist der präparativer Zugang zu iminophosphoranyl-substituierten Phosphanen  $R_3PNR_2'$  (**80-85**) gezeigt, welche als Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen dienen. Von drei iminophosphoranyl-substituierten Phosphanen (**80**, **83** und **85**) konnten neben der  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung auch die Strukturen mittels Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Dies ermöglichte erstmals den direkten strukturellen Vergleich dieser Phosphate in Abhängigkeit von den Substituenten.



### **Besonders hohe Elektronendichte am Phosphor**

Im Zuge dieser Synthesen konnte das Diphosphaniumchlorid **86** synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Die Bildung dieser Verbindung zeigt, dass das zuerst gebildete Phosphan **82** offenbar so elektronenreich ist, dass es unmittelbar mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  unter Bildung des Diphosphaniumkations reagiert. Bemerkenswert ist, dass sich die Verbindung ohne Zusatz einer Lewis Säure bildet und als Chloridsalz stabil ist.



In Kapitel 11.2 ist das Reaktionsverhalten der Phosphane (**80**, **82** und **83**) gegenüber Schwefel, Selen und Tellur gezeigt. Die Phosphane reagieren sofort und ohne Zusatz einer Lewis Säure zu den entsprechenden Sulfiden (**88**, **91**, **94**), Seleniden (**89**, **92**, **95**) und Telluriden (**90**, **93**). Bemerkenswert ist die Bildung der Telluride, welche bei Raumtemperatur in Lösung stabil sind und einen Hinweis auf den stark elektronenreichen Charakter der eingesetzten Phosphane darstellen. Von den Seleniden **88** und **95** konnten die Strukturen mittels Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt werden.

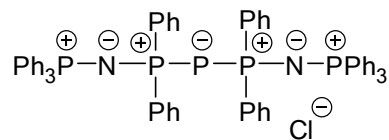
### **Sperrige elektronenreiche Liganden**

Kapitel 12 zeigt die Synthesen von diversen Übergangsmetallkomplexen mit den iminophosphoranyl-substituierten Phosphanen (**80**, **83**, **84** und **85**) als Liganden. Hierbei werden Metalle in niedrigen Oxidationsstufen wie Ni(0), Pd(II), Pt(II) und 0) und Au(I) verwendet. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, sowie in vielen Fällen auch durch Röntgenstrukturanalysen. Die iminophosphoranyl-substituierten Phosphanen koordinieren in allen Fällen über das  $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom und nicht über das Stickstoffatom an das Metall. Besonders zu erwähnen sind die Nickel-Carbonyl-Komplexe, anhand derer versucht wurde eine Einordnung der

Basizität der hier verwendeten iminophosphoranyl-substituierten Phosphane gegenüber literaturbekannten Phosphanen zu treffen (Kapitel 12.5). Es zeigt sich das der Iminophosphoranyl-Substituent **80** basischer ist als  $\text{PtBu}_3$ .

**Sanfte Reduktionsmittel**

In **Kapitel 12.6** ist die Synthese des Triphospheniumchlorids **120** beschrieben. Die Charakterisierung erfolgte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Bemerkenswert ist, dass dieses Salz als Chloridsalz in Lösung stabil ist, und kein sterisch anspruchsvolles Gegenion benötigt.



**120**

## 16 Experimenteller Teil

### 16.1 Analytik

#### 16.1.1 NMR-Spektroskopie

##### Geräte

Für die Aufnahme von NMR-Spektren standen drei Geräte der Firma JEOL zur Verfügung:

- Eclipse 270+ (B = 6.34545 T ; 270 MHz) (j270)
- Eclipse 400+ (B = 9.38977 T ; 400 MHz) (j400e)
- ECX 400 (B = 9.39916 T ; 400 MHz) (j400)

##### Standards und Messfrequenzen

Isotop	Standard $\delta = 0.00$ ppm	Messfrequenz j270 [MHz]	Messfrequenz j400 [MHz]	Messfrequenz j400e [MHz]
$^1\text{H}$	$\text{Me}_4\text{Si}$	270.166	399.782	400.182
$^{13}\text{C}$	$\text{Me}_4\text{Si}$	67.934	100.535	100.626
$^{19}\text{F}$	$\text{CCl}_3\text{F}$	254.189	376.171	376.548
$^{29}\text{Si}$	$\text{Me}_4\text{Si}$	53.674		79.505
$^{31}\text{P}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (85 %)	109.365	161.835	161.997
$^{77}\text{Se}$	$\text{Me}_2\text{Se}$	51.525	76.244	76.321
$^{125}\text{Te}$	$\text{Me}_2\text{Te}$	70.702	104.622	126.256
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Na}_2\text{PtCl}_6$	58.077		

Nach der üblichen Konvention sind die chemischen Verschiebungen als  $\delta$ -Werte in ppm angegeben. Zur Beschreibung der Spektren und der darin auftretenden Signalmultiplizität wurden die üblichen Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett).

##### Locksignal und Temperatur

Um auch aus Reaktionslösungen ohne deuterierte Lösemittel eine gute Qualität der Spektren zu erzielen, wurden teilweise Kapillaren mit deuterierten Lösemitteln als Locksubstanz verwendet. Hierzu wurden Schmelzpunktsbestimmungskapillaren (0.9-1.1 mm Durchmesser) mit Benzol-[d6] befüllt und abgeschmolzen. Für Tieftemperaturmessungen wurden Acetonitril-[d3], Toluol-[d8], Dichlormethan-[d2], oder Aceton-[d6] verwendet.

Alle NMR-Messungen wurden standardgemäß bei Raumtemperatur (25 °C) vorgenommen. Andernfalls wurde die jeweilige Messtemperatur explizit zusammen mit den jeweiligen Daten angegeben.

##### Satellitenmuster

Die Satelliten von  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$  und  $^{195}\text{Pt}$  haltigen Verbindungen lassen Rückschlüsse auf die Struktur der jeweiligen Verbindung zu, wobei Informationen sowohl aus den Mustern selber, als auch aus den relativen Intensitäten erhalten werden können. Das Satellitenmuster wird zum überwiegenden Teil



von dem Isotopomeren einer Verbindung mit einem NMR-aktiven Kern niedriger natürlicher Häufigkeit erzeugt. Es sind auch Muster von zwei oder mehr aktiven Kernen denkbar, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen solcher Isotopomere und somit auch ihr Anteil am Gesamtgehalt der Verbindung in der Probe sehr gering (z.B.  $^{77}\text{Se}$ : 7.4 %). Dies lässt sich jedoch nur in qualitativ sehr guten Spektren erkennen. Das Muster wird daher von dem Spinsystem bestimmt, welches durch Kopplung eines Heterokerns X mit dem Rest der NMR-aktiven Kerne (in dieser Arbeit entweder Phosphor, Fluor oder Wasserstoff) hervorgerufen wird. Da für die Analyse von Phosphor-Chalkogen-Verbindungen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren eine überragende Bedeutung haben, werden diese zur Simplifizierung gegenüber Protonen und gegebenenfalls auch gegenüber Fluor breitbandentkoppelt. Eine gleichzeitige Entkopplung gegen beide Elemente ist aus technischen Gründen nicht möglich. Satellitenmuster können sowohl Spektren erster als auch Spektren höherer Ordnung sein. Ist das Hauptsignal des Isotopomeren ohne NMR-aktives Chalkogen für sich schon Bestandteil eines Spinsystems höherer Ordnung, ist auch das Satellitenmuster höherer Ordnung. Ist jedoch das Hauptsignal noch nach erster Ordnung interpretierbar, so kann das Spinsystem der Satelliten auch erste Ordnung sein. In diesem Fall findet sich die Multiplizität des Hauptsignals in den einzelnen Satelliten wieder. Es sind jedoch auch hier in vielen Fällen Spinsysteme höherer Ordnung anzutreffen. Die Entstehung des Satellitenmusters und seine Zuordnung sind bei allen Verbindungen, welche durch NMR-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert wurden, im jeweiligen Abschnitt beschrieben.

### *Integralausbeuten*

Die Anteile der jeweiligen Verbindungen am Gesamtphosphorgehalt in Lösung werden aus den Integralen ermittelt und sind bezüglich des NOE-Effektes unkorrigiert. Alle Prozentangaben in  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind so zu interpretieren. Es handelt sich somit um den Prozentanteil am Gesamtphosphor in Lösung, nicht um molare Prozentanteile. Sollten sich in einem Spektrum die angegebenen Prozentanteile identifizierter Verbindungen nicht zu 100 % aufaddieren, werden die zur Vollständigkeit fehlenden Anteile von nicht identifizierten Verbindungen eingebracht. Signale mit einer relativen Intensität < 1 % wurden bei der Auswertung der Spektren vernachlässigt.

## 16.1.2 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden an einer JEOL MStation JMS 700 angefertigt. Es stehen mehrere Ionisationsmöglichkeiten zur Verfügung, aus denen, die für die zu messende Verbindung jeweils am geeignetsten erscheinende eingesetzt wurde. Für Neutralverbindungen kommen EI, DEI, FAB und ESI in Betracht. Für ionisch aufgebaute Verbindungen ist nur FAB als Ionisationsmethode geeignet, wobei hier nur eines der beiden Ionen in einer Messung erfasst werden kann. Die Probenpräparation stellt eine weitere Einschränkung der Methode dar, so müssen die Substanzen hierbei kurzfristig der Atmosphäre ausgesetzt werden und in eine leicht protische Matrix von *para*-Nitrobenzylalkohol eingebettet werden.

### 16.1.3 Schwingungsspektroskopie

#### *Infrarotspektroskopie*

Die Infrarotspektren wurden an einem Perkin Elmer Spektrum One FT-IR Gerät als KBr-Presslinge aufgenommen.

#### *Ramanspektroskopie*

Ramenspektroskopie wurde am Perkin Elmer Spectrum 2000 NIR FT-IR Gerät durchgeführt. Luftempfindliche Feststoffe wurden direkt in Schlenkglasgefäßen, unempfindliche Feststoffe in Präparatgläsern aus Glas vermessen.

### 16.1.4 Röntgenanalytik an Einkristallen

Röntgenstrukturanalysen wurden an zwei Geräten angefertigt:

- KappaCCD der Firma Nonius mit Drehanode
- XcaliburCCD der Firma Oxford Diffraction

Luftempfindliche Kristalle wurden unter Schutzgas aus dem Schlenkgefäß entnommen und sofort auf einem Objektträger in einen Tropfen perfluoriertes Öl (KEL-F®) überführt. Nach Selektion eines geeigneten Einkristalls unter dem Polarisationsstereomikroskop wird dieser direkt auf die Spitze eines dünnen Glasfadens aufgebracht und bei laufender Kristallkühleinheit auf das Goniometer des Diffraktometers montiert. Für temperaturempfindliche Proben wird eine spezielle Abfülleinrichtung benutzt, welche es ermöglicht den Objektträger zwischen RT und  $-100\text{ °C}$  zu temperieren. Da normales KEL-F®-Öl schon bei ca.  $0\text{ °C}$  erstarrt, wird ein Perfluoretheröl für Vakuumpumpen mit der Bezeichnung GALDEN HT 230 und einem Erstarrungspunkt von  $-77\text{ °C}$  verwendet. Die genauen kristallographischen und messtechnischen Daten aller Röntgenstrukturanalysen finden sich im Anhang.

### 16.1.5 Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgt mit einem Gerät der Firma Büchi, Modell B540. Die Substanzen wurden hierbei in Kapillaren abgefüllt. Bei luft- bzw. hydrolyseempfindlichen Proben wird die Kapillare abgeschmolzen und schnellstmöglich vermessen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

## 16.2 Arbeitstechnik

### 16.2.1 Allgemeine Schlenktechnik

Fast alle nachfolgend beschriebenen Reaktionen werden mittels Schlenktechnik <sup>[206]</sup> unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas wird vorwiegend Argon verwendet, geliefert von der Firma Messer Griesheim mit einer Reinheit von 4.6 in 50 L Stahlflaschen. Wenn Stickstoff als Inertgas Verwendung fand, wurde dieser aus der Hausleitung des Departments Chemie der LMU-München mit einer Reinheit von > 4.0 bezogen. Die eingesetzten Glasgeräte werden vor der Verwendung in einem auf 130 °C temperierten Trockenschrank aufbewahrt. Vor Beginn der einzelnen Reaktionen wurde die jeweils benötigte Apparatur unter Verwendung von Wacker Silicon-Hochvakuumfett (mittel oder schwer) zusammengefügt und dreimal mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ( $1-6 \times 10^{-3}$  mbar) ausgeheizt sowie mit Argon geflutet. Die Alkalimetallchalkogenide und das Gallium(III)chlorid wurden in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre eingewogen. Hierbei handelt es sich um das mit Stickstoff (> 4.0) aus der Hausleitung des Departments Chemie der LMU-München betriebene Modell Labmaster 130 der Firma MBraun.

NMR-Proben werden in normale Probenrohre mittels eines speziell konstruierten Halters eingefüllt. Dieser Halter besteht aus einem ca. 7 cm langen Glasrohr, welches am oberen Ende mit einer NS 14.5 / NS 29 Schliff Schliiffhülse und am unteren mit einem Glasgewinde GL18 ausgestattet ist. Im oberen Drittel des Rohres befindet sich ein Schlenkhahn. Das obere Ende wird nun mit einem regulären NS 14.5/NS 29 Schliffstopfen, das untere mit einer gelochten Plastiküberwurfmutter (QuickFit®) in welche ein mit einem kleinen Korkbohrer mittig durchgebohrtes Silikonseptum eingelegt wird, verschlossen. Zum Abfüllen einer Probe wird nun der Hahn an die Schlenkanlage angeschlossen und von oben ein normales NMR-Probenrohr soweit durch das Septum geschoben, bis der Halter bequem verschlossen werden kann. Die Abdichtung durch das Septum ist so gut, dass ein Vakuum von  $1 \times 10^{-3}$  mbar erreicht werden kann. Das NMR-Probenrohr kann nun regulär evakuiert, ausgeheizt und mit Inertgas gespült werden. Die Probe wird mittels einer 1 mL-Spritze unter Inertgasgegenstrom direkt in das Probenrohr injiziert. Das Rohr wird von unten vorsichtig etwas nach oben geschoben, um unter Inertgasgegenstrom die Kappe aufsetzen zu können, und dann langsam und vorsichtig nach oben aus dem Halter entfernt.

### 16.2.2 Zentrifuge

Die verwendete Zentrifuge ist ein Modell der Firma Hettich Zentrifugen mit der Bezeichnung Rotina 48, welche mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 1200 U/min genutzt wurde.

## 16.3 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden entweder kommerziell von den Firmen Merck, Fluka/Riedel-de-Hähn, ACROS Organics und Sigma-Aldrich oder wurden in den entsprechenden Reinheiten von der

Chemikalienausgabe des Department Chemie bezogen. Wenige Edukte waren durch Vorarbeiten im Arbeitskreis Karaghiosoff vorhanden.

### 16.3.1 Absolute Lösemittel

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe Pentan, Hexan, Toluol wurden ebenso wie ETetrahydrofuran (THF) und Diethylether über elementarem Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet und vor der Verwendung abdestilliert. Größere Mengen Isohexan wurden über KOH getrocknet. Dichlormethan wurde über Calciumhydrid, Acetonitril über Phosphorpentoxid getrocknet. Beide Lösemittel wurden vor dem Gebrauch vom Trockenmittel abdestilliert. Kohlenstoffdisulfid wurde über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

### 16.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Dichlorphosphanen $\text{RPCl}_2$ mit Alkalimetallchalkogenide $\text{Na}_2\text{Ch}_m$

In ein für die verwendete Zentrifuge taugliches Schlenkrohr wurden in der Glove-Box die benötigten Alkalimetallchalkogenide eingewogen. Unter Ar-Gegenstrom wurde THF (2 mL/mmol) und die entstandene Suspension kräftig gerührt. Anschliessend wurde eine entsprechende Menge einer 0.5 molaren Lösung des entsprechenden Dichlorphosphans in THF zugetropft. Die im Schlenkrohr befindliche Suspension wurde bei Bedarf gekühlt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Im Anschluß wurde der Feststoff abzentrifugiert, bis die überstehende Lösung *klar* und *durchsichtig* erschien. Die Lösung wurde abdekantiert und in ein Schlenkgefäß überführt. Der zurückbleibende Niederschlag konnte im Vakuum getrocknet werden und anschliessend mit einem entsprechenden Lösemittel (meist  $\text{CS}_2$  oder Acetonitril) extrahiert. Nach einer Rührzeit von einer Stunde wurde erneut zentrifugiert. Der feste Rückstand wurde für gewöhnlich verworfen. Die Aufarbeitung der Fraktionen ist bei jedem Versuch gesondert beschrieben.

## 17 Synthese von Dichlorphosphanen

### 17.1 Synthese von Thiophen-2-yl-dichlorphosphan (**1a**)

Gemäß der Vorschrift von Bentov *et al.*<sup>[207]</sup> wurden in einem 100 mL Schlenk Kolben 4 mL Thiophen (0.05 mol) und 6.33 mL SnCl<sub>4</sub> (0.05 mol) in 26 mL PCl<sub>3</sub> gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 84 Stunden unter Rückfluss bei 110 °C erhitzt. Dabei bildete sich nach etwa 48 Stunden am Gefäßrand eine braune Kruste, bei der es sich wahrscheinlich um polymerisiertes Thiophen handelt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend im Vakuum destilliert. Nach Destillation des Gemisches ( $p = 10^{-3}$  mbar,  $T = 70$  °C) erhält man **1a** als farbloses Öl. Ausbeute: 7.0 g (80 %). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.99 MHz, PCl<sub>3</sub>):  $\delta = 143.6$  (s, **1a**); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (161.99 MHz, THF):  $\delta = 146.4$  (s, **1a**); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.75$  (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, H5), 7.5 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 1H, H3), 7.05 (ddd, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.9 Hz, 1H, H4); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 141.9$  (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 71.9 Hz, C2), 135.2 (s, C5), 135.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 44.1 Hz, C3), 127.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.6 Hz, C4).

### 17.2 Alternativer Syntheseweg von Thiophen-2-yl-dichlorphosphan (**1a**)

In einem verschlossenen Schlenk Kolben wurden zu einer Lösung von 0.48 mL (6.0 mmol) Thiophen in 20 mL Et<sub>2</sub>O, 2.4 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*BuLi in Hexan unter starkem Rühren bei -78 °C über eine Spritze zugegeben. Die Lösung wurde langsam (½ h) unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine milchige Suspension bildet. Die Suspension wurde anschließend für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine eventuelle Braunfärbung der Suspension zeigt die Zersetzung der gebildeten Lithiumspezies an. Die Suspension wurde erneut auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von 0.85 g wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> in 20 mL THF über eine Spritze zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese klare Lösung wird anschließend zu einer -78 °C kalten Lösung von 1.3 mL (14.8 mmol) PCl<sub>3</sub> in 10 mL Et<sub>2</sub>O getropft. Überschüssiges PCl<sub>3</sub> und Lösemittel wurden im Hochvakuum entfernt. Das im NMR sichtbare **1a** konnte aus dem öligen Rückstand weder mit Et<sub>2</sub>O extrahiert noch mittels Vakuumdestillation separiert werden. <sup>31</sup>P-NMR (161.99 MHz, THF):  $\delta = 218.4$  (s, PCl<sub>3</sub>, 68%), 178.1 (s, 1.5%), 146.4 (s, **1a**, 25.8%), -7.3 (s, 4.7%).

### 17.3 Synthese von 2',6'-Dimethoxybiphenyl-2-yl-dichlorphosphan (**1b**)

#### 17.3.1 Synthese von 2-Brom-2',6'-dimethoxybiphenyl (**8**)

Gemäß der Vorschrift von Barder *et al.*<sup>[208]</sup> wurden zu einer kalten (0 °C) Lösung von 1,3-Dimethoxybenzol (20.0 mL, 153.0 mmol, 1.2 Äq.) in trockenem THF (300 mL) über einen Zeitraum

von 5 Minuten *n*BuLi (102.6 mL, 154.0 mmol, 1.2 Äq.) getropft. Die Lösung wurde anschließend für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen der Lösung auf 0 °C wurde 2-Bromchlorbenzol (15.0 mL, 128.0 mmol, 1.0 Äq.) über einem Tropftrichter innerhalb von 15 Minuten hinzugefügt. Die entstandene purpurfarbene Lösung wurde für weitere 16 Stunden gerührt. Nach Einengen im Vakuum wurden 300 mL Et<sub>2</sub>O und 300 mL Wasser zu dem Rückstand gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde der ausgefallene Feststoff aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt **8** als gelben Feststoff (30.06 g, 80.2%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.77 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 2H, 5'-CH), 7.20 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.97 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.33 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.74 Hz, 1H, 4-CH), 7.23 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.47 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.36 Hz, 1H, 6-CH), 7.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.33 Hz, 1H, 4'-CH), 7.35 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.33 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.28 Hz, 1H, 5-CH), 7.66 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.97 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.28 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.36 Hz, 1H, 3-CH).

### 17.3.2 Synthese von 2',6'-Dimethoxybiphenyl-2-yl-dichlorphosphan (**1b**)

In einem Schlenkkolben wurde 1 Äquivalent 2-Brom(2',6'-dimethoxybiphenyl) in 25 mL THF/g gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und über eine Spritze wird 1 Äquivalent *n*-Butyllithium (2.5 M) zugegeben. Der Brom-Lithium-Austausch erfolgt sehr schnell und ist nach etwa 10 Minuten/g von **8** abgeschlossen. Während der Reaktion bildete sich eine milchige Suspension. Zu dieser wurde bei -78 °C ein Äquivalent PCl<sub>3</sub> schnell über eine Spritze zugegeben. Während der Zugabe ist auf starkes, beständiges Rühren zu achten, da sich sonst Mehrfachsubstitutionsprodukte bilden. Nach Zugabe des PCl<sub>3</sub> wurde die Reaktionsmischung weitere 15 Minuten bei -78 °C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösemittel wurde im Vakuum vollständig entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Diethylethers erhielt man **1b** als farbloses Pulver. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): δ = 163.5 (s, **1b**; 70 %); MS (EI) m/z = 314.0 (100 %), 315.0 (15.8 %, M), 316.0 (65.5 %), 317.0 (10.2 %), 318.0 (11.2 %), 319.0 (1.7 %), 320.0 (0.2 %).

## 17.4 Synthese von 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-4-yl-dichlorphosphan (**1c**)

### 17.4.1 Synthese von Acetonmethylhydrazon

181.7 g (3.13 mol) Aceton wurden auf 0 °C gekühlt. Innerhalb von 45 Minuten wurden 45.5 g (0.99 mol) Monomethylhydrazin zugetropft. Anschließend wurde die farblose Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über Natriumsulfat getrocknet. Eine fraktionierende Destillation unter Normaldruck lieferte in der ersten Fraktion überschüssiges Aceton (Sdp.: 58 °C), in der zweiten Fraktion ein Gemisch aus Aceton und Produkt (Sdp.: 80-110 °C) und in der dritten Fraktion reines Acetonmethylhydrazon (Sdp.: 115 °C) als farblose Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.09 (s, 1H, NH), 2.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 142.9 (s), 38.0 (s), 24.7 (s), 15.4 (s).

### 17.4.2 Synthese von **1c**

94.4 g (0.69 mol)  $\text{PCl}_3$  wurden in 140 mL Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Innerhalb von 30 Minuten wurden 17.5 g (0.20 mol) Acetonmethylhydrazon zugetropft. Bei der Erwärmung auf Raumtemperatur war das Ausfallen eines weißen Feststoffs zu beobachten. Anschließend wurde das Gemisch 12 h auf 115 °C erhitzt. Dabei löste sich der Niederschlag und die Lösung färbte sich orange. Überschüssiges  $\text{PCl}_3$  und Toluol wurden unter Normaldruck abdestilliert (Sdp.: 82-109 °C). Eine anschließende fraktionierte Destillation im stationären Vakuum lieferte in der ersten Fraktion das gewünschte Produkt als blass gelbe Flüssigkeit ( $1 \times 10^{-3}$  mbar, Sdp.: 61 °C).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 248.9$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 83.9$  Hz), 158.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 83.9$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.36$  (d,  $^3J_{\text{PH}} = 8.2$  Hz, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.37 (dd,  $^4J_{\text{PH}} = 1.9$  Hz,  $^5J_{\text{PH}} = 1.3$  Hz, 3H,  $\text{CCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 156.2$  (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 23.5$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 3.8$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 149.9 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 66.3$  Hz,  $^1J_{\text{PC}} = 54.2$  Hz, P=C-P), 40.9 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 2.7$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 18.1$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 14.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.7$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ).

### 17.5 Synthese von 2,4,6-Isopropylphenyldichlorophosphan (**1d**)

Zu einer Lösung von 2,4,6-Isopropyl-3-brombenzol (5.0 g, 17.6 mmol) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei -60 °C wurden Butyllithium (2.5 M, 7.1 mL, 17.6 mmol) zugegeben und die klare gelbe Lösung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung der Lithium-Spezies wurde innerhalb von 15 min bei -50 °C zu einer Lösung von  $\text{PCl}_3$  (2.42 g, 17.6 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Die Suspension des farblosen Feststoffs in einer klaren, gelblichen Lösung wurde für 12 h bei RT gerührt, anschließend der Feststoff abzentrifugiert und die überstehende Lösung in einen Schlenk Kolben überführt. Die Lösung wurde bei -18 °C gelagert wobei der entstandene Niederschlag abgefrittet wurde. Das erhaltene Gemisch bestand aus Tip- $\text{PCl}_2$  (53 %), Tip- $\text{PBr}_2$  (7 %) und Tip- $\text{PBrCl}$  (40 %) als leicht gelben, kristallinen Feststoff. Aus den Intensitäten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ergibt sich eine gemittelte Molmasse von  $328.9 \text{ g mol}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta = 165.5$  (s; Tip- $\text{PCl}_2$ ), 160.0 (s; Tip- $\text{PBrCl}$ ), 152.5 (s, Tip- $\text{PBr}_2$ ).

## 18 Reaktionen von Dichlorphosphanen mit Alkalimetall

### Seleniden und $(\text{TMS})_2\text{Se}$

Die NMR-Daten der identifizierten Phosphor-Selen Heterozyklen finden sich in Kapitel 3.8 in den entsprechenden Tabellen.

#### 18.1 Reaktionen von **1a**

##### 18.1.1 Umsetzung von **1a** mit $\text{Na}_2\text{Se}$ (1:1)

In einem Schlenkrohr wurden 0.25 g (2 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}$  eingewogen und in 5 mL THF aufgeschlämmt. 0.37 g (2 mmol) Dichlor(thiophen-2-yl)phosphan **1a** wurden in 5 mL THF gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 1-2 mL pro Minute bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf RT erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Die Reaktionssuspension wurde für 30 min zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben überführt. Der feste Rückstand wurde verworfen. Die Lösung wurde eingeengt und im Kühlschrank gelagert.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **2a** (60 %), **3a** (12 %), **4a** (5%), **5a** (12 %) und weitere nicht identifizierte Verbindungen zwischen -20 und 25 ppm (11 %).

##### 18.1.2 Umsetzung von **1a** mit $(\text{TMS})_2\text{Se}$ (1:1)

In einem Schlenkrohr wurden 0.82 g (3.7 mmol)  $(\text{TMS})_2\text{Se}$  eingewogen und in 6 mL THF aufgeschlämmt. 0.68 g (3.7 mmol) Dichlor(thiophen-2-yl)phosphan **1a** werden in 6 mL THF gelöst und mit einer Geschwindigkeit von 1-2 mL pro Minute bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird auf RT erwärmt und für weitere 3 h gerührt.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **2a** (48 %), **3a** (19 %), **5a** (8%), **6a** (5 %), **7a** (4 %), und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen zwischen -3 und 50 ppm (16 %).

##### 18.1.3 Umsetzung von **1a** mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (1:1:1)

0.25 g (2.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}$  und 0.41 g (2.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}_2$ , gelöst in 3 mL THF, wurden mit 0.37 g (2.0 mmol) **1a** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **26a** (65 %), **27a** (5 %), **29a** (30 %).

##### 18.1.4 Umsetzung von **1a** mit $\text{Na}_2\text{Se}$ und $\text{Na}_2\text{Se}_2$ (2:2:1)

0.37 g (3.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}$  und 0.61 g (3.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  in 12 mL THF wurden mit 0.28 g (1.5 mmol) **1a** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **29a** (100 %).



### 18.1.5 Umsetzung von **1a** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (2:1:2)

0.25 g (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.82 g (4.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 12 mL THF wurden mit 0.74 g (4.0 mmol) **1a** in 5 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **29a** (31 %), **31a** (32 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (37 %).

### 18.1.6 Umsetzung von **1a** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (3:2:2)

0.17 g (1.3 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.27 g (1.3 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 6 mL THF wurden mit 0.37 g (2.0 mmol) **1a** in 4 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **29a** (50 %), **30a** (11 %), **13a** (13 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (26 %).

## 18.2 Reaktionen von **1b**

### 18.2.1 Umsetzung von **1b** mit Na<sub>2</sub>Se (1:1)

0.15 g (1.2 mmol) in 3 mL THF wurden mit 0.38 g (1.2 mmol) **1b** in 3 mL THF wie bei 18.1.1 beschrieben umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **6b** (49 %), **2b** (12 %), **9b** (12%), **13b** (24 %).

## 18.3 Reaktionen von **1c**

### 18.3.1 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se (1:1)

0.25 g (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se in 3 mL THF wurden mit 0.43 g (2.0 mmol) **1c** in 2 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der rote Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CS<sub>2</sub> aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CS<sub>2</sub>-Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **1c** (20 %), **2c** (47 %), **11c** (4 %), **12c** (2%), **17c** (24 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CS<sub>2</sub>): **2c** (65 %), **7c** (30 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (5 %).

### 18.3.2 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1)

0.41 g (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se in 2 mL THF wurden mit 0.43 g (2.0 mmol) **1c** in 2 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der rote Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CS<sub>2</sub> aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CS<sub>2</sub>-Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **1c** (6 %), **7c** (30 %), **11c** (20 %), **17c** (14 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CS<sub>2</sub>): **7c** (40 %), **10c** (30 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (30 %).

### 18.3.3 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1:1)

0.25 g (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.41 g (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 4 mL THF wurden mit 0.43 g (2.0 mmol) **1c** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der braune Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CH<sub>3</sub>CN aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CH<sub>3</sub>CN-Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **26c** (55 %), **29c** (16 %) **13c** (10 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (30 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>3</sub>CN): **26c** (100 %).

### 18.3.4 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (2:2:1)

0.21 g (1.64 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.17 g (0.28 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 3 mL THF wurden mit 0.35 g (1.46 mmol) **1c** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der braune Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CH<sub>3</sub>CN aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CH<sub>3</sub>CN-Lösung wird abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **29c** (28 %), **30c** (14 %) **28c** (3 %), **32c** (3 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (30 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>3</sub>CN): **13c** (28 %), **28c** (3 %), **29c** (3 %), **32c** (2 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (64 %).

### 18.3.5 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (2:1:2)

0.13 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.41 g (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 4 mL THF wurden mit 0.43 g (2.0 mmol) **1c** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **26c** (51 %), **29c** (16 %) **30c** (15 %), **28c** (2 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (31 %).

### 18.3.6 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (3:2:2)

0.17 g (1.3 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.27 g (1.3 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 3 mL THF wurden mit 0.43 g (2.0 mmol) **1c** in 3 mL THF wie bei 18.1.1 beschrieben umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **26c** (60 %), **29c** (15 %), **28c** (3 %), **30c** (3 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (19 %).

### 18.3.7 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (2:3)

0.61 g (3.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 3 mL THF wurden mit 0.43 g (2.0 mmol) **1c** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **26c** (67 %), **29c** (11 %), **28c** (2 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (20 %).

## 18.4 Reaktionen von **1d**

### 18.4.1 Umsetzung von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se (1:1)

0.13 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se in 2 mL THF wurden mit 0.31 g (1.0 mmol) **1d** in 2 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der rote Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CS<sub>2</sub> aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CS<sub>2</sub>-Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **6d** (98 %), **14d** (2 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CS<sub>2</sub>): **6d** (5 %), **14d** (95 %).

### 18.4.2 Umsetzung von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1)

0.20 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 2 mL THF wurden mit 0.31 g (1.0 mmol) **1d** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der rote Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CS<sub>2</sub> aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CS<sub>2</sub>-Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **13d** (85 %), **14d** (13 %), 36.7 (s, <sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 765.5 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 515.8 Hz (2 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CS<sub>2</sub>): **14d** (100 %).

### 18.4.3 Umsetzung von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1:1)

0.06 g (0.5 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.09 g (0.5 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 3 mL THF wurden mit 0.14 g (0.5 mmol) **1d** in 2 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben umgesetzt. Der braune Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CH<sub>3</sub>CN aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CH<sub>3</sub>CN-Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **26d** (77 %), **13d** (8 %), **27d** (8 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (7 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>3</sub>CN): **26d** (100 %).

### 18.4.4 Umsetzung von **1d** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (2:2:1)

0.21 g (1.64 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.17 g (0.28 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 3 mL THF wurden mit 0.35 g (1.64 mmol) **1d** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **26d** (31 %), **13d** (41 %) **27d** (11 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (3 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>3</sub>CN): **13d** (45 %), **27d** (49 %) und weitere noch nicht identifizierte Verbindungen (6 %).

## 18.5 Reaktionen von **1e**

### 18.5.1 Umsetzung von **1e** mit Na<sub>2</sub>Se (1:1)

0.25 g (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se in 4 mL THF wurden mit 0.82 g (2.0 mmol) **1e** in 4 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der rote Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CS<sub>2</sub> aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CS<sub>2</sub>-Lösung wurde abdekantiert und

der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **2e** (57 %), **6e** (4 %), **7e** (23 %), **9e** (4 %), **14e** (6 %) und weitere unbekannte Verbindungen (6 %);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CS}_2$ ): **2e** (72 %), **6e** (1 %), **7e** (8 %), **9e** (11 %), **14e** (5 %) und weitere unbekannte Verbindungen (3 %).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **2e**:  $\delta = -53.7$  ( $^4J_{\text{P2F}} = 57.2$  Hz, 2-*o*CF<sub>3</sub>),  $-55.0$  ( $^4J_{\text{P4F}} = 55.1$  Hz,  $^5J_{\text{P5F}} = 23.8$  Hz, 4-*o*CF<sub>3</sub>),  $-55.5$  ( $^4J_{\text{P5F}} = 48.6$  Hz,  $^5J_{\text{P4F}} = 7.4$  Hz, 5-*o*CF<sub>3</sub>),  $-63.6$  -  $-64.0$  (s, 2,4,5-*p*CF<sub>3</sub>); **7e**:  $\delta = -54.6$  (m, *o*CF<sub>3</sub>),  $-63.6$  (s, *p*CF<sub>3</sub>); **6e**:  $\delta = -58.6$  (*o*CF<sub>3</sub>),  $-63.2$  -  $-63.5$  (s, *p*CF<sub>3</sub>); **9e**:  $\delta = -56.8$  (s, *o*CF<sub>3</sub>),  $-63.8$  (s, *p*CF<sub>3</sub>); **14e**:  $\delta = -58.9$  (s, *o*CF<sub>3</sub>),  $-63.2$  -  $-63.5$  (s, *p*CF<sub>3</sub>).

### 18.5.2 Umsetzung von **1e** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1)

0.20 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 2 mL THF wurden mit 0.44 g (1.0 mmol) **1e** in 2 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **7e** (100 %);  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): = **7e**:  $-54.6$  (m, *o*CF<sub>3</sub>),  $-63.6$  (s, *p*CF<sub>3</sub>).

### 18.5.3 Umsetzung von **1e** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1:1:1)

0.13 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.20 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 3 mL THF wurden mit 0.44 g (1.0 mmol) **1e** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der braune Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CH<sub>3</sub>CN aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CH<sub>3</sub>CN-Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht.  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **26e** (70 %), **13e** (13 %), **27e** (15 %), **31e** (2 %);  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CH<sub>3</sub>CN): **27e** (45 %), **31e** (55 %).

### 18.5.4 Umsetzung von **1e** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (2:2:1)

0.13 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.10 g (0.5 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 3 mL THF wurden mit 0.44 g (1.0 mmol) **1e** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der braune Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CH<sub>3</sub>CN aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CH<sub>3</sub>CN-Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht.  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **26e** (15 %), **13e** (66 %), **27e** (10 %), **31e** (9 %);  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CH<sub>3</sub>CN): **13e** (49 %), **26e** (13 %), **27e** (7 %), **31e** (30 %).

### 18.5.5 Umsetzung von **1e** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (2:1:2)

0.06 g (0.5 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 0.20 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 3 mL THF wurden mit 0.44 g (1.0 mmol) **1e** in 3 mL THF, wie unter 18.1.1 beschrieben, umgesetzt. Der braune Rückstand wurde im Vakuum getrocknet, mit 5 mL CH<sub>3</sub>CN aufgeschlämmt und über Nacht gerührt. Die überstehende gelbe CH<sub>3</sub>CN-Lösung wird abdekantiert und der Feststoff verworfen. Beide Flüssigphasen wurden NMR-spektroskopisch untersucht.  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (THF): **13e** (24 %), **31e** (76 %);  $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CH<sub>3</sub>CN): **13e** (25 %), **31e** (85 %).

## 19 Reaktionen von Dichlorphosphanen mit Alkalimetall

### Telluriden und $(\text{TMS})_2\text{Te}$

Die NMR-Daten der identifizierten Phosphor-Tellur-Heterozyklen sind in Kapitel 4.6 in den entsprechenden Tabellen zu finden.

#### 19.1 Reaktionen von **1f**

##### 19.1.1 Umsetzung von **1f** mit $\text{Na}_2\text{Te}$ (1:1)

347 mg (2 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}$  wurden in einem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 4 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Aceton/Trockeneis Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Über einen Tropftrichter wurden 4 mL (2 mmol) einer 0.5 molaren  $\text{CF}_3\text{PCl}_2$  Lösung in Toluol langsam zur  $\text{Na}_2\text{Te}$  Suspension zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht im Eisbad gerührt. Mit Hilfe einer Zentrifuge wurde der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare rotbraune Lösung wurde in einen Schlenk Kolben abdekantiert. Die Lösung wurde im Tiefkühlschrank bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **22f** (41 %), **20f** (20 %), **15f** (7 %), **16f** (10 %), **17f** (5 %) und weitere unbekannte Verbindungen (17 %).

##### 19.1.2 Umsetzung von **1f** mit $(\text{TMS})_2\text{Te}_2$ (1:1)

Man löst 334 mg (1.2 mmol)  $\text{Te}(\text{TMS})_2$  in 2.4 mL Toluol und tropft bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  2.4 mL (1.2 mmol) einer 0.5 M Lösung von  $\text{CF}_3\text{PCl}_2$  in Toluol zu. Die Reaktionsmischung ließ man für weitere 2 h rühren und dabei auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmen. Anschließend wurde die Lösung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\text{CF}_3\text{PCl}_2$  (7 %), **23f** (49 %), **22f** (3 %), **20f** (11 %), **19f** (10 %), **15f** (3 %) und weitere unbekannte Verbindungen (17 %).

#### 19.2 Reaktionen von **1q**

##### 19.2.1 Umsetzung von **1q** mit $\text{Na}_2\text{Te}$ (1:1)

520 mg (3.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}$  in 6 mL THF wurden mit 1.04 g (3.0 mmol) **1q** in 3 mL THF, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **1q** (20 %), **19q** (5 %), **24q** (25 %) und weitere unbekannte Verbindungen (50 %).

##### 19.2.2 Umsetzung von **1q** mit $\text{Na}_2\text{Te}_2$ (1:1)

900 mg (3.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{Te}_2$  in 6 mL THF wurden mit 1.04 g (3.0 mmol) **1q** in 6 mL THF, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **1q** (17 %), **19q** (8 %), **24q** (30 %) und weitere unbekannte Verbindungen (45 %).

## 19.3 Reaktionen von **1m**

### 19.3.1 Umsetzung von **1m** mit Na<sub>2</sub>Te (1:1)

347 mg (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Te in 4 mL THF wurden mit 727 mg (2.0 mmol) **1m** in 4 mL THF, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **1m** (24 %), **19m** (42 %), **20m** (3 %), **21m** (9 %) und weitere unbekannte Verbindungen (22 %).

### 19.3.2 Umsetzung von **1m** mit Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (1:1)

602 mg (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> in 4 mL THF wurden mit 727 mg (2.0 mmol) **1m** in 4 mL THF, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **1m** (5 %), **19m** (61 %), **20m** (9 %), **21m** (5 %) und weitere unbekannte Verbindungen (20 %).

### 19.3.3 Umsetzung von **1m** mit (TMS)<sub>2</sub>Te (1:1)

795 mg (2.9 mmol) (TMS)<sub>2</sub>Te in 4 mL THF wurden mit 1.12 g (2.0 mmol) **1m** in 4 mL THF, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **1m** (17%), **19m** (48 %), **20m** (7 %), **21m** (20 %), **25m** (0.5 %) und weitere unbekannte Verbindungen (8 %).

## 19.4 Synthese von Cyclophosphanen

### 19.4.1 Umsetzungen von **1a** mit Na<sub>2</sub>Te

694 mg (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Te in 4 mL THF wurden mit 740 mg (4.0 mmol) **1a** in 4 mL THF, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **1a** (6 %), **15a** (4 %), **16a** (40 %), **17a** (40 %), **18a** (10 %).

### 19.4.2 Umsetzungen von **1a** mit Magnesium

In einem Schlenkkolben wurden 1.11 g (5.7 mmol) **1a** vorgelegt und in 10 mL THF gelöst. 0.138 g (5.7 mmol) Mg werden bei -0 °C zugegeben. Die gebildete Suspension wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene MgCl<sub>2</sub> Niederschlag wurde abgefrittet und verworfen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **16a** (10 %), **17a** (87 %), **18a** (3 %).

### 19.4.3 Umsetzung von **1b** mit Magnesium

In einem Schlenkkolben wurden 260 mg (0.8 mmol) **1b** vorgelegt und in 5 mL THF gelöst. 0.194 mg (0.8 mmol) Mg wurden bei -0 °C zugegeben. Die gebildete Suspension wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene MgCl<sub>2</sub> Niederschlag wurde abgefrittet und verworfen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **15b** (20 %), **16b** (75 %) und eine weitere unbekannte Verbindung (5 %).

#### 19.4.4 Umsetzung von **1c** mit Na<sub>2</sub>Te und Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>

347 mg (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Te und 602 mg (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> in 8 mL THF wurden mit 430 mg (2.0 mmol) **1c** in 4 mL THF, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **1c** (5 %), **16c** (95 %).

#### 19.4.5 Umsetzung von **1c** mit Magnesium

In einem Schlenkcolben wurden 860 mg (4.0 mmol) **1c** vorgelegt und mit 4 mL THF gelöst. 972 mg (4.0 mmol) Mg werden bei -0 °C zugegeben. Die gebildete Suspension wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene MgCl<sub>2</sub> Niederschlag wurde abgefrittet und verworfen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **1c** (21 %), **16c** (79 %).

#### 19.4.6 Umsetzung von **1e** mit Na<sub>2</sub>Te

170 mg (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Te in 2 mL THF wurden mit 400 mg (1.0 mmol) **1e** in 2 mL THF, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **14a** (100 %).

#### 19.4.7 Umsetzung von **1f** mit Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>

602 mg (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> in 4 mL THF wurden mit 4 mL (2.0 mmol; 0.5 molare Lösung in Toluol) **1f**, wie unter 19.1.1 beschrieben, umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **16f** (44 %), **17f** (48 %) und weitere unbekannte Verbindungen (8 %).

## 19.5 *N*-(Trimethylsilyl)phosphanimine **36-39**

Die Synthesen von  $R_3PNSiMe_3$  (**36-39**) erfolgten alle auf demselben Weg, wie in der Literatur beschrieben.<sup>[209]</sup> Daher wird nur eine Reaktion exemplarisch detailliert beschrieben. Zu einer Lösung von 16.0 g (61 mmol)  $PPH_3$  in 60 mL THF wurden 8.0 mL (61 mmol)  $TMSN_3$  zugegeben und 10 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der gelbliche Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt einen farblosen Feststoff. Die übrigen Phosphanimine **37-39** wurden analog hergestellt. **36**: Ausbeute: 20.3 g (95.3 %);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF):  $\delta = -1.5$ ;  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -0.4$ ;  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -11.1$  (d,  $^2J_{PSi} = 21.9$  Hz);  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.3$  (s,  $SiMe_3$ ), 6.9-7.0 (m, 9H, *m*-,*p*-H), 7.6-7.7 (m, 6H, *o*-H);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 135.9$  (d,  $^1J_{PC} = 102.1$  Hz, *i*-C), 133.9 (d,  $^2J_{PC} = 19.7$  Hz, *o*-C), 132.1 (d,  $^3J_{PC} = 10.3$  Hz, *m*-C), 130.6 (d,  $^4J_{PC} = 2.9$  Hz, *p*-C), 4.2 (d,  $^2J_{PC} = 3.2$  Hz,  $SiMe_3$ ). **37**: 60 mmol Ansatz in Toluol, Aufreinigung mittels Vakuumdestillation (60 °C,  $10^{-3}$  mbar), Ausbeute: 15.1 g (75 %) farbloses Öl;  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 10.0$ ;  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -21.1$  (d,  $^2J_{PSi} = 41.3$  Hz);  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.3$  (s, 9H,  $SiMe_3$ ), 0.9 (t,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 18H,  $-P(NCH_2CH_3)_3$ ), 2.9 (dq,  $^3J_{PH} = 10.3$  Hz,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz, 12H,  $-P(NCH_2CH_3)_3$ ). **38**: 50 mmol Ansatz in Toluol, Aufreinigung mittels Vakuumdestillation (35 °C,  $10^{-3}$  mbar), Ausbeute: 7.9 g (63 %) farbloses Öl;  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 14.8$ ;  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -18.5$  (d,  $^2J_{PSi} = 36.0$  Hz);  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.3$  (s, 9H,  $SiMe_3$ ), 2.4 (d,  $^3J_{PH} = 10.1$  Hz, 18H,  $NMe_2$ );  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 4.3$  (d,  $^3J_{PC} = 2.9$  Hz,  $^1J_{SiC} = 56.9$  Hz,  $SiMe_3$ ), 37.0 (d,  $^2J_{PC} = 3.7$  Hz,  $NMe_2$ ). **39**: 10 mmol Ansatz in THF, Aufreinigung mittels Vakuumdestillation, Ausbeute: 1.7 g (60 %);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 10.7$ ,  $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = -15.3$  (d,  $^2J_{PSi} = 22.1$  Hz),  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.3$  (s, 9H,  $SiMe_3$ ), 0.8 (t,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 18H,  $-P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ), 1.2-1.3 (m, 12H,  $-P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ), 1.3 (m, 12H,  $-P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ), 1.3-1.4 (m, 12H,  $-P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ),  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 29.9$  (d,  $^1J_{PC} = 66.1$  Hz,  $-P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ), 24.4 (d,  $^2J_{PC} = 17.7$  Hz,  $-P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ), 24.4 (s,  $-P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ), 13.6 (s,  $-P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ ), 4.8 (d,  $^3J_{PC} = 2.7$  Hz,  $SiMe_3$ ).

## 19.6 Iminophosphoranyldichlorphosphane **40-43**

Die Synthesen der Iminophosphoranyldichlorphosphane **40-43** erfolgten analog Literaturvorschriften alle auf demselben Wege.<sup>[210]</sup> Zu einer Lösung von 2.6 mL (30 mmol) in 30 mL THF wird bei 0 °C eine Lösung von 10.5 g (30 mmol) **36** in 30 mL THF zugetropft und lässt 2 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und man erhält **40** als farblosen Feststoff. **40**: Ausbeute: 10.8 g (95 %);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 15.2$  (d), 167.6 (d,  $^2J_{PP} = 76.9$  Hz);  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 6.9$ -7.0 (m, 9H, *m*-,*p*-H), 7.5-7.6 (m, 6H, *o*-H); **41**: 30 mmol Ansatz in Toluol; Ausbeute: 10.6 g (98 %) farbloses Öl;  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 19.5$  (d), 150.5 (d,  $^2J_{PP} = 84.2$  Hz); **42**: 1 mmol Ansatz in THF; 100 %:  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF):  $\delta = 25.3$  (d), 145.5 (d,  $^2J_{PP} = 80.2$  Hz); **43**: 2 mmol Ansatz in THF; 95 %:  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF):  $\delta = 40.0$  (d), 158.9 (d,  $^2J_{PP} = 87.8$  Hz).



## 19.7 Reaktion von **40** mit Na<sub>2</sub>Se

340 mg (2.7 mmol) Na<sub>2</sub>Se wurden in einem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 6 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wird mittels Aceton/Trockeneis Bad auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurden 1.0 g (2.7 mmol) Ph<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> Lösung in THF langsam zur Na<sub>2</sub>Se Suspension zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht im Eisbad gerührt. Mittels Zentrifuge wurde der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare Lösung wurde in einen Schlenkkolben abdekantiert. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): δ = **48** (30 %), **49** (5 %), **50** (3 %) und weitere unbekannte Verbindungen (62 %).

## 19.8 Reaktion von **40** mit Na<sub>2</sub>Se und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>

300 mg (2.4 mmol) Na<sub>2</sub>Se und 490 mg (2.4 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> wurden in einem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 6 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wurde mittels Aceton/Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurden 920 mg (2.4 mmol) Ph<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> Lösung in THF langsam zur Na<sub>2</sub>Se/Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> Suspension zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht im Eisbad gerührt. Mit Hilfe einer Zentrifuge wurde der Feststoff von der flüssigen Komponente abgetrennt. Die überstehende klare grüne Lösung wurde in einen Schlenkkolben abdekantiert. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): δ = **48** (48 %), **52** (10 %), **53** (5 %) und weiter unbekannte Verbindungen (27 %).

## 19.9 Reaktion von **41** mit Na<sub>2</sub>Se

280 mg (2.2 mmol) Na<sub>2</sub>Se wurden in einem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 4 mL Toluol aufgeschlämmt. Die Suspension wurde mittels Aceton/Trockeneis Bad auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurden 810 mg (2.3 mmol) einer (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> Lösung in 4 mL Toluol langsam zur Na<sub>2</sub>Se Suspension zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol): δ = **41** (50 %), **54** (29 %), **56** (8 %) und weitere unbekannte Verbindungen (3 %). Die Reaktionslösung wurde für weitere 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt und vom klaren gelben Überstand eine NMR-Probe entnommen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol): δ = **54** (49 %), **56** (27 %), **57** (10 %) und weitere unbekannte Verbindungen (14 %).

## 19.10 Reaktion von **41** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>

450 mg (2.2 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> wurden in einem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 4 mL Toluol aufgeschlämmt. Die Suspension wurde mittels Aceton/Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurden 810 mg (2.3 mmol) einer (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> Lösung in 4 mL Toluol langsam zur Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> Suspension zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol): δ = **41** (78 %), **59** (10 %) und weitere unbekannte Verbindungen (12 %). Die Reaktionslösung wurde für weitere 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt und vom klaren gelben Überstand eine NMR-Probe entnommen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol): δ = **41** (35 %), **59** (50 %) und weitere unbekannte Verbindungen (15 %); **59**: MS (FAB<sup>+</sup>): 806.2 (2.8 %), 807.2 (3.7 %), 808.2 (14.0 %), 809.2 (13.0 %), 810.2 (40.1 %), 811.2 (31.6 %), 812.2 (77.6 %), 813.2 (35.5 %), 814.2 (100 %, M), 815.2 (32.5 %), 816.2 (65.5 %), 817.2 (19.2 %), 818.2 (22.1 %), 819.2 (6.1 %), 820.2 (3.8 %), 821.2 (1.0 %).

### 19.11 Reaktion von **1u** mit Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>

0.41 g (2.0 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> wurden in einem Schlenkrohr in der Glove Box eingewogen und mit 4 mL THF aufgeschlämmt. Die Suspension wurde mittels Aceton/Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurden 0.93 g (2.0 mmol) **1u** in 4 mL THF langsam zur Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> Suspension zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus der Reaktionslösung wurden gelbe Kristalle gewonnen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): δ = **58** (0.94 g, 85 %).

### 19.12 Synthesen von R<sub>3</sub>PNPR'Cl **60** und **61**

Die Synthesen von **60** und **61** erfolgten alle ausgehend von den Silylverbindungen **36** und **37** auf dem identischen Reaktionsweg. Es wurde **36** bzw. **37** in THF vorgelegt und R<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> in THF oder Toluol zugegeben und die Lösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösungen wurden <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. In jenen Fällen, bei denen ein Niederschlag entstand, wurde dieser abgefrittet und ebenfalls <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 19.1: Eingesetzte Mengen für die Umsetzungen von **36** bzw. **37** mit verschiedenen Dichlorphosphanen.

Ansatz	<b>36</b> (g/mmol)	<b>37</b> (g/mmol)	RPCl <sub>2</sub> (g/mmol)	R	LM [mL]
1	0.40/ 1.1	-	0.20/ 1.1	<b>h</b>	5 (THF)
2	0.95/ 2.7	-	0.61/ 2.7	<b>v</b>	6 (THF)
3	0.65/ 1.9	-	0.53/ 1.9	<b>o</b>	4 (THF)
4	0.76/ 2.2	-	0.70/ 2.2	<b>i</b>	5 (THF)
5	0.88/ 2.5	-	0.54/ 2.5	<b>c</b>	6 (THF)
6	1.00/ 2.9	-	0.77/ 2.9	<b>t</b>	8 (THF)
7	0.60/ 1.7	-	0.29/ 1.7	<b>f</b>	5 (THF)
8	1.05/ 3.0	-	0.44/ 3.0	<b>w</b>	8 (THF)
9	-	1.00/ 3.0	1.04/ 3.0	<b>q</b>	8 (Toluol)
10	-	1.00/ 3.0	0.67/ 3.0	<b>v</b>	8 (Toluol)
11	-	1.00/ 3.0	0.85/ 3.0	<b>o</b>	8 (Toluol)
12	-	1.00/ 3.0	0.96/ 3.0	<b>i</b>	8 (Toluol)
13	-	0.67/ 2.0	0.43/ 2.0	<b>c</b>	6 (Toluol)
14	-	1.00/ 3.0	0.81/ 3.0	<b>t</b>	8 (Toluol)
15	-	0.67/ 2.0	0.34/ 2.0	<b>f</b>	8 (Toluol)

Tabelle 19.2:  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch identifizierte Verbindungen von den Umsetzungen von **36** bzw. **37** mit verschiedenen Dichlorphosphanen.

Ansatz	
1	<b>60h</b> (95 %), unbekannte Verbindungen (5 %).
2	<b>60v</b> (76 %), <b>1v</b> (12 %), <b>49</b> (1 %), $\text{PPh}_3$ (6 %), unbekannte Verbindungen (5 %). NS: <b>64v</b> (90 %), unbekannte Verbindungen (10 %).
3	<b>60o</b> (52 %), <b>36</b> (20 %), <b>1o</b> (20 %), $\text{PPh}_3$ (5 %), unbekannte Verbindungen (8 %). NS: <b>65</b> (87 %), <b>66o</b> (3 %), $\text{PPh}_3$ (2 %), unbekannte Verbindungen (8 %).
4	<b>60i</b> (86 %), <b>1i</b> (6 %), $\text{PPh}_3$ (7 %), unbekannte Verbindungen (1 %).
5	<b>60c</b> (100 %)
6	<b>60t</b> (80 %), $\text{PPh}_3$ (6 %), unbekannte Verbindungen (14 %). $\delta^{19}\text{F}$ : -136.5 (m, 2F, <i>o</i> -F), -155.8 (m, 1F, <i>p</i> -F), -164.7 (m, 2F, <i>m</i> -F)
7	<b>60f</b> (30 %), <b>63f</b> (64 %), $\text{PPh}_3$ (6 %) $\delta^{19}\text{F}$ : -75.6 (d, $^2J_{\text{PF}} = 70.2$ Hz), ( <b>63f</b> ) = -75.9 (d, $^2J_{\text{PF}} = 73.3$ Hz) NS: <b>49</b> (4 %), <b>62f</b> (8 %), <b>64f</b> (76 %)
8	<b>60w</b> (farblose Kristalle, 90 %) $\delta^1\text{H} = 2.8$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz, 6H, $\text{CH}_3$ ), 6.90-6.99 (m, 9H, <i>m</i> -, <i>o</i> -H), 7.65-7.71 (m, 6H, <i>p</i> -H) $\delta^{13}\text{C} = 35.6$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz, Me), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, <i>m</i> -C), 130.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 103.8$ Hz), 131.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, <i>p</i> -C), 132.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, <i>o</i> -C), 132.70 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, <i>o</i> -C).
9	<b>61q</b> (65 %), <b>1q</b> (12 %), unbekannte Verbindungen (23 %).
10	<b>61v</b> (85 %), <b>1v</b> (4 %), <b>66v</b> (2 %), unbekannte Verbindungen (9 %).
11	<b>61o</b> (75 %), <b>37</b> (7 %), <b>1o</b> (7 %), unbekannte Verbindungen (11 %). NS: <b>68o</b> (30 %), unbekannte Verbindungen (70 %).
12	<b>61i</b> (92 %), <b>1i</b> (2 %), <b>68i</b> (2 %), unbekannte Verbindungen (4 %).
13	<b>61c</b> (98 %), unbekannte Verbindungen (2 %).
14	<b>61t</b> (73 %), <b>66t</b> (3 %), <b>37</b> (2 %), unbekannte Verbindungen (22 %). $\delta^{19}\text{F}$ : -137.8 (m, 2F, <i>o</i> -F), -155.9 (m, 1F, <i>p</i> -F), -164.4 (m, 2F, <i>m</i> -F).
15	<b>61f</b> (72 %), <b>37</b> (13 %), unbekannte Verbindungen (15 %). $\delta^{19}\text{F}$ : -75.7 (dd, $^2J_{\text{PF}} = 67.3$ Hz, $^4J_{\text{PF}} = 4.4$ Hz ( $\text{CF}_3$ ))

### 19.13 Umsetzung von **36** mit **1u**

0.9 g (2.6 mmol) von  $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$  (**36**) wurden in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Hierzu wurden 1.2 g (2.6 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{pTol})\text{PCl}_2$  (**1u**) in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die klare orange-rote Lösung wurde für 5 h bei Raumtemperatur gerührt.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = \mathbf{69}$  (15 %), **70** (8 %), **73** (293.2 (t), 24.6 (d),  $^2J_{\text{PP}} = 169.4$  Hz, 15 %), **65** (8 %) und weitere nicht identifizierte Verbindungen (54 %).

### 19.14 Umsetzung von **37** mit **1u**

1.0 g (3.0 mmol) von  $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNSiMe}_3$  (**37**) wurden in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und eine Lösung aus 1.4 g (3.0 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{pTol})\text{PCl}_2$  (**1u**) in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Die klare orangefarbene Lösung wurde für 5 h bei Raumtemperatur gerührt.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = \mathbf{71}$  (35 %), **72** (7 %), **73** ( $\delta = 293.2$ (t), 24.6 (d),  $^2J_{\text{PP}} = 167.2$  Hz, 14 %) und weitere nicht identifizierte Verbindungen (44 %).

## 19.15 Umsetzung von **60h** mit Schwefel und Selen

Die Synthese von **76h** und **77h** erfolgte *in situ* im NMR-Maßstab. Die Synthese von **60h** erfolgte analog Abschnitt 19.12 in Diethylether. Nach  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Kontrolle wurde zu dieser Lösung eine Spatelspitze Schwefel bzw. Selen zugegeben. Nach langsamem Abdampfen des Lösemittels entstanden **76h** oder **77h** als farblose Kristalle.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **76h** (100 %), **MS** ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z = 431.08$  (100 %, M), 432.08 (26 %, M+H), 433.08 (40 %, M+H), 434.08 (10 %, M+H), 435.08 (3 %, M+H);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **77h** (100 %), **MS** ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z = 475.03$  (16 %, M+H), 476.03 (17 %, M+H), 477.02 (49 %, M+H), 478.03 (16 %, M+H) 479.02 (100 %, M), 480.03 (25 %, M+H), 481.02 (46 %, M+H), 482.03 (11 %, M+H), 483.02 (6 %, M+H), 484.02 (1 %, M+H).

## 19.16 Synthese von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ (**80**)

Zu einer Lösung bestehend aus 12.0 g (34.4 mmol) **36** in 40 mL THF wurden 6.4 mL (10 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCI}$  in 10 mL THF zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde sowohl das entstandene Chlortrimethylsilan als auch das Lösemittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **80**. Ausbeute: 14.1 g (88.6 %) als farbloser Feststoff.

## 19.17 Synthese von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNPPh}_2$ (**81**)

Zu einer Lösung aus 1.0 g (4.2 mmol) **37** in 5 mL THF wurden 0.8 mL (4.2 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCI}$  in 5 mL THF zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **81** (82 %) und weitere unbekannte Verbindungen (18 %).

## 19.18 Synthese von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNPPh}_2$ (**82**)

Zu einer Lösung aus 0.67 g (2.0 mmol) **38** in 3 mL THF wurden 0.36 mL (2.0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{PCI}$  in 3 mL THF zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es bildete sich ein in THF unlöslicher farbloser Niederschlag, welcher abfiltriert und in Acetonitril aufgenommen wurde.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **82** (80 %) und weitere unbekannte Verbindungen (20 %).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): **86** (100 %).

## 19.19 Synthese von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ , $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ und $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ (**83-85**)

Die Synthesen von  $\text{R}_3\text{PNPR}_2'$  **83-85** erfolgten alle auf identischem Wege, ausgehend von den korrespondierenden Silylverbindungen **36-38**. Im Folgenden ist eine Reaktion beschrieben. Zu einer Lösung von 3.5 g (10 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$  (**36**) in 10 mL THF wurden 3.1 g (10 mmol) Triphenylphosphit in 10 mL THF gegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Nebenprodukt Trimethylphenoxysilan abdestilliert (30 °C,  $10^{-3}$  mbar). Man erhielt **83** als farblosen, kristallinen Feststoff, welcher aus Diethylether

umkristallisiert wurde. **83**: Ausbeute: 4.4 g (90 %),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.68-7.59 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.41-7.36 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.10-7.05 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.02-6.92 (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.84 (t, 2H,  $J = 7.48$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 155.1$  (s, O-Phenyl- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 132.6 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 10.8$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 1.4$  Hz, Phenyl- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ), 131.8 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 103.8$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1.2$  Hz Phenyl- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 131.6 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.9$  Hz, Phenyl- $\text{C}_{\text{para}}$ ), 129.2 (s, O-Phenyl- $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 128.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12.5$  Hz, Phenyl- $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 122.1 (s, O-Phenyl- $\text{C}_{\text{para}}$ ), 121.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7.8$  Hz, O-Phenyl- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ). **84**: 5 mmol Ansatz, Ausbeute: 1.9 g (80 %);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.41$ -7.31 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.10-7.01 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.82-6.74 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.79 (dq, 12H,  $^2J_{\text{PH}} = 17.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 0.83 (t, 18H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_3)_2$ ),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 155.5$  (Phenyl- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.8 (Phenyl- $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 121.6 (Phenyl- $\text{C}_{\text{para}}$ ), 121.3 (Phenyl- $\text{C}_{\text{ortho}}$ );  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 46.8$  (d,  $^1J_{\text{PN}} = 27.0$  Hz,  $\text{PNEt}_2$ );  $^{15}\text{N-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 88.6$  (dd,  $^1J_{\text{PN}} = 37.2$  Hz,  $^1J_{\text{PN}} = 17.0$  Hz,  $\text{PNP}$ ), 46.8 (m,  $\text{PNEt}_2$ ); **85**: 10.5 mmol Ansatz, 3.6 g (86 %).

## 19.20 Umsetzung von $\text{R}_3\text{PNPR}_2'$ **80**, **82** und **83** mit S, Se und Te

Die Synthesen erfolgten alle auf demselben Reaktionsweg. Zu einer Lösung von  $\text{R}_3\text{PNPR}_2'$  (**80**, **82** und **83**) wurden im NMR-Maßstab eine Spatelspitze von Schwefel, Selen oder Tellur zugegeben und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Sämtliche Umsetzungen verliefen glatt und vollständig. Die NMR-Daten sind in den jeweiligen Tabellen im Abschnitt 11.2 zu finden.

## 19.21 Umsetzungen von $\text{R}_3\text{PNPR}_2'$ mit $\text{PdCl}_2$

Die Synthesen erfolgten alle auf demselben Reaktionsweg. In einem Schlenkrohr wurde  $\text{PdCl}_2$  in 2 mL Lösemittel ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ ) suspendiert und anschließend eine Lösung des Liganden in 4 mL Lösemittel zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Eventuell gebildeter Niederschlag wurde abzentrifugiert und der Feststoff in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Eingesetzte Stöchiometrien und verwendete Lösemittel sind in Tabelle 19.3 aufgeführt.

Tabelle 19.3: Massen, Stoffmengen, Lösemittel und Stöchiometrien bei den Umsetzungen mit  $\text{PdCl}_2$ .

Reaktion	$\text{R}_3\text{PNPR}_2'$	$\text{PdCl}_2$	LM	Verhältnis
1	0.20 g, 0.5 mmol ( <b>80</b> )	90 mg, 0.5 mmol	$\text{CH}_3\text{CN}$	1:1
2	0.30 g, 0.6 mmol ( <b>83</b> )	0.1 g, 0.6 mmol	$\text{CH}_3\text{CN}$	1:1
3	0.36 g, 0.9 mmol ( <b>85</b> )	0.16 g, 0.9 mmol	$\text{CH}_3\text{CN}$	1:1
4	0.30 g, 0.6 mmol ( <b>80</b> )	50 mg, 0.3 mmol	THF	2:1
5	0.12 g, 0.2 mmol ( <b>83</b> )	20 mg, 0.1 mmol	THF/ $\text{CH}_3\text{CN}$	2:1
6	0.33 g, 0.7 mmol ( <b>84</b> )	61 mg, 0.3 mmol	$\text{CH}_3\text{CN}$	2:1
7	0.38 g, 1.0 mmol ( <b>85</b> )	85 mg, 0.5 mmol	$\text{CH}_3\text{CN}$	2:1

1: Es bildete sich eine Suspension eines farblosen Feststoffes in einer orangefarbenen Lösung.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): **96** (100 %) (Lösung).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): **105** (100 %) (Feststoff).

2: Man erhielt eine farblose Lösung.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): **106** (90 %) und weiter nicht identifizierte Verbindungen (10 %).

3: Es bildete sich ein oranger Niederschlag der von der Lösung abgetrennt wurde.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): **107** (82 %);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.28 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.11 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.62 (d, 36H,  $^3J_{\text{PH}} =$

10.3 Hz, P(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 152.1 (d, Phenyl-C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.7 Hz), 129.4 (Phenyl-C<sub>meta</sub>), 124.1 (Phenyl-C<sub>para</sub>), 121.1 (d, Phenyl-C<sub>ortho</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.8 Hz), 37.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.0 Hz, P(N(CH<sub>3</sub>)) und weitere nicht identifizierte Verbindungen (18 %).

4: Es bildete sich eine farblose Lösung. Nach Entfernung des Lösemittels erhielt man einen orangefarbenen Feststoff. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **96** (100 %).

5: Es bildete sich eine farblose Lösung. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **100** (95 %) und weitere unbekannte Verbindungen (5 %).

6: Es bildete sich eine klare orange Lösung. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **97** (35 %) und weiter nicht identifizierte Verbindungen (65 %).

7: Es bildete sich eine farblose Lösung. Nach der Entfernung des Lösemittels erhielt man einen orangefarbenen Feststoff. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **98** (100 %); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.20 (m, 16H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.03 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.58 (d, 36H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.3 Hz, P(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 152.8 (Phenyl-C<sub>ipso</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.4 Hz), 129.4 (Phenyl-C<sub>para</sub>), 123.4 (Phenyl-C<sub>meta</sub>), 121.6 (Phenyl-C<sub>ortho</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz), 37.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.8 Hz, P(N(CH<sub>3</sub>)).

## 19.22 Umsetzungen von R<sub>3</sub>PNPR<sub>2</sub>' mit PtCl<sub>2</sub>

Die Synthesen wurden alle analog der folgenden Beschreibung durchgeführt. In einem Schlenkrohr wurde PtCl<sub>2</sub> in 2 mL Lösemittel (CH<sub>3</sub>CN/THF) suspendiert und anschließend eine Lösung des Liganden in 4 mL Lösemittel zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein eventuell gebildeter Niederschlag wurde abzentrifugiert und der Feststoff in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Eingesetzte Stöchiometrien und verwendete Lösemittel sind Tabelle 19.4 aufgeführt.

Tabelle 19.4: Massen, Stoffmengen Lösemittel und Stöchiometrien bei den Umsetzungen mit PtCl<sub>2</sub>.

Reaktion	R <sub>3</sub> PNPR <sub>2</sub> '	PtCl <sub>2</sub>	LM	Verhältnis
1	92 mg, 0.2 mmol ( <b>80</b> )	27 mg, 0.1 mmol	THF	2:1
2	92 mg, 0.2 mmol ( <b>80</b> )	27 mg, 0.1 mmol	CH <sub>3</sub> CN	2:1
3	0.20 g, 0.4 mmol ( <b>83</b> )	45 mg, 0.2 mmol	THF	2:1
4	0.34 g, 0.8 mmol ( <b>84</b> )	0.13 g, 0.4 mmol	CH <sub>3</sub> CN	2:1
5	0.39 g, 0.8 mmol ( <b>85</b> )	0.13 g, 0.4 mmol	CH <sub>3</sub> CN	2:1
6	0.2 g, 0.4 mmol ( <b>83</b> )	30 mg, 0.1 mmol	CH <sub>3</sub> CN	4:1

1: Es bildete sich eine farblose Lösung. Nach dem Entfernen des Lösemittels erhielt man einen farblosen Feststoff, welcher aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert wurde. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **99** (100 %).

2: Es bildete sich eine farblose Lösung. Der nach dem Entfernen des Lösemittels erhaltene farblose Feststoff wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **101** (100 %).

3: Es bildete sich eine Suspension eines farblosen Feststoffes in einer gelblichen Lösung. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): **108** (100 %); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **102** (100 %).

4: Es bildete sich eine farblose Lösung. Nach der Entfernung des Lösemittels erhielt man einen farblosen Feststoff.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **103** (100 %);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.66 (d, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.12 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.86 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.03 (dq, 24H,  $^3J_{\text{PH}} = 10.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$ ), 0.93 (t, 36H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 154.0 (Phenyl- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 9.0$  Hz), 128.8 (Phenyl- $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 122.5 (Phenyl- $\text{C}_{\text{para}}$ ), 121.8 (Phenyl- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 5.7$  Hz), 40.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.2$  Hz,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$ ), 14.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.0$  Hz,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$ ); **Schmelzpunkt**: 114.1-116.6 °C.

5: Es bildete sich eine farblose Lösung. Nach der Entfernung des Lösemittels erhielt man einen farblosen Feststoff.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **104** (100 %);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.68 (d, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.09 (t, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.87 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.35 (d, 36H,  $^3J_{\text{PH}} = 10.3$  Hz,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 153.8 (Phenyl- $\text{C}_{\text{ipso}}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz), 128.9 (Phenyl- $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 122.7 (Phenyl- $\text{C}_{\text{para}}$ ), 122.3 (Phenyl- $\text{C}_{\text{ortho}}$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz), 36.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ );  $^{195}\text{Pt}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -3800 (t,  $^1J_{\text{PtP}} = 3760$  Hz); **Schmelzpunkt**: 171.2-172.6 °C.

6: Es bildete sich eine klare farblose Lösung.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **110** (65 %), **83** (26 %), **102** (5 %) und weiter nicht identifizierte Verbindungen (4 %).

### 19.23 Umsetzungen von $\text{R}_3\text{PNPR}_2'$ mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$

Die Umsetzungen von **83-85** mit Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin erfolgten alle auf dem nachfolgend beschriebenen Synthesepfad. 0.480 g (0.6 mmol) Ethylen-bis(triphenylphosphan)-platin wurden in 4 mL Acetonitril aufgeschlämmt. Es wurde langsam eine Lösung von 0.317 g (0.6 mmol) **83** in 5 mL Acetonitril zugegeben. Die klare orange Lösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Ausfallen eines gelben Feststoffs zu beobachten ist. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **117** (54 %),  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  (30 %),  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (3 %) und weitere unbekannte Verbindungen (13 %). Umsetzung von **84**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **118** (73 %),  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  (18 %),  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (1 %) und weitere unbekannte Verbindungen (8 %). Umsetzung von **85**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **119** (73 %),  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  (8 %),  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (3 %) und weitere unbekannte Verbindungen (16 %).

### 19.24 Umsetzungen von $\text{R}_3\text{PNPR}_2'$ mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Die Umsetzungen von **80, 83, 84** und **85** erfolgten mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  analog der folgenden Beschreibung. Zu einer Lösung von 646 mg (1.4 mmol) **80** in 2 mL THF wurde bei 0 °C eine Lösung von 235 mg (1.4 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in 3 mL THF gegeben. Man ließ die klare Lösung auf Raumtemperatur kommen und lässt über Nacht rühren.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **111** (95 %) und weitere unbekannte Verbindungen (5 %). Umsetzung mit **83**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **112** (93 %) und weitere unbekannte Verbindungen (7 %). Umsetzung mit **84**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **113** (94 %) und weitere unbekannte Verbindungen (6 %). Umsetzung mit **85**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **114** (79 %) und weitere unbekannte Verbindungen (21 %).

## 19.25 Umsetzung von Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>2</sub> (**80**) mit AuCl(tht)

Zu einer Suspension von 321 mg (1 mmol) [AuCl(tht)] in 20 mL THF wurden 462 mg (1 mmol) Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>2</sub> (**80**) bei Raumtemperatur gegeben, wobei die Lösung klar wurde. Anschließend wurde für 2 h gerührt, wobei [AuCl(Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>2</sub>)] (**115**) als farbloser Feststoff ausfiel. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Produkt wird abgefrittet und dreimal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute 652 mg (94 %). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **115**. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.78 (m, 4H, *o*-H, PPh<sub>2</sub>), 7.34 (m, 6H, *m*-H, *p*-H, PPh<sub>2</sub>), 7.67 (m, 6H, *o*-H, PPh<sub>3</sub>), 7.47 (m, 6H, *m*-H, PPh<sub>3</sub>), 7.59 (m, 3H, *p*-H, PPh<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): s. Tabelle 12.25; EA (C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>AuClNP<sub>2</sub>, 693.87): calcd. C 51.93, H 3.63, N 2.02, Cl 5.11 %; found C 52.33, H 3.26, N 2.25, Cl 4.78. **Schmelzpunkt**: 210-215 °C.

## 19.26 Umsetzung von Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>2</sub> (**80**) mit HAuCl<sub>4</sub>

Zu einer gelben Suspension von 180 mg (0.5 mmol) H[AuCl<sub>4</sub>] in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 693 mg (1.5 mmol) Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>2</sub> (**80**) bei Raumtemperatur gegeben, wobei unmittelbar nach Zugabe des Liganden die Lösung farblos und klar wurde. Anschließend wurde die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum blieb ein farbloser Feststoff zurück, welcher aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Heptan (1:10) umkristallisiert wurde. Man erhielt 266 mg (46 %) farblose Kristalle. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **116**. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): s. Tabelle 12.25; EA (C<sub>60</sub>H<sub>50</sub>AuClN<sub>2</sub>P<sub>4</sub>, 1155.38): calcd. C 62.37, H 4.36, N 2.42, Cl 3.07 %; found C 62.17, H 4.03, N 2.14, Cl 2.87 %; **Schmelzpunkt**: 255-260 °C.



### 19.27 Umsetzung von Ph<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> (**36**) mit PCl<sub>3</sub>

Zu einer Lösung von 1.5 g (4.3 mmol) **36** in 5 mL THF wurden 0.12 mL (1.4 mmol) PCl<sub>3</sub> in 5 mL THF gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Man erhielt einen farblosen Niederschlag der abgefrittet wurde. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN): **65** (85 %).

### 19.28 Umsetzung von Ph<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> (**36**) mit Ph<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> (**40**) (2:1)

Zu einer Lösung von 1.13 g (3 mmol) **40** in 6 mL THF wurden 2.09 g (6.0 mmol) **36** in 6 mL THF gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Man erhielt einen farblosen Niederschlag der abgefrittet wurde. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>3</sub>CN): **65** (80 %).

### 19.29 Umsetzung von Ph<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> (**36**) mit Ph<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> (**40**) und AlCl<sub>3</sub> (1:1:1 und 2:1:1)

Zu einer Lösung von 0.20 g (1.5 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 8 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei 0 °C 0.52 g (1.5 mmol) **37** und 0.57 g (1.5 mmol) **40** gegeben. Das Gemisch wurde für 15 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Man erhielt eine farblose Lösung. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol): **123** (45 %) und weiter nicht identifizierte Verbindungen (55 %) mit 1:1:1 Stöchiometrie; **124** (50 %) und weiter nicht identifizierte Verbindungen (50 %) mit 2:1:1 Stöchiometrie.

### 19.30 Umsetzung von (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> (**37**) mit PCl<sub>3</sub> (3:1)

Zu einer Lösung von 764 mg (2.28 mmol) **37** in 5 mL Toluol wurde eine Lösung aus 105 mg (0.76 mmol) **37** in 8 mL Toluol bei 0 °C gegeben und über Nacht gerührt. Man erhielt eine klare farblose Flüssigkeit. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol): **122** (72 %), **37** (28 %).

### 19.31 Umsetzung von (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> (**37**) mit (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> (**41**) (2:1)

Zu einer Lösung von 0.55 g (1.5 mmol) **41** in 3 mL Toluol wurden 1.00 g (3.0 mmol) **37** in 8 mL Toluol gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Man erhielt eine klare farblose Flüssigkeit. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol): **122** (77 %), **37** (23 %).

### 19.32 Umsetzung von (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNSiMe<sub>3</sub> (**37**) mit (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PNPCL<sub>2</sub> (**41**) und AlCl<sub>3</sub> (2:1:1)

Zu einer Lösung von 0.20 g (1.5 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 8 mL Toluol wurden bei 0 °C 1.00 g (3 mmol) **37** und 0.55 g (1.5 mmol) **41** gegeben. Das Gemisch wurde für 15 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Man erhielt eine farblose Lösung. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol): **125** (55 %), **126** (10 %), **127** (15 %) und weiter nicht identifizierte Verbindungen (20 %).

### 19.33 Umsetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNSiMe}_3$ (**38**) mit $\text{PCl}_3$

Die Umsetzung wurde in verschiedenen Stöchiometrien analog der folgenden Beschreibung durchgeführt. Zu einer Lösung von 1.502 g (6 mmol) Phosphortrichlorid in 4 mL THF wurden bei 0 °C langsam 275 mg (2 mmol) **1** in 4 mL THF gegeben. Die klare Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): **129** (71 %), **130** (10 %), **131** (5 %) und weitere unbekannte Verbindungen (14 %) mit 3:1 Stöchiometrie; **42** (7 %), **129** (79 %), **130** (5 %), **131** (5 %) und weitere unbekannte Verbindungen (4 %) mit 2:1 Stöchiometrie; **129** (23 %), **130** (30 %) und weitere unbekannte Verbindungen (47 %) mit 6:1 Stöchiometrie; **129** (85 %), **130** (6 %), **131** (3 %) und weitere unbekannte Verbindungen (6 %) mit 11:5 Stöchiometrie.

#### 19.33.1 Umsetzung vom Phosphatran **133** mit $\text{TMSN}_3$ in THF

In einem Schlenkkolben wurden 0.88 g (4.1 mmol) **133** in 15 mL THF vorgelegt. Zu dieser gelben Lösung wurden 0.54 mL (4.1 mmol)  $\text{TMSN}_3$  gegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Es wurde für weitere 2 h gerührt, der entstandene Feststoff von der Lösung abgefrittet und aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): -10.0 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 494$  Hz, **135**, 82 %), 46.7 (s, 16 %).

#### 19.33.2 Umsetzung vom Phosphatran **134** mit $\text{TMSN}_3$ in THF

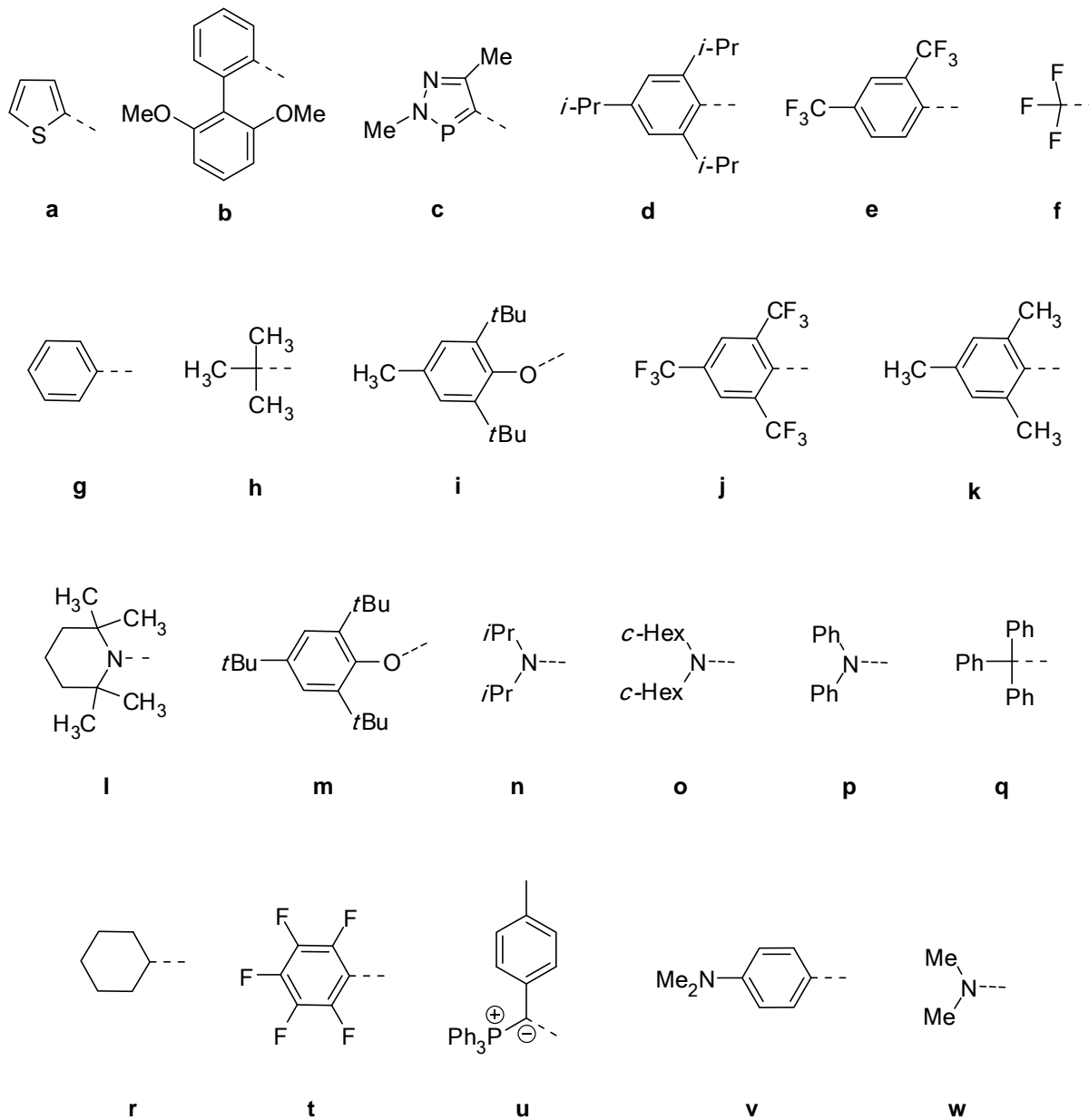
In einem Schlenkkolben wurden 0.44 g (1.3 mmol) **134** in 6 mL THF vorgelegt. Zu der gelben Lösung wurden 0.167 mL (1.3 mmol)  $\text{TMSN}_3$  gegeben. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Es wurde für 2 h gerührt, der entstandene Feststoff von der Lösung abgefrittet und aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): -8.3 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 486$  Hz, **136**, 81 %), 130 (s, **134**, 15 %).

#### 19.33.3 Umsetzung vom Phosphatran **133** mit $\text{TMSN}_3$ in Toluol

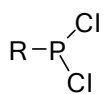
In einem Schlenkkolben wurden 0.24 g (1.1 mmol) **133** in 5 mL Toluol vorgelegt. Zu der gelben Lösung wurden 0.14 mL (1.1 mmol)  $\text{TMSN}_3$  zugegeben. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Es wurde für weitere 2 h gerührt, der entstandene Feststoff von der Lösung abgefrittet und aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert.  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol) = -8.9 (s, **137**, 80 %), 6.3 (s, 20 %).

## 20 Anhang

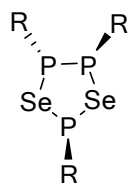
## 20.1 Substituentenschlüssel



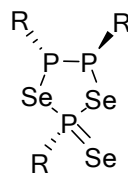
## 20.2 Formelverzeichnis



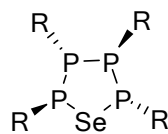
1



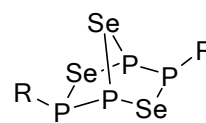
2



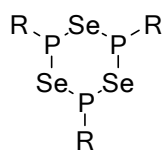
3



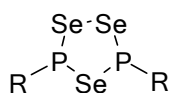
4



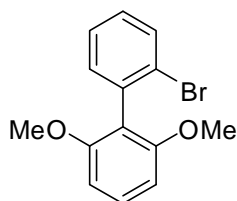
5



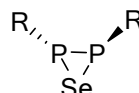
6



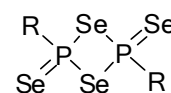
7



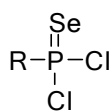
8



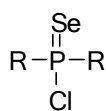
9



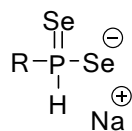
10



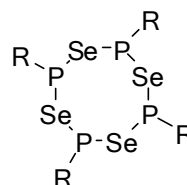
11



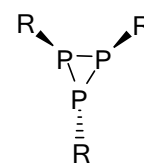
12



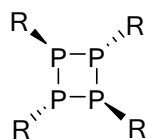
13



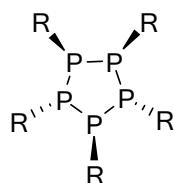
14



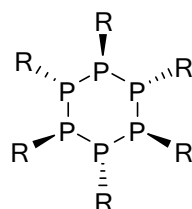
15



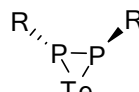
16



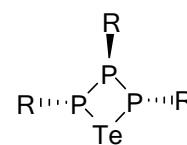
17



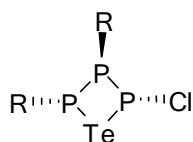
18



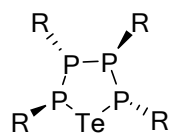
19



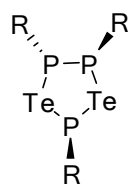
20



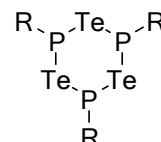
21



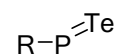
22



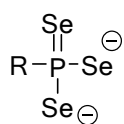
23



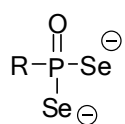
24



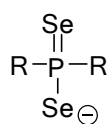
25



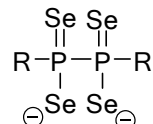
26



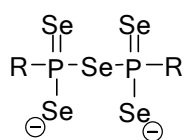
27



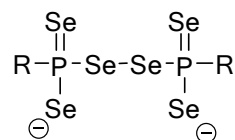
28



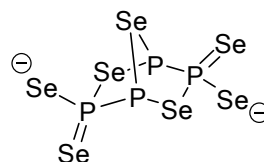
29



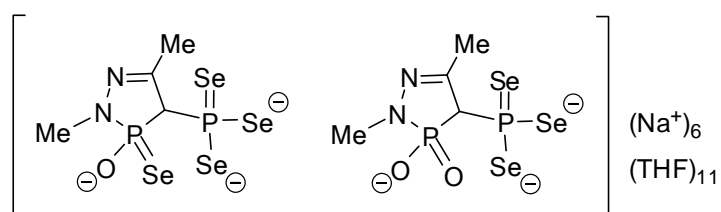
30



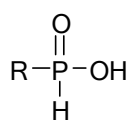
31



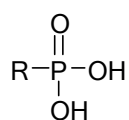
32



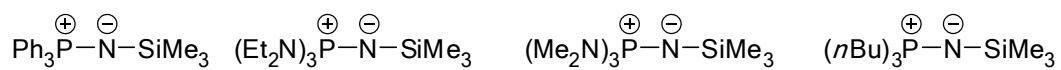
33



34



35

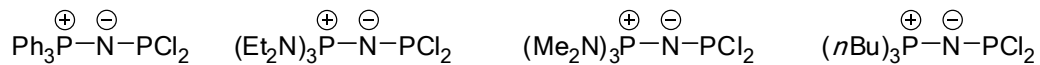


36

37

38

39

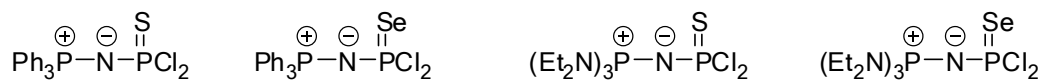


40

41

42

43

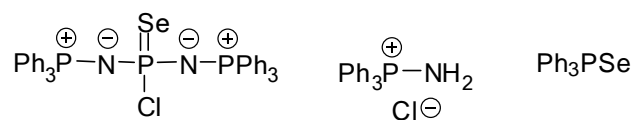


44

45

46

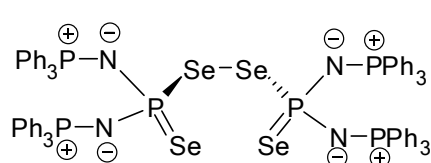
47



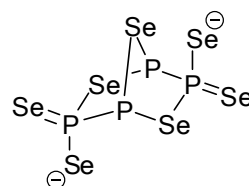
48

49

50



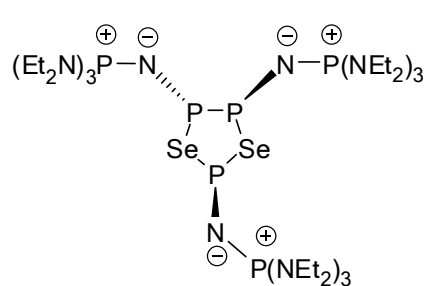
51



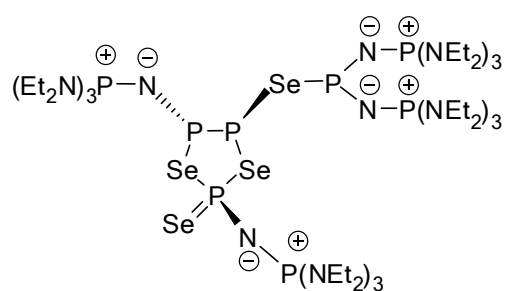
52



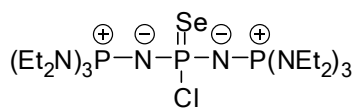
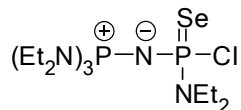
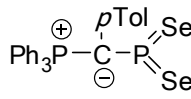
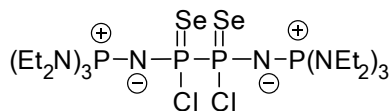
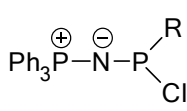
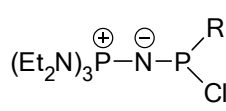
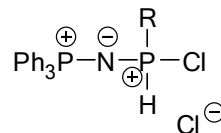
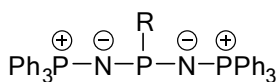
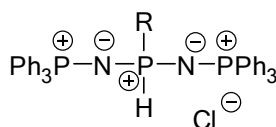
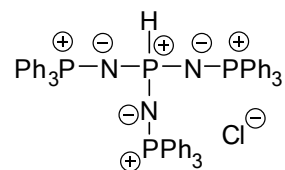
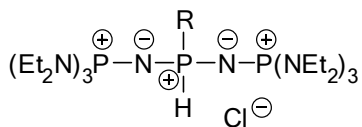
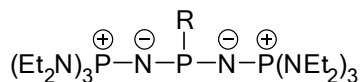
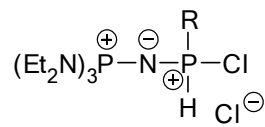
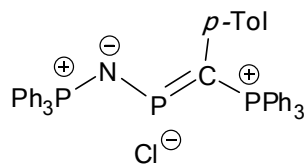
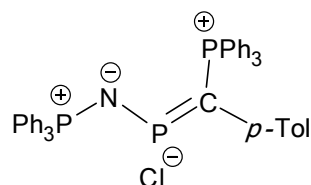
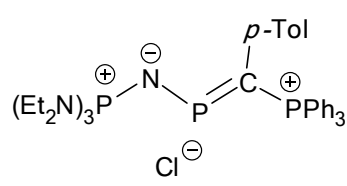
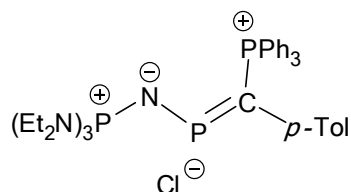
53

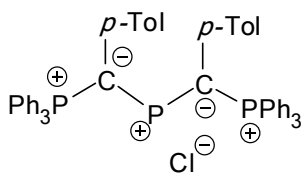


54

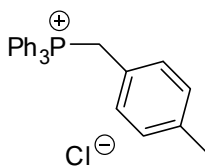


55

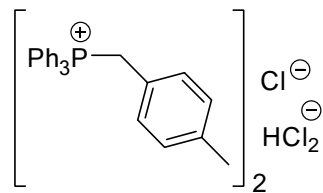
**56****57****58****59****60****61****62****63****64****65****66****67****68****69****70****71****72**



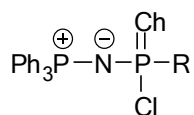
73



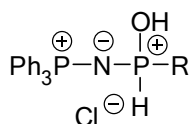
74



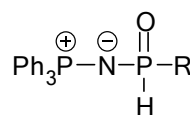
75



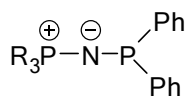
Ch = S (76)  
Se (77)



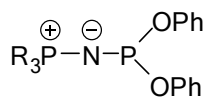
78



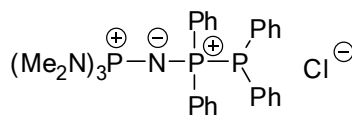
79



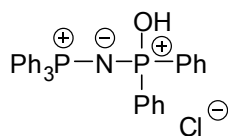
R = Ph (80)  
NEt<sub>2</sub> (81)  
NMe<sub>2</sub> (82)



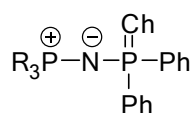
R = Ph (83)  
NEt<sub>2</sub> (84)  
NMe<sub>2</sub> (85)



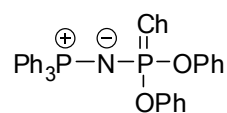
86



87

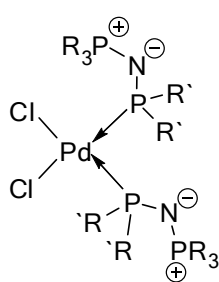


R = Ph, Ch = S (88)  
Se (89)  
Te (90)  
R = NEt<sub>2</sub>, Ch = S (91)  
Se (92)  
Te (93)

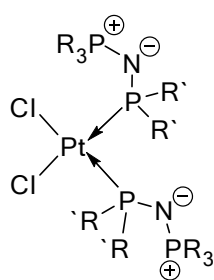


Ch = S (94)  
Se (95)

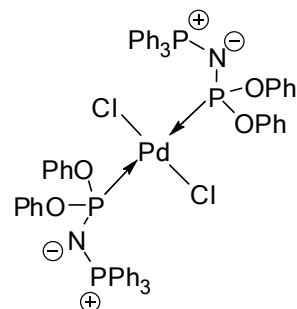




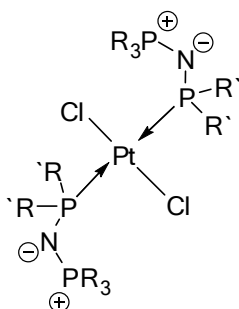
R = Ph, R' = Ph (96)  
 R = NEt<sub>2</sub>, R' = OPh (97)  
 R = NMe<sub>2</sub>, R' = OPh (98)



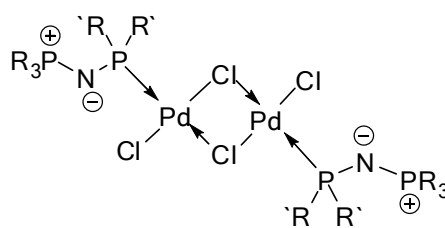
R = Ph, R' = Ph (99)  
 R = Ph, R' = OPh (132)



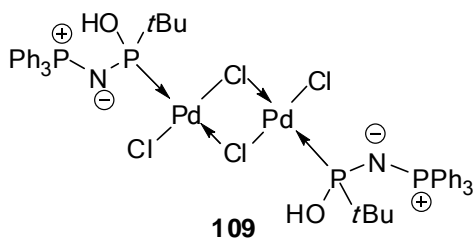
100



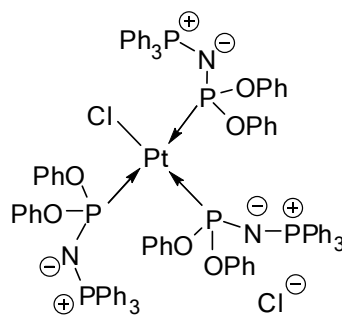
R = Ph, R' = Ph (101)  
 R = Ph, R' = OPh (102)  
 R = NEt<sub>2</sub>, R' = OPh (103)  
 R = NMe<sub>2</sub>, R' = OPh (104)



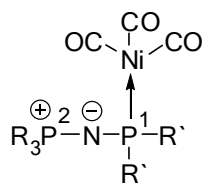
R = Ph, R' = Ph (105)  
 R = Ph, R' = OPh (106)  
 R = NMe<sub>2</sub>, R' = OPh (107)



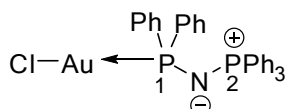
109



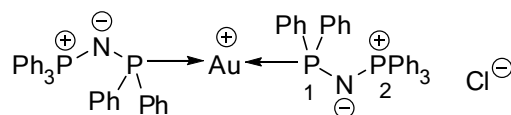
110



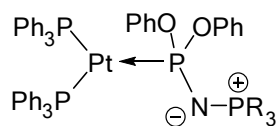
R = Ph, R' = Ph (111)  
 R = Ph, R' = OPh (112)  
 R = NEt<sub>2</sub>, R' = OPh (113)  
 R = NMe<sub>2</sub>, R' = OPh (114)



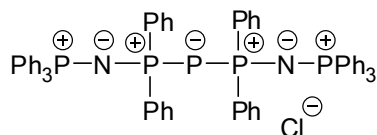
115



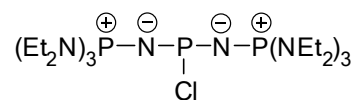
116



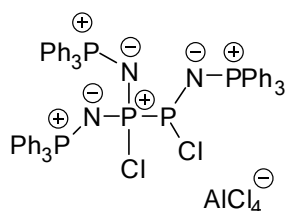
R = Ph (117)

NEt<sub>2</sub> (118)NMe<sub>2</sub> (119)

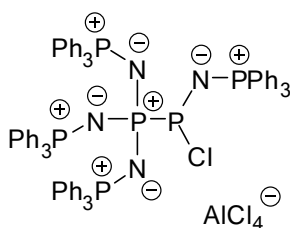
120



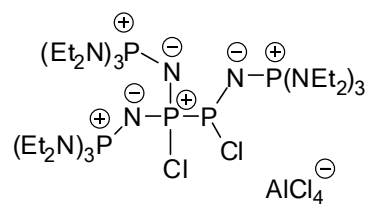
122



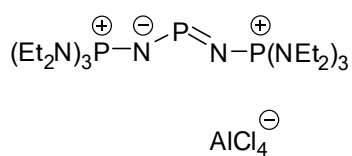
123



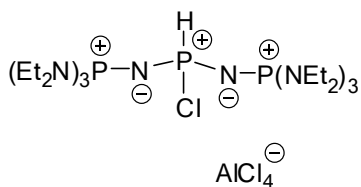
124



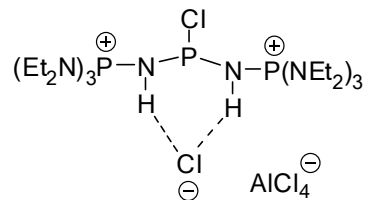
125



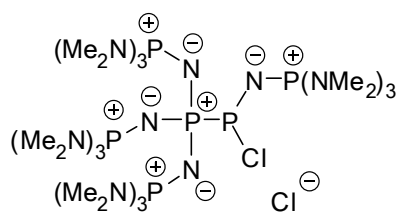
126



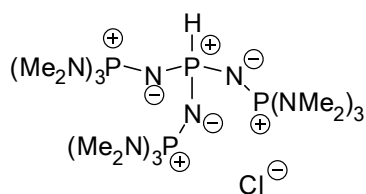
127



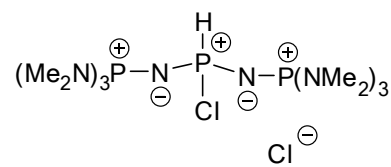
128



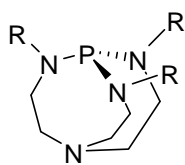
129



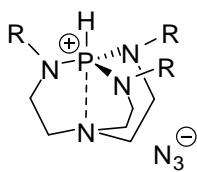
130



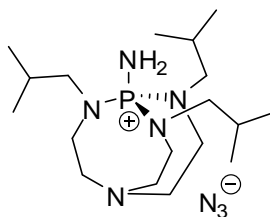
131



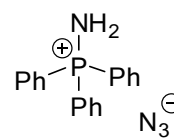
R = Me (**133**)  
*i*Bu (**134**)



R = Me (**135**)  
*i*Bu (**136**)



**137**



**138**

---

## 20.3 Abkürzungsverzeichnis

---

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl
Äq.	Äquivalente
Bp	Biphenyl
C	Celsius
ca.	circa
calc.	berechnet
CCD	Charge coupled device
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CCSD	closed-shell coupled-cluster calculation
Ch	Chalkogen
cHex	cycloHexyl
COSY	Correlated Spectroscopy
DMAN	1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
DMSO	Dimethylsulfoxid
d	Dublett
$\delta$	chemische Verschiebung
DAP	Diazaphospholyl
DBU	Diazabicycloundecen
EA	Elemental analysis
ECP	Effective Core Potential
et al.	et alii „und andere“
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	ethyl
FAB	fast atom bombardement
g	Gramm
h	Stunde
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> Butyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl
IR	Infrarot
Isityl	2,4,6-Triisopropylphenyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Liter
LM	Lösemittel
$\lambda$	Wellenlänge

---

## Anhang

---

m	medium (IR), Multiplett (NMR)
m.p.	melting point
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
NBO	natural bond orbital
NMR	nuclear magnetic resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Toluyll
q	Quartett
$\rho$	Dichte
RT	Raumtemperatur
s	strong (IR), Singulett (NMR)
S	Goodness of fit
sMes	<i>super</i> Mesityl
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplet
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butyl
Tfp	Trifluorophenyl
Th	Thiophen
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
Tip	Triisopropylphenyl
TMS	Trimethylsilyl
Trt	Trityl
Tript	Tripticyenyl
V	Volumen
vs	very strong
w	weak

---

## 20.4 Tabelle Bindungslängen

Bindungstyp	Gemittelte kristallographische Länge [Å] <sup>211</sup>
C-C	1.530
C=C	1.316
C-F	1.322
C-O	1.426
C=O	1.210
RP-H	1.308 (0.959-1.490)*
P-Cl	2.008
P-Br	2.240
P-C	1.836
R <sub>2</sub> P-O	1.661 (1.624-1.761)*
R <sub>3</sub> P=O	1.489
P-S	2.052
P=S	1.954
P-P	2.214
P-Se	2.208
P=Se	2.093
PO-Na	2.382 (2.163-2.912)*
PSe-Na	2.984 <sup>[212]</sup>
THF-Na	2.351 (1.950-3.011)*
H <sub>2</sub> O-Na	2.408 (2.032-2.972)*
MeCN-Na	2.453 (2.324-2.631)*

\*Die Bereiche wurden aus der CCDC-Datenbank ermittelt.

## 20.5 Kristallographische Daten

Verbindung	<b>8</b>	<b>6b·CS<sub>2</sub></b>	<b>12c</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>39</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub> Se <sub>3</sub> ·3 (CS <sub>2</sub> )·1/3 O	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>3</sub> SeCl
Molare Masse [g/mol]	293.14	1202.79	371.54
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farblose Platte
Größe [mm]	0.25 x 0.1 x 0.1	0.35 x 0.3 x 0.25	0.28 x 0.16 x 0.07
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P4<sub>2</sub>/n</i> (# 86)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (# 14)	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> (# 14)
<i>a</i> [Å]	17.82140(10)	18.1142(4)	9.49920(10)
<i>b</i> [Å]	17.82140(10)	14.6293(3)	10.5318(2)
<i>c</i> [Å]	7.72800(10)	18.7253(5)	14.4313(2)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0	90.0
$\beta$ [°]	90.0	95.131(2)	90.4950(10)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2454.43(4)	4942.3(2)	1443.71(4)
<i>Z</i>	8	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.587	1.617	1.709
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.336	2.630	3.102
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	1184	2408	736
$\theta$ -Bereich [°]	4.2-26.0	3.7-26.0	2.6-27.5
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>k</i>	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>l</i>	-9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gesammelte Reflexe	23588	44614	19478
unabhängige Reflexe	2399	9628	3304
beobachtete Reflexe	1800	6186	2573
Parameter	206	566	174
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0379	0.0416	0.0688
<i>S</i>	1.063	1.118	1.093
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> )	0.0227/0.0501	0.0558/0.1571	0.0359/0.0962
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0390/0.0587	0.0893/0.1865	0.0544/0.0873
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0287, 0.5871	0.1123, 0.0	0.0491, 0.3669
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.357, 0.348	-1.252, 3.001	-0.397, 0.386
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Nonius-KappaCCD
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	Fehlordnung Se/Cl

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	14d·THF	26a·THF	26a·CH <sub>3</sub> CN
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>92</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> ·6(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> SPSe <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O·3 H <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> SPSe <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> ·4 CH <sub>3</sub> CN
Molare Masse [g/mol]	1685.68	522.11	561.18
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.25 x 0.2 x 0.2	0.2 x 0.15 x 0.1	0.2 x 0.15 x 0.05
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (# 19)
<i>a</i> [Å]	13.3253(6)	7.1504(4)	10.4840(4)
<i>b</i> [Å]	13.6023(6)	7.2175(3)	13.4569(4)
<i>c</i> [Å]	14.0882(6)	17.4873(10)	15.0991(5)
$\alpha$ [°]	85.600(4)	80.272(4)	90.0
$\beta$ [°]	68.837(4)	86.875(4)	90.0
$\gamma$ [°]	72.797(4)	76.675(4)	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2273.51(17)	865.45(8)	2130.21(12)
<i>Z</i>	1	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.231	2.004	1.750
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.730	6.641	5.395
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	888	502	1080
$\theta$ -Bereich [°]	4.3-26.0	3.8-26.0	4.2-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	150
Indizierungsbereich <i>h</i>	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 7
Indizierungsbereich <i>k</i>	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 8	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 15
Indizierungsbereich <i>l</i>	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 10
gesammelte Reflexe	16128	8190	5400
unabhängige Reflexe	8600	3352	3694
beobachtete Reflexe	3886	2692	2697
Parameter	386	190	220
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0449	0.0331	0.0406
<i>S</i>	0.926	1.029	0.810
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>l</i> > $\sigma$ <sub><i>l</i></sub> )	0.0791/0.2186	0.0293/0.0668	0.0344/0.0620
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.1520/0.2373	0.0438/0.0751	0.0502/0.0637
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.1310, 0.0	0.0431, 0.0409	0.0302, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.494, 0.934	-0.692, 0.788	-0.531, 0.903
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$



Anhang

Verbindung	33·THF	18a·THF	16b·THF
Summenformel	$[C_{16}H_{28}N_8P_8Se_{14}O_6]Na_{12}$ ( $C_4H_8O$ ) <sub>16</sub> ·3 $C_4H_8O$	$C_{24}H_{18}P_6S_6 \cdot C_4H_8O$	$C_{56}H_{48}O_8P_4 \cdot C_4H_8O$
Molare Masse [g/mol]	3211.31	752.70	1049.04
Farbe, Habitus	hellgelber Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.4 x 0.35 x 0.1	0.25 x 0.1 x 0.05	0.35 x 0.25 x 0.2
Kristallsystem	triklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (# 15)	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i> (# 88)
<i>a</i> [Å]	13.4707(5)	20.9086(8)	17.2711(3)
<i>b</i> [Å]	17.2275(7)	12.7361(4)	17.2711(3)
<i>c</i> [Å]	18.4129(6)	15.2799(5)	26.1461(9)
$\alpha$ [°]	97.488(3)	90.0	90.0
$\beta$ [°]	108.361(3)	124.968(3)	90.0
$\gamma$ [°]	107.696(3)	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3740.9(2)	3334.4(2)	7799.1(3)
<i>Z</i>	2	4	16
$\rho_{calc}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.585	1.499	0.936
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.596	0.722	0.138
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	1795	1536	2288
$\theta$ -Bereich [°]	3.7-26.0	3.8-26.0	4.3-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	100
Indizierungsbereich <i>h</i>	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Indizierungsbereich <i>k</i>	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>l</i>	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 32
gesammelte Reflexe	25295	16577	8636
unabhängige Reflexe	13572	3273	3746
beobachtete Reflexe	5078	2371	1928
Parameter	742	239	193
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0651	0.0598	0.0461
<i>S</i>	0.740	1.043	1.014
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0514/0.1012	0.0451/0.1138	0.0929/0.2892
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.1468/0.1117	0.0702/0.1268	0.1402/0.3024
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0435, 0.0	0.0681, 4.5551	0.1814, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.647, 0.912	-0.667, 1.301	-0.541, 1.307
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

	<b>33b</b>	<b>33e</b>	<b>33s</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P) <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> P
Molare Masse [g/mol]	278.23	556.18	184.16
Farbe, Habitus	farbloser Stab	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.17 x 0.03 x 0.03	0.15 x 0.15 x 0.05	0.4 x 0.35 x 0.05
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>n</i> (# 86)	<i>P2</i> <sub>1</sub> <i>2</i> <sub>1</sub> <i>2</i> <sub>1</sub> (# 19)	<i>Pbca</i> (# 61)
<i>a</i> [Å]	18.428(3)	7.8878(6)	14.8068(5)
<i>b</i> [Å]	18.428(3)	8.5246(7)	7.5228(2)
<i>c</i> [Å]	8.0026(16)	29.523(2)	16.6105(4)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0	90.0
$\beta$ [°]	90.0	90.0	90.0
$\gamma$ [°]	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2717.7(8)	1985.2(3)	1850.22(9)
<i>Z</i>	8	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.062	1.861	1.322
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.182	0.354	0.254
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	904	1104	784
$\theta$ -Bereich [°]	3.4-22.4	4.1-26.0	3.8-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Indizierungsbereich <i>k</i>	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-5 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9
Indizierungsbereich <i>l</i>	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gesammelte Reflexe	9286	5527	21218
unabhängige Reflexe	1767	3533	1810
beobachtete Reflexe	1294	1495	1336
Parameter	176	323	161
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0666	0.0733	0.0470
<i>S</i>	1.098	0.881	1.002
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0578/0.1377	0.0758/0.0867	0.0339/0.0882
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0847/0.1523	0.1811/0.1045	0.0489/0.0961
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0536, 4.6217	0.0241, 0.0	0.0614, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.279, 0.487	-0.337, 0.380	-0.303, 0.283
Gerät	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	34e·H <sub>2</sub> O	34t	40
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P·H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> P	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NP <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	312.11	248.05	378.15
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.6 x 0.05 x 0.01	0.25 x 0.15 x 0.1	0.4 x 0.2 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (# 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (# 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (# 14)
<i>a</i> [Å]	17.3362(17)	6.7240(4)	10.7935(4)
<i>b</i> [Å]	8.3768(7)	14.2691(8)	9.0185(4)
<i>c</i> [Å]	7.5365(8)	8.8861(6)	18.0623(7)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0	90.0
$\beta$ [°]	98.043(10)	109.220(7)	91.663(4)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1083.70(18)	805.06(9)	1757.46(12)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.913	2.047	1.429
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.349	0.415	0.549
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	624	488	776
$\theta$ -Bereich [°]	4.3-26.0	3.7-26.0	3.8-26.0
<i>T</i> [K]	150	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>k</i>	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 11
Indizierungsbereich <i>l</i>	-7 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gesammelte Reflexe	4166	7933	9916
unabhängige Reflexe	2102	1573	3438
beobachtete Reflexe	1308	1197	2112
Parameter	185	144	268
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0499	0.0423	0.0382
<i>S</i>	1.129	0.924	0.912
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.1294/0.3305	0.0314/0.0784	0.0339/0.0697
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.1720/0.3444	0.0435/0.0813	0.0637/0.0767
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.1007, 25.7273	0.0557, 0.0	0.0369, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.665, 1.744	-0.285, 0.276	-0.262, 0.352
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	Fehlordnung der CF <sub>3</sub> -Gruppe	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	44	51·THF	59
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NP <sub>2</sub> S	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> P <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> ·6 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	410.22	1915.62	813.50
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.2 x 0.1 x 0.1	0.2 x 0.1 x 0.1	0.35 x 0.3 x 0.1
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (# 14)
<i>a</i> [Å]	8.8118(3)	14.8398(3)	9.0739(3)
<i>b</i> [Å]	10.5294(4)	18.6699(5)	16.2265(6)
<i>c</i> [Å]	10.8640(4)	19.5091(5)	12.8697(6)
$\alpha$ [°]	110.005(4)	113.790(2)	90.0
$\beta$ [°]	94.202(3)	94.529(2)	96.760(4)
$\gamma$ [°]	90.266(3)	110.933(2)	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	944.15(6)	4459.28(19)	1881.73(13)
<i>Z</i>	2	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.443	1.427	1.436
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.624	1.809	2.305
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	420	1972	844
$\theta$ -Bereich [°]	3.8-26.0	3.8-26.0	3.7-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Indizierungsbereich <i>k</i>	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
Indizierungsbereich <i>l</i>	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gesammelte Reflexe	9563	45081	18524
unabhängige Reflexe	3688	18192	3675
beobachtete Reflexe	2785	11411	2669
Parameter	277	1055	219
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0281	0.0438	0.0405
<i>S</i>	0.971	1.028	1.162
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0304/0.0749	0.0438/0.1028	0.0476/0.0922
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0433/0.0797	0.0859/0.1239	0.0726/0.0995
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0504, 0.0	0.0608, 0.0	0.0091, 5.4003
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.288, 0.427	-0.830, 1.028	-0.537, 1.004
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	Fehlordnung der Cl- und Se-Atome

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	58·THF	60w	74·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	[C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> P]Cl·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	626.40	386.78	487.83
Farbe, Habitus	gelbe Platte	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.35 x 0.25 x 0.2	0.6 x 0.4 x 0.2	0.2 x 0.15 x 0.05
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (# 14)
<i>a</i> [Å]	9.6749(7)	13.3191(8)	12.360(5)
<i>b</i> [Å]	11.2209(9)	11.5927(5)	13.435(5)
<i>c</i> [Å]	13.1548(12)	14.0882(9)	15.982(5)
$\alpha$ [°]	93.163(7)	90.00	90.0
$\beta$ [°]	104.940(7)	115.701(8)	109.068(5)
$\gamma$ [°]	92.480(6)	90.00	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1375.27(19)	1960.1(2)	2508.3(16)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.513	1.311	1.292
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.827	0.363	0.442
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	632	808	1016
$\theta$ -Bereich [°]	3.8-26.0	4.5-26.0	3.8-26.0
<i>T</i> [K]	200	173	100
Indizierungsbereich <i>h</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
Indizierungsbereich <i>k</i>	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
Indizierungsbereich <i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gesammelte Reflexe	13779	7476	24959
unabhängige Reflexe	5374	3828	4926
beobachtete Reflexe	3506	2698	3126
Parameter	400	226	384
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0530	0.0239	0.0611
<i>S</i>	0.926	1.010	0.982
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0371/0.0663	0.0400/0.1061	0.0367/0.0790
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0748/0.0759	0.0608/0.1104	0.0737/0.0962
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0318, 0.0	0.0599, 0.0	0.0472, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.376, 0.541	-0.288, 0.743	-0.872, 0.654
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

## Anhang

Verbindung	75·THF	76h	77h
Summenformel	[2(C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> P)]Cl HCl <sub>2</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> CINP <sub>2</sub> S	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> CINP <sub>2</sub> Se
Molare Masse [g/mol]	914.37	431.87	478.77
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.3 x 0.15 x 0.05	0.45 x 0.2 x 0.15	0.3 x 0.2 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (# 4)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (# 14)	<i>P</i> -1 (# 2)
<i>a</i> [Å]	9.7857(4)	10.7390(9)	8.8371(5)
<i>b</i> [Å]	20.0292(7)	17.0867(15)	10.7855(6)
<i>c</i> [Å]	12.5689(5)	12.6594(10)	13.1244(7)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0	69.636(5)
$\beta$ [°]	102.965(4)	104.178(8)	89.255(4)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0	72.203(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2400.70(16)	2252.2(3)	1110.49(11)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.265	1.274	1.432
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.297	0.412	1.962
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	964	904	488
$\theta$ -Bereich [°]	3.7-26.0	4.2-26.0	4.2-26.0
<i>T</i> [K]	100	173	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>k</i>	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>l</i>	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gesammelte Reflexe	23586	21967	8104
unabhängige Reflexe	9386	4400	4342
beobachtete Reflexe	4849	2996	2439
Parameter	751	304	244
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1162	0.0484	0.0361
<i>S</i>	0.921	0.959	0.941
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> )	0.0627/0.0737	0.0524/0.1400	0.0550/0.1586
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.1383/0.0932	0.0755/0.1491	0.0962/0.1674
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0201, 0.0	0.1017, 0.0	0.0907, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.341, 0.296	-0.778, 0.756	-0.792, 0.640
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	78h-HCl	79i	63h-HBr
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P) <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	835.66	543.59	556.18
Farbe, Habitus	farbloser Platte	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.35 x 0.25 x 0.02	0.3 x 0.25 x 0.08	0.15 x 0.15 x 0.05
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (# 15)	<i>Pbca</i> (# 61)	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> (# 19)
<i>a</i> [Å]	26.402(6)	18.1887(8)	7.8878(6)
<i>b</i> [Å]	9.8342(14)	17.1109(9)	8.5246(7)
<i>c</i> [Å]	17.975(3)	19.0504(9)	29.523(2)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0	90.0
$\beta$ [°]	109.07(2)	90.0	90.0
$\gamma$ [°]	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4411.0(13)	5929.0(5)	1985.2(3)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.258	1.218	1.861
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.330	0.177	0.354
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	1760	2320	1104
$\theta$ -Bereich [°]	4.2-26.0	3.7-26.0	4.1-26.0
<i>T</i> [K]	100	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 26	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9
Indizierungsbereich <i>k</i>	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-5 ≤ <i>k</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>l</i>	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 36
gesammelte Reflexe	8716	16930	5527
unabhängige Reflexe	4271	5398	3533
beobachtete Reflexe	1989	3444	1495
Parameter	252	347	323
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0711	0.1229	0.0733
<i>S</i>	1.108	1.192	0.881
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.1146/0.3598	0.1121/0.1315	0.0758/0.0867
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.1881/0.3742	0.1772/0.1474	0.1811/0.1045
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.155, 45.30	0.0174, 10.9558	0.0241, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.449, 0.991	-0.370, 0.396	-0.337, 0.380
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	80	83	85
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> NP <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	502.53	493.45	394.38
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.4 x 0.35 x 0.1	0.25 x 0.2 x 0.05	0.25 x 0.2 x 0.15
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (# 19)
<i>a</i> [Å]	9.1939(3)	9.5610(6)	8.9071(3)
<i>b</i> [Å]	10.0837(4)	11.0865(6)	15.1995(5)
<i>c</i> [Å]	15.6335(5)	12.6878(9)	15.3156(5)
$\alpha$ [°]	102.751(3)	92.080(5)	90.0
$\beta$ [°]	96.240(3)	109.567(6)	130.001(18)
$\gamma$ [°]	99.019(3)	91.464(5)	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1380.60(8)	1265.36(14)	2073.48(12)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.209	1.295	1.263
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.180	0.200	0.229
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	528	516	840
$\theta$ -Bereich [°]	3.7-26.0	3.8-26.0	4.2-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>k</i>	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 18
Indizierungsbereich <i>l</i>	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gesammelte Reflexe	13555	12635	8967
unabhängige Reflexe	5367	4953	4055
beobachtete Reflexe	3968	2653	3065
Parameter	426	416	235
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0251	0.0563	0.0297
<i>S</i>	1.099	0.917	0.908
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0437/0.1194	0.0432/0.0841	0.0358/0.0699
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0661/0.1334	0.1080/0.1043	0.0505/0.0728
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0750, 0.2016	0.0460, 0.0	0.0343, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.289, 0.919	-0.322, 0.330	-0.196, 0.229
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$



## Anhang

Verbindung	87	86	88
Summenformel	[C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> NOP <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> P <sub>3</sub> Cl	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> NP <sub>2</sub> Se
Molare Masse [g/mol]	513.91	583.00	540.41
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.25 x 0.2 x 0.15	0.2 x 0.15 x 0.1	0.3 x 0.2 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (# 14)	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (# 4)
<i>a</i> [Å]	10.0731(4)	10.2803(4)	8.8906(3)
<i>b</i> [Å]	14.4730(5)	12.2240(8)	13.9396(5)
<i>c</i> [Å]	18.0154(7)	12.6187(7)	10.3349(3)
$\alpha$ [°]	90.0	105.001(5)	90.0
$\beta$ [°]	100.995(4)	90.940(4)	96.969(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.825(4)	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2578.22(17)	1531.21(14)	1271.36(7)
<i>Z</i>	4	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.324	1.264	1.412
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.297	0.308	1.622
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	1072	616	552
$\theta$ -Bereich [°]	3.7-26.0	4.1-26.0	3.7-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>k</i>	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
Indizierungsbereich <i>l</i>	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	25188	10575	12877
unabhängige Reflexe	5066	5992	4972
beobachtete Reflexe	3415	3507	4055
Parameter	420	343	308
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0466	0.0322	0.0392
<i>S</i>	1.029	0.824	0.897
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0363/0.0847	0.0409/0.0711	0.0306/0.0609
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0698/0.1017	0.0794/0.0757	0.0400/0.0622
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0546, 0.0724	0.0273, 0.0	0.0299, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.331, 0.353	-0.305, 0.341	-0.267, 0.478
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	95	105	108
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Se	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	572.41	1277.54	1143.41
Farbe, Habitus	farblose Platte	gelber Block	gelber Block
Größe [mm]	0.35 x 0.15 x 0.04	0.09 x 0.05 x 0.04	0.3 x 0.2 x 0.15
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> 21/ <i>n</i> (# 14)	<i>P</i> -1 (# 2)
<i>a</i> [Å]	9.8770(6)	9.1706(18)	9.7566(4)
<i>b</i> [Å]	10.6580(6)	14.191(3)	10.7714(5)
<i>c</i> [Å]	12.8706(7)	20.719(4)	12.6188(5)
$\alpha$ [°]	90.218(4)	90.0	101.754(4)
$\beta$ [°]	102.193(5)	96.23(3)	92.418(3)
$\gamma$ [°]	89.877(5)	90.0	109.144(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1324.30(13)	2680.5(9)	1217.98(10)
<i>Z</i>	2	4	1
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.435	1.583	1.559
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.567	1.032	1.134
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	584	1288	580
$\theta$ -Bereich [°]	3.8-26.0	3.2-25.5	4.19-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>k</i>	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 11
Indizierungsbereich <i>l</i>	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-10 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gesammelte Reflexe	13468	17470	9871
unabhängige Reflexe	5171	4926	4770
beobachtete Reflexe	3185	3603	3911
Parameter	425	425	262
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0509	0.0691	0.0217
<i>S</i>	0.794	1.037	0.988
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0353/0.0512	0.0393/0.0827	0.0245/0.0566
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0734/0.0549	0.0688/0.0948	0.0326/0.0581
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0194, 0.0	0.0375, 2.6459	0.0287, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.337, 0.473	-0.633, 0.665	-0.342, 0.435
Gerät	Oxford XCalibur	Nonius-KappaCCD	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

## Anhang

Verbindung	109	96·THF	98
Summenformel	$C_{44}H_{50}Cl_4N_2O_2P_4Pd_2$	$C_{60}H_{50}N_2P_4PdCl_2 \cdot 2C_4H_8O$	$C_{36}H_{56}Cl_2N_8O_4P_4Pd$
Molare Masse [g/mol]	1117.38	1244.51	966.07
Farbe, Habitus	blass gelbe Platte	gelber Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.2 x 0.15 x 0.02	0.3 x 0.25 x 0.2	0.35 x 0.25 x 0.1
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>Pbcn</i> (# 60)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (# 14)
<i>a</i> [Å]	8.3737(5)	18.9164(4)	15.0485(5)
<i>b</i> [Å]	12.2417(7)	19.6417(4)	14.4204(5)
<i>c</i> [Å]	12.6684(8)	16.4820(3)	20.3373(7)
$\alpha$ [°]	98.151(5)	90.0	90.00
$\beta$ [°]	103.599(5)	90.0	98.460(3)
$\gamma$ [°]	108.082(5)	90.0	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1167.01(12)	6123.9(2)	4365.3(3)
<i>Z</i>	1	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.589	1.350	1.470
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.175	0.541	0.741
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	564	2576	2000
$\theta$ -Bereich [°]	4.2-26.0	3.9-26.0	4.15-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Indizierungsbereich <i>k</i>	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 17
Indizierungsbereich <i>l</i>	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gesammelte Reflexe	8695	27619	18004
unabhängige Reflexe	4568	5994	8537
beobachtete Reflexe	2966	4221	4999
Parameter	269	357	469
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0382	0.0512	0.0419
<i>S</i>	0.804	1.042	0.835
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0332/0.0535	0.0493/0.1082	0.0398/0.0734
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0614/0.0566	0.0831/0.1191	0.0824/0.0788
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0161, 0.0	0.0597, 3.4028	0.0267, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.355, 0.420	-0.411, 0.645	-0.700, 0.765
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

## Anhang

Verbindung	99·THF	101	101·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> PtCl <sub>2</sub> ·2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pt	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Pt ·4(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Molare Masse [g/mol]	1333.17	1188.88	1528.58
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.25 x 0.1 x 0.05	0.1 x 0.05 x 0.01	0.15 x 0.15 x 0.10
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i> (# 60)	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> -1 (# 2)
<i>a</i> [Å]	18.914(2)	8.9542(4)	12.0178(4)
<i>b</i> [Å]	19.5967(13)	11.9306(7)	12.9881(4)
<i>c</i> [Å]	16.5602(10)	12.1297(5)	13.4709(6)
$\alpha$ [°]	90.0	87.833(4)	115.579(4)
$\beta$ [°]	90.0	87.535(4)	114.127(4)
$\gamma$ [°]	90.0	88.551(4)	94.969(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	6138.2(9)	1293.32(11)	1640.10(10)
<i>Z</i>	4	1	1
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.425	1.526	1.547
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.523	2.981	2.685
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	2640	596	764
$\theta$ -Bereich [°]	4.2-26.0	4.4-26.0	4.4-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Indizierungsbereich <i>k</i>	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 24	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
Indizierungsbereich <i>l</i>	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gesammelte Reflexe	16208	9314	16714
unabhängige Reflexe	6011	5052	6409
beobachtete Reflexe	3198	4175	5973
Parameter	467	303	367
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0477	0.0460	0.0396
<i>S</i>	0.729	0.841	0.980
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub><i>I</i></sub> )	0.0288/0.0447	0.0382/0.0522	0.0291/0.0636
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0747/0.0481	0.0499/0.0536	0.0316/0.0640
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0162, 0.0	0.0098, 0.0	0.0312, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.437, 0.870	-0.693, 1.157	-0.780, 0.985
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (XP)^2 + YP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

## Anhang

Verbindung	102·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	102·THF·H <sub>2</sub> O	103
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Pt·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> PtCl <sub>2</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O·H <sub>2</sub> O	C <sub>48</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Pt
Molare Masse [g/mol]	1337.88	1343.07	1223.06
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.15 x 0.05 x 0.02	0.2 x 0.1 x 0.05	0.5 x 0.4 x 0.15
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (# 15)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.9173(6)	27.2285(13)	12.3557(3)
<i>b</i> [Å]	12.5069(6)	9.9495(3)	10.6171(2)
<i>c</i> [Å]	13.0939(6)	24.5075(14)	20.8584(5)
$\alpha$ [°]	111.360(4)	90.0	90.0
$\beta$ [°]	97.913(4)	120.423(7)	91.340(2)
$\gamma$ [°]	104.780(5)	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1413.73(13)	5725.2(5)	2735.49(11)
<i>Z</i>	1	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.569	1.565	1.485
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.833	2.713	2.828
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	668	2704	1256
$\theta$ -Bereich [°]	4.2-26.0	3.8-26.0	4.18-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 8
Indizierungsbereich <i>k</i>	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gesammelte Reflexe	10066	26612	10764
unabhängige Reflexe	5522	5322	5339
beobachtete Reflexe	4472	4255	3636
Parameter	349	367	323
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0394	0.0584	0.0313
<i>S</i>	0.806	1.266	0.865
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0348/0.0429	0.0611/0.1333	0.0261/0.0527
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0454/0.0441	0.0790/0.1377	0.0463/0.0547
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0055, 0.0	0.0253, 117.4188	0.0245, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.640, 1.008	-1.255, 1.607	-0.711, 1.164
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	H an THF und Wasser nicht gefunden	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	104	111	112
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Pt	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> NNiO <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> NNiO <sub>5</sub> P <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	1054.75	604.17	636.17
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.18 x 0.15 x 0.02	0.4 x 0.2 x 0.05	0.3 x 0.2 x 0.1
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (# 14)	<i>P</i> -1 (# 2)
<i>a</i> [Å]	11.7848(5)	10.1227(4)	9.6254(5)
<i>b</i> [Å]	13.0850(6)	18.3902(7)	12.3524(6)
<i>c</i> [Å]	15.6941(6)	15.8127(6)	13.5336(7)
$\alpha$ [°]	69.233(4)	90.0	93.919(4)
$\beta$ [°]	81.719(3)	92.269(3)	102.448(4)
$\gamma$ [°]	75.123(4)	90.0	97.744(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2183.25(17)	2941.4(2)	1549.04(14)
<i>Z</i>	2	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.605	1.364	1.364
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.530	0.803	0.770
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	1064	1248	656
$\theta$ -Bereich [°]	4.14-26.00	3.9-26.0	3.8-26.0
<i>T</i> [K]	173	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Indizierungsbereich <i>k</i>	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 21	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
Indizierungsbereich <i>l</i>	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gesammelte Reflexe	16562	15023	15812
unabhängige Reflexe	8562	5771	6073
beobachtete Reflexe	6054	2640	3807
Parameter	496	361	479
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0418	0.0674	0.0319
<i>S</i>	0.788	0.854	0.905
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0329/0.0480	0.0393/0.0641	0.0320/0.0671
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0542/0.0498	0.1195/0.0817	0.0639/0.0751
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0107, 0.0	0.0270, 0.0	0.0379, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-1.181, 0.968	-0.307, 0.430	-0.222, 0.413
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

## Anhang

Verbindung	115	116·CH <sub>2</sub> Cl	65·H <sub>2</sub> O
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> AuClNP <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>50</sub> AuN <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Cl·2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[C <sub>54</sub> H <sub>46</sub> N <sub>3</sub> P <sub>4</sub> ]Cl·0.25 H <sub>2</sub> O
Molare Masse [g/mol]	693.87	1325.18	896.33
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.1 x 0.1 x 0.05	0.3 x 0.07 x 0.05	0.2 x 0.1 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>n</i> (# 14)	<i>P</i> 21/ <i>c</i> (# 14)	<i>P</i> 21/ <i>n</i> (# 14)
<i>a</i> [Å]	10.3451(2)	18.9172(4)	17.3988(4)
<i>b</i> [Å]	14.6615(3)	13.0705(2)	15.3646(3)
<i>c</i> [Å]	17.7018(4)	24.4936(5)	18.6583(5)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0	90.0
$\beta$ [°]	97.367(2)	106.822(2)	114.062(3)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2662.75(10)	5797.06(19)	4554.42(18)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.731	1.518	1.313
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.765	2.920	0.267
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	1352	2656	1880
$\theta$ -Bereich [°]	3.7-26.0	3.8-26.0	3.8-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21
Indizierungsbereich <i>k</i>	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
Indizierungsbereich <i>l</i>	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gesammelte Reflexe	13214	41676	44782
unabhängige Reflexe	5166	10734	8922
beobachtete Reflexe	3569	7228	4984
Parameter	310	849	753
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0409	0.0362	0.0753
<i>S</i>	0.887	1.209	0.935
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0309/0.0479	0.0622/0.1325	0.0430/0.0922
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.0624/0.0517	0.0858/0.1362	0.0978/0.1144
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0198, 0.0	0.0, 68.816	0.0557, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.946, 0.963	-3.073, 2.179	-0.405, 0.483
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	-	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

## Anhang

Verbindung	128	135·H <sub>2</sub> O	135
Summenformel	[C <sub>24</sub> H <sub>63</sub> ClN <sub>8</sub> P <sub>3</sub> ]Cl AlCl <sub>4</sub>	[C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> P]N <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	[C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> P]N <sub>3</sub>
Molare Masse [g/mol]	796.41	277.32	238.28
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Stab	farbloser Platte
Größe [mm]	0.2 x 0.05 x 0.01	0.3 x 0.1 x 0.1	0.3 x 0.2 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (# 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (# 14)	<i>R</i> -3 (# 148)
<i>a</i> [Å]	15.7182(8)	10.1820(4)	10.12540(10)
<i>b</i> [Å]	8.9240(5)	12.1032(4)	10.12540(10)
<i>c</i> [Å]	29.8288(15)	11.5514(5)	21.0982(4)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0	90.0
$\beta$ [°]	97.930(5)	100.626(4)	90.0
$\gamma$ [°]	90.0	90.0	120.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4144.1(4)	1399.12(9)	1873.27(4)
<i>Z</i>	4	4	6
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.277	1.317	1.267
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.579	0.200	0.203
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	1692	600	777
$\theta$ -Bereich [°]	3.7-26.0	3.8-26.0	4.0-26.0
<i>T</i> [K]	200	200	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>k</i>	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>l</i>	-36 ≤ <i>l</i> ≤ 36	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gesammelte Reflexe	39314	13713	6334
unabhängige Reflexe	8103	2751	817
beobachtete Reflexe	3666	2064	771
Parameter	503	259	50
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1065	0.0350	0.0235
<i>S</i>	0.925	1.036	1.215
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0463/0.0891	0.0303/0.0679	0.0335/0.0918
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.1384/0.1218	0.0505/0.0780	0.0353/0.0930
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0503, 0.0	0.0324, 0.4348	0.0399, 3.5880
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.301, 0.584	-0.223, 0.292	-0.241, 0.335
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	Fehlordnung der Cl- Atome	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (XP)^2 + YP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$



Anhang

Verbindung	136·H <sub>2</sub> O	137	138
Summenformel	[C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> P]N <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[C <sub>18</sub> H <sub>41</sub> N <sub>5</sub> P]N <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NPN <sub>3</sub>
Molare Masse [g/mol]	439.6	400.56	320.33
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.3 x 0.2 x 0.1	0.2 x 0.1 x 0.05	0.15 x 0.15 x 0.05
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (# 2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (# 15)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (# 19)
<i>a</i> [Å]	9.1163(11)	20.3912(6)	10.6068(5)
<i>b</i> [Å]	9.7530(15)	10.8238(3)	11.7191(6)
<i>c</i> [Å]	15.9414(16)	20.5827(6)	13.2672(7)
$\alpha$ [°]	100.830(11)	90.0	90.0
$\beta$ [°]	90.205(9)	92.575(2)	90.0
$\gamma$ [°]	115.650(14)	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1249.2(3)	4538.2(2)	1649.14(14)
<i>Z</i>	2	8	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.149	1.173	1.290
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.140	0.141	0.171
Strahlung [Å]	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
<i>F</i> (000)	475	1760	672
$\theta$ -Bereich [°]	3.8-26.0	3.7-26.0	4.1-26.0
<i>T</i> [K]	200	100	200
Indizierungsbereich <i>h</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 9
Indizierungsbereich <i>k</i>	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 6
Indizierungsbereich <i>l</i>	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 8
gesammelte Reflexe	12539	22486	4629
unabhängige Reflexe	4872	4461	2974
beobachtete Reflexe	3136	2776	1616
Parameter	384	408	277
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0471	0.0795	0.0437
<i>S</i>	1.025	0.959	0.619
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> ( <i>I</i> > $\sigma$ <sub>0</sub> )	0.0802/0.1961	0.0389/0.0703	0.0365/0.0324
<i>R</i> <sub>1</sub> , <sup>a</sup> <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (alle Daten)	0.1277/0.2219	0.0806/0.0838	0.0837/0.0368
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.110, 1.4504	0.0347, 0.0	0.0, 0.0
Restdichten [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.381, 0.846	-0.278, 0.268	-0.193, 0.219
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	-	-	-
Anmerkung	Starke Fehlordnung	-	-

<sup>a</sup>  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$  and  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

## 20.6 Literaturverzeichnis

- [1] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy* **1997**, Wiley-VCH.
- [2] a) M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5061-5087; b) R. A. Cherkasov, G. A. Kuttyrev, A. N. Pudovik, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2567-2624; c) M. Jesberger, T. P. Davis, L. Barner, *Synthesis* **2003**, *13*, 1929-1958.
- [3] I. P. Gray, P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6221-6227.
- [4] a) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623-1667; b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*(7), 520-539; c) M. Yoshifuji, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*(12), 2011-2020.
- [5] R. Steudel, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles* (Hrsg. I. Haiduc, D. B. Sowerby), V. 2, Academic Press, London, **1987**.
- [6] G. Hua, J. D. Woollins, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2-12.
- [7] K. Eckstein, *Phosphor-Selen-Heterozyklen und Selenophosphonate*, Dissertation, LMU-München, **1997**.
- [8] K. Karaghiosoff, *Vielfalt eines schlichten Themas: (RP)<sub>n</sub>Se<sub>m</sub>-Ringe*, Habilitationsschrift, LMU-München, **1997**.
- [9] O. Schön, *Organophosphorchalkogenide*, Dissertation, LMU-München, **2007**.
- [10] G. Jochen, K. Karaghiosoff, S. Plank, S. Dick, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1995**, *128*(12), 1207-1219.
- [11] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, *4*, 603-606.
- [12] a) M. Bentov, L. David, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4750-4752; b) S. A. Reiter, S. D. Nogai, H. Schmidbauer, *Dalton Trans.* **2005**, *2*, 247-255.
- [13] P. Audebert, P. Hapiot, *Synthetic Metals* **1995**, *75*, 95-102.
- [14] T. Kauffmann, M. Ghanem, R. Otter, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 459-466.
- [15] K. Karaghiosoff, K. Eckstein, R. Motzer, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *93-94*, 185-188.
- [16] E. Milne, S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13028-13032.
- [17] E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 4685-4696.
- [18] J. Becht, S. Ngouela, A. Wagner, C. Mioskowski, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 6853-6857.
- [19] A. F. Holleman, E. Wiberg, in *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, (Hrsg.: N. Wiberg), de Gruyter, Berlin **1995**, 101. Auflage.
- [20] a) T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 450-462; b) H. Voelker, U. Pieper, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 255.
- [21] B. Centikaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, *12*, 691-693.
- [22] B. Gillis, K. F. Schimmel, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2865-2868.
- [23] J. Luber, A. Schmidpeter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, *21*, 887-888.
- [24] J. H. Weinmeier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2278-2290.
- [25] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements* (Hrsg.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, **1989**, 307-343.
- [26] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, Kapitel D6.
- [27] a) F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc.* **1987**, 1-19; b) A. W. Cordes in *Selenium* (Hrsg.: R. A. Zingaro, W. C. Cooper), Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1974**, Kapitel 6; c) R. A. Shaw, M. Woods, I. S. Cameron, B. Dahlen, *Chem. Ind.* **1971**, 151-152; d) A. Grand, J. Martin, J. B. Robert, I. Tordjman, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 2523-2524; e) Z. Galdecki, M. L. Glowka, J. Michalski, A. Okruszek, W. J. Stec, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 2322-2324; f) T. S. Cameron, K. D. Howlett, K. Miller, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 1939-1644; g) P. W. Codding, K. A. Kerr, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1261-1263; h) C. Romming, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *A33*, 187-197.
- [28] a) V. Chandrasekhar, P. Sasikumar, R. Boomishankar, G. Anantharaman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3344-3351; b) D. G. Yakhvarov, E. Hey-Hawkins, R. M. Kagirow, Yu. H. Budnikova, Yu. S. Ganushevich, O. G. Sinyashin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, *56*, 935-942.
- [29] G. M. Whiteside, M. Eisenhut, W. M. Bunting, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5398-5407.
- [30] B. Hoge et al., *privat communication*, **2010**.
- [31] J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6498-6500.
- [32] J. P. Albrand, J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *95*, 644-645.

- [33] J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire, J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *38*, 521-523.
- [34] J. P. Albrand, A. Cogne, C. Taieb, *Org. Magn. Reson.* **1983**, *21*, 246-251.
- [35] K. Karaghiosoff in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, **1996**, *27*, 3612-3619.
- [36] R. Colton, T. Whyte, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 525-535.
- [37] E. G. Finer, R. K. Harris, *Mol. Phys.* **1967**, *13*, 65-75.
- [38] H. Duddeck, *Progr. NMR Spectrosc.* **1995**, *27*, 1-323.
- [39] P. Diehl, R. K. Harris, R. G. Jones, *Progr. NMR Spectrosc.* **1967**, *3*, 1-61.
- [40] J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1957**, *35*, 1060-1072.
- [41] I. J. McNaught, I. Schaper, *J. Magn. Reson.* **1994**, *109A*, 147-156.
- [42] M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woollins, *Heteroat. Chem.* **1990**, *5*, 351-355.
- [43] M. Baudler, J. Vesper, B. Kloth, D. Koch, H. Sandmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *411*, 39-48.
- [44] R. Blachnik, U. Peukert, H.-P. Baldus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 958-964.
- [45] R. Laatikainen, M. Niemitz, U. Weber, T. Sundelin, T. Hasinen, J. Vepsäläinen, *J. Magn. Reson.* **1996**, *120*, 1.
- [46] H. Dolhaine, R. Fuhler, G. Hägele, W. Kläui, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1665-1673.
- [47] M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 537-542.
- [48] J. Hahn in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH-Publishers, Dearfield Beach, **1987**, Kapitel 10.
- [49] Allgemeines zur Abhängigkeit von  $^2J(X,Y)$  vom Diederwinkel zwischen X und dem freien Elektronenpaar an Y: V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409-430.
- [50] B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 691-693.
- [51] E. Niecke, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 737-738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1086-1087.
- [52] D. W. Chasar, J. P. Fackler, A. M. Mazany, R. A. Komoroski, W. Y. Kroenke, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5956-5962.
- [53] G. Hägele, W. Kückelhaus, H. Quast, *Chem. Ztg.* **1985**, *109*, 405-408.
- [54] A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1988**, *36*, 15-21.
- [55] M. Kruck, M. P. Munoz, H. L. Bishop, C. G. Frost, C. J. Chapman, G. K.-Köhn, C. P. Butts, G. C. L.-Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7808-7812.
- [56] J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, *15*, 1492-1497.
- [57] H. Voelker, U. Pieper, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 255-257.
- [58] H.-P. Baldus, R. Blachnik, P. Loennecke, B. W. Tattershall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2643-2648.
- [59] W.-W. du Mont, T. Severengiz, B. Meyer, *Angew. Chem.* **1983**, *22*, 983-984.
- [60] W.-W. du Mont, T. Severengiz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1083-1087.
- [61] S. Grimm, K. Karaghiosoff, P. Mayer, D. Ross, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2001**, *169*, 51.
- [62] M. A. Bohn, T. M. Klapötke, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 148-152.
- [63] M. J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision B04, *Gaussian Inc.*, Wallingford, CT, **2004**.
- [64] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [65] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408.
- [66] T. M. Klapötke, A. Schulz with an invited chapter by R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, J. Wiley, Chichester, **1998**.
- [67] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1982**, 201.
- [68] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, (Hrsg.: N. Wiberg), 102. Auflage., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, 143.
- [69] K. Lux, O. Schön, K. Karaghiosoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2465-2469.
- [70] W. Shi, M. S. Fallah, C. E. Anson, A. Rothenberger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, *48*, 2979-2983.
- [71] R. P. Davies, M. G. Martinelli, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 348-352.
- [72] A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Ele.* **1988**, *36*, 15-21.
- [73] W. Shi, M. S. Fallah, L. Zhang, C. E. Anson, E. Matern, A. Rothenberger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 598-603.

- [74] I. P. Parkin, M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1990**, *9*(7), 987-990.
- [75] J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1994**, *620*, 898-907.
- [76] a) A. W. Cordes, *Selenium*: R. A. Zingaro, W. C. Cooper, Eds.; Van Nostrand Reinhold Company: New York, **1974**; b) R. A. Shaw, A. Woods, I. S. Cameron, B. Dahlen, *Chem. Ind.* **1971**, 151; c) A. Grand, J. Martin, J. B. Robert, I. Tordjman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2523; d) Z. Galdecki, M. L. Glowka, J. Michalski, A. Okruszek, W. J. Stec, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2322; e) T. S. Cameron, K. D. Howlett, K. Miller, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 1639; f) P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 1261; g) C. Romming, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *A33*, 187.
- [77] M. Schuster, *Chalkogenophosphate  $P_mX_n^{z-}$  mit  $X = S, Se, Te$* , Dissertation, LMU-München, **1999**.
- [78] A. P. Davies, M. G. Martinelli, A. E. H. Wheatley, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3409-3416.
- [79] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429-451.
- [80] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520-539.
- [81] A. H. Cowley, T. A. Furtch, D. S. Dierdorf, *Chem. Commun.* **1970**, 523-524.
- [82] R. A. Wolcott, J. L. Mills, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, L331-L333.
- [83] a) M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch.* **1976**, *B31*, 558-564; b) M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *432*; 67-78.
- [84] a) J. Hahn, M. Baudler, C. Kruger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1982**, *B37*, 797-805; b) R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1995**, *B51*, 897-907.
- [85] W. Weigand, A. W. Cordes, P. N. Swepston, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 1631-1634.
- [86] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics*, **1997**, *16*(3), 365-369.
- [87] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6147.
- [88] G. J. Palenik, J. Donohue, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 564-569.
- [89] C. J. Spencer, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 250-256.
- [90] H. Köhler, A. Michaelis, *Chem. Ber.* **1877**, *10*, 807-814.
- [91] a) J. J. Daly, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 428-439; b) J. J. Daly, *Nature* **1964**, 1167-1168.
- [92] R. Schmutzler, L. Heuer, D. Schomburg, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *83*, 149-156.
- [93] K. Lux, K. Karaghiosoff, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 1091-1099.
- [94] M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B*, 438-444.
- [95] J. R. Goerlich, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 173.
- [96] J. P. Albert, J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 534, 644-645.
- [97] C. Nolde, M. Schürmann, M. Mehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 142-150.
- [98] F. W. Bennet, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3598-3603.
- [99] A. B. Burg, J. E. Griffiths, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4333-4337.
- [100] C. M. Nagaraja, M. Nethaji, B. R. Jargirda, *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, *7*, 654-656.
- [101] P. G. Jones, H. Thonnessen, *Private Communication*, **2006**, CCDC 611840.
- [102] K. W. Kottsieper, U. Kuhner, O. Stelzer, *Tetrahedron: Asymm.* **2001**, *12*, 1159-1169.
- [103] E. Urnezus, J. D. Protasiewicz, *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 369-372.
- [104] C. Nolde, M. Schürmann, M. Mehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 142-150.
- [105] R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, M. R. Siqueira, F. Siquizani, *Acta Cryst. Sect. C* **2000**, *56*, e357-e358.
- [106] B. Twamley, C. S. Hwang, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 152-160.
- [107] S. M. Cornet, K. B. Dillon, J. A. K. Howard, P. K. Monks, A. L. Thompson, *Acta Cryst. Sect. C*, **2009**, *C65*, o195-o197.
- [108] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*(1), 91-124.
- [109] a) T. J. R. Weakley, *Acta Cryst. Sect. B* **1976**, *32*, 2889-2890; b) A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *J. Mol. Struct.* **2002**, *609*, 97-108.
- [110] M. Mehring, M. Schurmann, R. Ludwig, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 837.
- [111] R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215-1223.
- [112] J. Verkade, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9384-9385.
- [113] a) E. D. Raczynska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 725-733; b) Z. B. Maksic, B. J. Kovacevic, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3303-3309; c) S. T. Howard, J. A. Platts, M. P. Coogan, *J.*

- Chem. Soc., Perkin Trans. II* **2002**, 899-905; d) R. Vinello, B. Kovacevic, B. Maksic, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1324-1328.
- [114] a) T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihil, V. Mäements, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1873-1881; b) B. Kovacevic, D. Baric, Z. B. Maksic, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 284-288; c) I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäements, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019-1028; d) B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2553-2555; e) A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G.-V. Rösenthaller, I. Kaljurand, A. Kütt, I. Koppel, V. Mäements, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17656-17666.
- [115] J. V. Kingston, A. Ellern, J. G. Verkade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4960-4963.
- [116] K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 857-868.
- [117] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 471-474.
- [118] W. Wolfsberger, H. H. Pickel, H. Schmidbauer, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26b*, 979-981.
- [119] I. A. Koppel, R. Schwesinger, T. Breuer, P. Burk, K. Herodes, I. Koppel, I. Leito, M. Mishima, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9575-9586.
- [120] S. Matsukawa, E. Matsukawa, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2982-2984.
- [121] P. Zhou, Y. Li, P. Sun, J. Zhou, J. Bao, *Chem. Ber.* **2007**, 1418-1420.
- [122] A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, A. V. Kirsanov, *Zh. Obsch. Khim.* **1984**, *54(8)*, 1774-1782.
- [123] M. R. Mazieres, C. Roques, M. Sanchez, J. P. Majoral, R. Wolf, *Tetrahedron* **1987**, *43(9)*, 2109-2118.
- [124] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guerin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wie, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937-1947.
- [125] C. Beddie, E. Hollink, P. Wie, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 5240-5251.
- [126] P. Kisliuk, C. H. Townes, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1109-1111.
- [127] L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1966**, *168*, 810.
- [128] G. Jochem, *Durch Ylidsubstituenten stabilisierte Verbindungen des niederkoordinierten Phosphors, Dissertation, LMU-München, 1994.*
- [129] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H. P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 379-393.
- [130] F. W. Hoffmann, D. H. Wadsworth, H. D. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3945-3948.
- [131] H. Bock, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 315-320.
- [132] Li-S. Wang, H.-B. Kang, Z.-W. Wang, C.-G. Wang, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2007**, *182*, 227-236.
- [133] A. A. Khan, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2003**, 2483-2487.
- [134] H. W. Roesky, W. Kloker, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28b*, 687-706.
- [135] J. R. Goerlich, J.-V. Weiss, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1992**, *66*, 223-243.
- [136] J. R. Goerlich, H. THönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1996**, *114*, 143-147.
- [137] a) E. V. Bayandina, D. N. Sadkova, E. I. Osankina, *Zh. Obsch. Khim.* **1989**, *59(9)*, 1999-2003; b) I. A. Nuretdinov, E. I. Loginova, E. V. Bayandina, *Zh. Obsch. Khim.* **1978**, *48(5)*, 1071-1073; c) A. N. Pudovik, *Zh. Obsch. Khim.* **1965**, *35(2)*, 358-363.
- [138] M. Nieger, E. Niecke, R. Serwas, *Private Communication* **1999**, CCDC 115830.
- [139] A. F. Cameron, I. R. Cameron, R. Keat, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1373-1377.
- [140] B. W. Tettershall, E. L. Sandham, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 81-87.
- [141] C. Q. Nguyen, A. Adeogun, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2006**, 2179-2181.
- [142] V. Bereau, J. A. Ibers, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 584-586.
- [143] C. Q. Nguyen, A. Adeogun, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2006**, 2179-2181.
- [144] V. Bereau, J. A. Ibers, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 584-586.
- [145] I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, R. Keat, D. S. Rycroft, D. G. Thompson, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 473-475.
- [146] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *32*, 5112-5119.
- [147] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6(18)*, 3414-3425.
- [148] J.-P. Bezombes, K. B. Borisenko, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Dalton Trans.* **2004**, 1980-1988.

- [149] M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1*, 41-49.
- [150] C. J. Carmalt; V. Lomeli, B. G. McBurnett, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096.
- [151] F. Weinhold, Natural Bond Orbital Methods in *Encyclopedia of Computational Chemistry*; P. v. R. Schleyer, Ed.; Wiley: Chichester, U.K., **1996**.
- [152] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1986**, *29*, 73-109.
- [153] K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg. M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart **1990**, 463-471.
- [154] D. Mootz, W. Poll, H. Wunderlich, H.-G. Wussow, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3499-3504.
- [155] T.-L. A-Yeung, K.-Y. Chan, W.-K. Chan, R. K. Haynes, I. D. Williams, L.-L. Yeung, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 453-456.
- [156] T. Kimura, T. Murai, *Chem. Commun.* **2005**, *32*, 4077-4079.
- [157] B. Eichhorn, H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *12*, 2355-2368.
- [158] a) E. E. Nifant'ev, M. K. Gratchev, S. Yu. Burmistrov, L. K. Vasyanina, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 9839; E. E. Nifant'ev, M. K. Gratchev, S. Yu. Burmistrov, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *70*, 159; M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959.
- [159] T. Siedentop, I. Neda, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 761-766.
- [160] N. J. Rahier, J.-N. Volle, M. A. Lacour, M. Taillefer, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6645-6650.
- [161] E.-P. Flindt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *447*, 97-104.
- [162] H. G. Mardersteig, L. Meinel, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 254-261.
- [163] C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 28-36.
- [164] N. Burford, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404-14410.
- [165] H. G. Mardersteig, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 272-280.
- [166] K. Karaghiosoff in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* (Hrsg. D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley Chichester **1996**, Vol. 6, 3612-3617.
- [167] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1010-1018.
- [168] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, *12*, S1-19.
- [169] J. Falbe, H. Bahrmann, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 37-45.
- [170] R. Schrock, J. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 567-568.
- [171] a) F. G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549-1563; b) F. G. Mann, A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1938**, 702-710.
- [172] C. Sui-Seng, F. B-Gariepy, D. Zargarian, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, m618-m619.
- [173] W. J. Grigsby, B. K. Nicholson, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 362-364.
- [174] A. Albinati, *Organometallics* **1990**, *9*, 379-387.
- [175] H. G. Alt, R. Baumgärtner, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1694-1703.
- [176] G. Ferguson, R. McCrindle, A. J. McAlees, M. Parvez, *Acta Cryst* **1982**, *B38*, 2679.
- [177] W. Weigand, G. Bosl, C. Robl, W. Amrein, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1047-1051.
- [178] S. J. Sabounchei, A. Naghipour, J. F. Bickley, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, e280.
- [179] G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, G. Ferguson, M. Parvez, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1982**, *12*, 449-458.
- [180] M. H. Johansson, S. Otto, *Acta Cryst* **2000**, *C56*, e12-e15.
- [181] N. Zhang, S.-L. Wu, Q.-Y. Cao, J.-H. Liu, *Acta Cryst* **2006**, *E62*, m345-m346.
- [182] P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247-291.
- [183] L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3930-3941.
- [184] J. Pickardt, L. Rösch, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 66-76.
- [185] D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen, *Organometallic.* **1993**, *12*, 1481-1483.
- [186] C. A. Tolman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *92*, 2953-2956.
- [187] G. J. Hutchings, M. Brust, H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1759-1765.
- [188] I. Ott, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1670-1681.
- [189] a) B. K. Min, C. M. Friend, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2709-2724; b) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211; c) E. Jimenez-Nunez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333-346; d) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4160-4161.
- [190] U. Monkowius, M. Zabel, H. Yersin, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 409-412.

- 
- [191] V. Partyka, M. P. Washington, J. B. Updegraff III, X. Chen, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1441-1446.
- [192] P. F. Barron, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. Oddy, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1545.
- [193] M. Khan, C. Oldham, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2714.
- [194] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Cryst* **1976**, *B32*, 962-963.
- [195] R. J. Staples, C. King, M. N. I. Khan, R. E. P. Winpenny, J. P. Flacker, *Acta Cryst.*, **1993**, *C49*, 472-475.
- [196] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 214-215.
- [197] S. Goumri, F. Lacassin, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Heteroat. Chem.* **1996**, *7*, 403-407.
- [198] N. J. Rahier, J.-N. Volle, M. A. Lacour, M. Taillefer, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6645-6650.
- [199] A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, A. V. Kursanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 1774-1782.
- [200] J. Zhu, J.-X. Dai, Q.-F. Zhang, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o363-o364.
- [201] T. Siedentop, I. Neda, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 761-766.
- [202] M. Bolte, R. Panisch, T. Müller, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, o929-o930.
- [203] J. V. Kingston, J. G. Verkade, *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 643-646.
- [204] a) C. Lensink, S. K. Xi, L. M. Daniels, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3478-3479; b) X. Liu, P. Ilankumaran, I. A. Guzei, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 701-706.
- [205] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [206] D. F. Schriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, Wiley, New York, **1986**.
- [207] M. Bentov, L. David, E.D. Bergmann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4750.
- [208] T.E. Barder, S.D. Walker, J.R. Martinelli, S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 4685-4696.
- [209] C. Beddie, E. Hollink, P. Wie, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 5240-5251.
- [210] C. Beddie, E. Hollink, P. Wie, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 5240-5251.
- [211] D. R. Lide, <Handbook of Chemistry and Physics>, 84. Aufl., CRC-Press, Cleveland, **2003**.
- [212] M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1991**, *10(22)*, 2641-2645.

# LEBENS LAUF

## Karin Lux

Münchner Str. 7  
82061 Neuried  
KarinLux@gmx.de

## Persönliche Angaben

Geburtsdatum	01.08.1982
Geburtsort	München
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig



## Schulbildung

1992-2001	Gymnasium, Abitur, Planegg
1988-1992	Grundschule, Neuried

## Wissenschaftlicher Werdegang

Seit 2007	Promotion im Fachbereich Anorganische Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. K. Karaghiosoff Ludwig-Maximilians-Universität München
2005-2006	Studium der Chemie, Master of Science (M. Sc.) Ludwig-Maximilians-Universität München
2001-2005	Studium der Chemie, Bachelor of Science (B. Sc.) Ludwig-Maximilians-Universität München

## Konferenzen

April 2009	12 <sup>th</sup> International Seminar: New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice (Tschechien)
März 2009	6 <sup>th</sup> European Workshop on Phosphorus Chemistry, Florenz (Italien)
September 2008	13. Deutscher Fluortag, Schmitten (Deutschland): Vortrag mit dem Thema <i>Einfluss des CF<sub>3</sub>-Substituenten auf Phosphor-Tellur Bindungen</i>



- März 2008                      5<sup>th</sup> European Workshop on Phosphorus Chemistry,  
Regensburg (Deutschland):  
Moderation einer Vortragsreihe
- März 2007                      4<sup>th</sup> European Workshop on Phosphorus Chemistry,  
Zandvoort (Niederlande):  
Vortrag mit dem Thema *New Phosphorus Tellurium  
Heterocycles (RP)<sub>n</sub>Te<sub>m</sub>*

## Publikationen

1. K. Lux, K. Eckstein, O. Schön, K. Karaghiosoff, *Alkali Metal Tetraselenohypodiphosphonates: Synthesis, NMR Spectroscopy and Crystal Structures*; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1208-1213.
2. K. Lux, K. Karaghiosoff, *Tris(trifluoromethyl) Cyclotriposphine (CF<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>: Formation and NMR Spectroscopy*; *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, 184, 1091-1099.
3. K. Lux, O. Schön, K. Karaghiosoff, *New CF<sub>3</sub> Substituted Phosphorus Tellurium Heterocycles (CF<sub>3</sub>P)<sub>n</sub>Te<sub>m</sub>*; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2465-2469.
4. K. Lux, K. Eckstein, O. Schön, K. Karaghiosoff, *Alkali Metal Triselenophosphonates: Synthesis, NMR Spectroscopy and Crystal Structures*; *Chem.-Eur. J.* **2010**, submitted.

## Kenntnisse/Fähigkeiten

- PC-Kenntnisse            • Microsoft Office  
                                  • Adobe Illustrator/Photoshop  
                                  • Chem Draw  
                                  • Delta  
                                  • SHELX-Programmpaket
- Fremdsprachen        • Englisch
- Sonstiges                • Verantwortliche für Röntgenstrukturmessungen am  
                                  Lehrstuhl Prof. Dr. T. M. Klapötke (Messung und Lösung)  
                                  • Dr. Klaus Römer Preis für herausragende wissenschaftliche  
                                  Leistungen an der LMU München während der Promotion

München, den 10.05.2010

