

**Klassiker der Phosphorylidchemie als Gegenstand  
*ortho*-dirigierter Funktionalisierungen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Christina Poggel**

aus Lennestadt

Marburg 2017



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2014 bis September 2017 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Petz



*Wenn es Wirklichkeitssinn gibt, muß es auch Möglichkeitssinn geben.*

Robert Musil, „Der Mann ohne Eigenschaften“



## **Urheberschaftserklärung**

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

---

Christina Poggel



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

*Name* Christina Poggel  
*Geburtsdatum* 12.04.1989  
*Geburtsort* Lennestadt/Altenhundem

## Berufserfahrung

*seit 11/2017* Redakteurin bei Wiley-VCH in Weinheim  
*05/2014-10/2017:* Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Philipps-Universität Marburg  
*04/2012 – 03/2014:* Studentische Mitarbeiterin für Lehre in der Organischen und Anorganischen Chemie an der Philipps-Universität Marburg  
*03/2008 – 03/2009:* Freie Mitarbeiterin im Bereich Journalismus beim SauerlandKurier in Olpe

## Universitäre Bildung

*06/2017-10/2017* Wissenschaftliche Mitarbeiterin von Prof. em. Dr. Gernot Frenking im Fachgebiet der Theoretischen und Computergestützten Chemie an der Philipps-Universität Marburg  
*05/2014-05/2017:* Doktorandin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg Sundermeyer im Fachgebiet der Anorganischen und Metallorganischen Chemie an der Philipps-Universität Marburg  
*seit 04/2012:* Germanistikstudium mit dem Schwerpunkt Neuere Deutsche Literatur (ausgewählte Bachelor- und Mastermodule) an der Philipps-Universität Marburg  
*04/2009 – 04/2014:* Chemiestudium mit dem Abschluss *Master of Science* an der Philipps-Universität Marburg

## Vorträge

C. Poggel, *A Radical Gold Carbodiphosphorane Complex Containing a Two Center/Three Electron Au-C Bond*, EuCOMC, 12.07.2017 Amsterdam, Niederlande (ausgezeichnet mit dem DAAD-geförderten "IPID4all International Promovieren in Deutschland – for all"-Stipendium).

C. Poggel, *Carbodiphosphoranes – Oldies but Goldies*, Anorganisch-Chemisches Kolloquium, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, 04.07.2016, Marburg.

## Posterbeiträge

C. Poggel, G. Frenking, *How Relativistic Effects Influence the Donor-Acceptor Interactions in Coinage Metal Carbonyl Complexes*, 12<sup>th</sup> International Conference on Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics, 02.-06.09.2017, Marburg.

C. Poggel, D. M. Andrada, G. Frenking, J. Sundermeyer, *Coinage Metal Pincer Complexes with ortho-Metallated Carbodiphosphorane Moiety*, 18. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, 26.-28.09.2016, Berlin.

C. Poggel, D. M. Andrada, G. Frenking, J. Sundermeyer, *Coinage Metal Pincer Complexes with ortho-Metallated Carbodiphosphorane Moiety*, 34. GEQO Congress Organometallic Group, 07.-09.09.2016, Girona, Spain (ausgezeichnet mit dem Poster Presentation Award, Chemistry Open, Wiley-VCH).

## Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

C. Poggel, D. M. Andrada, S. C. Böttger, S. Gerstenecker, G. Frenking, J. Sundermeyer, *Radical Gold Chemistry Enabled by a Non-Innocent Carbodiphosphorane Pincer Ligand*, einzureichendes Manuskript.

C. Poggel, S. C. Böttger, O. Thomas, *Targeting the Phenyl ortho Position of the Ramirez Ylide: Spectroscopic, Structural, and Reactivity Studies*, einzureichendes Manuskript.

C. Poggel, G. Frenking, *How Relativistic Effects Influence the Donor-Acceptor Interactions in Coinage Metal Carbonyl Complexes*, Manuskript in Vorbereitung.

C. Poggel, D. M. Andrada, X. Xie, G. Frenking, J. Sundermeyer, *Synthesis, Reactivity, and Spectroscopic and Structural Studies on Carbodiphosphorane-Based Pincer Complexes*, Manuskript in Vorbereitung.





# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	3
Verzeichnis der Verbindungen	6
<i>General Summary</i>	13
I Allgemeine Einleitung und Motivation	21
II Carbodiphosphorane	31
III Phosphin-substituierte Derivate des Ramirez-Ylids	240
IV Allgemeine Zusammenfassung	275
Danksagung	285



## Abkürzungsverzeichnis

APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
Ar	Aryl
Bn	Benzyl
BnK	Benzylkalium
Bu	Butyl
CDP	Carbodiphosphoran
Cp	Zyklopentadienyl
Cy	Zyklohexyl
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDA	<i>energy decomposition analysis</i>
EI	Elektronenstoßionisation
eq	Äquivalente
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alia</i>
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Fa.	Firma
Hal	Halogen
HDPE	<i>high density polyethylene</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>

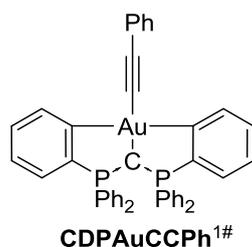
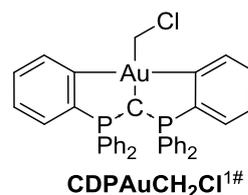
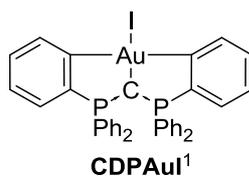
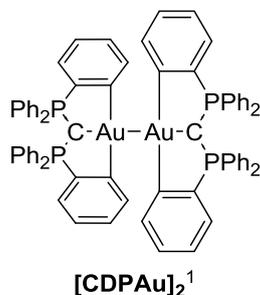
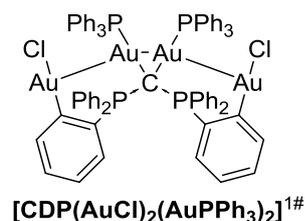
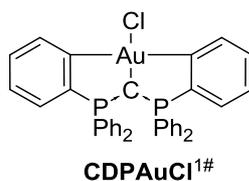
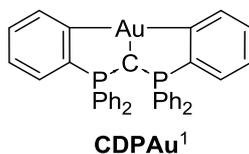
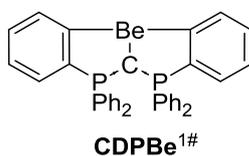
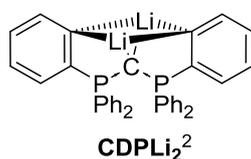
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HPCDP	Hexaphenylcarbodiphosphoran
HR	<i>high resolution</i>
i. d. R.	in der Regel
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
L	Ligand
LIFDI	<i>Liquid</i> Injection Field Desorption Ionisation
LLDPE	<i>linear low density polyethylene</i>
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl, 1,3,5-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOCV	<i>natural orbitals for chemical valence</i>
NPN	Imidophosphonamido
PNPN	<i>N</i> -Phosphanylimidophosphonamido
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Propyl
R	Rest (Substituent)
RT	Raumtemperatur

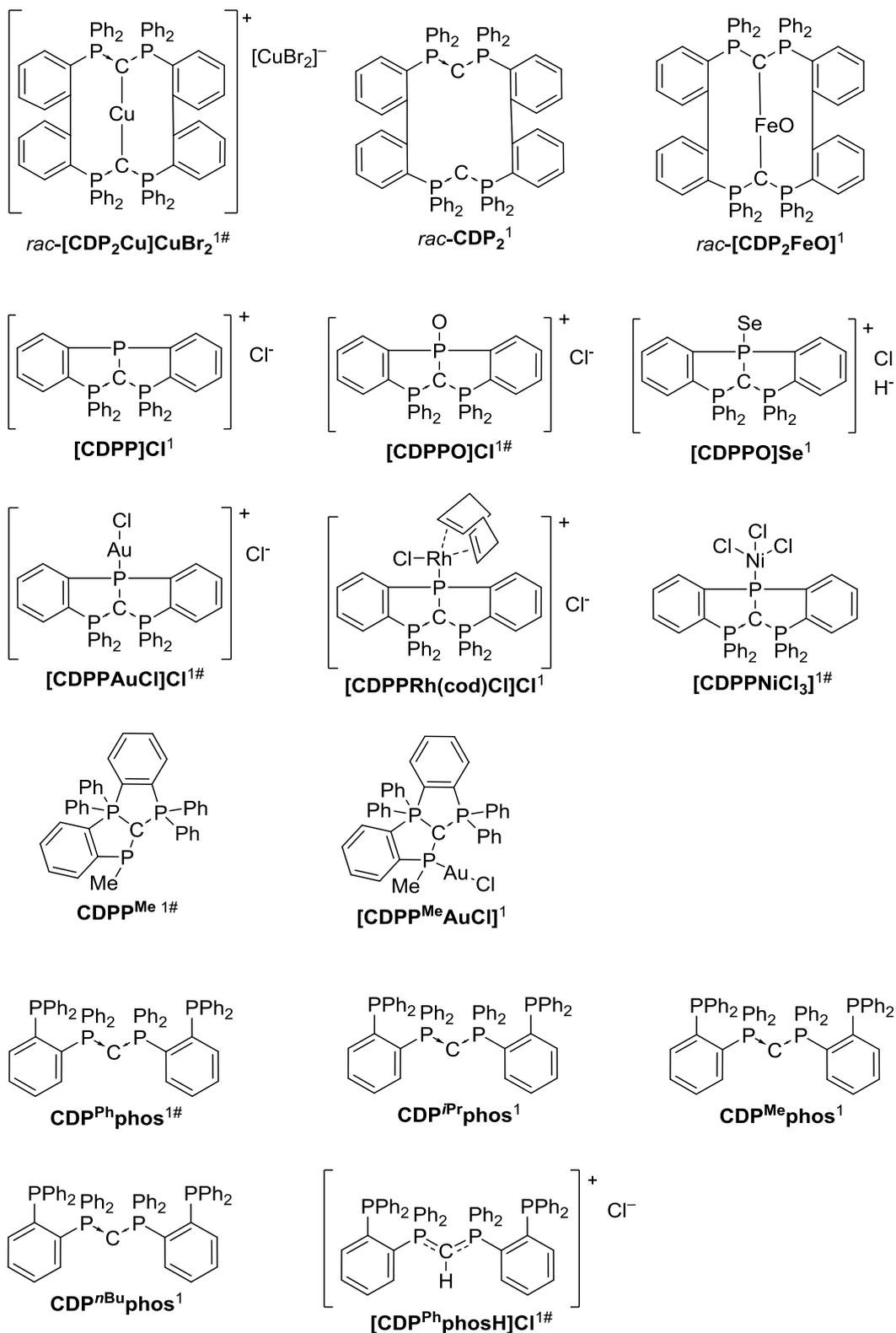
s.	siehe
SHOP	<i>Shell Higher Olefin Process</i>
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Toluol
u. a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
vs.	<i>versus</i>
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

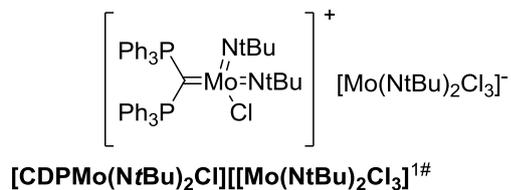
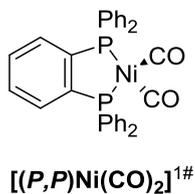
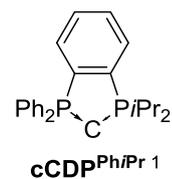
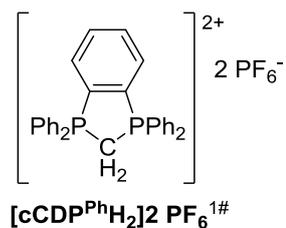
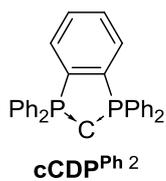
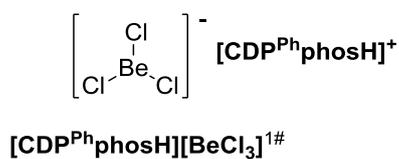
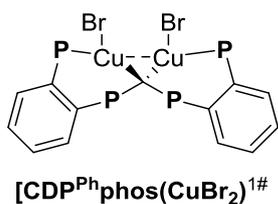
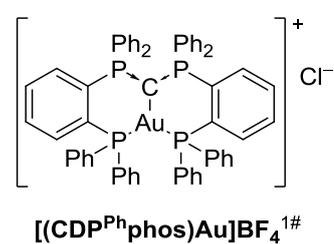
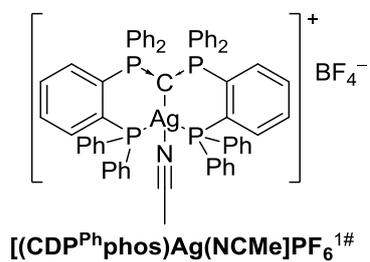
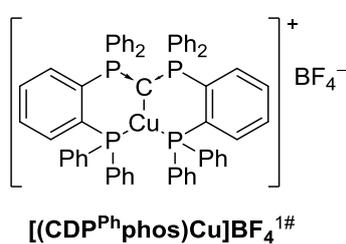
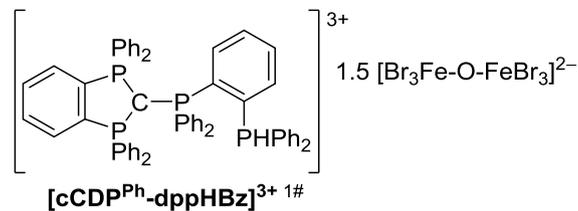
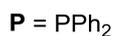
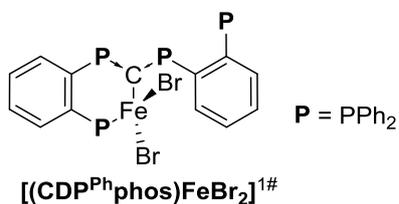
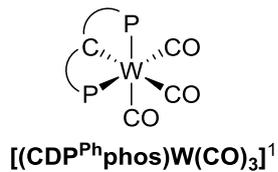
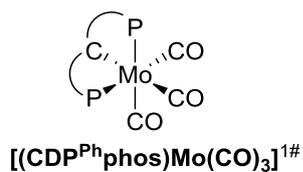
## Verzeichnis der Verbindungen

Die aufgeführten Verbindungen wurden in dieser Arbeit erstmalig dargestellt oder sind wichtige, bereits zuvor beschriebene Ausgangsverbindungen. Bei den mit einer hochgestellten 1 gekennzeichneten Strukturen handelt es sich um erstmalig dargestellte Verbindungen, mit einer hochgestellten 2 werden literaturbekannte Verbindungen gekennzeichnet und Verbindungen, deren Röntgenkristallstruktur diskutiert wird, zusätzlich mit einer hochgestellten # gekennzeichnet. Die Literaturangaben zu deren Synthese sind dem Experimententeil zu entnehmen.

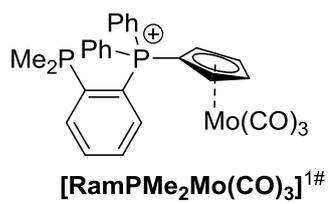
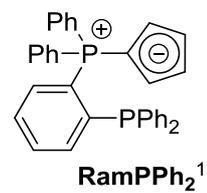
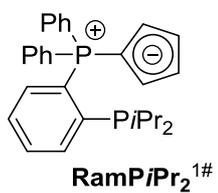
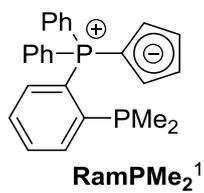
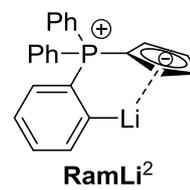
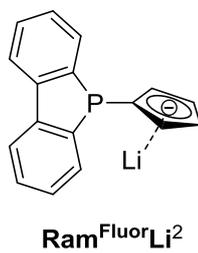
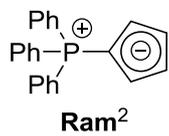
### Kapitel II – Carbodiphosphorane







### Kapitel III – Ramirez-Ylid





## **Vorbemerkungen**

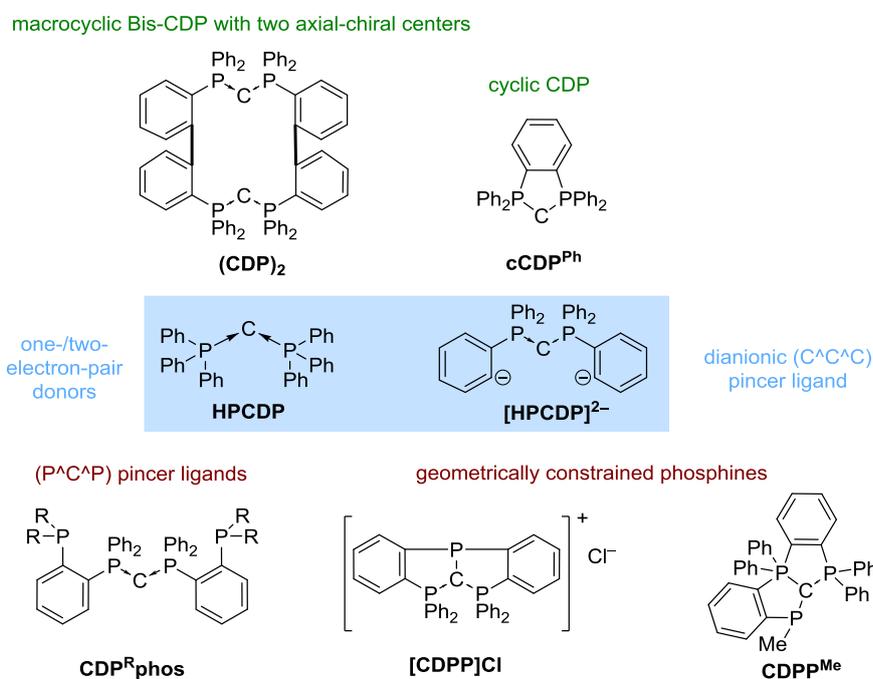
Die vorliegende Arbeit ist in vier Kapitel unterteilt. Auf eine themenübergreifende Einleitung in Kapitel I folgen die beiden Diskussionsteile II und III. Diesen sind ein ausführliches Inhaltsverzeichnis und eine Einleitung in das jeweilige Themengebiet vorangestellt. In Kapitel IV werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Auf den nächsten Seiten folgt die in englischer Sprache verfasste *General Summary*, das dieser deutschsprachigen Arbeit vorangestellt ist.



## General Summary

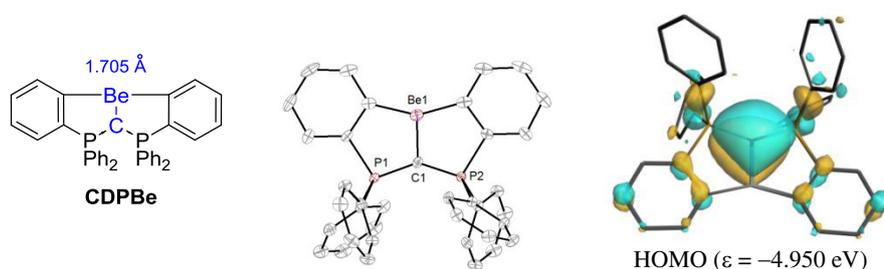
The discussion of the herein presented results on *ortho*-functionalized phosphorous ylides is divided into two parts: as the main section of this thesis, chapter II presents new developments in the chemistry of carbodiphosphoranes; in chapter III, the derivatization of triphenylcyclopentadienyldenephosphorane, the so-called “Ramires ylide”, is described. Through X-ray diffraction experiments, NMR, IR, UV/vis, fluorescence, and EPR spectroscopy, as well as mass spectroscopy and cyclic voltammetry, structural, chemical, and spectroscopical properties of the novel ligands and its main group and transition metal complexes were investigated.

In *chapter II*, the extension of the chemistry of **carbodiphosphoranes** (CDPs) is presented. Starting from the previously described, twofold lithiated hexaphenyl-CDP, **CDPLi<sub>2</sub>**, classes of pure **C-donor ligands**, such as the macrocyclic bis-CDP with two axial-chiral centers, and a five-membered, cyclic CDP, were obtained. Moreover, through nucleophilic substitution reactions with mono-halides of organophosphorous compounds and phosphorous trichloride, respectively, (**P<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>P**) pincer ligands, geometrically constrained, cationic phosphines, and bicyclic phospholes as new classes of **P-donor ligands** were obtained.

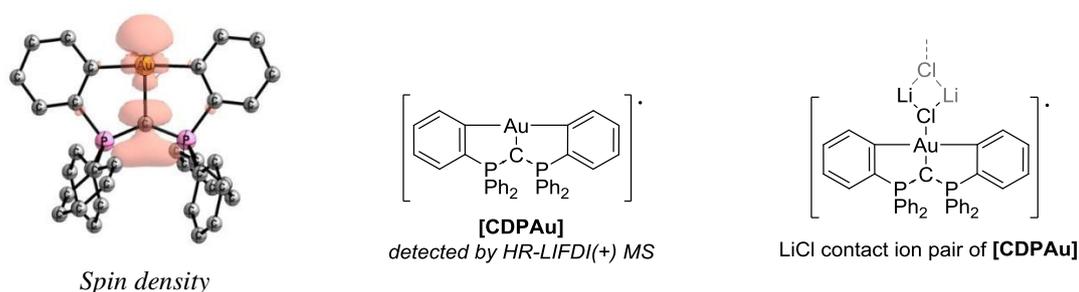


*Chapter II, 3.1.1* concerns the synthesis and structural characterization of the Beryllium(II) pincer ligand complex **CDPBe**, which was done in cooperation with Dr. Magnus Buchner. The

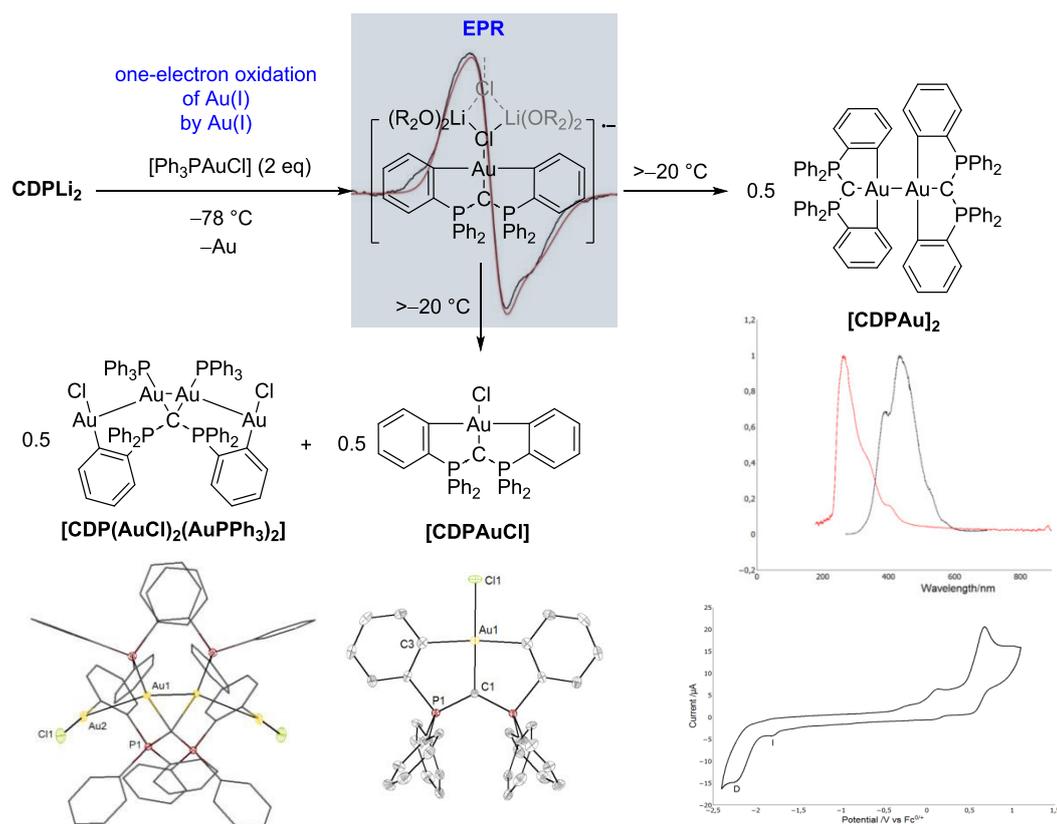
obtained trigonal planar complex contains the shortest yet-described Be(II)-carbon bond ( $d(\text{C}^{\text{CDP}}\text{-Be}) = 1.705(2) \text{ \AA}$ ). As bonding analysis by means of DFT calculations indicate, there is only a small contribution of  $\pi$ -bonding to the Be-C bond.



In chapter II, 3.1.2, experimental and theoretical work on unusual one-electron-transfer pathways in the chemistry of gold are described. By reacting **CDPLi<sub>2</sub>** with gold(I) precursors at low temperatures, formation of a deep-blue, EPR-active compound takes place, which was identified as radical gold-CDP complex [**CDPAu**]. As combined reactivity and quantum chemical studies (Dr. Diego Andrada) revealed, radical dimerization in solution is prevented through LiCl contact ion pair formation at low temperatures. According to energy decomposition analysis, the formal oxidation state on gold is +1, whereas the CDP acts as non-innocent ligand.

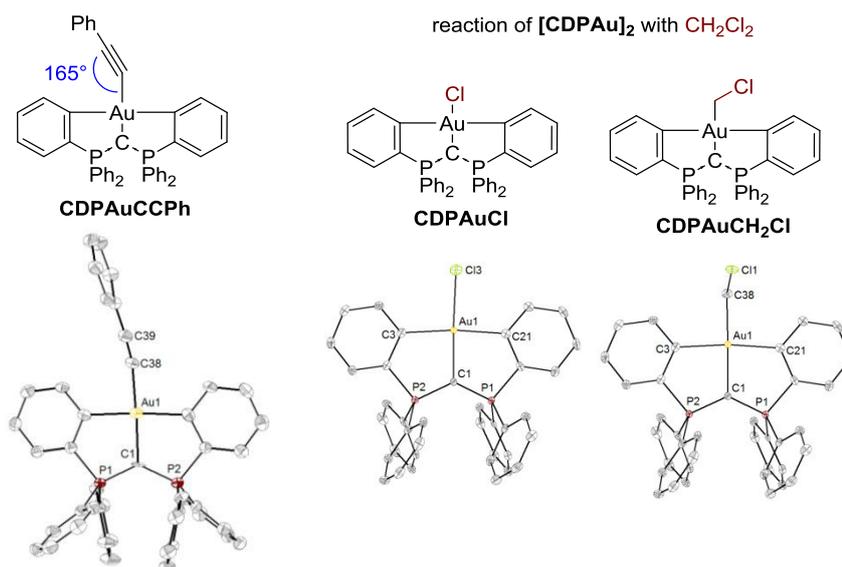


Above  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , radical-typical reaction pathways – dimerization and disproportionation – take place. Through X-ray diffraction experiments, multinuclear NMR, IR, UV/vis, and fluorescence spectroscopy, as well as mass spectrometry, and cyclic voltammetry, identification of three gold complexes formed at room temperature was possible. According to these studies, one-electron oxidation of gold(I) by a second equivalent of gold(I) takes place at low temperatures. This formal disproportionation reaction to gold(II) and gold(0) – formation of the latter is observed at room temperature as gold mirror – has never been described in gold chemistry. In the following scheme, the derived reactivity patterns of **CDPLi<sub>2</sub>** with  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  are summarized.

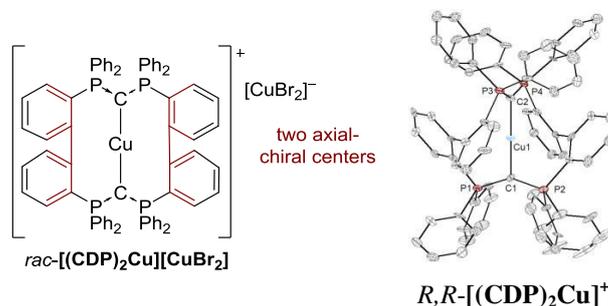


As possible products of disproportionation reactions, the CDP-gold(III) chlorido complex **[CDPAuCl]**, and the tetranuclear gold(I) complex **[CDP(AuCl)<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** were identified. Structural characterization of **[CDP(AuCl)<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** revealed short gold-gold contacts, which indicate strong aurophilic interactions. Radical dimerization leads to the dinuclear gold(II) complex **[CDPAu]<sub>2</sub>**, which shows strong luminescence under UV light, and characteristic electrochemical properties. Additionally, it is the first Au(II)-Au(II) complex that could be detected *via* high resolution mass spectrometry.

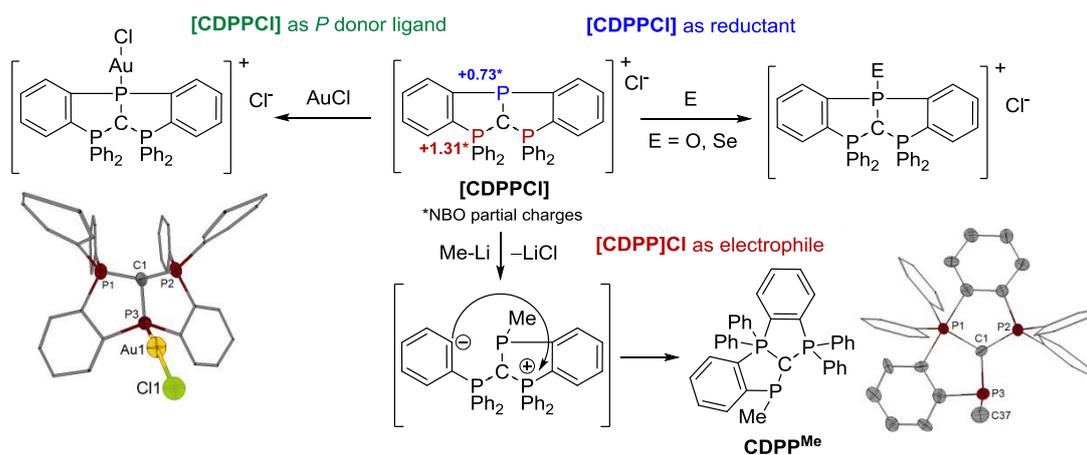
Reactivity studies on the intermediately formed radical species and its dimer **[CDPAu]<sub>2</sub>** enabled the access to cyclometallated gold(III) complexes with different monodentate ligands. Reaction of phenylacetylene with the radical-containing low-temperature reaction mixture resulted in the formation of the gold(III) alkyne complex **[CDPAuCCPh]**. Through XRD analysis, an unusual strong distortion of the alkyne ligand was revealed. Under visible light, **[CDPAu]<sub>2</sub>** dissolved in dichloromethane reacts under Au(II)-Au(II) bond dissociation to gold(III) chlorido (**[CDPAuCl]**) and methylene chlorido (**[CDPAuCH<sub>2</sub>Cl]**) complexes.



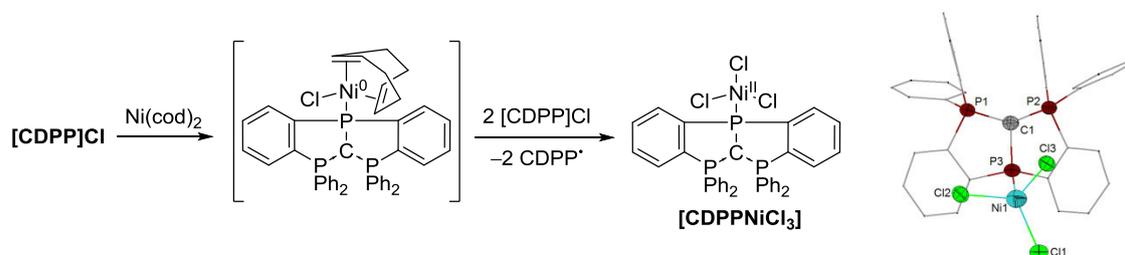
Late-row, open-shell 3d transition metals react with  $\text{CDPLi}_2$  under oxidative  $\text{C}^{\text{Aryl}}-\text{C}^{\text{Aryl}}$  coupling reactions (*chapter II*, 3.2). In case of iron(III)chloride, and copper(II)bromide, macrocyclic Bis-CDP ligands ( $(\text{CDP})_2$ ) in form of their respective metal complexes were observed. XRD experiments on single crystals of  $[(\text{CDP})_2\text{Cu}]\text{CuBr}_2$  exhibited the presence of a racemic mixture of the (*R,R*)- and (*S,S*)-isomers of the axial-chiral macrocycle.



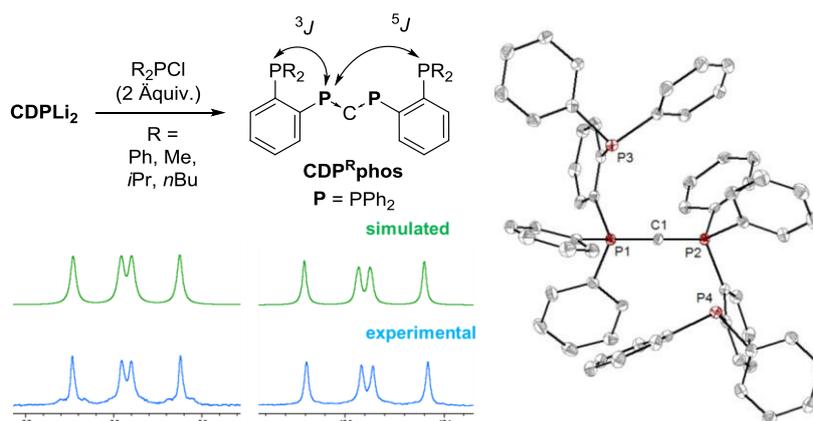
As described in *chapter II*, 3.3, through reaction of  $\text{CDPLi}_2$  with phosphorous trichloride, the cationic and geometrically constrained phosphine  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  was obtained. Investigations of the reactivity and electronic structure of the *P* donor ligand disclosed its ambiphilic properties. On the one hand,  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  reacts as reductant towards oxygen and selenium, and as donor ligand with  $\text{AuCl}$ . On the other hand, a nucleophilic attack of a methyl anion equivalent occurs at the trivalent phosphine. The latter reaction induces a  $\text{P(III)}-\text{C}^{\text{Aryl}}$  bond cleavage, and subsequent addition of the intermediately formed aryl anion on a  $\text{P(V)}$  atom of the CDP backbone, which results in the formation of the bicyclic phosphole  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$ .



Towards  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ , **[CDPP]Cl** acts as oxidant, as the formation of the nickel(II) complex **[CDPPNiCl<sub>3</sub>]** indicates.

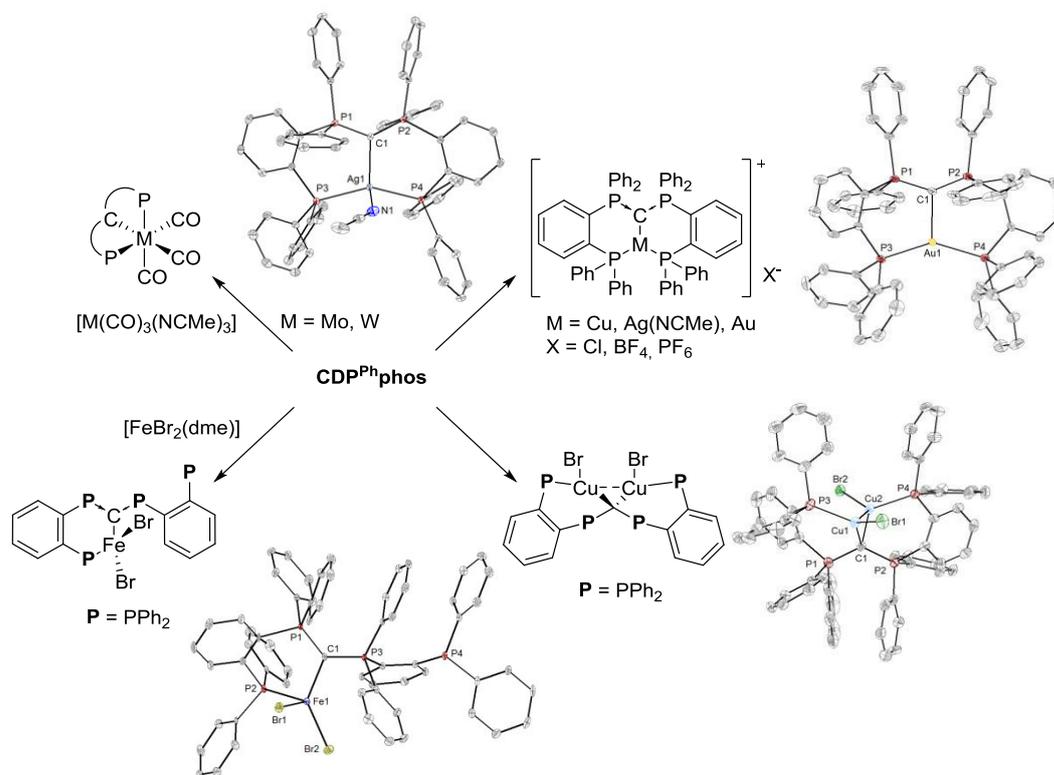


Neutral ( $\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P}$ ) pincer ligands **CDP<sup>R</sup>phos** were synthesized *via* nucleophilic substitution reactions of chloro dialkyle and diaryl phosphines with **CDPLi<sub>2</sub>** (*chapter II, 3.4*). Combined NMR spectroscopic (Dr. Xuilan Xie), structural, and quantum chemical (Dr. Diego Andrada) studies revealed unusual large  $^5J_{\text{PP}}$  coupling constants of 10.6 Hz to 12.2 Hz, probably due to through-space magnetic interactions.

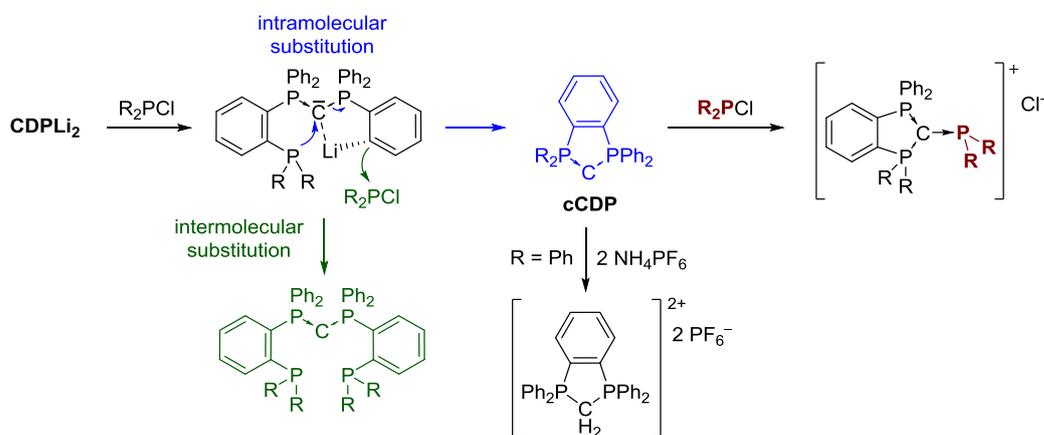


Reactions of the novel pincer ligand **CDP<sup>Ph</sup>phos** with early to late row transition metal precursors lead to complexes of octahedral, tetrahedral, and square-planar coordination modes.

Brief investigation of the potential of the gold(I) complex  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAu}]\text{Cl}$  in homogenous catalysis was performed, but revealed the inertness of the tricoordinate complex.



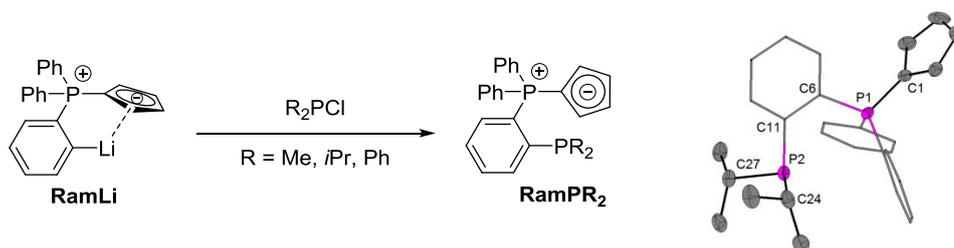
In the course of the optimization of the synthetic routes to  $\text{CDP}^{\text{R}}\text{phos}$  ( $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, n\text{Bu}, \text{Ph}$ ), side reactions yielding cyclic, five-membered  $\text{cCDP}^{\text{R}}$  (chapter II, 3.5) took place. Mechanistic studies disclosed a possible formation reaction: in analogy to classical transition-metal reactivity, intramolecular phosphine substitution at the carbene leads to unsymmetrically substituted, cyclic CDPs. Whereas this reaction pathway has not been described for compounds of the general formular  $\text{L} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{L}$  ( $\text{L} = \text{phosphine}, \text{NHC}$ ), it was predicted due to the donor-acceptor bonding situation in these compounds.



In *chapters II, 3.6 and 3.7*, experimental and theoretical studies on the structure and reactivity of hexaphenyl-CDP towards different Lewis acids was investigated. One main insight of these investigations is the influence of weak interactions between aryl protons and the lone-pairs of the dicoordinate carbon on the polymorphic molecule.

In summary, *chapter II* unfolds the extension of chemistry of carbodiphosphanes by novel classes of ligands and their metal complexes. The structures of many of the resulting organometallic compounds were studied through single crystal X-ray diffraction analysis. Through quantum chemical calculations, which were partly performed by Dr. Diego Andrada, and partly by the author of this thesis, and reactivity studies, unprecedented reaction pathways, such as the formal disproportionation of gold(I) to gold(0) and gold(II), could be unraveled.

Utilizing the same concept as applied in the functionalization of CDPs, the previously reported, *ortho*-lithiated **Ramirez ylide** [ $\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Li}$ ] was subject of further derivatizations. As described in *chapter III*, phosphanyl-groups were introduced in *ortho* position by reaction with chloro dialkyle and diaryl phosphines to give potential  $\eta^5:\eta^1\text{-Cp,P}$  donor ligands **RamPR<sub>2</sub>** (R = Me, *i*Pr, Ph). In contrast to the former ligand class, the syntheses of **RamPR<sub>2</sub>** through this reaction route gave low to mediocre yields due to unselective reactions.

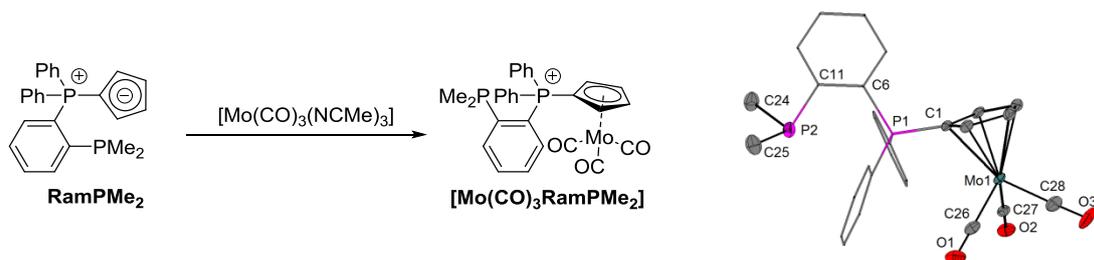


Most reactions of the Cp-P chelating ligands with transition metal compounds resulted in the cleavage of a C-P bond in the molecule (*chapter III, 3.2*). With rare earth metal and early transition metal precursors, product mixtures were obtained; through  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, the formation of complexes with the intact ligands were observed, which could not be separated from each other.

Only in case of the reaction of **RamPMe<sub>2</sub>** with  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ , a selective reaction to the structurally characterized complex ( $[\text{Mo}(\eta^5\text{-RamPMe}_2)(\text{CO})_3]$ ) was achieved. In this compound, the metal-ligand interaction is limited to the  $\eta^5$  coordination of the cyclopentadienyl ring of the ligand.

## General Summary

---



In the present work, the chemistry of two prominent and at the same time unusual phosphorous ylides was investigated. Derived from hexaphenylcarbodiphosphorane and triphenylcyclopentadienyliidene phosphorane, novel ligand systems and their main group and transition metal complexes were developed.

# I Allgemeine Einleitung und Motivation

## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung .....	23
2 Motivation .....	26
3 Literatur.....	28



## 1 Einleitung

Unsere Vorstellung von in und zwischen polyatomaren Systemen<sup>[1]</sup> – von Chemikern üblicherweise als Moleküle bezeichnet – vorherrschenden Wechselwirkungen nimmt, mit der Weiterentwicklung theoretischer und experimenteller Methoden, zunehmend definierte Formen an. Essenziell für das Verständnis und die Beschreibung von Atomen und Molekülen nach dem heutigen Wissensstand sind die zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts entwickelte Quantenmechanik und deren Implikationen für den Aufbau von Materie.<sup>[2]</sup> Das erste und zentrale Postulat dieser bahnbrechenden Theorie beruht auf der nach ihrem Entwickler benannten, zeitunabhängigen Schrödingergleichung:<sup>[3]</sup>

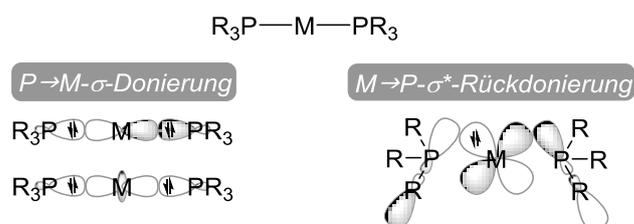
$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Dabei ist der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ein Operator der Gesamtenergie (kinetische und potentielle Energie), der auf eine Wellen- bzw. Zustandsfunktion  $\Psi$  wirkt und so die Gesamtenergie  $E$  des betrachteten Systems liefert.<sup>[4]</sup> Die exakte Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ist für Systeme mit mehr als zwei wechselwirkenden Teilchen nicht möglich, weshalb für die Beschreibung größerer Systeme geeignete Näherungen gefunden werden müssen.<sup>[5]</sup> Im Jahr 1927, also zwei Jahre nach der Veröffentlichung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung, formulierten Born und Oppenheimer ihre Arbeit „Zur Quantentheorie der Molekeln“<sup>[6]</sup> (Molekel, das oder die: veraltet für „Moleküle“<sup>[7]</sup>). Ihrem Ansatz liegt die meist adäquate Näherung zugrunde, dass die Bewegung eines Atomkerns gegenüber den umgebenden Elektronen vernachlässigbar klein ist und somit nicht berücksichtigt werden muss.<sup>[4]</sup>

Nicht nur die Herleitung geeigneter Methoden, sondern auch die Etablierung dieser neuen und leistungsstarken Konzepte der Beschreibung und Vorhersage messbarer Eigenschaften von Molekülen in der chemischen Forschung waren über Jahrzehnte andauernde Kraftakte unzähliger Wissenschaftler, die im Jahr 2017 nicht einmal näherungsweise abgeschlossen sind.<sup>[8]</sup> Es waren interdisziplinäre Teams wie das berühmte Zweiergespann Woodward und Hoffmann,<sup>[9]</sup> oder interdisziplinär denkende Köpfe wie die Paulings<sup>[10]</sup> oder Pyykkös,<sup>[11]</sup> denen es gelang, komplexe mathematische Formalismen in greifbare, qualitative Prinzipien zu übersetzen.<sup>[12]</sup>

Genutzt werden diese Modelle, basierend beispielsweise auf der Molekülorbitaltheorie,<sup>[13]</sup> durch experimentelle Chemiker bei der Syntheseplanung, Interpretation von Reaktivitäten und Beschreibung chemischer Verbindungen. So ist das von Dewar, Chatt und Duncanson in den 1950er Jahren entwickelte<sup>[14]</sup> Konzept (DCD-Modell) zur Beschreibung von Donor-Akzeptor-

Wechselwirkungen zwischen Liganden und Metallen ein bis heute angewandtes Werkzeug zur Interpretation und Vorhersage von Struktur, Bindungssituationen und Reaktivitäten von Metallkomplexen, wie in Abbildung 1 schematisch für einen Bisphosphin-Übergangsmetallkomplex demonstriert wird.<sup>[15]</sup>



**Abb. 1:** Beschreibung der Metall-Phosphinligandwechselwirkungen gemäß des DCD-Modells.

Wird der modellhafte Charakter dieser vereinfachten Prinzipien – im Fall des DCD-Modells die alleinige Betrachtung der für die Bindungsbildung relevanten Molekülorbitale – berücksichtigt und deren Grenzen nicht überschritten (wie in Teil II, Kapitel 1.3 anhand eines Beispiels erläutert wird), tragen sie zum Verständnis chemischer Eigenschaften bei.<sup>[16]</sup>

Das ursprünglich für die Beschreibung von Übergangsmetall-Ligand-Wechselwirkungen entwickelte DCD-Modell wurde durch die wegweisende Arbeit der Gruppe um Frenking im Jahr 2006 formal auf als Carbodiphosphorane bekannte Kohlenstoffverbindungen der allgemeinen Formel  $R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$  übertragen.<sup>[17]</sup> Durch quantenchemische und experimentelle Untersuchungen konnten die Autoren zeigen, dass diese und davon abgeleitete Verbindungen<sup>[18]</sup> als durch zwei neutrale Phosphinliganden stabilisierte Kohlenstoff(0)-Verbindungen aufgefasst werden können, also keine „klassischen“ kovalenten Bindungen (im Englischen als *electron sharing bonds* bezeichnet), sondern koordinative C-P-Bindungen aufweisen.<sup>[16]</sup> Analog zu den in Abbildung 1 skizzierten Donor- und Akzeptorwechselwirkungen zwischen Ligand und Metall liegen demnach  $P \rightarrow C$ -σ-Hin- und  $C \rightarrow P$ -σ\*-Rückbindungen vor. Eine nähere Beschreibung dieses Bindungskonzepts erfolgt in Teil II dieser Arbeit, das der Chemie von Carbodiphosphoranen gewidmet ist.

Besonders für das Verständnis der Struktur chemischer Verbindungen im festen Zustand müssen, neben kovalenten und ionischen Bindungen, auch schwächere, nicht-kovalente Wechselwirkungen betrachtet werden. Neben Wasserstoffbrückenwechselwirkungen,<sup>[19]</sup> metallophilen Wechselwirkungen<sup>[20]</sup> oder Halogenbindungen<sup>[21]</sup> werden unter diesem Begriff auch London-Dispersionswechselwirkungen<sup>[22]</sup> zusammengefasst. Der Einfluss letzterer auf die Struktur und relative Stabilität von Verbindungen wurde über Jahrzehnte hinweg – gezählt ab

der von van der Waals entwickelten Theorie<sup>[23]</sup> – verkannt.<sup>[24]</sup> Während dieser den Satz „*all matter displays attraction*“<sup>[23]</sup> prägte, hingen die meisten synthetischen molekularen Chemikern dem vereinfachten Konzept der „sterischen Abstoßung“ nach, nach dem alle nicht-bindenden Wechselwirkungen als abstoßend gelten.<sup>[24]</sup> Erst im letzten Jahrzehnt wurden dispersive Wechselwirkung zur Interpretation und Vorhersage von Molekülen angewendet, beispielsweise von Hauptgruppenverbindungen mit ungewöhnlich langer Element-Element-Bindung, stabilisiert durch attraktive Dispersionswechselwirkungen organisch-substituierter Ligandsysteme.<sup>[25]</sup>

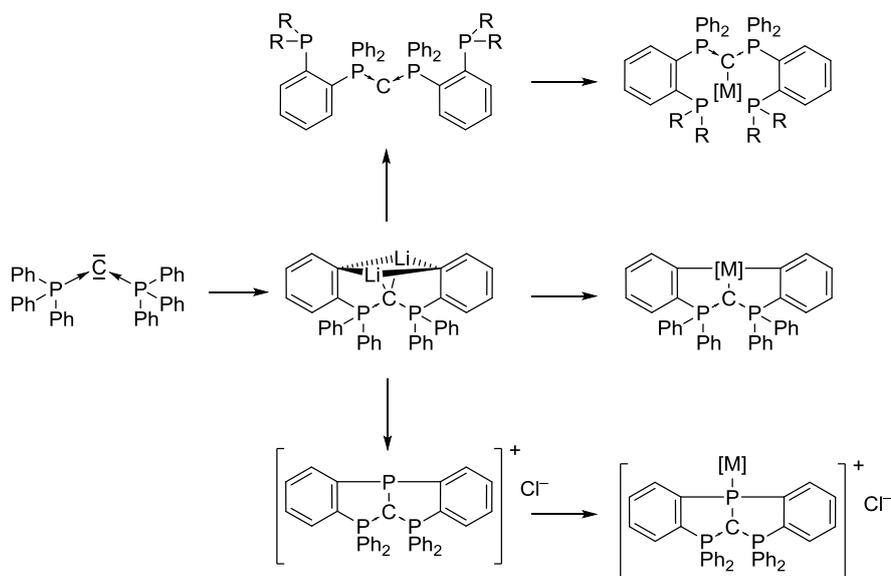
In den folgenden Kapiteln der vorliegenden Arbeiten werden vertiefte theoretische Grundlagen der behandelten Verbindungsklassen und experimentelle Befunde zur Strukturchemie, Spektroskopie und Reaktivität der hierin entwickelten Systeme vor dem Hintergrund der in diesem Abschnitt einleitend präsentierten Konzepte kovalenter und schwacher, nicht-bindender Wechselwirkungen vorgestellt.

## 2 Motivation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten Übergangsmetallverbindungen dargestellt und deren Wechselwirkungen mit verschiedenen Liganden mittels spektroskopischer, kristallographischer und quantenchemischer Methoden untersucht werden. Darüber hinaus sollten Reaktivitäten der betrachteten Verbindungen durch die Aufklärung von Reaktionsmechanismen nachvollzogen werden. Die Entwicklung der Liganden ging aus von zwei ungewöhnlichen „Klassikern“ der Phosphorylidchemie: dem Hexaphenylcarbodiphosphoran und dem Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran. Die Besonderheiten dieser seit der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts bekannten Verbindungen werden in den jeweiligen Einleitungen erläutert und durch die im Rahmen der eigenen Studien getroffenen Beobachtungen unterstrichen.

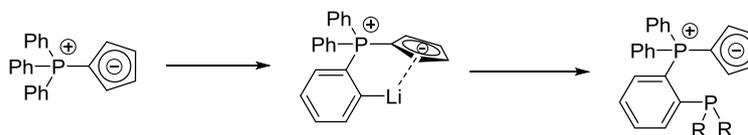
Der erste Ergebnisteil der vorliegenden Arbeiten – Kapitel II – umfasst die Chemie Carbodiphosphoran-basierter Verbindungen der allgemeinen Formel  $C(PR_3)_2$ , in denen das zentrale Kohlenstoffatom zwei freie Elektronenpaare aufweist, die für Wechselwirkungen mit Lewisäuren zur Verfügung stehen und somit variantenreiche Koordinationsmodi ermöglichen. Auch die Kohlenstoff-Phosphorbindungen in Carbodiphosphoranen selbst gaben Anlass zu eingehenden Untersuchungen, wie in der Einleitung und der Diskussion eigener Ergebnisse erläutert wird. Ausgehend von Hexaphenylcarbodiphosphoran sollten neuartige Ligandklassen erschlossen und deren Koordinationschemie untersucht werden. Dazu sollte das im Jahr 2011 im Arbeitskreis Sundermeyer entwickelte, zweifach-lithiierte  $(C^{\wedge}C^{\wedge}C)^{2-}$ -Pinzettenligandsystem mit verschiedenen Haupt- und Nebengruppenverbindungen umgesetzt werden.

### Kapitel II



Das Konzept der *ortho*-Funktionalisierung sollte auch auf Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran übertragen werden, nachdem dessen dirigierte Metallierung zuvor im Arbeitskreis entwickelt worden war.

### Kapitel III



Themenübergreifend bestand das zentrale Ziel dieser Arbeit, neuartige, Phosphor-basierte Ligandsysteme zu entwickeln und deren Koordinationschemie gegenüber Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen sowie Struktur, Reaktivität und spektroskopische Eigenschaften der erhaltenen Komplexe zu untersuchen. Durch kombinierte experimentelle und theoretische Studien sollten die in den dargestellten Verbindungen vorliegenden, intra- und intermolekularen Wechselwirkungen aufgeklärt werden.

### 3 Literatur

- [1] I. Anusiewicz, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 358, 426-434.
- [2] K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz in *ACS Symposium Series, Vol. 1122* (Eds.: E. T. Strom, A. K. Wilson), American Chemical Society, Washington, DC, **2013**.
- [3] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, 385, 437-490.
- [4] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Springer Spektrum, **2015**.
- [5] G. Frenking, S. Shaik, *The Chemical Bond*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **2014**.
- [6] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457-484.
- [7] Der Duden online, <https://www.duden.de/rechtschreibung/Molekel>, zuletzt abgerufen am 21.08.2017.
- [8] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717-774.
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 781-853.
- [10] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. An introduction to modern structural chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca NY, **1960**.
- [11] P. Pyykkö in *Advances in Quantum Chemistry* (Ed.: P.-O. Löwdin), Academic Press, **1978**.
- [12] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893-928.
- [13] I. Prigogine, S. A. Rice (Eds.) *Advances in Chemical Physics*, v. 93, J. Wiley, New York, **1996**.
- [14] a) M. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [15] a) G. Frenking, M. Solà, S. F. Vyboishchikov, *J. Organom. Chem.* **2005**, 690, 6178-6204; b) A. W. Ehlers, S. Dapprich, S. F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Organometallics* **1996**, 15, 105-117; c) C. Goedecke, P. Hillebrecht, T. Uhlemann, R. Haunschild, G. Frenking, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 1470-1479.
- [16] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6152-6158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 370-6040-6046
- [17] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8206-8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8038-8042.
- [18] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8850-8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8695-8698.
- [19] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50-80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.

- [20] a) P. Schwerdtfeger, G. A. Bowmaker, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4487-4497; b) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370-412; c) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931-1951.
- [21] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 291-296.
- [22] F. London, *Z. Physik* **1930**, *63*, 245-279.
- [23] K.-T. Tang, J. P. Toennies, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9768-9774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9574-9579.
- [24] D. J. Liptrot, P. P. Power, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 1-12
- [25] H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6409-6415.



# II Carbodiphosphorane

## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung .....	35
1.1 Die Betrachtung von Bindungskonzepten am Beispiel des Hexaphenylcarbodiphosphorans .....	35
1.2 Koordinierter Kohlenstoff: Neue Verbindungen und alte Bekannte .....	38
1.3 Carbodiphosphorane als Komplexbildner .....	42
1.4 Die Sonderstellung des Goldes im Periodensystem .....	47
2 Aufgabenstellung .....	51
3 Ergebnisse und Diskussion .....	54
3.1 Das zyklometallierte Hexaphenylcarbodiphosphoran .....	54
3.1.1 Synthese, strukturelle Charakterisierung und Bindungsanalyse von $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}\text{Be}]$ .....	54
3.1.2 Erweiterung der Redoxchemie des Golds um Einelektronenübertragungsreaktionen .....	59
3.2 Übergangsmetall-vermittelte C-C-Bindungsknüpfungen von $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}\text{Li}_2]$ ... ..	84
3.2.1 Darstellung eines makrozyklischen Bis-CDPs mit zwei axial-chiralen Zentren .....	84
3.2.2 Alternative Oxidationsmittel zur C-C-Kupplung von $\text{CDPLi}_2$ .....	93
3.3 Der schmale Grat zwischen Nukleophilie und Elektrophilie eines kationischen Phosphins mit Carbodiphosphoranrückgrat .....	98
3.3.1 Synthese und NMR-spektroskopische Besonderheiten von $[\kappa^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$ .....	98
3.3.2 Quantenchemische Berechnungen zur Elektronenstruktur von $[\text{CDPP}]\text{Cl}$ .....	101
3.3.3 Darstellung und Reaktivität von $[\kappa^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PAuCl}]\text{Cl}$ .....	103
3.3.4 $[\text{CDPP}]\text{Cl}$ als doppelte Ligandquelle für späte Übergangsmetalle .....	107
3.3.5 Sterik schlägt Elektronik im ambiphilen, kationischen Phosphin .....	112
3.3.6 Reaktion mit Wasser .....	118
3.4 Von $\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{C}$ - zu $\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P}$ -Pinzettenliganden: $\text{CDP}^{\text{R}}\text{phos}$ .....	123

3.4.1	Synthese, NMR-Spektroskopie und Struktur von CDP <sup>R</sup> phos .....	123
3.4.2	(P <sup>^C^P</sup> )-Pinzettenkomplexe von Molybdän und Wolfram.....	132
3.4.3	CDP <sup>Ph</sup> phos als Chelatligand in der Koordinationssphäre von Eisen(II).....	135
3.4.4	Mono- und dinukleare Münzmetallkomplexe von CDP <sup>Ph</sup> phos .....	139
3.4.5	Die erstmalige strukturelle Charakterisierung des Trichloridoberrylats mit CDP <sup>Ph</sup> phosH <sup>+</sup> als nicht-koordinierendes Gegenion .....	151
3.4.6	Umsetzungen mit Edelmetallverbindungen .....	153
3.5	Ringgespannte zyklische Carbodiphosphorane .....	156
3.5.1	Auf der Jagd nach einem Nebenprodukt .....	156
3.5.2	Mechanistische Studien – Intramolekulare Ligandsubstitution am divalenten Kohlenstoff(0) .....	162
3.5.3	Strukturen zyklischer Carbodiphosphorane .....	170
3.6	Studien zur Reaktivität des Hexaphenylcarbodiphosphorans .....	173
3.7	Wasserstoffbrückenwechselwirkungen als Werkzeug für das Aufspüren von Elektronendichte?.....	178
4	Zusammenfassung .....	181
5	Experimenteller Teil.....	188
5.1	Vorbemerkungen.....	188
5.2	General Remarks .....	188
5.3	Experimental Procedures.....	190
5.3.1	Optimized Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$ .....	190
5.3.2	Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Be}]$ .....	190
5.3.3	Reaction of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$ with $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ at low temperatures.....	190
5.3.4	Reactivity of the Radical Gold Complex.....	193
5.3.5	Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$ .....	195
5.3.6	Reactivity of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$ .....	195
5.3.7	Synthesis of $\{[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]\}$ .....	196
5.3.8	Attempted synthesis of $\{[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]\}$ .....	197

---

5.3.9 (Attempted) Syntheses of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2]$ .....	197
5.3.10 (Attempted) Syntheses of $\{[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2]\text{FeBr}_2\}$ .....	198
5.3.11 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$ .....	199
5.3.12 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PSe}]\text{Cl}$ .....	200
5.3.13 Attempted Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{PF}_6$ .....	200
5.3.14 Attempted Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PAuCl}]\text{Cl}$ .....	200
5.3.15 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PAuCl}]\text{Cl}$ .....	200
5.3.16 Attempted synthesis of 1,3,5-trimethyl-2-(1-phenylvinyl)benzene through gold-catalyzed hydroarylation of phenylacetylene .....	201
5.3.17 Attempted Synthesis of $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})\text{Cl}]$ .....	201
5.3.18 Attempted Synthesis of $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}]$ .....	202
5.3.19 Synthesis of $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]\text{Cl}$ .....	202
5.3.20 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PNiCl}_3]$ .....	202
5.3.21 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$ .....	203
5.3.22 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}\text{AuCl}]$ .....	203
5.3.23 Reaction of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$ with Water .....	204
5.3.24 Synthesis of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PR}_2)_2]$ (CDP <sup>R</sup> phos) .....	204
5.3.25 Synthesis of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{M}(\text{CO}_3)]$ (M = Mo, W).....	205
5.3.26 Synthesis of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{FeBr}_2]$ .....	206
5.3.27 Reactivity of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{FeBr}_2]$ .....	207
5.3.28 Attempted Synthesis of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_2]$ .....	207
5.3.29 Attempted Syntheses of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Ru}(\text{L})_2\text{X}_2]$ .....	208
5.3.30 Attempted Syntheses of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{ML}_n\text{X}_m]$ (M = Rh, Ir; L = CO, PPh <sub>3</sub> , cyclooctadiene (cod); X = H, Cl).....	208
5.3.31 Synthesis of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{M}]\text{X}$ (M = Cu, Ag, Au; X = BF <sub>4</sub> , Cl, PF <sub>6</sub> ) .....	208
5.3.32 Attempted synthesis of (3-methylcyclobut-1-ene-1,3-diyl)dibenzene .....	211
5.3.33 Attempted synthesis of dimethyl 3-(2-methylprop-1-en-1-yl)cyclopent-3-ene-1,1-dicarboxylate .....	211

## 1 Einleitung

---

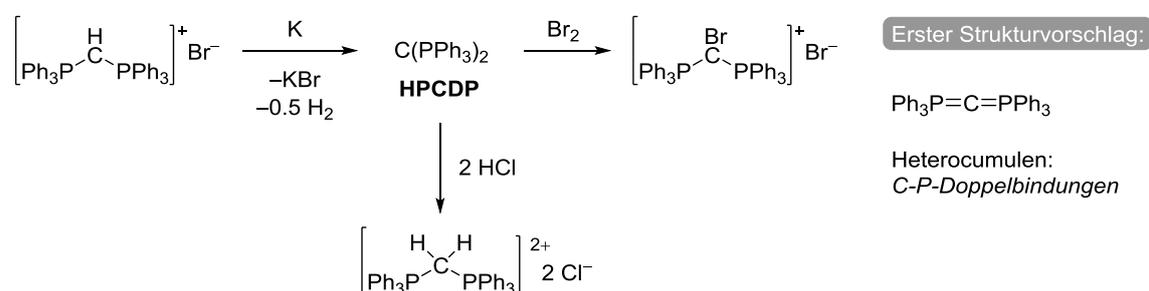
5.3.34 Attempted oxidation reactions of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Au}]\text{Cl}$ .....	211
5.3.35 Attempted Synthesis of dinuclear $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2(\text{MX/L})_2](\text{X})$ (M = Cu, Ag, Au; X = Cl, Br, PF <sub>6</sub> ) .....	212
5.3.36 Synthesis and Reactivity Studies of Cyclic CDPs.....	213
5.4 Crystallographic Details.....	214
6 Literatur.....	233

## 1 Einleitung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Chemie der Carbodiphosphorane (CDP) am Beispiel des ersten Vertreters dieser Verbindungsklasse – des Hexaphenylcarbodiphosphorans (HPCDP) – vorgestellt. Ausgehend vom zweifach *ortho*-metallierten, dianionischen Synthon, das als (C<sup>-</sup>C<sup>-</sup>C)-Pinzettenligand (Kapitel 1.3 und 3.1) dienen kann, wurden monodentate, T-förmig angeordnete (Kapitel 3.3) und tridentate (Kapitel 3.4) Phosphinliganden dargestellt. Die vorgestellte Koordinationschemie dieser Liganden umfasst sowohl Hauptgruppen-, als auch Übergangsmetallverbindungen, wobei ein Schwerpunkt auf der Chemie des Goldes liegt, die anhand ausgewählter Beispiele in dieser Einleitung (Kapitel 1.4) erläutert wird.

### 1.1 Die Betrachtung von Bindungskonzepten am Beispiel des Hexaphenylcarbodiphosphorans

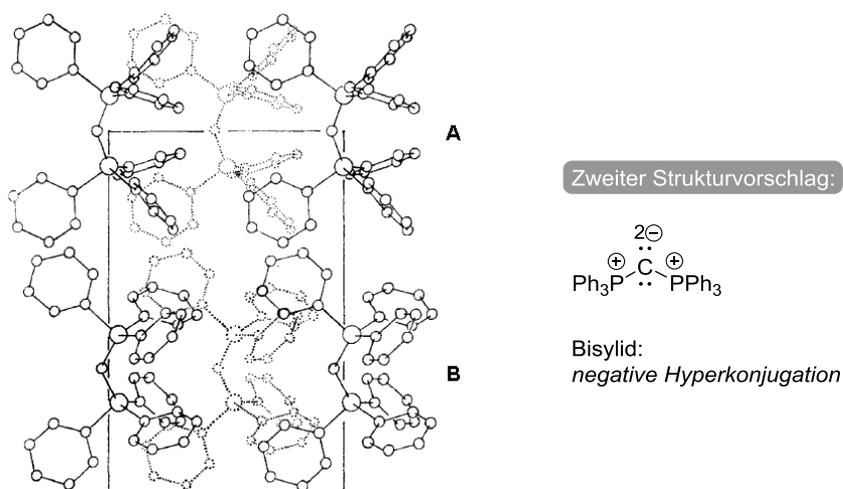
Bereits 1961 von Ramirez *et al.* beschrieben, gibt Hexaphenylcarbodiphosphoran (C(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HPCDP) bis heute Anlass zu eingehenden Untersuchungen.<sup>[1]</sup> Der Zugang zu dieser neuen Verbindungsklasse gelang erstmals durch die Deprotonierung des entsprechenden Ylid-Phosphoniumsalzes [CH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Br mit Kalium. Durch Titrationsexperimente stellten die Autoren fest, dass HPCDP als zweifache Base fungiert; mit elementarem Brom reagiert es unter Oxidation des zentralen Kohlenstoffatoms zu [CBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Br. Auf Grundlage der zu dieser Zeit vorherrschenden Theorien formulierten sie den ersten Strukturvorschlag (es sollten viele weitere folgen) des Moleküls als zwei C-P-Doppelbindungen enthaltendes, lineares Heterocumulen (Schema 1).



**Schema 1:** Die von RAMIREZ *et al.* entwickelte Synthese zur Darstellung von HPCDP, dessen Reaktivität und erster Strukturvorschlag.<sup>[1]</sup>

Schon das erste Röntgenbeugungsexperiment im Jahr 1972 an Einkristallen dieser Verbindung stellte dieses Modell in Frage, indem es zwei ihrer Eigenarten offenbarte:<sup>[2]</sup> zum einen ist die P-C-P-Einheit des Moleküls nicht – wie für ein Heterocumulen erwartet – linear, sondern

gewinkelt; zum anderen liegen im Einkristall zwei Moleküle mit deutlich verschiedenen PCP-Bindungswinkeln von  $130.1^\circ$  und  $143.8^\circ$  vor. Diese Befunde wurden im Laufe der folgenden Jahrzehnte durch weitere Einkristallstrukturanalysen des HPCDPs gestützt, die zudem die Existenz verschiedener Polymorphe und Solvate dieses Moleküls aufzeigten.<sup>[3]</sup> So berichteten Kaska und Mitarbeiter von einer orthorhombischen Modifikation, deren physikalische Eigenschaften von denen bisheriger abweicht: sie fanden die erste nicht-tribolumineszierende und zugleich in einem deutlich anderen Wellenlängenbereich emittierende Form dieses Moleküls.<sup>[4]</sup> Aus diesen Experimenten folgte der in Abbildung 1 (zusammen mit der ersten XRD-Festkörperstruktur des HPCDPs) gezeigte Strukturvorschlag, in dem das CDP als zwitterionisches, doppeltes Phosphorylid aufgefasst wird.<sup>[5]</sup>

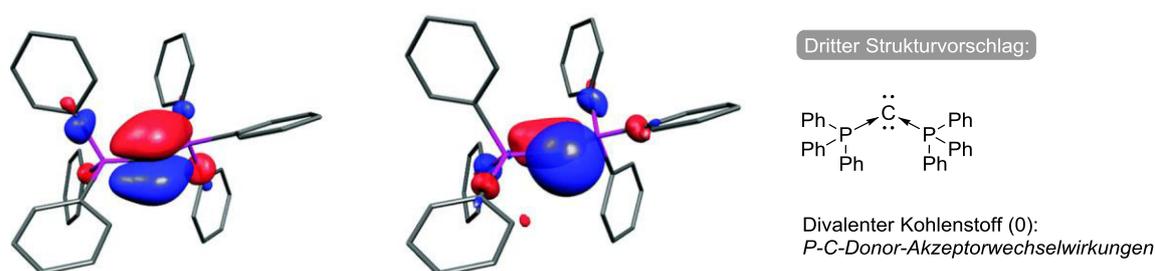


**Abb. 1:** Erste mittels Röntgenbeugungsexperimenten erhaltene Molekülstruktur<sup>[2]</sup> und daraus abgeleiteter zweiter Strukturvorschlag des HPCDPs als Bisylid.<sup>[5]</sup>

Dieses Modell, in dem neben kovalenten C-P-Einfachbindungen die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des zentralen Kohlenstoffatoms mit den  $\sigma^*(\text{P-C}^{\text{Ar}})$ -Orbitalen zur Bindungsbildung beitragen und damit die formale P-C-Bindungsordnung erhöhen (negative Hyperkonjugation), hatte über Jahrzehnte hinweg Bestand.<sup>[6]</sup>

Neben den beiden genannten Bindungskonzepten, die mit der „klassischen“ Beschreibung kovalenter Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen konform waren, wurde erstmals im Jahr 1973 die Hypothese aufgestellt, Carbodiphosphorane könnten als „Paradebeispiel“ Komplexverbindungen des Kohlenstoffs aufgefasst werden, wobei er sich auf die zuvor von der Gruppe um Nyholm veröffentlichte Arbeit zu vierfach-koordinierten Kohlenstoffverbindungen bezieht.<sup>[4]</sup> Schließlich konnten theoretische und experimentelle Studien durch die Gruppe um Frenking im Jahr 2006 diese Theorie bestätigen:<sup>[7]</sup> alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die P-

C-Bindung der CDP-Einheit von P-C-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen dominiert wird. Demnach verbleiben am im elektronisch angeregten  $^1D$ -Zustand befindlichen Kohlenstoff(0) zwei freie Elektronenpaare von  $\sigma$ - (HOMO) und  $\pi$ -Symmetrie (HOMO-1), die Bindungsbildung erfolgt durch die Koordination zweier Phosphinliganden durch ihre freien Elektronenpaare (Abbildung 2). Der Begriff „Carbone“ wurde für diese Klasse divalenter<sup>a</sup> Kohlenstoff(0)-Verbindungen  $CL_2$  eingeführt.



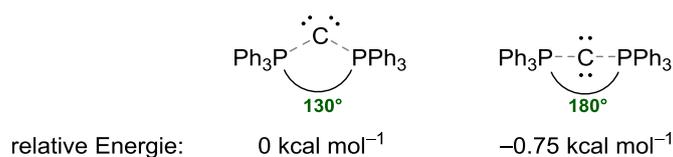
**Abb. 2:** HOMO (links) und HOMO-1 (rechts) sowie Lewisformeldarstellung von HPCDP.<sup>[7]</sup>

Mit diesem Modell lassen sich experimentelle Befunde wie der P-C-P-Bindungswinkel und die hohen ersten und zweiten Protonenaffinitäten<sup>[8]</sup> von CDPs erklären, die mit den bisherigen Beschreibungen als „Doppelylid“ oder Heterocumulen nicht im Einklang standen.

Auf die Identifizierung dieser neuen Verbindungsklasse folgte die theoretische und synthetische Entwicklung weiterer, durch verschiedene Liganden stabilisierte Carbone,<sup>[9]</sup> die Betrachtung bekannter Verbindungen unter diesem neuen Aspekt<sup>[10]</sup> (beides wird im nachfolgenden Abschnitt anhand einiger Beispiele behandelt) sowie die Ausweitung des Konzepts auf weitere Hauptgruppenelement-Donor-Akzeptorkomplexe wie Borylene ( $BHL_2$ )<sup>[11]</sup> und Silylone ( $SiL_2$ ).<sup>[12]</sup>

Im Jahr 2017 wurde eine lineare Modifikation des HPCDPs durch die Kristallisation aus Benzol erhalten,<sup>[13]</sup> wie erste quantenchemische Untersuchungen der Entdecker dieser bis *dato* unveröffentlichten Modifikation zeigen, ist der Energieunterschied zwischen diesen Modifikationen mit unterschiedlichen P-C-P-Winkeln äußerst gering, woraus die hohe Flexibilität dieser Einheit resultiert (Abbildung 2).

<sup>a</sup> Nach IUPAC (IUPAC Golden Book, doi: 10.1351/goldbook.V06588) entspricht die Valenz (*valence*) eines Atoms/Elements/Fragments der Zahl univalenter Atome (ursprünglich Wasserstoff- oder Chloratome), die mit diesem kombiniert werden können.

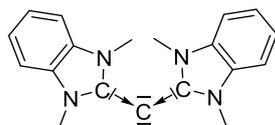


**Abb. 3:** Vergleich der relativen Energien der gewinkelten und linearen Modifikation des HPCDPs.<sup>[13]</sup>

Da in zwei weiteren Gruppen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg – darunter auch im eigenen Arbeitskreis im Jahr 2014<sup>[37]</sup> – ebenfalls diese lineare Modifikation aus Benzol erhalten wurden, wurden experimentelle und theoretische Analysen dieser Verbindung durchgeführt, die zum Zeitpunkt dieser Niederschrift noch nicht abgeschlossen sind. Ein Teilaspekt dieses Falls wird in Kapitel 3.7 erläutert.

## 1.2 Koordinierter Kohlenstoff: Neue Verbindungen und alte Bekannte

Inspiziert von dem in Abschnitt 1.1 erläuterten, von der Gruppe um Frenking beschriebenen Modells des durch zwei neutrale Phosphinliganden koordinierten Kohlenstoffs wurde eine Vielzahl neuartiger Hauptgruppenverbindungen entwickelt.<sup>[7]</sup> So folgte auf die quantenchemische Betrachtung der bis dahin unbekanntem Verbindungsklasse der Carbodicarbene (CDC)<sup>[14]</sup> kurz darauf deren synthetische Realisierung durch die Gruppen um Bertrand<sup>[15]</sup> und Fürstner<sup>[16]</sup>. Anstelle von Phosphinen in CDPs wird der zentrale Kohlenstoff der CDCs durch die Koordination zweier Carbenliganden stabilisiert; in Abbildung 4 ist die Struktur des ersten CDCs abgebildet, in der die für Carbene charakteristische Abwinkelung der  $\text{L} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{L}$ -Einheit erkennbar ist.<sup>[15]</sup>

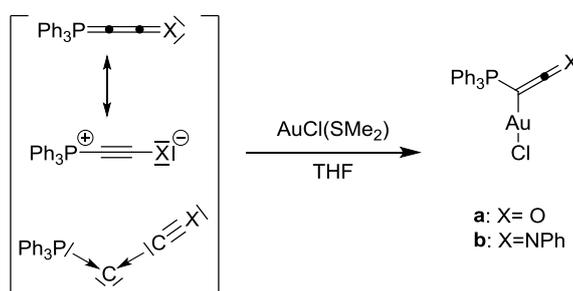


**Abb. 4:** Lewisstrichformel des von der Gruppe um Bertrand entwickelten Carbodicarbens.<sup>[15]</sup>

Inzwischen finden nicht nur CDC-Übergangsmetallkomplexe Einsatz in der Homogenkatalyse<sup>[17]</sup> – als Organokatalysatoren ermöglicht diese Klasse von Carbonen beispielsweise die Methylierung von Aminen mit  $\text{CO}_2$  als Synthon.<sup>[18]</sup> Wie quantenchemische Untersuchungen aufzeigen, sollten Carbene zudem in der Lage sein, bislang nicht beschriebene Hauptgruppenverbindungen zu stabilisieren.<sup>[19]</sup>

Neben der Darstellung neuer Verbindungsklassen führte der mit der Beschreibung von Carbonen als koordinierte Kohlenstoffverbindungen induzierte Perspektivenwechsel auch zu der

neuerlichen Betrachtung altbekannter Moleküle. Unter dem Titel „*Coordination Chemistry at Carbon*“ veröffentlichte die Gruppe um Fürstner eine systematische Untersuchung von als Carbene suspekter Verbindungen (Schema 2).<sup>[16]</sup> Darunter fällt laut der Autoren auch das bereits im Jahr 1966 durch Daly und Wheatley beschriebene Phosphacumulenyliid<sup>[20]</sup>  $\text{Ph}_3\text{PCCO}$ ;<sup>[21]</sup> schon seine Entdecker konstatierten aufgrund der Kristallstrukturanalyse, die eine Winkelung der P-C-C-Einheit um  $145.5^\circ$  aufzeigte, dass diese Verbindung „*clearly unique*“ sei. Dieses wurde durch die Umsetzung von HPCDP mit  $\text{CO}_2$  in einer Wittig-artigen Reaktion erhalten.



**Schema 2:** Mesomere Grenzstrukturen von Phosphacumulenyliiden und Darstellung derer Gold(I)chloridkomplexe.

In seinem 2013 erschienenen Essay zieht Schmidbaur Vergleiche zwischen bekannten Phosphoryliden und Carbonen.<sup>[10]</sup> Bemerkenswert ist hierunter das von seiner Arbeitsgruppe 31 Jahre zuvor veröffentlichte Triphenylphosphoniumcyclopropylid, dessen „Röntgenbeugungsanalyse [...] erstmals die genannte (Anm. d. A.: pyramidale) ungewöhnliche Geometrie der Ylid-Funktion“ offenbarte. Dieser überraschende Befund – in „bisherigen Strukturuntersuchungen (wurden) ausnahmslos trigonal-planare“ Phosphorylide gefunden – wurde in der Originalveröffentlichung auf die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaars am ylidischen Kohlenstoffatom zurückgeführt.<sup>[22]</sup> Schon damals zeigten sich die Autoren besorgt über zu dieser Zeit vorherrschende Bindungsmodelle, die zu engstirnigen Betrachtungsweisen und falschen Interpretationen führten:

Die Doppelbindungsformulierung der Ylen-Schreibweise suggeriert natürlich auch diese (Anm. d. A.: planare) Geometrie, da in ihr die  $\pi$ -Wechselwirkung ein Optimum erreichen sollte. [...]

Die bisher den theoretischen Berechnungen zugrunde gelegten planaren Modelle sind ebenso revisionsbedürftig wie die Extrapolation struktureller Daten aus den Spektren, denn bei letzteren wurden kurioserweise aus irrigen Meßwerten tendenziell richtige Vorhersagen gemacht.<sup>[22]</sup>

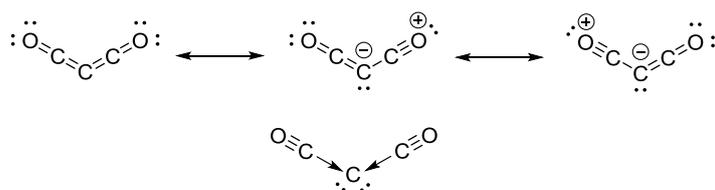
Schmidbaur nutzt das den Carbonen zugrunde liegende Bindungsmodell zur neuerlichen Interpretation des pyramidalen Phosphorylids; das Resultat seiner Überlegungen ist in

Abbildung 5 zu sehen: für die Betrachtung von Triphenylphosphoniumcyclopropylid als durch je einen Triphenylphosphin- und einen Ethylenligand koordinierten, divalenten Kohlenstoff(0) spreche neben der Struktur auch die Reaktivität des Moleküls. Daraus folgert Schmidbauer für dieses und andere Ylide eine nahe strukturelle Verwandtschaft zu CDPs – entsprechend stellt er diese in Form der für in Hauptgruppenverbindungen vorliegenden, aus Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen resultierenden Bindungen inzwischen gebräuchlichen Pfeildarstellung dar.



**Abb. 5:** Lewis-Strichformeln vor dem Hintergrund vorherrschender Bindungskonzepte von Triphenylphosphoniumcyclopropylid.

Eben diese Pfeildarstellung als Symbol von Koordinationsverbindungen der Hauptgruppenelemente war nicht nur wegweisend für die zuvor anhand einiger Beispiele beschriebenen Neuentwicklungen und -betrachtungen einer großen Zahl von Verbindungsklassen. Sie war auch Auslöser einer angeregten Diskussion über die Bedeutung von Lewis-Strichformeln im Zeitalter hochentwickelter experimenteller und quantenchemischer Methoden der Bindungsanalyse. In ihrem „Plädoyer für weniger Pfeile“ stellen Himmel, Krossing und Schnepf das Vorliegen dativer Bindungen in Hauptgruppenelementverbindungen in Frage.<sup>[23]</sup> Ihr Hauptvorwurf: die auf diesem Konzept basierende Konstruktion „neuer Pseudo-Verbindungsklassen“ sei pure Vermarktungsstrategie und widerspräche in vielen Fällen Experimenten und Rechenergebnissen. Gemeint sind damit vor allem Darstellungen, in denen *Formalladungen* der gewählten Grenzformel(n) nicht dem Elektronegativitätsverhältnis der beteiligten Elemente entsprechen. Mit ihrer Darstellung der zwitterionischen Grenzformeln von Kohlenstoffsuboxid in der „konventionellen“ Lewisschreibweise demonstrieren die Autoren allerdings – wenn auch unbeabsichtigt – die grundlegende Problematik dieses Ladungsformalismus, die gleichermaßen für normale kovalente wie für Donor-Akzeptor-Bindungsbeschreibungen besteht (Schema 3).



**Schema 3:** Mesomere Grenzformeln von  $C_3O_2$  mit positiver Partialladung am Sauerstoff, wie abgebildet in dem von Himmel, Krossing und Schnepf verfassten Essay (oben) und Pfeildarstellung von  $C_3O_2$  als C-CO-Donor-Akzeptor-Komplex mit divalentem Kohlenstoff (0).<sup>[23]</sup>

Während die einen den Gebrauch eines Bindungspfeils als „extrem“ betrachten, erscheint den anderen das Zeichnen eines isotropen Strichs – oder zwei, oder drei Strichen – zur Verbindung zweier Atome als provokant, weil nicht der tatsächlichen Ladungsverteilung und Bindungssituation im Molekül angemessen. Als Vertreter der ersten Fraktion ist es der erstrebenswerte Wunsch nach einer möglichst einfachen Darstellungsweise chemischer Verbindungen in der Wissenschaftskommunikation, der Himmel, Krossing und Schnepf bewegt:

Ist es denn wirklich notwendig, zur Bindungsbeschreibung erst den Computer einzuschalten und eine quantenchemische Rechnung durchzuführen? Bindungskonzepte müssen doch aus sich selbst heraus verständlich und auch im Bereich der Oberstufe an der Schule vermittelbar sein.<sup>[23]</sup>

Dass solche gut verdaulichen, seit Jahr(zehnt)en bestehenden Konzepte gemeinsam mit ihren Verwendern mitunter an ihre Grenzen stoßen, erkannte Schmidbaur schon 1982 (s. 1.2). Problematisch sind jedoch nicht diese oft vereinfachenden Konzepte und ihr „Wahrheits“gehalt, die – innerhalb ihrer Grenzen angewandt – äußerst nützlich für die Weitergabe von unserer Vorstellung der Chemie innewohnenden Prinzipien sind; so ist beispielsweise das Wissen um Trends im PSE unerlässlich für das sich im Laufe des Studiums entwickelnde Gespür für Struktur und Reaktivität chemischer Verbindungen. Es ist die Vermittlung solcher Konzepte als Dogmen, das Ziehen strikter Grenzen zwischen Reaktionstypen und Verbindungsklassen, die sich im besten Falle in Ernüchterung heranreifender Wissenschaftler beim Blick in die entsprechenden Originalveröffentlichungen auflösen.

Der Blick in aktuellere, in den renommierten Fachjournalen erschienenen Veröffentlichungen zeigt die Konsequenzen dieser Art der Wissenschaftskommunikation: es besteht der Anspruch, Antworten zu geben anstelle der Freiheit, Fragen zu stellen. Wird ein neues Konzept vorgestellt, bedarf es laut Himmel, Krossing und Schnepf der Kennzeichnung „extreme(r) Schreibweisen als ungewöhnliche Notation“. Diese Forderung zeigt, dass die Grenzen von der Verschrift- und Verbildlichung chemischer Eigenschaften nicht im Bewusstsein vieler ihrer Benutzer ist. Dass jede dieser in eine Abbildung passenden Schreibweisen eine extreme Darstellung der

„Wirklichkeit“ ist, zeigen eben diese Bindungsstriche (oder Pfeile) oder Buchstabenkodizes, mit denen wir unvorstellbar komplexe Systeme darstellen.

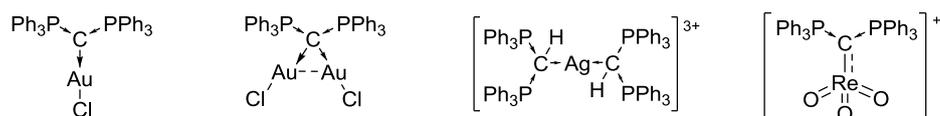
Eine weitere Konsequenz des im etablierten Modellsystem festgefahrenen Denkens ist die beschränkte Möglichkeit der Vorhersage unbekannter Verbindungsklassen:

Die Übertragung des DCD-Modells aus der Übergangsmetallchemie [...] auf die Hauptgruppenchemie hat diese nachhaltig bereichert. Natürlich kann man a posteriori die Moleküle auch mit mesomeren Grenzformeln beschreiben. Wenn man dies tut, sollte man aber zumindest den Unterschied zwischen den formalen Ladungen einer Lewis-Struktur und der realen Ladungsverteilung kennen. [...] Nach dem Lesen des Essays von HKS (Anm. d. A.: Himmel, Krossing und Schnepf) habe ich den Eindruck, dass der Bindungsstrich einer Lewis-Struktur bei den Autoren zu einem Balken vor den Augen mutiert ist, der die Sicht auf neue Erkenntnisse verhindert (G. Frenking).<sup>[24]</sup>

In einem Punkt herrscht entschiedene Einigkeit zwischen Schmidbaur, dem Autorentrio des Essays und Frenking: neue Konzepte beleben den Diskurs in den Naturwissenschaften und dienen der Erinnerung daran, dass sogenanntes „Lehrbuchwissen“ stetiger Hinterfragung und Auffrischung bedarf.

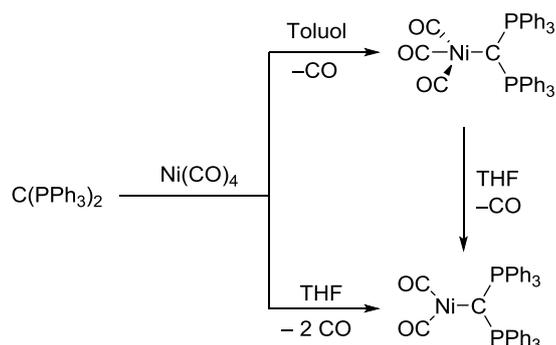
### 1.3 Carbodiphosphorane als Komplexbildner

Mit ihren zwei freien Elektronenpaaren von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Symmetrie können Carbone als Zwei- und Vierelektronenpaardonoren wirken;<sup>[7]</sup> eine Vielzahl mono- und (hetero-)dinuklearer CDP-Metallkomplexe wurde beschrieben, wie in Abbildung 6 anhand Silber(I)-, Gold(I)- und Rhenium(VII)-CDP-Komplexen demonstriert wird.<sup>[25]</sup> Wie die Gruppe um Sundermeyer durch die Synthese, Struktur- und Normalkoordinatenanalyse des kationischen Organorhenium(VII)-Komplexes  $[(\text{HPCDP})\text{ReO}_3][\text{ReO}_4]$  zeigen konnte, kann das HPCDP als  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorligand dienen; der Vergleich mit den Oxidoliganden  $\text{O}^{2-}$  zeigte, dass die Donorfähigkeit des CDPs die der formal zweifach negativ geladenen Liganden sogar übertrifft.<sup>[25]</sup>



**Abb. 6:** Beispiele mono- und dinuklearer CDP-Übergangsmetallkomplexe.

Dass CDPs nicht nur als reine  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorliganden dienen, sondern Carbone als schwache  $\pi$ -Akzeptoren die Kohlenstoff-Metallbindungsordnung erhöhen können, zeigen kombinierte experimentelle und theoretische Analysen von HPCDP-Nickelcarbonylverbindungen (für die quantenchemischen Rechnungen wurde HPCDP durch  $C(PH_3)_2$  als geeignetes Modellsystem ersetzt). So konnten Petz, Frenking und Mitarbeiter zeigen, dass der zuvor veröffentlichte CDP-Ni(0)-Tricarbonylkomplex,<sup>[26]</sup> assistiert durch ein koordinierendes Lösungsmittel (in diesem Beispiel THF), in den entsprechenden Dicarbonylkomplex überführt werden kann (Schema 4).<sup>[27]</sup> In ersterem resultiert die, gegenüber der  $M \rightarrow C-\pi$ -Rückbindung dominierende  $C \rightarrow M-\sigma$ -Donierung (Verhältnis Donierung ( $d$ ) zu Rückdonierung ( $r$ ):  $d/r = 4.93$ ) des CDPs laut *Charge Decomposition Analysis* (CDC) und IR-spektroskopischen Messungen in einer stärkeren Metall-Ligand-Wechselwirkung, als sie für die Ni-C-Bindung in  $Ni(CO)_4$  ( $d/r = 2.11$ ) gefunden wird. Dagegen spielt die Metall- $C^{CDP}$ -Rückbindung in letzterem gemäß CDC ( $d/r = 3.45$ ) eine größere Rolle. Entsprechend ist der Metall-Kohlenstoffabstand im Dicarbonylkomplex ( $d = 1.990(3) \text{ \AA}$ ) kürzer als der im Tricarbonylkomplex ( $d = 2.110(3) \text{ \AA}$ ).

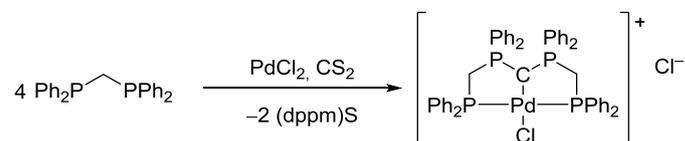


**Schema 4:** Lösungsmittelabhängige Ligandsubstitutionsreaktion von HPCDP an Nickeltriacarbonyl unter Verdrängung eines bzw. zweier CO-Liganden.

Dass CDPs als Liganden für in der homogenen Katalyse wirksame Metallkomplexe eingesetzt werden und etablierte Liganden wie NHCs übertreffen können, zeigen theoretische Untersuchungen am Grubbs-Katalysator der zweiten Generation<sup>[28]</sup> für die Olefinmetathese.<sup>[29,30]</sup> Quantenchemische Rechnungen prognostizieren, aufgrund des stärkeren Donorcharakters der Carbone im Vergleich zu N-heterozyklischen Carbenen eine daraus resultierende, höhere Aktivität des Katalysators.

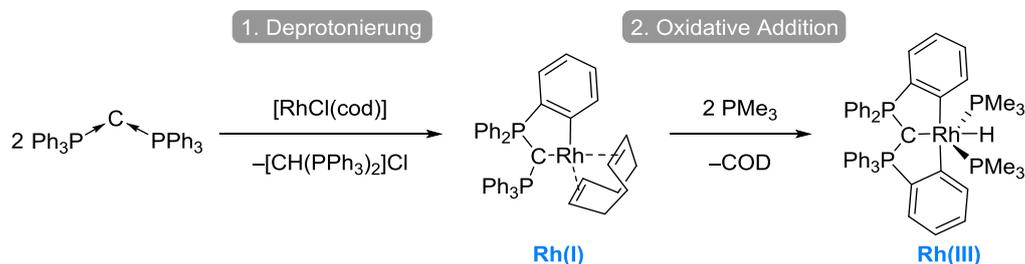
Eine Erweiterung der CDP-Liganden um weitere Donorfunktionen zu doppelten Fünfringchelatabbildnern – bekannt als Pinzettenliganden – gelang der Gruppe um Peringer durch die mechanistisch nicht aufgeklärte Reaktion von Bis-diphenylphosphinomethan (dppm) mit Kohlenstoffdisulfid in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Dichloridopalladium(II).<sup>[31]</sup>

Dabei entsteht der in Schema 5 gezeigte, monokationische Palladium(II)-(P<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>P)-Pinzettenkomplex.



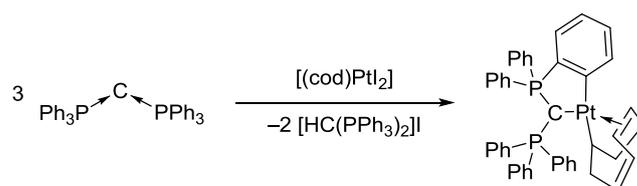
**Schema 5:** Darstellung des CDP-basierten Palladium(II)-(P<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>P)-Pinzettenkomplexes.

Über eine zweistufige Sequenz aus Deprotonierung und oxidativer Addition verläuft die in Schema 6 abgebildete, von der Gruppe um Cavell im Jahr 2005 entwickelte Reaktion zweier Äquivalente HPCDP mit [(cod)RhCl]. Dabei fungiert ein Äquivalent des CDPs als Base, das zweite wird zunächst als Chelatligand, im zweiten Schritt – vermittelt durch die Zugabe von Trimethylphosphin – als Pinzettenligand in die Koordinationssphäre des Rhodiums eingeführt.<sup>[32]</sup> Auf diese Weise konnten sowohl der Rh(I)-, als auch der trigonal-bipyramidale Rh(III)-Hydridkomplex erhalten und strukturell charakterisiert werden.



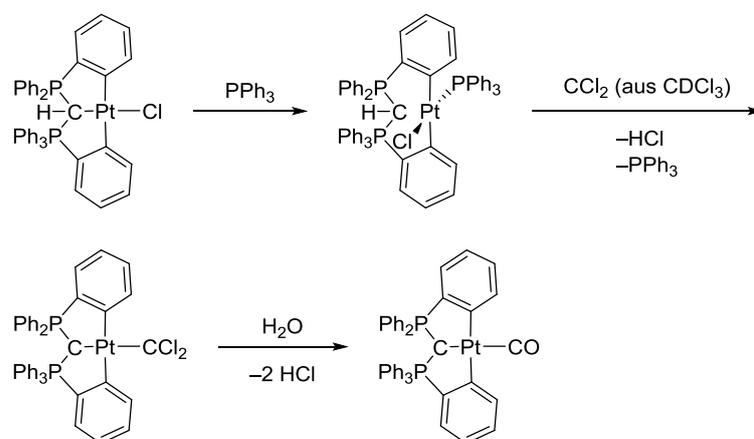
**Schema 6:** Zweistufige Synthese des trigonal-bipyramidalen Rh(III)-(C<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>C)-Pinzettenkomplexes.

Ausgehend von [(cod)PtI<sub>2</sub>] wird bei der Umsetzung mit drei Äquivalenten HPCDP der Palladium(II)-Chelatkomplex als Produkt der dirigierten Deprotonierungen des CDPs (Präkoordination durch das Carbon) und des Cyclooctadiens (Präkoordination durch die Doppelbindung in α-Stellung) erhalten.<sup>[33]</sup> Wieder dienen zwei Äquivalente des CDPs als Base.



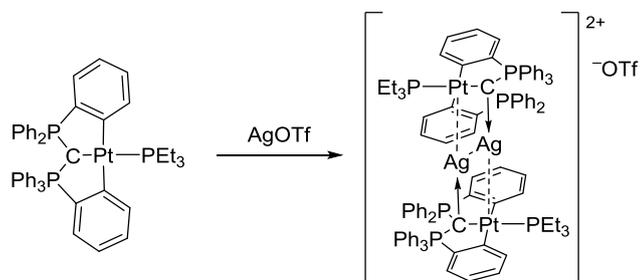
**Schema 7:** Zwei dirigierte Deprotonierungsreaktionen liefern den durch drei Kohlenstoffatome koordinierten Palladium(II)-Komplex.

Wie das HPCDP selbst wirkt auch das einfach-protonierte, *ortho*-dimetallierte CDP als Ligand, wie Petz *et al.* anhand des in Schema 8 gezeigten Platin(II)komplex demonstrierten. Dieser reagiert, gemäß der postulierten Reaktionsfolge der Autoren, über den durch Triphenylphosphinzugabe entstehenden [(C,C)Pt(PPh<sub>3</sub>)Cl]-Komplex mit aus Chloroform unter Lichteinfluss gebildeten Dichlorocarben unter HCl-Eliminierung und Dissoziation des Phosphinliganden zum (C<sup>^</sup>C<sup>^</sup>C)-Platindichlorocarbencomplex. Dieser unterliegt in Anwesenheit der für Osmiumverbindungen<sup>[34]</sup> bekannten Hydrolyse des CCl<sub>2</sub>-Liganden zum entsprechenden Pt(II)-CO-Komplex.<sup>[35]</sup>



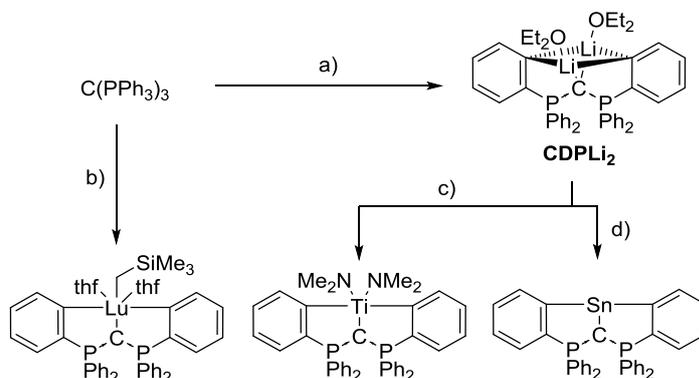
**Schema 8:** Vorgeschlagene Reaktionsfolge der Bildung des (C<sup>^</sup>C<sup>^</sup>C)-Platincarbonylkomplexes.

Der erste heteronukleare CDP-Komplex wurde in Form des in Schema 9 gezeigten Ag(I)/Pt(II)-Komplexes durch die Umsetzung des CDP-Pt(II)-Pinzettenkomplex mit Silbertriflat erhalten. Neben der Koordination des CDPs über sein zweites freies Elektronenpaar von  $\pi$ -Symmetrie spielen metallophile Wechselwirkungen zwischen den geschlossenschaligen Metallionen eine große Rolle für die Stabilität dieses doppeldeckerartigen Komplexes.<sup>[36]</sup>



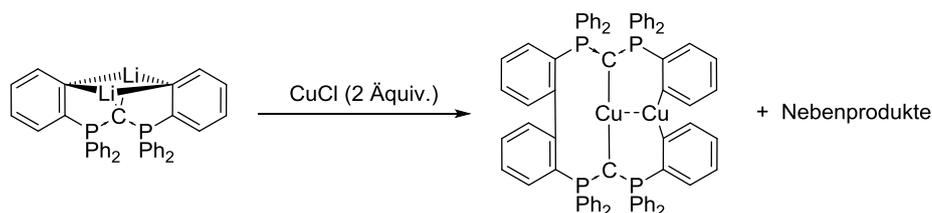
**Schema 9:** Darstellung des ersten heterodinuklearen CDP-Komplexes durch die Umsetzung des (C<sup>^</sup>C<sup>^</sup>C)-Platin(II)-Pinzettenkomplexes mit Silbertriflat.

Die Chemie des zyklometallierten HPCDPs wurde im eigenen Arbeitskreis seit 2011 unter anderem durch die in Schema 10 gezeigten Umsetzungen mit Verbindungen der frühen Übergangsmetalle, Seltenerdmetallpräkursoren und Hauptgruppenhalogeniden erweitert.<sup>[37]</sup>



**Schema 10:** Darstellung verschiedener ( $C^A C^A C$ )-Pinzettenkomplexe des HPCDPs durch die Umsetzungen mit a)  $n\text{BuLi}$  (2 Äquiv.); b)  $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$  und Salzeliminierungsreaktionen ausgehend von  $\text{CDPLi}_2$  mit c)  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ ; d)  $\text{SnCl}_2$ .

Neben der bereits zuvor eingesetzten Methode der *ortho*-dirigierten Deprotonierung des Moleküls mit Metallalkylverbindungen wie *n*-Butyllithium wurden durch die Salzeliminierungsrouten, ausgehend von  $\text{CDPLi}_2$ , eine Vielzahl neuer CDP-Pinzettenkomplexe der frühen Übergangs- und Hauptgruppenmetalle erhalten. Bei der Umsetzung von  $\text{CDPLi}_2$  mit Kupfer(I)chlorid wurde eine unselektive Reaktion beobachtet; aus dem Reaktionsgemische wurden Einkristalle erhalten, durch Röntgenbeugungsexperimente wurde die Struktur des in Schema 11 abgebildeten, zweikernigen Kupfer(I)-Komplexes erhalten.



**Schema 11:** Umsetzung von  $\text{CDPLi}_2$  mit zwei Äquivalenten Kupferchlorid unter Bildung eines den dinuklearen Kupfer(I)-Komplex enthaltenen Produktgemisches.

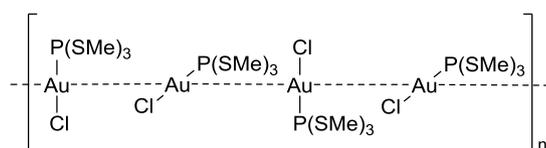
Der im Zuge dieser mechanistisch nicht weiter untersuchten Reaktion gebildete Ligand ist das Produkt einer *ortho*- $C^{\text{Aryl}}-C^{\text{Aryl}}$ -Kupplung zweier Äquivalente  $\text{CDPLi}_2$ .

## 1.4 Die Sonderstellung des Goldes im Periodensystem

Nachdem noch Anfang der 1990er Jahre Gold aufgrund seiner Reaktionsträgheit für „tot“ erklärt wurde,<sup>[38]</sup> ist die Chemie des Goldes durch die Kenntnis und Nutzung seiner Carbophilie für die Vermittlung oder Katalyse organischer Schlüsselschritte in den darauf folgenden zwei Jahrzehnten aufgeblüht.<sup>[39,40]</sup> Hierfür wurde eine Vielzahl von Goldkomplexen synthetisiert und deren Reaktivität studiert.<sup>[41]</sup> In diesem Kapitel sollen einige für diese Arbeit interessante Besonderheiten des edlen Metalls herausgegriffen werden.

Maßgeblich beeinflusst werden die Eigenschaften des Goldes durch relativistische Effekte, die insbesondere bei den schwereren Elementen des Periodensystems zu einem Massenzuwachs der durch die hohe Masse des Atomkerns stark beschleunigten, kernnahen Elektronen führen.<sup>[42]</sup> Die damit verbundene Stabilisierung und Kontraktion der s- und p-Orbitale erniedrigt die effektive Kernladung, die auf die dadurch expandierenden d- und f-Orbitale wirkt.<sup>[40,43]</sup> Dieser Effekt ist bei Element 79 am stärksten ausgeprägt und macht es daher zu einem hochinteressanten Studienobjekt.<sup>[44,45]</sup>

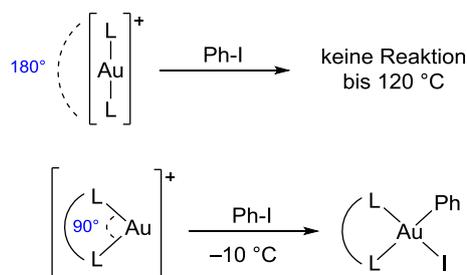
Die Neigung von Gold(I)-Verbindungen zur Ausbildung von Aggregaten und Clustern ist auf die Wechselwirkung dieser geschlossenschaligen Systeme im Sinne von die Coulombabstoßung übertreffender, attraktiver van der Waals- bzw. Dispersionswechselwirkungen zurückzuführen.<sup>[46]</sup> Unter dem im Jahr 1987 erstmals verwendeten Begriff „Auophilie“<sup>[47]</sup> zusammengefasst, führen diese zur Ausbildung von Gold-Gold-Kontakten mit Abständen von 2.50-3.50 Å.<sup>[48]</sup> In manchen Fällen übertreffen die Energien dieser nicht-klassischen Bindungen sogar jene starker Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[49]</sup> Diese führen zu der Ausbildung von Dimeren, Oligo- oder Polymeren im Festkörper; beispielhaft ist in Abbildung 7 die Repeatingeinheit des eindimensionalen Aggregates von [(MeS)<sub>3</sub>PAuCl] gezeigt, in dem Gold-Gold-Abstände von 3.163 Å vorliegen und damit die Summe der van der Waals-Radii von 3.8 Å deutlich unterschritten wird.<sup>[50]</sup>



**Abb. 7:** Repeatingeinheit der polymeren Kette von [(MeS)<sub>3</sub>PAuCl] im Festkörper.<sup>[50]</sup>

Trotz des massiven Einsatzes von Gold(I)- und Gold(III)-Verbindungen in der homogenen Katalyse beruhen die in den entsprechenden Veröffentlichungen vorgestellten Reaktionsmechanismen meist auf Vermutungen, die allenfalls durch indirekte Hinweise gestützt

werden.<sup>[41]</sup> Demnach stellen Arbeiten, die Reaktionspfade durch die Identifizierung von Zwischenprodukten aufzeigen, Meilensteine in der Neu- und Weiterentwicklung der Chemie des Goldes dar. Wie Entwicklungen der letzten Jahre zeigen, zeigen Gold(I)- und Gold(III)-Komplexe – anders als bis dahin für die  $\pi$ -aziden und carbophilen, aber darüber hinaus „inerten“ (partiell) geschlossenschaligen Systeme vermutet – fundamentale Reaktionsschritte von Organometallverbindungen eingehen.<sup>[51]</sup> So konnte beispielsweise die Gruppe um Bourissou anhand NMR-spektroskopischer Studien zeigen, dass Gold(III)-Komplexe Insertionsreaktionen eingehen können.<sup>[52]</sup> Vorhergesagt auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen<sup>[53]</sup> und kurze Zeit später experimentell bestätigt<sup>[54]</sup> können Gold(I)-Verbindungen unter oxidativer Addition von Aryl(pseudo)halogeniden in die entsprechenden Gold(III)-Verbindungen überführt werden. Damit konnte erstmals eine, aufgrund der Schrägbeziehung im Periodensystem bereits vermutete, aber durch die scheinbare Unfähigkeit des Goldes zu derartigen Transformationen nie gefundene, Verbindung zum Palladium und dessen reicher, auf den Reaktionspfaden der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierungen beruhender Chemie gefunden werden.<sup>[55]</sup> Nachdem die Theoretiker „wie so oft (voran)gingen“, wurde diese Reaktion durch eine gezielte Veränderung des Ligandensystems realisiert: der kleine Bisswinkel eines Diphosphins und die damit verbundene Verzerrung des Gold(I)-Komplexes ermöglicht die oxidative Addition von Iodbenzol.<sup>[55,56]</sup>

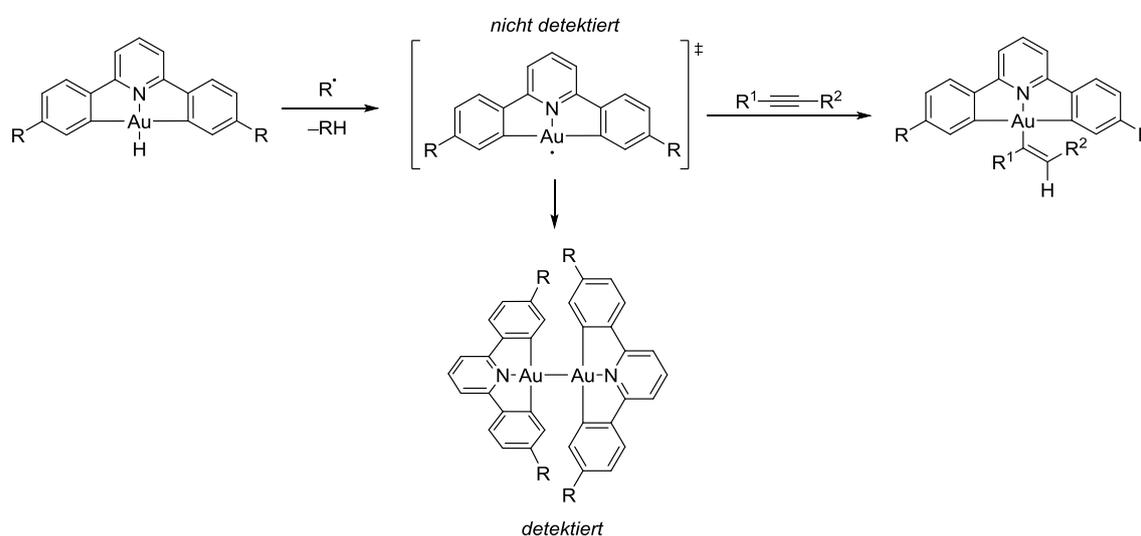


**Schema 12:** Realisierung der oxidativen Addition an Gold(I) durch Iodbenzol durch den Einsatz eines Chelatliganden mit kleinem Bisswinkel (in Anlehnung an Schema 1 des zitierten *Highlights* von Teles<sup>[55]</sup>).

Während für die homogene Katalyse Verbindungen in den bevorzugten Oxidationsstufen des Goldes von +1 und +3 vielfältig eingesetzt werden, haben Präkatalysatoren mit der formalen Oxidationsstufe von +2 am Metall keine Bedeutung für die Vermittlung oder Katalyse organischer Schlüsselschritte. Ein Grund dafür liegt in der Seltenheit mononuklearer Gold(II)-Komplex – im Jahr 2017 wurde der neunte strukturell charakterisiert<sup>[57]</sup> –, die wiederum auf die hohe Dimerisierungs- und Disproportionierungstendenz der  $d^9$ -Spezies zurückzuführen ist.<sup>[58]</sup> Im Gegensatz zu Kupfer, dessen zweite Ionisierungsenergie im Bereich der des Goldes liegt, ist die dritte Ionisierungsenergie von Gold kaum höher als die zweite.<sup>[59]</sup> Zudem liegt das im  $\text{Gold}^{2+}$

einfach besetzte  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch sehr viel höher als das des Kupfer<sup>2+</sup>,<sup>[60]</sup> beide Effekte führen zu der bereitwilligen Disproportionierung von Gold<sup>2+</sup> zu Gold<sup>+</sup> und Gold<sup>3+</sup>, sofern kein geeignetes Ligandsystem dies verhindert. Sofern das ungepaarte Elektron (hauptsächlich) metallzentriert ist und demnach die für den <sup>197</sup>Au-Kern ( $I = 3/2$ ) erwartete Hyperfeinaufspaltung im EPR-Spektrum zu vier äquivalenten Linien vorliegt, wird von einem „echten“ Gold(II)-Komplex gesprochen.<sup>[61]</sup> Bei den meisten paramagnetischen Goldkomplexen handelt es sich dagegen um Verbindungen mit formaler Oxidationsstufe am Metall von +1, also in seinem geschlossenschaligen  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration, in denen das ungepaarte Elektron über den redoxaktiven („nicht-unschuldigen“) Liganden delokalisiert ist.<sup>[61]</sup> Alle bislang beschriebenen diamagnetischen und dinuklearen Gold(II)-Komplexe mit kovalenter Gold-Gold-Bindung sind dagegen thermisch äußerst stabile Verbindungen, die jedoch bereitwillig mit (verkappten) Radikalen wie Iod unter oxidativer Au-Au-Bindungsspaltung reagieren.<sup>[62,63]</sup>

Von Hinweisen auf radikalische Reaktionswege im Zuge von Hydroaurierungsreaktionen von Alkinen durch Gold(III)-Verbindungen berichtete die Gruppe um Bochmann im Jahr 2016: ihre experimentellen und quantenchemischen Studien legen nahe, dass ein trigonaler, radikalischer Goldkomplex die entscheidende Rolle für die Stereo- und Regioselektivität der Hydroaurierung von Alkinen spielt (Schema 13).<sup>[64]</sup>



**Schema 13:** Durch Regioselektivität der Hydroaurierung, Detektierung des dinuklearen Gold(II)-Komplexes und quantenchemische Rechnungen gestützt, radikalischer Mechanismus der Hydroaurierung von Alkinen.

Die Bildung dieser nicht-detektierbarer, aber indirekt in Form entsprechender dinuklearer Gold(II)-Komplexe nachweisbarer, Intermediate wird als Resultat homolytischer Au-H-

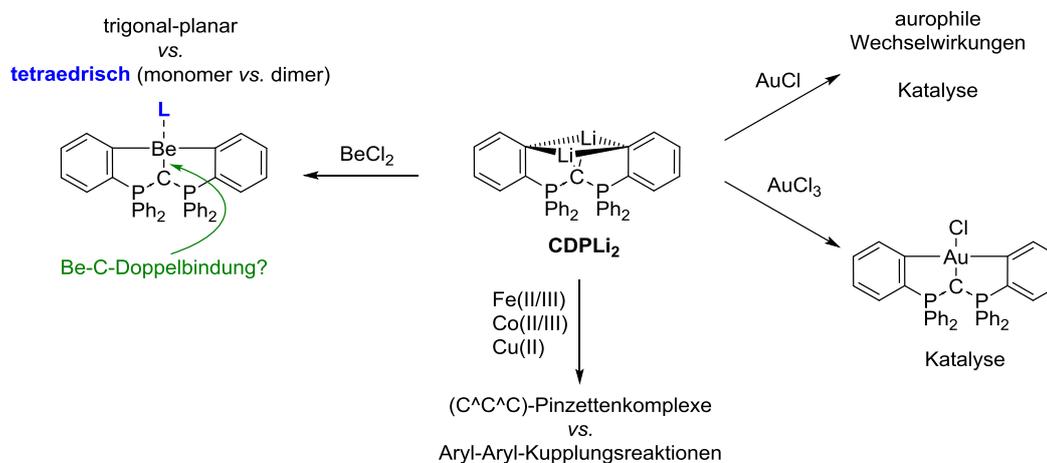
Bindungsdissoziationen im Präkatalysator interpretiert. Durch die im Reaktionsgemisch vorliegenden Alkine werden diese hochreaktiven Spezies vermutlich sofort abgefangen.

Über diesen Hinweis auf Einelektronenreaktionswege in Gold-katalysierten Transformationen hinaus existieren Berichte von den Gruppen um Toste,<sup>[65]</sup> Hashmi<sup>[66]</sup> und Glorius,<sup>[67]</sup> die ebenfalls intermediär gebildete Gold(II)-Verbindungen im Zuge von Photoredoxkatalysen vermuten.

## 2 Aufgabenstellung

Seit den in Kapitel 1.1 vorgestellten Arbeiten zu Carbodiphosphoranen (CDP) und verwandten Verbindungen im Jahr 2006 besteht wachsendes Interesse an Carbonen und deren mono- und (hetero-)dinuklearen Komplexen.

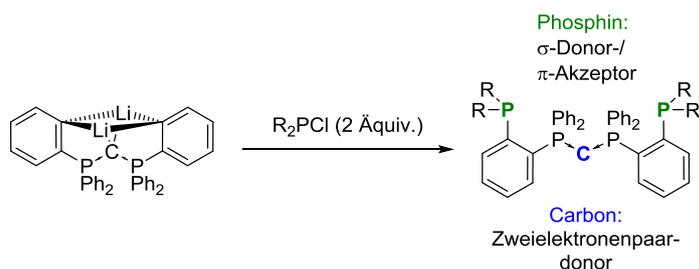
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die in Kapitel 1.3 beschriebene Koordinationschemie des zweifach *ortho*-metallierten HPCDPs um ausgewählte Beispiele erweitert werden (Schema 14). So sollte erstmals die Reaktivität von **CDPLi<sub>2</sub>** gegenüber offenschaligen Übergangsmetallverbindungen untersucht werden. In Kooperation mit Dr. Magnus Buchner wurde die Synthese eines (C<sup>^</sup>C<sup>^</sup>C)-Beryllium(II)-Komplexes angestrebt. Weiterhin sollte erstmals ein analoger Pinzettenkomplex von Gold(III) dargestellt werden. Auch die bislang nicht untersuchte Reaktivität von Gold(I)-Verbindungen gegenüber **CDPLi<sub>2</sub>** sollte untersucht werden. Die dabei erhaltenen CDP-Goldkomplexe sollten nicht nur aus theoretischer und strukturchemischer Perspektive, sondern auch hinsichtlich ihrer Eignung als Vorläuferkomplexe in homogenen Katalysen untersucht werden.



**Schema 14:** Geplante Untersuchungen der Reaktivität von **CDPLi<sub>2</sub>** und dessen Folgeprodukten.

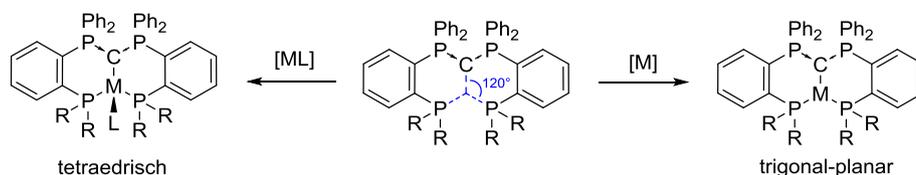
Da theoretische und erste experimentelle Arbeiten darauf hindeuten, dass Carbone der prominenten Verbindungsklasse der N-heterozyklischen Carbenen als Liganden in katalytisch aktiven Komplexen überlegen sein können, ist die Entwicklung CDP-basierter Liganden, insbesondere mit zusätzlichen Donorfunktionen, von Bedeutung. Hierin sollte die Synthese von Pinzettenliganden mit zwei Phosphinresten und CDP-Rückgrat, ausgehend von **CDPLi<sub>2</sub>**, entwickelt werden (Schema 15). Diese sollten aufgrund ihrer vier freien Elektronenpaare in der Lage sein, sowohl ein- als auch mehrkernige Metallkomplexe stabilisieren zu können.

## 2 Aufgabenstellung



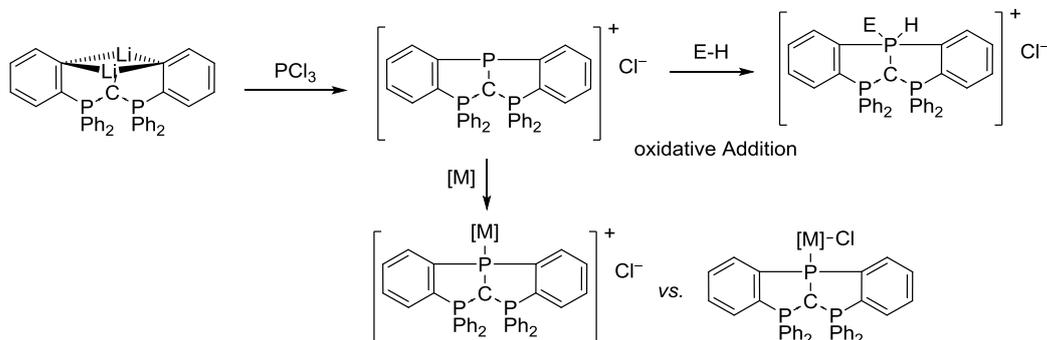
**Schema 15:** Möglicher Zugang zu einem CDP-basierten (P<sup>C</sup>P)-Pinzettenligand.

Als doppelter Sechsringchelator sollte der in Schema 16 abgebildete (P<sup>C</sup>P)-Ligand prädestiniert sein für die Ausbildung trigonal-planarer und tetraedrischer, nicht aber quadratisch-planarer Koordinationsmodi.



**Schema 16:** Bevorzugte Koordinationsmodi eines doppelten Sechsringchelators.

In einer aktuellen Veröffentlichung konnten die Gruppen um Aldridge und Goicoechea<sup>[68]</sup> zeigen, dass T-förmig angeordnete Phosphine in der Lage sind, Element-Wasserstoffbindungen in kleinen Molekülen wie Wasser oder Ammoniak zu aktivieren. Auf der Grundlage dieser Arbeiten sollte durch die Umsetzung mit Phosphortrichlorid eine kationische Phosphor(III)-Spezies erhalten werden, die pinzettenartig in das CDP-Rückgrat eingebunden ist.



**Schema 17:** Geplante Darstellung und Folgereaktionen eines T-förmig angeordneten, kationischen Phosphins.

## 2 Aufgabenstellung

---

Mit diesem und seinen entsprechenden Metallkomplexen sollten Reaktivitätsstudien und quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden, die Aufschluss über die elektronische Situation geben sollten.

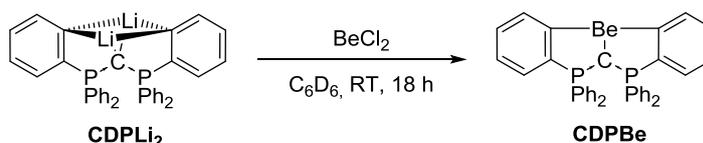
## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Das zyklometallierte Hexaphenylcarbodiphosphoran

Wie in Kapitel 1.1.3 beschrieben, konnte das dianionische Synthon des Hexaphenylcarbodiphosphorans (HPCDP),  $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Li}_2]$  (**CDPLi<sub>2</sub>**), erfolgreich auf eine Vielzahl von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen übertragen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Koordinationschemie dieses (C<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>C)-Pinzettenliganden um ausgewählte Verbindungen erweitert, die ein neues Licht auf das altbekannte Molekül werfen.

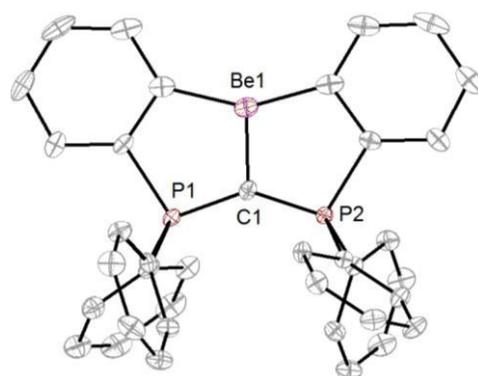
#### 3.1.1 Synthese, strukturelle Charakterisierung und Bindungsanalyse von $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Be}]$

In Kooperation mit Dr. Magnus Buchner wurde durch die Umsetzung von **CDPLi<sub>2</sub>** mit BeCl<sub>2</sub> in Benzol der Pinzettenkomplex  $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Be}]$  (**CDPBe**) erhalten (Schema 18).



**Schema 18:** Darstellung des (C<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>C)-Beryllium-Pinzettenkomplexes **CDPBe**.

Röntgenbeugungsexperimente an aus einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur erhaltenen Einkristallen offenbaren eine sehr kurze Be-C<sub>CDP</sub>-Bindung von 1.705(2) Å; diese ist damit um etwa 0.1 Å kürzer als in zuvor veröffentlichten, trigonal-planaren Be(II)-NHC-Spezies und unterschreitet den Be-C-Abstand im HPCDP-BeCl<sub>2</sub>-Addukt ( $[\text{Cl}_2\text{Be}(\text{C}\{\text{PPh}_3\}_2)]$ ) um rund 0.04 Å.<sup>[69]</sup> Auch die C-P-Bindungslängen von 1.665(1) Å und 1.668(1) Å der CDP-Einheit sind in **CDPBe** um durchschnittlich 0.055 Å kürzer als in  $[\text{Cl}_2\text{Be}(\text{C}\{\text{PPh}_3\}_2)]$ . Im Pinzettenligand beträgt der P1-C1-P2-Bindungswinkel 141.2(2)° und ist damit deutlich spitzer als im Berylliumdichlorid-Addukt des HPCDPs (P1-C1-P2 = 123.4(3)°). Wie in  $[\text{Cl}_2\text{Be}(\text{C}\{\text{PPh}_3\}_2)]$  beträgt die Winkelsumme um Beryllium  $\Sigma_A(\text{Be}(1)) = 360.0^\circ$ . In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **CDPBe** aufgelistet und denen des BeCl<sub>2</sub>-CDP-Adduktes gegenübergestellt.



**Abb. 8:** Molekülstruktur von **CDPBe**; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen und Benzolmolekül werden nicht abgebildet.

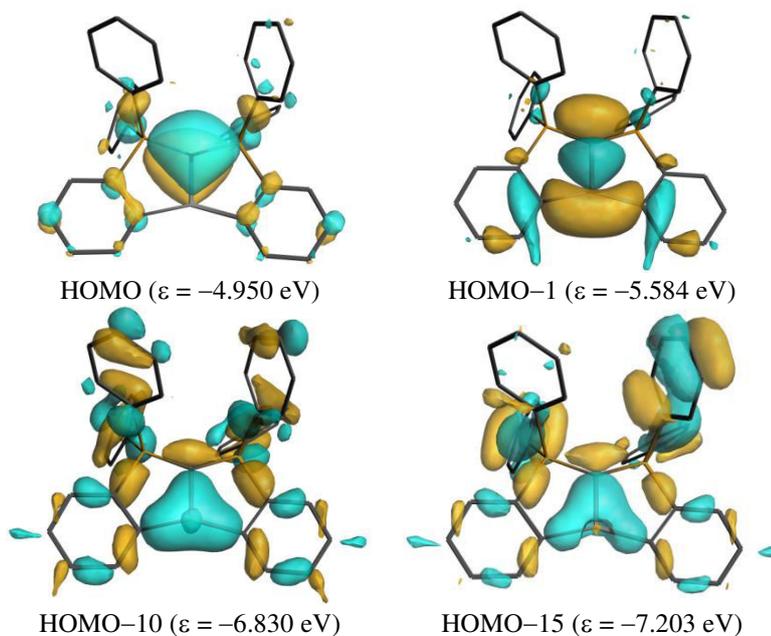
Die kürzeste Be-C-Bindung mit  $d = 1.659(4) \text{ \AA}$  wurde in einer linearen cAAC-Be(0)-Verbindung gefunden.<sup>[71]</sup> Wie Energiedekompositionsanalysen (*Energy Decomposition Analysis*, EDA) in Kombination mit *Natural Orbitals for Chemical Valence* (NOCV)<sup>[72]</sup> auf dem theoretischen Niveau BP86/TZ2P//BP86/def2-TZVPP nahelegen, liegen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Beryllium in seinem elektronisch angeregten  $1s^2 2s^0 2p^2$ -Zustand und den Singulettcarbenen vor. Dabei trägt die aus den  $\text{Be}(p) \rightarrow \text{C}(\pi^*)$ -Rückbindungen resultierende Dreizentren-Zweielektronen- $\pi$ -Bindung maßgeblich zur Bindungsbildung bei.

Quantenchemische Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie auf dem theoretischen Niveau BP86+D3(BJ)/TZ2P<sup>[70]</sup> wurden durchgeführt, um die Art der C1-Be1-Wechselwirkungen, die in signifikant kürzeren C1-P- und C1-Be1-Bindungslängen als in  $[\text{Cl}_2\text{Be}(\text{C}\{\text{PPh}_3\}_2)]$  resultieren, zu ergründen. Die wichtigsten Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Abgesehen von der C1-Be1-Bindungslänge, die um etwa  $0.025 \text{ \AA}$  überschätzt wird, kann eine Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte festgestellt werden.

**Tabelle 1:** Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen / $\text{Å}$  und -winkel / $^\circ$  von **CDPBe**.

	<i>experimentell</i>	$[\text{Cl}_2\text{Be}(\text{C}\{\text{PPh}_3\}_2)]^{[69b]}$	<i>BP86+D3(BJ)/TZ2P</i>
C(1)-Be(1)	1.705(2)	1.742(9)	1.730
C(1)-P(1)	1.668(1)	1.697(4)	1.670
C(1)-P(2)	1.665(1)	1.711(5)	1.669
P(1)-C(1)-P(2)	141.2(2)	123.4(3)	142.1
$\Sigma_A(\text{Be}(1))$	360.0	360.0	360.0

Die Betrachtung der beiden in Abbildung 9 gezeigten, höchstliegenden besetzten Molekülorbitale von **CDPBe** weisen große Ähnlichkeiten zu denen des  $\text{BeCl}_2$ -Adduktes, das ebenfalls Objekt quantenchemischer Untersuchungen war, auf. Für die Betrachtung der vorliegenden Orbitalwechselwirkungen wurde letzterem  $C_s$ -Symmetrie auferlegt, wodurch die CDP-Einheit co-planar zu der von  $\text{BeCl}_2$  aufgespannten Ebene angeordnet ist.<sup>[69a]</sup> Aus dieser Struktur folgt eine effektive Orbitalwechselwirkung des CDP-HOMOs, das dessen freien Elektronenpaar von  $\pi$ -Symmetrie entspricht, und dem leeren p-Orbital des Berylliums entsprechender Symmetrie. Auch in **CDPBe** entspricht das HOMO dem freien Elektronenpaar des Carbons von  $\pi$ -Symmetrie, dessen Orbitalkoeffizienten ( $C^{\text{CDP}}$ : 57%, P1+2: 5%,  $C^{\alpha\text{-Aryl}}$ : 9%), wie für das HPCDP selbst berichtet wurde,<sup>[7]</sup> auf geringfügige  $C \rightarrow P(\sigma^*)$ -Rückdonierungen im Sinne einer negativen Hyperkonjugation hindeuten. Wie in  $[\text{Cl}_2\text{Be}(\text{C}\{\text{PPh}_3\}_2)]$  ergeben sich die bindenden C-Be-Wechselwirkungen in **CDPBe** zum einen aus der Kombination des vormaligen HOMO-1( $\text{CDP}^{\text{Ph}}$ ) mit einem  $\text{sp}_x$ -Hybridorbital (Polarisierung am Beryllium: 32% s, 68%  $p_x$ ) des Berylliums entsprechender Symmetrie. Wie die Auftragung des Kohn-Sham-Diagramms des HOMO-1 von **CDPBe** zeigt, liegt zudem eine Wechselwirkung zwischen diesem p(Be)-Orbital und zwei besetzten p(Aryl)-Orbitalen vor. Zum anderen entspricht das HOMO-10 formal der bindenden Kombination der  $p_y$ - und  $p_z$ -Be-Orbitale mit  $C^{\text{Aryl}}$ - und  $C^{\text{CDP}}$ -Orbitalen entsprechender Symmetrie.



**Abb. 9:** Kohn-Sham-Diagramme (BP86+D3(BJ)/TZ2P) der für die  $C^{\text{CDP}}$ -Be-Wechselwirkung wichtigsten MOs von **CDPBe**.

In Tabelle 2 sind die berechneten NBO- und Mulliken-Partialladungen aufgeführt; sie geben die erwartete Ladungsverteilung im Molekül, in dem die beiden  $P^{CDP}$ -Atome die größte positive Partialladung aufweisen, wieder. Wie für Komplexe der CDPs bereits beschrieben wurde,<sup>[7]</sup> behält das Carbon seine negative Partialladung bei, deren Betrag den der formal carbanionischen *ortho*-Aryl-Kohlenstoffatome bei weitem übertrifft.

**Tabelle 2:** Berechnete Partialladungen in **CDPBe** nach Mulliken bzw. Hirshfeld.

	$q(C_{CDP})$	$q(Be)$	$q(P1_{CDP})$	$q(P2_{CDP})$	$q(C_{o-Aryl})$
NBO	-1.59	+0.89	+1.60	+1.60	-0.41
Mulliken	-0.75	+0.65	+0.88	+0.89	-0.33

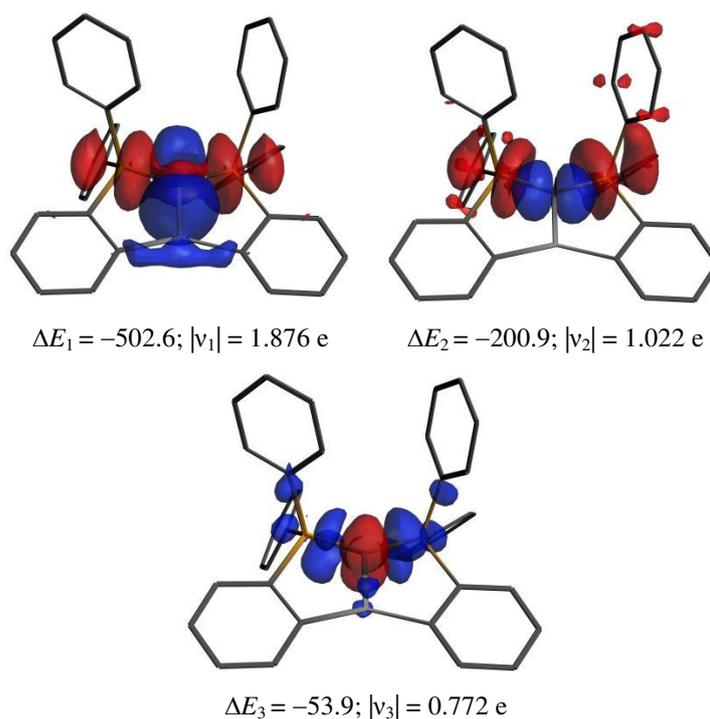
Mittels EDA-NOCV auf dem theoretischen Niveau BP86+D3(BJ)/TZ2P<sup>[70]</sup> wurde die C-Be-Donor-Akzeptorwechselwirkung analysiert. Dazu wurden verschiedene Fragmente unterschiedlicher Elektronenkonfiguration (Singlett- und Triplettzustände) untersucht. Für die Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms der CDP-Einheit mit dem neutralen Bisphosphinofragment  $[Be-o-(C_6H_4)_2(PPh_2)_2]$  zeigt der Vergleich der relativen Energien der Orbitalwechselwirkungsterme, deren Betrag ein Indikator für die elektronischen Zustände der wechselwirkenden Fragmente ist, dass die Wechselwirkung mit dem Kohlenstoffatom im Triplett-Zustand mit einem höheren Energiebetrag verglichen mit dem Singulett-Zustand einhergeht. Damit kann dass der Referenzzustand des Kohlenstoffs – wie in CDPs selbst – der angeregte  $^1D$ -Zustand angenommen werden, der mit dem neutralen Bisphosphinofragment  $[Be-o-(C_6H_4)_2(PPh_2)_2]$  wechselwirkt. Mit  $-787.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  leistet die Orbitalwechselwirkungsenergie  $\Delta E_{orb}$  den größten Beitrag zur intrinsischen Wechselwirkungsenergie, die elektrostatischen Wechselwirkungen tragen mit  $-295.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  nur zu 27.3% der gesamten attraktiven Wechselwirkungsterme bei. Die Ergebnisse der EDA-NOCV sind in Tabelle 3 zusammengefasst, die dazugehörigen Deformationsdichten der paarweisen Wechselwirkungen in Abbildung 10 dargestellt.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 3:** Ergebnisse der EDA-NOCV-Analyse der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in **CDPBe**  
/kcal mol<sup>-1</sup>.

	C <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> D) + [Be- <i>o</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
$\Delta E_{\text{int}}$	-236.0
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	851.2
$\Delta E_{\text{elstat}}$	-295.6 (27.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}$	-787.4 (72.7%)
$\Delta E_1$ Ph <sub>2</sub> RP → (CBe) ← PRPh <sub>2</sub> σ-Donierung	-502.6 (63.8%)
$\Delta E_2$ Ph <sub>2</sub> RP → C ← PRPh <sub>2</sub> σ-Donierung	-200.9 (25.5%)
$\Delta E_3$ Be ← C → PRPh <sub>2</sub> π-Rückdonierung	-53.9 (6.8%)
$\Delta E_{\text{orb,rest}}$	-30.0 (3.8%)

Mit einem Energiebeitrag von -502.6 kcal mol<sup>-1</sup> (63.8%) dominieren die (Ph<sub>2</sub>RP)<sub>2</sub> → CBe(Ar)<sub>2</sub>-σ-Hinbindungen die Wechselwirkungen des [Be-*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-Fragments mit dem Kohlenstoffatom. Ein weiterer σ-Donierungsanteil ergibt sich aus den (Ph<sub>2</sub>RP)<sub>2</sub> → C-Hinbindungen im Carbodiphosphoran. Diese Befunde sind im Einklang mit bisherigen quantenchemischen Rechnungen zu CDP-Metallkomplexen.<sup>[29]</sup> Mit -53.9 kcal mol<sup>-1</sup> (6.8%) sind die π-Rückdonierungsanteile vom freien Elektronenpaar des Carbons in die σ\*-P-C<sup>Aryl</sup>- und Be(p)-Orbitale deutlich geringer ausgeprägt. Ein etwas größerer π-Rückbindungsanteil von 11% wurde für das C<sub>s</sub>-symmetrische [Cl<sub>2</sub>Be(C{PPh<sub>3</sub>})<sub>2</sub>] gefunden. Dass die experimentell gefundenen Kohlenstoff-Phosphor- und Kohlenstoff-Beryllium-Bindungslängen in **CDPBe** dennoch deutlich kürzer als in [Cl<sub>2</sub>Be(C{PPh<sub>3</sub>})<sub>2</sub>] sind, kann auf dessen tatsächliche Symmetrie zurückgeführt werden: die Verkippung der PCP- gegenüber der BeCl<sub>2</sub>-Ebene von 44% im Festkörper verhindert die Ausbildung einer π-symmetrischen Rückbindung.



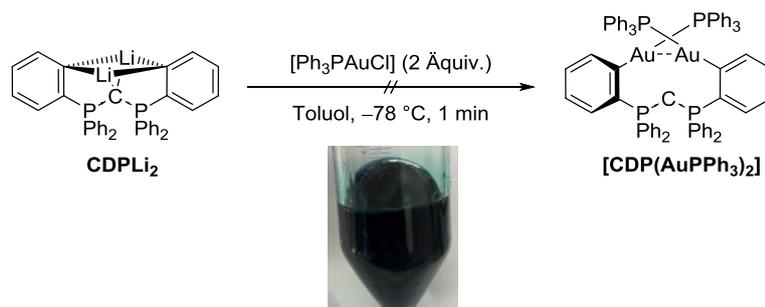
**Abb. 10:** Auftragung der Deformationsdichten  $\Delta\rho$  der paarweisen Wechselwirkungen in **CDPBe** zwischen  $C^0$  (im angeregten  $^1D$ -Zustand) und  $[Be\text{-}o\text{-}(C_6H_4)_2(PPh_2)_2]$  mit den dazugehörigen Energien  $\Delta E$  (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) und dazugehörigen Energieeigenwerten  $v$ .

Weitere Untersuchungen der Be-C-Bindung mittels EDA-NOCV sind zum Zeitpunkt der Niederschrift noch nicht abgeschlossen.

Eine interessante Folgechemie des CDP-Beryllium(II)-Komplexes ist die Möglichkeit der Überführung dieser Verbindung durch Einelektronenreduktion unter Bildung eines den bereits bekannten Magnesium(I)-Verbindungen analogen Dimers.<sup>[73]</sup> Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit können abschließende Ergebnisse der Untersuchung von Reaktivität und Elektrochemie jedoch nicht berichtet werden.

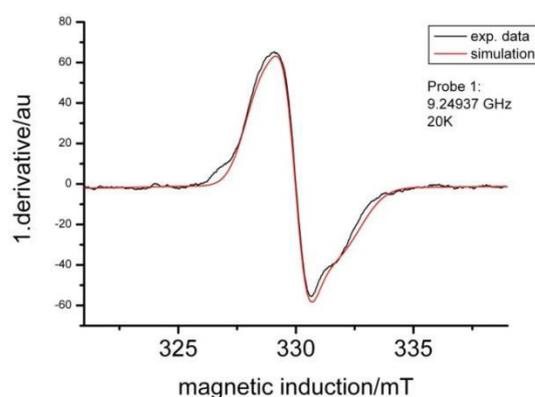
### 3.1.2 Erweiterung der Redoxchemie des Golds um Einelektronenübertragungsreaktionen

Bei der zunächst so simpel anmutenden Umsetzung von **CDPLi**<sub>2</sub> mit einem bis vier Äquivalenten  $[Ph_3PAuCl]$  in Toluol, Diethylether oder THF (oder Gemischen davon, wie in Kapitel 5.3.2 genauer erläutert wird) tritt eine für die Chemie des Gold(I) höchst ungewöhnliche Farbänderung der Reaktionslösung von gelb zu hellgrün (bei Raumtemperatur) bzw. tiefblau (bei unter  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ) ein. Die erwarteten Produkte einfacher oder doppelter Salzeliminierung ( $[CDP(AuPPh_3)_2]$ ) werden nicht detektiert (Schema 19). Diese erste Beobachtung des Farbumschlags zu hellgrün war Startpunkt umfangreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen mit dem Ziel, Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erlangen.



**Schema 19:** Darstellungsversuch eines diaurierten CDPs und beobachteter Farbumschlag der Reaktionsl\u00f6sung zu tiefblau.

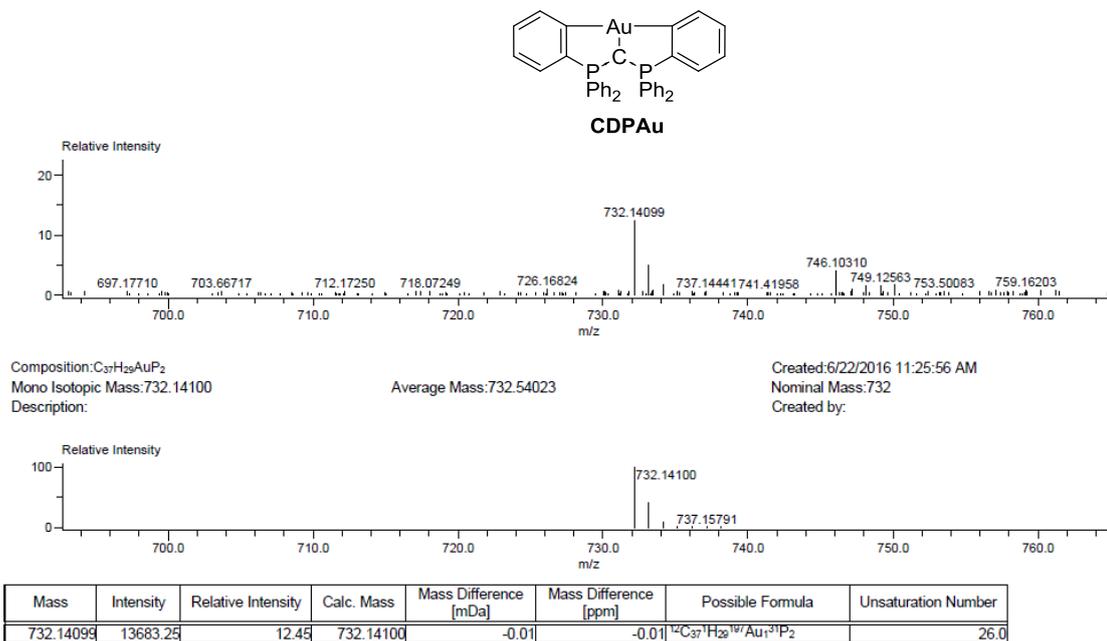
In Schema 19 ist ein solches Reaktionsgemisch gezeigt, das mittels EPR-Spektroskopie untersucht wurde. Das X-Band-EPR-Spektrum (9.25 GHz, 20 K, Toluol) des tiefblauen Reaktionsgemisches zeigt ein breites Signal bei  $g = 2.007$  ohne die f\u00fcr ein goldzentriertes Radikal ( $^{197}\text{Au}: I = 3/2$ ) erwartete Hyperfeinstruktur;<sup>[74]</sup> dagegen entspricht der  $g$ -Wert im Bereich des freien Elektrons den bisher gemessenen Werten von Gold(II)-Komplexen.<sup>[75]</sup>



**Abbildung 11:** X-Band-EPR-Spektrum (9.25 GHz, 20 K, Toluol) des Reaktionsgemisches von  $\text{CDPLi}_2$  und zwei \u00c4quivalenten  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ .

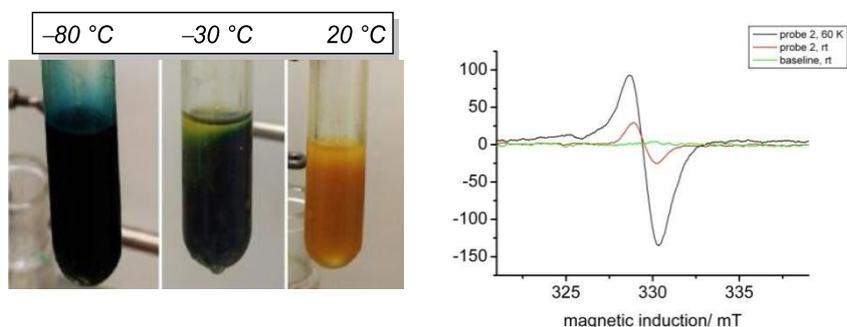
W\u00e4hrend das tiefblaue Zwischenprodukt dieser Reaktion in L\u00f6sung sehr temperaturempfindlich ist, kann der durch Einengen eines Reaktionsgemisches in Diethylether bei niedrigen Temperaturen erhaltene Feststoff bei Raumtemperatur unter Schutzgas gelagert werden. An Luft ist ein Farbumschlag von blau zu gelb innerhalb weniger Minuten zu beobachten. Mittels LIFDI(+)-Massenspektrometrie der temperaturempfindlichen radikalischen Zwischenstufe wurde, neben weiter unten erl\u00e4uterten Goldkomplexen, ein Massenfragment detektiert ( $m/z = 732.14099 \text{ g mol}^{-1}$ ), das dem in Abbildung 12 gezeigten, zyklometallierten Gold-CDP-Komplex  $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}\text{Au}+\text{H}^+]$  ( $\text{CDPAu}$ ) zugeordnet werden kann.

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 12:** Hochaufgelöstes Massenspektrum (LIFDI(+)-HRMS) und Lewisformel von **CDPAu**.

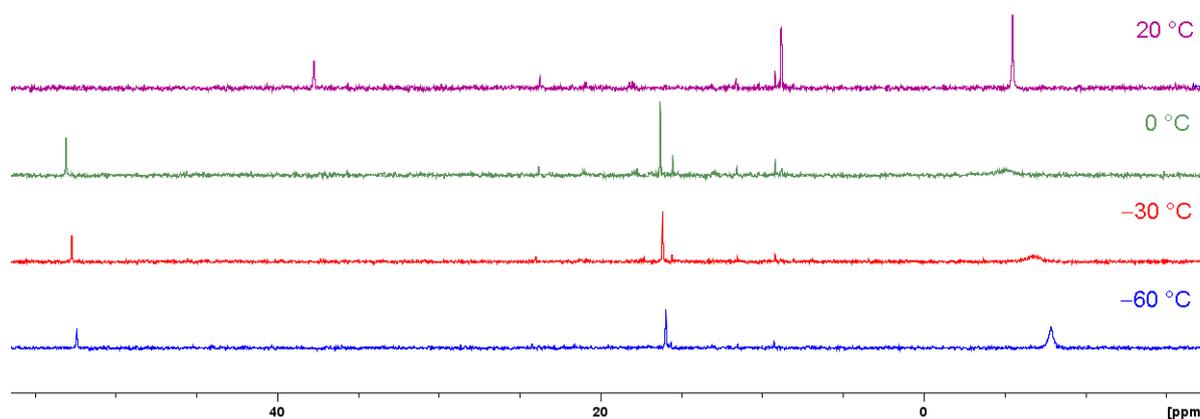
In diesem weist das Zentralmetall die formale Oxidationsstufe +2 auf; wie in Kapitel 1.4 erläutert, neigen Gold(II)-Verbindungen zu Disproportionierungs- und Dimerisierungsreaktionen. Tatsächlich werden bei höheren Temperaturen Farbumschläge von tiefblau über grün zu gelb-orange beobachtet; entsprechend klingt das EPR-Signal der Reaktionslösung bei dem Erreichen von Raumtemperatur ab (Abb. 13).



**Abbildung 13:** Reaktionslösungen der Umsetzung von **CDPLi<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten [Ph<sub>3</sub>PAuCl] (links) und EPR-spektroskopische Messungen dieser Proben (rechts), jeweils bei verschiedenen Temperaturen.

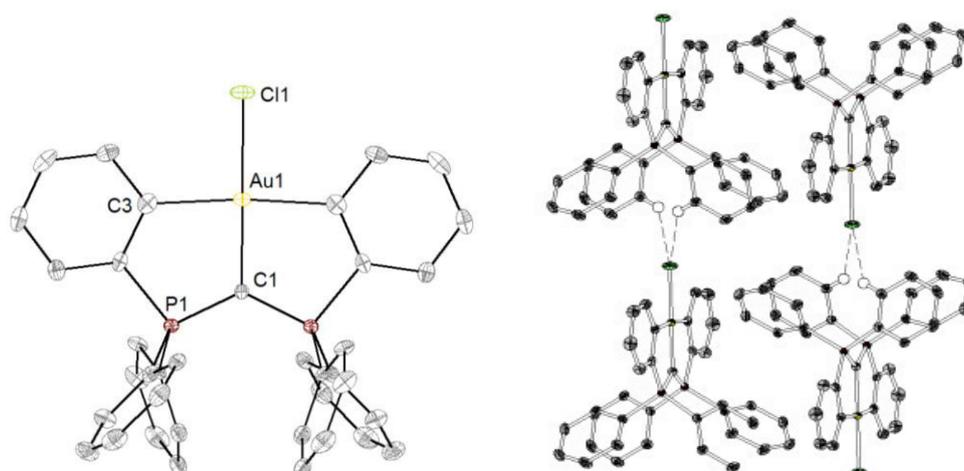
### 3 Ergebnisse und Diskussion

Wie mittels temperaturabhängiger  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann (siehe Abbildung 14), wird bei Raumtemperatur ein Produktgemisch erhalten; drei der in dieser gelb-orangefarbenen Suspension vorliegenden Goldkomplexe konnten identifiziert werden, wie im Folgenden erläutert wird. Dagegen konnte das Signal bei  $\delta_{\text{P}} = 52.8$  ppm (bei  $-60$  °C) nicht zugeordnet werden. Aufgrund der Schärfe des Signals wird davon ausgegangen, dass es sich bei diesem nicht um das einer Radikalspezies handelt.



**Abbildung 14:** Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Toluol, 121.5 MHz) der Reaktion von **CDPLi<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ .

Das Filtrat einer toluolischen Suspension wurde bis zur Sättigung eingengt, wobei über Nacht bei Raumtemperatur zwei Sorten von Kristallen erhalten wurden – feine, gelbe Nadeln und gelbe Blöcke – die jeweils mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht werden konnten. Erstere stellten sich als der  $C_2$ -symmetrische Gold(III)-Komplex  $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}\text{AuCl}]$  (**CDPAuCl**) heraus, dessen Molekülstruktur in Abbildung 15 gezeigt ist. Aus den intermolekularen  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen ( $d = 2.68$  Å), die ein eindimensionales Netzwerk aufspannen, resultiert die Ausbildung der erhaltenen feinen Nadeln.



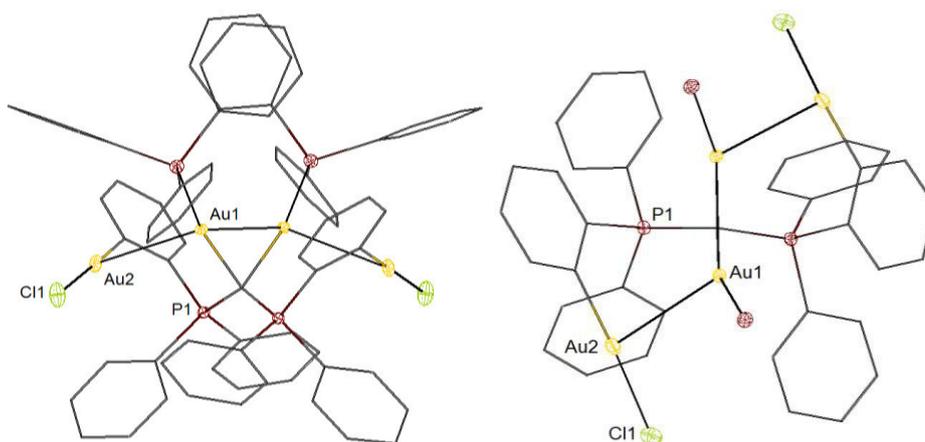
**Abb. 15:** Molekülstruktur von **CDPAuCl**; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungsparameter von **CDPAuCl** aufgeführt. Charakteristisch für Gold in seiner formalen Oxidationsstufe +3 ist die quadratisch-planare Anordnung um das Komplexzentrum.<sup>[44]</sup> Die sehr kurze Au1-C1-Bindung von 2.011(5) Å und die gleichzeitige Vergrößerung der C1-P1/P1'-Abstände im CDP-Rückgrat (verglichen mit anderen in dieser Arbeit diskutierten CDP-Komplexen wie **CDPBe** ( $\Delta d = 0.043$  Å) oder **[CDP<sup>Ph</sup>phosAu]Cl** ( $\Delta d(\text{C-P}) = 0.047$  Å, Kapitel 3.4.4) spricht für eine Erhöhung der C1-Au1-Bindungsordnung. Die beiden bisher beschriebenen Gold(III)-CDP-Komplexe **[AuI(C(dppm)<sub>2</sub>)- $\kappa^3P,C,P'$ ](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** und **[AuI(C(dppm)<sub>2</sub>)- $\kappa^3P,C,P'$ ](TfO)<sub>2</sub>** weisen längere Au-C<sup>CDP</sup>-Bindungen (2.060(3) Å bzw. 2.082(8) Å) auf.<sup>[76]</sup>

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von **CDPAuCl**.

C(1)-P(1)	1.711(2)	P(1)-C(1)-P(2)	128.0(3)
C(1)-Au(1)	2.011(5)	C(3)-Au(1)-C(3')	174.2(2)
C(3)-Au(1)	2.083(3)	C(1)-Au(1)-Cl(1)	180.0
Cl(1)-Au(1)	2.326 (1)		

Neben der beschriebenen Gold(III)-Verbindung wurde das Vorliegen einer Gold(I)-Spezies im Reaktionsgemisch mittels Röntgenbeugungsexperimenten an den oben erwähnten gelben Blöcken nachgewiesen: die Molekülstruktur des tetranuklearen Komplexes **[CDP(AuCl)<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** ist in Abbildung 16 gezeigt.



**Abb. 16:** Molekülstruktur von  $[\text{CDP}(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$  aus zwei unterschiedlichen Perspektiven; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

In dieser Verbindung von  $C_s$ -Symmetrie koordiniert ein dianionischer CDP-Ligand an vier Gold(I)-Zentren. Dabei ist das zentrale Kohlenstoffatom der CDP-Einheit  $C^{\text{CDP}}$  durch die Koordination an zwei  $[\text{AuPPh}_3]^+$ -Fragmente geminal diauriert. Die *ortho*-metallierten Phenylreste bilden die zwei anionischen Teile  $[\text{ArAuCl}]^-$  des in der Summe neutralen Komplexes. Starke aurophile Wechselwirkungen<sup>[48]</sup> resultieren in der Ausbildung einer Zickzackkette der vier Goldatome mit Gold-Gold-Abständen von  $\text{Au1-Au1}' = 2.8964(3) \text{ \AA}$  und  $\text{Au1-Au2} = 2.9450(2) \text{ \AA}$  und einem  $\text{Au1}'\text{-Au1-Au2}$ -Winkel von  $119.7(1)^\circ$  (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen / $\text{\AA}$  und -winkel / $^\circ$  von  $[\text{CDP}(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$ .

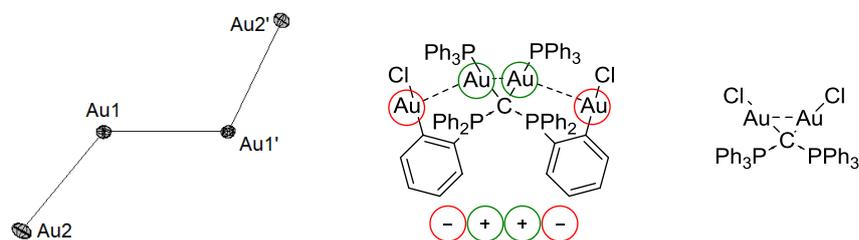
P(1)-C(1)	1.764(2)	P(1)-C(1)-P(2)	131.3(2)
Au(1)-C(1)	2.156(2)	C(1)-Au(1)-P(2)	166.2(2)
Au(1)-P(2)	2.266(1)	C(1)-Au(1)-Au(1')	47.8(1)
Au(1)-Au(1')	2.897(1)	P(2)-Au(1)-Au(1')	127.5(2)
Au(1)-Au(2)	2.948(2)	C(1)-Au(1)-Au(2)	94.5(4)
Au(2)-C(3)	2.001(3)	P(2)-Au(1)-Au(2)	98.1(2)
Au(2)-Cl(1)	2.315(1)	Au(1')-Au(1)-Au(2)	119.7(1)

Die gefundenen Bindungsparameter zeigen eine große Abweichung zu dem in Kapitel 1.3 vorgestellten, dinuklearen CDP-Au(I)-Komplex  $[\text{HPCDP}(\text{AuCl})_2]$ , in dem ein Gold-Gold-Abstand von  $3.1432(2) \text{ \AA}$  vorliegt.<sup>[2]</sup> Entsprechend ist auch der  $\text{Au1-C1-Au1}'$ -Winkel ( $84.4(2)^\circ$ ) im tetranuklearen Komplex sehr viel spitzer als im dinuklearen ( $98.44(11)^\circ$ ).

Der Vergleich der Festkörperstruktur von  $[\text{CDP}(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$  und  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}(\text{AuCl})_2]$  legt nahe, dass sterische Gründe nicht die Ursache für die drastisch verringerten Gold-Gold-Abstände sind. Ein entscheidender Unterschied zwischen beiden Komplexen ist die Ladung der Goldkomplexfragmente, die durch HPCDP koordiniert werden. Während im dinuklearen Komplex zwei formal neutrale  $[\text{AuCl}]$ -Fragmente vorliegen, sind es in der tetranuklearen Spezies je zwei kationische ( $[\text{AuPPh}_3]^+$ , +) und zwei anionische ( $[\text{ArAuCl}]^-$ , -) Fragmente. Dass sich diese zu stabilen Aggregaten zusammenfinden können, zeigten quantenchemische Untersuchungen von Pyykkö, Schmidbaur und Mitarbeitern.<sup>[77]</sup> Laut ihren Ergebnissen können auch in Aggregaten mit ungewöhnlichen Ionensequenzen, die sich konträr zur Coulomb-Regel verhalten, kurze Gold(I)-Gold(I)-Abstände gefunden werden. In dem hier diskutierten Fall geht die in Abbildung 17 angedeutete Ionensequenz von  $[-++-]$  mit sehr kurzen intermetallischen Abständen einher: der Abstand der internen Goldatome liegt im unteren Bereich auf der breiten Skala aurophiler Wechselwirkungen, die laut einem aktuellen Übersichtsartikel von Schmidbaur von 2.85-3.50 Å reichen.<sup>[48]</sup>

**Tabelle 6:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen /Å und -winkel /° von  $[\text{CDP}(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$  und  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}(\text{AuCl})_2]$ .

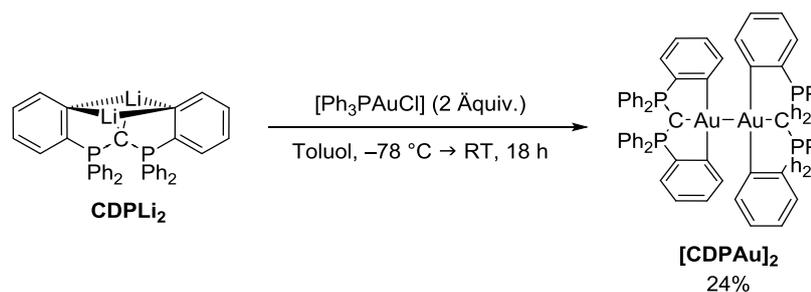
	Au1-Au1 <sup>c</sup>	Au1-Au2	Au1-Cl-Au1 <sup>c</sup>
$[\text{CDP}(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$	2.8964(3)	2.9450(2)	84.4(2)
$[\text{CDP}^{\text{Ph}}(\text{AuCl})_2]$	3.1432(2)	-	98.44(11)



**Abb. 17:** Ausschnitt der Molekülstruktur von  $[\text{CDP}(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$  (links) und Strukturen der tetranuklearen (Mitte) und dinuklearen (rechts) Gold(I)-CDP-Komplexe.

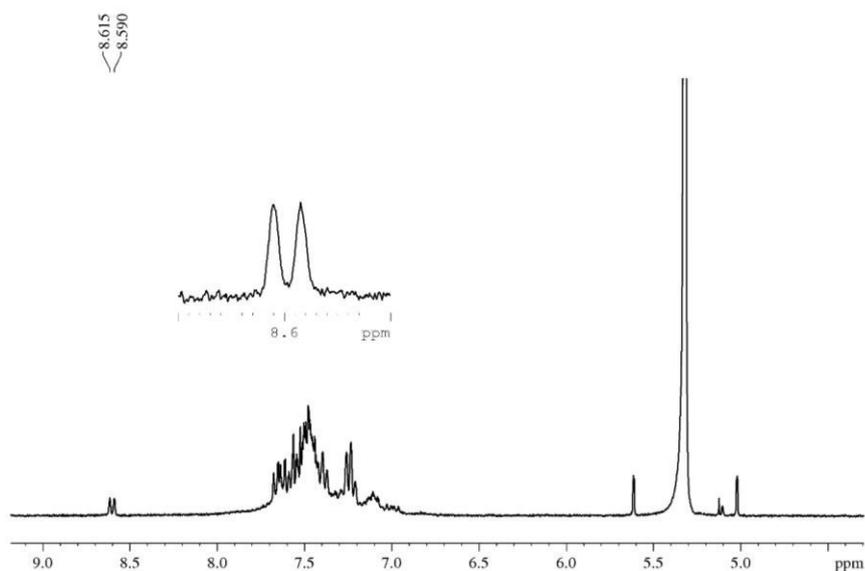
Aus dem oben beschriebenen, in Toluol unlöslichen Niederschlag konnte ein hellgelber, in allen gängigen Lösungsmitteln außer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schwerlöslicher Feststoff isoliert werden. Aufgrund des im LIFDI(+)-HR-Massenspektrum detektierten Signals wurde dieser Verbindung – im Einklang mit der übrigen Analytik und unten erläuterten Reaktivitätsstudien – die Struktur des in Schema

20 gezeigten, dinuklearen Gold(II)-Komplexes  $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}\text{Au}]_2$  ( $[\text{CDPAu}]_2$ ) zugeordnet, der in einer Ausbeute von 24% (bezogen auf  $\text{CDPLi}_2$ ) erhalten werden kann. Demnach ist diese Darstellungsmethode, bei der ein Äquivalent des Goldvorläuferkomplexes  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  als Oxidationsmittel dient, nicht dafür geeignet, den dinuklearen Au(II)-Komplex in größeren Mengen zu synthetisieren.



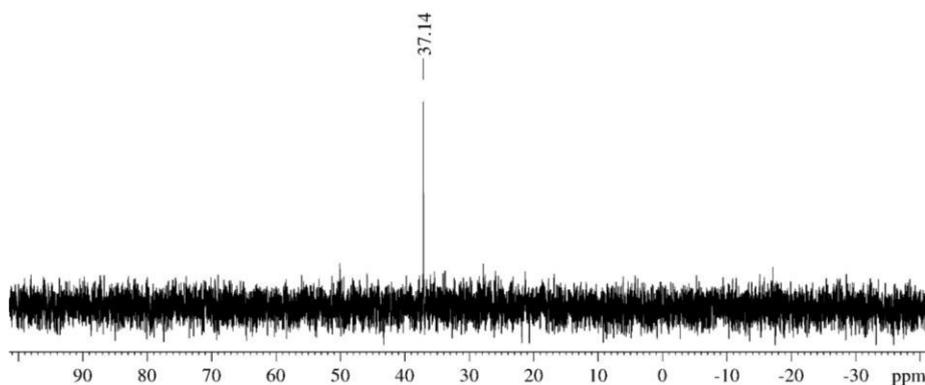
**Schema 20:** Umsetzung zweier Äquivalente  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  mit  $\text{CDPLi}_2$  bei niedrigen Temperaturen unter Bildung des dinuklearen Gold(II)-Komplexes  $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}\text{AuCl}]$  ( $[\text{CDPAu}]_2$ ) als Hauptprodukt.

Die erhaltene Verbindung ist schwerlöslich in allen getesteten Lösungsmitteln (THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ , Benzol, Toluol, Brombenzol,  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  und DMSO) außer in DCM; schwach konzentrierte  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von  $[\text{CDPAu}]_2$  konnten mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie analysiert werden. Mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} = 8.60$  ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.68$  Hz) sind die phenylischen Protonen in *ortho*-Position zu den metallierten  $\text{C}_{\text{Ar}}$ -Atomen von allen bisher beschriebenen CDP-Pinzettenkomplexen am weitesten tieffeldverschoben; eine eindeutige Zuordnung der restlichen aromatischen Protonen war, aufgrund ihrer starken Überlagerung, auch mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Spektroskopiemethoden nicht möglich (s. Abb. 18).



**Abb. 18:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K) von  $[\text{CDPAu}]_2$ .

Auch das Singulett der CDP-Einheit im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, das eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = 37.1$  ppm aufweist, ist deutlich weiter ins tiefe Feld verschoben als es für vergleichbare Komplexe, wie  $\delta_{\text{P}}([\text{CDPAuCl}]) = 32.0$  ppm, berichtet wurde (s. Abb. 19).



**Abb. 19:** Ausschnitt des  $\{^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (101.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K) von  $[\text{CDPAu}]_2$ .

Erst die Detektion des Moleküls mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von  $(m/z) = 1462.26635 \text{ g mol}^{-1}$  mittels LIFDI(+)-Massenspektrometrie ermöglicht, unter Einbeziehen der NMR-spektroskopischen Ergebnisse, eine Aussage über die gebildete Komplexspezies (Abb. 20). Die Signale mit  $(m/z) = 766.11686 \text{ g mol}^{-1}$  und  $(m/z) = 535.19028 \text{ g mol}^{-1}$  können dem zuvor beschriebenen  $[\text{CDPAuCl}]$  bzw. dem freien HPCDP zugeordnet werden. Das Vorliegen des Chloridokomplexes kann durch die weiter unten erläuterte Reaktivität von  $[\text{CDPAuCl}]$  in DCM, in dem die Probe bei der Messung vorlag,

erklärt werden. Nicht detektiert wird dagegen der monomere Komplex **CDPAu**, der bei der oben beschriebenen LIFDI(+)-Messung des Intermediats nachgewiesen werden konnte.

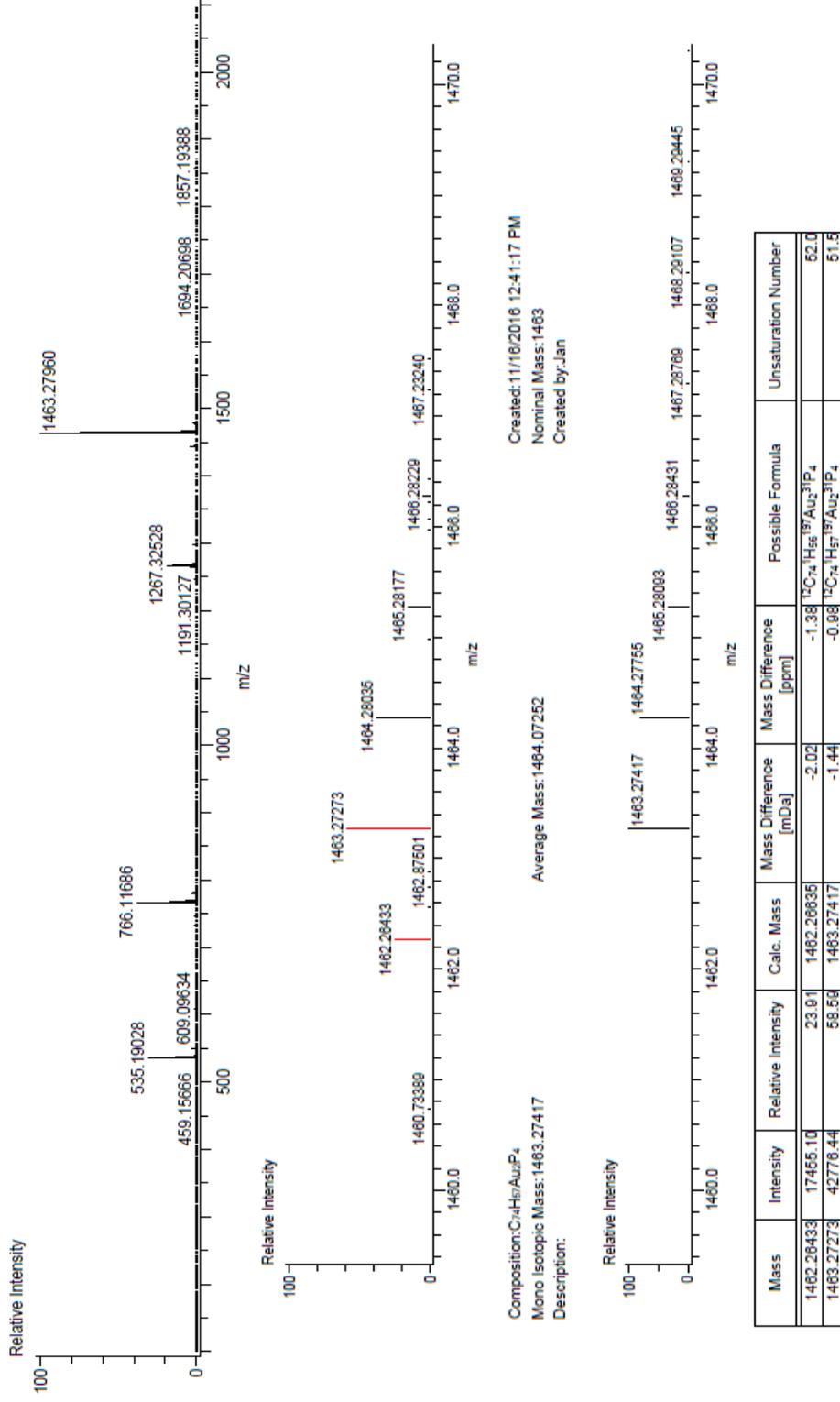
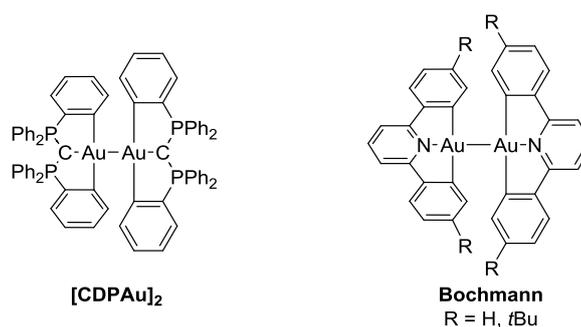


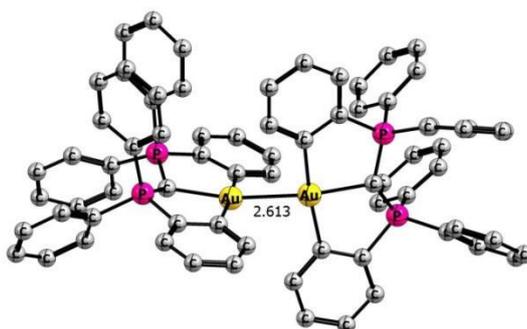
Abb. 20: LIFDI(+)-MS-Spektrum mit dem Signal von [CDPAu]<sub>2</sub> als Hauptsignal (oben) und LIFDI(+)-HRMS-Spektrum von [CDPAu]<sub>2</sub> (unten).

Die Züchtung von für Röntgenbeugungsexperimente geeigneter Einkristalle war in diesem Fall nicht möglich – bei allen unternommenen Versuchen fiel das Produkt in Form von amorphem Feststoff aus. Um die durch die vorgestellten analytischen Methoden vermutete Struktur des dinuklearen Komplexes zu verifizieren, wurden, in Anlehnung an die von der Gruppe um Bochmann beschriebenen, strukturell verwandten Gold(II)-Komplexe (s. Abb. 21), weitere Untersuchungen angestellt.<sup>[62]</sup>



**Abb. 21:** Gegenüberstellung des dinuklearen CDP-Au(II)-Komplexes und der von der Gruppe um Bochmann beschriebenen, strukturell verwandten Verbindungen.<sup>[62]</sup>

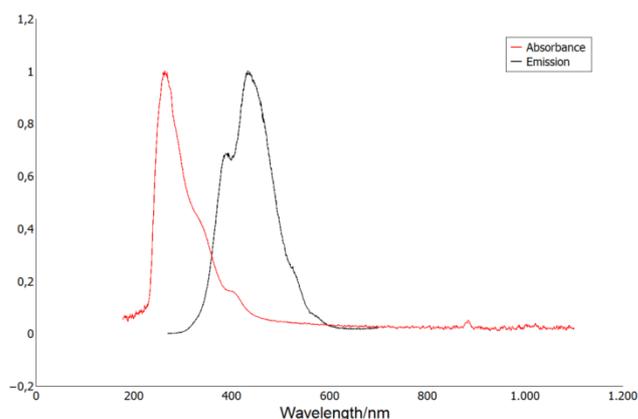
Durch Dr. Diego Andrada durchgeführte quantenchemische Rechnungen ergaben die in Abbildung 22 gezeigten, auf dem BP86+D3(BJ)/def2-SVP-Level erhaltene geometrieoptimierte Struktur von  $\text{[CDPAu]}_2$  ergab einen Au(II)-Au(II)-Abstand von 2.613 Å. Dieser Wert liegt im Bereich der von Pyykkö und Xiong berechneten Au(II)-Au(II)-Bindungslängen in unverbrückten dinuklearen Komplexen.<sup>[78]</sup>



**Abb. 22:** Optimierte Struktur von  $\text{[CDPAu]}_2$  auf dem BP86+D3(BJ)/def2-SVP-Level.

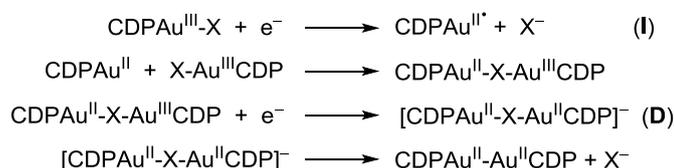
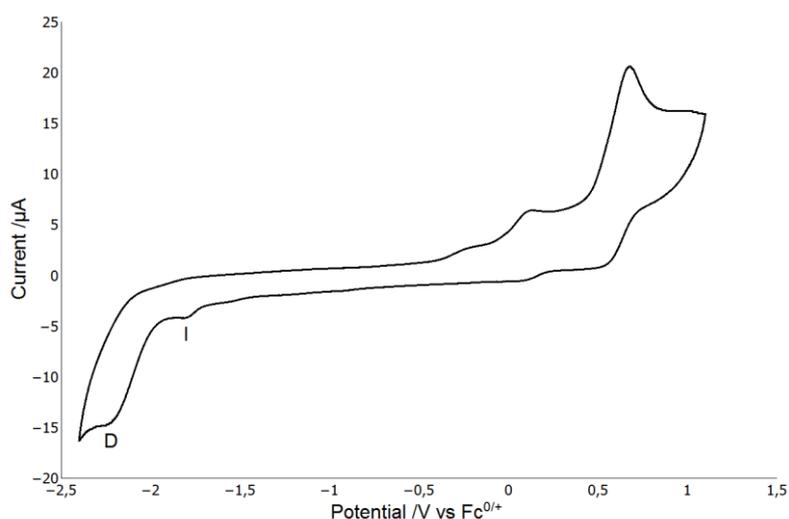
Wie sein struktureller Verwandter weist  $\text{[CDPAu]}_2$  eine ausgeprägte Photolumineszenz im Feststoff sowie in Lösung auf (Abbildung 23). Dabei sind die Emissionsbanden von  $\lambda_{\text{emiss}} = 398$ ,

426, 529 nm gegenüber denen der von Bochmann *et al.* berichteten ( $\lambda_{\text{emiss}} = 444, 457, 479$  nm im Festkörper) blauverschoben.<sup>[62]</sup> Die Absorptionsbanden liegen bei  $\lambda_{\text{max}} = 264, 343$  und 403 nm.



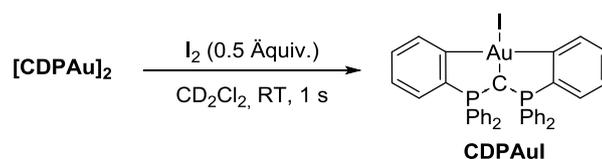
**Abb. 23:** Normiertes Absorptions- (rot) und Emissionsspektrum (schwarz) von  $[\text{CDPAu}]_2$  ( $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$  in DCM).

Weiterhin offenbarten cyclovoltammetrische Messungen von  $[\text{CDPAu}]_2$  ( $0.1 \text{ mmol}$  in DCM,  $1 \text{ mmol Et}_4\text{NPF}_6$ , alle angegebenen Potentiale gegen  $\text{Fc}^{0/+}$ ; der relativ schwache Stromfluss ist vermutlich auf die niedrig konzentrierte Lösung des schlecht löslichen Goldkomplexes in DCM zurückzuführen) vergleichbare elektrochemische Eigenschaften zu den von Bochmann und Mitarbeitern über ihre Gold(II)- und Gold(III)-Spezies berichteten (Abbildung 21).<sup>[63]</sup> In Anlehnung an ihre Interpretationen der gefundenen irreversiblen Redoxprozesse wurden die in Abbildung 24 dargestellten Reduktionsschritte zugeordnet. Demnach erfolgt im ersten Schritt eine Einelektronenreduktion des nach dem ersten Cyclus gebildeten Gold(III)-Komplexes ( $\text{CDP-Au}^{\text{III}}\text{-X}$ ) zum Gold(II)-Komplex ( $\text{CDP-Au}^{\text{II}}$ ) bei  $-1.82 \text{ V}$  (Bochmann: **I**,  $-1.85 \text{ V}$ ). Aufgrund der weiter unten beschriebenen Reaktivität von  $[\text{CDPAu}]_2$  in DCM wird davon ausgegangen, dass die hier beschriebene Gold(III)-Spezies der zuvor genannte Chloridokomplex  $[\text{CDPAuCl}]$  ist. Im nächsten Schritt erfolgt die Adduktbildung des Gold(II)-Radikals und eines weiteren Äquivalents  $\text{CDP-Au}^{\text{III}}\text{-X}$  zum verbückten Gold(II)-/Gold(III)-Komplex  $\text{CDP-Au}^{\text{II}}\text{-X-Au}^{\text{III}}\text{-CDP}$ . Laut der plausiblen Interpretation von Bochmann und Mitarbeitern erfolgt dieser Schritt rasch. Die zweite Reduktionswelle (Bochmann: **D**,  $-2.10 \text{ V}$ ) stellt den Einelektronenprozess bei  $-2.24 \text{ V}$  von  $\text{CDP-Au}^{\text{II}}\text{-X-Au}^{\text{III}}\text{-CDP}$  zum verbückten Gold(II)-/Gold(II)-Komplex  $\text{CDP-Au}^{\text{II}}\text{-X-Au}^{\text{II}}\text{-CDP}$  dar. Im letzten Reaktionsschritt erfolgt laut der Gruppe um Bochmann die Bildung des dinuklearen Gold(II)-Komplexes unter Abspaltung des Anions.



**Abb. 24:** Cyclovoltammogramm des zweiten Redoxcyclus von  $[\text{CDPAu}]_2$  (0.1 mmol in DCM, 1 mmol  $\text{Et}_4\text{NPF}_6$ ) und in Anlehnung an ein vergleichbares System<sup>[63]</sup> getroffene Zuordnung der Reduktionsschritte.

Ebenfalls analog zu den Bochmann-artigen Komplexen reagiert  $[\text{CDPAu}]_2$  unter homolytischer Au-Au-Bindungsspaltung mit Iod zu dem entsprechenden Au(III)-Iodidokomplex (Schema 21).



**Schema 21:** Reaktion von  $[\text{CDPAu}]_2$  mit elementarem Iod.

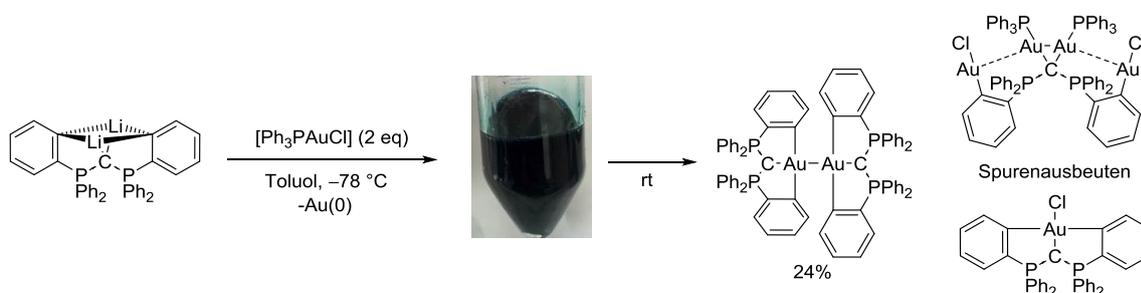
Bei der Zugabe eines halben Äquivalents elementaren Iods zu einer Lösung von  $[\text{CDPAuCl}]_2$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  erfolgt eine sofortige Entfärbung des violetten Feststoffs. Mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie werden neben den oben beschriebenen, charakteristischen Signalen des dinuklearen Goldkomplexes jeweils ein neues Signal bei  $\delta_{\text{H}} = 8.12$  ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.71$  Hz) bzw.  $\delta_{\text{P}} = 33.7$  ppm detektiert. Zudem konnte mittels LIFDI(+)-HR-Massenspektrometrie das dem einfach protonierten Komplex entsprechende Signal mit  $(m/z) = 859.04547$  g mol $^{-1}$  nachgewiesen werden.

Dagegen tritt in keinem der bisher von Bochmann beschriebenen dinuklearen Gold(II)-Komplexe eine Reaktion mit Disauerstoff ein.<sup>[63]</sup> Auch diese Beobachtung stimmt mit der im

### 3 Ergebnisse und Diskussion

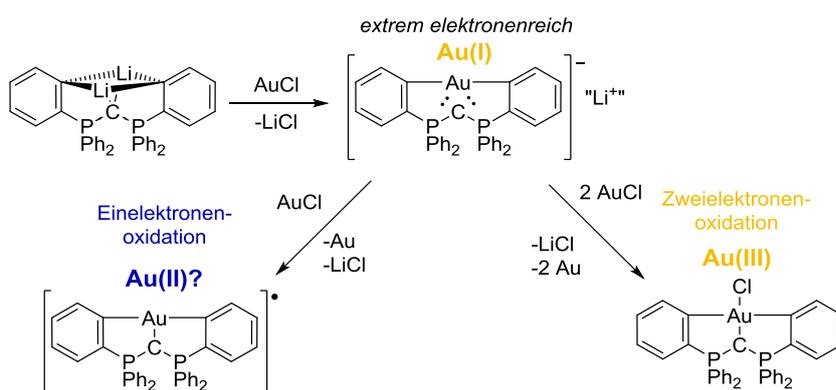
Rahmen dieser Arbeit für  $[\text{CDPAu}]_2$  getroffen überein. Darüber hinaus ist diese Verbindung selbst in mit Kaliumhydroxid gesättigter *iso*-Propanollösung über einen Zeitraum von (mindestens – dann wurde dieser „Versuch“ unterbrochen) achtzehn Stunden stabil. Weder in ähnlichen unverbrückten Au(II)-Dimerkomplexen, noch im vorliegenden Fall kann die gemäß quantenchemischer Rechnungen sehr stabile Metall-Metall-Bindung<sup>[78]</sup> durch Einwirkung thermischer Energie oder Licht gebrochen werden. So gibt es keine experimentellen Belege, dass das Erhitzen und/oder Bestrahlen einer (stark verdünnten) Mesitylenlösung von  $[\text{CDPAu}]_2$  zum homolytischen Bindungsbruch der Au(II)-Au(II)-Bindung führt.

Eine Zusammenfassung der bis hierher beschriebenen Beobachtungen zur Reaktivität von  $\text{CDPLi}_2$  mit Gold(I)chlorid ist in Schema 22 gegeben.



**Schema 22:** Reaktion von  $\text{CDPLi}_2$  mit zwei Äquivalenten  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  über die tiefblaue Zwischenstufe unter Bildung eines Produktgemisches.

Die beschriebenen Goldkomplexe mit den formalen Oxidationsstufen am Metall von +1, +2 und +3 legen nahe, dass die tiefblaue, temperaturempfindliche Radikalspezies ein Zwischenprodukt auf Einelektronenoxidationspfaden ist – eine höchst ungewöhnliche Begebenheit für Gold, dessen Chemie (wie in Kapitel 1.4 erläutert) von den Oxidationsstufen +1 und +3 dominiert wird. Eine Interpretation dieses Reaktionsgeschehens ist in Schema 23 abgebildet.

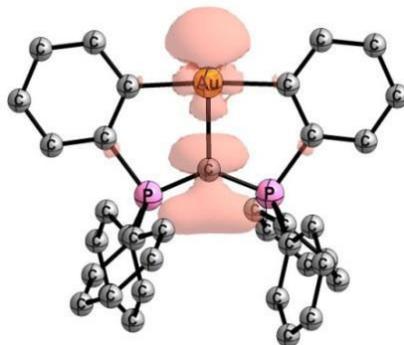


**Schema 23:** Postulierte Einelektronenreaktionsschritte der Reaktion von **CDPLi<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten **[Ph<sub>3</sub>PAuCl]**.

Demnach führt die Reaktion des dianionischen HPCDP-Synthons mit einem Äquivalent Gold(I)chlorid zur Entstehung eines extrem elektronenreichen Systems: ein Aureat, in dem die elektronenreiche  $[\text{Ar-Au-Ar}]^-$ -Einheit durch den Ligand in räumliche Nähe zu den freien Elektronenpaaren des CDPs gebracht wird. Ob dieses Aureat als Intermediat der Reaktion auftritt, oder eine konzertierte subsequente Elektronenübertragung auf Reaktanden erfolgt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Isolierbar sind Diarylaureate nur, wenn die Aromaten elektronenziehende Substituenten wie Fluor tragen.<sup>[79]</sup>

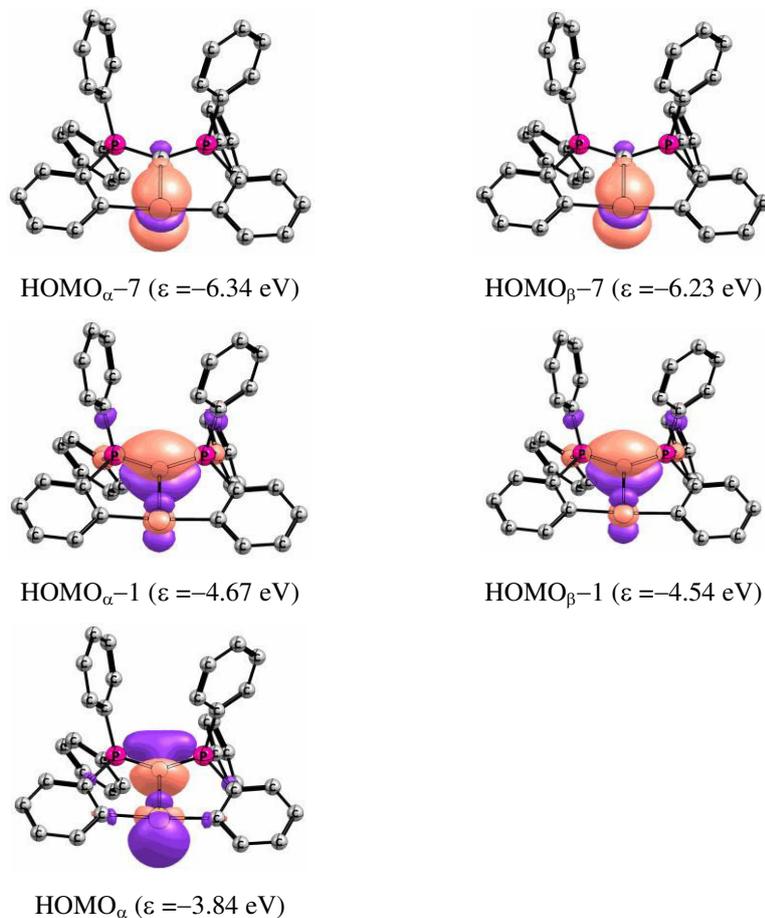
Gemäß der vielbeschriebenen Reaktivität von Gold(I)-Verbindungen sollte im nächsten Schritt, in Anwesenheit eines Überschusses Gold(I)chlorid, eine Zweielektronenoxidation des elektronenreichen Aureats zum entsprechenden Gold(III)-Komplex erfolgen (Schema 23, rechts). Im vorliegenden System kommt es zusätzlich – oder stattdessen – zu der Einelektronenoxidation des Aureats mit einem Äquivalent AuCl; auch bei der Umsetzung von **CDPLi<sub>2</sub>** mit einem vierfachen Überschuss an Gold(I)-Präkursor wird der Farbumschlag zu tiefblau beobachtet. Auch werden keine höheren Ausbeuten an **CDPAuCl** erhalten, stattdessen verbleibt **[Ph<sub>3</sub>PAuCl]** im Reaktionsgemisch. In der Summe wird demnach eine formale Disproportionierung zweier Äquivalente Gold(I)-Verbindung zu Gold(0) und dem massenspektrometrisch nachgewiesenen Gold-CDP-Komplex **CDPAu** beobachtet.

Ein Ansatz, um diese ungewöhnliche Reaktivität zu erklären, ist die Suche nach offenbar vorliegenden stabilisierenden Effekten, die auf den radikalischen Goldkomplex wirken und eine sofortige, quantitative Dimerisierung oder Disproportionierung unterbinden. Wie von Dr. Diego Andrada durchgeführte quantenchemische Berechnungen (BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-SVP) zeigen, ist die Spindichte des Radikals mit  $\rho_{\text{C}} = 0.24 \text{ e}$  und  $\rho_{\text{Au}} = 0.41 \text{ e}$  über die Au-C<sup>CDP</sup>-Einheit delokalisiert (Abb. 25). Dieser Befund steht im Einklang mit den gemessenen EPR-Spektren, die auf eine Delokalisation des ungepaarten Elektrons hindeuten.



**Abbildung 25:** Spindichte von **CDPAu** (BP86/def2-TZVPP).

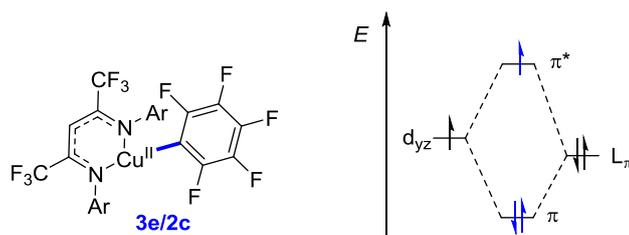
Entsprechend können die höchsten besetzten Orbitale von **CDPAu** (Abb. 26) interpretiert werden: die Gestalt des höchsten einfach besetzten Orbitals ( $\text{HOMO}_\alpha$ ) des Radikals legt nahe, dass eine antibindende Kombination des vormaligen  $\text{HOMO-1}$  des CDPs von  $\sigma$ -Symmetrie und dem unbesetzten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Metalls.



**Abbildung 26:** Für die  $\text{Au-C}^{\text{CDP}}$ -Bindung relevante besetzte Grenzorbitale von **CDPAu**.

HOMO<sub>α</sub>-1/HOMO<sub>β</sub>-1 des Moleküls hat einen hohen C<sup>CDP</sup>-Charakter und entspricht dem verbleibenden freien Elektronenpaar des CDPs von π-Symmetrie. Als letzte für die Au-C<sup>CDP</sup>-Bindung relevante Grenzorbitale sind HOMO<sub>α</sub>-7/HOMO<sub>β</sub>-7 abgebildet, aus deren Form eine bindende Wechselwirkung von σ-Symmetrie geschlossen werden kann.

Insgesamt kann die Au-C-Wechselwirkung demnach als Zwei-Zentren-/Drei-Elektronenbindung aufgefasst werden, wie sie beispielsweise in [He<sub>2</sub>]<sup>+</sup> vorliegt.<sup>[80]</sup> Ähnliche Befunde lieferten quantenchemische Untersuchungen eines ebenfalls T-förmig angeordneten, strukturell charakterisierten und bei Raumtemperatur stabilen Cu(II)-Arylkomplex (Abb. 27), für den die Autoren eine ebensolche Wechselwirkung berichten.<sup>[81]</sup> Mittels EPR-Spektroskopie konnte die Oxidationsstufe des Metalls von +2 eindeutig belegt werden. In Abbildung 27 ist das stark vereinfachte MO-Diagramm der Zwei-Zentren-/Drei-Elektronenbindung gezeigt (in Anlehnung an die zitierte Quelle<sup>[81]</sup> erstellt).



**Abbildung 27:** Schematische Darstellung der Drei-Elektronen-/Zwei-Zentren-Bindung im literaturbekannten Cu(II)-Arylkomplex<sup>[81]</sup> (links – in Anlehnung an Abbildung 2 der zitierten Quelle) und Vergleich mit der strukturell verwandten, offenschaligen Goldverbindung **CDPAu**.

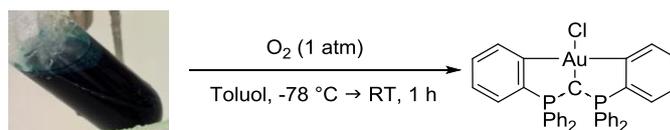
Durch die im einleitenden Kapitel erläuterte Expansion der 5d-Orbitale des Goldes (diese sind von den relativistischen Effekten besonders stark betroffen) ist eine solche Bindungssituation mit formaler Oxidationsstufe des Metalls von +2 besonders ungünstig. Rückschlüsse auf die tatsächliche Elektronenkonfiguration des Goldes im radikalischen Komplex geben systematische Untersuchungen der Bindungssituation in **CDPAu** mittels *Energy Decomposition Analysis* (EDA). Hierbei gibt der Vergleich der Größe von  $\Delta E_{\text{orb}}$  Aufschluss darüber, wie hoch der aufzuwendende Energiebetrag bei Bindungsbildung ist. Die dabei erhaltenen Werte zeigen, dass der elektronische Referenzzustand des Goldes  $d^{10}s^0$  ( $\Delta E_{\text{orb}} = -281.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) sein sollte (Tabelle 7).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 7:** Ergebnisse der EDA (BP86/TZ2P+); alle Werte in kcal mol<sup>-1</sup>; die Fragmente sind Au und C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph}<sub>2</sub>.

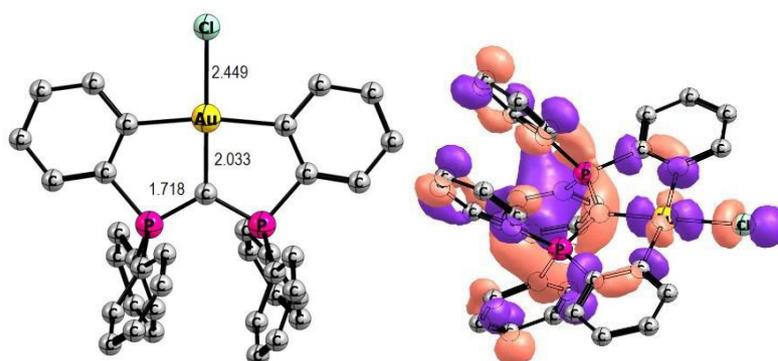
	<b>Au(II)</b>		<b>Au(I)</b>		<b>Au(0)</b>	
	d <sup>9</sup> s <sup>0</sup>	d <sup>8</sup> s <sup>1</sup>	d <sup>10</sup> s <sup>0</sup>	d <sup>9</sup> s <sup>1</sup>	d <sup>10</sup> s <sup>1</sup>	d <sup>9</sup> s <sup>2</sup>
$\Delta E_{\text{int}}$	-852.5	-1002.2	-365.1	-416.8	-150.7	-192.7
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	351.8	480.7	357.7	452.5	515.2	672.8
$\Delta E_{\text{elstat}}$	-732.3	-760.3	-441.3	-463.7	-367.8	-380.1
	(60.8%)	(51.3%)	(61.1%)	(53.3%)	(55.2%)	(43.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}$	-472.1	-722.6	-281.6	-405.6	-298.1	-485.5
	(39.2%)	(48.7%)	(38.9%)	(46.7%)	(44.8%)	(56.1%)

Demnach würde der CDP-Ligand eine Ladung von  $-1$  aufweisen, C<sup>CDP</sup> also als Einelektronendonator fungieren. Damit wäre **CDPAu** der erste Komplex, in dem ein CDP als nicht-unschuldiger Ligand fungiert. Problematisch an diesem Modell ist, dass die Energiebarriere der Radikaldimerisierung (der mitunter recht große<sup>[82]</sup> Energiebetrag der Ligandenfeldreorganisationsenergie wurde im Zuge dieser Arbeit nicht betrachtet) naturgemäß gering ist, die Bildung von **[CDPAu]<sub>2</sub>** also auch bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden sollte. Daher muss davon ausgegangen werden, dass in Lösung ein weiterer (monodentater) Ligand den radikalischen Goldkomplex stabilisiert. Die Umsetzung der tiefblauen Reaktionslösung bei niedriger Temperatur mit O<sub>2</sub> liefert einen Hinweis auf die mögliche Struktur der Radikalspezies: wie in Schema 28 abgebildet, erfolgt dabei die Bildung des Au(III)-Cl-Komplexes laut *in situ*-<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ( $\delta_{\text{P}} = 32.0$  ppm) und LIFDI(+)-HRMS ( $m/z = 766.10203$  g mol<sup>-1</sup> (berechnet für [M+H]<sup>+</sup>), 766.10186 g mol<sup>-1</sup> (gefunden,  $\Delta = -0.22$  ppm) als Hauptprodukt – in sauerstofffreien Umsetzungen wurde diese Verbindung, wie oben beschrieben, lediglich in Spurenausbeuten erhalten.



**Abbildung 28:** Umsetzung des tiefblauen Reaktionsgemisches bei niedriger Temperatur mit Sauerstoff (1 atm).

Daraus kann geschlossen werden, dass in Lösung das Radikalanion  $[\text{CDPAuCl}]^-$  – vermutlich in Form des entsprechenden  $\text{Li}^+$ -Kontaktionenpaares, wie Vergleiche mit literaturbekannten anionischen Chloridokomplexen nahelegen<sup>[83]</sup> – vor. Diese Schlussfolgerung wird auch durch quantenchemische Rechnungen gestützt, bei denen auf BP86/def2-TZVPP-Niveau die in Abbildung 29 gezeigte Struktur des anionischen Goldkomplexes als Energieminimum erhalten wird.



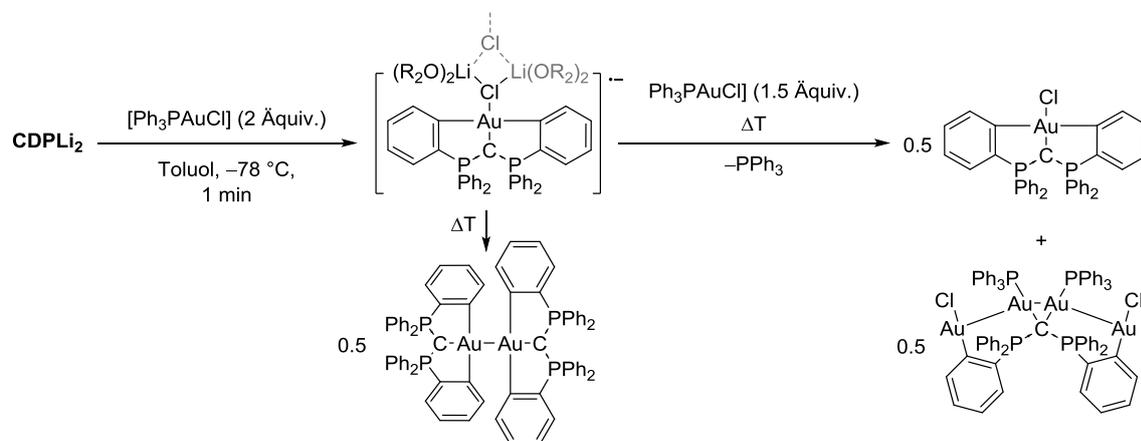
**Abbildung 29:** Optimierte Struktur (links) und Auftragung des höchsten einfach besetzten Molekülorbitals von  $[\text{CDPAuCl}]^-$ .

Ein weiteres Produkt dieser Umsetzungen kann unter Zuhilfenahme der im nachfolgenden Kapitel vorgestellten Reaktivität des dilithiierten CDPs mit 3d-Metallvorläuferkomplexen ermittelt werden: auch bei der Umsetzung mit Kupfer(I)/(II)-Halogeniden wird die Entstehung verschiedener Produkte von Radikalreaktionen beobachtet. Mittels Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall wurden dabei Produkte einfacher und doppelter C-C-Kupplungsreaktionen, namentlich ein Bis-CDP-Kupfer(I)-Komplex, nachgewiesen. Auch die Reaktion von Gold(I)chlorid mit  $\text{CDPLi}_2$  kann, laut detektierter Signale im LIFDI(+)-Massenspektrum, zu derartigen Spezies führen. Allerdings wurde weder mittels Röntgenstrukturanalysen eine solche Verbindung identifiziert, noch deuten die strukturell charakterisierten Au(I)- und Au(III)-Komplexe auf ein vergleichbares Reaktionsgeschehen hin. Daher ist die Diskussion möglicher Reaktionspfade an dieser Stelle auf die oben beschriebenen Komplexe beschränkt.

Zusammenfassend treten bei der Umsetzung von  $\text{CDPLi}_2$  mit Gold(I)chlorid bei höheren Temperaturen zwei Radikal-typische Reaktionen ein: die Dimerisierung von  $\text{CDPAu}$  führt zu der Bildung des dinuklearen Gold(II)-Komplexes  $[\text{CDPAu}]_2$ ; zudem ist eine Disproportionierung der Radikalspezies zu den in Spuren gefundenen Gold(I)- und Gold(III)-Komplexen denkbar. Das aus diesen Ergebnissen gefolgerte Reaktionsgeschehen, was sicherlich

### 3 Ergebnisse und Diskussion

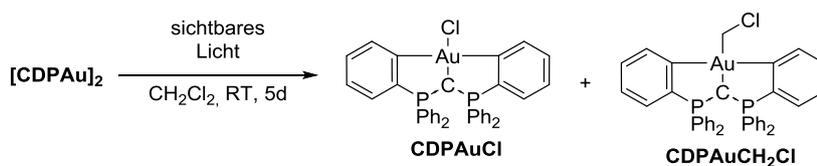
nur ein kleiner Ausschnitt der tatsächlich stattfindenden Reaktionen sein wird, ist in Schema 24 zusammengefasst.



**Schema 24:** Anhand der detektierten Goldkomplexe abgeleitete Reaktionswege des bei niedriger Temperatur gebildeten Radikals (in Form von dessen LiCl-Kontaktionenpaars) und deren Disproportionierungs- und Dimerisierungsreaktionen bei höheren Temperaturen.

Der erstmalige Nachweis einer derartigen, bei tiefer Temperatur lagerbaren radikalischen Goldspezies sowie deren Dimer gab Anlass zu eingehenden Reaktivitätsstudien, die den Radikalcharakter der entsprechenden Goldkomplexe offenbaren, von denen ausgewählte Beispiele im Folgenden erläutert werden.

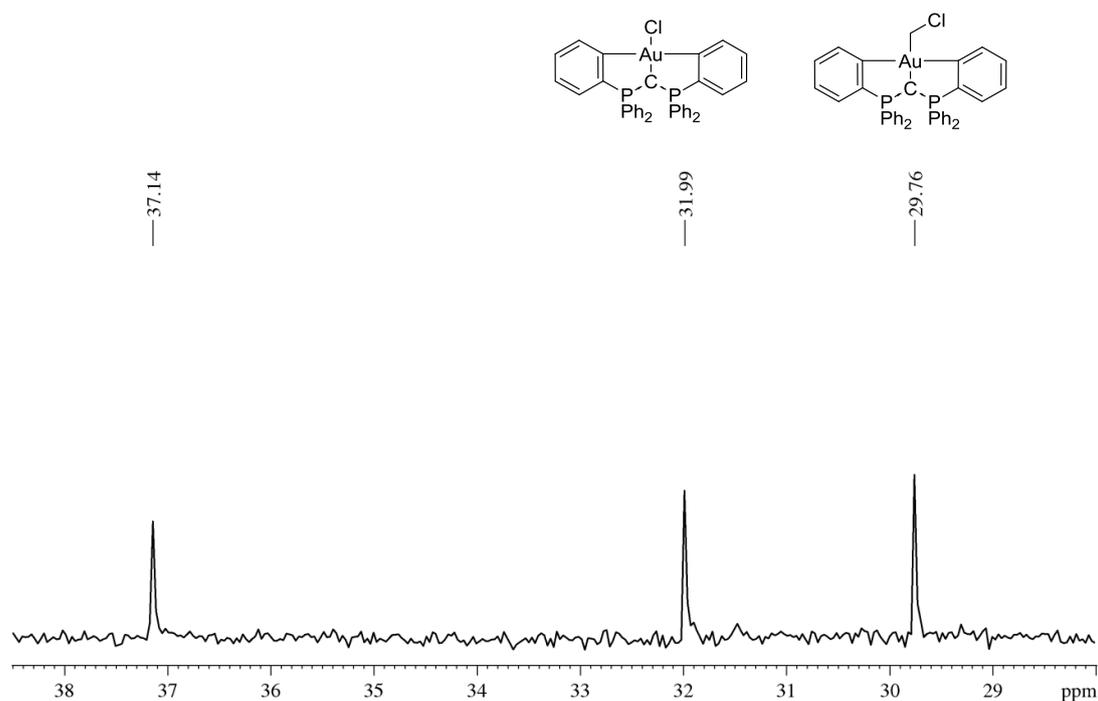
Während die Gruppe um Bochmann in DCM unter Einwirkung sichtbaren Lichts eine Zersetzung des dinuklearen Gold(II)-Komplexes zu nicht näher definierten Verbindungen beschrieben, gelang im Rahmen dieser Arbeit die Aufklärung der entstehenden Reaktionsprodukte: eine für Gold(II)-Verbindungen erstmals beschriebene Reaktion mit DCM unter (formaler) Einelektronenoxidation der Au-Au-Bindung liefert ein Gemisch aus dem Gold(III)-Methylenchloridokomplex  $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}\text{AuCH}_2\text{Cl}]$  ( $\text{CDPAuCH}_2\text{Cl}$ ) und  $\text{CDPAuCl}$  (Abbildung 25).



**Schema 25:** Reaktion des dinuklearen Gold(II)-Komplexes unter Lichteinwirkung mit DCM.

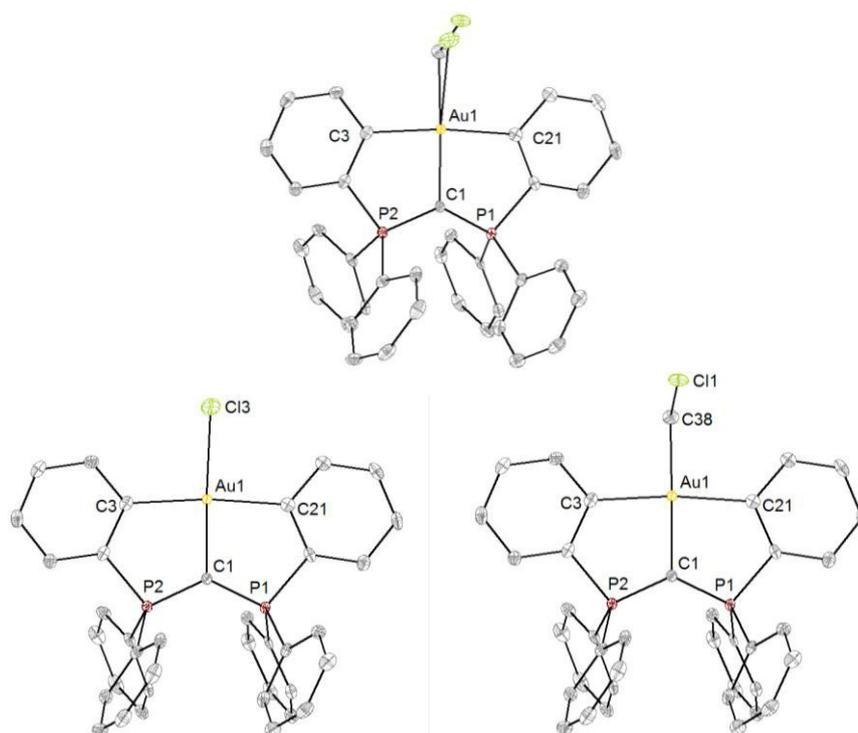
### 3 Ergebnisse und Diskussion

Wie die Integralverhältnisse der charakteristischen Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches zeigen, entstehen beide Gold(III)-Spezies äquimolar. In Abbildung 30 ist der Ausschnitt eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums dieser Reaktionslösung nach einem Tag unter Lichteinfluss mit verbliebenem Eduktsignal ( $\delta_{\text{P}} = 37.1$  ppm) gezeigt.



**Abb. 30:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Reaktion von  $[k^3\text{-C}\{P(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Im aus einer gesättigten DCM-Lösung gewonnenen Einkristall liegt ein Co-Kristallisat beider Verbindungen im Verhältnis 4:1 ( $[\text{CDPAuCH}_2\text{Cl}]/[\text{CDPAuCl}]$ ) vor. Die Molekülstruktur des Co-Kristallisats sowie die der beiden entsprechenden Komplexe sind in Abbildung 31 gezeigt.



**Abb. 31:** Molekülstruktur des Co-Kristallisats (4:1  $\text{CDPAuCH}_2\text{Cl}/\text{CDPAuCl}$ , oben) und separierte Strukturen von  $\text{CDPAuCH}_2\text{Cl}$  (links) und  $\text{CDPAuCl}$  (rechts); Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen und DCM-Moleküle werden nicht abgebildet.

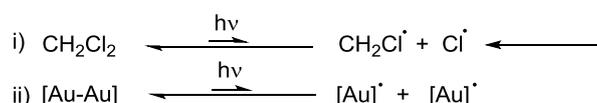
Die bei der Verfeinerung des im Festkörper überwiegend vorliegenden Methylenchlorid-Goldkomplexes [ $\text{CDPAuCH}_2\text{Cl}$ ] verbliebene Restelektronendichte konnte durch den Abgleich der Molekülstruktur des zuvor beschriebenen Chloridokomplexes [ $\text{CDPAuCl}$ ] als jener identifiziert werden. Wie aus den in Tabelle 8 aufgeführten Werten deutlich wird, ist der Einfluss des monodentaten Liganden (Chlorido *versus* Methylenchlorid) am Gold(III) auf den Pinzettenkomplex erwartungsgemäß sehr gering. Aufgrund der bei der Verfeinerung der Molekülstruktur auferlegten Beschränkungen der Bindungslängen und -winkel (Au-CH<sub>2</sub> und Au-Cl) und der Überlappung der betreffenden Atome können diese nicht in die Diskussion mit einbezogen werden.

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von  $\text{CDPAuX}$  (X = Cl/CH<sub>2</sub>Cl).

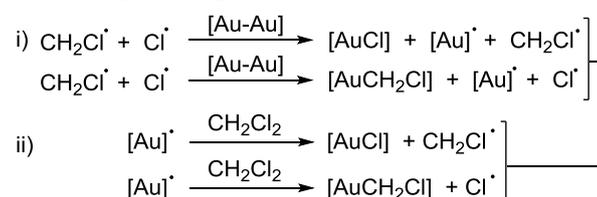
C(1)-P(1)	1.694(4)	P(1)-C(1)-P(2)	127.4(3)
C(1)-P(2)	1.699(4)	C(3)-Au(1)-C(21)	172.98(16)
C(1)-Au(1)	2.060(4)		
C(3)-Au(1)	2.089(4)		
C(21)-Au(1)	2.089(4)		

Bei Betrachtung der in der Literatur beschriebenen, meist (ebenfalls) auf Annahmen beruhenden Reaktionswege von Übergangmetallkomplexen mit Alkylchloriden<sup>[84]</sup> und den zuvor beschriebenen Reaktionen können die in Schema 26 skizzierten Wege der Entstehung der Methylenechlorid- und Chlorido-Goldkomplexe über einen Radikalmechanismus in Betracht gezogen werden. Dabei ist die lichtinduzierte, homolytische Au-Au- und C-Cl-Bindungsspaltung im DCM-Molekül die wahrscheinlichsten Möglichkeiten der Initiierungsreaktionen.

**Radikalstartreaktionen:**



**Kettenfortpflanzungen:**

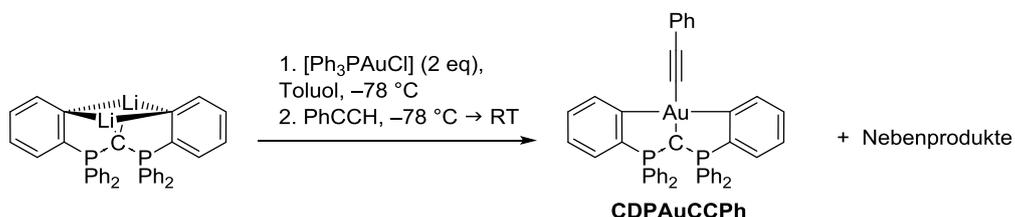


**Schema 26:** Ein möglicher Radikalmechanismus, induziert durch die homolytische C-Cl-Bindungsspaltung von DCM unter Lichteinfluss.

Neben Reaktivitätsstudien am dinuklearen Goldkomplex wurde die Reaktivität der tiefblauen, eine Radikalspezies enthaltenden Reaktionsmischung untersucht. So wurden die Reaktionen mit H<sub>2</sub>, TEMPO, NOPF<sub>6</sub> sowie terminalen Alkinen untersucht – eine Aussage zu den jeweiligen Reaktionsprodukten aufgrund uneindeutiger Analytik (Entstehung von nicht trennbaren Produktgemischen) ist in den meisten Fällen jedoch nicht möglich. Anhand charakteristischer Farbumschläge der tiefblauen Reaktionsmischung zu gelb kann vermutet werden, dass die Reaktion mit Radikalen wie TEMPO schon bei tiefen Temperaturen stattfindet.

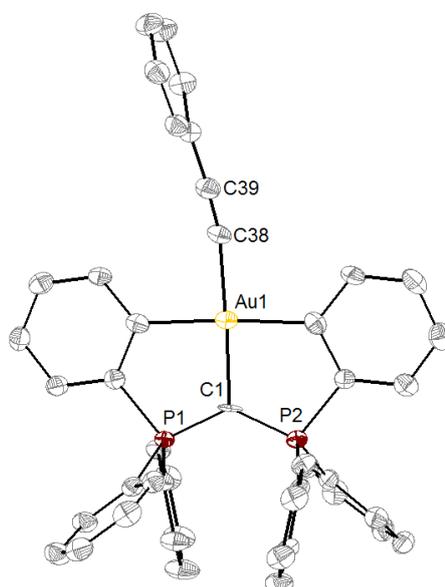
Durch Röntgenbeugungsexperimente an aus einer gesättigten Toluollösung erhaltenen Einkristalle konnte ein Reaktionsprodukt der in Schema 27 gezeigten Reaktion von **CDPLi<sub>2</sub>** mit [Ph<sub>3</sub>AuCl] und anschließender Zugabe von Phenylacetylen aufgeklärt werden: neben anderen, nicht identifizierten Spezies wurde der Gold(III)-Phenylacetylenkomplex [**CDPAuCCPh**] erhalten.

Wie mittels *in situ*-EPR-Spektroskopie verfolgt wurde, findet die Reaktion zu diamagnetischen Verbindungen erst oberhalb von -20 °C statt. Nicht detektiert wurden von Bochmann *et al.* postulierte Gold-Vinylradikale, die eine charakteristische Hyperfeinaufspaltung im EPR-Spektrum aufweisen sollten.<sup>[64]</sup>



**Schema 27:** Reaktion von **CDPLi<sub>2</sub>** mit  $[\text{Ph}_3\text{AuCl}]$  und anschließender Zugabe von Phenylacetylen unter Bildung eines den Gold(III)-Phenylacetylenkomplex **[CDPAuCCPh]** enthaltenden Produktgemisches.

In Abbildung 28 ist die Festkörperstruktur des Gold(III)-Phenylacetylenkomplexes gezeigt. Während das Au(III)-Pinzettenligandfragment keine großen Abweichungen zu den bisher in diesem Kapitel diskutierten Strukturen zeigt, weist die Au1-C38-C39-Einheit des Phenylacetylenkomplexes einen ungewöhnlichen Winkel von  $165.4(1)^\circ$  auf. Eine derartige Abwinkelung des Actetylenliganden ist für keinen anderen Gold(III)-Komplex in der Literatur beschrieben worden.<sup>[85]</sup> Als Grund für diese Abweichung des für das  $d^8$ -konfigurierte Metall idealen  $180^\circ$ -Winkel können Packungseffekte im Feststoff angeführt werden, was wiederum auf niedrige Energieunterschiede der verschiedenen Modifikationen schließen lässt.



**Abb. 28:** Molekülstruktur von **CDPAuCCPh**; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungsparameter von **CDPAuCCPh** werden in der nachfolgenden Tabelle 9 zusammengefasst. Die starke Abwinkelung des Alkinliganden spiegelt sich auch in den Winkeln um das Metall von  $\text{A}(\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-C}(38)) = 175.2(2)^\circ$ ,  $\text{A}(\text{C}(38)\text{-Au}(1)\text{-C}(3)) = 94.3(2)^\circ$  und

### 3 Ergebnisse und Diskussion

$\angle(\text{C}(38)\text{-Au}(1)\text{-C}(27)) = 87.2(2)^\circ$  wider. Gleichzeitig ist die Gold- $\text{C}^{\text{Alkin}}$ -Bindung mit  $2.027(6) \text{ \AA}$  relativ lang.<sup>[86]</sup>

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen / $\text{\AA}$  und -winkel / $^\circ$  von **CDPAuCCPh**.

C(1)-P(1)	1.685(6)	P(1)-C(1)-P(2)	128.0(3)
C(1)-P(2)	1.696(6)	C(1)-Au(1)-C(38)	175.2(2)
C(1)-Au(1)	2.075(5)	C(38)-Au(1)-C(3)	94.3(2)
Cl(38)-Au(1)	2.027(6)	C(38)-Au(1)-C(27)	87.2(2)
		Au(1)-C(38)-C(39)	165.4(1)

Die Darstellung von Gold(III)-Acetylenkomplexen erfolgt laut Literaturvorschriften über die Einführung des Alkins in carbanionischer Form, also unter basischen Bedingungen oder mittels zuvor dargestellter Carbanionsynthese.<sup>[87]</sup> Im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte der hier ablaufende Reaktionspfad nicht geklärt werden – interessant wäre jedoch die Möglichkeit, dass der radikalische Komplex oxidativ unter Freisetzung elementaren Wasserstoffs zum Produkt reagieren könnte. Ein Nachweis dieser Reaktivität würde einen neuen Zugang zu Acetylgold(III)-Komplexen ermöglichen.

Zusammenfassend wurden in diesem Abschnitt die experimentellen und theoretischen Methoden vorgestellt, die zur Aufklärung der ungewöhnlichen radikalischen Goldchemie führen sollten. Tatsächlich bleiben viele Fragen – hauptsächlich die entscheidende nach der Struktur des intermediär gebildeten Radikals – offen. Neben der hohen Temperatur- und Luftempfindlichkeit dieser Radikalspezies stellte die Bildung von Produktgemischen im Zuge der beschriebenen Umsetzungen eine große experimentelle Herausforderung dar. Die Fähigkeit des dianionischen CDP-Liganden, als Dreielektronendonator und somit als nicht-unschuldiger Ligand wirken zu können, bietet neue Möglichkeiten für die Koordinationschemie und potentielle katalytische Aktivität von Carbodiphosphoranen im Allgemeinen.

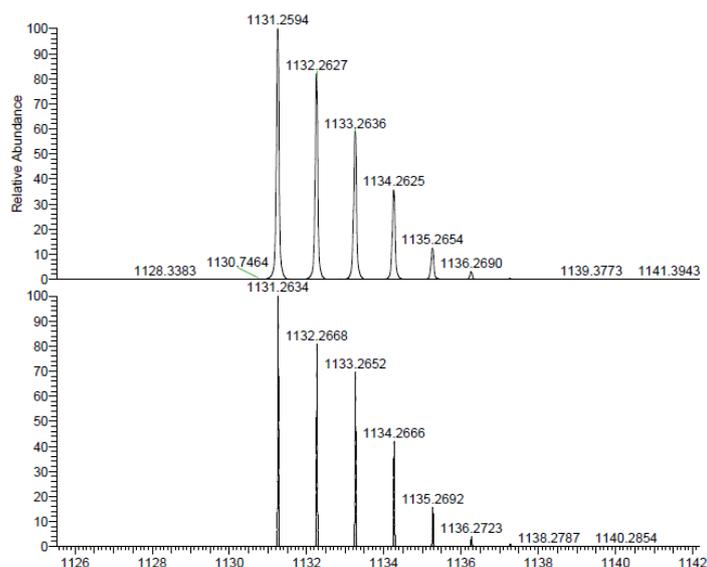
## 3.2 Übergangsmetall-vermittelte C-C-Bindungsknüpfungen von $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}\text{Li}_2]$

Bis heute wurde keine offenschalige Übergangsmetallverbindung des dianionischen C<sup>^-</sup>C<sup>^-</sup>C-Pinzettenliganden beschrieben. Ein Grund dafür liegt in der Reaktivität der eingesetzten Aryllithiumverbindung, die durch späte Übergangsmetallverbindungen vermittelte, oxidative Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen eingeht. Derartige Reaktionen, namentlich die Ullmann-Reaktion, sind seit einem Jahrhundert bekannt<sup>[88]</sup> und dienten in der vorliegenden Arbeit unter anderem dazu, den ersten makrozyklischen Bis-CDP-Liganden in Form eines monokationischen Kupfer(I)-Komplexes mit zwei axial-chiralen Zentren herzustellen. Nachteilig an diesen Reaktionsführungen – sofern keine Homokupplungen angestrebt werden – sind die niedrigen Ausbeuten, bedingt durch die geringe Selektivität der Synthesen.

### 3.2.1 Darstellung eines makrozyklischen Bis-CDPs mit zwei axial-chiralen Zentren

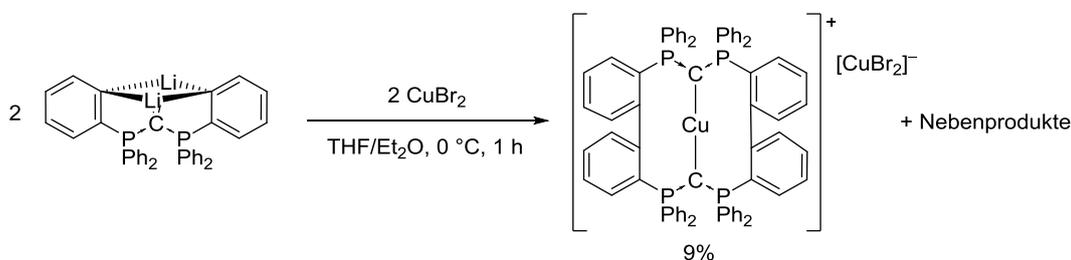
Bei der Zugabe von CuBr<sub>2</sub> zu einer Lösung von  $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}\text{Li}_2]$  in THF bei 0 °C wird ein Farbumschlag der Reaktionslösung von gelb zu dunkelrot beobachtet. Mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie wird kein Signal detektiert, was unter anderem (siehe unten) auf die Bildung paramagnetischer Verbindungen schließen lässt. Nach dem Entfernen des Kältebades wurde das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und mit Pentan gewaschen. Der dunkelrote Rückstand wurde mittels HR-ESI(+)-Massenspektrometrie (Abbildung 32) untersucht, wobei das Hauptsignal bei  $m/z = 1131.2594 \text{ g mol}^{-1}$  (berechnet für  $[\text{C}_{74}\text{H}_{56}\text{CuP}_4]^+$ :  $1131.2634 \text{ g mol}^{-1}$ ) der Summenformel des in Schema 29 gezeigten, makrozyklischen Kupfer(I)-Komplex  $[\{\eta^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}_2\text{Cu}]^+$  entspricht.

### 3 Ergebnisse und Diskussion



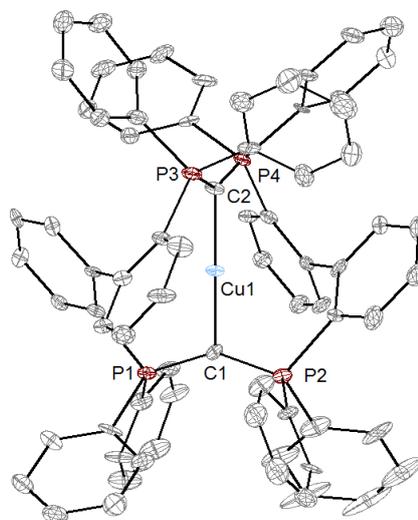
**Abb. 32:** Hochaufgelöstes ESI(+)-Massenspektrum von  $[\text{C}_{74}\text{H}_{56}\text{CuP}_4]^+$ .

Demnach kann die folgende Reaktionsgleichung, die der durch zwei Äquivalente Kupfer(II)bromid vermittelten oxidativen, doppelten  $\text{C}^{\text{Ar}}\text{-C}^{\text{Ar}}$ -Kupplung von  $\text{CDPLi}_2$  unter Synproportionierung von Cu(II) und dem intermediär gebildeten Cu(0) entspricht, formuliert werden:



**Schema 29:** Reaktionsgleichung der Bildung des makrozyklischen Cu(I)-Komplexes (Racemat) durch oxidative Aryl-Aryl-Kupplung, vermittelt durch  $\text{CuBr}_2$ .

Dieser Strukturvorschlag eines zweifach C-C-gekoppelten Bis-CDP-Makrocyclus in der Koordinationssphäre von Kupfer(I) mit dem linearen Dibromidocuprat als Anion,  $[\{\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\}_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]$  ( $[(\text{CDP})_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]$ ), konnte durch Röntgenröntgenbeugungsexperimente bestätigt werden. Darüber hinaus zeigen Messungen an aus einer gesättigten MeCN-Lösung erhaltenen Einkristallen das Vorliegen eines 1:1-Gemisches aus  $R,R$ - und  $S,S$ -Isomer im Festkörper. Durch die Einbindung in den vierzehngliedrigen Makrocyclus ist die Bildung des  $R,S$ -Isomers aus sterischen Gründen nicht möglich. In Abbildung 33 ist das Schwingungsellipsoidmodell des kationischen  $R,R$ -Isomers abgebildet.

***R,R***

**Abb. 33:** Molekülstruktur des (*R,R*)-Isomers von  $[(\text{CDP})_2\text{Cu}]^+$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; nicht-koordinierende Anionen und Protonen werden nicht abgebildet.

In Tabelle 10 sind ausgewählte Bindungslängen und (Torsions-)Winkel des *R,R*-Isomers (Daten des *S,S*-Isomers innerhalb der Standardabweichung identisch) aufgeführt. Die Bindungsparameter der beiden Aryl-Aryl-verknüpften CDP-Moleküle weisen, verglichen mit Molekülstrukturen von HPCDP selbst,<sup>[89]</sup> keine Besonderheiten auf.

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von  $[(\text{CDP})_2\text{Cu}]^+$

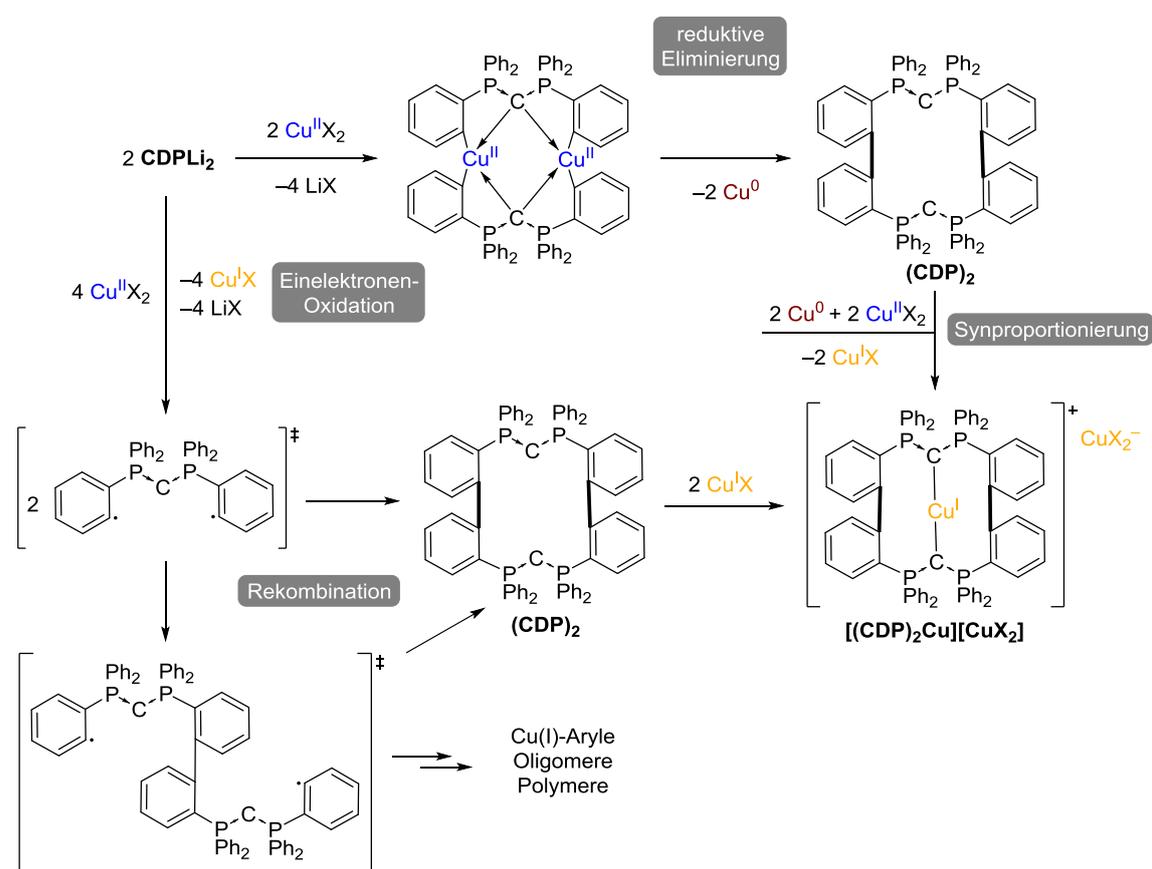
C1-P1	1.655(1)	P1-C1-P2	144.4(3)
C1-Cu1	1.910(2)	P1-C1-C2-P3	78.2(3)

Das Vorliegen der zwei Chiralitätsachsen geht mit einer Verdrillung beider CDP-Einheiten um  $78.2(3)^\circ$  einher; der Drehsinn ist im *S,S*-Isomer entsprechend invers.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des von der überstehenden Lösung separierten, kristallinen Feststoffs (14.9 mg in 0.6 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$ , entspricht 11% isolierter Gesamtausbeute) ist nur ein schwaches Signal bei 21.2 ppm (was im Bereich der chemischen Verschiebung des protonierten HPCDPs liegt) erkennbar; das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt verbreiterte Signale im aromatischen Bereich. Wie oben beschrieben, erscheint im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes kein Signal. Für

derartige Signalverbreitungen bis hin zur gänzlichen „Auslöschung“ (das Signal-zu-Rausch-Verhältnis geht gegen Eins) in diamagnetischen Kupfer(I)-Phosphinkomplexen gibt es zahlreiche Beispiele in der Literatur, die auf die nur in seltenen Fällen auflösbaren Kopplungen mit den  $^{63}\text{Cu}$ - (69.09% natürliche Häufigkeit,  $I = 3/2$ ) und  $^{65}\text{Cu}$ - (30.91% natürliche Häufigkeit,  $I = 3/2$ ) Kernen zurückgeführt wird.<sup>[90]</sup>

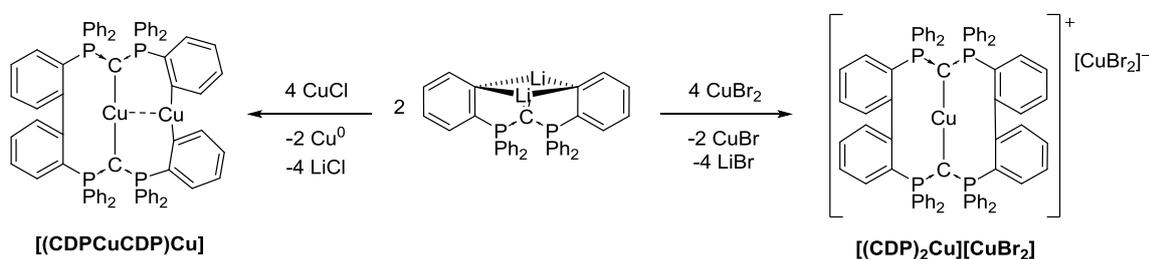
Mit dem Ziel, die Synthese zu optimieren und, in einem nächsten Schritt, den in diesem Zuge gebildeten Liganden freizusetzen, wurden weitere Versuche unternommen, die Rückschluss auf den eintretenden Reaktionsweg geben sollten. In der Literatur werden für die Reaktionen von Aryllithiumverbindungen mit Kupferhalogeniden als Oxidationsmittel sowohl Radikalmechanismen als auch konzertierte Zweielektronenprozesse diskutiert.<sup>[91]</sup> Demnach ergeben sich (unter vielen anderen) die in Schema 30 gezeigten, plausiblen Reaktionswege:



**Schema 30:** Auswahl möglicher Reaktionswege von  $\text{CDPLi}_2$  mit zwei Äquivalenten Kupfer(II)halogenid unter Bildung des makrozyklischen Kupfer(I)-Komplexes.

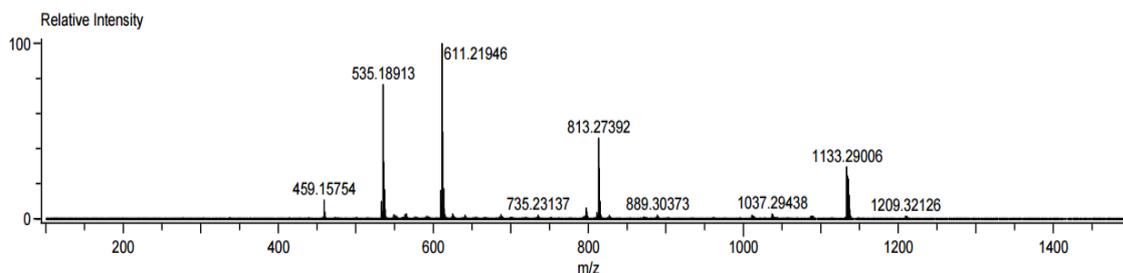
In beiden vorgestellten Reaktionspfaden sind zwei Äquivalente  $\text{Cu}(\text{II})$ -Präkursor auf ein Äquivalent  $\text{CDPLi}_2$  nötig, um den makrozyklischen Kupfer(I)-Komplex zu erhalten. Während

die Salzmetathese zum dinuklearen Cu(II)-Arylkomplex und der anschließenden reduktiven Eliminierung zum makrozyklischen Liganden (**CDP**)<sub>2</sub> eine hohe Selektivität aufweisen sollte, kann eine mögliche Radikalreaktion zu verschiedenen Produkten führen. Einen Anhaltspunkt für das Ablaufen der diskutierten Reaktion liefert die in der Einleitung beschriebene Beobachtung, dass die Reaktion von **CDPLi**<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten CuBr zur Bildung des einfach-C-C-gekoppelten Liganden in Form des dinuklearen Kupfer(I)-Komplexes **[(CDPCuCDP)Cu]** führt (Schema 31). Demnach ist das Auftreten eines Cu(II)-Arylkomplexes als Zwischenstufe dieser Reaktion denkbar.



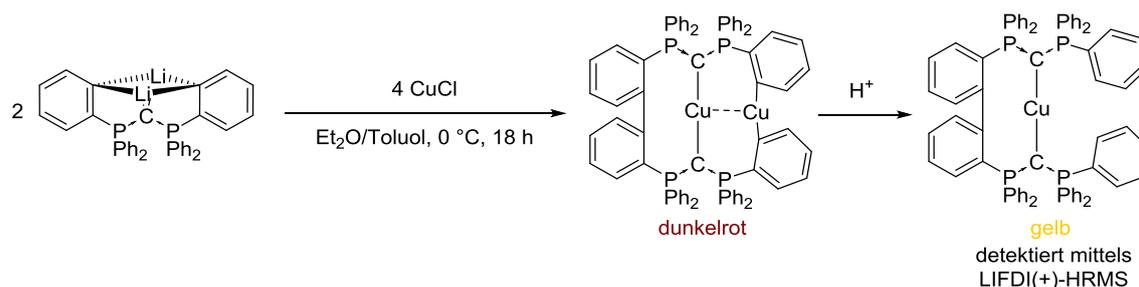
**Schema 31:** Gegenüberstellung der unterschiedlichen Reaktivitäten von **CDPLi**<sub>2</sub> mit Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)halogeniden.

Um den bislang nur mittels Einkristallstrukturanalyse identifizierten Komplex **[(CDPCuCDP)Cu]** und dessen Bildungsreaktion zu untersuchen, wurde die zuvor beschriebene Darstellung – allerdings mit vier Äquivalenten CuCl, wie es die gezielte Synthese des dinuklearen Komplexes erfordern sollte – wiederholt. Die dabei getroffenen Beobachtungen – dem Farbumschlag zu dunkelrot und kein detektierbares Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung – konnten bestätigt werden. Zudem gelang der erstmalige massenspektrometrische Nachweis eines Kupfer(I)-Komplexes mit einfach-C-C-gekoppeltem Bis-CDP-Ligand ( $m/z = 1133.28351 \text{ g mol}^{-1}$ , berechnet für  $[\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{CuP}_4]^+$ :  $1133.27850 \text{ g mol}^{-1}$ ; Abb. 34).



**Abb. 34:** LIFDI(+)-Massenspektrum des Rohprodukts der Umsetzung von CuCl mit **CDPLi**<sub>2</sub>.

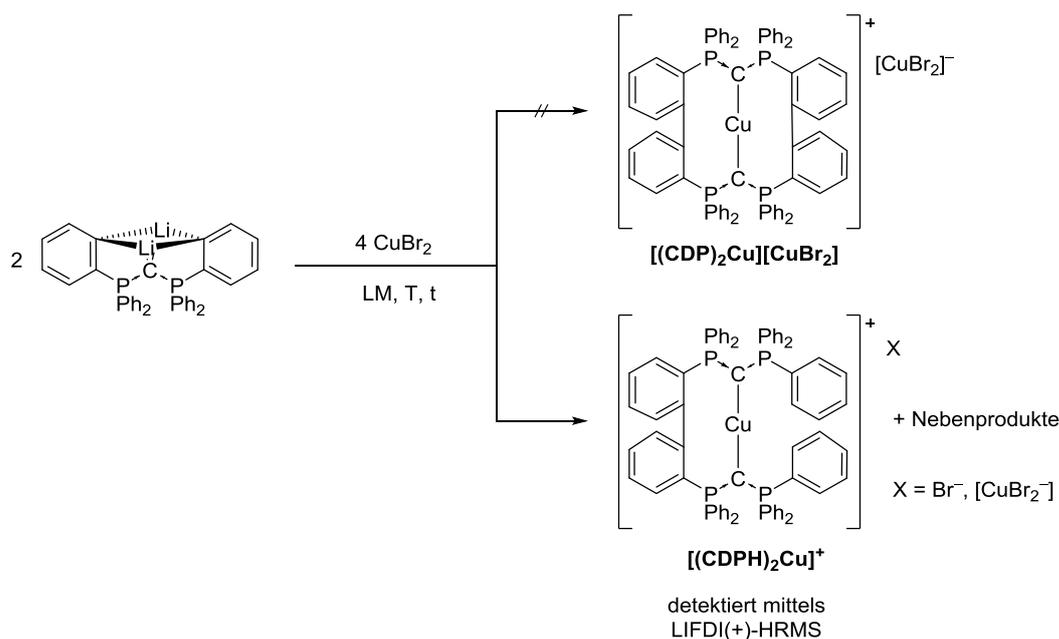
Die weiteren Signale bei können entsprechenden Hydrolyse- und Fragmentierungsprodukten des Liganden zugeordnet werden; der metallfreie Ligand (**CDPH**)<sub>2</sub> wurde nicht detektiert. Unter LIFDI(+)-Bedingungen tritt vermutlich die Protolyse der hochempfindlichen Cu(I)-Arylbindungen ein, während die Cu(I)-Carbonbindungen erhalten bleiben (Schema 32).



**Schema 32:** Reaktion von **CDPLi**<sub>2</sub> mit vier Äquivalenten CuCl und massenspektrometrisch nachgewiesenes Komplexfragment.

Nicht nachgewiesen bei der Reaktion mit vier Äquivalenten CuCl wurde der makrozyklische Kupfer(I)-Komplex, obwohl genügend Oxidationsmittel im Reaktionsgemisch zur Verfügung steht. Ein Grund für das Ausbleiben der zweiten oxidativen Kupplungsreaktion kann die durch die metallophile Wechselwirkung ( $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 2.441(1) \text{ \AA}$ ) bedingte, hohe Stabilität des dinuklearen Cu(I)-Komplexes sein.

Aus der in Schema 33 abgebildeten Reaktionsgleichung folgt, dass die Umsetzung zweier Äquivalente CuBr<sub>2</sub> mit **CDPLi**<sub>2</sub> zur selektiven Bildung des Produktes [ $\kappa^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph})_2\text{Cu}$ ][CuBr<sub>2</sub>] sowie zwei Äquivalenten CuBr und vier Äquivalenten LiCl führen sollte. Demnach wurde davon ausgegangen, dass eine selektive Reaktion zu [(**CDP**)<sub>2</sub>Cu][CuBr<sub>2</sub>] durch die Umsetzung in dieser Stöchiometrie führen sollte. Tatsächlich wird im Fall der Zugabe zweier Äquivalente Kupfer(II)bromid zu einer Lösung von **CDPLi**<sub>2</sub> nicht der makrozyklische, sondern der einfach C-C-gekuppelte Ligand in Form des Cu(I)-Komplexes unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (s. Tabelle 11) als Hauptprodukt erhalten: massenspektrometrisch wird die in Schema 33 gezeigte, bei der Umsetzung mit vier Äquivalenten Kupfer(I)chlorid (unter LIFDI(+)-Messbedingungen) erhaltene Verbindung [(**CDPH**)<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup> detektiert; dagegen ist die zweifach-gekuppelte Spezies nicht einmal in Spuren nachweisbar.



**Schema 33:** Geplante Darstellung des makrozyklischen Liganden  $[(\text{CDP})_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]$  in Form dessen Cu(I)-Komplexes und tatsächlich detektierte Spezies.

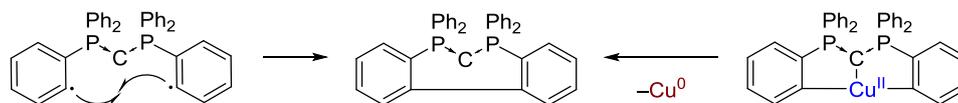
**Tabelle 11:** Reaktionsbedingungen der in Schema 33 gezeigten Reaktion.

Eintrag	LM	T /°C	t /h
1	THF	0	1
2	THF	-60 → RT	18
3	Et <sub>2</sub> O	-60 → RT	18
4	THF/Et <sub>2</sub> O (1:5)	-60 → RT	18
5	Et <sub>2</sub> O/Toluol (1:1)	0	1

a) LIFDI(+)-HRMS des Rohproduktes.

Möglich ist, dass eine erhöhte Konzentration von Kupfer(II)halogenid im Reaktionsgemisch einen unselektiven Radikalmechanismus begünstigt. Warum die Bildung des makrozyklischen Liganden nur bei 1:1-Umsetzungen beobachtet wurde, konnte nicht aufgeklärt werden.

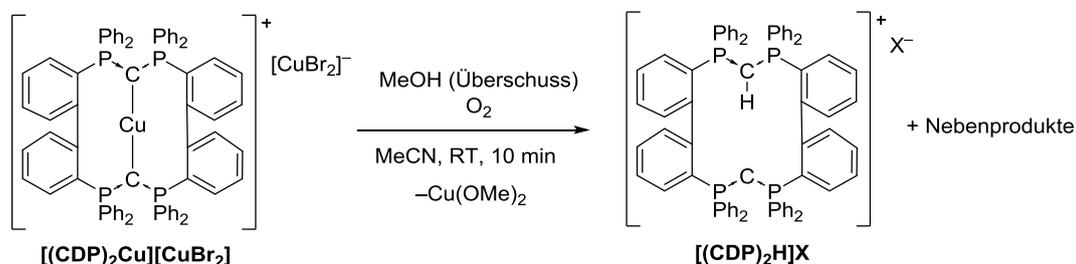
In den LIFDI(+)-Massenspektren aller Reaktionsansätze fällt, neben dem Signal von  $[(\text{CDPH})_2\text{Cu}]^+$ , das Signal bei  $(m/z = 535.1891 \text{ g mol}^{-1}$ , berechnet für  $[\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{P}_2+\text{H}]^+$ :  $535.1739 \text{ g mol}^{-1}$ ) auf. Dieses kann der Summenformel des HPCDPs abzüglich zweier H-Atome zugeordnet werden, entspricht also dem Produkt einer intramolekularen C-C-Kupplungsreaktion (Schema 34).



**Schema 34:** Mögliche Bildungsschritte des zyklischen CDPs: Radikalrekombination (links) und reduktive Eliminierung von elementarem Kupfer (rechts).

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass die beschriebenen Reaktionen des dilithiierten HPCDPs mit Kupferhalogeniden über unterschiedliche Reaktionsmechanismen ablaufen können. Wie einleitend geschrieben, eignen sich derartige Reaktionen nicht für den selektiven Zugang zum makrozyklischen Bis-CDP-Liganden. Die höchste Reaktionsausbeute an  $[(\text{CDP})_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]$  von 9% wurde, entgegen der oben genannten mechanistischen Erwägungen, durch die Umsetzung eines Äquivalents  $\text{CuBr}_2$  mit  $\text{CDPLi}_2$  erhalten.

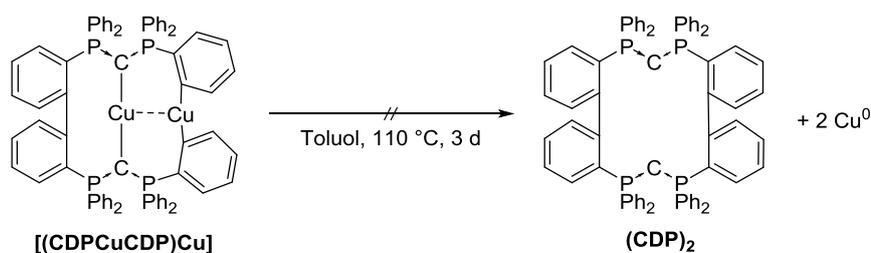
Verschiedene Versuche, den makrozyklischen Ligand durch Protonierung freizusetzen, gelangen nicht selektiv; am vielversprechendsten ist die Umsetzung des durch die 1:1-Umsetzung von  $\text{CuBr}_2$  mit  $\text{CDPLi}_2$  dargestellten Kupferkomplexes mit MeOH unter oxidativen Bedingungen bei 0 °C, wobei neben Zersetzungsprodukten der einfach protonierte Ligand  $[(\text{CDP})_2\text{H}]^+$  erhalten wurde (Schema 35).



**Schema 35:** Unselektive Reaktion des Cu-Bis-CDP-Komplexes  $[(\text{CDP})_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]$  mit Methanol zum metallfreien, makrozyklischen Liganden.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind neben mehreren Singulett ein Dublett (paar) ( $\delta_{\text{P}} = 21.3$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 18.3$  Hz),  $21.5$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 18.3$  Hz) ppm) erkennbar; im ESI(+)-HRMS wird das dem einfach-protonierten Liganden entsprechende Signal mit  $m/z = 1069.3410$  g mol $^{-1}$  (berechnet für  $[\text{C}_{74}\text{H}_{57}\text{P}_4+\text{H}]^+$ : 1069.3405 g mol $^{-1}$ ) detektiert. Aufgrund der Vielzahl an Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde auf eine Aufarbeitung des Reaktionsgemisches verzichtet. Der Zusatz von Kaliumcyanid mit dem Ziel, einen stabilen Kupfercyanidokomplex zu generieren, führte nicht zu einer Erhöhung der Selektivität.

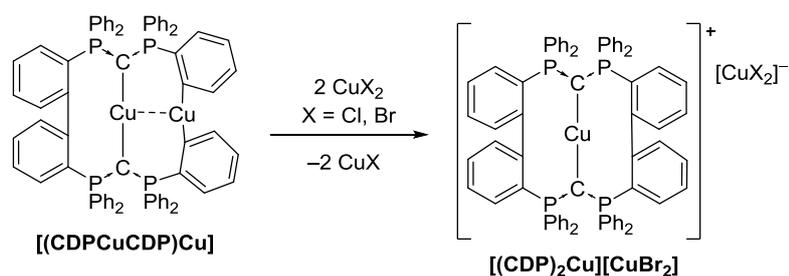
Ein weiterer Ansatz, die metallfreie Form des Liganden zu erhalten, ist in Schema 36 gezeigt. Dabei sollte der zunächst bei Raumtemperatur gebildete, dinukleare Cu(I)-Komplex durch Erhitzen unter reduktiver Eliminierung von zwei Äquivalenten elementaren Kupfers in den makrozyklischen Ligand überführt werden (Schema 36).



**Schema 36:** Geplante Freisetzung des metallfreien makrozyklischen Bis-CDP-Liganden  $(\text{CDP})_2$  durch Erhitzen des dinuklearen Cu(I)-Komplexes  $[(\text{CDPCuCDP})\text{Cu}]$ .

Nach dem langsamen Erhitzen einer toluolischen Lösung auf 110 °C für drei Tage konnte das gewünschte Produkt der Reaktion nicht nachgewiesen werden.

Insgesamt ermöglichen die Umsetzungen des dilithiierten CDPs mit Kupferhalogeniden keinen selektiven Zugang zum makrozyklischen Bis-CDP-Liganden  $(\text{CDP})_2$ . Eine weitere mögliche, in dieser Arbeit nicht untersuchte Reaktionsroute ist in Schema 37 gezeigt; durch die subsequente Zugabe zunächst zweier Äquivalente CuCl zu einer Lösung von  $\text{CDPLi}_2$  unter Bildung des dinuklearen Kupfer(I)-Komplex  $[(\text{CDPCuCDP})\text{Cu}]$  gefolgt von der Zugabe zweier Äquivalente  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuBr}_2$  könnte die zweite C-C-Kupplung unter milden Bedingungen gelingen.



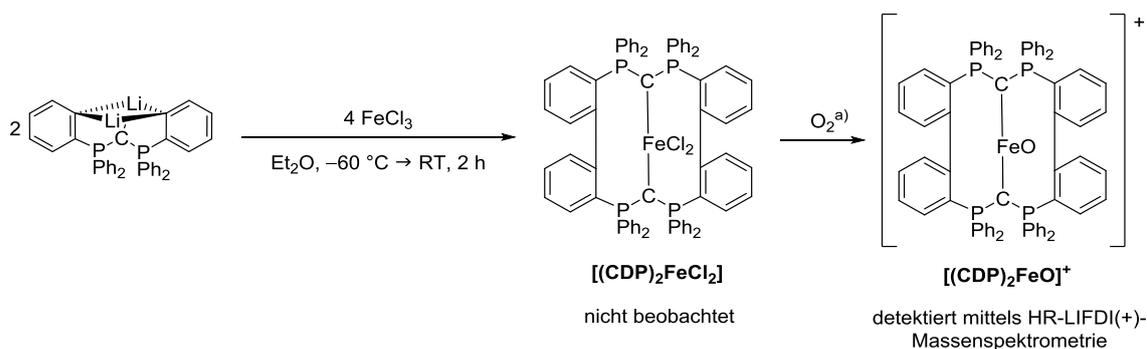
**Schema 37:** Vorschlag einer möglicherweise selektiveren Umsetzung von  $\text{CDPLi}_2$  zu einem Cu(I)-Bis-CDP-Komplexe  $[(\text{CDP})_2\text{Cu}]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, CuCl}_2, \text{CuBr}_2$ ).

Auf der Suche nach weiteren alternativen Syntheserouten wurden die im folgenden Kapitel beschriebenen Umsetzungen mit anderen späten Übergangsmetallhalogenidverbindungen unternommen.

### 3.2.2 Alternative Oxidationsmittel zur C-C-Kupplung von $\text{CDPLi}_2$

Mit dem Ziel, weitere Übergangsmetallkomplexe des makrozyklischen Bis-CDPs ( $\text{CDP}$ )<sub>2</sub> darzustellen, wurde die zuvor beschriebene Syntheseroute auf andere späte Übergangsmetallverbindungen übertragen. Zum Einen bestand die Hoffnung, eine höhere Selektivität der doppelten C-C-Kupplung unter Verwendung verschiedener Metallpräkursoren zu erzielen; zum Anderen sollten – im Fall des Erreichens des ersten – weitere Versuche der Ligandfreisetzung unternommen werden, bei denen eine weniger stabile Kohlenstoff-Metallbindung als die des CDP-Kupfer(I)-Komplexes gebrochen werden muss.

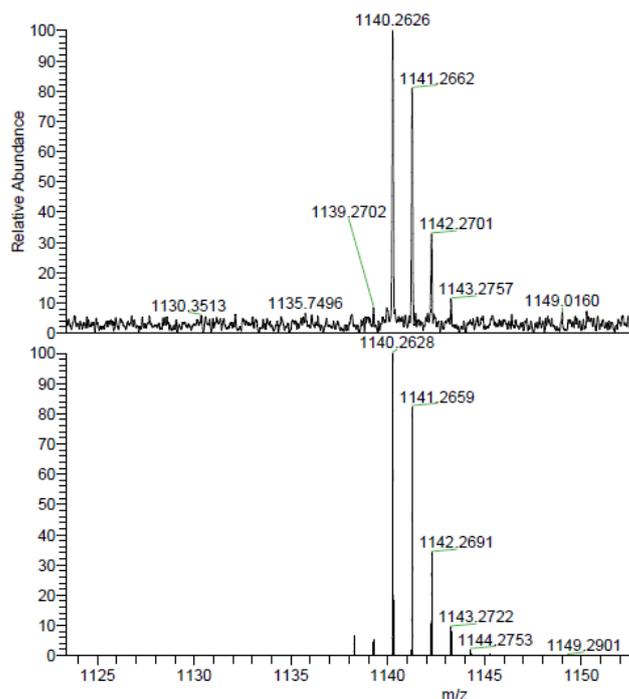
Ein vielversprechendes Oxidationsmittel für derartige Umsetzungen ist das in einigen gängigen organischen Lösungsmitteln lösliche Eisentrichlorid. Dazu wurde das dilithiierte CDP in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und zu einer auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von zwei Äquivalenten Eisentrichlorid in dem selben Lösungsmittel getropft, wobei ein sofortiger Farbumschlag des Gemisches zu dunkelrot und die Bildung eines dunkelbraunen Niederschlags beobachtet wurde. Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie konnte kein Signal detektiert werden. Mittels HR-LIFDI(+)-Massenspektrometrie der dem in Kapitel 3.2.1 vorgestellten, Kupfer(I)-Komplex mit makrozyklischen Bis-CDP-Ligand ( $[(\text{CDP})_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]$ ) analoge Fe(II)-Komplex ( $[(\text{CDP})_2\text{FeCl}_2]$ ) in Form von dessen – vermutlich unter Messbedingungen gebildeten – Oxidationsprodukts  $[(\text{CDP})_2\text{FeO}]^+$  nachgewiesen werden (Schema 38).



**Schema 38:** Nachweis des makrozyklischen Bis-CDP-Liganden ( $\text{CDP}$ )<sub>2</sub> in Form von dessen Eisen(III)oxidokomplexes  $[(\text{CDP})_2\text{FeO}]^+$ ; <sup>a)</sup> vermutlich bei der Probeneingabe der massenspektrometrischen Messung mit Luft kontaminiert.

Nach Filtration und Umkristallisation aus MeCN (bei der nadelförmige Einkristalle erhalten wurden, die nicht mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht werden konnten) wurden die feinen, gelb-orangefarbenen Nadeln isoliert (4% Ausbeute) und NMR-spektroskopisch analysiert. Wie zu erwarten für einen Eisen(II)-Komplex mit drei ungepaarten Elektronen wurden extrem verbreiterte Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gefunden. Trotz der

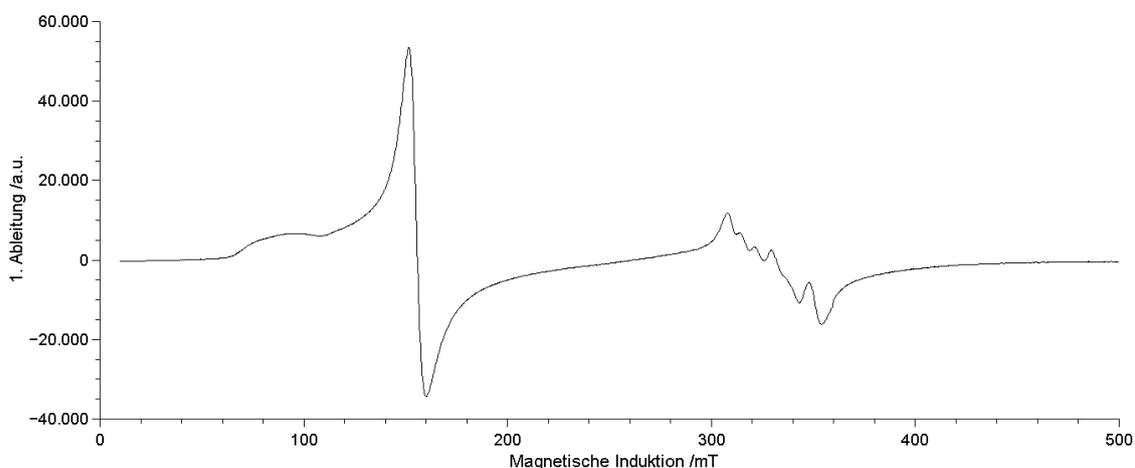
Probenabfüllung in einem Septummassentiegel in Form einer MeCN-Lösung konnte im LIFDI(+)-Massenspektrum nicht der erwartete Eisen(II)-Komplex selbst, sondern nur der oben beschriebene Eisen(III)oxido-Komplex detektiert werden ( $m/z = 1140.2626 \text{ g mol}^{-1}$ ; berechnet für  $[\text{C}_{74}\text{H}_{56}\text{FeOP}_4]^+$ :  $1140.2628 \text{ g mol}^{-1}$ , Abbildung 35).



**Abb. 35:** HR-LIFDI(+)-Massenspektrum von  $[\text{C}_{74}\text{H}_{56}\text{FeOP}_4]^+$ .

Zudem wurde die Masse des freien makrozyklischen Ligand  $(\text{CDP})_2$  ( $m/z = 1069.5 \text{ g mol}^{-1}$ ; berechnet für  $[\text{C}_{74}\text{H}_{57}\text{P}_4]^+$ :  $1069.3 \text{ g mol}^{-1}$ ) gefunden, der vermutlich bereits unter Messbedingungen freigesetzt wird. Problematisch ist, wie bereits für die Umsetzungen mit Kupferhalogeniden beschrieben, die niedrige Ausbeute der Reaktionen.

Weitere Versuche der Reaktion von Eisen(II)- und Eisen(III)halogeniden mit  $\text{CDPLi}_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln und Stöchiometrien lieferten ebenfalls keine höheren Ausbeuten der gewünschten Verbindungen. Eine interessante Beobachtung wurde bei der Umsetzung von  $\text{CDPLi}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  in MeCN bei niedrigen Temperaturen ( $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gemacht: während  $\text{CDPLi}_2$  in diesem Lösungsmittel gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie (mindestens) über 24 Stunden hinweg stabil ist, bewirkt die Anwesenheit des Metallhalogenids die Entstehung einer tiefblau-violetten Lösung, deren Farbe über eine Stunde bei Raumtemperatur stabil bleibt. EPR-spektroskopisch (9 K, MeCN) lassen sich drei verschiedene Radikale mit Landé-Faktoren von  $g = 6.0$ ,  $g = 4.2$  und  $g = 1.9$  nachweisen (Abbildung 36).

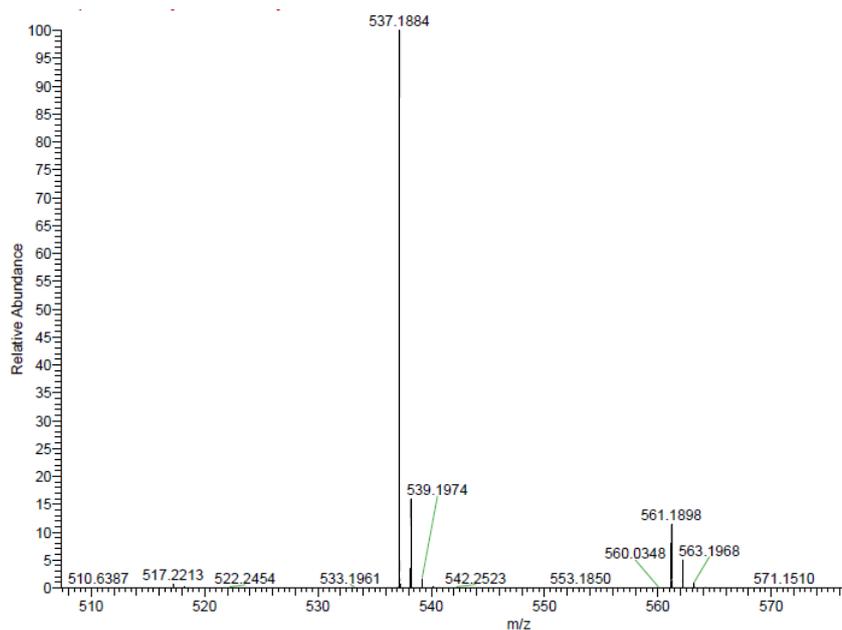


**Abb. 36:** EPR-Spektrum (9 K, MeCN) des Reaktionsgemisches der Umsetzung von **CDPLi<sub>2</sub>** mit FeCl<sub>3</sub> in MeCN (oben) und Referenzmessung des eingesetzten Eisen(III)chlorids.

Während die Signale bei Feldstärken von etwa 100 mT und 150 mT zwei unterschiedlich koordinierten Eisen(III)-Verbindungen (axial bzw. orthorhomisch) zugeordnet werden können,<sup>[92]</sup> entspricht das Signal bei etwa 350 mT mit einer Hyperfeinaufspaltung von sechs annähernd äquidistanter Linien vermutlich keiner Eisen-haltigen Verbindung. Bei einem Eisen(III)-Komplex des makrozyklischen Bis-CDP-Liganden wären, durch eine Kopplung des Fe<sup>3+</sup>-Ions mit den vier benachbarten Phosphorkernen ( $I = 1/2$ ), fünf Hyperfeinlinien (entsprechend dem Kernspin der Phosphoratome und der Multiplizität von  $(2nI+1)$ ) zu erwarten. Der aufgrund der Hyperfeinlinien getroffene Rückschluss, das Signal könnte einer Mn<sup>2+</sup>-Kontamination entsprechen, dessen <sup>6</sup>S-Grundterm ( $S = 5/2$ ) und nahezu isotrope Hyperfein- und g-Tensoren mit der gefundenen Aufspaltung übereinstimmen,<sup>[93]</sup> konnte durch die Verwendung anderer Fe(III)-Quellen (Eisentribromid sowie eine andere Charge FeCl<sub>3</sub>) entkräftet werden: auch in diesen Fällen wurden ähnliche Farbumschläge beobachtet und EPR-Spektren erhalten.

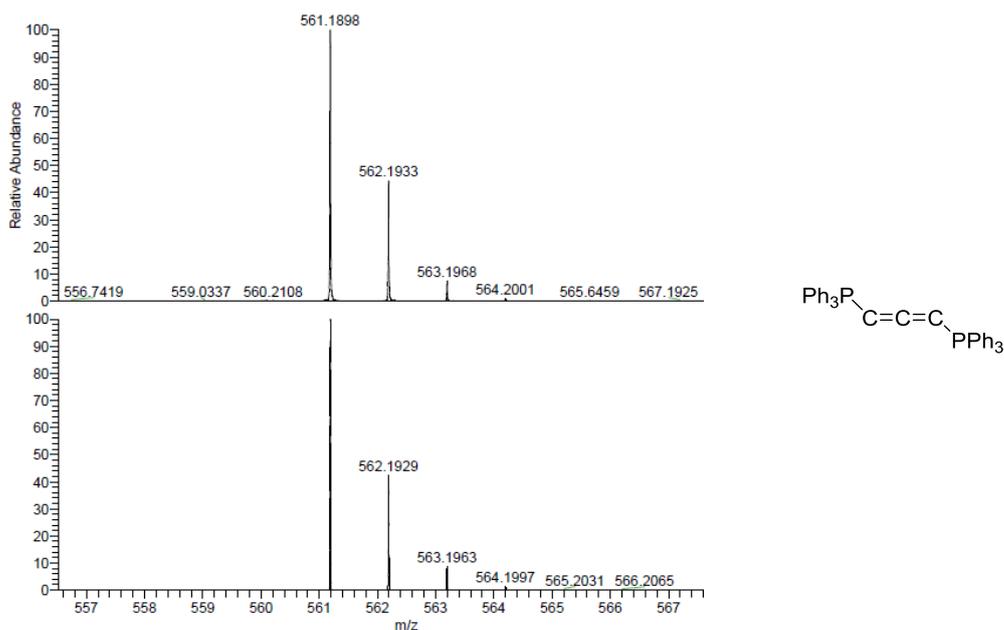
Mittels LIDFI(+)- und ESI(+)-Massenspektrometrie des Rohproduktes wurde kein makrozyklischer Ligand oder eine entsprechende Komplexverbindung nachgewiesen. Stattdessen werden nur zwei Signale detektiert (Abbildung 37).

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 37:** Ausschnitt des ESI(+)-Massenspektrums von **HPCDP** und  $C_3(PPh_3)_2$  (keine weiteren Signale bis  $2000 \text{ g mol}^{-1}$  detektiert).

Neben dem Signal des HPCDPs ( $m/z = 537.1884 \text{ g mol}^{-1}$ ) ist das einer Summenformel von  $C_{37}H_{30}P_2$  entsprechende Signal ( $m/z = 561.1898 \text{ g mol}^{-1}$ ) erkennbar, das der Masse zweier Triphenylphosphinliganden und dreier Kohlenstoffatome entspricht; Abbildung 38 zeigt das hochaufgelöste Massenspektrum dieses Molekülions und eine mögliche Konstitutionsisomer.



**Abb. 38:** HR-ESI(+)-Massenspektrum und Strukturvorschlag von  $C_3(PPh_3)_2$ .

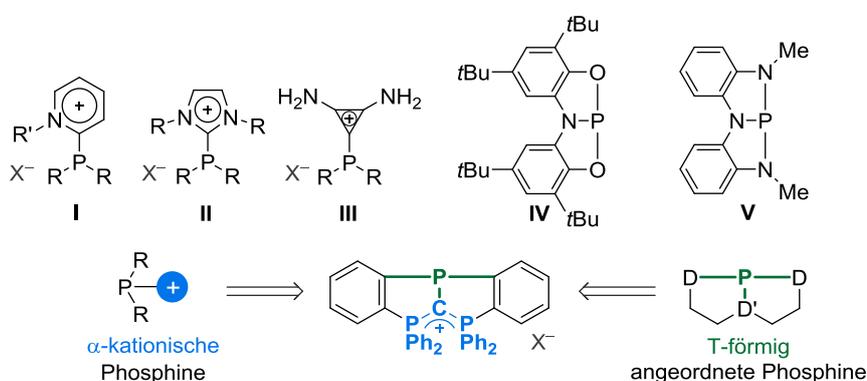
Die Datenbankrecherche nach dieser Summenformel liefert einen Eintrag: das in der Einleitung beschriebene, durch zwei Phosphinliganden stabilisierte  $C_3$ .<sup>[10]</sup> Dieses Signal wird ebenfalls bei den Umsetzungen von  $AgPF_6$  und  $CuBr_2$  mit **CDPLi<sub>2</sub>** in MeCN detektiert; werden andere Lösungsmittel verwendet, tritt weder der beschriebene Farbumschlag auf, noch kann ein entsprechendes Molekülion massenspektrometrisch detektiert werden.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass MeCN als stärker-kordinierendes Lösungsmittel als  $Et_2O$  reaktive Zwischenstufen dieser Reaktion, wie EPR-spektroskopisch detektierbare Eisen(III)-Spezies, stabilisiert – oder selbst als Substrat dient. Beiden Möglichkeiten wurden einige weitere Experimente (auch mit dem „halben CDP“ Triphenylphosphinmethylenylid) gewidmet, die jedoch keine eindeutigen Ergebnisse liefern konnten. Interessant für Folgearbeiten wären die strukturelle Charakterisierung und die Aufklärung des Bildungsmechanismus von  $C_3(PPh_3)_2$ .

In den nachfolgenden Abschnitten 3.3 und 3.4 werden die Umsetzungen von **CDPLi<sub>2</sub>** mit Phosphorverbindungen und die Koordinationschemie der daraus resultierenden Ligandsysteme – wiederum mit dem Schwerpunkt auf Goldverbindungen – geschildert.

### 3.3 Der schmale Grat zwischen Nukleophilie und Elektrophilie eines kationischen Phosphins mit Carbodiphosphoranrückgrat

Inspiziert von den in der Einleitung vorgestellten aktuellen Veröffentlichungen von Alcarazo,<sup>[94,95]</sup> sowie Aldridge und Goicoechea,<sup>[68]</sup> wurde das in Abbildung 39 gezeigte Phosphin mit CDP-Rückgrat, in dem erstmals beide Konzepte miteinander vereint werden sollten, entworfen. In diesem Molekül sollen die einzigartigen Eigenschaften T-förmig strukturierter Phosphine (**IV** und **V**) – wie die Möglichkeit der Aktivierung von Element-Wasserstoff-Bindungen in Wasser und Ammoniak – mit denen von Phosphinen, die in  $\alpha$ -Position einen Substituenten mit delokalisierter positiver Formalladung aufweisen (**I-III**), kombiniert werden.

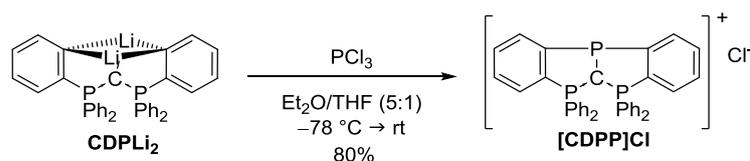


**Abb. 39:** Kombination zweier Konzepte in einem Molekül: [ $k^3$ -C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>P]Cl ([CDPP]Cl).

Die Synthese und Reaktivität von [CDPP]Cl, die zum Teil in der im Rahmen dieser Dissertation betreuten Bachelorarbeit von Leonie Schneider behandelt werden,<sup>[96]</sup> wird im Folgenden beschrieben.

#### 3.3.1 Synthese und NMR-spektroskopische Besonderheiten von [ $k^3$ -C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>P]Cl

Die Synthese von [ $k^3$ -C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>P]Cl ([CDPP]Cl) gelingt, ausgehend von CDPLi<sub>2</sub>, in einer Stufe durch die Umsetzung von Phosphortrichlorid in THF bei -78 °C in einer Ausbeute von 80% (Schema 38). Wird die Umsetzung bei höheren Temperaturen durchgeführt, kommt es zu einer unselektiveren Reaktion, wie mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt wurde.

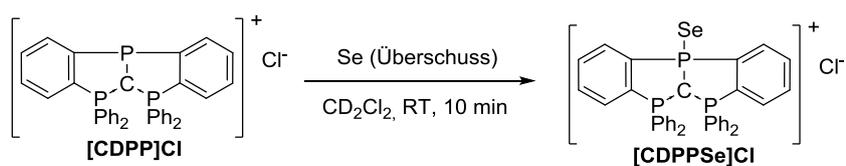


**Schema 38:** Einstufige Synthese von **[CDPP]Cl** ausgehend von **CDPLi<sub>2</sub>** durch die Umsetzung mit Phosphortrichlorid.

Mittels ESI(+)-HR-Massenspektrometrie, Multikern- und 2D-NMR-Spektroskopie konnte das kationische Phosphin **[CDPP]Cl** eindeutig identifiziert werden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum dieser Verbindung (Abb. 40) weist jedoch kein für ein A<sub>2</sub>X-Spinsystem erwartetes Kopplungsmuster auf: aufgrund der Verknüpfung der Phosphoratome über sowohl ein als auch, über das aromatische System, zwei Kohlenstoffatome im bicyklischen Bisphosphol zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum dieser Verbindung eine selten beschriebene Eigenart: durch die algebraische Aufhebung der <sup>2</sup>J- gegen die ein gegensätzliches Vorzeichen aufweisende <sup>3</sup>J-Kopplung, aus der eine Kopplungskonstante  $J_{PP} = |^2J_{PP} + ^3J_{PP}| \approx 0$  Hz resultiert, werden nur Singulett bei  $\delta_P = 31.6$  ppm und  $\delta_P = 56.1$  ppm detektiert. Eine derartige Beobachtung, in ihrem Fall für die algebraische Aufhebung einer <sup>13</sup>C-<sup>31</sup>P-Kopplung, wurde bereits durch die Gruppe um Cary getroffen.<sup>[96a]</sup> Aufgrund des Integralverhältnisses von zwei zu eins lassen sich die dem **[CDPP]Cl** zugehörigen Singulett eindeutig zuordnen: das zu höheren ppm-Werten verschobene Signal ist dem Phosphin zugehörig. Eine Änderung der Kopplungskonstanten, beispielsweise durch Koordination des Phosphins an ein Metall, sollte diese Pattsituation aufheben – tatsächlich werden in allen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren entsprechender Folgeverbindungen von **[CDPP]Cl** das erwartete Aufspaltungsmuster eines Dubletts und eines Tripletts beobachtet.

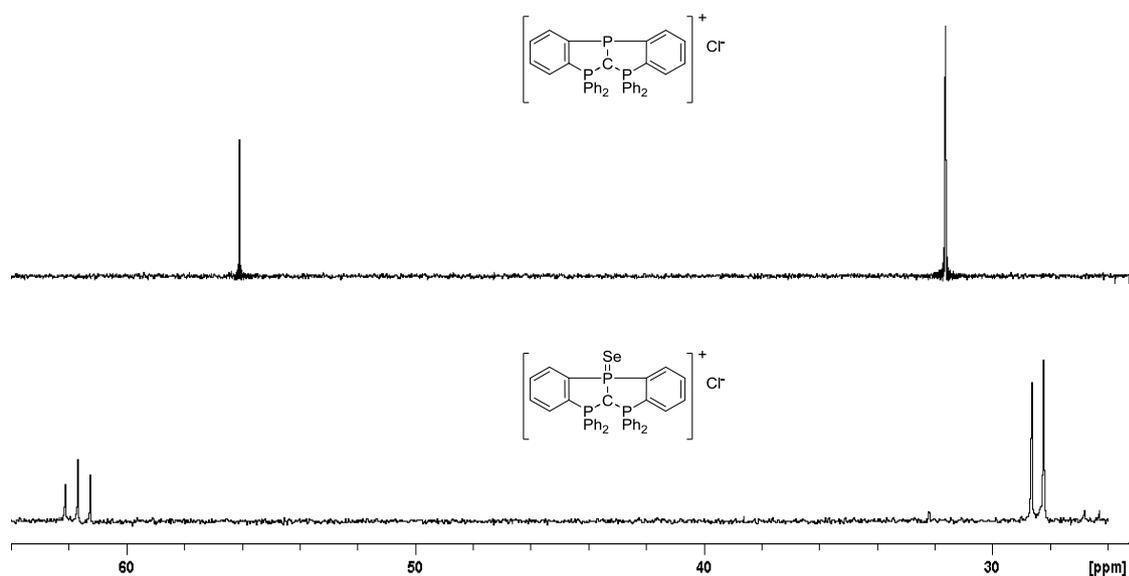
Trotz zahlreicher Versuche, geeignete Einkristalle für XRD-Experimente von **[CDPP]Cl** selbst bzw. des kationischen Phosphins mit PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder OTf<sup>-</sup>-Gegenion zu erhalten, blieben bislang erfolglos.

Eine Abschätzung der Basizität von Phosphinliganden kann durch die Größe der <sup>31</sup>P-<sup>77</sup>Se-Kopplungskonstante des entsprechenden Selenidophosphorans getroffen werden.<sup>[96b]</sup> Die Darstellung von [*k*<sup>3</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>PSe]Cl (**[CDPPSe]Cl**) gelingt durch die Umsetzung des Phosphins mit grauem Selen im NMR-Maßstab (Schema 39).



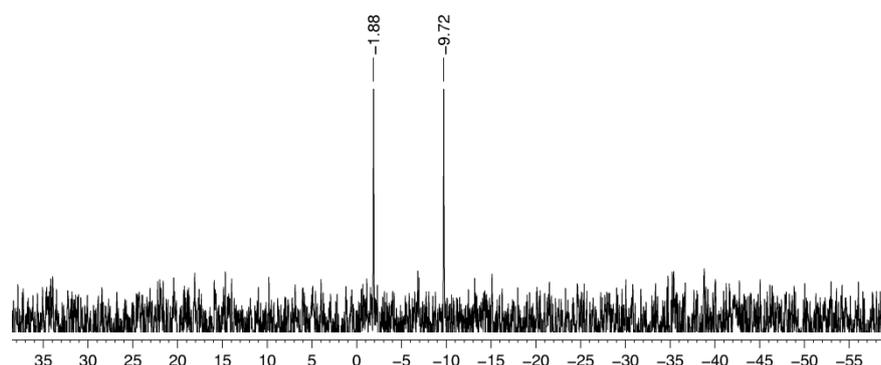
**Schema 39:** Umsetzung von [CDPP]Cl mit elementarem Selen.

Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wird eine selektive Reaktion beobachtet (Abb. 40); zudem zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von [CDPPSe]Cl das einem  $\text{AX}_2$ -System entsprechende, zuvor diskutierte Kopplungsmuster auf. Die Kopplungskonstante von  $J_{\text{PP}} = 43.2 \text{ Hz}$  entspricht der Summe der  $^2J_{\text{PP}}$ - und  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungen im Molekül. Aufgrund der geringen Sensitivität des  $^{77}\text{Se}$ -Kerns ( $S = 1/2$ ) wird keine  $^{31}\text{P}$ - $^{77}\text{Se}$ -Kopplung beobachtet.<sup>[97]</sup>



**Abb. 40:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 101.3 MHz, 300 K) von [CDPP]Cl (oben) und [CDPPSe]Cl (unten).

Dagegen kann mittels  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie der Wert der Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PSe}} = 747.6 \text{ Hz}$  bestimmt werden (Abb. 41).



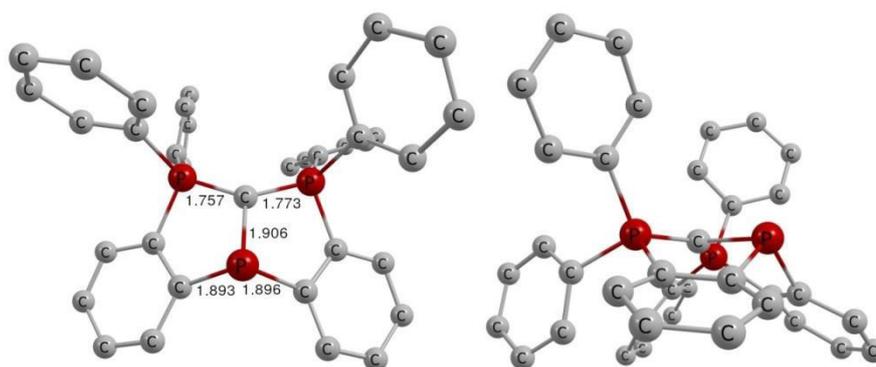
**Abb. 41:**  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 101.3 MHz, 300 K) von  $[\text{CDPPSe}]\text{Cl}$ .

Der Vergleich mit den in der Literatur ermittelten Werten für Selenide der als Superbasen geltende Azaphosphatane ( $J_{\text{PSe}} = 774\text{-}754$  Hz) zeigt, dass die Kopplungskonstante in  $[\text{CDPPSe}]\text{Cl}$  in dieser Größenordnung liegt. Sofern diese einzelne Arbeit,<sup>[96]</sup> bei der eine Abnahme des Betrages der Kopplungskonstante mit steigender Donorstärke korreliert wurde, ein zuverlässiges Verfahren zur Abschätzung der Basizität eines Phosphins liefert, kann aus diesen Ergebnissen aufgrund der Kopplungskonstante auf eine moderate bis hohe Basizität des Liganden geschlossen werden.

### 3.3.2 Quantenchemische Berechnungen zur Elektronenstruktur von $[\text{CDPP}]\text{Cl}$

Aufgrund der Einbindung des Phosphins in ein rigides Rückgrat sollte durch diese T-förmige Strukturierung von dem freien Elektronenpaar des Phosphins ein besonders starker Donorcharakter ausgehen; zugleich wird dessen Nukleophilie durch die positive Ladung eingeschränkt – dieser interessanten elektronischen Situation wurde mittels quantenchemischer Untersuchungen und Reaktivitätsstudien auf den Grund gegangen.

In Abbildung 42 ist die auf dem theoretischen Niveau BP86/def2-TZVP berechnete, optimierte Struktur des Kations  $[\text{CDPP}]^+$  aus zwei verschiedenen Blickwinkeln gezeigt. Wie erwartet (und wie weiter unten für Folgeprodukte und Komplexe dieser Verbindung durch Strukturaufklärung experimentell verifiziert), bewirkt der sterische Anspruch der freien Elektronenpaare am Phosphin und am Carbodiphosphorankohlenstoff eine Faltung des Moleküls. Zudem sind die beiden aufgespannten Fünfringe – vermutlich aufgrund der hohen Ringspannung – strukturell leicht unterschiedlich, wie es bereits für Gruppe 13-CDP-Komplexe beschrieben wurde.<sup>[37]</sup>



**Abb. 42:** Optimierte Struktur von  $[\text{CDPP}]^+$  (BP86/def2-TZVP) aus verschiedenen Blickwinkeln.

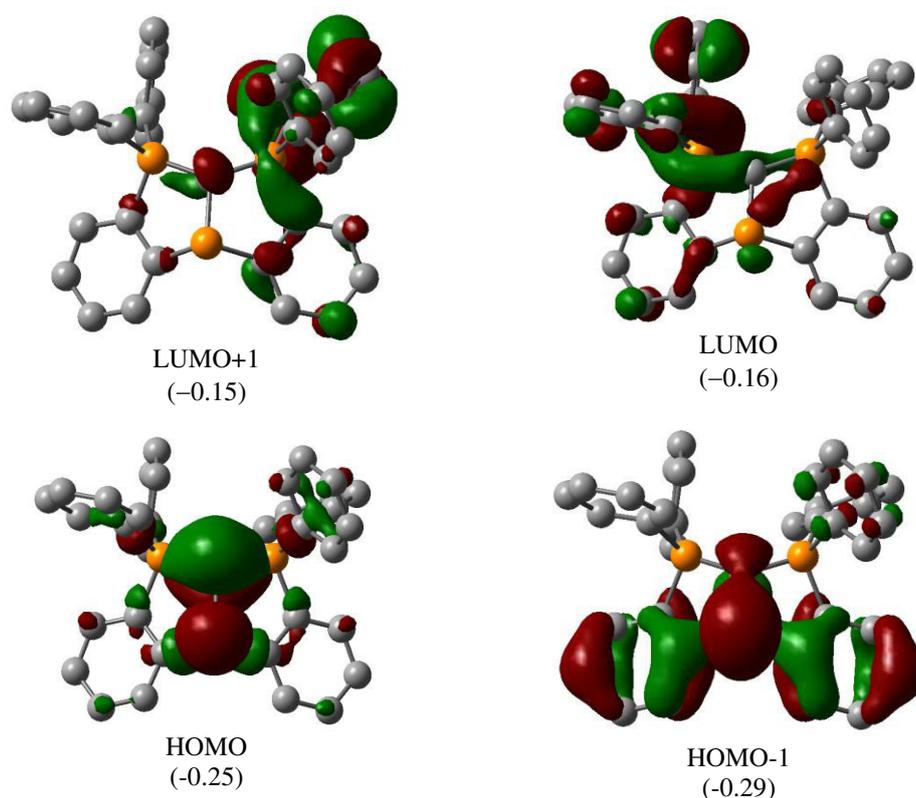
Die berechnete  $\text{C}^{\text{CDP}}\text{-P}^{\text{Phosphin}}$ -Bindungslänge von 1.906 Å liegt im Bereich einer Kohlenstoff-Phosphor-Einfachbindung, während die C-P-Bindungslängen der CDP-Einheit ( $d_{\text{gem.}}(\text{C}^{\text{CDP}}\text{-P}^{\text{CDP}}) = 1.765 \text{ \AA}$ ) deutlich kürzer sind und den in protonierten CDPs gefundenen Abständen (s. z. B. Kapitel 3.4.1) entsprechen.

In Tabelle 12 sind berechnete NBO- und Mullikenladungen aufgelistet. Erstaunlich, aber bereits aus früheren Untersuchungen protonierter CDPs bekannt, ist die hohe negative Partialladung am zentralen Kohlenstoff der PCP-Einheit von  $q(\text{C}^{\text{CDP}}) = -1.16$  (NBO) bzw.  $q(\text{C}^{\text{CDP}}) = -0.91$  (Mulliken). Erwartungsgemäß sind die Phosphoratome des CDPs mit einer Ladung von  $q(\text{P}1/2^{\text{CDP}}) = +1.31$  (NBO) bzw.  $q(\text{P}1^{\text{CDP}}) = +0.91$ ,  $q(\text{P}2^{\text{CDP}}) = +0.76$  (Mulliken) sehr viel elektropositiver als das Phosphin mit  $q(\text{P}^{\text{Phosphin}}) = +0.73$  (NBO) bzw.  $q(\text{P}^{\text{Phosphin}}) = +0.20$  (Mulliken).

**Tabelle 12:** Berechnete Partialladungen von  $[\text{CDPP}]^+$ .

	$q(\text{C}_{\text{CDP}})$	$q(\text{P}_{\text{Phosphin}})$	$q(\text{P}1_{\text{CDP}})$	$q(\text{P}2_{\text{CDP}})$
NBO	-1.16	+0.73	+1.31	+1.31
Mulliken	-0.91	+0.20	+0.99	+0.76

Die Kohn-Sham-Diagramme der Grenzorbitale von  $[\text{CDPP}]^+$  sind in Abbildung 43 gezeigt.



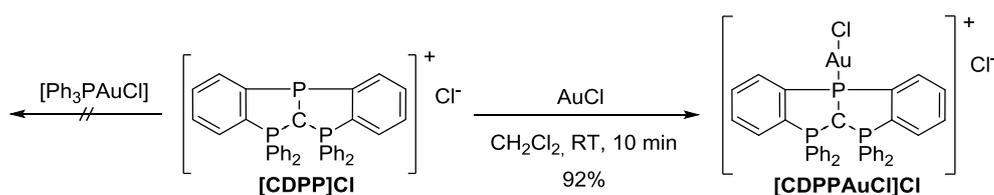
**Abb. 43:** Auftragung ausgewählter Grenzorbitale von  $[\text{CDPP}]^+$  und dazugehörige Orbitaleigenwerte /eV (in Klammern).

Die Gestalt des HOMO entspricht einer antibindenden Kombination der beiden freien Elektronenpaare des Carbons und des Phosphins, während das HOMO–1 auf eine schwache bindende Wechselwirkung von  $\pi$ -Symmetrie schließen lässt. Die niedrigst-liegenden unbesetzten MOs von  $[\text{CDPP}]^+$  (LUMO und LUMO–1) sind über die Phosphoratome des CDPs und deren Phenylreste delokalisiert. Zusammenfassend deuten sowohl die berechneten Bindungslängen als auch die Grenzorbitale auf eine  $\text{C}^{\text{CDP}}\text{-P}^{\text{Phosphin}}$ -Einfachbindung hin; im Molekül sind die beiden freien Elektronenpaare in räumliche Nähe gezwungen, woraus eine hohe Lewis-Basizität beider potentieller Donorzentren folgen sollte. Zugleich ist das Carbon durch die Phenylreste des CDP-Rückgrats sterisch weitgehend abgeschirmt.

### 3.3.3 Darstellung und Reaktivität von $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PAuCl}]\text{Cl}$

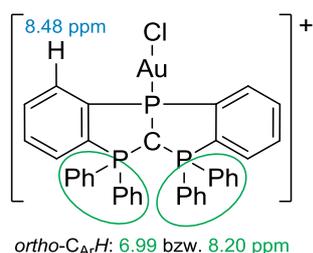
Aufgrund der Ergebnisse der quantenchemischen Untersuchungen und der zuvor beschriebenen, großen  $^1J_{\text{PSe}}$ -Kopplungskonstante sollte  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  zumindest ein moderater Donorligand sein. Tatsächlich scheint  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  ein schwächerer  $\sigma$ -Donorligand als Triphenylphosphin zu sein, wie die Reaktion mit  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  andeutet: eine Verdrängung letzterem durch ersteren aus dem entsprechenden Gold(I)chlorid-Komplex erfolgt nicht. Weder Umsetzung in DCM bei 40 °C, noch in THF bei 68 °C führt zum Ligandaustausch.

Dagegen liefert die Umsetzung von  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  mit dem nicht-solvatisierten Gold(I)chlorid den monokationischen Komplex  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PAuCl}]\text{Cl}$  ( $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$ ) in einer Ausbeute von 92%; in DCM bei Raumtemperatur ist die Reaktion innerhalb weniger Minuten abgeschlossen (Schema 40). Die eindeutige Identifizierung des Goldkomplexes erfolgte mittels LIFDI(+)-HR-Massenspektrometrie, Multikern-NMR-Spektroskopie sowie Röntgenbeugungsexperimenten am Einkristall.



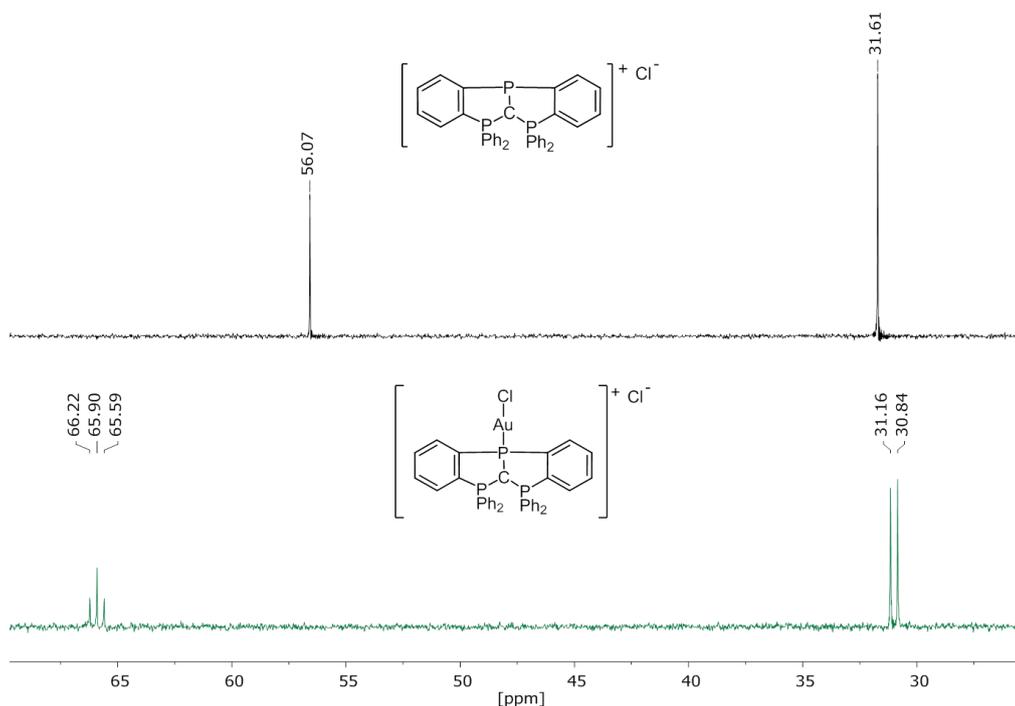
**Schema 40:** Versuchte und erfolgreiche Darstellungen von  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$ .

Durch die selektive  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung konnten durch ein- und zweidimensionale  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente alle aromatischen Protonen zugeordnet werden. Dabei fällt ein ungewöhnlich starker Unterschied der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{H}}$  der Phenyl-*ortho*-Protonen im Ligandrückgrat auf. Während vier der acht betreffenden Protonen eine Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} = 6.99$  ppm aufweisen, sind die verbleibenden vier Protonensignale mit  $\delta_{\text{H}} = 8.20$  ppm deutlich tieffeldverschoben. Die stärkste Verschiebung zu hohen ppm-Werten weisen erwartungsgemäß die in *ortho*-Position zum metallgebundenen, arylischen Kohlenstoff mit  $\delta_{\text{H}} = 8.48$  ppm auf (Abb. 44).



**Abb. 44:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$ .

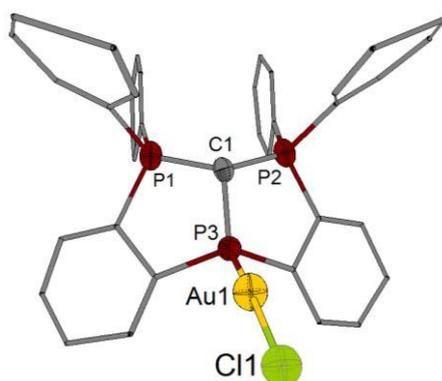
Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt, bewirken die veränderten elektronischen Verhältnisse in  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$  gegenüber dem freien Liganden das Erscheinen des für ein  $\text{A}_2\text{X}$ -System erwarteten Signalsatzes. In Abbildung 45 sind die Spektren des freien Liganden und seines Gold(I)chlorid-Komplexes im Vergleich gezeigt.



**Abb. 45:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 101.3 MHz, 300 K) von  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  (oben) und  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$  (unten).

Während die chemische Verschiebung des der CDP-Einheit entsprechenden Dubletts ( $\delta_{\text{P}} = 31.0$  ppm) nur geringfügig gegenüber der des freien Liganden ( $\delta_{\text{P}} = 31.6$  ppm) verschoben ist, erfährt das an das Metall koordinierende Phosphin eine starke Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta_{\text{P}} = 9.8$  ppm. Die mittlere Kopplungskonstante  $|^2J_{\text{PP}} + ^3J_{\text{PP}}|$  beträgt  $J_{\text{PP}} = 32.0$  Hz.

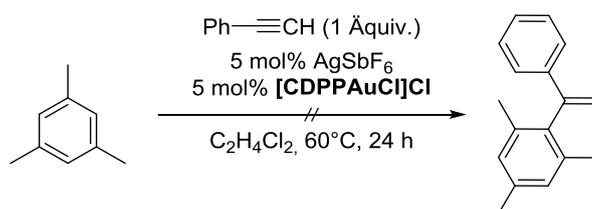
Aus einer gesättigten DCM-Lösung von  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$  konnten Einkristalle erhalten werden; aufgrund der ausgeprägten Fehlordnung muss an dieser Stelle auf die Diskussion von Bindungsparametern der in Abbildung 46 gezeigten Struktur verzichtet werden.



**Abb. 46:** Molekülstruktur von  $[\text{CDPPAuCl}]\text{AuCl}_2$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen und Gegenion werden nicht abgebildet.

Die Konstitution des Komplexes stimmt mit allen analytischen Daten sowie den quantenchemischen Berechnungen des freien Liganden überein. So weist auch im Komplex der Ligand eine Pyramidalisierung des Carbons und des Phosphins auf. Als Gegenion liegt – vermutlich in Fehlbesetzung zu Chlorid – das lineare Dichloridoaurat  $[\text{AuCl}_2]^-$  vor, das vermutlich durch die Reaktion mit überschüssigem  $\text{AuCl}$  entstanden ist.

Um die Reaktivität des kationischen Goldkomplexes mit derjenigen der von Alcarazo und Mitarbeitern berichteten Verbindungen unter analogen Bedingungen<sup>[95]</sup> zu vergleichen, wurde  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$  als Katalysator für die Hydroarylierung von Phenylacetylen mit Mesitylen zu 1,3,5-Trimethyl-2-(1-phenylvinyl)benzol eingesetzt. Dazu wurden der Goldkomplex und  $\text{AgSbF}_6$  als Co-Katalysator (jeweils 5 mol%) sowie die Substrate Mesitylen und Phenylacetylen in Dichlorethan vorgelegt und auf 60 °C erwärmt (Schema 41).



**Schema 41:** Versuchte, durch  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$  katalysierte Darstellung von 1,3,5-Trimethyl-2-(1-phenylvinyl)benzol.

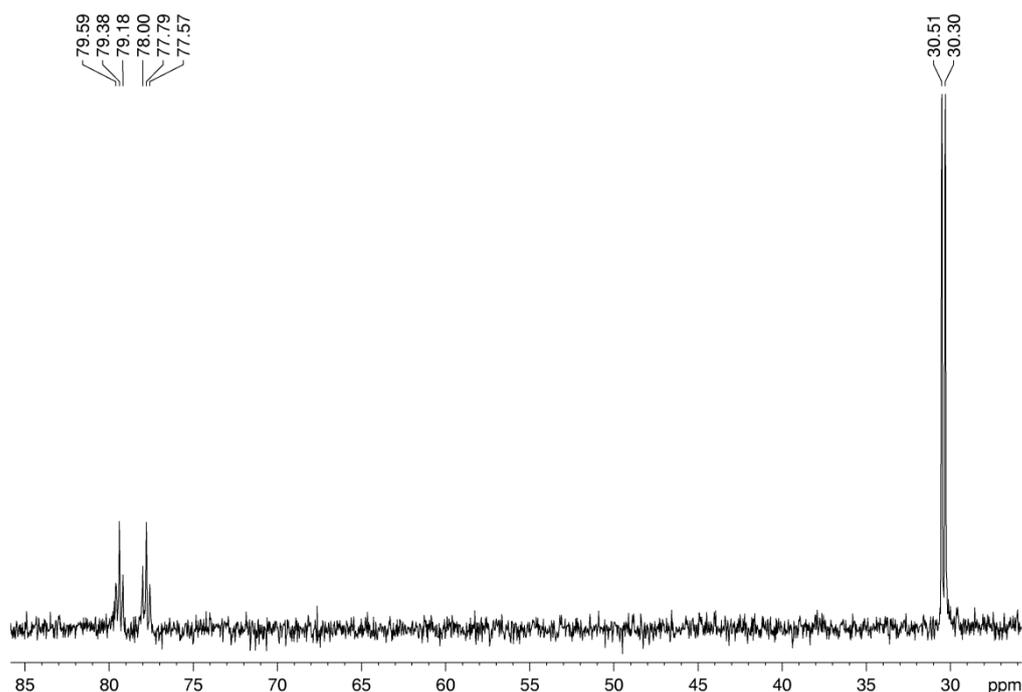
Nach einigen Minuten wurde die Bildung eines violetten, in allen getesteten Lösungsmitteln (Toluol, DCM, THF, MeCN, DMSO) schwerlöslichen Feststoffs beobachtet, bei dem es sich vermutlich um aggregierte, nanoskalige Goldcluster handelt. Nach insgesamt 24 Stunden Reaktionszeit wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und ESI(+)-Massenspektrometrie des Rohproduktes der Reaktionsfortschritt kontrolliert, wobei das erwartete Produkt der

Hydroarylierung, 1,3,5-Trimethyl-2-(1-phenylvinyl)benzol, nicht nachgewiesen werden konnte. Es muss davon ausgegangen werden, dass der Goldkomplex durch Zusatz von  $\text{AgSbF}_6$  zerfällt und das Gold in elementarer Form dem Reaktionsgemisch entfällt. Diese Vermutung wird bekräftigt durch die Beobachtung, dass das entsprechende Silber-freie Reaktionsgemisch auch nach mehrstündigem Erhitzen als klare Lösung vorliegt. Obwohl mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie der intakte Komplex  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$  detektiert werden konnte, wurde kein Umsatz zum Hydroarylierungsprodukt erreicht. Wie durch Studien von Shi und Mitarbeitern im Jahr 2012 gezeigt werden konnte, bewirken die zugesetzten Silbersalze in Gold-katalysierten Reaktionen nicht nur – wie zunächst angenommen – die bloße Halogenidabstraktion vom Präkatalysator,<sup>[98]</sup> so kommt es zur Bildung eines Gemisches verschiedener gemischtmetallischer Koordinationsverbindungen in Lösung, wie mittels Röntgenphotoelektronen- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte. Dem sogenannten „Silber-Effekt“ wird seit diesen Erkenntnissen einen maßgeblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität von Gold(I)-Komplexen zugeschrieben. Ein anderer, meist ungewünschter Effekt von Silber(I)-Verbindungen, der Reduktion zu elementarem Gold, wird von der Gruppe um Helaja diskutiert.<sup>[99]</sup> Demnach kann die hier gefundene Inaktivität von  $[\text{CDPPAuCl}]\text{Cl}$  auf die Reduktionsempfindlichkeit des Komplexes zurückgeführt werden. Die Suche nach alternativen Chloridabstraktionsreagenzien zur Aktivierung des Gold(I)chloridokomplexes konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

#### 3.3.4 $[\text{CDPP}]\text{Cl}$ als doppelte Ligandquelle für späte Übergangsmetalle

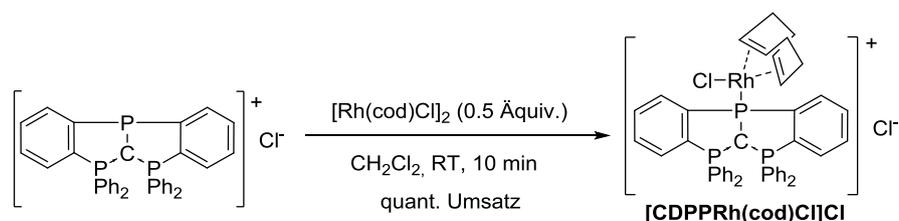
Mit dem Ziel, sowohl den kationischen P-Donor-, als auch das Gegenion Chlorid, an ein Metallzentrum zu koordinieren, wurde  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  mit verschiedenen für diese Reaktionen geeigneten Übergangsmetallverbindungen umgesetzt.

Im NMR-Maßstab wurden die Reaktionen des Liganden mit  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  und  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  durchgeführt. Während mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bei der Umsetzung mit dem Molybdän(0)-Präkursor nur Edukte nachgewiesen wurden, zeigte die Reaktion mit der Rhodium(I)-Verbindung einen vollständigen und selektiven Umsatz (Abb. 47).



**Abb. 47:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 101.3 MHz, 300 K) von  $[\text{CDPPRh}(\text{cod})\text{Cl}]\text{Cl}$ .

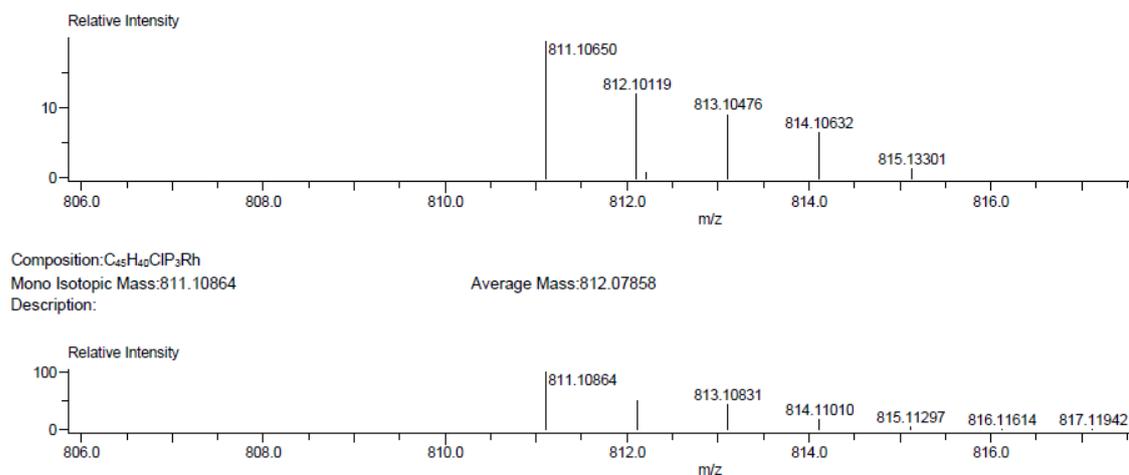
Aufgrund der charakteristischen Verschiebung des dem als Donorligand wirkenden Phosphins zu höheren ppm-Zahlen ( $\delta_{\text{P}} = 78.6$  ppm, 1P) und das Vorliegen einer  $^1J_{\text{PRh}}$ -Kopplung von 161.7 Hz kann von der Bildung des in Schema 42 gezeigten Komplexes  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PRh}(\text{cod})\text{Cl}]\text{Cl}$  ( $[\text{CDPPRh}(\text{cod})\text{Cl}]\text{Cl}$ ) ausgegangen werden.



**Schema 42:** Darstellung des kationischen Rhodium(I)-Komplexes  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PRh}(\text{cod})\text{Cl}]\text{Cl}$  ( $[\text{CDPPRh}(\text{cod})\text{Cl}]\text{Cl}$ ).

Mittels LIFDI(+)-Massenspektrometrie konnte die Struktur des kationischen Rh(I)-Komplexes ( $m/z = 811.10650$  g mol $^{-1}$ ; berechnet für  $[\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{ClP}_3\text{Rh}]^+$ : 811.10864 g mol $^{-1}$ ) bestätigt werden (Abbildung 48).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

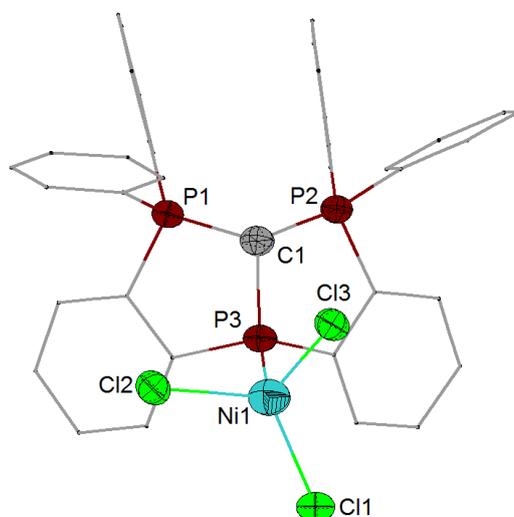


**Abb. 48:** HR-LIFDI(+)-Massenspektrum von **[CDPPRh(cod)Cl]Cl**.

In diesem Komplex liegt das Chloridion des kationischen Phosphinliganden weiterhin als nicht-koordinierendes Gegenion vor. Derartige Rhodium(I)-Komplexe sind in der Literatur gut beschrieben<sup>[100]</sup> und werden, in Kombination mit chiralen Phosphinliganden, beispielsweise für die asymmetrische Isomerisierung von Allylaminen zu optisch aktiven Enaminen eingesetzt.<sup>[101]</sup> Die Reaktion wurde im größeren Maßstab wiederholt mit dem Ziel, für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Einkristalle zu erhalten; zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit steht die Strukturaufklärung des Komplexes noch aus.

Wie schon für die Umsetzung mit  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  gezeigt werden konnte, ist **[CDPP]Cl** auch im Fall der Rhodium(I)-Komplexe  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  und  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  nicht in der Lage,  $\text{PPh}_3$  in einer Ligandensubstitution zu verdrängen.

Die Umsetzung mit  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  in THF erfolgt unter der Bildung einer grünen Reaktionslösung, die keine Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt, und eines schwarzen, voluminösen Feststoffs. Nach Filtration und Austausch des Lösungsmittels gegen DCM wurden aus einer gesättigten Lösung bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  smaragdgrüne Einkristalle erhalten, die mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht wurden. Bei dieser Messung wurde, trotz mehrfacher Versuche mit verschiedenen Einkristallen, ein mangelhafter Datensatz erhalten. Die Struktur des erhaltenen Nickel(II)-Komplexes  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PNiCl}_3]$  (**[CDPPNiCl<sub>3</sub>]**) ist in Abbildung 49 dargestellt.



**Abb. 49:** Molekülstruktur von  $[\text{CDPPNiCl}_3]$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

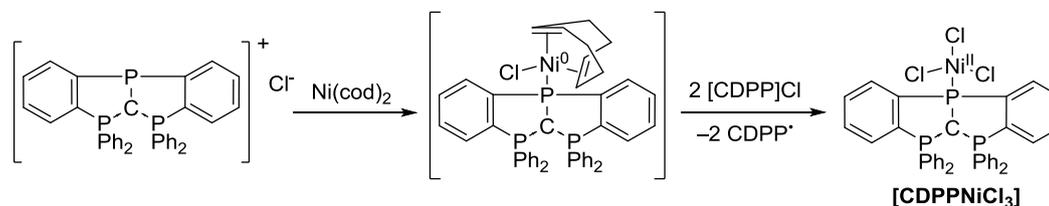
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{CDPPNiCl}_3]$  sind in Tabelle 13 aufgeführt. Wie schon in der berechneten Struktur des Liganden gefunden, sind auch im Nickel(II)-Komplex die C1-P1/2-Bindungen des CDPs mit  $d(\text{C1-P1}) = 1.720(6) \text{ \AA}$  und  $d(\text{C1-P2}) = 1.727(6) \text{ \AA}$  deutlich kürzer als der C1-P3-Abstand ( $d(\text{C1-P3}) = 1.802(6) \text{ \AA}$ ), der im Bereich der P-C<sup>Ar</sup>-Einfachbindungen liegt.

**Tabelle 13:** Ausgewählte Bindungslängen / $\text{Å}$  und -winkel / $^\circ$  von  $[\text{CDPPNiCl}_3]$ .

C(1)-P(1)	1.720(6)	P(3)-C(2)	1.817(6)
C(1)-P(2)	1.727(6)	P(3)-C(3)	1.825(7)
C(1)-P(3)	1.802(6)	P(1)-C(1)-P(2)	127.4(3)
P(3)-Ni(1)	2.302(2)		

Trichlordiophosphinonickel-Komplexe liegen meist in kationischer Form mit nicht-koordinierenden Gegenionen vor;<sup>[102]</sup> in  $[\text{CDPPNiCl}_3]$  ist auch der kationische Phosphinligand an das Metall in der formalen Oxidationsstufe +2 koordiniert. Demnach tritt im Zuge der Umsetzung eines Äquivalents  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  mit dem Nickel(0)-Komplex eine Zweielektronenoxidation des Metalls ein. Eine daraus abgeleitete, plausible Reaktionsfolge ist in Schema 43 gezeigt, bei der auf die Bildung des zunächst als Hauptprodukt der Reaktion erwarteten, heteroleptischen Nickel(0)-Komplexes dessen Zweielektronenoxidation durch zwei

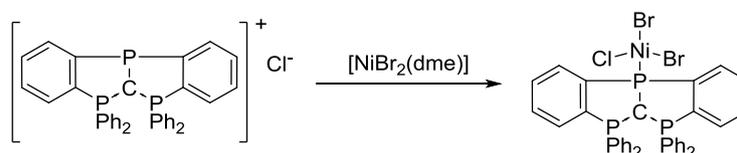
Äquivalente  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  erfolgt; letztere könnten, ebenso wie das eingesetzte Lösungsmittel DCM, gleichzeitig als Chloridionenquelle dienen und schließlich zum strukturell charakterisierten Nickel(II)-Komplex führen.



**Schema 43:** Vorschlag einer Reaktionsfolge der Entstehung des Ni(II)-Komplexes  $[\text{CDPPNiCl}_3]$ .

Demgemäß verbleiben zwei Drittel des eingesetzten Nickel(0)-Komplexes in Lösung bzw. fallen in Form des elementaren Metalls aus dem Reaktionsgemisch aus, wie die Bildung des schwarzen Niederschlags vermuten lässt. Zudem kann aus der beobachteten Reaktion geschlossen werden, dass das kationische Phosphin nicht nur – wie beispielweise mit elementarem Selen – als Reduktions-, sondern auch als Oxidationsmittel wirken kann. Die Gestalt der gebildeten reduzierten Form bzw. deren Folgeprodukte konnten bislang nicht aufgeklärt werden. Mittels LIFDI(+)-Massenspektrometrie konnte der intakte Komplex nicht detektiert werden; auch mittels EPR-Spektroskopie (60 K, Toluol – Helium-Kühlung stand zum Zeitpunkt der Messung nicht zur Verfügung) konnte kein Signal detektiert werden.

In  $[\text{CDPPNiCl}_3]$  dient  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  jeweils als monodentater kationischer und anionischer Ligand, weshalb nach selektiven Zugangswegen zu derartigen Komplexspezies gesucht wurde. Aufgrund der charakteristischen, smaragdgrünen Farbe des Produktes der Reaktion von  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  mit  $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$  in THF kann die erfolgreiche Bildung des gemischten Dibromido-Chlordionickel(II)-Komplexes geschlossen werden.



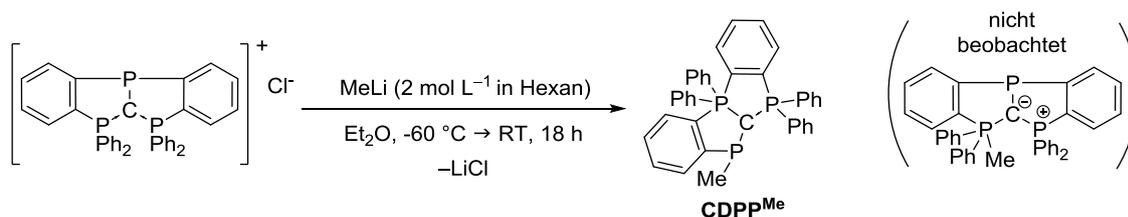
**Schema 44:** Möglicher selektiver Zugang zu  $[\text{CDPPNiCl}_3]$  durch die Umsetzung von  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  mit einem Nickel(II)halogenid.

Ebenso zielführend – jedoch ressourcenintensiv und daher nur als Kontrollreaktion in kleinem Maßstab durchgeführt – scheint die Reaktion dreier Äquivalente des kationischen Phosphins mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  zu sein; in dieser Stöchiometrie bleibt die Bildung des schwarzen Niederschlags aus,

es wird ein smaragdgrüner Feststoff erhalten. Abschließende Untersuchungen stehen zum Zeitpunkt der Niederschrift noch aus.

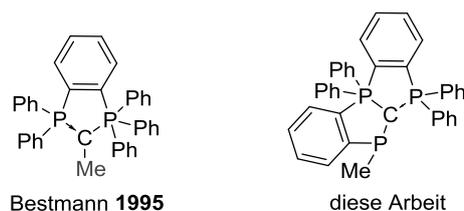
### 3.3.5 Sterik schlägt Elektronik im ambiphilen, kationischen Phosphin

[CDPP]Cl kann in nur einem Schritt durch die Umsetzung mit Methyllithium in ein neutrales, monodentates Ligandsystem überführt werden. Bei niedriger Temperatur verläuft die Reaktion unter Bildung einer Produktspezies, die massenspektrometrisch (ESI(+)-HRMS:  $m/z = 581.1711 \text{ g mol}^{-1}$ , berechnet für  $[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{P}_3\text{H}]^+$ :  $581.1711 \text{ g mol}^{-1}$ ) als einfach-methyliertes, neutrales Derivat von [CDPP]Cl identifiziert werden konnte. Aufgrund der oben beschriebenen Reaktivität wurde zunächst von einem Angriff des Carbanions an einem der beiden Phosphoratome der CDP-Einheit ausgegangen. Erst die Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugungsexperiment an einem aus einer gesättigten DCM-Lösung erhaltenen Einkristalls deckte die in Schema 45 gezeigte Struktur des Produktes, eines bizyklischen Bisphosphols, auf:



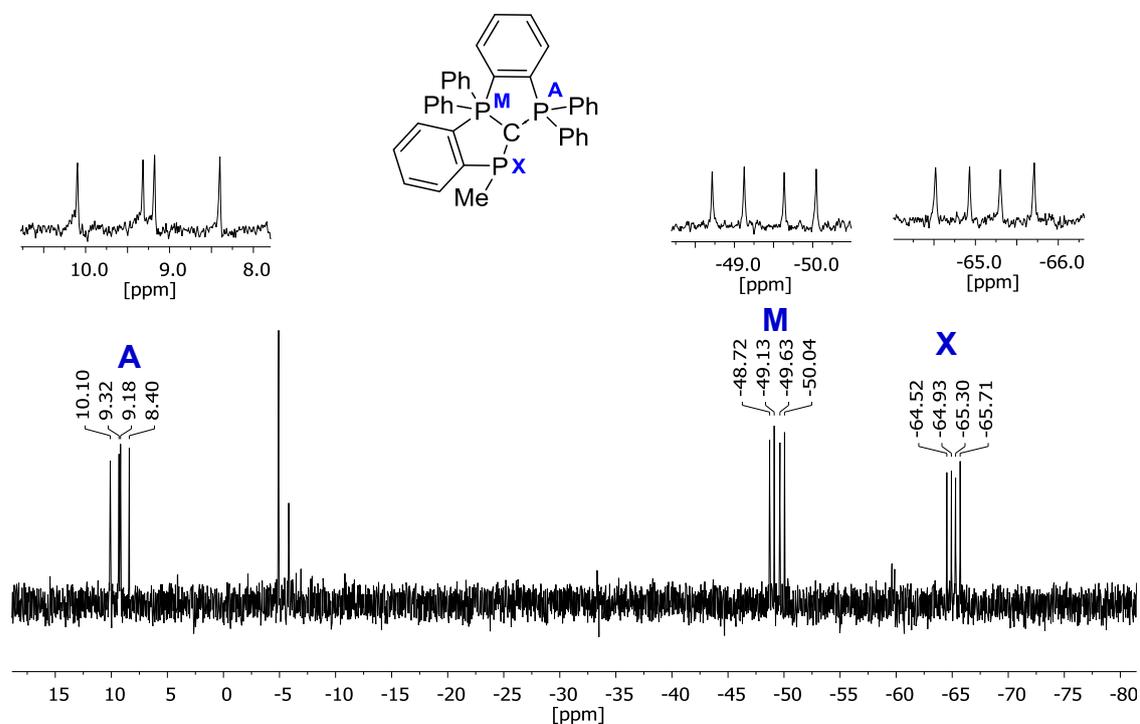
**Schema 45:** Umsetzung von [CDPP]Cl mit MeLi unter Bildung des bizyklischen Phosphols.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 51) des Produktes lassen sich die drei detektierten Dubletts von Dubletts durch den Vergleich mit einer strukturell verwandten Verbindung eindeutig zuordnen: das in Abbildung 50 von der Gruppe um Bestmann dargestellte CDP, das die erste P(V)-C(Me)-P(V)-Verbindung mit sowohl vierfach- als auch fünffach-kordinierten Phosphoratomen darstellte.<sup>[103]</sup>



**Abb. 50:** Vergleich der von Bestmann und in dieser Arbeit dargestellten Phosphole.

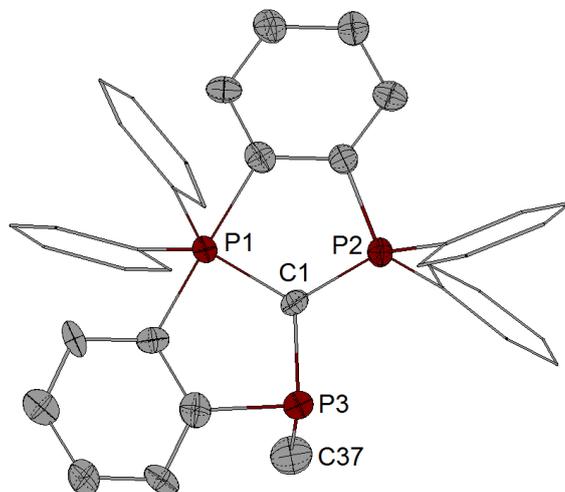
In diesem Sinne ist  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$  eine Erweiterung dieses Systems um ein trivalentes Phosphin, das wiederum selbst in einen Fünfring eingebunden ist.



**Abb. 51:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (Toluol, 101.5 MHz, 300 K) von  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$ .

Die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gefundene Multiplizität der drei chemisch inäquivalenten Phosphorkerne des Moleküls entspricht einem AMX-System; demgemäß erfolgt die in Abbildung 51 gezeigte Benennung der drei Phosphoratome. Mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = -65.1$  ppm und Kopplungskonstanten von  $J_{\text{P}(\text{A})\text{P}(\text{M})} = 41.4$  Hz und  $J_{\text{P}(\text{A})\text{P}(\text{X})} = 79.2$  Hz kann dieses Dublett-von-Dublett dem pentavalenten Phosphoratom  $\text{P}_{\text{M}}$  zugeordnet werden. Dieses koppelt mit dem tetrakoordinierten Phosphoratom  $\text{P}_{\text{A}}$  ( $\delta_{\text{P}} = 9.3$  ppm,  $J_{\text{P}(\text{A})\text{P}(\text{M})} = 41.4$  Hz,  $J_{\text{P}(\text{A})\text{P}(\text{X})} = 93.1$  Hz) und mit dem Phosphoratom des Phosphins  $\text{P}_{\text{X}}$  ( $\delta_{\text{P}} = -49.9$  ppm,  $J_{\text{P}(\text{M})\text{P}(\text{X})} = 79.2$  Hz,  $J_{\text{A}(\text{P}(\text{X}))} = 93.1$  Hz). Neben den beschriebenen Hauptsignalen werden Singulets bei  $-4.8$  ppm und  $-5.8$  ppm detektiert, deren chemische Verschiebungen im Bereich von HPCDP und in Kapitel 3.5 beschriebenen, zyklischen CDPs liegen – was massenspektrometrisch bestätigt werden konnte. Aufgrund ähnlicher Löslichkeiten ist eine vollständige Abtrennung der Nebenprodukte durch Filtration und Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht gelungen. Auch die durch Umkristallisation aus Toluol erhaltenen Einkristalle wiesen, nach Abtrennen des Lösungsmittels und mehrfachem Waschen des Rückstandes, Spuren dieser Nebenprodukte auf.

Die Festkörperstruktur von  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$  ist in Abbildung 52 gezeigt.



**Abb. 52:** Molekülstruktur von  $[\text{CDPPMe}]$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

Die im Festkörper vorliegenden C-P-Bindungslängen und ausgewählte -winkel sind in Tabelle 14 aufgelistet. Mit einer Winkelsumme um C1 von  $359.9^\circ$  ist dieses nahezu perfekt quadratisch-planar umgeben. Während die Bindungslängen des zentralen Kohlenstoffatoms C1 und dem pentavalenten Phosphoran bzw. dem trivalenten Phosphin nahezu identisch und nur um etwa  $0.05 \text{ \AA}$  kürzer als die P3-C37-Einfachbindung ( $d = 1.853(3) \text{ \AA}$ ) sind, ist der C1-P2-Abstand mit  $d = 1.696(3) \text{ \AA}$  deutlich kürzer.

**Tabelle 14:** Ausgewählte Bindungslängen / $\text{\AA}$  und -winkel / $^\circ$  von  $[\text{CDPPMe}]$ .

C1-P1	1.774(3)	P1-C1-P2	118.4(2)
C1-P2	1.696(3)	P1-C1-P3	121.8(2)
C1-P3	1.797(3)	P2-C1-P3	119.7(2)
P3-C37	1.853(3)	C1-P3-C37	104.7(1)

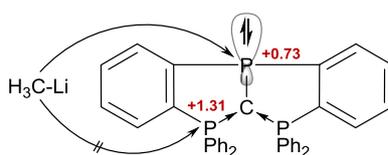
Eine Gegenüberstellung ausgewählter Strukturparameter von  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$  und der von Bestmann beschriebenen Verbindung sind in Tabelle 15 gegeben. Aus diesem Vergleich geht hervor, dass auch im einfachen Diphosphol die C-P-Bindungslängen erwartungsgemäß verschieden sind, dies aber in  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$  deutlich stärker ausgeprägt ist.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 15:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen /Å und -winkel /° von [CDPPMe] und dem von der Gruppe um Bestmann beschriebenen Diphosphol.

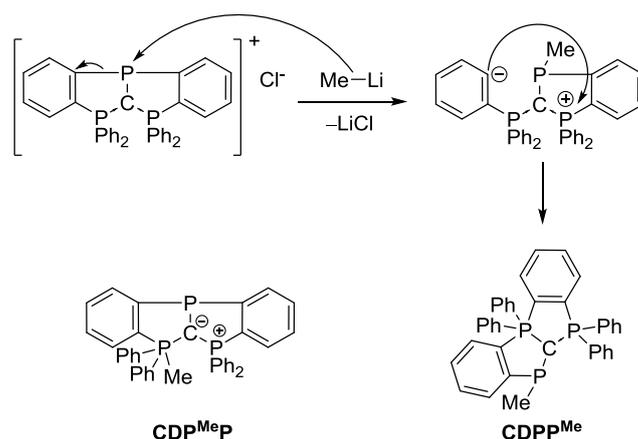
	CDPP <sup>Me</sup>	Diphosphol Bestmann <sup>[104]</sup>
C1-P1	1.774(3)	1.762(6)
C1-P2	1.696(3)	1.717(6)
P1-C1-P2	118.4(2)	116.9(4)

Der Angriff des Carbanions erfolgt also nicht an einem der beiden deutlich elektropositiveren Phosphoratome (Schema 53, NBO-Ladungen in rot), sondern ausschließlich am sterisch leichter zugänglichen.



**Abb. 53:** Schematische Darstellung des nukleophilen Angriffs von MeLi am weniger elektropositiven Phosphin (in rot: NBO-Partialladungen) von [CDPP]Cl.

Dass erstere sterisch nicht gänzlich abgeschirmt sind gegenüber einem nukleophilen Angriff in das LUMO des Moleküls zeigt der folgende Schritt der intramolekularen Substitution des im ersten Schritt generierten Arylanions unter Fünfringbildung (wie in Kapitel 3.5 erläutert wird, ist diese im Hexaphenyl-CDP ausgesprochen begünstigt). Daraus kann der in Schema 46 gezeigte – aufgrund des Reaktionsproduktes und einem Vergleich der von Bestmann *et al.* gemachten Beobachtungen – vorgeschlagene Mechanismus dieser Reaktion gefolgert werden. Dabei kommt es zu einer S<sub>N</sub>2-artigen Reaktion am Phosphin unter P-C<sup>Ar</sup>-Bindungsbruch und Freisetzung von Lithiumchlorid; das auf diese Weise gebildete Arylanion greift am P<sup>CDP</sup> unter Ringschluss zum Produkt an.



**Schema 46:** Vorschlag eines Reaktionsmechanismus der Bildung von  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$ .

Wie die in Tabelle 16 aufgeführten Partiaalladungen widerspiegeln, führt die Methylierung des Phosphins unter Substitution des Arylrestes zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor(III).

**Tabelle 16:** Vergleich der NBO- und Mullikenpartiaalladungen von  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  und  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$ .

		$q(\text{C}_{\text{CDP}})$	$q(\text{P}_{\text{Phosphin}})$	$q(\text{P1}_{\text{CDP}})$	$q(\text{P2}_{\text{CDP}})$
NBO	$[\text{CDPP}]\text{Cl}$	-1.16	+0.73	+1.31	+1.31
	$\text{CDPP}^{\text{Me}}$	-1.16	+0.62	+1.28 ( $\text{PR}_4^+$ )	+1.30 ( $\text{PR}_5$ )
Mulliken	$[\text{CDPP}]\text{Cl}$	-0.91	+0.20	+0.99	+0.76
	$\text{CDPP}^{\text{Me}}$	-0.81	0.0	+0.68 ( $\text{PR}_4^+$ )	+0.83 ( $\text{PR}_5$ )

Die Betrachtung der Grenzorbitale in Abschnitt 3.3.2 zeigte, dass die höchsten unbesetzten MOs von  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  von  $\text{P}^{\text{CDP}}$ -Charakter sind. Der Angriff des Carbanions erfolgt demnach in das LUMO+5 des Moleküls (Abbildung 54).

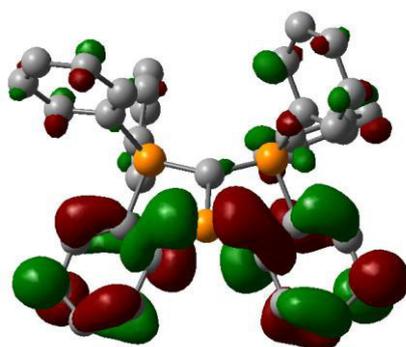
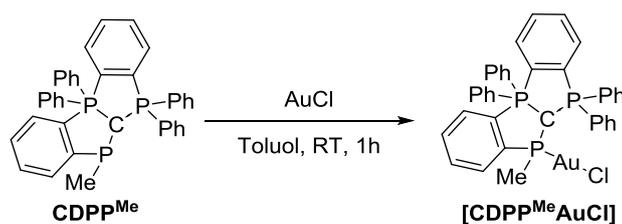


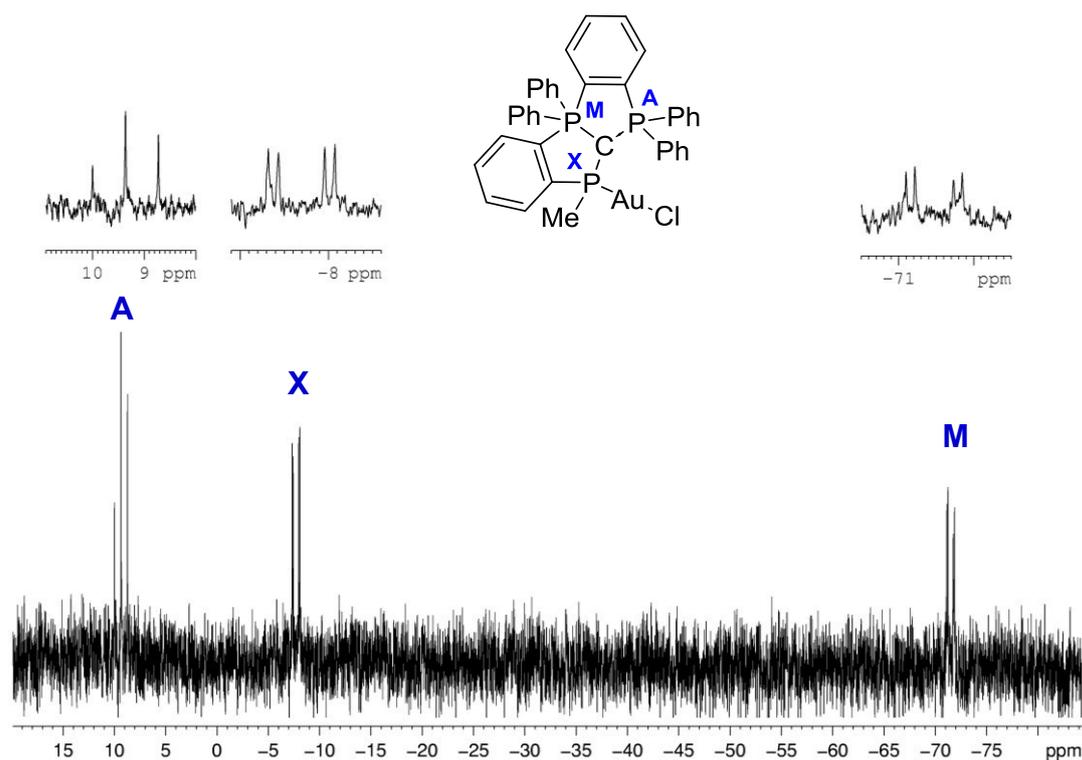
Abb. 54: LUMO+5 von [CDPP]Cl.

Auch dieses Phosphin reagiert bereitwillig mit Gold(I)chlorid zu dem entsprechenden neutralen Goldchloridokomplex. Im NMR-Maßstab wurde die Reaktion von **CDPP<sup>Me</sup>** mit AuCl in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt, nach einer Stunde wurde mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie der vollständige Umsatz des Liganden beobachtet (Schema 47).



Schema 47: Darstellung von [CDPP<sup>Me</sup>AuCl].

Aus der deutlichen Tieffeldverschiebung des dem Phosphin zugehörigen Signals von  $\delta_p = -49.9$  ppm im freien Liganden zu  $\delta_p = -7.7$  ppm und den nur geringfügigen Änderungen der chemischen Verschiebungen der beiden anderen Signale kann eine Koordination des Liganden über das Phosphin geschlossen werden (Abbildung 55).



**Abb. 55:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (Toluol, 101.5 MHz, 300 K) von  $[\text{CDPP}^{\text{Me}}\text{AuCl}]$ .

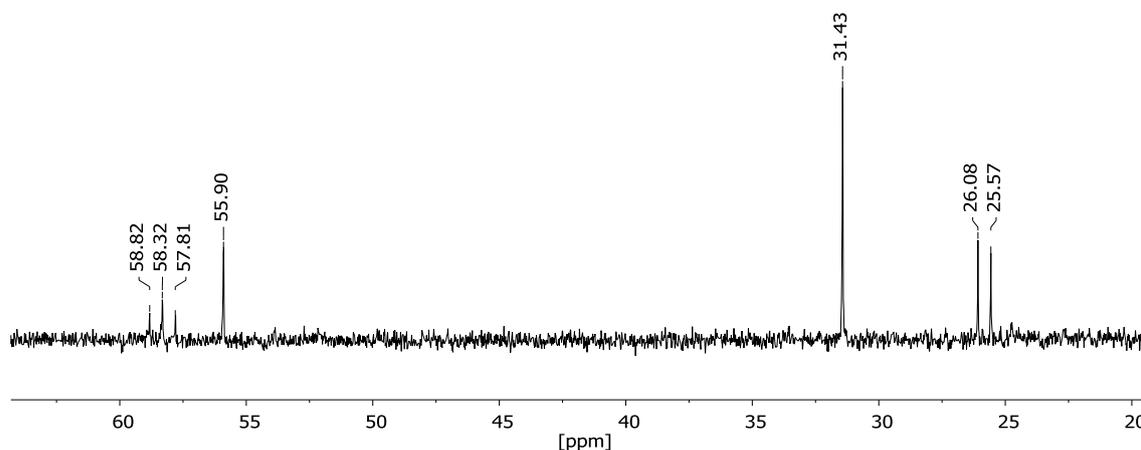
Zudem konnte die Konstitution der Verbindung durch HR-LIFDI(+)-Spektrometrie ( $m/z = 812.09757 \text{ g mol}^{-1}$ , berechnet für  $[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{P}_3\text{AuClH}]^+$ :  $812.09926 \text{ g mol}^{-1}$ ) bestätigt werden. Eine Darstellung des Komplexes im größeren Maßstab steht zum Zeitpunkt der Niederschrift noch aus.

### 3.3.6 Reaktion mit Wasser

In Anlehnung an den von den Gruppen um Aldridge und Goicoechea<sup>[68]</sup> berichteten Befund, dass das in das erstmals im Jahr 1988 von Larsen *et al.* dargestellte  $[\text{ONO}]^{3-}$ -Ligandengerüst<sup>[105]</sup> eingebettete Phosphin in der Lage ist, formale oxidative Additionsreaktionen mit polaren Molekülen wie Wasser oder Ammoniak einzugehen, wurden analoge Umsetzungen mit  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  durchgeführt.

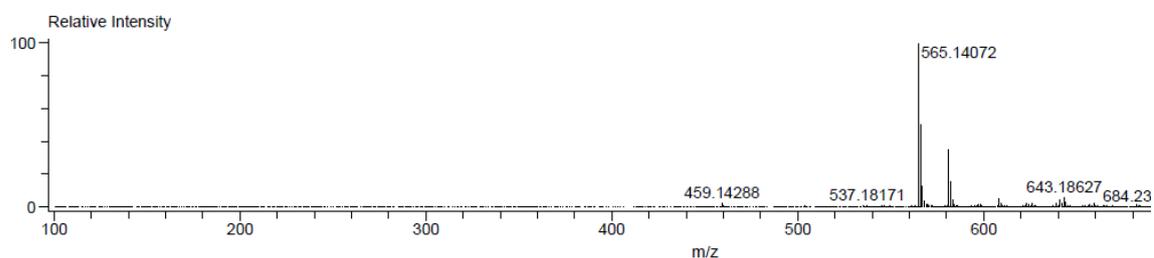
Dazu wurde  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  in DCM gelöst und anschließend ein Tropfen Wasser (sauerstofffrei) hinzugegeben, wobei nach dreistündigem Erhitzen unter Schutzgas ein Farbumschlag von gelbbraun zu hellgelb beobachtet wurde; der Reaktionsfortschritt wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Wie im in Abbildung 56 gezeigten Spektrum (nach vier Stunden Reaktionszeit) erkennbar, kann die Bildung eines neuen Signalsatzes beobachtet werden, der einem  $\text{A}_2\text{X}$ -System mit einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{PP}} = 51.9 \text{ Hz}$  entspricht. Daraus kann die

Entstehung einer neuen Spezies und gleichzeitig die Erhaltung des  $[\text{CDPP}]^+$ -Ligandgerüsts geschlossen werden.



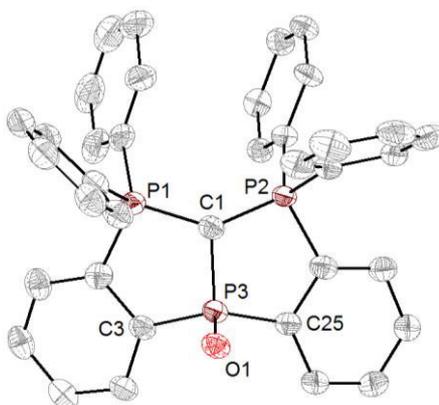
**Abb. 56:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (101.3 MHz, DCM, 298 K) der Umsetzung des kationischen Phosphins mit Wasser nach vier Stunden Reaktionszeit.

Die Integration der Edukt- und Produktsignale zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommener Spektren zeigt, dass die Umsetzung sehr langsam verläuft: nach drei Stunden wird etwa 37% Umsatz, nach weiteren zwölf Stunden etwa 49% Umsatz erreicht. Ein ähnliches Signalverhältnis ist im LIFDI(+)-Massenspektrum des Reaktionsgemisches erkennbar (Abbildung 57): neben dem Signal des Eduktes wird ein weiteres detektiert, das der Summenformel  $[\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{OP}_3]^+$  entspricht. Damit kann von der Entstehung des entsprechenden Phosphorans  $[\textit{k}^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PO}]\text{Cl}$   $[\text{CDPPO}]\text{Cl}$  ausgegangen werden, also dem niedrigeren Homologen des zuvor beschriebenen Selenids  $[\text{CDPPSe}]\text{Cl}$ .



**Abb. 57:** LIFDI(+)-MS der Umsetzung des  $\alpha$ -kationischen Phosphins  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  mit Wasser.

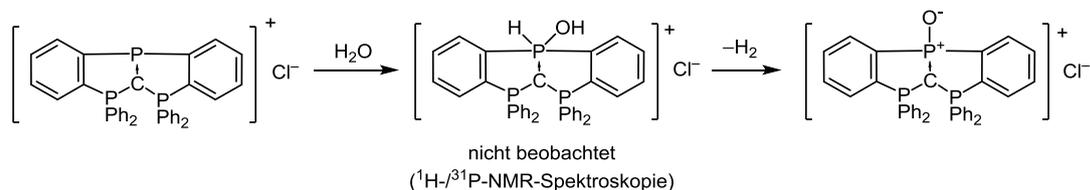
Dieser Strukturvorschlag konnte auch durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen von **[CDPPO]Cl** bestätigt werden; die Festkörperstruktur des monokationischen Phosphorans ist in Abbildung 58 gezeigt.



**Abb. 58:** Molekülstruktur von **[CDPPO]Cl**; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

Aufgrund eines mangelhaften Datensatzes und stark fehlgeordneter DCM-Moleküle werden für die Bindungsparameter hohe Standardabweichungen erhalten, weshalb diese nicht für eine detaillierte Betrachtung der Molekülstruktur herangezogen werden können.

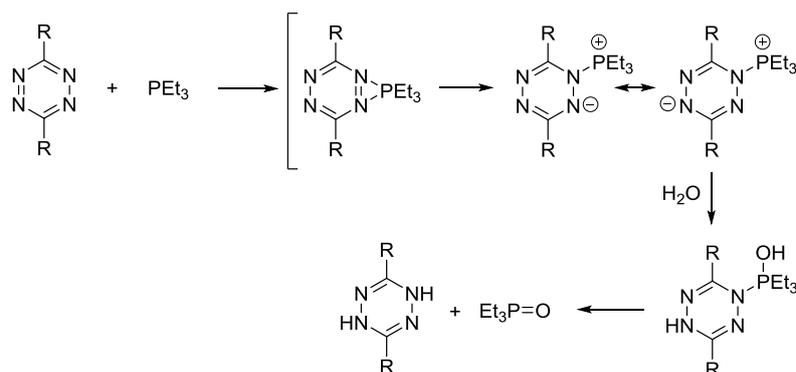
Nicht beobachtet wurde hingegen das dem von Aldridge und Goicoechea<sup>[68]</sup> strukturell charakterisierte, analoge pentavalente Phosphoran  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}(\text{OH})\text{H}]\text{Cl}$  (Schema 48): weder im  $^1\text{H}$ -, noch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurden die charakteristischen Signale der Hydroxygruppe bzw. eines aus der  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung resultierenden Dubletts beobachtet. Sofern nur Wasser – und nicht Sauerstoff – im Reaktionsgemisch vorlag, kann die in Schema 48 abgebildete Reaktionsgleichung formuliert werden, in der auf die oxidative Addition von Wasser die reduktive Eliminierung von elementarem Wasserstoff folgt:



**Schema 48:** Mögliche Reaktionsabfolge zu der Reduktion von Wasser durch **[CDPP]Cl**.

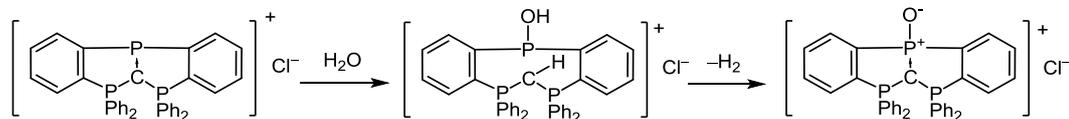
In der Literatur sind einige Beispiele für die Reduktion von Wasser durch Phosphine in Anwesenheit eines Katalysators oder Vermittlers zu finden.<sup>[106,107]</sup> So konnte die Gruppe um

Caulton eine Optimierung der Mitsunobu-Reaktion durch die Kombination eines elektronenreichen Phosphins mit Tetrazinen erreichen, wobei letztere nicht nur als Base, sondern – gemäß quantenchemischer Rechnungen – zur Aktivierung des Phosphins dienen (Schema 49).<sup>[106]</sup>



**Schema 49:** Von der Gruppe um Caulton aufgrund DFT-Rechnungen vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Reduktion von Wasser durch ein elektronenreiches Phosphin, vermittelt durch Tetrazin.<sup>[106]</sup>

Die Besonderheit des in der vorliegenden Arbeit beschriebenen, kationischen Phosphins mit CDP-Rückgrat, dass neben dem freien Elektronenpaar des Phosphins ein weiteres am Carbon als potentiell Basizitätszentrum vorliegt, könnte eine zu der in Schema 49 gezeigte, analoge Reaktion ermöglichen (Schema 50). Während der erste Teilschritt, die Protonierung des Carbons und der nukleophile Angriff am Phosphin unter P-C<sup>CDP</sup>-Bindungsbruch aufgrund der nachgewiesenen, hohen zweiten Protonenaffinität von Carbons plausibel erscheint,<sup>[7]</sup> ist ein möglicher Mechanismus der H<sub>2</sub>-Bildung unter Oxidation des Phosphins unklar.

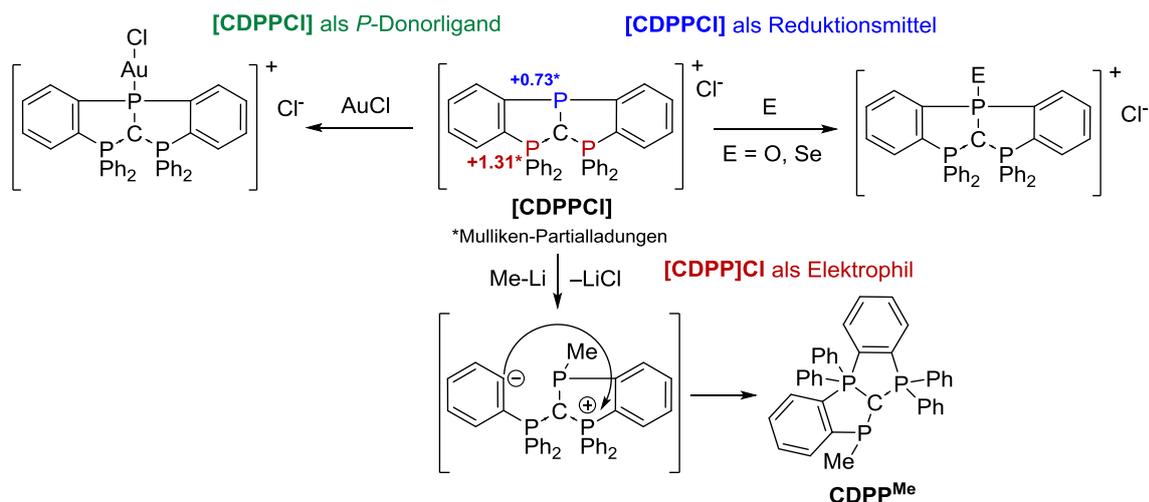


**Schema 50:** Ein weiterer plausibler Reaktionspfad der Bildung von [CDPPO]Cl.

Dass das Sauerstoffatom des Phosphorans eindeutig aus dem in der von ihnen beschriebenen Reaktion eingesetzten Wasser und nicht durch Kontamination mit Luftsauerstoff stammt, konnte die Gruppe um Piles durch <sup>18</sup>O-Markierungsexperimente belegen.<sup>[107]</sup> Im hier beschriebenen Fall konnte dies bislang nicht ausgeschlossen werden: mit trockenem Sauerstoff reagiert das kationische Phosphin ebenfalls zum entsprechenden Phosphoran. Auch ein indirekter Nachweis

des gemäß Schema 50 gebildeten Wasserstoffs über die (sehr störanfällige) Reaktion von Ammoniummolybdat zu Molybdänblau gelang nicht.

Zusammenfassend konnte im vorliegenden Abschnitt dieser Arbeit gezeigt werden, dass die direkte Umsetzung von  $\text{CDPLi}_2$  mit Phosphortrichlorid zu einem kationischen Phosphin mit ambiphilen Eigenschaften führt (Schema 51).



**Schema 51:** Demonstration des ambiphilen Verhaltens von  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$ .

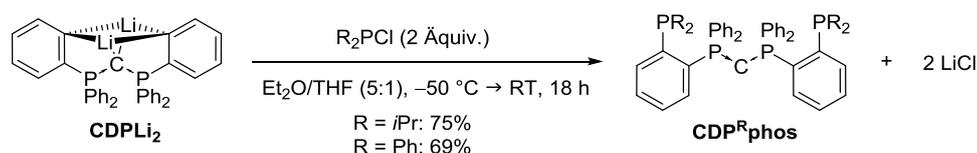
Wie kombinierte quantenchemische und experimentelle Studien nahelegen, ist die Reaktivität von  $[\text{CDPP}]\text{Cl}$  aufgrund des freien Elektronenpaares und negativer Partielladung am Carbon deutlich verschieden von den eingangs beschriebenen,  $\alpha$ -kationischen Phosphinen.

### 3.4 Von C<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>C- zu P<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>P-Pinzettenliganden: CDP<sup>R</sup>phos

In diesem Abschnitt wird die Darstellung und Koordinationschemie des (P<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>P)-Pinzettenligand mit CDP-Rückgrat beschrieben. Diese Verbindungsklasse kann durch die Umsetzung mit Dialkyl- oder Diarylphosphinen in nur einer Stufe erhalten werden.

#### 3.4.1 Synthese, NMR-Spektroskopie und Struktur von CDP<sup>R</sup>phos

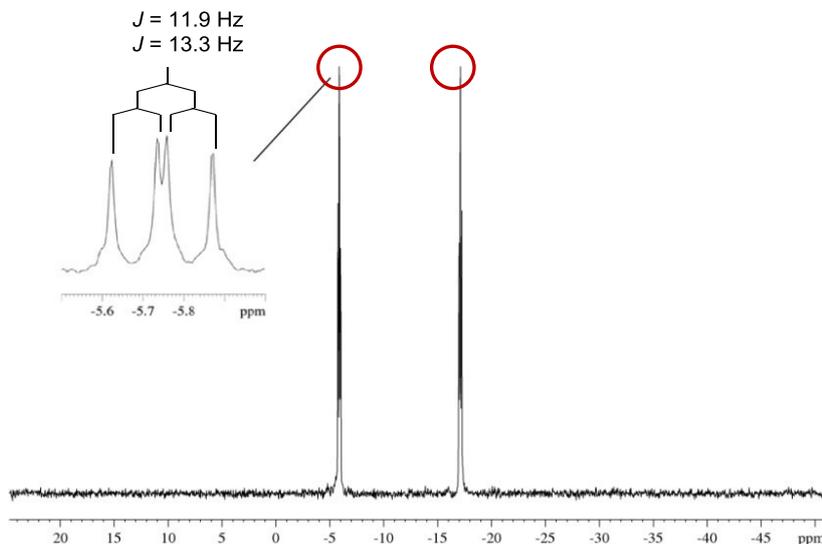
Durch die Reaktion mit Chlorodialkyl- bzw. -diarylphosphinen bei niedrigen Temperaturen kann **CDPLi<sub>2</sub>** in guten Ausbeuten in die neutralen (P<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>P)-Pinzettenliganden **CDP<sup>R</sup>phos** (R = *i*Pr, Ph) überführt werden; in Schema 52 sind die optimierten Synthesen gezeigt, bei denen die Umsetzungen in einem Gemisch aus Et<sub>2</sub>O und THF bei -50 °C selektiv zu den Zielmolekülen führen, die in Ausbeuten von 75% (**CDP<sup>i</sup>Prphos**) und 69% (**CDP<sup>Ph</sup>phos**) in Form kristallinen gelben Feststoffs isoliert werden konnten. Werden die Reaktionen bei höheren Temperaturen durchgeführt, ist die Entstehung von Nebenprodukten zu beobachten, wie in Abschnitt 3.5.1 erläutert wird.



**Schema 52:** Reaktionsgleichung der Umsetzung von **CDPLi<sub>2</sub>** mit zwei \u00c4quivalenten R<sub>2</sub>PCI (R = *i*Pr, Ph) unter Bildung der (P<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>P)-Pinzettenliganden **CDP<sup>R</sup>phos**.

Beide Verbindungen konnten mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und ESI(+)-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Aufgrund der Vielzahl aromatischer Signale in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren beider Verbindungen ist hier eine eindeutige Zuordnung auch unter Zuhilfenahme zweidimensionaler NMR-Spektroskopie und selektiver <sup>31</sup>P-Entkopplung nicht m\u00f6glich. Das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms des CDPs von **CDP<sup>Ph</sup>phos** kann auch im <sup>31</sup>P-entkoppelten <sup>31</sup>C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden (wie es in CDP h\u00e4ufig der Fall ist<sup>[25]</sup>).

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Liganden weisen jeweils zwei Dublett-von-Dublett-Paare auf; beispielhaft ist in Abbildung 59 das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **CDP<sup>Ph</sup>phos** gezeigt.



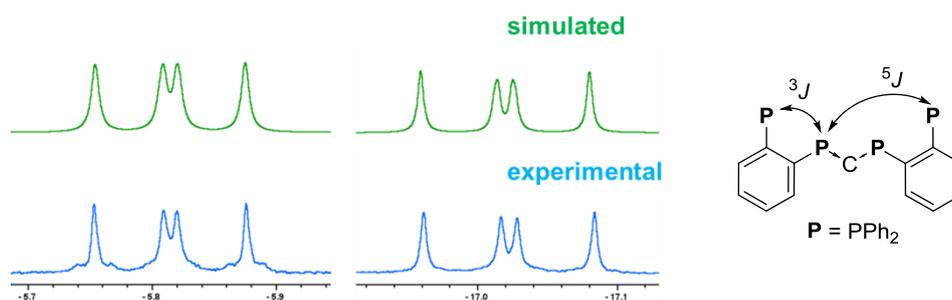
**Abbildung 59:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (300 K, 121.5 MHz,  $d^8$ -THF) von **CDP<sup>Ph</sup>phos**.

Durch von Dr. Diego Andrada durchgeführte quantenchemische Rechnungen (ohne Referenz; BP86/pc2//B3LYP/pc2//PBE0/pc2//M06-2X/pc2) und im Einklang mit der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{P}} = 4.1$  ppm von HPCDP (in THF) gelang die Zuordnung der Signale gemäß Tabelle 17. Wie erwartet, liegen die chemischen Verschiebungen der Signale der CDP-Einheiten mit  $\delta_{\text{P}_1}(\text{Ph}) = -5.9$  ppm und  $\delta_{\text{P}_1}(i\text{Pr}) = -6.9$  ppm im Bereich des unsubstituierten CDPs, während die unterschiedlichen Reste an den terminalen Phosphinen jeweils die chemische Verschiebung der entsprechenden Signale bestimmen.

**Tabelle 17:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (101.25 MHz, 300 K, THF) von **CDP<sup>R</sup>phos**.

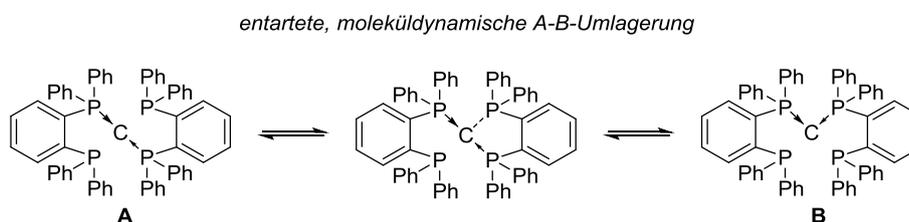
R	$\delta_{\text{P}_1}$ /ppm	$\delta_{\text{P}_2}$ /ppm	$^3J_{\text{PP}}$ /Hz	$^5J_{\text{PP}}$ /Hz
Ph	-5.9	-17.1	11.3	13.9
<i>i</i> Pr	-6.9	-3.0	10.6	12.4

In Zusammenarbeit mit Dr. Xuilan Xie, Leiterin der NMR-Abteilung am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, wurden eingehende NMR-spektroskopische Experimente mit **CDP<sup>Ph</sup>phos** durchgeführt und mit simulierten Spektren verglichen. Hieraus geht hervor, dass die vorliegende Multiplizität das Resultat einer  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 13.8 Hz und einer ungewöhnlich großen – formalen –  $^5J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 11.6 Hz ist.



**Abbildung 60:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (grün: simuliert; blau: experimentell, 300 K, 121.5 MHz,  $d^8$ -THF) von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$ .

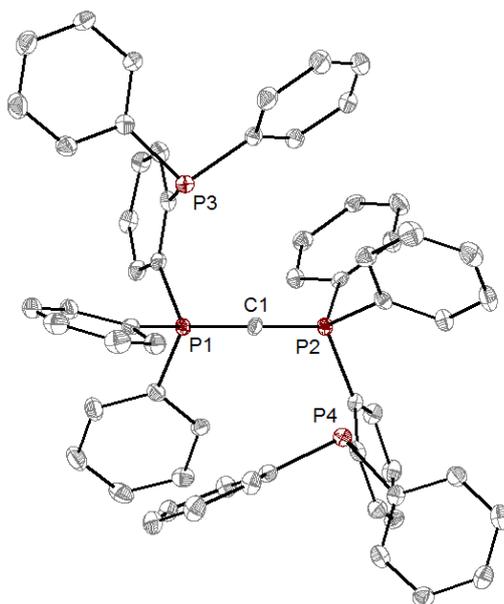
Eine Hypothese, die diese Besonderheit erklären könnte, ist in Schema 53 skizziert. Denkbar ist das Vorliegen einer Wechselwirkung der terminalen Phosphine mit dem zentralen Kohlenstoffatom der CDP-Einheit unter Verdrängung eines anderen Phosphins im Sinne eines Ligandaustauschs, durch die die beiden terminalen Phosphine in räumliche Nähe zu den P-Atomen der zentralen CDP-Einheit gebracht werden und dadurch eine Kopplung durch den Raum erfolgen kann. Ein Beispiel für derartige  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungen „durch den Raum“ berichtete die Gruppe um Meunier anhand eines Tetraphosphiniferrocenylderivates und dessen Nickel(II)komplexen.<sup>[108]</sup> Zurückgeführt wird die magnetische Wechselwirkung der beiden Phosphorkerne auf die Überlappung ihrer freien Elektronenpaare, also einer nicht-bindenden Wechselwirkung beider Atome. Anhand der strukturellen Charakterisierung einer Reihe derartiger Systeme konnten die Autoren einen Zusammenhang zwischen P-P-Abstand im Festkörper und Größe der Kopplungskonstante herstellen, wie weiter unten näher erläutert wird. Mittels  $^{31}\text{P}$ -/ $^{31}\text{P}$ -EXSY-NMR-Experimenten konnte ein solcher Austausch für  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  aufgrund unklarer Befunde (die NOE-Kopplung besitzt ein umgekehrtes Vorzeichen, weshalb sich beide Kopplungen im vorliegenden Fall genau aufheben können und dadurch kein EXSY-Signal detektiert wurde) weder belegt, noch ausgeschlossen werden.



**Schema 53:** Mögliches, in Lösung vorliegendes Gleichgewicht verschiedener Konfigurationsisomere von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$ .

Im Festkörper sind die beiden terminalen Phosphine tatsächlich in räumlicher Nähe zum zentralen Kohlenstoffatom angeordnet (Abbildung 61). Die Abstände  $d(\text{C1-P3}) = 3.550 \text{ \AA}$  und

$d(\text{C1-P4}) = 3.480 \text{ \AA}$  liegen um  $0.11 \text{ \AA}$  bzw.  $0.04 \text{ \AA}$  über der Summe der van der Waals-Radii von Kohlenstoff und Phosphor.<sup>[109]</sup>



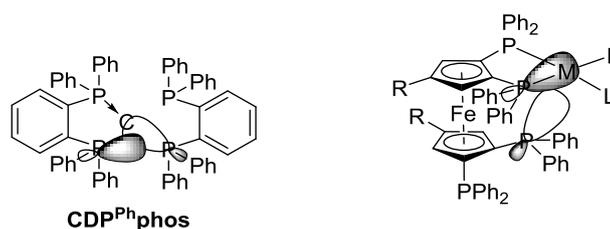
**Abb. 61:** Molekülstruktur von **CDP<sup>Ph</sup>phos**; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

Tabelle 18 sind weitere ausgewählte Bindungsparameter von **CDP<sup>Ph</sup>phos** zu entnehmen; aufgrund der Übereinstimmung dieser Werte mit denen anderer CDPs wird an dieser Stelle auf eine Diskussion dieser verzichtet.

**Tabelle 18:** Ausgewählte Abstände, Bindungslängen / $\text{\AA}$  und -winkel / $^\circ$  von **CDP<sup>Ph</sup>phos**.

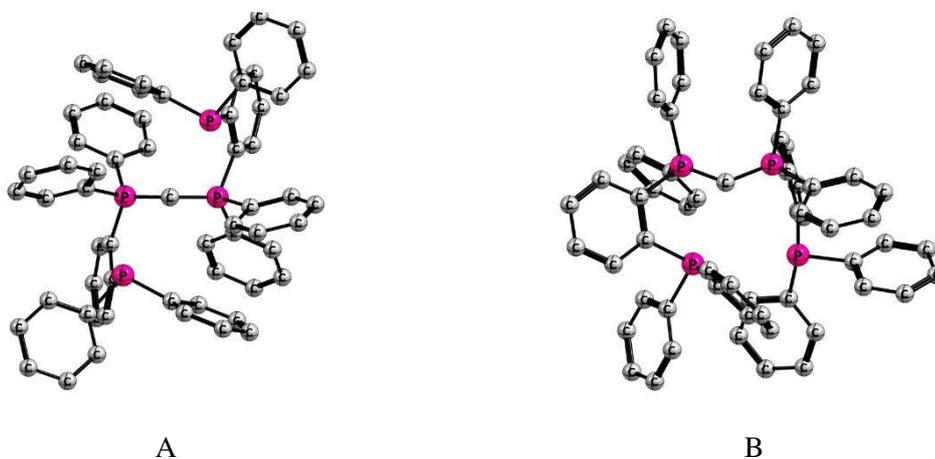
C1-P1	1.631(2)
C1-P2	1.637(2)
C1 $\cdots$ P3	3.550
C1 $\cdots$ P4	3.480
P1 $\cdots$ P4	4.567
P2 $\cdots$ P3	4.722
P1-C1-P2	141.9(1)

Der für eine Reihe derartiger Verbindungen gefundene, exponentielle Zusammenhang von P-P-Abstand und  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung sieht für einen Abstand von rund  $4.6 \text{ \AA}$ , wie er in der Festkörperstruktur von **CDP<sup>Ph</sup>phos** vorliegt, eine Kopplungskonstante von etwa  $7 \text{ Hz}$  vor, was im Bereich der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten liegt. Genau wie in den untersuchten Nickel- und Palladiumkomplexen des Diphosphiniferrocenylliganden würde es sich in diesem Fall um die Übertragung einer  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Spininformation über die Wechselwirkung eines freien mit einem bindenden Elektronenpaar handeln (Abbildung 62).



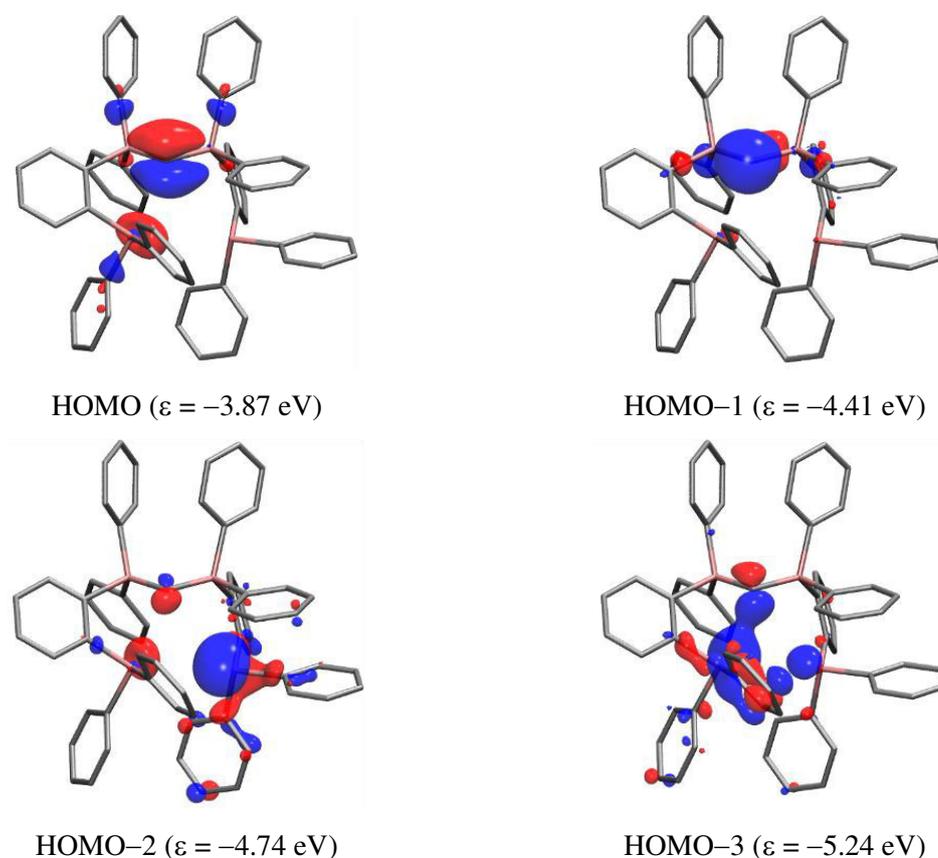
**Abb. 62:** Vergleich der Strukturen und möglicher Orbitalüberlappungen (in Anlehnung an Abbildung 5 der zitierten Veröffentlichung<sup>[108]</sup>) von **CDP<sup>Ph</sup>phos** und eines Tetraphosphiniferrocenyllderivates.

Durch von Dr. Diego Andrada durchgeführte, quantenchemische Rechnungen wurden zwei Konfigurationsisomere (A und B) von **CDP<sup>Ph</sup>phos** gefunden, deren optimierte Strukturen (BP86+D3(BJ)/def2-SVP) in Abbildung 63 gezeigt sind. Isomer A stimmt mit der experimentell gefundenen Struktur von (annähernd, s. Phenylreste)  $C_2$ -Symmetrie überein, das um  $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  günstigere Isomer B weist zwei unterschiedlich konfigurierte, terminale Phosphine auf.



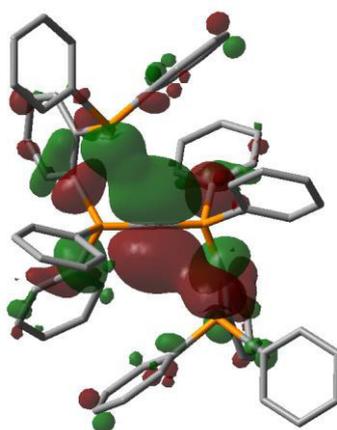
**Abb. 63:** Geometrieoptimierte Strukturen beider Isomere A und B von **CDP<sup>Ph</sup>phos** (BP86+D3(BJ)/def2-SVP).

Die entsprechenden Auftragungen der vier höchsten besetzten MOs des energetisch günstigeren Isomers B sind in Abbildung 64 dargestellt. Während HOMO und HOMO–1 als die zwei freien CDP-Elektronenpaare interpretiert werden können, deutet die Gestalt des HOMO–3 auf eine Überlappung des freien Elektronenpaares des terminalen Phosphins und des Carbons hin – anstelle der theoretisch erwarteten, repulsiven Wechselwirkungen, die sich entsprechend auf die Konformation des Moleküls auswirken sollte.



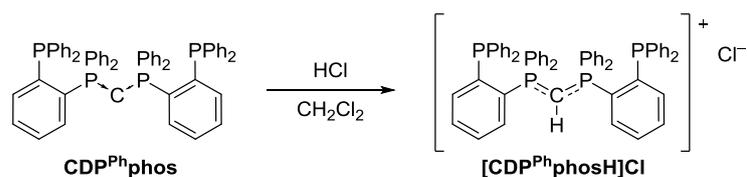
**Abb. 64:** Auftragung der vier höchsten besetzten MOs und dazugehörige Energieeigenwerte von Isomer B von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  (BP86+D3(BJ)/def2-SVP).

Eigene quantenchemische Rechnungen zu Isomer A auf BP86+D3(BJ)/def2-SVP-Niveau deuten ebenfalls auf eine solche Wechselwirkung hin: das in Abbildung 65 gezeigte HOMO–3 zeigt eine Überlappung der freien Elektronenpaare der Phosphine mit dem des Carbons. Warum die freien Elektronenpaare der terminalen Phosphine und des Carbons nicht zu einer Konformationsänderung des Moleküls führen, in der diese nicht in räumlicher Nähe angeordnet sind, konnte bislang nicht erklärt werden.



**Abb. 65:** Auftragung des HOMO–3 von Isomer A von **CDP<sup>Ph</sup>phos** (BP86+D3(BJ)/def2-SVP).

Wie bereits von ihren Entdeckern beschrieben, sind CDPs starke Basen mit einer hohen zweiten Elektronenaffinität. So führt auch die Reaktion von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit in DCM in Spuren vorliegenden HCl's zur einfachen Protonierung des Liganden (Schema 54).



**Schema 54:** Reaktion von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit HCl (aus DCM).

Der Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebungen (Abb. 66) zeigt, dass das der CDP-Einheit zugehörige Signal mit  $\delta_{\text{P}} = 23.0$  ppm eine deutliche Tieffeldverschiebung erfährt, während die chemische Verschiebung der Signale der terminalen Phosphine kaum beeinflusst wird.

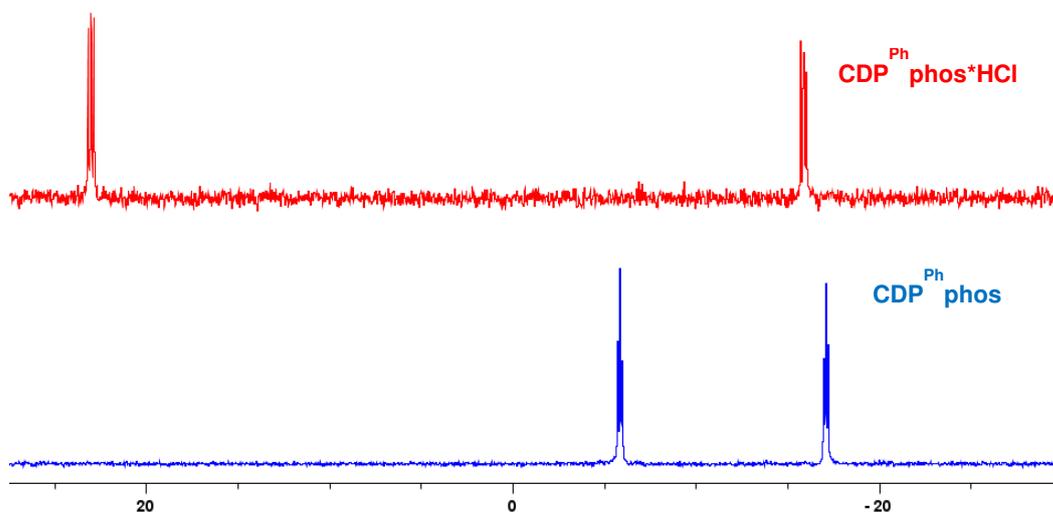


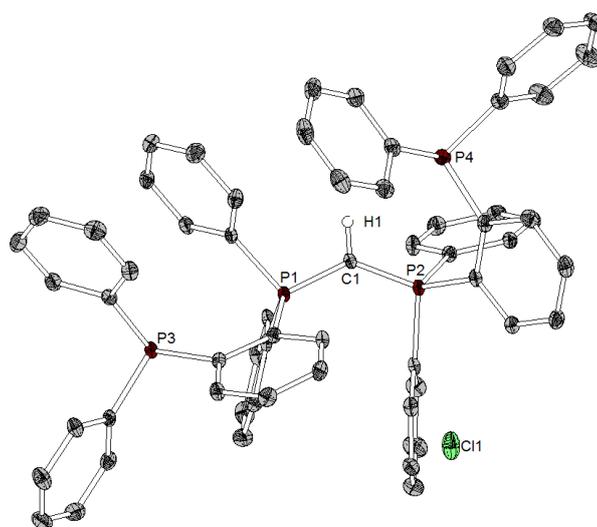
Abb. 66:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (101.25 MHz, 300 K, THF) von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$  (oben) und  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  (unten).

In Tabelle 19 sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ermittelten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  und  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$  zusammengefasst. Der Vergleich der Kopplungskonstanten legt nahe, dass auch im protonierten CDP eine vergleichbare Konstitution des Liganden vorliegt: mit  $^5J_{\text{PP}} = 12.2$  Hz liegt der Betrag der  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Fernkopplung von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$  im selben Bereich wie der des freien Liganden.

Tabelle 19:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (101.25 MHz, 300 K, THF) von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  und  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$ .

	$\delta_{\text{p}}$ /ppm	$\delta_{\text{p}_2}$ /ppm	$^3J_{\text{PP}}$ /Hz	$^5J_{\text{PP}}$ /Hz
$\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$	-5.9	-17.1	13.9	11.3
$[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$	23.0	-15.9	18.3	12.2

In Lösung werden demnach zwei chemisch (und damit magnetisch) inäquivalente Phosphorkerne detektiert; eine andere Situation findet sich im Festkörper von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$ : während der freie Ligand  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  im Festkörper (näherungsweise, s. o.)  $\text{C}_2$ -Symmetrie aufweist, bewirkt die einfache Protonierung des Carbons die Desymmetrisierung des Moleküls, wie durch ein Röntgenbeugungsexperiment an einem aus einer gesättigten Toluollösung erhaltenen Einkristall gezeigt werden konnte (Abbildung 67).



**Abb. 67:** Molekülstruktur von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

Damit einher gehen signifikante Änderungen der C1-P-Bindungslängen sowie der Abstände zwischen C1 und P3 und P4 (Tabelle 20). Während die Distanz zwischen P3 und C1 im Vergleich zum freien Liganden um  $0.2 \text{ \AA}$  reduziert wird, nimmt die zweite terminale  $\text{PPh}_3$ -Gruppe eine sterisch günstigere Position ein, wodurch sich der Abstand zwischen C1 und P4 auf  $5.070 \text{ \AA}$  erhöht. Charakteristisch für einfach protonierte CDPs sind die in  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$  vorliegenden C1-P1/2-Bindungslängen von  $d(\text{C1-P1}) = 1.712(2) \text{ \AA}$  und  $d(\text{C1-P2}) = 1.705(2) \text{ \AA}$  und der – im Vergleich zum freien Ligand um etwa  $10^\circ$  spitzere – P1-C1-P2-Bindungswinkel von  $131.5(1)^\circ$ .

**Tabelle 20:** Ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen/Abstände / $\text{\AA}$ .

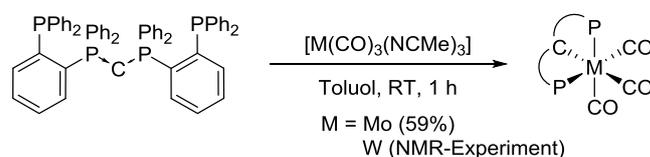
	$\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$	$[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$
C1-P1/2	1.634	1.708
C1 $\cdots$ P3	3.550	3.303
C1 $\cdots$ P4	3.480	5.070

Im Fall von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$  ist eine wie von der Gruppe um Meunier gezogene Korrelation von P-P-Abständen und in Lösung gemessenen Kopplungskonstanten demnach nicht möglich.

In den nachfolgenden Abschnitten wird die Koordinationschemie von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  anhand der Umsetzungen mit frühen bis späten Übergangsmetallverbindungen erläutert.

### 3.4.2 (P<sup>^</sup>C<sup>^</sup>P)-Pinzettenkomplexe von Molybdän und Wolfram

Bei Raumtemperatur reagiert **CDP<sup>Ph</sup>phos** innerhalb weniger Minuten mit  $[M(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) in Toluol zu den entsprechenden Carbonylpinzettenkomplexen  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  und  $[\text{W}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  ( $\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P} = \text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$ ), wie durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie der Reaktionslösungen verfolgt wurde; als Nebenprodukt wird in beiden Fällen der protonierte Ligand detektiert, der durch Filtration abgetrennt werden kann. In Form gelb-orangefarbener Pulver werden  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  und  $[\text{W}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  erhalten (Schema 55).



**Schema 55:** Reaktion von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit Tricarbonylkomplexen von Molybdän und Wolfram (in Form der leicht-löslichen MeCN-Addukte).

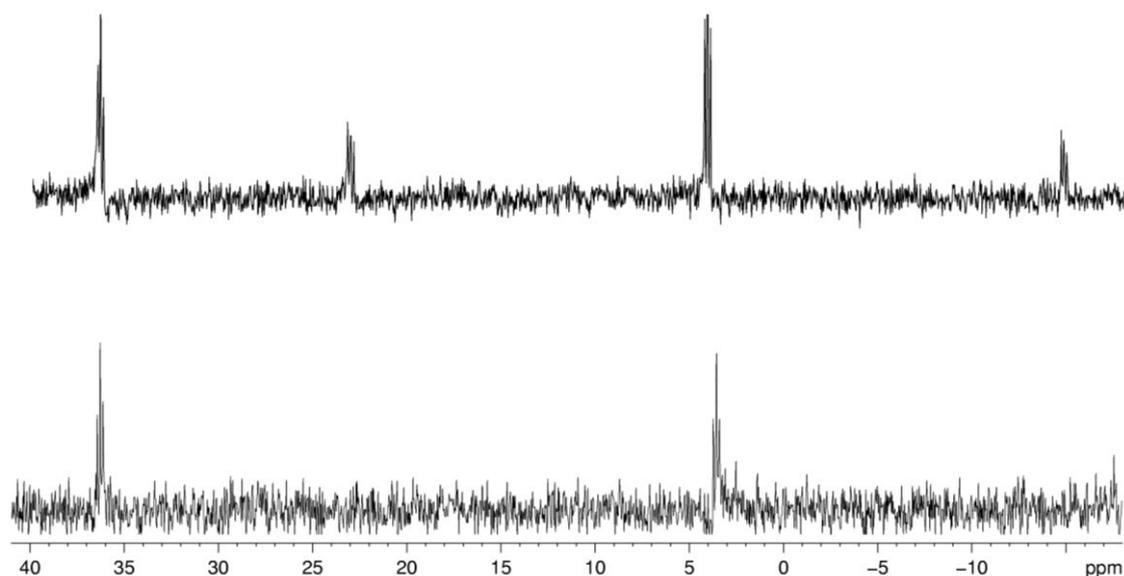
Dagegen wird bei der Umsetzung von  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  mit dem Ligand in MeCN eine dunkelrote Reaktionslösung erhalten, deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die quantitative Umsetzung zum protonierten Ligand offenbart.

Während die chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Komplexe für die Phosphorkerne der CDP-Einheiten ( $\delta_{\text{P}1}$ ) kaum von jener im freien Ligand abweichen, sind die Signale der terminalen, an die Metallzentren koordinierenden Phosphine ( $\delta_{\text{P}2}$ ) zu deutlich höheren Frequenzen ( $M = \text{Mo}$ :  $\delta_{\text{P}} = 37.4$  ppm;  $M = \text{W}$ :  $\delta_{\text{P}} = 36.6$  ppm) verschoben (Tabelle 21). Zudem erscheinen die Signale jeweils als virtuelle Triplets (Abbildung 68).

**Tabelle 21:** Vergleich der Phosphor-NMR-spektroskopischen Daten des freien Liganden **CDP<sup>Ph</sup>phos** und seinen Gruppe 6-CO-Komplexen.

	$\delta_{\text{P}1}$ /ppm	$\delta_{\text{P}2}$ /ppm	$^3J_{\text{PP}}$ /Hz	$^5J_{\text{PP}}$ /Hz
<b>CDP<sup>Ph</sup>phos</b>	-5.9	-17.1	11.3	13.9
<b><math>[(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})\text{Mo}(\text{CO})_3]</math></b>	4.7	37.4		15.3 (pseudo-t)
<b><math>[(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})\text{W}(\text{CO})_3]</math></b>	4.4	36.6		15.1 (pseudo-t)

In Abbildung 68 sind exemplarisch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aus der Reaktionslösung (oben) und die des vom protonierten Ligand befreiten  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  gezeigt.

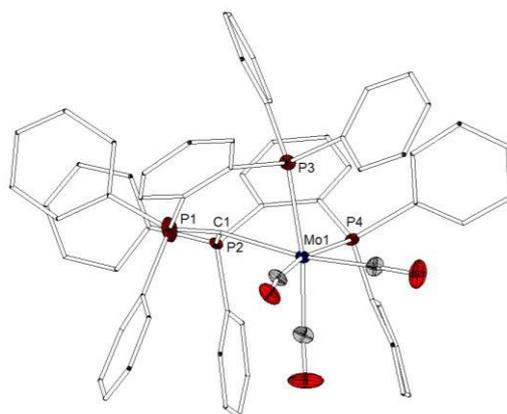


**Abb. 68:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (101.25 MHz, 300 K, MeCN) von einem Gemisch aus  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$  und  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  (oben) und des isolierten Komplexes (unten).

Wie auch für eine Reihe weiterer Vorläuferkomplexe beobachtet wurde, wird der – wie alle CDPs – sehr basische Ligand im Zuge der Komplexbildungsreaktion zum Teil (oder, wie in Abschnitt 3.4.6 erläutert, auch vollständig) protoniert. Dass die Anwesenheit eines Metallkomplexes, der vermutlich durch Koordination die Azidität des Lösungsmittels,<sup>[110]</sup> in diesem Fall MeCN erhöht, notwendig ist, lässt die Inertheit des reinen Liganden in selbigem Lösungsmittel vermuten.

Die mittels IR-Spektroskopie gemessenen CO-Streckschwingungen von  $\nu = 1798 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) und  $\nu = 1907 \text{ (E) cm}^{-1}$  (jeweils breite Signale) belegen den bekanntermaßen starken Donorcharakter des Carbons und der Phosphine.<sup>[27]</sup>

In beiden Fällen konnten aus gesättigten 1-Brom-1-fluorbenzollösungen Einkristalle erhalten werden; Röntgenbeugungsexperimente an denen des Molybdänkomplexes bestätigten die bereits aufgrund der spektroskopischen Daten vermutete Konstitution des Komplexes und offenbarten eine starke Fehlordnung des Moleküls im Festkörper, die hohe Standardabweichungen des Datensatzes bewirkt. Erwartungsgemäß liegt in den Komplexen eine faciale Koordination unter starker Verzerrung des Pinzettenliganden vor, wie mittels Röntgendiffraktometrie eines Einkristalls des Molybdänkomplexes ermittelt werden konnte (Abbildung 69).



**Abb. 69:** Molekülstruktur von  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Lösungsmittelmolekül und Protonen werden nicht abgebildet

Die in Tabelle 22 aufgeführten Strukturparameter von  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  zeigen eine Verlängerung der C-P-Bindungslängen um etwa  $0.03 \text{ \AA}$  gegenüber denen des freien Liganden durch die Koordination des Carbons an das Metall. Auch wenn Bindungslängen in keinem unmittelbarem Zusammenhang zu Bindungsordnungen stehen, also im Fall von Carbonen eine mögliche Involvierung des freien Elektronenpaares von  $\pi$ -Symmetrie in die Ligand-Metall-Wechselwirkung anzeigen können, ermöglicht der Vergleich mit den Bindungslängen im protonierten Liganden einen Rückschluss auf die in  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$  vorliegende Bindungssituation: die Protonierung von **CDP<sup>Ph</sup>phos** bewirkt eine sehr viel deutlichere Vergrößerung der C-P-Abstände im Carbon von etwa  $0.1 \text{ \AA}$  gegenüber dem freien Liganden, weshalb auch im vorliegenden Komplex eine Beteiligung des zweiten freien Elektronenpaares des Carbons unwahrscheinlich erscheint.

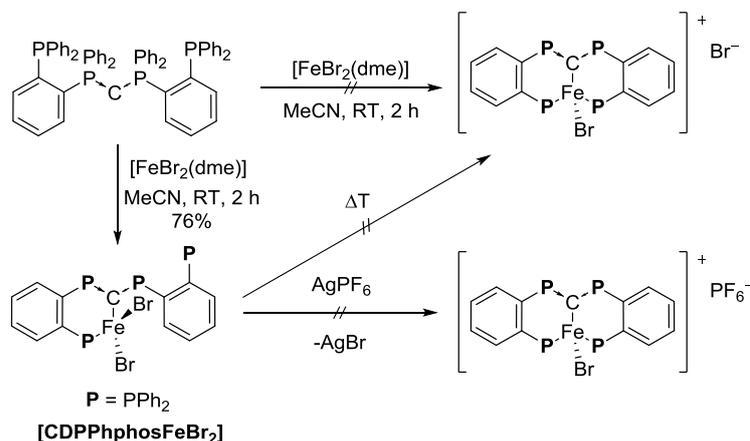
**Tabelle 22:** Ausgewählte Bindungslängen / $\text{\AA}$  und -winkel / $^\circ$  von  $[\text{Mo}(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3]$ .

C1-P1	1.675(2)
C1-Mo1	2.356(2)
P3-Mo1	2.517(4)
P4-Mo1	2.546(4)
P1-C1-P2	126.4(1)
P3-Mo1-P4	101.3(1)

Ob das Potential von Gruppe 6-Komplexen der Distickstofffixierung und -aktivierung für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen gefunden werden kann, sollte durch Testreaktionen in Anlehnung an Studien von der Gruppe um Nishibayashi untersucht werden.<sup>[112]</sup> Dazu sollte  $[(P^{\wedge}C^{\wedge}P)Mo(CO)_3]$  durch die Umsetzung mit drei Äquivalenten  $AgPF_6$  unter UV-Strahlung in MeCN in den entsprechenden Mo(III)-Komplex. Mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie konnte jedoch keine Reaktion nachgewiesen werden.

### 3.4.3 $CDP^{Ph}phos$ als Chelatligand in der Koordinationssphäre von Eisen(II)

Nur über zwei Donoratome erfolgt die Koordination von  $CDP^{Ph}phos$  an  $FeBr_2$ , wie die Einkristallstrukturanalyse des Reaktionsproduktes  $[CDP^{Ph}phosFeBr_2]$  der Umsetzung des Liganden mit einem Äquivalent  $[FeBr_2(dme)]$  in MeCN bei Raumtemperatur ergab. Auch das Erhitzen der gelb-orangefarbenen Reaktionslösung führte nicht zur Bildung des in Schema 56 angestrebten kationischen Pinzettenligandkomplexes, in dem Eisen(II) verzerrt-tetraedrisch koordiniert vorliegen sollte. Ebenso erfolglos verlief die Reaktion mit  $AgPF_6$ , bei der unter Ausfällung von Silberbromid ebenfalls der kationische Komplex mit  $PF_6^-$  als nicht-koordinierendes Gegenion erhalten werden sollte. Die Bildung eines schwarzen Niederschlags bei Zugabe des Silber(I)präkursors deutet auf die Oxidation des Eisenkomplexes unter Reduktion des Reaktanden zu elementarem Silber hin.

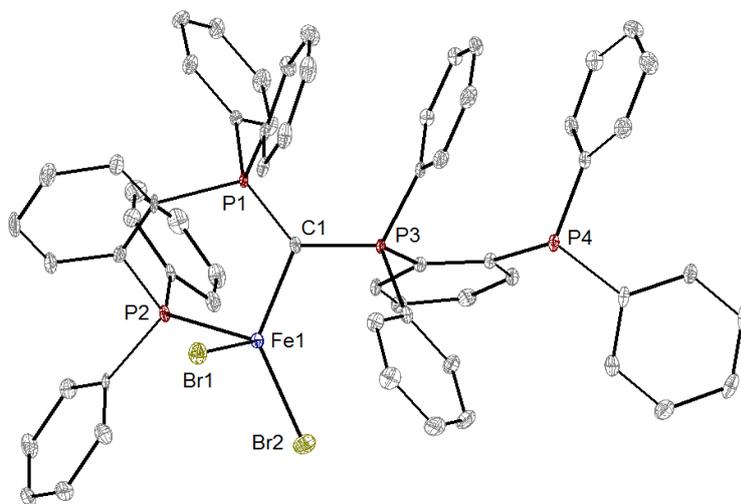


**Schema 56:** Darstellung von  $[CDP^{Ph}phosFeBr_2]$  und versuchte Synthesen eines kationischen Fe(II)-Pinzettenligandkomplexes.

$[FeBr_2(CDP^{Ph}phos)]$  wurde in Form eines gelb-orangefarbenen Pulvers in einer Ausbeute von 76% isoliert. Weder NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch konnte  $[FeBr_2(CDP^{Ph}phos)]$  charakterisiert werden. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des paramagnetischen Komplexes zeigt sehr stark verbreiterte Signale im aromatischen Bereich. Im  $^{31}P$ -NMR-

Spektrum ist dagegen kein Signal sichtbar. Selbst unter für empfindliche organometallische Verbindungen häufig geeigneten LIFDI(+)-Bedingungen kann ein entsprechendes Molekülion nicht detektiert werden.

Aus einer gesättigten MeCN-Lösung konnten bei 5 °C Einkristalle von **[FeBr<sub>2</sub>(CDP<sup>Ph</sup>phos)]** erhalten werden; die durch Röntgenbeugungsexperimente erhaltene Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 70 gezeigt.



**Abbildung 70:** Molekülstruktur von **[CDP<sup>Ph</sup>phosFeBr<sub>2</sub>]**; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

In dieser chelatartigen Koordination sind die Bindungslängen innerhalb des CDP-Gerüsts signifikant voneinander verschieden: während die C1-P1-Bindung ( $d = 1.677(3) \text{ \AA}$ ) im Bereich anderer, in den folgenden Kapiteln diskutierten Komplexverbindungen dieses Liganden liegen, ist die C1-P2-Bindung ( $d = 1.702(3) \text{ \AA}$ ) deutlich verlängert. Die Fe-C1-Bindung ist mit  $2.056(2) \text{ \AA}$  etwas länger als in vergleichbaren Fe(II)-NHC-Komplexen (um  $1.95 \text{ \AA}$ ).<sup>[113]</sup> Deutlich unterschiedlich sind die Bindungswinkel, die um das Zentralmetall ausgebildet werden: während P3, Fe1 und C1 fast einen rechten Winkel bilden ( $91.03(7)^\circ$ ), entspricht der Winkel P2-C1-Fe1 =  $110.5(1)^\circ$  nahezu dem idealen Tetraederwinkel. Noch stumpfer ist der Winkel P1-C1-Fe1 =  $119.4(1)^\circ$ . In Tabelle 23 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Verbindung aufgelistet.

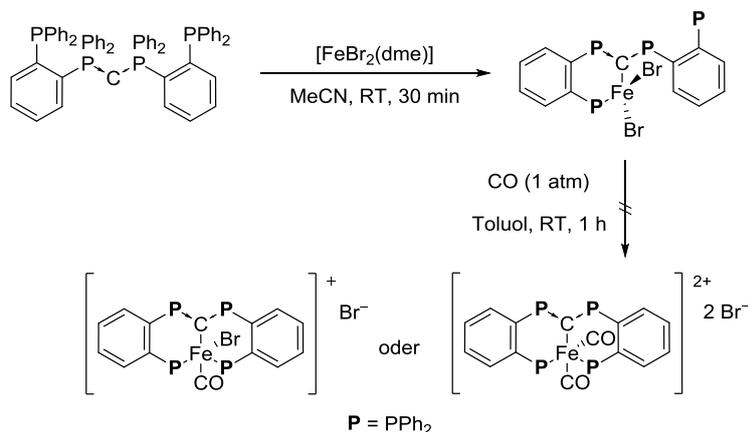
**Tabelle 23:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von [CDP<sup>Ph</sup>phosFeBr<sub>2</sub>].

Fe1-C1	2.056(2)
Fe1-P3	2.437(7)
C1-P1	1.677(3)
C1-P2	1.702(3)
P1-C1-Fe1	119.4(1)
P2-C1-Fe1	110.5(1)
P3-Fe1-C1	91.0(7)
P1-C1-P2	127.5(1)

Auf analoge Weise sollte auch die Darstellung des entsprechenden **CDP<sup>iPr</sup>phos**-Fe(II)-Komplex realisiert werden. Dabei bestand die Hoffnung, die den terminalen Phosphinen eine höhere Basizität verleihenden *iso*-Propylgruppen würden eine pinzettenartige Koordination bewirken. Tatsächlich führt die Umsetzung beider Edukte in MeCN bei Raumtemperatur zur Bildung eines gelb-orangefarbenen Reaktionsgemisches, das, wie die oben beschriebene analoge Verbindung, kein Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnten keine Einkristalle der Verbindung erhalten werden, weshalb eine Aussage über die erhaltene Verbindung nicht möglich ist.

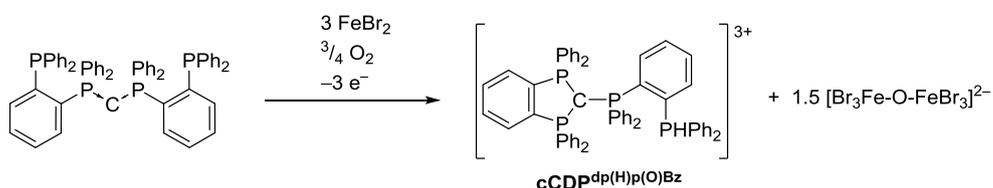
Durch die Koordination von CO-Liganden an das durch **CDP<sup>Ph</sup>phos** chelatisierte FeBr<sub>2</sub> sollte die Darstellung eines pentavalenten, kationischen Fe(II)-Pinzettenkomplex erreicht werden.<sup>[114]</sup> Bei der Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid wurde ein sofortiger Farbumschlag der gelben Toluollösung des Eisen(II)-Komplexes zu Rot beobachtet. Wie die unten beschrieben Einkristallstrukturanalyse ergab, waren aus einer mit Diethylether überschichteten gesättigten Toluollösung des getrockneten und mehrfach mit Pentan gewaschenen Produktgemisches Kristalle weder die des Mono- noch des Di-Carbonyleisenkomplexes (Schema 57).

### 3 Ergebnisse und Diskussion



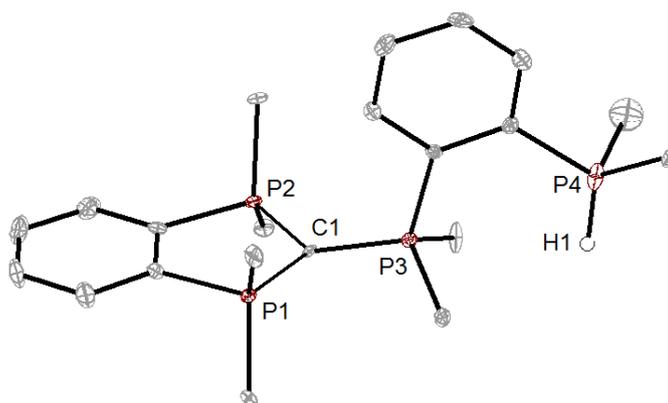
**Schema 57:** Darstellung von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosFeBr}_2]$  und versuchte Synthesen eines kationischen Fe(II)-Pinzettenkomplexes.

Stattdessen führt die Oxidation des Liganden in Anwesenheit einer Protonenquelle zu der Bildung eines zyklischen Carbodiphosphorans in Form seines trikationischen Phosphinadduktes  $\text{cCDP}^{\text{dp(H)p(O)Bz}}$  und eineinhalb Äquivalenten  $[\text{Br}_3\text{Fe-O-FeBr}_3]^{2-}$  als Gegenionen (Schema 58). Offenbar war das eingesetzte Kohlenstoffmonoxid mit Spuren von Sauerstoff kontaminiert, wie eigene und fremde weitere Experimente mit der selben Gasflasche, aber unterschiedliche apparativen Aufbauten, nahelegen.



**Schema 58:** Nettoreaktionsgleichung der Bildung des trikationischen, zyklischen CDPs  $\text{cCDP}^{\text{dp(H)p(O)Bz}}$ .

In Abbildung 71 ist die Molekülstruktur von  $\text{cCDP}^{\text{dp(H)p(O)Bz}}$ , in der ausschließlich die *ipso*-C-Atome der Phenylreste angezeigt sind, abgebildet; die stark fehlgeordneten Gegenionen werden nicht gezeigt.

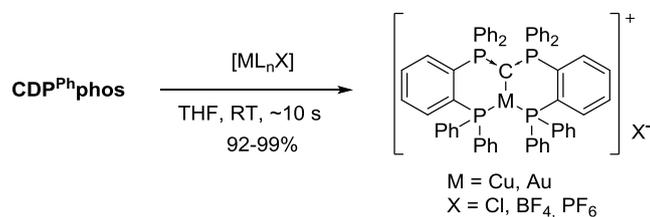


**Abbildung 71:** Molekülstruktur von  $c\text{CDP}^{\text{dp}(\text{H})\text{p}(\text{O})\text{Bz}}$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; fehlgeordnete Gegenionen, Protonen und Phenylreste werden nicht abgebildet.

Aufgrund der ausgeprägten Fehlordnungen und damit verbundenen hohen R-Werten kann die gezeigte Struktur nur als Konstitutionsbestätigung dienen. Auch wenn diese Verbindung zudem nur als Nebenprodukt erhalten wurde, sind der mögliche Bildungsmechanismus sowie die Bindungssituation im Molekül weiterer Untersuchungen wert: Diese Reaktion stellt den zweiten in dieser Arbeit erläuterten Hinweis auf die Möglichkeit eines intramolekularen Ligandaustausches am Carbon dar; in Abschnitt 3.5.2 wird dieser Mechanismus im Detail erläutert.

#### 3.4.4 Mono- und dinukleare Münzmetallkomplexe von $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$

In exzellenten Ausbeuten können die monokationischen, trigonal-planaren Münzmetallkomplexe  $[(\text{P}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{P})\text{M}]\text{X}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{X} = \text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ;  $\text{M} = \text{Au}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ) isoliert werden; die Umsetzung der entsprechenden Vorläuferkomplexe mit  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  in THF ist innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen (Schema 59).



**Schema 59:** Reaktion von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  mit  $[\text{ML}_n\text{X}]$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ) unter Bildung der entsprechenden Münzmetallpinzettenkomplexe.

Aus der Reaktionslösung fallen die gebildeten Komplexe in Form hellgelber Niederschläge aus; durch Umkristallisation aus gesättigten MeCN-Lösungen bei Raumtemperatur können sie als kristalliner Feststoff erhalten werden.

Mittels HR-LIFDI(+)-Massenspektrometrie konnten die Molekülkationen  $[(P^{\wedge}C^{\wedge}P)Cu]^+$  ( $m/z = 967.19860 \text{ g mol}^{-1}$ ; berechnet für  $[C_{61}H_{48}CuP_4]^+$ :  $967.20025 \text{ g mol}^{-1}$ ) und  $[(P^{\wedge}C^{\wedge}P)Au]^+$  ( $m/z = 1101.23460 \text{ g mol}^{-1}$ ; berechnet für  $[C_{61}H_{48}AuP_4]^+$ :  $1101.23720 \text{ g mol}^{-1}$ ) nachgewiesen werden und entsprechen demnach den in Schema 58 gezeigten, monokationischen Komplexen, in denen das Metallion trigonal koordiniert ist.

Auch die  $^1H$ -NMR-Spektren deuten darauf hin, dass das Metall trigonal durch den Ligand – und kein weiteres Lösungsmittelmolekül – koordiniert ist. Exemplarisch ist in Abbildung 72 das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[Cu(CDP^{Ph}phos)]BF_4$  gezeigt, das kein koordiniertes THF- oder MeCN-Molekül erkennen lässt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in allen getesteten Lösungsmitteln konnten keine brauchbaren  $^{13}C$ -NMR-Spektren aufgenommen werden.

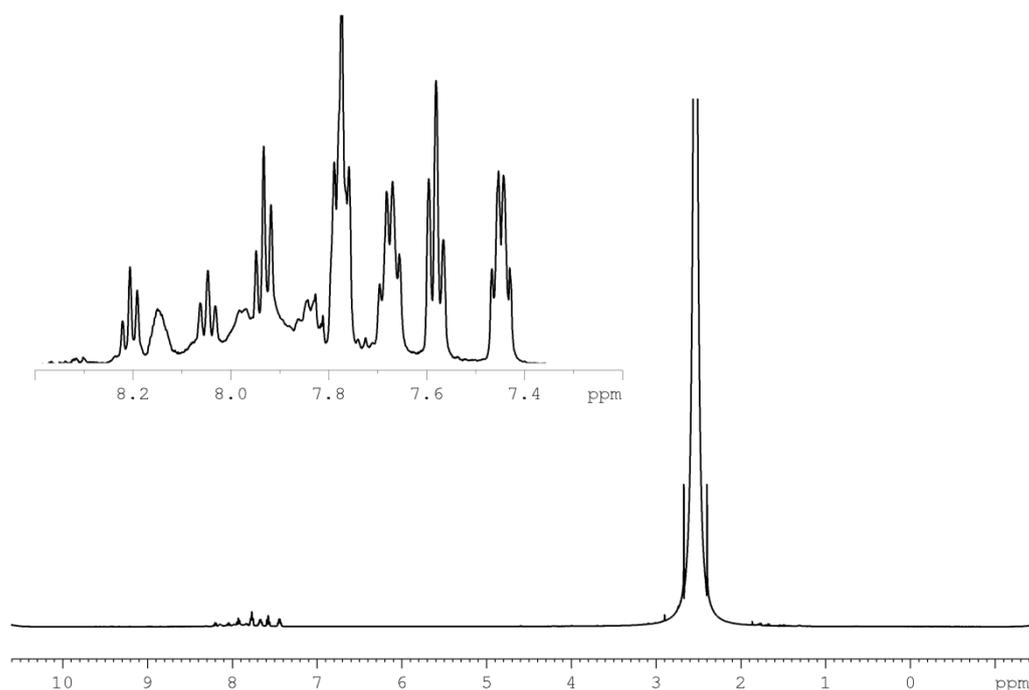
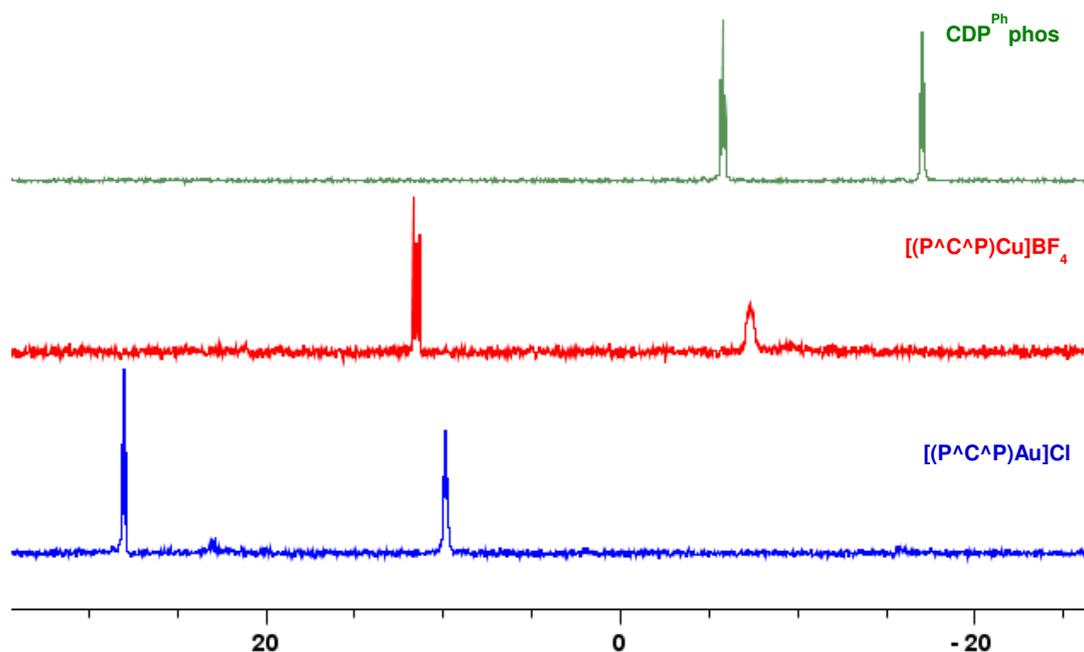


Abb. 72:  $^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K,  $D_3CCN$ ) von  $[Cu(CDP^{Ph}phos)]BF_4$ .

Wie in Abschnitt 3.4.1 für den freien Ligand beschrieben, zeigten auch die  $^{31}P$ -NMR-Spektren dieser Systeme Besonderheiten auf, weshalb sie in Zusammenarbeit mit Dr. Xuilan Xie näher untersucht wurden. Der in Abbildung 73 gezeigte Vergleich der  $^{31}P$ -NMR-Spektren des freien Liganden (oben), dessen Kupfer(I)- (Mitte) und Gold(I)-Komplex zeigt den deutlichen Einfluss

des jeweiligen Komplexzentrums auf die chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne. Anders als für den protonierten Liganden oder verschiedene Übergangsmetallkomplexe sind nicht nur die chemischen Verschiebungen der terminalen, sondern – insbesondere im Goldkomplex – auch die der internen Phosphoratome stark betroffen.



**Abb. 73:** Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (101.25 MHz, 300 K, MeCN) von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  (oben) und dessen monokationischer Kupfer(I)- (Mitte) und Gold(I)-Komplexe (unten).

Durch das charakteristische Aufspaltungsmuster im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Kupferkomplexes und durch den Vergleich mit dem literaturbekannten HPCDP-CuCl-Komplex<sup>[115,116]</sup> ( $\delta_{\text{P}} = 16.5$  ppm) gelang die Zuordnung der Signale der Phosphorkerne der CDP-Einheit ( $\delta_{\text{P}_1}$ ) und der terminalen Phosphine ( $\delta_{\text{P}_2}$ ) von  $[\text{Cu}(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos})]\text{BF}_4$ , wie Tabelle 25 zu entnehmen ist. Demgemäß erfahren die der CDP-Einheit zugehörigen Signale eine chemische Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{P}_i}(\text{M}) = \delta_{\text{P}_i}(\text{M}) - \delta_{\text{P}_i}(\text{Lig.})$  gegenüber der von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  um  $\Delta\delta_{\text{P}_1}(\text{Cu}) = +17.3$  ppm. Überraschenderweise ist der Unterschied der chemischen Verschiebungen der an das Metall bindenden Phosphine von  $\Delta\delta_{\text{P}_2}(\text{Cu}) = +9.7$  ppm deutlich geringer ausgeprägt als der der nicht direkt an der Metall-Ligand-Wechselwirkung beteiligten Phosphoratome des CDPs.

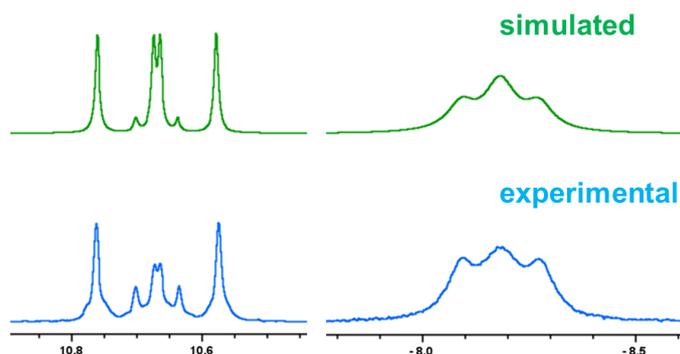
Dagegen entspricht die Multiplizität im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Au}(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos})]\text{Cl}$  dem des freien Liganden, es werden nur geringfügige Änderungen der Beträge der Kopplungskonstanten  $J_{\text{PP}}$  beobachtet. Der Vergleich mit dem entsprechenden HPCDP-AuCl-Komplexes, dem eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische chemische Verschiebung von 13.7 ppm<sup>[115]</sup> zugeordnet wird, deutet

darauf hin, dass das Signal bei  $\delta_{P1}(Au) = 9.8$  ppm dem der CDP-Einheit von **[Au(CDP<sup>Ph</sup>phos)]Cl** entspricht. Damit folgen die chemischen Verschiebungen der Signale terminaler Phosphine von  $\delta_{P2}(Au) = 27.9$  ppm der erwarteten Entschirmung der an das Metall koordinierenden Phosphorkerne; gleichzeitig bedeutet dieser Befund eine drastische Veränderung der chemischen Verschiebung der terminalen Phosphine von  $\Delta\delta_{P2}(Au-Cu) = 35.3$  ppm. Entsprechend betragen die chemischen Verschiebungen von **[Au(CDP<sup>Ph</sup>phos)]Cl** gegenüber dem freien Liganden  $\Delta\delta_{P1}(Au) = +15.7$  ppm und  $\Delta\delta_{P2}(Au) = +45.0$  ppm. Auf diesen Trend wird im Rahmen der Diskussion des entsprechenden Silver(I)-Komplexes in diesem Unterkapitel näher eingegangen.

**Tabelle 25:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (101.25 MHz, 300 K, MeCN) von **CDP<sup>R</sup>phos** und dessen monokationischer Kupfer(I)- und Gold(I)-Komplexe.

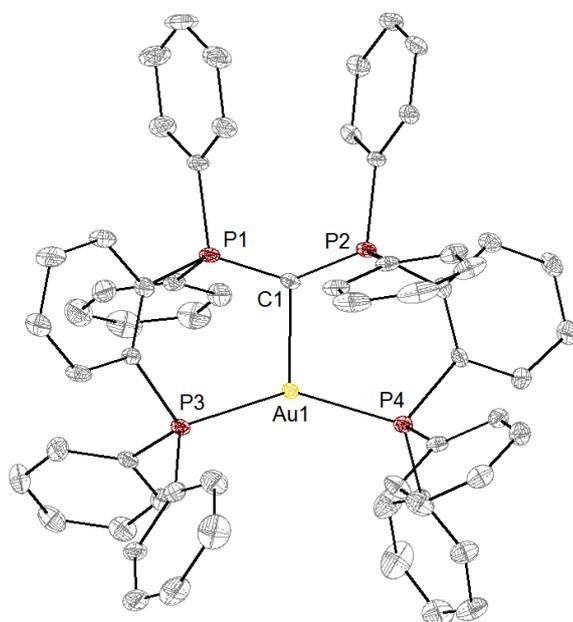
	$\delta_{P1}$ /ppm	$\delta_{P2}$ /ppm	$^3J_{PP}$ /Hz	$^5J_{PP}$ /Hz
<b>CDP<sup>Ph</sup>phos</b>	-5.9	-17.1	13.9	11.3
<b>[Cu(CDP<sup>Ph</sup>phos)]BF<sub>4</sub></b>	11.4	-7.4	<i>Multipletts</i>	
<b>[Au(CDP<sup>Ph</sup>phos)]Cl</b>	9.8	27.9	15.3	12.1

Während die Kopplungskonstanten der Phosphorkerne im Liganden durch die Wechselwirkung mit Gold(I) nahezu konstant bleiben, weisen die im Kupfer(I)-Komplex gefundenen eine deutliche Änderung, sowohl der Multiplizität, als auch der Beträge der  $J_{PP}$ -Kopplungen, auf. Durch von Dr. Xuilan Xie durchgeführte Simulationen kann die für das den internen Phosphoratomen der CDP-Einheit zugehörige Signal als Resultat magnetischer Wechselwirkungen über zwei Bindungen im CDP-Rückgrat ( $^2J_{PP} = 3.0$  Hz) sowie der bereits im Ligand gefundenen Kopplungen von  $^3J_{PP} = 13.5$  Hz und  $^5J_{PP} = 10.6$  Hz entschlüsselt werden (Abbildung 74). Dagegen kann das Signal der terminalen Phosphine nicht aufgelöst werden, es erscheint als breites (Pseudo-)Triplet. Gründe für diesen Effekt – die magnetische Wechselwirkung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne mit den Quadrupolkernen von  $^{63}\text{Cu}$  (69.09% natürliche Häufigkeit,  $I = 3/2$ ) und  $^{65}\text{Cu}$  (30.91% natürliche Häufigkeit,  $I = 3/2$ ) – wurde bereits in Abschnitt 3.2 diskutiert.



**Abb. 74:** Vergleich der simulierten (oben) und experimentellen (unten)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (101.25 MHz, 300 K, MeCN) von  $[(\text{P}^{\text{C}}\text{P})\text{Cu}]\text{BF}_4$ .

Einkristalle von  $[\text{Cu}(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos})]\text{BF}_4$  und  $[\text{Au}(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos})]\text{Cl}$  wurden jeweils aus gesättigten MeCN-Lösungen bei Raumtemperatur erhalten. Während die Qualität des durch Röntgenbeugungsexperimente erhaltenen Datensatzes für den Kupfer(I)-Komplex nur eine Bestätigung der Konstitution des Komplexes ermöglicht – die Standardabweichungen der Bindungsparameter sind entsprechend groß –, liefert die Messung eines Einkristall des isostrukturellen Goldkomplexes Messwerte mit äußerst geringen Standardabweichungen. Die Molekülstruktur von  $[\text{Au}(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos})]^+$  ist in Abbildung 75 gezeigt.



**Abb. 75:** Molekülstruktur von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAu}]^+$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Gegenion, Lösungsmittelmoleküle und Protonen werden nicht abgebildet.

In Tabelle 26 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Au}(\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos})]\text{Cl}$  aufgeführt. Wie bereits in vorherigen Abschnitten dieser Arbeit beschrieben Komplexen, sind die C-P-Abstände im CDP-Gerüst von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAu}]\text{Cl}$  gegenüber dem freien Liganden mit  $d(\text{C1-P1}) = 1.664(3) \text{ \AA}$  und  $d(\text{C1-P2}) = 1.667(2) \text{ \AA}$  nur um etwa  $0.03 \text{ \AA}$  vergrößert. Mit einer Winkelsumme von  $358.9^\circ$  weicht die Anordnung der Donorzentren um das Goldatom nur leicht von einer trigonal-planaren Struktur ab. Mit  $357.9^\circ$  um C1 ist das Carbon ebenfalls verzerrt trigonal-planar umgeben. Vergleiche mit linearen Gold(I)-Komplexen der allgemeinen Formel  $[\text{R}_3\text{P-Au-NHC}]^+$ , Gold(I)-CDP-Addukten und mit einem neutralen, verzerrt trigonal-planaren Gold(I)-NHC-Bisphosphinkomplex zeigen, dass der C1-Au1-Abstand mit  $2.174(3) \text{ \AA}$  um über  $0.1 \text{ \AA}$  länger ist als in den bisher strukturell-charakterisierten Spezies.<sup>[116]</sup>

**Tabelle 26:** Ausgewählte Bindungslängen / $\text{\AA}$  und -winkel / $^\circ$  von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAu}]\text{Cl}$ .

C1-P1	1.664(3)	P1-C1-Au1	108.3(2)
C1-P2	1.667(2)	P2-C1-Au1	109.9(2)
C1-Au1	2.174(3)	P3-Au1-P4	143.7(1)
P3- Au1	2.286(8)	P3-Au1-C1	109.0(1)
P4- Au1	2.299(6)	P4-Au1-C1	106.5(1)
P1-C1-P2	139.1(2)		

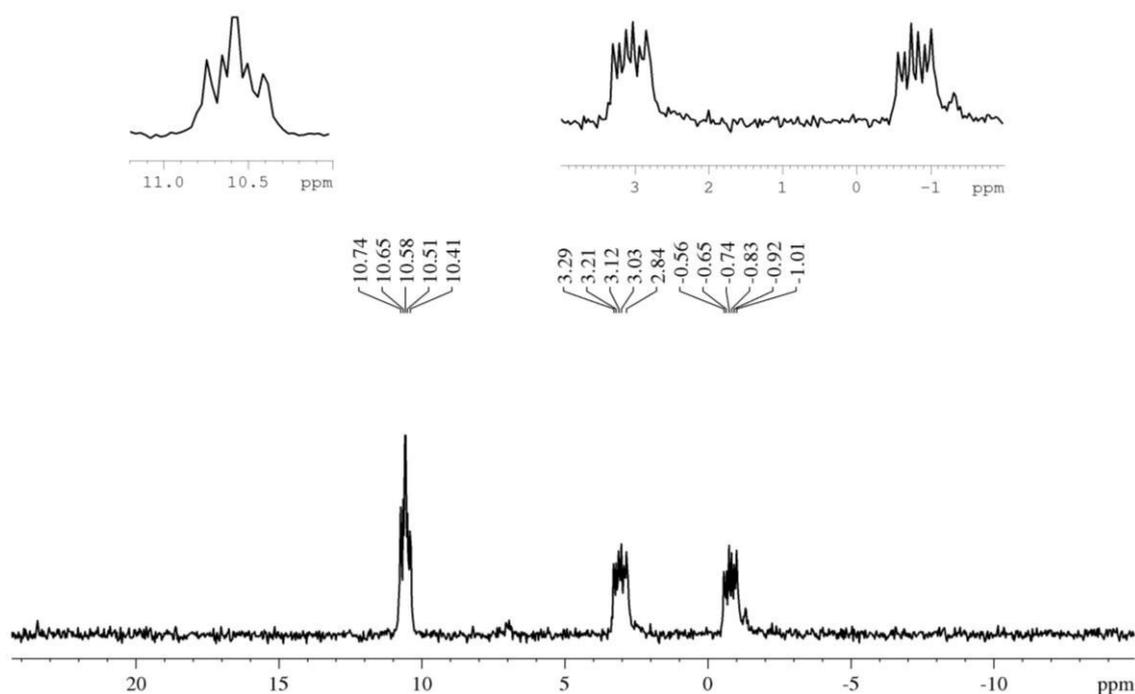
Während die Umsetzung der oben genannten Kupfer(I)- und Gold(I)-Präkursoren in THF innerhalb weniger Minuten die jeweiligen Komplexe liefert, erfolgt unter analogen Bedingungen mit  $\text{AgPF}_6$  die, laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, quantitative Bildung des protonierten Liganden  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{Cl}$  (Schema 60). Auch bei der Umsetzung in MeCN wird ein Teil des eingesetzten Liganden protoniert, ermöglicht dennoch die Darstellung und Isolierung des Silber(I)-CDP-Komplexes  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAg}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  in moderater Ausbeute (52%).

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Schema 60:** Reaktion von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  mit  $\text{AgPF}_6$  in THF unter Bildung des protonierten Liganden bzw. MeCN unter Bildung des Silber(I)-Komplexes  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAg}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ .

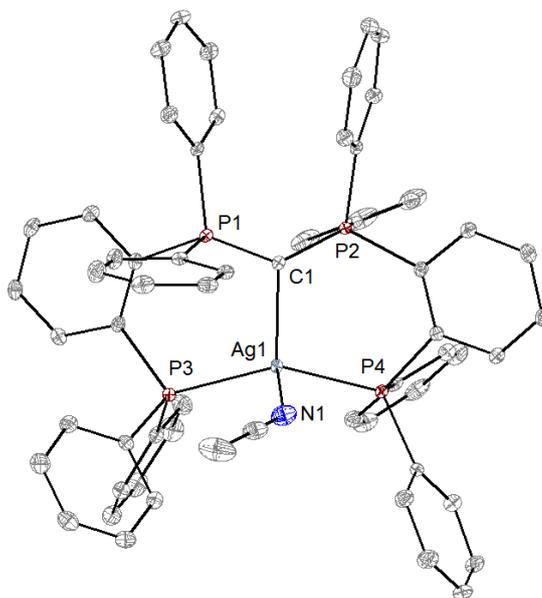
Über die charakteristische  $^1J_{\text{PAg}}$ -Kopplung von 424.2 Hz können die Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eindeutig zugeordnet werden: das Signal bei  $\delta_{\text{P1}} = 10.6$  ppm entspricht dem Signal der Phosphorkerne der CDP-Einheit, das Dublett-von-Sextett bei  $\delta_{\text{P2}} = 0.9$  ppm dem der terminalen Phosphine (Abbildung 77).



**Abb. 77:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (101.25 MHz, 300 K, MeCN) von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAg}]\text{PF}_6$ .

Im Gegensatz zu den entsprechenden Kupfer- und Goldkomplexen ist  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAg}(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  in Lösung nicht stabil, wie mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie über einen Zeitraum von 24 Stunden verfolgt wurde.

Ein Röntgenbeugungsexperiment an aus einer gesättigten MeCN-Lösung erhaltenem Einkristall zeigt, dass das Silber(I)-Ion verzerrt tetraedrisch umgeben ist, wobei der große  $\text{Ag}-\text{N}^{\text{NCMe}}$ -Abstand von 2.645(5) Å eine schwache Koordination des Acetonitrilmoleküls anzeigt (Abbildung 78).



**Abbildung 78:** Molekülstruktur von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAg}]^+$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Gegenion, Lösungsmittelmoleküle und Protonen werden nicht abgebildet.

In Tabelle 27 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAg}]^+$  aufgeführt. Während die C1-P1/2-Bindungslängen von 1.663(1) Å bzw. 1.665(1) Å im Bereich der im oben diskutierten Bindungslängen der CDP-Einheit des Gold-Komplex...

**Tabelle 27:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAg}]^+$ .

C(1)-P(1)	1.663(1)	P(1)-C(1)-P(2)	133.2(2)
C(1)-P(2)	1.665(1)	P(1)-C(1)-Ag(1)	110.3(2)
Ag(1)-C(1)	2.199(1)	P(2)-C(1)-Ag(1)	114.3(2)
Ag(1)-P(3)	2.377(1)	C(1)-Ag(1)-P(3)	106.9(1)
Ag(1)-P(4)	2.390(1)	C(1)-Ag(1)-P(4)	104.0(1)
Ag(1)-N(1)	2.645(2)	P(3)-Ag(1)-P(4)	138.7(1)

Ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Silber- und Goldkomplexe von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  und dem freien Liganden ist in Tabelle 27 gegeben. Diese weisen den für die Münzmetallgruppe bekannten Trend auf, der im einleitenden Kapitel 1.4 erläutert wurde: der große Einfluss relativistischer Effekte auf die Art der von Gold ausgehenden Wechselwirkungen

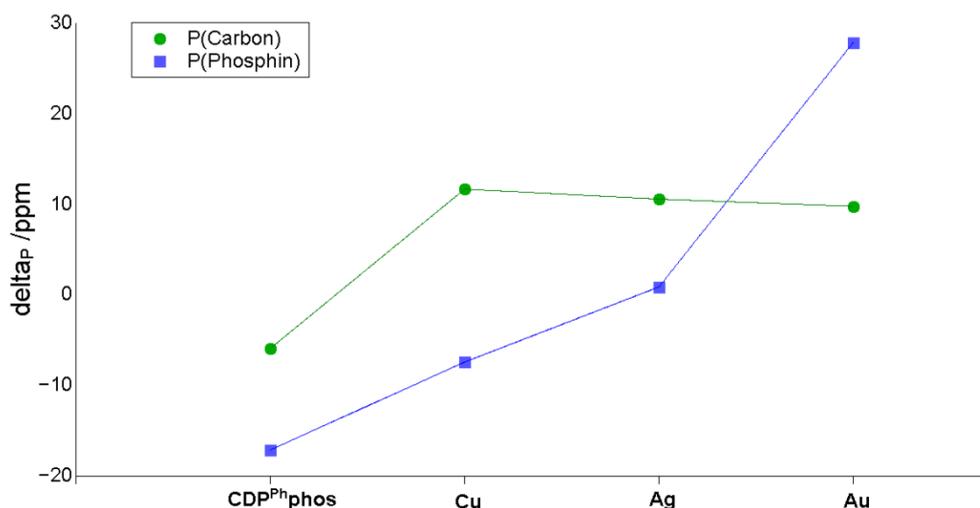
führen zu jeweils kürzeren Gold-Kohlenstoff- und Gold-Phosphorbindungen, als sie im analogen Silberkomplex gefunden werden.<sup>[44]</sup>

**Tabelle 27:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen /Å und -winkel /° von **CDP<sup>Ph</sup>phos**, **[CDP<sup>Ph</sup>phosAg]PF<sub>6</sub>** und **[CDP<sup>Ph</sup>phosAu]Cl**.

	C1-P1/2 <sup>a</sup>	M-C1	M-P3/4 <sup>a</sup>	M-N	P3-M-P4	P1-C1-P2
<b>CDP<sup>Ph</sup>phos</b>	1.634					133.1(1)
<b>[Ag(CDP<sup>Ph</sup>phos)]PF<sub>6</sub></b>	1.664	2.200(2)	2.384	2.645(2)	138.7(2)	133.2(1)
<b>[Au(CDP<sup>Ph</sup>phos)]Cl</b>	1.666	2.174(3)	2.293		143.7(3)	139.1(2)

<sup>a</sup> Gemittelte Bindungslängen.

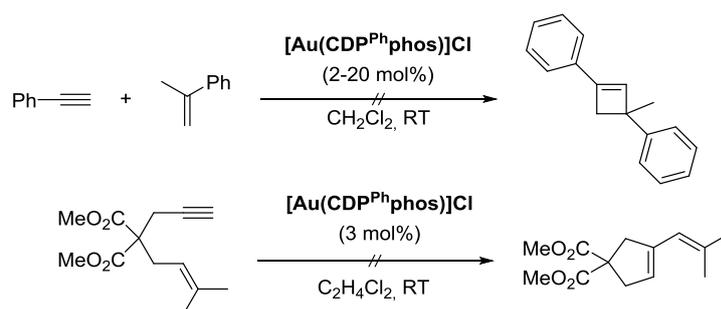
Eine Auftragung der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebungen von **CDP<sup>Ph</sup>phos** und dessen Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-Komplexen ist in Abbildung 79 gezeigt. Während ein nahezu linearer Zusammenhang der chemischen Verschiebungen der terminalen Phosphine erkennbar ist – mit dem bekanntermaßen und auch in den Festkörperstrukturdaten gefundenen Abweichen des Silberkomplexes –, entsprechen die chemischen Verschiebungen der Signale der CDP-Einheiten den von der Gruppe um Schmidbaur getroffenen Beobachtungen.<sup>[115]</sup>



**Abb. 79:** Auftragung der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebungen (101.25 MHz, 300 K, MeCN) von **CDP<sup>Ph</sup>phos** und dessen monokationischer Kupfer-, Silber- und Gold-Komplexe.

Unter UV-Licht zeigen alle als Festkörper vorliegenden Münzmetallkomplexe eine ausgeprägte Photolumineszenz im gelben Bereich. In verschiedenen Lösungsmitteln kommt es – wie für derartige Komplexe bekannt – zur völligen Auslöschung der Emission.

In Schema 61 ist eine Übersicht der unternommenen Versuche des Einsatzes von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAuCl}]$  in der homogenen Katalyse. Für die gezeigten Transformationen der [2+2]-Alken-Alkin-Zykloaddition (oben) bzw. der intramolekularen Zyklisomerisierung werden üblicherweise lineare Gold(I)-Komplexe mit zwei monodentaten Liganden eingesetzt.<sup>[117]</sup> Die Gruppe um Gabbai berichtete von einem katalytisch aktiven, trigonalen Gold(I)-Komplex,<sup>[118]</sup> der nur zwei Liganden des L-Typs, also Elektronenpaardonoren, und einen des Z-Typs aufweist. Unter den untersuchten und in Schema 60 aufgeführten Bedingungen (analog zu literaturbekannten Transformationen<sup>[117]</sup>) keine katalytische Aktivität auf: mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und ESI- bzw. APCI-Massenspektrometrie konnten nicht die entsprechenden Produkte, sondern nur die eingesetzten Edukte, nachgewiesen werden.

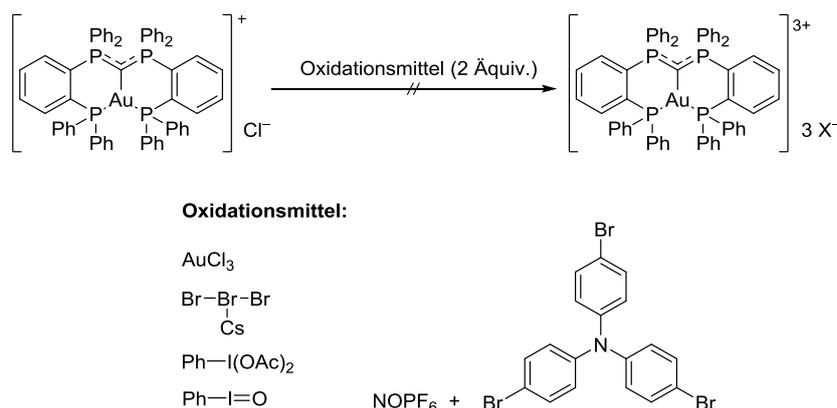


**Schema 61:** Versuchte, durch  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosAu}]$  katalysierte Umsetzungen.

Während nicht auszuschließen ist, dass der Einsatz und die richtige Wahl eines Co-Katalysators, Substrats, Lösungsmittels und Reaktionstemperatur zu positiven Ergebnissen führen kann, liegt die Vermutung nahe, dass die sterische Abschirmung des Goldzentrums durch den Pinzettenligand zu hoch ist, um eine Substratanbindung zu ermöglichen.

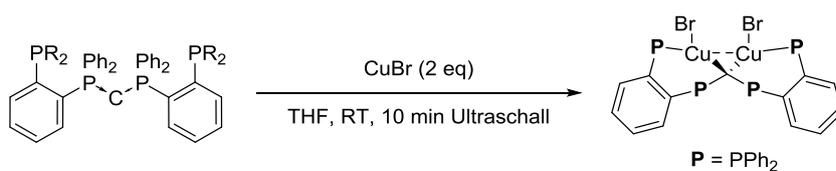
Ebenfalls erfolglos waren Versuche der Oxidation des Gold(I)-Komplexes zur entsprechenden Gold(III)-Spezies. In Schema 62 sind die Umsetzungen mit verschiedenen, zum Teil für die Darstellung von Gold(III)-Komplexen erprobten Oxidationsmitteln  $\text{CsBr}_3$ <sup>[119]</sup> und  $(\text{NOPF}_6+\text{N}(p\text{-BrC}_6\text{H}_5)_3)$ <sup>[120]</sup> und jeweiligen Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Schema 62:** Versuche der Oxidation von [CDP<sup>Ph</sup>phosAu]Cl zum entsprechenden Gold(III)-Komplex.

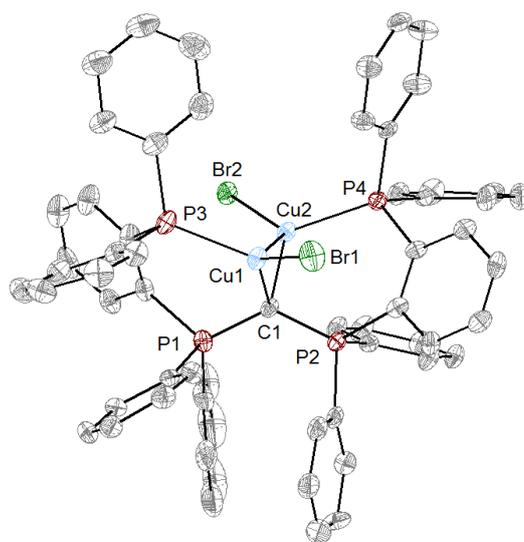
Nur im Fall von Kupfer(I) führten die Umsetzungen zweier Äquivalente Metallpräkursor zu einer (strukturell nachweislich) erfolgreichen Synthese des entsprechenden dinuklearen Komplexes [CDP<sup>Ph</sup>phos(CuBr)<sub>2</sub>], wie in Schema 63 gezeigt wird.



**Schema 63:** Reaktion von CDP<sup>Ph</sup>phos mit zwei Äquivalenten CuBr.

Wie schon in Abschnitt 3.2.1 für den dort beschriebenen Kupfer(I)-Komplex diskutiert, sind die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch detektierten Signale stark verbreitert. Im <sup>13</sup>P-NMR-Spektrum einer gesättigten MeCN-Lösung von [CDP<sup>Ph</sup>phos(CuBr)<sub>2</sub>] sind extrem verbreiterte Signale erkennbar, wodurch die Bestimmung der chemischen Verschiebungen nicht möglich ist.

Aus einer gesättigten MeCN-Lösung von [CDP<sup>Ph</sup>phos(CuBr)<sub>2</sub>] wurden Einkristalle erhalten; die aus Röntgenbeugungsexperimenten erhaltene Molekülstruktur des dinuklearen Komplexes ist in Abbildung 79 gezeigt.



**Abb. 79:** Molekülstruktur von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}(\text{CuBr})_2]$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

Obwohl beide freien Elektronenpaare des Carbons in die Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen involviert sind, sind die C-P-Bindungslängen der CDP-Einheit mit  $\text{C1-P1} = 1.675(2) \text{ \AA}$  und  $\text{C1-P2} = 1.671(2) \text{ \AA}$  nur um etwa  $0.3 \text{ \AA}$  gegenüber denen im freien Ligand verlängert. Mit einem Abstand von  $d(\text{Cu1-Cu1}) = 2.753(1) \text{ \AA}$  können cuprophile Wechselwirkungen im dinuklearen Komplex angenommen werden.<sup>[121]</sup> Wie im in Abschnitt 28 diskutierten, tetranuklearen Gold(I)-CDP-Komplex ist der Winkel  $\text{Cu1-C1-Cu2}$  mit  $85.5(2)^\circ$  sehr spitz, verglichen mit den bisher beschriebenen dinuklearen CDP-Komplexen.<sup>[116]</sup>

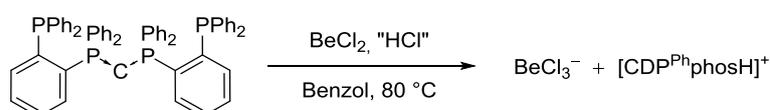
**Tabelle 28:** Ausgewählte Bindungslängen / $\text{\AA}$  und -winkel / $^\circ$  von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}(\text{CuBr})_2]$ .

C1-P1	1.675(2)	P4-Cu2	2.231(1)
C1-P2	1.671(2)	Cu1-Cu2	2.753(1)
C1-Cu1	2.034(6)	P1-C1-P2	125.2(3)
C1-Cu2	2.028(4)	Cu1-C1-Cu2	85.5(2)
P3-Cu1	2.220(2)		

Auch  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}(\text{CuBr})_2]$  weist eine ausgeprägte Fluoreszenz unter UV-Licht im Festkörper auf; eine Quantifizierung des Emissionsverhaltens der Münzmetall-CDP-Komplexe war mangels der Möglichkeit der Fluoreszenzspektroskopie an Festkörpern am Fachbereich nicht möglich.

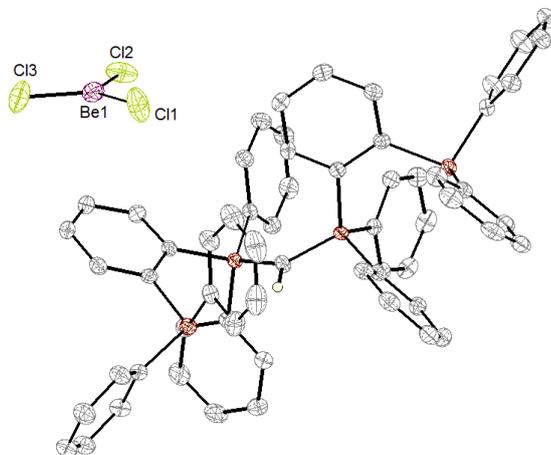
### 3.4.5 Die erstmalige strukturelle Charakterisierung des Trichloridoberyllats mit $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}^+$ als nicht-koordinierendes Gegenion

Als sterisch anspruchsvolles Gegenion dienend, gelang durch die Umsetzung von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  mit Beryllium(II)chlorid in Gegenwart von HCl die erstmalige strukturelle Charakterisierung von Trichloridoberyllat  $[\text{BeCl}_3]^-$  als Co-Kristallisat mit  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]^+\text{Cl}$  (Schema 64). Dabei stammt HCl vermutlich aus dem in die Reaktion eingetragenen und durch das extrem Lewis-saure Berylliumdichlorid aktivierte Siliconfett (Schliff fett).



**Schema 64:** Reaktion von Berylliumdichlorid und  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  in Anwesenheit von HCl.

Farblose Einkristalle wurden aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur erhalten und mittels Röntgenbeugungsexperimenten vermessen. Die resultierende Festkörperstruktur von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}][\text{BeCl}_3]$  ist in Abbildung 80 dargestellt.



**Abb. 80:** Molekülstruktur von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}]\text{BeCl}_3$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

In Tabelle 29 sind die Be-Cl-Bindungslängen aufgeführt; die im Kation vorliegenden Bindungsparameter entsprechen denen der in Abschnitt 3.4.1 diskutierten Struktur mit Chlorid als Gegenion.

**Tabelle 29:** Bindungslängen /Å und -winkel /° von  $[\text{BeCl}_3]^-$ .

Be1-Cl1	1.905(3)
Be1-Cl2	1.921(4)
Be1-Cl3	1.918(3)
$\Sigma_A(\text{Be1})$	359.9

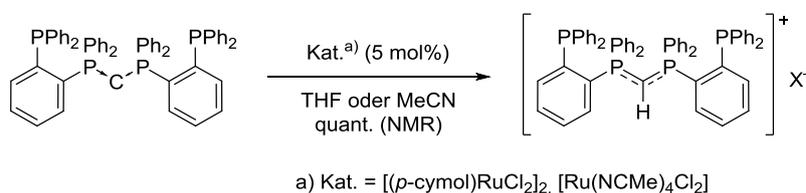
Die Besonderheit dieser Struktur liegt in der Tatsache, dass  $[\text{BeCl}_3]^-$  in monomerer – und nicht als Dimer  $[\text{BeX}_3]_2^{2-}$  (X = F, Cl),<sup>[122]</sup> in dem das Berylliumion jeweils tetraedrisch koordiniert ist – und monoanionischer (im Gegensatz zum literaturbekannten, tetraedrisch koordinierten  $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ <sup>[123]</sup>) Form vorliegt. Stattdessen gehört das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte  $[\text{BeCl}_3]^-$  zur Klasse der intensiv erforschten, aber bislang nicht strukturell charakterisierten „Superhalogenide“.<sup>[124]</sup> Als solche werden polyatomare Systeme (auf chemisch: Moleküle)<sup>[125]</sup> bezeichnet, deren Elektronenaffinitäten (im Fall der Berylliumhalogenide bezogen auf die entsprechenden Radikale  $\text{BeX}_3$ ) die des Chlors übersteigen. In sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Bindungslängen ( $d_{\text{gem.}}(\text{Be1-Cl}_n) = 1.915 \text{ \AA}$ ) ist die auf MP2/6-311++G(d)-Niveau berechnete von  $d(\text{Be-Cl}) = 1.922 \text{ \AA}$ .<sup>[125]</sup>

Aufschluss über den Bildungsmechanismus von  $[\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phosH}][\text{BeCl}_3]$  sollen gezielte Synthesen eines Ligand-Berylliumdichloridadduktes und dessen Umsetzung mit reinem HCl geben; diese Untersuchungen sind zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen.

### 3.4.6 Umsetzungen mit Edelmetallverbindungen

Bei den Umsetzungen mit Verbindungen von Ruthenium(II), Rhodium(I/III), Iridium(I/III), Palladium(0/II) und Platin(0/II) mit **CDP<sup>Ph</sup>phos** wurden in den meisten Fällen – eine Ausnahme wird am Schluss dieses Kapitels beschrieben – unselektive Reaktionen beobachtet. Diese lassen sich in zwei Kategorien einteilen: Protonierungsreaktionen des CDPs und P-C-Bindungsbrüche; im Folgenden werden diese anhand von Beispielen erörtert.

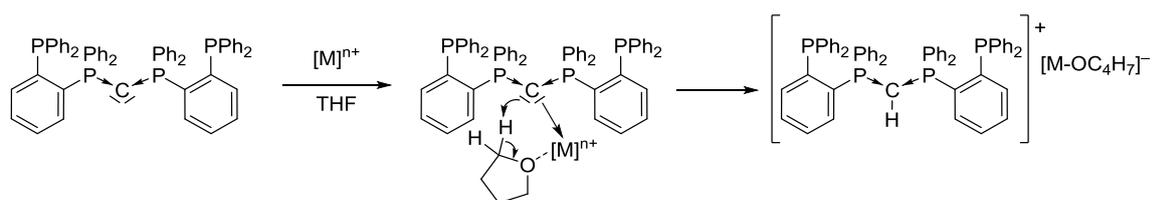
Analog zu den zuvor beschriebenen Umsetzungen wurden Reaktionen von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit den Ruthenium(II)-verbindungen  $[\text{RuCl}_2(\text{NCMe})_4]$ ,  $[\text{Ru}(\text{cymol})\text{Cl}_2]_2$  und  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  in THF oder MeCN durchgeführt. Dabei wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch in allen Fällen die quantitative Bildung des in Kapitel 3.3.1 beschriebenen, protonierten CDPs **[CDP<sup>Ph</sup>phosH]Cl** beobachtet. Auch die direkte Verwendung frisch absolutierter Lösungsmittel und dem damit weitestgehenden Ausschluss von Wasser konnte diese unerwünschte Reaktion nicht verhindern. Dagegen ist der Ligand selbst in diesen Lösungsmitteln über einen langen Zeitraum stabil. Wie durch Umsetzungen von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit geringen Mengen Ruthenium(II)-Präkursoren (5 mol%) gezeigt werden konnte, katalysieren diese Metallkomplexe die Reaktion des Liganden zur protonierten Spezies (Schema 65).



**Schema 65:** Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgte Umsetzung von **CDP<sup>Ph</sup>phos** zur protonierten Ligandspezies in THF oder MeCN und in Anwesenheit katalytischer Mengen Ru(II)-Verbindungen.

Wie aus einer persönlichen Mitteilung von Prof. Wolfgang Petz hervorgeht, wurden ähnliche Beobachtungen auch bei Umsetzungen mit HPCDP selbst getroffen, woraus geschlossen wurde, dass CDPs aufgrund ihrer bekanntermaßen<sup>[7]</sup> extrem hohen Basizität in der Lage sind, Protonen von an Metallkationen koordinierenden Lösungsmittelmolekülen wie THF zu abstrahieren (Schema 66).

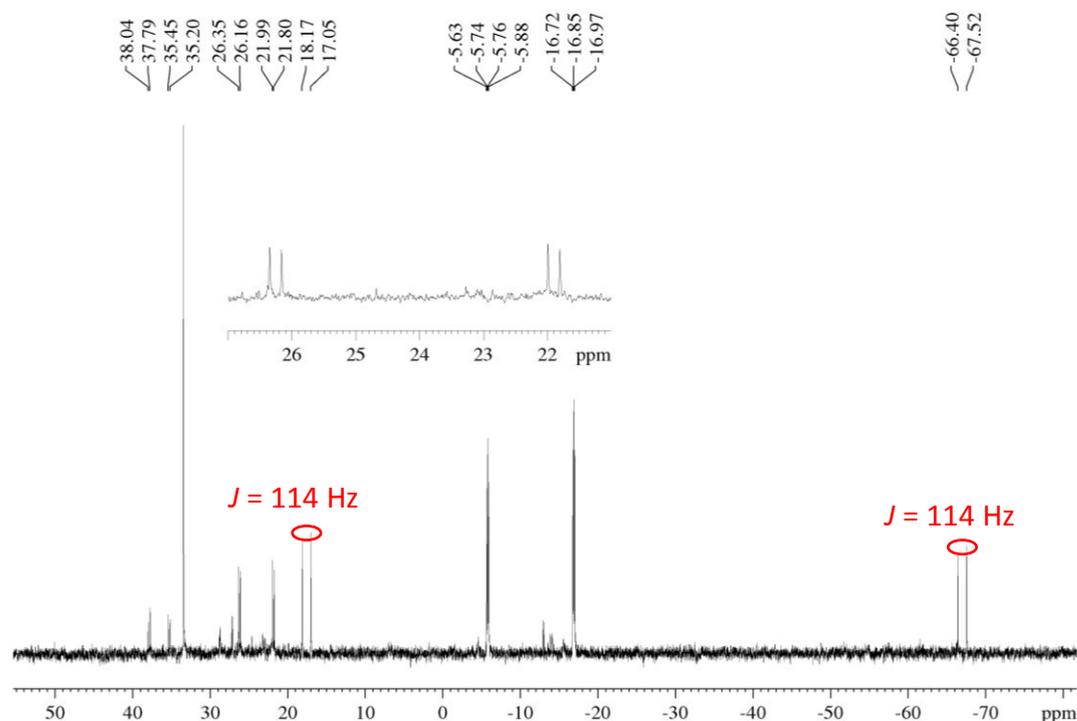
### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Schema 66:** Mögliche Deprotonierungsreaktion eines an ein Metallkation koordinierendes THF-Molekül durch  $\text{CDP}^{\text{Phphos}}$ .

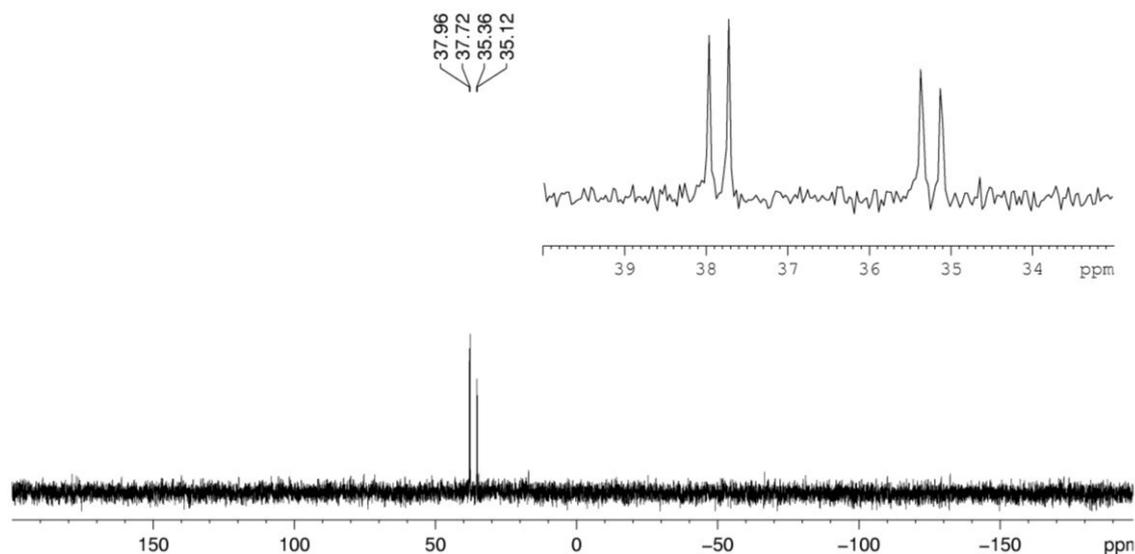
Demnach wurde bei weiteren Komplexierungsversuchen auf die Verwendung von THF oder MeCN als Lösungsmittel verzichtet.

Auf C-P-Bindungsspaltung unter Bildung eines Produktgemisches deuten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren hin, in denen eine Vielzahl neuer Singulets detektiert wird. Das in Abbildung 81 gezeigte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von  $\text{CDP}^{\text{Phphos}}$  mit  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  ist beispielhaft für derartig unselektive Reaktionen; zudem ist, neben weiteren, ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $J = 114 \text{ Hz}$  erkennbar, die für magnetische Wechselwirkungen von Phosphor- und Rhodiumkernen sprechen könnte. Allerdings konnte in keinem dieser Fälle eine Produktspezies isoliert und identifiziert werden.



**Abb. 81:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (101.25 MHz, 300 K, MeCN) des bei der Umsetzung von  $\text{CDP}^{\text{Phphos}}$  mit  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  gebildeten Produktgemisches.

Einzig bei der Umsetzung von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit [Pd(dba)<sub>2</sub>] wurde mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie eine selektive Reaktion beobachtet (Abbildung 82). Dabei wurden zwei Dubletts bei 35.3 ppm und 37.9 ppm (<sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 24.5 Hz) detektiert; diese Multiplizität deutet darauf hin, dass **CDP<sup>Ph</sup>phos** im Zuge der Komplexbildungsreaktion in eine andere Phosphor-haltige Ligandspezies überführt wurde.



**Abb. 82:** Ausschnitt des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums (101.25 MHz, 300 K, MeCN) des bei der Umsetzung von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> gebildeten Produktgemisches.

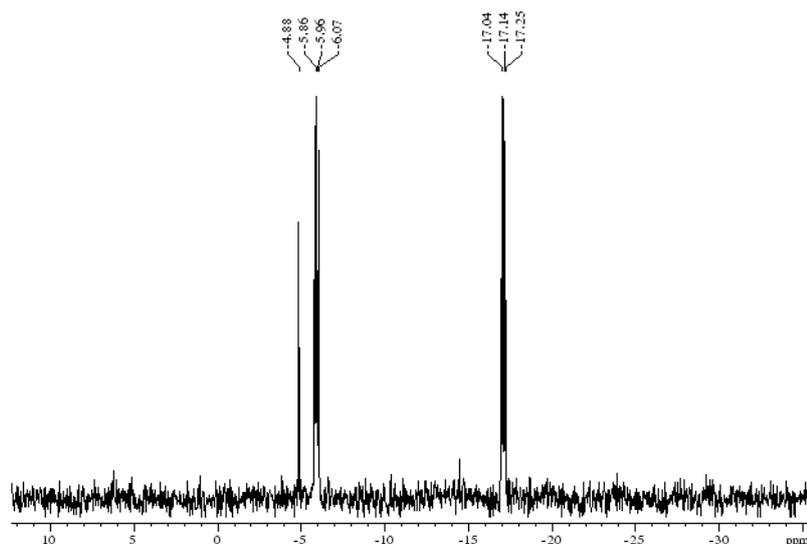
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rückstandes ist eine Vielzahl an Signalen im aromatischen Bereich erkennbar, die auf das Vorliegen eines Produktgemisches hindeuten. Versuche, Einkristalle der gebildeten Spezies, gelangen nicht: auch unter Lichtausschluss entstand wiederholt metallischer Niederschlag, der über Celite<sup>®</sup> abfiltriert wurde, durch Neubildung aber die Kristallisation störte. Mittels LIFDI(+)-Massenspektrometrie konnte keine mögliche Komplexspezies identifiziert werden.

### 3.5 Ringgespannte zyklische Carbodiphosphorane

Während fünfgliedrige, zyklische Carbodiphosphorane in Form *N*-heterozyklischer Verbindungen durch die Gruppe um Bacereido dargestellt wurden,<sup>[126]</sup> konnte das Kohlenstoffanalogon 1,2-Didehydro-1,1,3,3-tetraphenyl-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -diphosphain (**cCDP<sup>Ph</sup>**) bisher nicht isoliert und strukturell charakterisiert werden. Schmidbaur und Mitarbeiter beschrieben im Jahr 1983 den synthetischen Zugang zu diesem unter hoher Ringspannung stehenden und daher – so ihre Interpretation – temperaturempfindlichen CDP, das sie mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie charakterisieren konnten.<sup>[127]</sup> Im folgenden Unterkapitel werden die eigenen Beobachtungen der Bildung, Reaktivität und spektroskopischen Daten von **cCDP<sup>Ph</sup>** und Derivaten präsentiert.

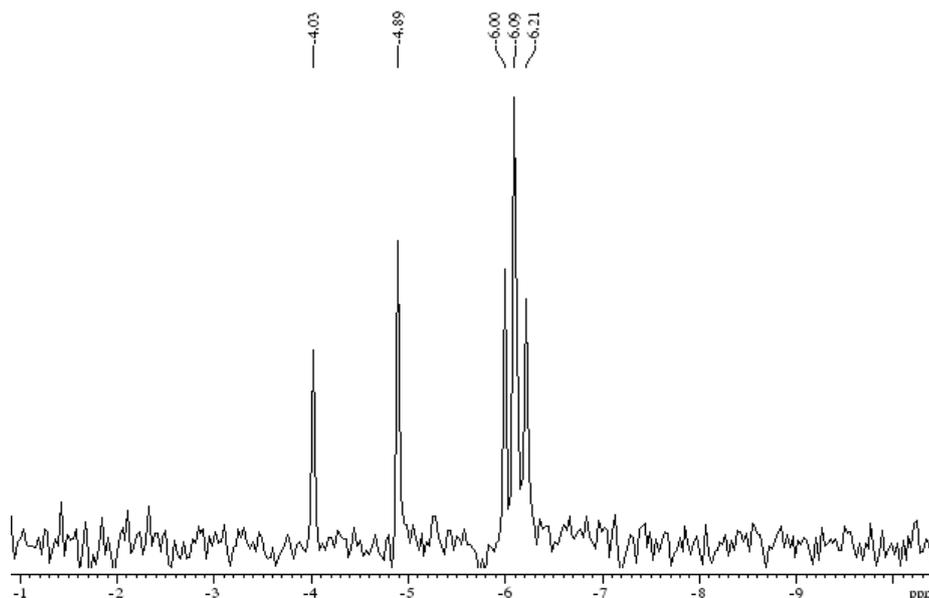
#### 3.5.1 Auf der Jagd nach einem Nebenprodukt

In Kapitel 3.4.1 wurde die optimierte Synthese von **CDP<sup>R</sup>phos** vorgestellt, die bei –78 °C zur nahezu ausschließlichen Bildung des gewünschten Produktes führt. Im Zuge der Entwicklung und Optimierung dieser Reaktion wurden verschiedene Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen gewählt. Wird die Reaktion von **CDPLi<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten Ph<sub>2</sub>PCl beispielsweise in Diethylether bei 0 °C durchgeführt, wird mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie das Vorliegen eines Nebenproduktes (laut Integral etwa 10%) mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_P = -4.8$  ppm (in THF) beobachtet (Abbildung 83).



**Abb. 83:** Ausschnitt des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums (101.25 MHz, 300 K, THF) des bei der Umsetzung von **CDPLi<sub>2</sub>** mit zwei Äquivalenten Ph<sub>2</sub>PCl bei 0 °C erhaltenen Produktgemisches.

Damit liegt das Singulett im Bereich der chemischen Verschiebung von HPCDP. Die Zugabe von HPCDP zum Reaktionsgemisch zeigt jedoch, dass das Signal bei  $-4.9$  ppm nicht diesem entspricht. So erscheint bei Zugabe kleiner Mengen dieser Verbindung zum Reaktionsgemisch ein neues Signal bei  $-4.0$  ppm, wie in Abbildung 84 gezeigt wird.

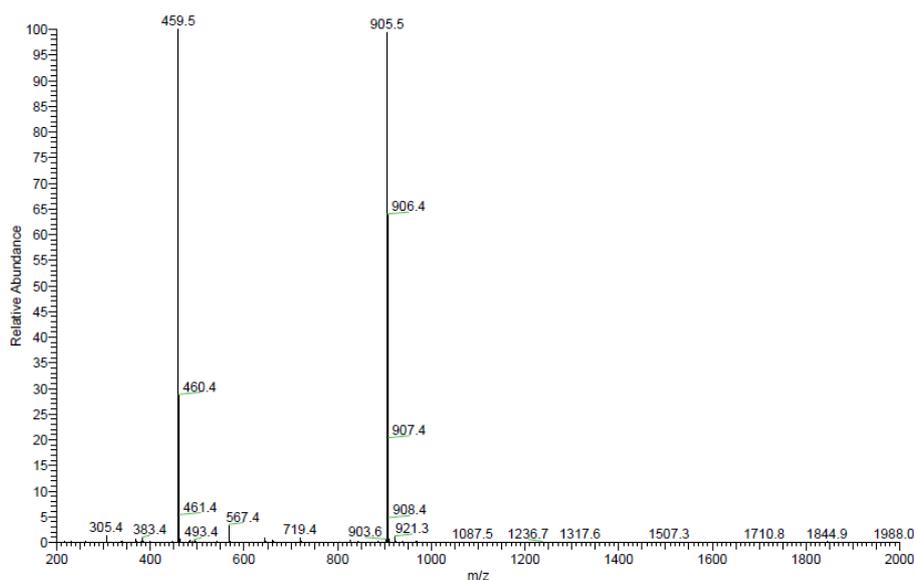


**Abb. 84:** Ausschnitt des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums (101.25 MHz, 300 K, THF) des bei der Umsetzung von  $\text{CDPLi}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  bei  $0^\circ\text{C}$  erhaltenen Produktgemisches nach Zugabe von HPCDP ( $\delta_{\text{P}} = 4.03$  ppm).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches werden (abgesehen von Lösungsmittelresten) keine Signale im aliphatischen oder olefinischen Bereich gefunden; im aromatischen Bereich sind die Signale von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$ , wie in Abschnitt 3.4.1 erläutert, stark überlagert, eine Aussage über die Struktur des Nebenproduktes anhand dieses Spektrums ist demnach nicht möglich.

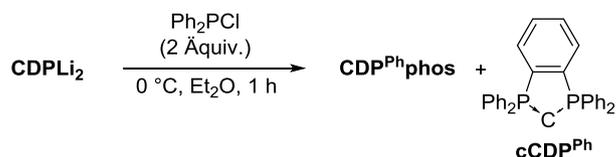
Mittels ESI(+)-Massenspektrometrie konnten, wie in Abbildung 85 gezeigt, zwei Hauptprodukte der beschriebenen Reaktion detektiert werden. Die hochaufgelöste Masse von  $m/z = 459.1440 \text{ g mol}^{-1}$  entspricht der Summenformel  $[\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{P}_2+\text{H}]^+$  (berechnet:  $m/z = 459.1426 \text{ g mol}^{-1}$ ). Dagegen finden sich weder im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum noch im ESI(+)-Massenspektrum von  $\text{CDPLi}_2$  Spuren dieser Verbindung.

### 3 Ergebnisse und Diskussion



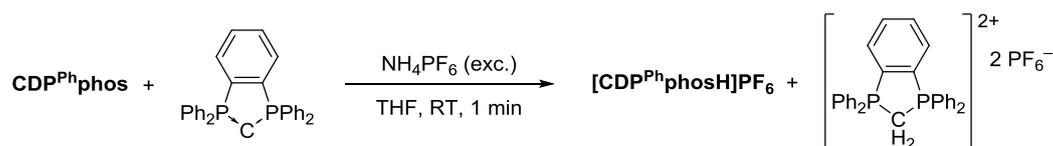
**Abb. 85:** ESI(+)-Massenspektrum des bei der Umsetzung von  $\text{CDPLi}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erhaltenen Produktgemisches.

Unter Berücksichtigung der eingesetzten Reagenzien und des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums und dessen Folgerung für die Molekülsymmetrie der vorliegenden Verbindung kann nur ein sinnvolles Konstitutionsisomer formuliert werden: das zyklische Carbodiphosphan  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$ , das in Schema 66 gezeigt ist.



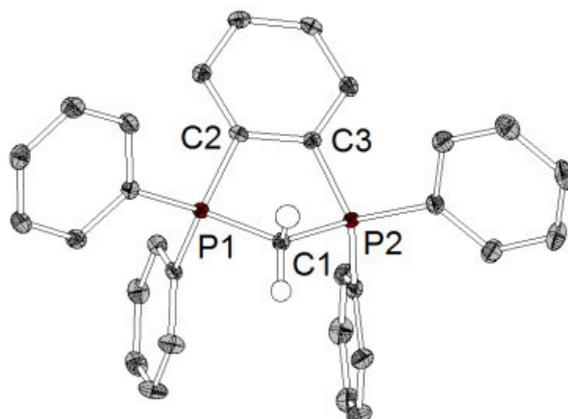
**Schema 66:** Reaktion von  $\text{CDPLi}_2$  mit  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  unter Bildung von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  und einem Nebenprodukt.

Ein struktureller Beweis des Vorliegens des zyklischen CDPs im Reaktionsgemisch gelang zudem durch die Züchtung von Einkristallen der entsprechenden zweifach protonierten Spezies. Diese wird durch Umsetzung des Gemisches aus  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  und  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$  mit einem Überschuss  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  erhalten (Schema 68).



**Schema 68:** Reaktion von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  und  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$  mit einem Überschuss  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

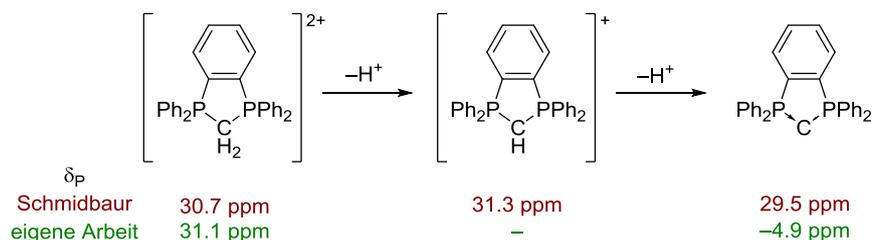
Die aus einer gesättigten THF-Lösung des Gemisches erhaltenen Einkristalle wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. In Abbildung 86 ist die Molekülstruktur des Kations  $[\mathbf{cCDP}]^{2+}$  gezeigt. Auf die detaillierte Diskussion dieser Struktur wird an dieser Stelle verzichtet, da dieses von Abdaliah *et al.* auf anderem, im nächsten Abschnitt erläuterten Weg dargestellt und (mit Iodid als Gegenionen) strukturell charakterisiert wurde.<sup>[128]</sup>



**Abb. 86:** Molekülstruktur von  $[\mathbf{cCDP}^{\text{Ph}}\mathbf{H}_2]^{2+}$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen außer an C1, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle werden nicht abgebildet.

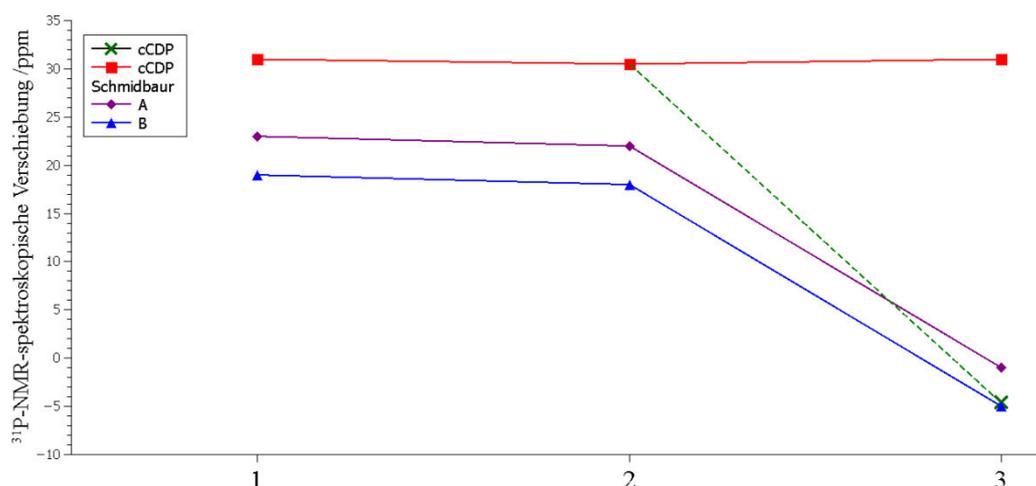
Trotz intensiver Bemühungen, das zyklische CDP in seiner freien Form strukturell zu charakterisieren, blieben diese Versuche erfolglos. Problematisch ist die sehr ähnliche Löslichkeit dieser Verbindung und des im Zuge dieser Reaktion gebildeten Hauptproduktes, was eine Isolierung erschwert. Zudem weist letzteres eine hohe Kristallisationstendenz auf, weshalb sich kleine Mengen kristallinen Materials, die im Zuge der Kristallisationsversuche von  $\mathbf{cCDP}^{\text{Ph}}$  (oder dessen mögliche Gold(I)-Addukte) erhalten wurden, stets als  $\mathbf{CDP}^{\text{Ph}}\mathbf{phos}$  (bzw. der in Abschnitt 3.3.4 beschriebene Gold(I)-Komplex) herausstellten.

Diese Verbindungen – das fünfgliedrige, zyklische Pentaphenylcarbodiphosphan sowie deren einfach und doppelt protonierte Vorstufen – wurde bereits 1983 von der Gruppe um Schmidbaur beschrieben.<sup>[127]</sup> Während letztere isoliert und charakterisiert werden konnten, beschränkt sich die Analytik des freien  $\mathbf{cCDP}$ s auf ein Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR- sowie ein EI(+)-Massenspektrum. Nach der in Schema 69 gezeigten, subsequenten Deprotonierung von 2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-diphosphainidendibromid ( $[\mathbf{cCDPH}_2]\mathbf{Br}_2$ ) wird eine sich oberhalb von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzende, hellgelbe Verbindung erhalten, die eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{p}} = 29.5\text{ ppm}$  aufweist. Massenspektrometrisch wurde die dem  $\mathbf{cCDP}^{\text{Ph}}$  entsprechende Summenformel bestätigt.



**Schema 69:** Beobachtete  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Verschiebungen von  $[\text{cCDPH}_2]^{2+}$ ,  $[\text{cCDPH}]^+$  und  $\text{cCDP}$ .

Wie die Autoren selbst bemerkten und durch eine grafische Auftragung (Abbildung 87, in Anlehnung an die der Originalveröffentlichung entnommene Grafik<sup>[127]</sup>) verdeutlichen, entspricht die von ihnen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gefundene chemische Verschiebung nicht dem üblichen Trend für zweifach und einfach protonierte, sowie freie CDPs.

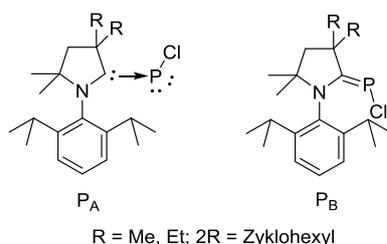


**Abb. 87:** In Anlehnung an die von Schmidbauer *et al.* erstellten Veröffentlichung entnommene Abbildung 1, die chemische Verschiebungen zweifach und einfach protonierter und freier, zyklischer CDPs (A:  $[\text{Ph}_2\text{PCH}_n\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3]^{n+}$ ; B:  $[\text{Ph}_2\text{PCH}_n\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_4]^{n+}$ ) gegenüberstellt, sowie die im Rahmen dieser Arbeit gefundene chemische Verschiebung von  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$ .

Dagegen fügt sich die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundene Verschiebung von  $\delta_{\text{P}} = -4.9$  ppm in die oben dargestellte Auftragung ein. Zudem ist das in dieser Arbeit detektierte  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$  bei Raumtemperatur stabil.

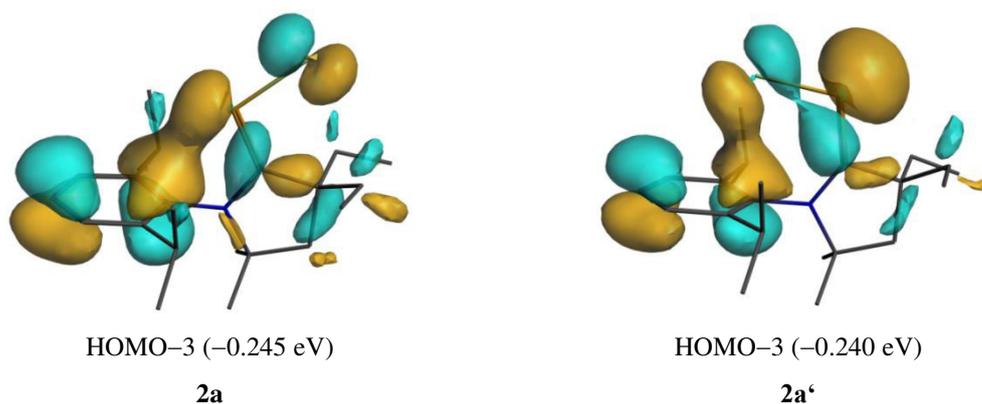
Eine mögliche Erklärung dieser unterschiedlichen Befunde ist, dass mindestens eine dieser experimentell ermittelten Daten nicht denen des angenommenen Moleküls entspricht. Eine andere mögliche Erklärung – dass zwei chemisch und spektroskopisch unterscheidbare Formen des  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$ s detektiert wurden – wird durch eine Publikation aus dem Jahr 2017 gestärkt: in

dieser Veröffentlichung beschreiben die Gruppen um Stalke und Roesky zwei strukturell charakterisierte, als Co-Kristallisat vorliegende Konformationsisomere verschiedener Derivate von NHC-Phosphiniden-Addukten, in denen deutlich unterschiedliche C-P-Bindungslängen vorliegen (beispielsweise 1.7513(15) Å (in P<sub>A</sub>) und 1.615(4) Å (in P<sub>B</sub>) mit R = Me, s. Abbildung 88).<sup>[129]</sup> Diese strukturelle Verschiedenheit spiegelt sich auch in den chemischen Verschiebungen beider Phosphorkerne wider, deren Differenz  $\Delta\delta_p = 28.4$  ppm beträgt. Als durch quantenchemische Rechnungen (die jedoch nicht die gefundene, kurze C-P-Bindung reproduzieren konnten, weshalb diese auf den experimentell bestimmten Wert festgelegt wurde) gestützte Interpretation dieser Befunde schlagen die Autoren die in Abbildung 88 gezeigten Strukturen der Isomere vor; dabei sollen in P<sub>A</sub> C<sup>cAAC</sup>-P-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vorliegen, während die P-C-Bindung in P<sub>B</sub> Doppelbindungscharakter aufweise.



**Abb. 88:** Strukturvorschläge der beiden strukturell charakterisierten Konstitutionsisomere P<sub>A</sub> und P<sub>B</sub> von der Gruppe um Stalke und Roesky.<sup>[129]</sup>

Eine Erklärung für das selbst in Lösung, gemäß temperaturabhängiger <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, bis 40 °C bestehende Vorliegen beider Isomere in unveränderlichem Verhältnis geben die Autoren nicht. Wie eigene quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-311+G(3df,2p)//BP86+D3(BJ)/def2-SVP) nahelegen, wird durch die Wechselwirkung des aromatischen Systems des Di-*iso*-propylphenylrestes mit den freien Elektronenpaaren des Phosphinidens in P<sub>A</sub> bzw. des Chlorsubstituenten in P<sub>B</sub> eine Stabilisierung der jeweiligen Isomere und damit eine höhere Energiebarriere erreicht (Abbildung 89). Derartigen „schwachen“ Wechselwirkungen kommt in aktuellen Veröffentlichungen zunehmende Beachtung zu.<sup>[130]</sup> Auch wenn in der optimierten Struktur von P<sub>A</sub> mit  $d(\text{C-P}) = 1.741$  Å eine geringfügig längere Bindung als in P<sub>B</sub> ( $d(\text{C-P}) = 1.730$  Å) vorliegt, kann der aufgrund der Röntgenstrukturanalyse angenommene, drastische Unterschied auch hier nicht gefunden werden.



**Abb. 89:** Auftragung der HOMO-3 (BP86+D3(BJ)/def2-SVP) von **2a** (links) und **2a'** (rechts).

Die Differenz der von Schmidbaur *et al.* und hier berichteten chemischen Verschiebungen von **cCDP<sup>Ph</sup>** mit  $\Delta\delta_p = 34.4$  ppm ist noch größer als die der vorgestellten Isomere der Phosphiniden-cAAC-Addukte. Der Unterschied zwischen beiden CDP-Verbindungen liegt in der Synthese des (mutmaßlichen) **cCDP<sup>Ph</sup>**s; während die Schmidbaur'sche Darstellung durch Deprotonierung des CDP-Kohlenstoffs erfolgt, liegt der zur Entstehung des zyklischen CDPs führende Mechanismus nicht auf der Hand. Eine genaue Betrachtung dieses Bildungsmechanismus erfolgt im nächsten Unterkapitel.

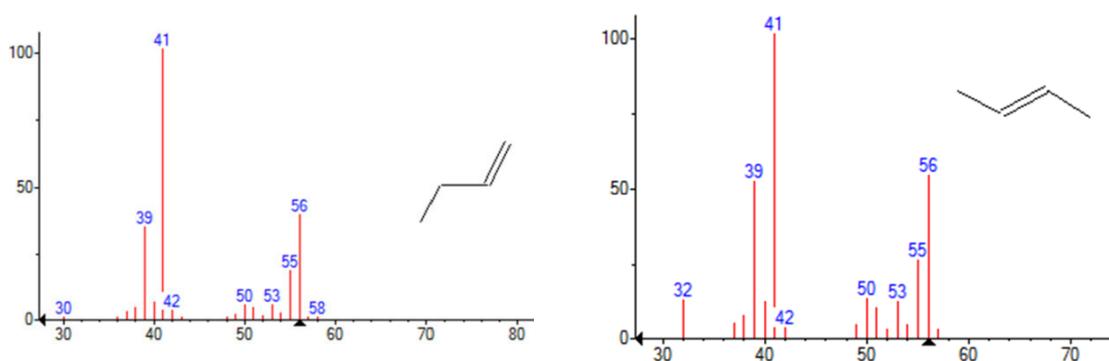
### 3.5.2 Mechanistische Studien – Intramolekulare Ligandsubstitution am divalenten Kohlenstoff(0)

Um der zuvor beschriebenen Reaktion auf den Grund zu gehen, wurden weitere mechanistische Untersuchungen durchgeführt. Im Zuge dieser Experimente wurde **CDPLi<sub>2</sub>** mit verschiedenen Dialkylchlorophosphinen  $R_2PCl$  ( $R = \text{Me}, n\text{Bu}$ ) unter den zuvor erläuterten Reaktionsbedingungen umgesetzt; diese Reaktionen wurden mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei die in Tabelle 30 zusammengefassten Daten für Derivate des **CDP<sup>R</sup>phos** ermittelt und mit den bereits in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Daten verglichen wurden. Erwartungsgemäß erfahren die chemischen Verschiebungen der Signale der CDP-Einheit in Abhängigkeit der Substituenten an den terminalen Phosphinen fast keine Veränderung, ebenso wie die  $^3J_{PP}$ - und  $^5J_{PP}$ -Kopplungskonstanten.

**Tabelle 30:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (101.25 MHz, 300 K, THF) von  $\text{CDP}^{\text{R}}\text{phos}$ .

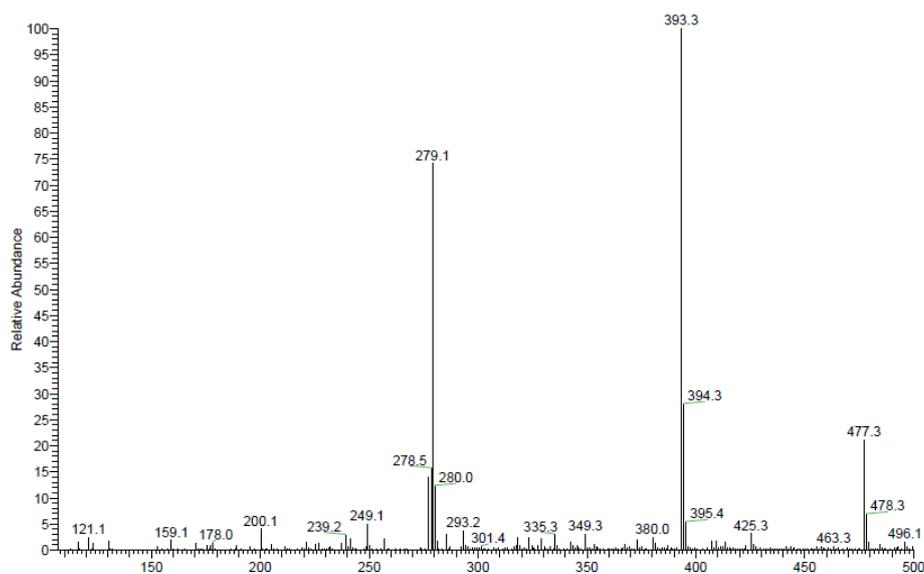
R	$\delta_{\text{P1}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{P2}}/\text{ppm}$	$^3J_{\text{PP}}/\text{Hz}$	$^5J_{\text{PP}}/\text{Hz}$
Ph	-5.9	-17.1	13.9	11.3
Me	-7.4	-58.6	15.3	12.2
<i>i</i> Pr	-6.9	-3.0	12.4	10.6
<i>n</i> Bu	-7.4	-37.9	13.7	11.5

Im Fall von  $\text{R} = \text{Me}$  und  $\text{R} = n\text{Bu}$  konnten die entsprechenden zyklischen Carbodiphosphorane massenspektrometrisch nicht detektiert werden; stattdessen entsteht bei dieser Temperatur in beiden Fällen ein Gemisch aus einer Vielzahl an Produkten. Bei der Umsetzung von Chlorodi-*n*-butylphosphin wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Mittels EI(+)-Massenspektrometrie des Gasraumes über dem Reaktionsgemisches konnte die Bildung eines Gemisches aus 1- und 2-Buten (Abbildung 90) nachgewiesen werden, was auf Hydrideliminierungsreaktionen hindeutet.

**Abb. xx:** Ausschnitte der EI(+)-Massenspektren des in der Gasphase der Reaktion von  $[\text{CDPLi}_2]$  mit Chloro-di-*n*-butylphosphin vorliegenden Gemisches aus 1- und 2-Buten.

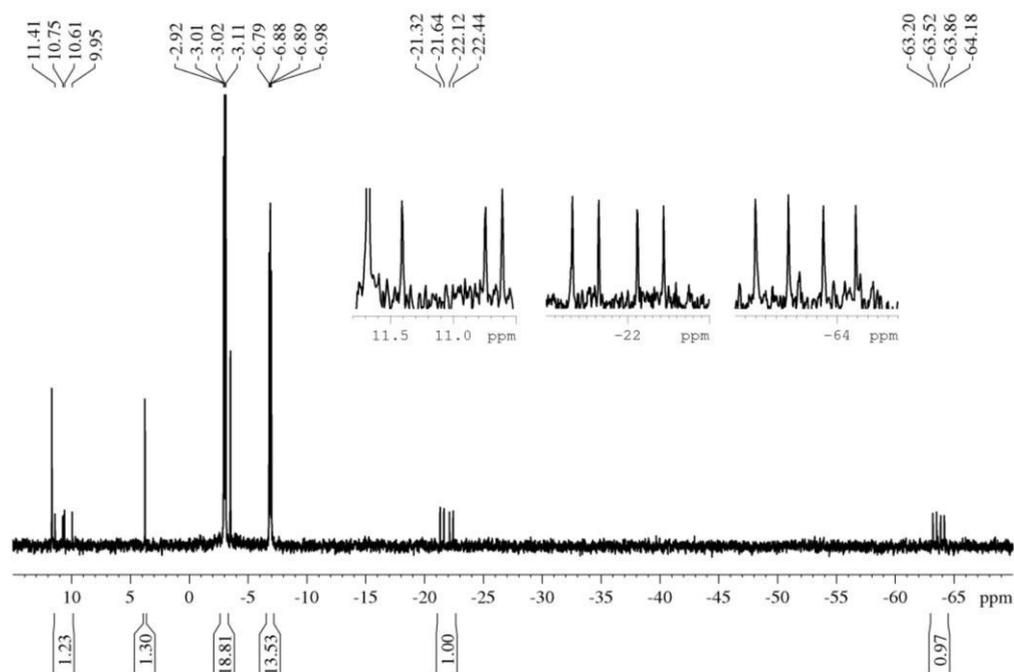
Dagegen entsteht bei der Reaktion mit  $i\text{Pr}_2\text{PCl}$  bei  $0^\circ\text{C}$  ein größerer Anteil zyklischen Carbodiphosphorans. Dieses ist, wie aus der mittels ESI(+)-HRMS ermittelten Masse von  $m/z = 391.1743 \text{ g mol}^{-1}$  (berechnet für  $[\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{P}_2+\text{H}]^+ = 391.1739 \text{ g mol}^{-1}$ ) hervorgeht, durch je zwei Phenyl- und zwei *iso*-Propylreste substituiert. Neben dem einfach protonierten Molekül wird auch das zweifach protonierte detektiert ( $m/z = 384.6851 \text{ g mol}^{-1}$  mit  $z = 2$ ), was den Strukturvorschlag des CDPs bekräftigt. Die in Abbildung 90 erkennbaren zusätzlichen Signale bei  $m/z = 279.1 \text{ g mol}^{-1}$  und  $m/z = 477.3 \text{ g mol}^{-1}$  konnten nicht zugeordnet werden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion



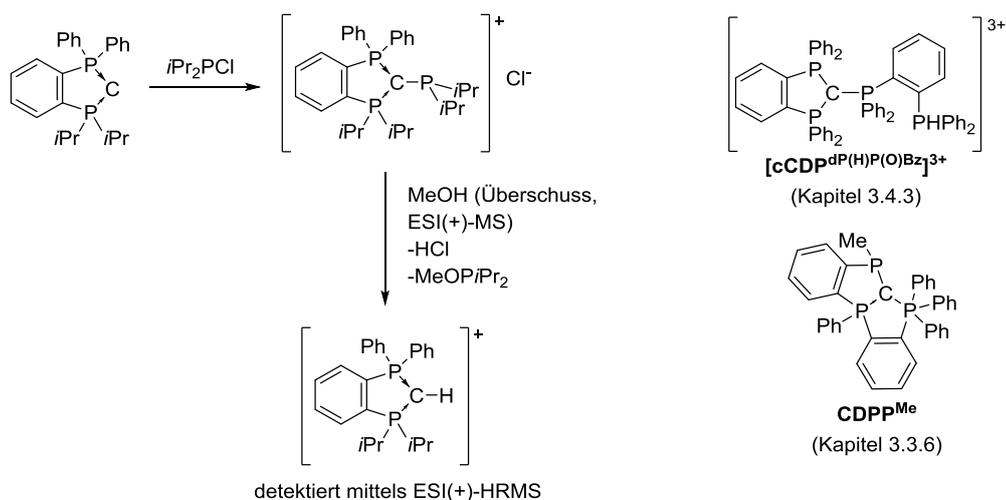
**Abb. 90:** ESI(+)-Massenspektrum des Produktgemisches der Reaktion von  $\text{CDPLi}_2$  mit  $i\text{Pr}_2\text{PCl}$ .

Entgegen dieses Befundes zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches (neben den Signalen des Hauptproduktes  $\text{CDP}^{i\text{Pr}}\text{phos}$ , s. Tabelle 30, und drei Singulets) einen Signalsatz, der einem AMX-System entspricht, also drei chemisch inäquivalente Phosphorkerne aufweist (Abbildung 91). Während das Dublett-von-Dublett bei  $\delta_{\text{P}} = 10.7$  ppm (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 80.5$  Hz, 96.7 Hz) im Bereich zwischen dem Hexaphenyl-CDP und dessen einfach-protonierter Form liegt, sind die beiden Dubletts-von-Dubletts bei  $-21.8$  (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 39.3$  Hz, 96.3 Hz,) und  $-63.7$  (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 80.5$  Hz, 38.9 Hz) hochfeldverschoben.



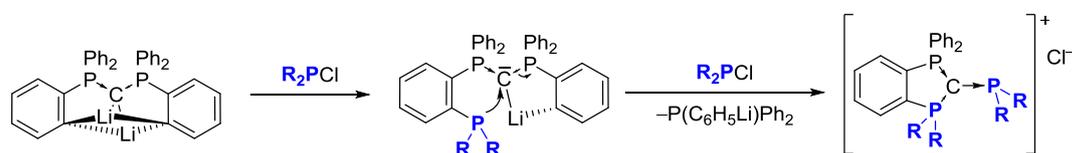
**Abb. 91:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (101.25 MHz, 300 K, THF) des Produktgemisches der Reaktion von  $\text{CDPLi}_2$  mit  $i\text{Pr}_2\text{PCl}$ .

Auf Grundlage der Vergleiche mit literaturbekannten Reaktionen von CDPs mit Chlorophosphinen unter Bildung von  $[\text{CDP-PR}_2]^+$ -Addukten<sup>[131]</sup> sowie den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und strukturell charakterisierten, trikationischen zyklischen CDP  $[\text{cCDP}^{\text{dP(H)P(O)Bz}}]^{3+}$  und dem bicyclischen  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$  kann die in Abbildung 92 dargestellte Reaktionsfolge unter Bildung des kationischen cCDP- $\text{P}i\text{Pr}_2$ -Adduktes angenommen werden.



**Abb. 92:** Vorschlag einer Reaktionsfolge unter Bildung der NMR-spektroskopisch bzw. massenspektrometrisch identifizierten Moleküle.

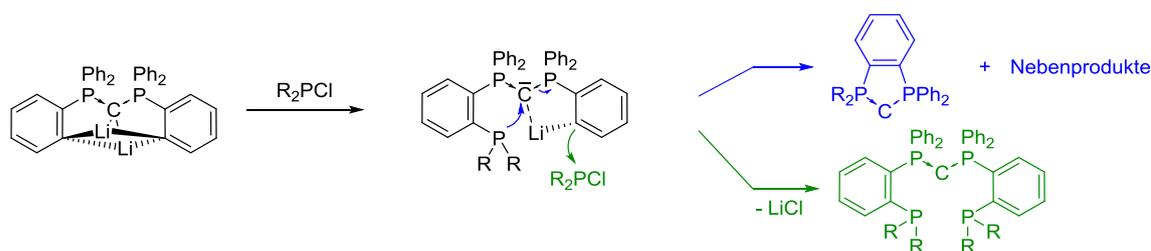
Anhand des gezeigten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums wird auch die Schwierigkeit bei der Untersuchung der auf diese Weise gebildeten zyklischen CDPs deutlich: sie entstehen nur als Nebenprodukte. Dadurch wird eine eindeutige Zuordnung der mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie detektierten Signale des Produktgemisches unmöglich. Dennoch erlaubt gerade dieses asymmetrisch substituierte CDP  $\text{cCDP}^{\text{PrPh}}$  einen Rückschluss auf den entscheidenden Reaktionsschritt der Zyklisierung. Während die Bildung des rein Phenyl-substituierten  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$  als Resultat eines intramolekularen Angriffs eines Arylanions am Phosphor des CDP-Rückgrats gedeutet werden könnte (analog zu der in Kapitel 3.3.5 beschriebenen Reaktion zu  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$ ), kann dieser Reaktionspfad nicht als Erklärung für die Bildung asymmetrischer CDPs dienen. Gleichzeitig kann dadurch auch für die Entstehung des symmetrischen  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$  bestehende Notwendigkeit des Vorliegens von  $\text{Ph}_2\text{PCLi}$  erklärt werden (das ansonsten auch im Zuge der Darstellung von  $\text{CDPLi}_2$  gebildet werden sollte). Stattdessen erscheint der plausibelste Weg der intramolekulare Angriff des durch einfache Salzmetathese eingeführten, terminalen Phosphins am Carbon unter Verdrängung des anderen Phosphins – also einer Substitution eines durch einen anderen Phosphinliganden am Kohlenstoff (Schema 70). Allerdings konnten die im Zuge dieser Reaktion detektierten Nebenprodukte nicht dem dabei entstehenden, *ortho*-litierten Triphenylphosphan bzw. dessen plausiblen Folgeprodukten zugeordnet werden.



**Schema 70:** Vorschlag eines Reaktionsmechanismus der Entstehung des zyklischen CDPs in Form seines  $\text{PR}_2^+$ -Adduktes.

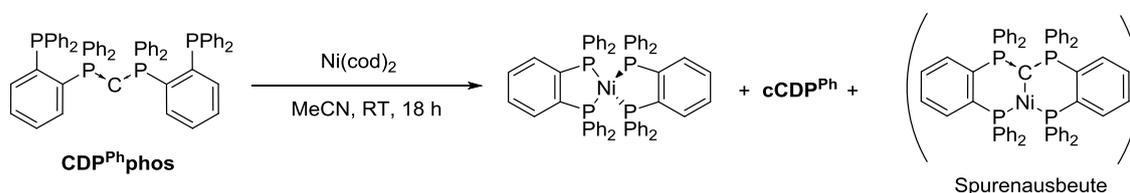
Eine ähnliche Reaktivität einer Hauptgruppenverbindung, namentlich eines Phosphinidens, wurde erstmals durch die Gruppe um Bertrand im Jahr 2016 vorgestellt.<sup>[132]</sup> Im vorliegenden Fall scheint im Gegensatz zu diesem Bericht die Koordination des Carbons an eine Lewis-Säure (hier:  $\text{Li}^+$ ) eine notwendige Bedingung für das Ablaufen dieser Reaktion zu sein, wie weiter unten erläutert wird.

In Konkurrenz mit der intramolekularen Substitution des Phosphins am CDP-Kohlenstoff steht die intermolekulare Substitution des Aryllithiumderivats an  $\text{R}_2\text{PCLi}$  unter Bildung des Hauptproduktes, das unter kinetischer Kontrolle ( $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ ) selektiv gebildet wird (Schema 71).

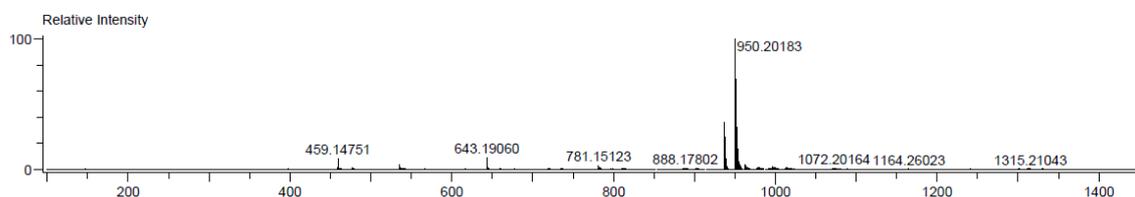


**Schema 71:** In Konkurrenz zueinander stehende Reaktionsschritte der intramolekularen und intermolekularen Substitution.

Dass diese Reaktivität nicht nur bei der Bildungs- sondern auch bei Komplexierungsreaktionen des zuvor isolierten Pinzettenliganden eine Rolle spielt, wird durch die Reaktion von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  deutlich: anstelle des entsprechenden Pinzettenkomplexes **[CDP<sup>Ph</sup>phosNi]** (der nur in Spuren mittels HR-LIFDI(+)-Massenspektrometrie (relative Intensität: 3.73%;  $m/z = 962.20622 \text{ g mol}^{-1}$ ; berechnet für  $[\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{NiP}_4]^+$ :  $962.20599 \text{ g mol}^{-1}$ ) nachgewiesen werden konnte) wird bevorzugt der homoleptische 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol-Nickel(0)-Komplex **[(P,P)<sub>2</sub>Ni]** (LIFDI(+)-HRMS:  $m/z = 950.20183 \text{ g mol}^{-1}$ ; berechnet für  $[\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{NiP}_4]^+$ :  $950.20599 \text{ g mol}^{-1}$ ) gebildet. Weiterhin wird **cCDP<sup>Ph</sup>** als ein weiteres Reaktionsprodukt identifiziert (Schema 72).



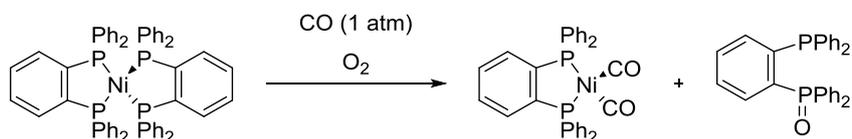
**Schema 72:** Reaktion von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  zu **[(P,P)<sub>2</sub>Ni]**.



**Abb. 93:** LIFDI(+)-Massenspektrum des Produktgemisches der Reaktion von **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  unter CO-Atmosphäre zu **[(P,P)Ni(CO)<sub>2</sub>]**.

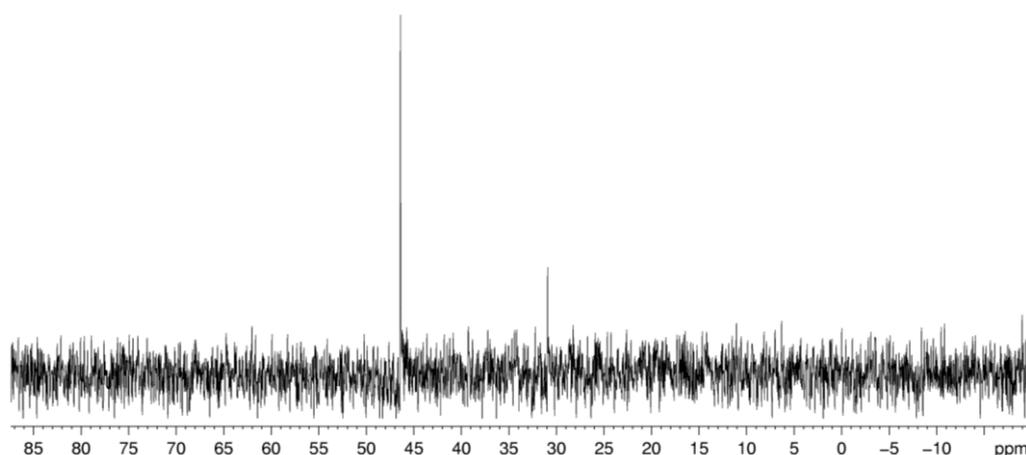
Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird neben einigen Fremdsignalen geringerer Intensität ein Singulett ( $\delta_{\text{P}} = 30.9 \text{ ppm}$ ) detektiert. In der Literatur werden nur die entsprechenden Nickel(II)-Verbindungen von Bisphosphinliganden beschrieben, weshalb eine eindeutige Zuordnung des Signals nicht möglich ist.<sup>[133]</sup>

Unter CO-Atmosphäre reagiert  $[(P,P)_2Ni]$  zum heteroleptischen Nickel(0)-Carbonylkomplex  $[(P,P)Ni(CO)_2]$  unter Verdrängung und Oxidation (vgl. die in Abschnitt 3.4.3 erläuterte Umsetzung eines Eisen(II)-Komplexes unter CO-Atmosphäre) des Chelatliganden (Schema 73).



**Schema 73:** Reaktion von  $[(P,P)_2Ni]$  unter CO-Atmosphäre zu  $[(P,P)_2Ni(CO)_2]$ .

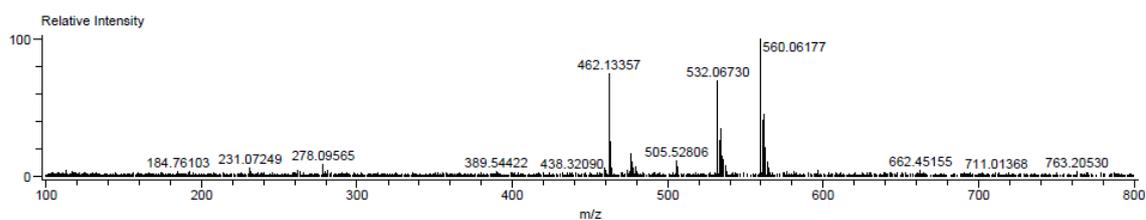
Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zeigt neben dem Eduktsignal ( $\delta_P = 30.9$  ppm) ein dazu tieffeldverschobenes Singulett bei  $\delta_P = 46.4$  ppm (Abbildung 94). Aufgrund des durch die Koordination der Carbonylliganden resultierenden Elektronenzugs kann von einer stärkeren Entschirmung der  $^{31}P$ -Kerne in  $[(P,P)Ni(CO)_2]$  ausgegangen werden.



**Abb. 94:**  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (101.25 MHz, 300 K, MeCN) des Produktgemisches der Reaktion von  $CDP^{Ph}phos$  mit  $[Ni(cod)_2]$  unter CO-Atmosphäre

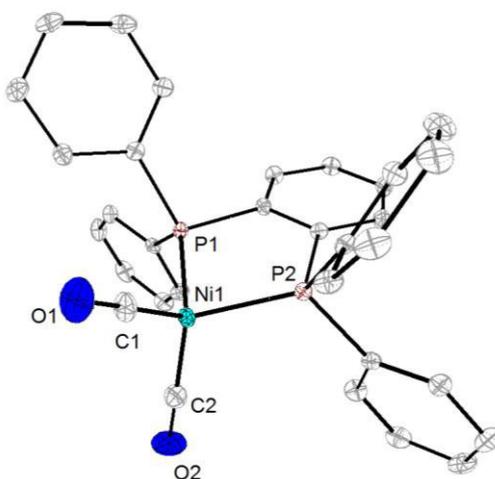
Neben dem Dicarbonylkomplex ( $m/z = 560.06177$  g mol $^{-1}$ ; berechnet für  $[C_{32}H_{24}NiO_2P_2]^+$ : 560.06177 g mol $^{-1}$ ) und dem oben genannten 1-Diphenylphosphino-2-Diphenylphosphonidobenzol ( $m/z = 462.13357$  g mol $^{-1}$ ; berechnet für  $[C_{30}H_{24}OP_2]^+$ : 462.13024 g mol $^{-1}$ ) wird massenspektrometrisch (LIFDI(+)) auch der Monocarbonylkomplex  $[(P,P)Ni(CO)]$  ( $m/z = 532.06730$  g mol $^{-1}$ ; berechnet für  $[C_{31}H_{24}NiOP_2]^+$ : 532.06559 g mol $^{-1}$ ) detektiert, der vermutlich ein unter Messbedingungen gebildetes Fragmentierungsprodukt darstellt (Abbildung 95).

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 95:** LIDFI(+)-Massenspektrum des Produktgemisches der Reaktion von  $\text{CDP}^{\text{Ph}}\text{phos}$  mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  unter  $\text{CO}$ -Atmosphäre.

Die Struktur des Komplexes wurde mittels Röntgenbeugungsexperiment an einem aus gesättigter  $\text{DCM}$ -Lösung erhaltenen Einkristalls nachgewiesen (Abbildung 96).



**Abb. 96:** Molekülstruktur von  $[(P,P)_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen werden nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungsparameter des bislang noch nicht strukturell charakterisierten Nickel(0)-Komplexes sind in Tabelle 31 aufgeführt.

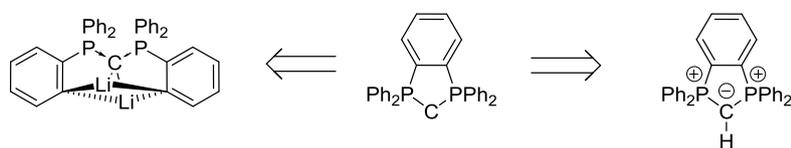
**Tabelle 31:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von [(P,P)<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub>].

Ni1-P1	2.1845(7)
Ni1-P2	2.1845(7)
Ni1-C1	1.7646(5)
Ni1-C2	1.7778(4)
C2-C3	1.4094(3)
P1-Ni1-P2	89.7(2)
C1-Ni1-C2	115.5(2)
$\Sigma_A(\text{Ni1})$	338.7(1)

Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die Koordination einer Lewis-Säure ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^0$ ) an  $\text{C}^{\text{CDP}}$  notwendige Bedingung für den nukleophilen Angriff eines Phosphins unter Verdrängung eines anderen ist. Eine Durchsicht aller von Komplexverbindungen des  $\text{CDP}^{\text{Ph}}$  gemessenen Massenspektren zeigt, dass das zyklische CDP in allen Fällen – meist allerdings nur in Spuren vorliegend – detektiert wird.

### 3.5.3 Strukturen zyklischer Carbodiphosphorane

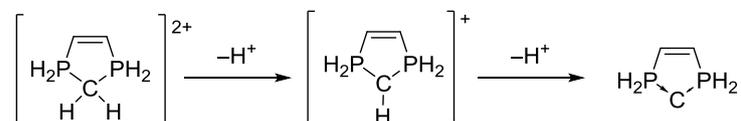
Wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, erfolgt die Bildung des zyklischen CDPs ausgehend von  $\text{CDPLi}_2$  – also einer Verbindung, in der das zentrale, divalente Kohlenstoff(0)-Atom durch Koordination zweier neutraler Phosphinliganden stabilisiert wird. Dagegen entsteht das von Schmidbaur *et al.* nachgewiesene Molekül der selben Zusammensetzung durch Deprotonierung des entsprechenden Ylidphosphoniumsalzes (Schema 97).



**Abb. 97:** Zugangswege zum zyklischen CDP  $\text{cCDP}^{\text{Ph}}$  nach Schmidbaur und im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Reaktionsführungen.

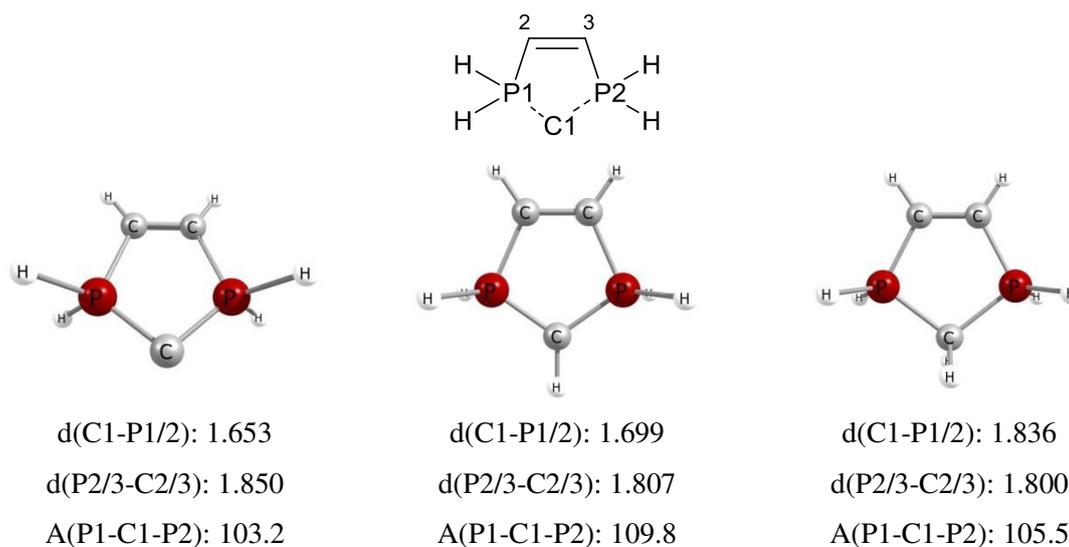
Um mögliche strukturelle und elektronische Unterschiede zwischen dem zyklischen CDP und seiner einfach und zweifach protonierten Derivate (Schema 74) zu ermitteln, wurden quantenchemische Rechnungen auf dem B3LYP/6-311+G(3df,2p)-Level der Theorie

durchgeführt. Als Modellsystem wurden analoge Verbindungen gewählt, in denen die Phenylreste durch Protonen ersetzt wurden.



**Schema 74:** Modellsysteme des zyklischen CDPs und seiner einfach und zweifach protonierten Derivate für quantenchemische Rechnungen.

Die optimierten Strukturen sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $\text{cCDP}^{\text{H}}$ ,  $[\text{cCDP}^{\text{H}}\text{H}]^+$  und  $[\text{cCDP}^{\text{H}}\text{H}_2]^{2+}$  sind in Abbildung 98 aufgeführt. Im Gegensatz zum experimentellen Befund ist der Fünfring des zweifach protonierten Systems planar (vgl. Kapitel 5.3.1).

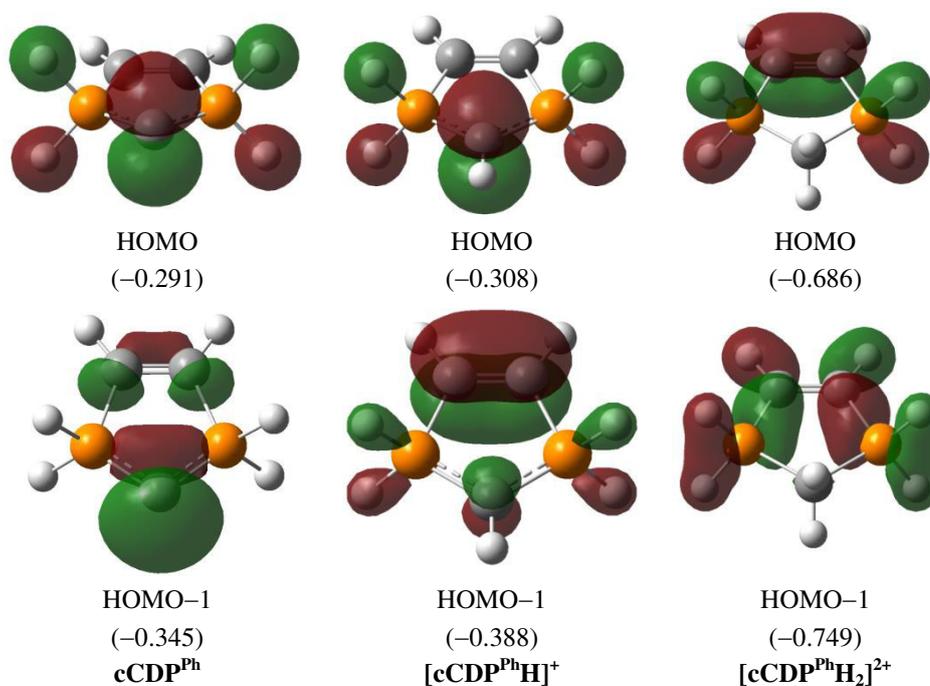


**Abb. 98:** Geometrieoptimierte Strukturen und ausgewählte berechnete Bindungslängen /Å und -winkel /° von  $\text{cCDP}^{\text{H}}$ ,  $[\text{cCDP}^{\text{H}}\text{H}]^+$  und  $[\text{cCDP}^{\text{H}}\text{H}_2]^{2+}$ .

Der Vergleich des zyklischen Carbodiphosphorans mit seinen einfach und zweifach protonierten Formen zeigt signifikante Änderungen der P-C-Abstände im Molekül. Während die  $\text{C}^{\text{CDP}}\text{-P}$ -Bindungslängen in  $\text{cCDP}^{\text{H}}$  mit  $d = 1.653 \text{ \AA}$  im Bereich azyklischer CDPs liegt,<sup>[7]</sup> sind die Abstände im protonierten ( $d = 1.699 \text{ \AA}$ ) und zweifach protonierten ( $d = 1.836 \text{ \AA}$ ) CDP deutlich vergrößert. Entsprechend invers, aber weniger drastisch, ist eine Verkürzung der P2/3-C2/3-Bindungslängen hin zum freien  $\text{cCDP}^{\text{H}}$  zu beobachten.

Aus den in Abbildung 99 dargestellten Auftragungen der höchsten besetzten Molekülorbitale von  $\text{cCDP}^{\text{H}}$ ,  $[\text{cCDP}^{\text{H}}\text{H}]^+$  und  $[\text{cCDP}^{\text{H}}\text{H}_2]^{2+}$  geht hervor, dass die HOMO der beiden

erstgenannten dem (verbleibenden) freien Elektronenpaar von  $\pi$ -Symmetrie entspricht. Wie für HPCDP beschrieben,<sup>[7]</sup> deutet die Gestalt des HOMO-1 von  $\mathbf{cCDP}^{\text{H}}$  auf das Vorliegen eines zweiten freien Elektronenpaares von  $\sigma$ -Symmetrie hin.

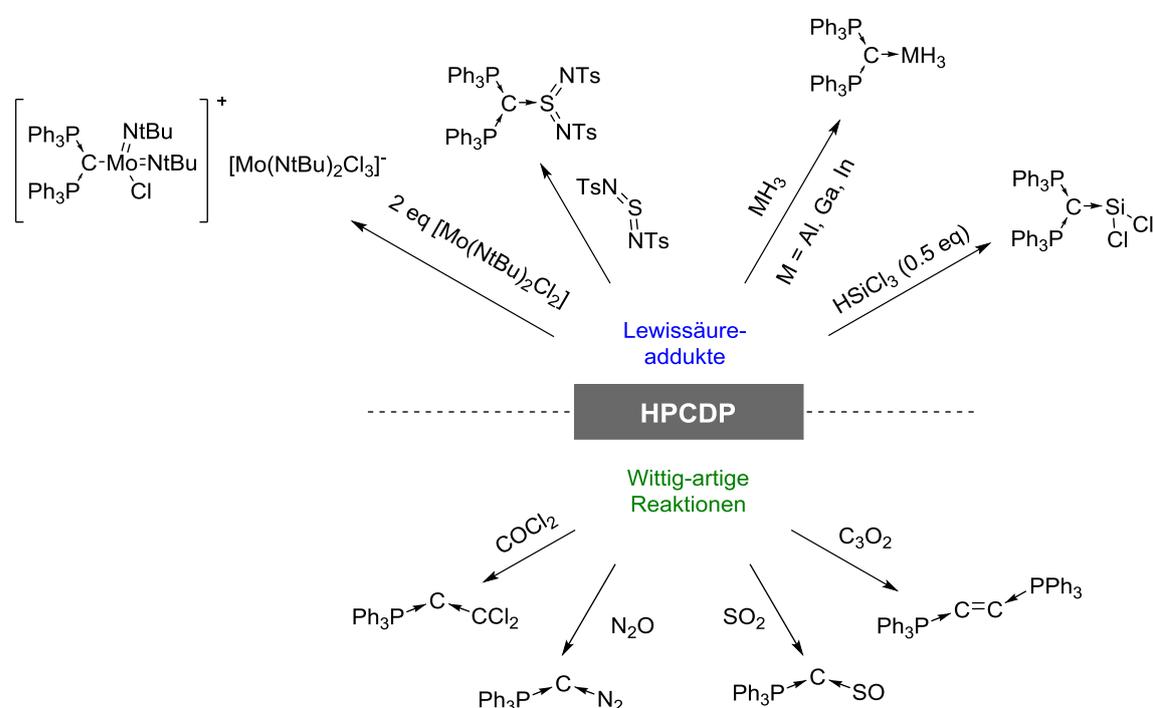


**Abb. 99:** Auftragung der höchsten besetzten Molekülorbitale und dazugehöriger Energieeigenwerte /eV von  $\mathbf{cCDP}^{\text{H}}$ ,  $[\mathbf{cCDP}^{\text{H}}\text{H}]^+$  und  $[\mathbf{cCDP}^{\text{H}}\text{H}_2]^{2+}$ .

Aus den beschriebenen spektroskopischen, strukturellen und quantenchemischen Daten kann eine These formuliert werden: bei der schrittweisen Deprotonierung des fünfgliedrigen, zyklischen Bisphosphorans kann es zu der Bildung eines ringgespannten Systems kommen, das ein temperaturempfindliches und spektroskopisch unterscheidbares Derivat von  $\mathbf{cCDP}^{\text{Ph}}$  darstellt, das in dieser Arbeit ebenfalls nachgewiesen werden konnte. Um ein derartiges Phänomen zu bekräftigen, sind allerdings eingehende Studien, wie eine Bindungsanalyse mittels EDA-NOCV, notwendig, die im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

### 3.6 Studien zur Reaktivität des Hexaphenylcarbodiphosphorans

Die Chemie des Hexaphenylcarbodiphosphorans selbst wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Dabei sollten zwei generelle Konzepte verfolgt werden: die Bildung von CDP-Lewisäureaddukten und die Darstellung von Heterokumulenen über Wittig-artige Reaktionen (Schema 75). Da die meisten Reaktionen zu unselektiven Reaktionen führten, deren Produkte nicht eindeutig identifiziert werden konnten, wird auf die Diskussion der meisten Umsetzungen verzichtet, am Ende dieses Kapitels erfolgt eine Auflistung der wichtigsten getroffenen Beobachtungen.



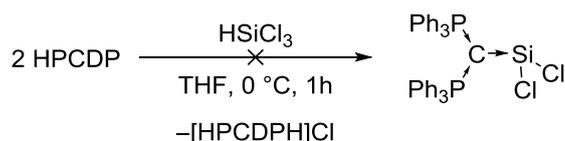
**Schema 75:** Übersicht über geplante Umsetzungen von HPCDP.

Während Addukte von HPCDP mit kleinen Molekülen wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  bereits beschrieben wurden,<sup>[134]</sup> gibt es bislang keine Berichte zu möglichen Adduktbildungen mit  $\text{SO}_2$ . Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Versuche der Umsetzung mit diesen Molekülen unternommen, wobei bei der Reaktion von HPCDP mit  $\text{SO}_2$  schwerlösliche Verbindungen entstanden. So kommt es bei den Umsetzungen mit stark verdünnten Toluollösungen von HPCDP mit geringen Mengen  $\text{SO}_2$ , das in geringen Mengen in die Gasphase (Argon) des Reaktionskolbens eingebracht wird, zur sofortigen Bildung eines hellgelben Niederschlags, der sich in allen getesteten Lösungsmitteln (inkl. DMSO) nicht hinreichend für NMR-

spektroskopische Untersuchungen lösen lässt. Das ESI(+)-Massenspektrum der so erhaltenen Reaktionsprodukte zeigt nur das dem Edukt entsprechende Signal. Mittels Elementaranalyse wurde stets ein zu niedriger Schwefelgehalt festgestellt. Durch Erhitzen sollte das möglicherweise dargestellte SO<sub>2</sub>-Addukt unter Abspaltung des mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie identifizierbaren Triphenylphosphorans in das entsprechende Heterocumulen bzw. durch einen Phosphin- und einen SO-Liganden stabilisierten Carbon überführt werden. Bis zu einer Reaktionstemperatur von 165 °C (in Mesitylen) konnte jedoch keine Reaktion unter Bildung von Ph<sub>3</sub>PO festgestellt werden.

Auch bei der Umsetzung einer toluolischen Diphosgenlösung mit HPCDP in THF wurde bis zu einer Temperatur von 60 °C mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie keine Reaktion beobachtet.

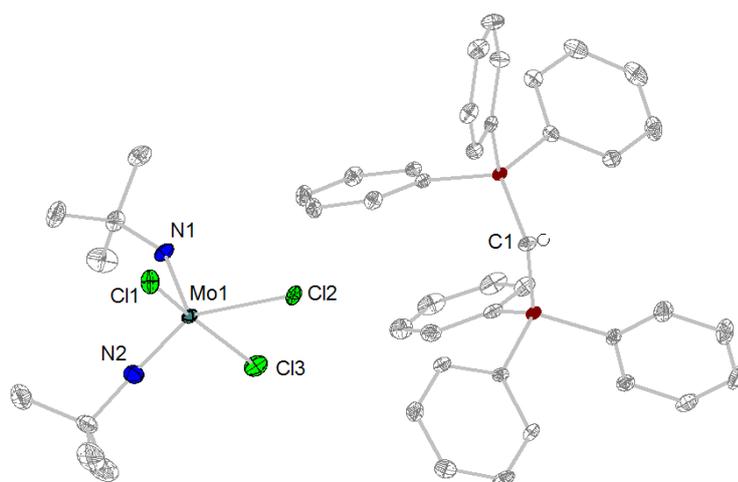
Es wurden einige Versuche unternommen, CDP-Silylenaddukte herzustellen; dabei sollten jeweils zwei Äquivalente HPCDP mit einer Silicium(IV)-Verbindung wie HSiCl<sub>3</sub> umgesetzt werden, bei der eine durch Koordination des Carbons induzierte, reduktive Eliminierung von HCl zum Carbon-stabilisierten Silylen führen sollte (Schema 76). Wurde die Reaktion beispielsweise in THF durchgeführt, konnte im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Bildung des protonierten HPCDPs sowie die Bildung neuer Singulets im Bereich von 25-35 ppm beobachtet werden. Durch Extraktion des im Feinvakuum getrockneten, hellgelben Rückstandes mit Toluol konnte im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Extrakts kein protoniertes CDP mehr detektiert werden.



**Schema 76:** Geplante Synthese des Carbon-stabilisierten Silylens.

Aus einer gesättigten MeCN-Lösung des Extrakts wurden wenige Einkristalle erhalten, die mittels Röntgendiffraktometrie als [HPCDPH]Cl identifiziert wurden (Abbildung 100). Eine interessante Erkenntnis aus dieser Festkörperstruktur der literaturbekannten Verbindung<sup>[27]</sup> ist das Vorliegen relativ kurzer C<sup>Aryl</sup>H...Cl-Kontakte von 2.615 Å und 2.759 Å; bislang wurde arylischen Protonen als Wasserstoffbrückendonoren wenig Beachtung geschenkt, wie in Kapitel 3.7 erläutert wird. Im Festkörper scheinen diese schwachen Wechselwirkungen jedoch merklichen Einfluss auf die Konstitution von Molekülen zu nehmen.<sup>[135]</sup>





**Abb. 101:** Molekülstruktur von **[HPCDPH][Mo(NtBu)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]**; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen außer das an C1 und Lösungsmittelmoleküle werden nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des bislang nicht strukturell-charakterisierten Anions **[Mo(NtBu)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>** sind in Tabelle 32 aufgeführt.

Weitere Versuche der Umsetzungen von HPCDP mit Hauptgruppenverbindungen wie InH<sub>3</sub> (im Form des zuvor hergestellten und unterhalb von -30 °C stabilen NMe<sub>3</sub>-Adduktes<sup>[136]</sup>) führten zu keinen eindeutig identifizierbaren Produkten.

*Zusammenfassende Beobachtungen:*

- In Anwesenheit von Lewisäuren wie [Mo(NtBu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] kann es in DCM (oder anderen chlorierten Lösungsmitteln) zur Protonierung des HPCDPs kommen.
- Die Umsetzung von HPCDP mit SO<sub>2</sub> und S(NTs)<sub>2</sub> führt zu schwerlöslichen Feststoffen; Versuche der Beimischung geringer Mengen SO<sub>2</sub> in die Argonatmosphäre über stark verdünnten HPCDP-Lösungen (Toluol, THF, Et<sub>2</sub>O) führten nicht zu dem kontrollierten Wachstum von Einkristallen.
- Bei der Umsetzung von [InH<sub>3</sub>(NMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit HPCDP bei niedrigen Temperaturen in Toluol kommt es zu der Bildung einer hellgelben Lösung, die beim Erreichen von Raumtemperatur (bzw. ab ca. -10 °C) zu einer farblosen Suspension reagiert; Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie scheiterte an dem Problem der Überführung der gekühlten Lösung in ein NMR-Rohr über eine gekühlte Kanüle, bei der es zur Entfärbung der Lösung kam.

- Bei der Verwendung eines Äquivalents von HPCDP als Base kann die Abtrennung des protonierten CDPs von ebenfalls schwerer löslichen Verbindungen problematisch sein; so wurden im Zuge der Reaktion mit  $\text{HSiCl}_3$  und nach dem (vermeintlich vollständigen) Abtrennen von  $[\text{HPCDPH}]\text{Cl}$  durch Extraktion des Silans mit Toluol Einkristalle erhalten, bei denen es sich um das protonierte CDP handelte.
- Diphosgen ist als Toluollösung erhältlich, aber relativ unreaktiv; eine Reaktion mit gasförmigen Phosgen wurde bislang nicht durchgeführt.

### 3.7 Wasserstoffbrückenwechselwirkungen als Werkzeug für das Aufspüren von Elektronendichte?

Auffällig in den meisten Festkörperstrukturen von HPCDP – beispielsweise in der ersten, von Vincent und Wheatley veröffentlichten<sup>[2]</sup> – ist die Co-Planarität zwei der sechs Phenylreste und der CDP-Einheit (Abbildung 102). In dieser Konformation mit Torsionswinkeln von  $2.32(1)^\circ$  (C1-P1-C2-C3) und  $6.35(1)^\circ$  (C1-P2-C26-C27) sind die *ortho*-Protonen der arylischen Kohlenstoffe C3 und C27 in relativ kurzem Abstand (der idealisierte  $C^{\text{Aryl}}\text{-H}$ -Abstand beträgt  $1.086 \text{ \AA}$ <sup>[137]</sup>) zum Carbon: mit einem  $C1 \cdots HC_{\text{Ar}}$ -Abstand von  $2.55 \text{ \AA}$  (die hier abgebildete Struktur wurde im Rahmen der Dissertation von Silas Böttger erhalten<sup>[37]</sup>) ist eine Wechselwirkung der Protonen mit dem freien Elektronenpaar des Carbons von  $\sigma$ -Symmetrie (entspricht dem HOMO-1 von HPCDP<sup>[7]</sup>) denkbar. Eine zweite Gruppe von Phenylresten (Torsionswinkel von  $16.08(1)^\circ$  und  $17.79(1)^\circ$ ) weist P- $C_{\text{ipso}}$ -Bindungslängen von  $d(\text{P1-C8}) = 1.831(1) \text{ \AA}$  und  $d(\text{P2-C26}) = 1.836(2) \text{ \AA}$  auf, die um  $0.01 \text{ \AA}$  länger sind als die P-C-Abstände, die in der dritten Gruppe von Phenylsubstituenten vorliegen (Abbildung 102 und Tabelle 32). Diese Werte deuten auf eine schwache Rückdonierung beider freien Elektronenpaare in die  $\sigma^*(\text{P-C}_{\text{ipso}})$ -Orbitale entsprechender Symmetrie hin.<sup>[138]</sup>

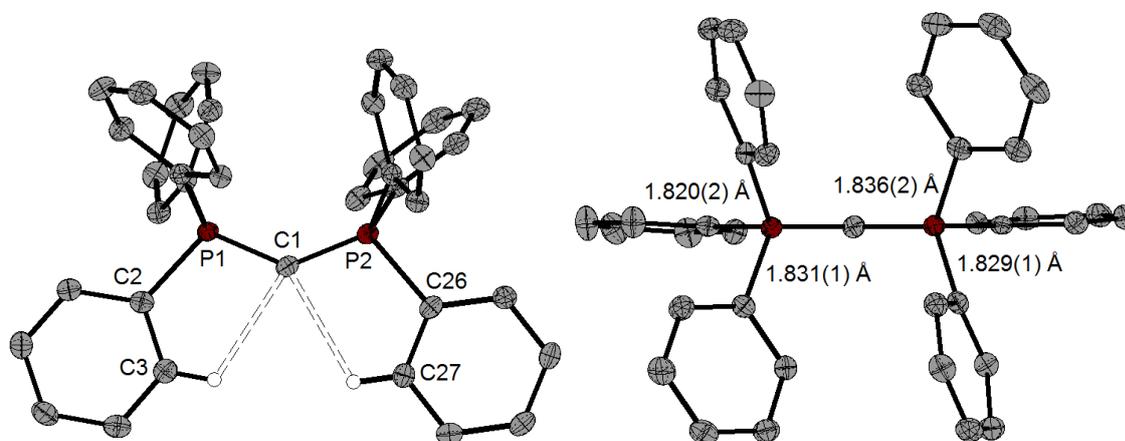


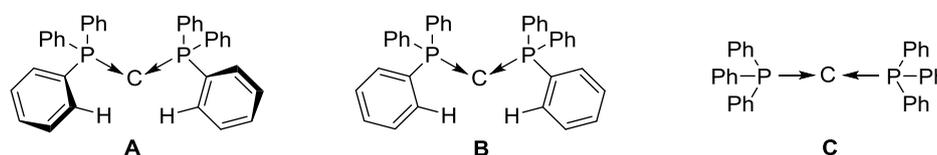
Abb. 102: Molekülstruktur von HPCDP (triklin,  $P_1$ ) aus zwei verschiedenen Blickwinkeln.<sup>[37]</sup>

Während die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen aromatischen Protonen und Fluorsubstituenten in Verbindungen wie Difluoridotriphenylphosphoran ( $d(\text{F} \cdots \text{HC}_{\text{Ar}}) = 2.24$  und  $2.38 \text{ \AA}$ <sup>[135]</sup>) bekannt ist, sollte die in HPCDP vorliegende Wechselwirkung eher schwach sein. Dennoch scheint sie stark genug zu sein, um (vermutlich ebenfalls schwache) sterische Wechselwirkungen überzukompensieren. Damit könnte die Identifizierung derartiger Kontakte

in Festkörperstrukturen eine Möglichkeit darstellen, Zentren hoher Elektronendichte – also beispielsweise freie Elektronenpaare – aufzuspüren.

Unter Berücksichtigung dieser attraktiven Wechselwirkungen ist es bemerkenswert, dass die einzige veröffentlichte Festkörperstruktur einer gewinkelten HPCDP-Modifikation ( $P2_12_12_1$ ) in der zwei der Phenylsubstituenten nicht co-planar zur PCP-Ebene, sondern dazu abgewinkelt, stehen, auch die einzig bekannte Modifikation ist, die keine Tribolumineszenz und ein deutlich verschobenes Emissionsmaximum (Tabelle 33) zeigt.<sup>[4]</sup>

Auf Grundlage dieser im Laufe vieler Jahrzehnte zusammengetragenen Ergebnisse können die vielen Polymorphe des HPCDPs – darunter das im Jahr 2017 veröffentlichte, lineare HPCDP – in drei Gruppen (hier: **A**, **B** und **C**) gemäß Abbildung 103 unterteilt werden.



**Abb. 103:** Einteilung der großen Zahl strukturell charakterisierter Polymorphe von HPCDP in drei Gruppen.

Ausgewählte Strukturparameter und spektroskopische Daten der verschiedenen Modifikationen von HPCDP sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

**Tabelle 33:** Ausgewählte Strukturparameter und spektroskopische Daten der verschiedenen Modifikationen von HPCDP.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Raumgruppe	Orthorhombisch ( $P2_12_12_1$ ) <sup>[6]</sup>	Polymorph ( <i>hier:</i> triklin $P_1$ ) <sup>[2]</sup>	Trigonal ( $R\bar{3}$ ) <sup>[2]</sup>
Torsionswinkel ( $C_{ortho}-C_{ipso}-C'_{ortho}-C'_{ipso}$ )	114°	8°	60°
CH( <i>ortho</i> )...C1- Abstände	<b>2.68 Å</b> <b>2.73 Å, 2.84 Å</b> 3.22 Å, 3.52 Å	<b>2.55 Å</b> (H3/27) <b>2.84 Å</b> 3.69 Å	<b>2.74 Å</b>
Tribolumineszent? <sup>[1]</sup>	Nein	Ja	?
Photolumineszenz <sup>[1]</sup>	$\lambda_{emiss} = 575$ nm	$\lambda_{emiss} = 530$ nm	?

### 3 Ergebnisse und Diskussion

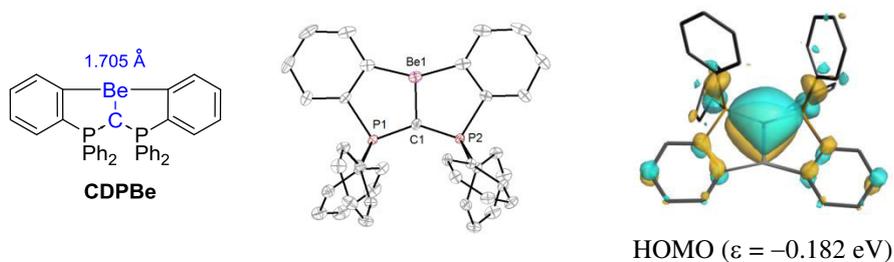
---

In Zusammenarbeit mit Arbeitsgruppen von der Philipps-Universität Marburg und einem Kooperationspartner in Canada wurden weitere experimentelle und theoretische Studien verfolgt, die zum Zeitpunkt der Niederschrift fort dauern.

## 4 Zusammenfassung

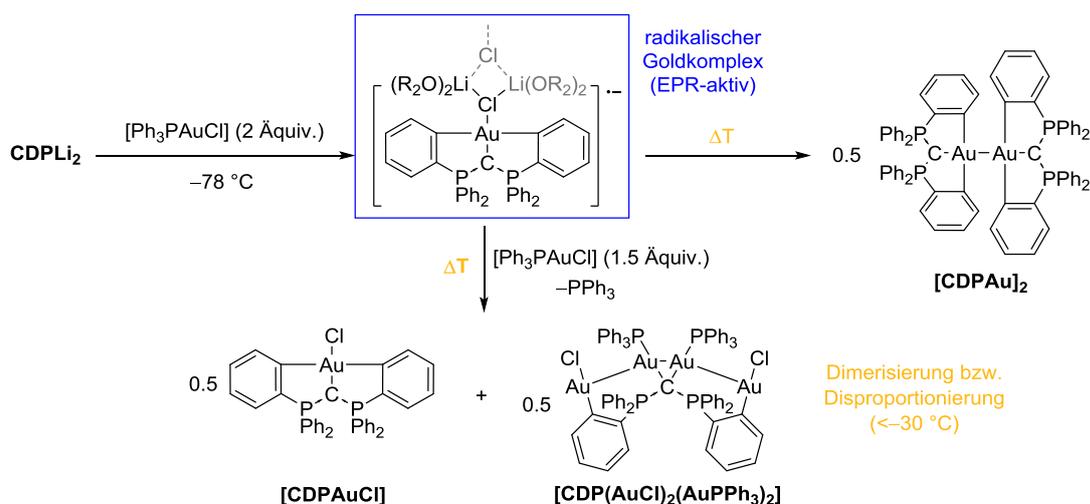
Kapitel II der vorliegenden Arbeit stellt die experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Erweiterung der Chemie der Carbodiphosphorane vor.

In den Abschnitten 3.1 und 3.2 dieses Kapitels wurden Umsetzungen des dilithiierten CDPs (**CDPLi<sub>2</sub>**) mit Übergangsmetallverbindungen beschrieben. Der im Zuge der Reaktion von **CDPLi<sub>2</sub>** mit BeCl<sub>2</sub> gebildete Beryllium(II)-Pinzettenkomplex **CDPBe** konnte, in Kooperation mit Dr. Magnus Buchner, strukturell charakterisiert werden: es wurde ein trigonal-planarer Komplex erhalten, der die kürzeste bislang beschriebene Beryllium(II)-Kohlenstoffbindung ( $d(\text{C}^{\text{CDP}}-\text{Be}) = 1.705(2) \text{ \AA}$ ) aufweist. Dabei trägt das zweite freie Elektronenpaar des Carbons von  $\pi$ -Symmetrie – gemäß quantenchemischer Rechnungen – in geringem Maße zur bindenden Wechselwirkung bei.

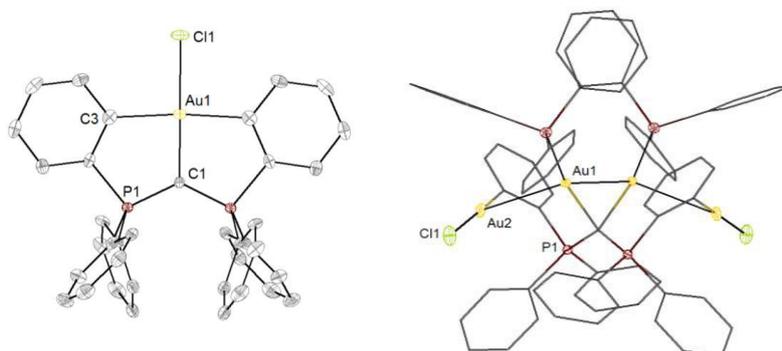


Mechanistische Studien der Reaktion von **CDPLi<sub>2</sub>** mit [Ph<sub>3</sub>AuCl] lieferten Hinweise auf für Gold(I)-Verbindungen bislang unbekannte (formale) Disproportionierungsreaktionen zu Gold(0) und Gold(II): bei niedriger Temperatur wurde eine tiefblaue Reaktionslösung erhalten und mittels EPR-Spektroskopie das Vorliegen einer radikalischen Spezies bestätigt. Auf Grundlage von Reaktivitätsstudien und durch die Charakterisierung dreier bei Raumtemperatur gebildeter Gold-CDP-Verbindungen mit formalen Oxidationsstufen des Goldes von +1, +2 und +3 und mithilfe quantenchemischer Rechnungen (Dr. Diego Andrada) wurde auf die Bildung einer Radikalspezies geschlossen, die durch den nicht-unschuldigen CDP-Ligand stabilisiert wird.

#### 4 Zusammenfassung

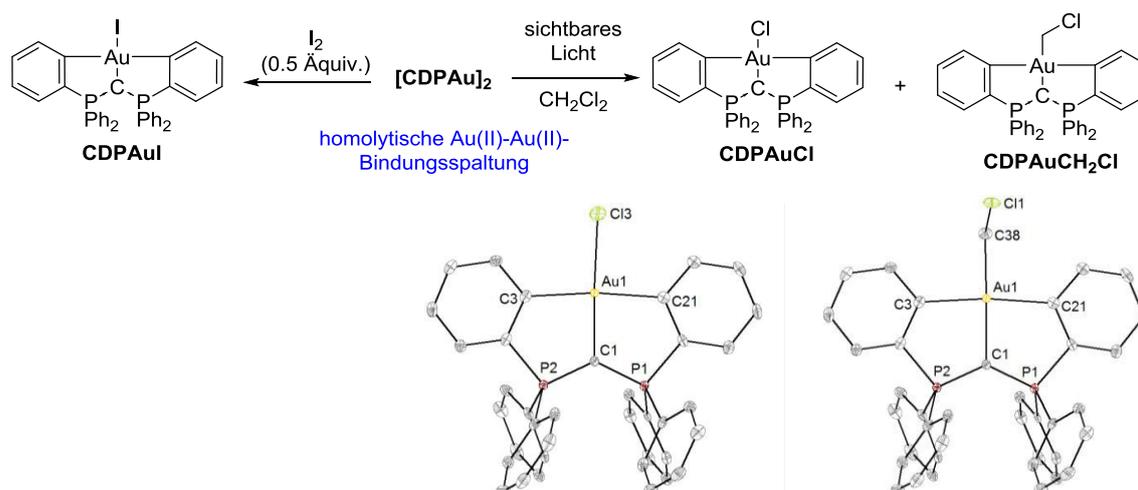


Bei Raumtemperatur treten demgemäß Dimerisierungs- bzw. Disproportionierungsreaktionen zu  $[\text{CDPAu}]_2$  bzw.  $[\text{CDP}(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$  und  $[\text{CDPAuCl}]$  ein. Mittels Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen konnten die Strukturen von  $[\text{CDPAuCl}]$  und dem tetranuklearen Gold(I)-Komplex  $[\text{CDP}(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$  mit kurzen Au-Au-Abständen, die auf starke metallophile Wechselwirkungen hindeuten, aufgeklärt werden.

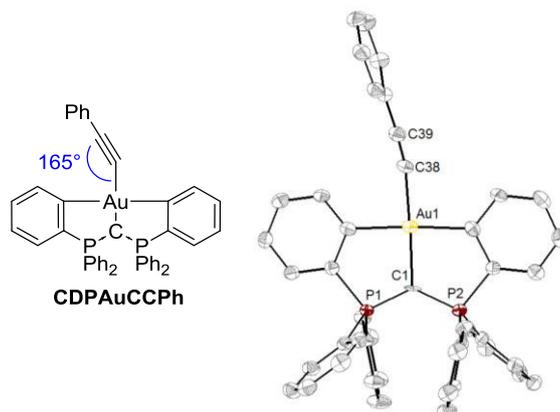


Reaktivitätsstudien am Hauptprodukt der Reaktion von  $\text{CDPLi}_2$  mit zwei Äquivalenten  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ , dem mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, LIFDI(+)-Massenspektrometrie, UV/Vis-, Fluoreszenz- und IR-Spektroskopie sowie Cyclovoltammetrie charakterisierten, dinuklearen Gold(II)-Komplex  $[\text{CDPAu}]_2$ , zeigten den latenten Radikalcharakter dieser diamagnetischen Verbindung auf: so führt die Reaktion mit Iod zum entsprechenden Gold(III)-Iodidokomplex. Unter Lichteinfluss reagiert  $[\text{CDPAu}]_2$  in DCM unter homolytischer Au-Au-Bindungsspaltung zu den strukturell als Co-Kristallisat charakterisierten Gold(III)-Chlorido- und Methylchloridokomplexen.

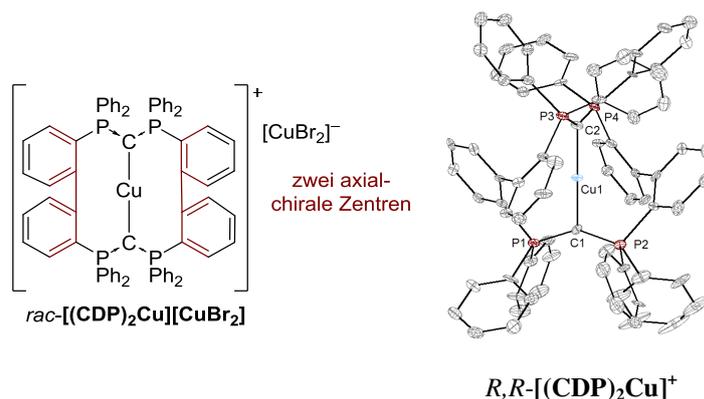
## 4 Zusammenfassung



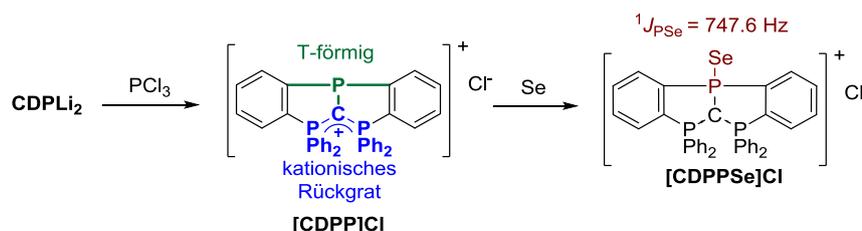
Durchgeführte Folgereaktionen des bei niedriger Temperatur gebildeten, tiefblauen Intermediats führten unter anderem zu der strukturellen Charakterisierung des durch Umsetzung mit Phenylacetylen erhaltenen Gold(III)-Alkin-Komplexes **CDPAuCCPh** mit stark abgewinkeltm Alkinliganden.



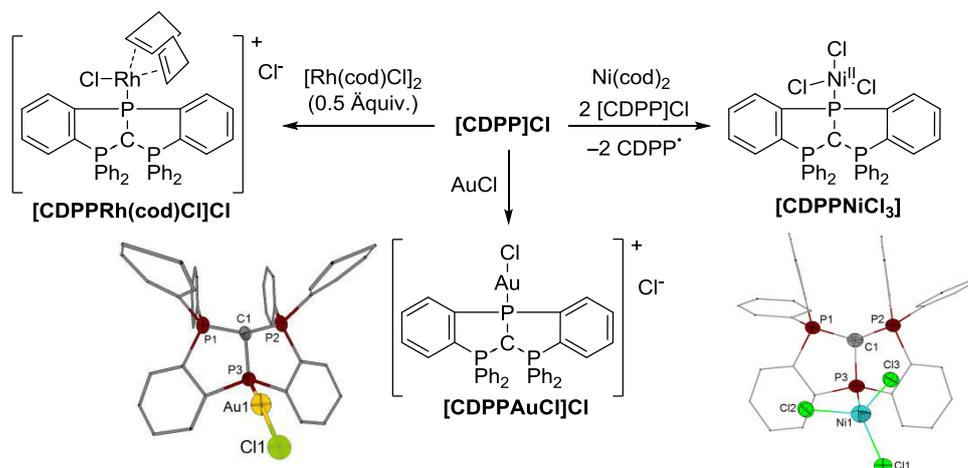
Durch die Umsetzung mit Kupferdibromid wurde, ausgehend von **CDPLi<sub>2</sub>**, das erste makrozyklische Bis-CDP in Form des monokationischen Kupfer(I)-Komplexes  $[(CDP)_2Cu]^+$  erhalten. Im Festkörper liegt ein racemisches Gemisch aus (*R,R*)- und (*S,S*)-Isomeren des Komplexes mit zwei axial-chiralen Zentren vor. Diese und weitere untersuchte Reaktionen mit offenschaligen Übergangsmetallverbindungen haben den Nachteil, unselektiv zu verlaufen, beispielsweise unter der Bildung nur einfach Aryl-Aryl-verknüpfter Spezies.



Kapitel 3.3 widmet sich dem kationischen, T-förmig konfigurierten Phosphin  $[CDPP]Cl$ , das durch direkte Reaktion von  $[CDPLi_2]$  mit Phosphortrichlorid dargestellt werden konnte. Die weitere Umsetzung mit elementarem Selen lieferte das entsprechende Selenidophosphan, dessen im  $^{77}Se$ -NMR-Spektrum gefundene Kopplungskonstante  $^1J_{PSe} = 747.6$  Hz auf einen moderaten Donorcharakter des Phosphins hindeutet.



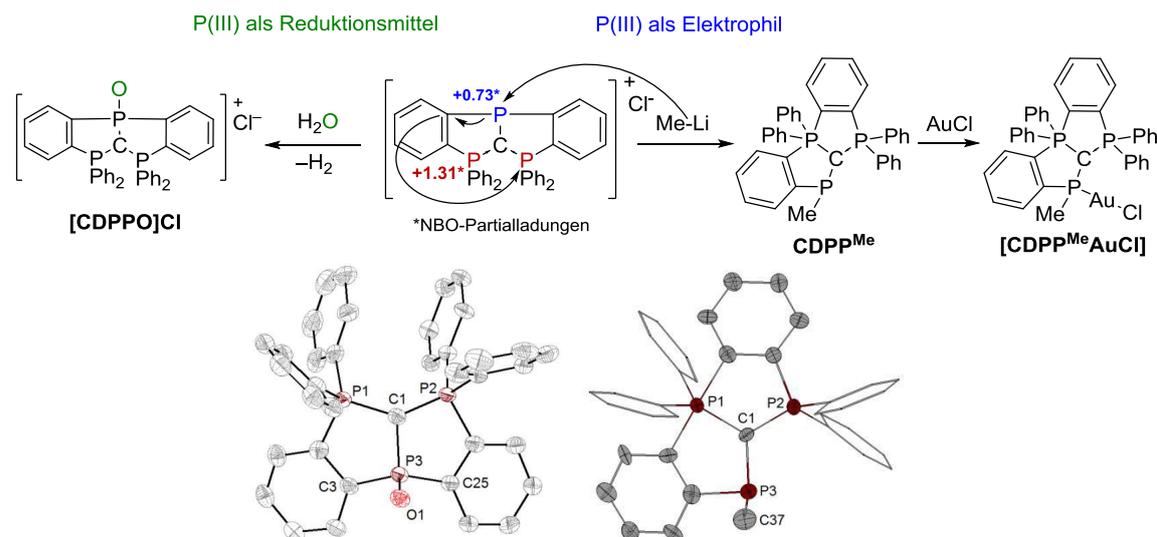
Die Koordinationschemie von  $[CDPP]Cl$  und die katalytische Aktivität der erhaltenen Komplexe wurde untersucht. Mit Goldchlorid wurde der kationische Komplex  $[CDPPAuCl]Cl$  erhalten; gegenüber der hochreaktiven Nickel(0)-Spezies reagiert der Ligand als Oxidationsmittel, wodurch der entsprechende Nickel(II)-Komplex  $[CDPPNiCl_3]$  gebildet wird.



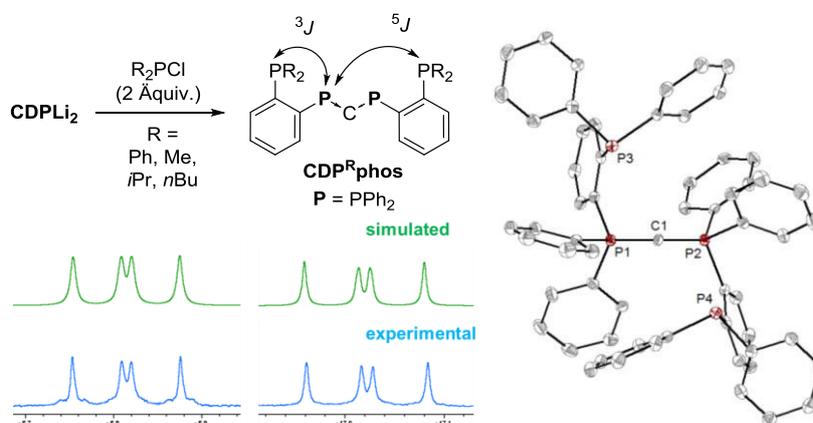
Entgegen der mittels quantenchemischer Rechnungen ermittelten Partialladungen von  $[CDPP]Cl$  erfolgt der nukleophile Angriff von Methylithium am weitaus weniger

## 4 Zusammenfassung

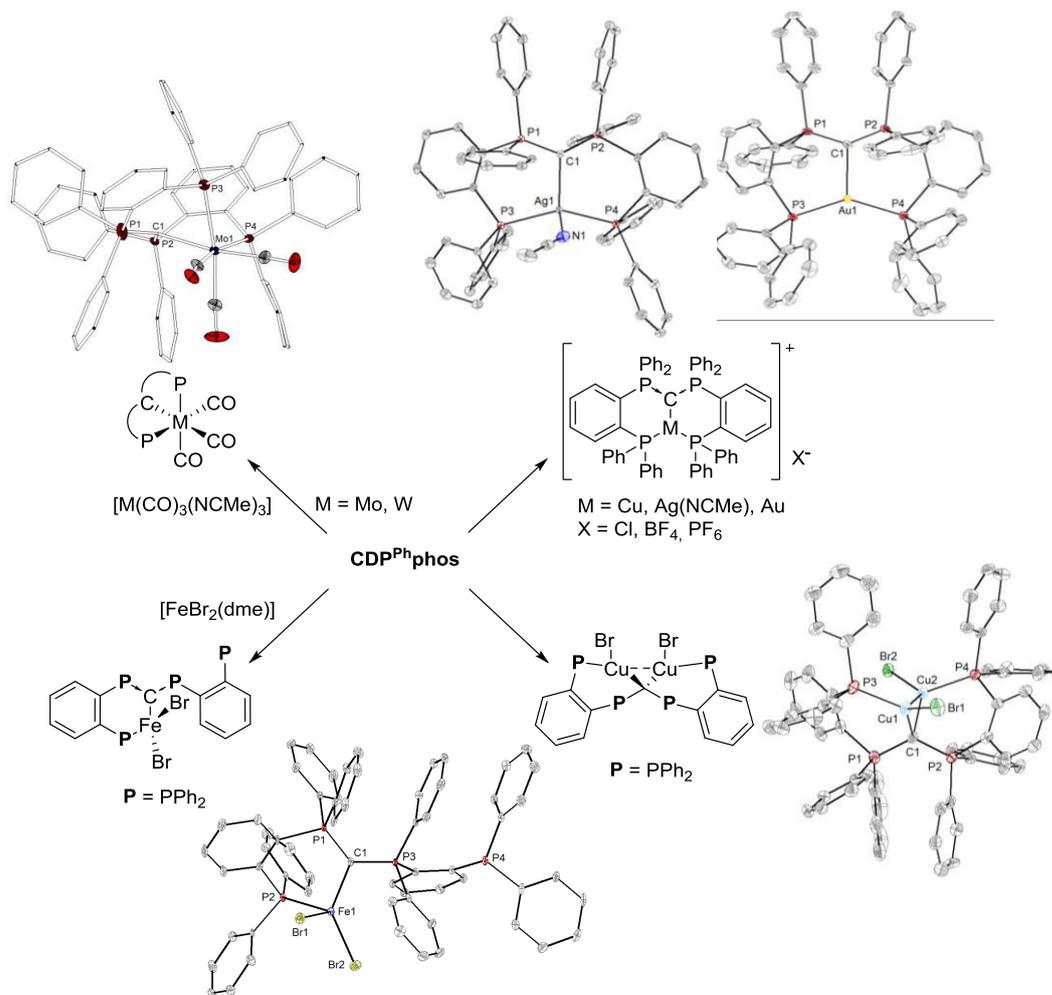
elektropositiven Phosphin. Durch intramolekularen Ringschluss des durch  $P-C^{Aryl}$ -Bindungsbruch generierten Arylanions an einem Phosphoratom der CDP-Einheit kommt es zu der Bildung eines bicyklischen Systems  $CDPP^{Me}$ , in dem drei unterschiedlich substituierte Phosphoratome vorliegen. Dagegen ist das Phosphin von  $[CDPP]Cl$  leicht oxidierbar: wie erste Reaktionsstudien andeuten, reagiert dieses bereits mit Wasser unter oxidativer Addition zum Phosphoran.



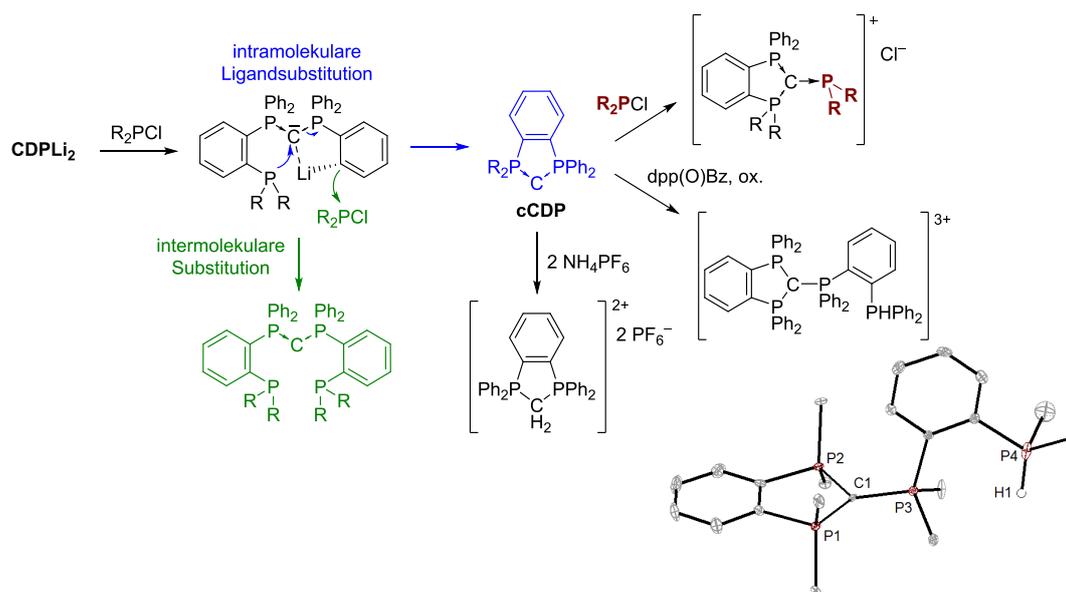
Neutrale ( $P^{\wedge}C^{\wedge}P$ )-Pinzettenliganden mit zwei zusätzlichen Phosphindonoren und CDP-Rückgrat,  $CDP^R\text{phos}$ , können durch die Umsetzung von  $CDPLi_2$  mit Dialkyl- oder Diarylphosphinen erhalten werden (Kapitel 3.4). Wie kombinierte NMR-spektroskopische Studien in Kooperation mit Dr. Xuilan Xie, sowie strukturelle und quantenchemische Untersuchungen ergaben, werden durch die räumliche Nähe der terminalen Phosphine und der Phosphoratome des CDP-Gerüsts ungewöhnlich große  $^5J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von 10.6 Hz bis 12.2 Hz beobachtet.



Umsetzungen des neu gewonnenen Pinzettenliganden **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit Komplexen der d-elektronenreichen und -armen Übergangsmetalle führten zu Verbindungen mit oktaedrisch, tetraedrisch und trigonal-planar koordiniertem Zentralatom. Diese wurden durch spektroskopische und strukturelle Untersuchungen sowie durch Reaktivitätsstudien näher charakterisiert.



Im Zuge der Synthese von **CDP<sup>R</sup>phos** (R = Me, *i*Pr, *n*Bu, Ph) wurden mehrere zyklische, fünfgliedrige CDP-Derivate (**cCDP<sup>R</sup>**) erhalten. Detaillierte mechanistische Studien deuten darauf hin, dass diese durch die Verdrängung eines an das Carbon koordinierten Phosphins durch ein weiteres entstehen. Eine derartige Reaktivität, die dem für Übergangsmetallverbindungen klassischen Reaktionspfad der Phosphinligandsubstitution entspricht, wurde für koordinierte Kohlenstoffverbindungen bislang nicht beschrieben, aufgrund der besonderen Donor-Akzeptor-Bindungssituation in Carbonen aber vorhergesagt.



Auch bei der Umsetzung des Liganden **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen wurden Derivate des **cCDPs** und Folgeprodukte erhalten, die auf den Reaktionspfad der intramolekularen Substitution eines terminalen Phosphins am zentralen Kohlenstoffatom hindeuten.

Zusammenfassend wurde im Rahmen dieser Arbeit die Chemie der Carbodiphosporane um neue Ligandensysteme und deren Metallkomplexe erweitert und deren Molekülstrukturen, spektroskopische und z. T. elektrochemische Eigenschaften untersucht. Durch quantenchemische Rechnungen, die teilweise durch Dr. Diego Andrada und zum anderen Teil eigenständig durchgeführt wurden, und Reaktivitätsstudien wurden ungewöhnliche Reaktionspfade wie die formale Disproportionierung von Gold(I) zu Gold(II) und Gold(0) und die Ligandsubstitution am koordinierten Kohlenstoff erforscht.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Vorbemerkungen

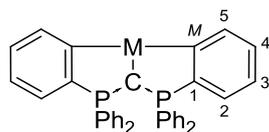
Ein großer Teil der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden in Form englischsprachiger, unveröffentlichter Manuskripte bzw. den entsprechenden Hintergrundinformationen niedergeschrieben. An dieser Stelle wird auf eine Übersetzung aller bereits verfassten experimentellen Prozeduren verzichtet, die Widergabe erfolgt in englischer Sprache.

### 5.2 General Remarks

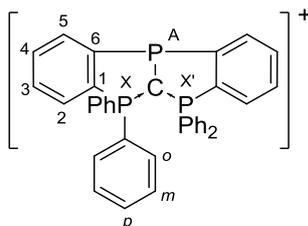
Reactions were carried out under inert atmosphere using standard Schlenk techniques. Moisture and air sensitive substances were stored in a conventional nitrogen-flushed glovebox. Solvents were purified according to literature procedures, passed through columns of aluminium oxide, 3 Å molecular sieves, and R3-11G-catalyst (BASF), and kept under an inert atmosphere. *N*-butyllithium solution (2.5 mol L<sup>-1</sup> in hexane) was purchased from Sigma-Aldrich and used as received. If not stated otherwise, starting materials were purchased and used as received, or synthesized according to literature procedures.

#### 5.2.1 Numbering Schemes

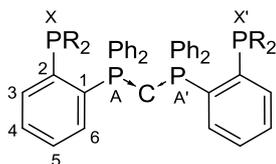
Aromatic positions of *ortho*-metalated hexaphenylcarbodiphosphorane **CDPM** are named as followed:



Aromatic positions and phosphorous atoms of **[CDPP]<sup>+</sup>** are named as followed:



Aromatic positions and phosphorous atoms of **CDP<sup>R</sup>phos** are named as followed:



### 5.2.2 NMR Spectroscopy

Spectra were recorded on the following spectrometers: NMR: Bruker ARX300, Bruker DRX400, Bruker DRX500. The resonance of the residual protons in the deuterated solvent was used as internal standard for <sup>1</sup>H NMR. The solvent peak of the deuterated solvent was used as internal standard for <sup>13</sup>C NMR. <sup>31</sup>P NMR chemical shifts are reported in ppm downfield from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and referenced to an external 85% solution of phosphoric acid in D<sub>2</sub>O; all presented <sup>31</sup>P NMR spectra are, if not declared differently, broadband proton decoupled.

### 5.2.3 Mass Spectrometry

Mass spectrometry was carried out by the service department of Philipps-Universität Marburg on the following spectrometers/analyzers: MS: LTQ-FT, QStarPulsar i (Finnigan); HR-FD/FI/LIFDI mass spectra were acquired with a AccuTOF GCv 4G (JEOL) Time of Flight (TOF) mass spectrometer; an internal or external standard was used for drift time correction.

### 5.2.4 Elemental Analysis

Elemental analysis was carried out by the service department of Philipps-Universität Marburg on the Vario Micro Cube Elemental Analyzer. Air sensitive samples were filled into a tin crucible under inert atmosphere.

### 5.2.5 UV/vis Spectroscopy

UV/vis spectra (powder and solution, respectively) were carried out at a Shimadzu UV-1601 PC spectrometer.

### 5.2.6 Fluorescence Spectroscopy

Fluorescence spectroscopy on solutions of the compound sample was performed at Varian Cary Eclipse spectrometer.

### 5.2.7 IR Spectroscopy

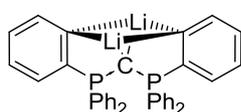
ATR-FT IR spectroscopy was carried out at a Bruker *Alpha-P* spectrometer under inert atmosphere. Spectra were evaluated using OPUS 6.5. The intensity of the absorption band is indicated as w (weak), m (medium), s (strong), and br (broad).

### 5.2.8 EPR Spectroscopy

EPR spectroscopy was performed on Bruker ESP 300 (X-band spectrometer) in solution or frozen solutions and carried out by Dr. Olaf Burghaus, Philipps-Universität Marburg.

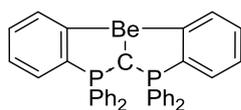
## 5.3 Experimental Procedures

### 5.3.1 Optimized Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$



To a suspension of  $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$  (15.0 g, 28.0 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (500 mL) a solution of *n*-butyllithium (22 mL, 55 mmol,  $2.511 \text{ mol L}^{-1}$  in hexane) was added over a period of 45 min at  $0^\circ\text{C}$ , whereupon a yellow solution was obtained. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was taken up with pentane (200 mL), filtrated, and washed with pentane (3 x 50 mL). After drying under reduced pressure at  $40^\circ\text{C}$ , the product was obtained as off-white solids (14.1 g, 25.7 mmol, 92%). Analytical data are in accordance with previous reports.<sup>[37]</sup>

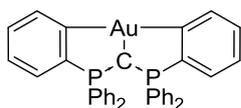
### 5.3.2 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Be}]$



In a J Young NMR tube,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (25 mg, 0.046 mmol) and  $\text{BeCl}_2$  (4 mg, 0.05 mmol) were suspended in 0.7 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  and heated up to  $60^\circ\text{C}$  for 24 h. The mixture was allowed to reach room temperature, and crystals grown from the saturated solution were identified as  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Be}]$  through single-crystal X-ray diffraction experiments.

### 5.3.3 Reaction of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$ with $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ at low temperatures

*Method A:*



A cold diethylether solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (100 mg, 0.182 mmol in 5 mL at  $-78^\circ\text{C}$ ) was added to a suspension of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (180 mg, 0.364 mmol) in diethylether (5 mL) at  $-78^\circ\text{C}$ , whereupon a suspension (intense dark-blue solution, colorless precipitate) was obtained after few seconds. After stirring for additional 30 min at the same temperature, the solution was transferred to a Schlenk tube via a cannula cooled to  $-78^\circ\text{C}$  (with acetone/dry ice filled into an adapter piece

equipped with two septa); during this procedure, a color change to dark-turquoise was observed (figure S1), indicating partial decomposition reaction. After evaporation of the solvent at  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , green-blue solids containing detected  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]$ , and side products, mainly  $\text{PPh}_3$  (as proofed by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy) was obtained. Exposed to air, the solids turn yellow within few minutes. Low-temperature NMR spectroscopic measurements did not provide meaningful data. Elemental analysis:  $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{AuP}_4\cdot 2\text{LiCl}$ ,  $816.33\text{ g/mol}$ ; calc. (found): C 54.44 (46.29), H 3.46 (4.49). UV/vis (200-800 nm, powder):  $\lambda_{\text{max}} = 472, 669\text{ nm}$ ; IR:  $\tilde{\nu} = 3045\text{ (w)}$ ,  $2954\text{ (w)}$ ,  $1879\text{ (w)}$ ,  $1584\text{ (w)}$ ,  $1478\text{ (w)}$ ,  $1433\text{ (m)}$ ,  $1261\text{ (w)}$ ,  $1179\text{ (w)}$ ,  $1095\text{ (s)}$ ,  $1026\text{ (m)}$ ,  $997\text{ (m)}$ ,  $799\text{ (br)}$ ,  $741\text{ (s)}$ ,  $727\text{ (m)}$ ,  $691\text{ (s)}$ ,  $654\text{ (m)}$ ,  $616\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$ ; LIFDI(+)-HRMS ( $m/z$ ):  $732.14100$  (calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ),  $732.14099$  (found,  $\Delta = -0.01\text{ ppm}$ ).

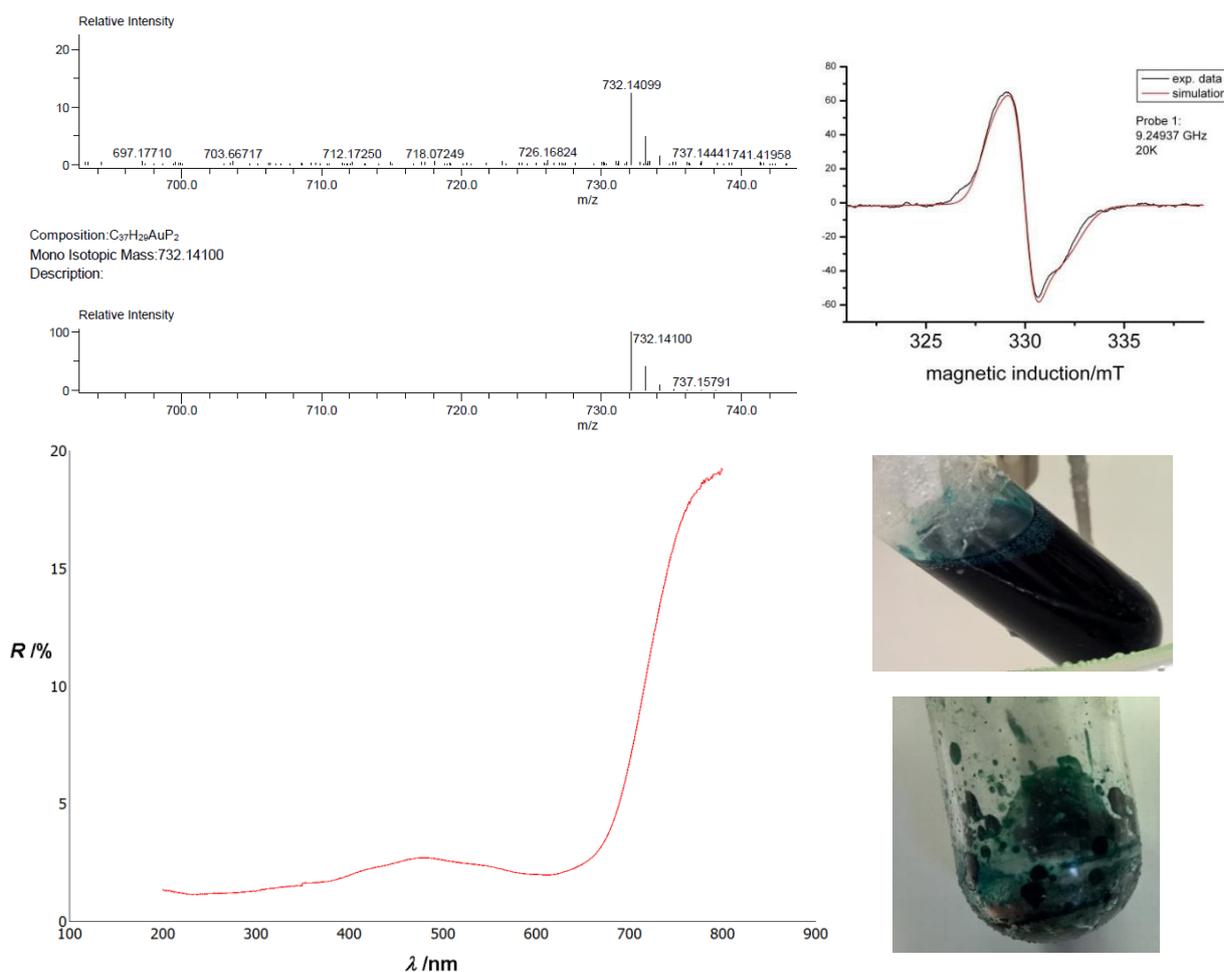
Several attempts to yield single crystals suitable for X-ray diffraction from reaction mixtures at low temperatures failed, probably due to side products (indicated by NMR spectroscopy, and elemental analysis) that cannot be separated.

#### *Method B:*

To a solution of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (180 mg, 0.364 mmol) in toluene (8 mL) was added a solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (100 mg, 0.182 mmol) in 5 mL toluene at  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Color change from colorless to deep-blue proceeded within seconds, and formation of precipitate was observed. Toluene solutions can be stored at  $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$  for months without any change of color. When allowed to reach room-temperature, color-change over green to yellow-orange proceeded. After one day, elemental gold deposited at the flask. Stirring in a cooling bath while slowly reaching higher temperatures leads to formation of greenish-grey precipitates, indicating the formation of nano-scaled gold particles.

Toluene solutions prepared according to this procedure were used for reactivity studies, temperature-dependent NMR, and EPR spectroscopy.

## 5 Experimenteller Teil



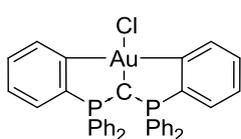
**Figure 5.1:** Top left: LIFDI(+)-HRMS spectrum of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]$ ; top right: EPR spectrum of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]$  in frozen toluene at 60 K (black trace: exp. data; red trace: simulation); bottom left: Solid state UV/Vis spectrum of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]$ ; bottom right: reaction mixture at  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  and room-temperature stable solids.

### Summary of additional synthetic procedures

#### i. Variation of solvents

Same spectroscopic data as described in *Method A* were obtained when the reaction was performed in THF, or THF/diethylether (1:1).

#### ii. Variation of stoichiometry

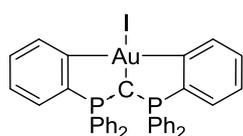


When  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  was reacted with  $<2$  equiv. of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  in diethylether, toluene, or THF, respectively, at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , dark-green-blue solutions were obtained, containing  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]$  (as verified by LIFDI(+)-HRMS, and EPR spectroscopy), and  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra showed remaining amounts of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  in the reaction mixture.

Reaction of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  with  $>2$  equiv. of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  in toluene at  $-78$  °C lead to dark-blue solutions containing  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]$  (as verified by LIFDI(+)-HRMS, and EPR spectroscopy), and  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra showed remaining amounts of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  in the reaction mixture. From an EPR tube of such a mixture (with 3 equiv. of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ ) stored at room temperature in the absence of light for one day, two sorts of single crystals (embedded in yellow powder of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  and other side products, such as  $\text{LiCl}$ ) suitable for single-crystal X-Ray diffraction experiments were obtained: Thin needles, which were identified as  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$ , and yellow plates of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$ . Attempts to isolate higher amounts of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$  and  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$  by up-scaling the reaction, and using up to 6 equiv. of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  in order to perform further analytics were unsuccessful: the two substances could not be separated from each other, and the precipitate by extraction with (and recrystallization from) toluene, benzene, dichloromethane, THF, diethylether, or acetonitrile, or single-crystal-picking properly. NMR spectroscopy, LIFDI(+) spectrometry ( $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{AuCl})_2(\text{AuPPh}_3)_2]$  could not be detected), and/or elemental analysis always indicated impurities.  $^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): assignment of superimposed aromatic signals was not possible;  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$   $\delta = 32.0$  ppm; LIFDI(+)-HRMS ( $m/z$ ) of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$ : 766.10203 (calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 766.10186 (found,  $\Delta = -0.22$  ppm).

### 5.3.4 Reactivity of the Radical Gold Complex

#### Reaction with Iodine



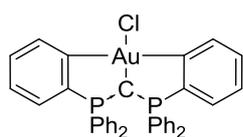
In a NMR tube,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (10 mg, 0.018 mmol) and  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (18 mg, 0.036 mmol) were dissolved in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) cooled to  $-78$  °C. After shaking for 1 min, a dark-blue suspension was obtained to which  $\text{I}_2$  (5 mg, 0.02 mmol) was added at  $-78$  °C. The NMR tube was shaken, whereupon an immediate color change from deep-blue to brownish-yellow proceeded.  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuI}]$  could be identified as main product in the obtained suspension.  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33.7$  ppm; LIFDI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 859.04547 (calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 859.04189 (found,  $\Delta = -4.17$  ppm). Same product is obtained when  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  is reacted with iodine at rt.

#### Reaction with (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO)

To a freshly-prepared, deep-blue solution of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (50 mg, 0.101 mmol) and  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (28 mg, 0.050 mmol) in toluene (5 mL) was added a solution of

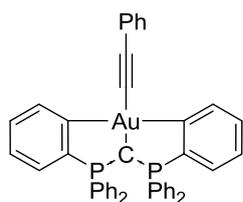
TEMPO (8 mg, 0.05 mmol) in toluene (2 mL) at  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A color-change to orange-yellow proceeded within seconds, and formation of a product mixture was observed through *in situ*  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. The targeted oxido gold(III) species could not be detected with HR-LIFDI(+) mass spectrometry.

#### Reaction with $\text{NOPF}_6$



$\text{NOPF}_6$  (36 mg, 0.21 mmol) was added to a freshly-prepared, deep-blue solution of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (50 mg, 0.101 mmol) and  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (28 mg, 0.050 mmol) in toluene (5 mL) in one portion at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A change of color from deep-blue to brownish-yellow was observed at  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The mixture was allowed to reach room temperature, and the solvent was removed under reduced pressure. Through NMR spectroscopy, and LIFDI(+) mass spectrometry,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$  was identified as main product of the reaction, whereas a presumable NO gold complex was not detected.

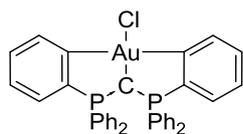
#### Reaction with Phenylacetylene



To a freshly-prepared, deep-blue solution of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (50 mg, 0.101 mmol) and  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (28 mg, 0.050 mmol) in toluene (5 mL) was added a solution of phenylacetylene (5 mg, 0.05 mmol) in toluene (0.2 mL) at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The reaction was monitored through temperature-dependent EPR spectroscopy, which showed a decay of the broad signal at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , but no characteristic hyperfine-splitting of a putative vinyl radical. Through  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy, LIFDI(+) mass spectrometry, and single-crystal X-ray diffraction experiments,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCCPh}]$  was identified as main reaction product (besides  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  and  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 25.4\text{ ppm}$ ; LIFDI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 832.172311 (calc. for  $[\text{M}]^{*+}$ ), 832.20843 (found).

Single-crystals of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCCPh}]$  suitable for X-ray diffraction experiments were grown from a saturated toluene solution at  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

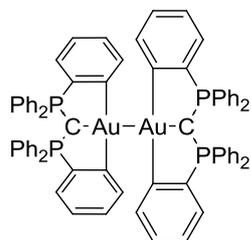
#### Reaction with Oxygen



A toluene solution of the deep-blue reaction mixture (prepared according to the procedure described in 5.3.3) was cooled to  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The nitrogen atmosphere was removed *in vacuo* and replaced by dry dioxygen. While the reaction mixture was allowed to reach higher temperatures, a color-change to yellow-orange was observed at  $-45$  to  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The solvent was removed under reduced pressure. Through

NMR spectroscopy, and LIDFI(+) spectrometry,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$  was identified as main product of the reaction.

### 5.3.5 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$

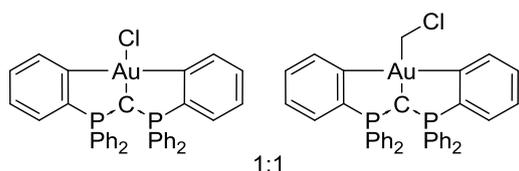


To  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (200 mg, 0.365 mmol) suspended in toluene (10 mL) was added a cooled toluene solution ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 mL) of  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (360 mg, 0.728 mmol) at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . The solution was stirred for 18 h whereupon it was allowed to reach room temperature. The solvent was removed under reduced pressure; the residue was taken up in dichloromethane (50 mL) and passed through a thin plug of silica gel. After washing with cold dichloromethane (2x10 mL) and pentane (2x10 mL), the product was obtained as yellow powder (128 mg, 0.0876 mmol, 24%).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.96\text{-}7.69$  (m, 52 H), 8.60 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm; assignment of superimposed aromatic signals (except for low-field shifted 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) using 2D NMR methods was not possible;  $^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 37.1$  ppm; UV/vis (0.1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 264, 343, 403$  nm; Fluorescence (0.1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 389, 437, 529$  nm; IR:  $\tilde{\nu} = 3051$  (m, br), 1585 (w), 1479 (m), 1465 (w), 1434 (s), 1331 (w), 1310 (w), 1260 (w), 1182 (w), 1158 (w), 1098 (s), 1026 (w), 997 (w), 860 (w), 799 (m, br), 743 (m), 726 (w), 691 (s), 534 (w), 523 (w), 502 (w), 482 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; LIFDI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 1462.26635 (calc. for  $[\text{M}]^+$ ), 1462.26433 (found,  $\Delta = -1.38$  ppm); ( $m/z$ ): 1463.2741 (calc. for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 1463.2727 (found,  $\Delta = -0.98$  ppm).

$[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  is poorly soluble in THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ , benzene, toluene, bromobenzene,  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , and DMSO. All attempts to grow suitable crystals from different solvent(s) (mixtures) at various temperatures were unsuccessful yet:  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  precipitated as microcrystalline solids or amorphous powder in each case.

### 5.3.6 Reactivity of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$

#### Reaction with $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

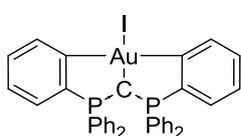


In the course of attempts to grow single crystals of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$ , from a saturated dichloromethane solution that has been exposed to visible light for one day,  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum showed the appearance of two new signals. Yellow, plate-like single crystals and amorphous yellow precipitate were obtained after storing the solution overnight at  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ . Single crystal X-Ray diffraction experiments revealed a co-crystallizate of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$  and

$[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCH}_2\text{Cl}]$  present 1:4 in the unit cell.  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.47$  (brm, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCH}_2\text{Cl}]$ ), 8.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$ ), 2.72 (brs, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCH}_2\text{Cl}]$ ) ppm; assignment of superimposed aromatic signals (except for low-field shifted 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) using 2D NMR methods was not possible;  $^{31}\text{P-NMR}$  (101.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 32.0$  ( $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCH}_2\text{Cl}]$ ), 29.8 ( $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$ ) ppm.

Single-crystals suitable for X-ray diffraction experiments were grown from a saturated dichloromethane solution at  $-28$  °C.

#### Reaction with Iodine



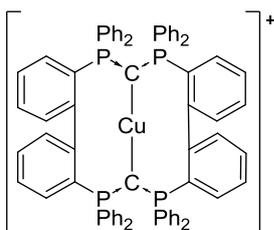
In a NMR tube,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  (25 mg, 0.017 mmol) and  $\text{I}_2$  (4 mg, 0.02 mmol) were dissolved in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) at room temperature.

After shaking for 10 sec, complete conversion of the violet iodine was observed. Analytical data is in accordance to the product obtained through the procedure described in 5.3.4.

#### Reaction with Oxygen

A solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  (20 mg, 0.012 mmol) in DCM (2 mL) was cooled to  $-100$  °C, and evacuated. Dry oxygen was filled in and the solution was stirred for 24 h. In the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of the solution, only the signal of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Au}]_2$  was detected.

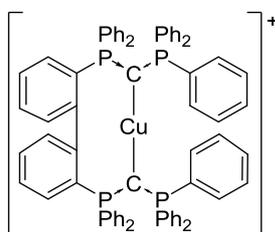
#### 5.3.7 Synthesis of $\{[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]\}$



To a solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (80 mg, 0.146 mmol, 1.00 eq) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) was added  $\text{CuBr}_2$  (32.6 mg, 0.146 mmol, 1.00 eq) in one portion at  $0$  °C. A color-change from yellow to deep-red was observed. After stirring for additional 30 min at ambient temperature, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was washed with pentane (2 x 10 mL) and recrystallized from MeCN at room temperature. Single crystals obtained through this procedure were analyzed by means of X-ray diffraction experiments. The remaining yellow crystalline material was separated from the dark red-brown solvent, washed with pentane (2 mL) and dried *in vacuo*. The product was isolated in a yield of 9% (14.9 mg, 0.0121 mmol).  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.12\text{-}7.22$  (m, br) ppm; assignment of superimposed and broad aromatic signals was not possible;  $^{31}\text{P-NMR}$  (101.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 32.0$  ppm; ESI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 1131.2594  $\text{g mol}^{-1}$  (calc. for  $[\text{C}_{74}\text{H}_{56}\text{CuP}_4]^+$ : 1131.2634  $\text{g mol}^{-1}$ ).

Single-crystals suitable for X-ray diffraction experiments were grown from a saturated acetonitrile solution at  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

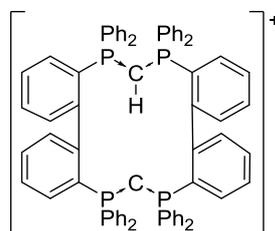
### 5.3.8 Attempted synthesis of $\{[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Cu}]\text{CuBr}_2\}$



To a solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (120 mg, 223  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in THF (5 mL) was added a solution of  $\text{CuBr}_2$  (100 mg, 446  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq) in THF (5 mL) dropwise at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Upon addition, a color change from light-yellow over dark-green to deep-red was observed. The reaction mixture was stirred for additional 18 h, after which an *in situ*  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum showed no signal. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was taken up in MeCN, filtrated, and dried under reduced pressure. Through LIFDI(+)-HRMS, only the singly coupled ligand in form of its cationic copper(I) complex  $\{[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ph}_2\}_2\text{Cu}\}^+$  and related fragments were detected. LIFDI(+)-HRMS: ( $m/z$ ) = 1133.2779  $\text{g mol}^{-1}$ ; calc. for  $[\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{CuP}_4]^+$ : 1133.2900  $\text{g mol}^{-1}$ .

### 5.3.9 (Attempted) Syntheses of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2]$

*Method A:*



A solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (80 mg, 0.146 mmol, 1.00 eq) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) was added to a suspension of  $\text{CuBr}_2$  (32.6 mg, 0.146 mmol, 1.00 eq) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 mL) at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . After stirring for additional 30 min at ambient temperature, the mixture was filtrated through Celite<sup>®</sup>. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was washed with pentane (2 x 5 mL), and dried *in vacuo*. The orange-yellow solids were dissolved in MeOH (10 mL) and KCN (19 mg, 0.29 mmol, 2.0 eq) was added in one portion. After stirring for one hour, *in situ*  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy indicated the formation of new species, including hexaphenylcarbodiphosphorane. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in THF. After filtration, the solvent was removed under reduced pressure, and the residue was dried *in vacuo*. NMR spectroscopic and mass spectrometric analysis of the yellow solids revealed the presence of a product mixture, with the singly protonated, macrozyklic ligand  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2]$  as main product. Attempts to isolate the ligand through recrystallization from different solvents/solvent mixtures failed.  $^{31}\text{P}$ -NMR (101.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -5.7$  (hexaphenylcarbodiphosphorane), 21.3 (d,  $^3J_{PP} = 18.3\text{ Hz}$ ), 21.5 (d,  $^3J_{PP} = 18.3\text{ Hz}$ ) ppm; ESI(+)-HRMS: ( $m/z$ ) = 1069.3410  $\text{g mol}^{-1}$ ; calc. for  $[\text{C}_{74}\text{H}_{56}\text{P}_4+\text{H}^+]$ : 1069.3405  $\text{g mol}^{-1}$ .

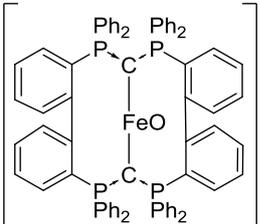
*Method B:*

$[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (40 mg, 0.07 mmol, 1.00 eq) were dissolved in  $\text{Et}_2\text{O}$  (4 mL) and added to a suspension of  $\text{CuCl}$  (15 mg, 0.14 mmol, 2.00 eq) in THF (5 mL) at  $0^\circ\text{C}$ , and stirred for 2 h at this temperature, and for an additional hour at ambient temperature. In agreement with a previous report, a color-change to brownish-red was observed, and no signal was detected through  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy of the reaction mixture. The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was analyzed by LIDFI(+)-HRMS, with which the copper(I) complex of the singly aryl-aryl coupled ligand was detected as main reaction product. LIDFI(+)-HRMS: ( $m/z$ ) = 1133.28351; calc. for  $[\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{Cu}_{13}\text{P}_4]^+$ : 1133.27850. The obtained solids were dissolved in toluene (15 mL) and filtrated through Celite<sup>®</sup>. The filtrate was slowly heated up to  $110^\circ\text{C}$ ;  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded after each 30 min at  $30^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ , which revealed no reaction. At  $110^\circ\text{C}$ , a color-change from red-brown to orange and formation of black solids were observed. Through mass spectroscopy, the targeted ligand could not be detected, and the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum revealed one singulet in the region of the singly protonated hexaphenylcarbodiphosphorane.  $^{31}\text{P}$ -NMR (101.3 MHz, toluene):  $\delta = 21.7$  ppm.

*Method C:*

A solution of  $\text{AgPF}_6$  (60.2 mg, 0.242 mmol, 2.00 eq) in MeCN (5 mL) was added dropwise to a suspension of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (65.1 mg, 0.121 mmol, 1.00 eq) in MeCN (5 mL) at  $0^\circ\text{C}$ . Formation of a black precipitate was observed after stirring the reaction mixture for 18 h. After filtration of the suspension, the solvent of the filtrate was evaporated, and the residual brownish solids were dried *in vacuo*. Through mass spectrometry, no complex or macrozyklic ligand species was detected.

**5.3.10 (Attempted) Syntheses of  $\{[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{FeBr}_2\}$** *Method A:*

  $^+$   $\text{FeCl}_3$  (38.4 mg, 241  $\mu\text{mol}$ , 2.00 eq) was suspended in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) and added to a solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (65.0 mg, 121  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) at  $-60^\circ\text{C}$ , whereupon a change of color from deep-red to dark-brown was observed. The mixture was allowed to reach room temperature over a period of several hours over night, and the formation of a dark-brown precipitate was observed. Both the solids and the filtrate, which was evaporated under reduced pressure and dried *in vacuo*, were analyzed through mass spectrometry, revealing the presence of an iron(III) oxido complex of the twofold aryl-aryl coupled ligand  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2]_2$ , which was

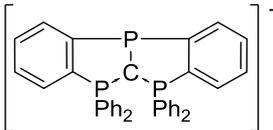
probably formed under measuring conditions. ESI(+)-HRMS: ( $m/z$ ) = 1140.2626, calc. for  $[C_{74}H_{56}FeOP_4]^+$ : 1140.2628.

From a saturated MeCN solution, single crystals in form of thin needles were grown at room temperature, which were not suitable for single crystal X-ray diffraction experiments.

*Method B:*

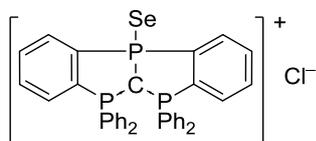
Under analogous reaction conditions as described in *Method A*, through treatment of a suspension of  $[k^3-C\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2Li_2]$  (65.0 mg, 121  $\mu$ mol, 1.00 eq) in MeCN (5 mL) with  $FeCl_3$  (38.4 mg, 241  $\mu$ mol, 2.00 eq) dissolved in MeCN (8 mL), a deep-blue reaction mixture is obtained. This intense color was retained for 45 min at room temperature; after this period of time, a dark-brown suspension was formed. EPR spectra of both mixtures were recorded, revealing the presence of three different radical species (as discussed in chapter 3.2.2). By mass spectrometric analysis of the dark-brown suspension, no iron-containing species was detected.

### 5.3.11 Synthesis of $[k^3-C\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2P]Cl$


 $Cl^-$

A solution of  $[k^3-C\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2Li_2]$  (200 mg, 0.361 mmol, 1.00 eq) in diethylether (40 mL) was cooled to  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  and treated dropwise with a THF solution of trichloro phosphine (0.361 mmol, 1.00 eq,  $0.028\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ), whereupon a yellow precipitate was formed. The reaction mixture was allowed to reach room temperature while stirring it overnight. The solvents and volatiles were removed under reduced pressure, the residue was taken up in dichloromethane (10 mL), and filtrated over Celite<sup>®</sup>. After removing of the solvent under reduced pressure, the obtained solids were washed with pentane (2 x 10 mL) and dried *in vacuo*. The product was obtained as beige powder (172 mg, 0.294 mmol, 80%).  $^1H\{^{31}P\}$  NMR (300.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 6.95-6.98 (m, 4H, *o*-Ph), 7.11-7.15 (m, 4H, *p*-Ph), 7.42- 7.48 (m, 4H, *p*-Ph), 7.63-7.76 (m, 8H, 2- $C_6H_4$  (2H), 3- $C_6H_4$  (2H), *m*-Ph (4H)), 7.76-7.81 (m, 2H, 4- $C_6H_4$ ), 8.05-8.09 (m, 4H, *o*-Ph), 8.21-8.24 (m, 2H, 5- $C_6H_4$ ) ppm;  $^{13}C\{^{31}P\}$  NMR (75.5 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 120.7, 129.0 (*p*-Ph), 129.5(*p*-Ph), 129.6 (*m*-Ph), 129.7 (*m*-Ph), 130.1 (3- $C_6H_4$ ), 130.4 (4- $C_6H_4$ ), 130.9 (1- $C_6H_4$ ), 131.7 (*o*-Ph), 132.4 (2- $C_6H_4$ ), 133.4 (*o*-Ph), 133.5 (*i*-Ph), 133.9 (5- $C_6H_4$ ), 151.3 (6- $C_6H_4$ ) ppm;  $^{31}P$  NMR (101.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 31.6 (2P,  $P_A$ ), 56.1 (1P,  $P_{X/X'}$ ) ppm; LIFDI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 565.14038 (calc. for  $[M]^+$ ), 565.13968 (found,  $\Delta = -1.24$  ppm).

### 5.3.12 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PSe}]\text{Cl}$



In a NMR tube,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  (20 mg, 0.034 mmol) and an excess of selenium (5 mg, 0.06 mmol) were dissolved in dichloromethane (0.7 mL). After shaking the tube for a minute,  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy indicated complete conversion of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  to the targeted product.  $^{31}\text{P}$  NMR (101.3 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 28.4$  (d,  $J_{\text{PP}} = 43.2$  Hz, 2P,  $\text{P}_\text{A}$ ), 61.7 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 43.2$  Hz, 1P,  $\text{P}_{\text{X/X'}}$ ) ppm;  $^{77}\text{Se}$  NMR (300 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -6.1$  (d,  $^1J_{\text{PSe}} = 747.6$  Hz) ppm.

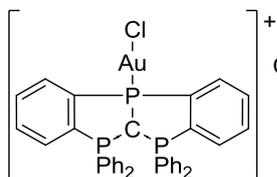
### 5.3.13 Attempted Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{PF}_6$

To a solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  (100 mg, 0.181 mmol, 1.00 eq) in dichloromethane (10 mL) was added  $\text{AgPF}_6$  (45 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq) in one portion. After stirring for 10 min, a light-yellow solution containing a purple precipitate was obtained.  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy of the solution revealed no signal. The solvent was removed with a syringe, and the precipitate was dried *in vacuo*. The purple solids were poorly soluble in common organic solvents, and the mass spectrum showed only traces of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]^+$ , indicating the formation of an insoluble product species.

### 5.3.14 Attempted Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PAuCl}]\text{Cl}$

In a NMR tube,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  (15 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) and chloridogold triphenylphosphine adduct (12 mg, 30  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) were dissolved in dichloromethane (0.5 mL) and THF (0.5 mL). With  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy, only signals of the two substrates were detected. After heating of the mixture to 50  $^\circ\text{C}$  for one day, no conversion was observed.

### 5.3.15 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PAuCl}]\text{Cl}$

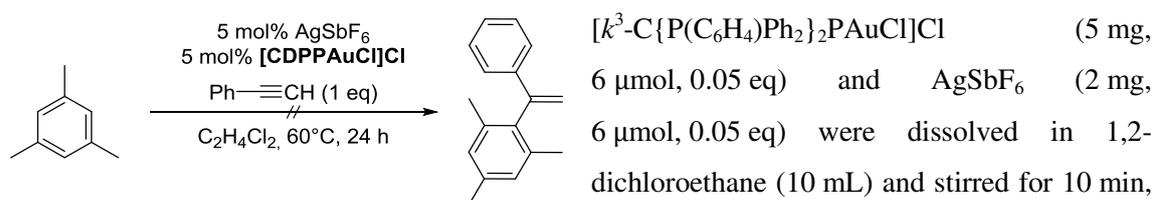


To a suspension of  $\text{AuCl}$  (60.1 mg, 0.261 mmol, 1.00 eq) in dichloromethane (5 mL) was added a solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  (155 mg, 0.261 mmol, 1.00 eq) in dichloromethane (5 mL) at room temperature. After stirring for one hour, the solvent was removed under reduced pressure, and the residue was washed with pentane (2 x 10 mL). The product was obtained as off-white solids (192 mg, 0.240 mmol, 92%:  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.99$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4H, *o*-Ph), 7.20 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 4H, *m*-Ph), 7.54 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 4H, *p*-Ph), 7.76-7.91 (m, 8H, 2- $\text{C}_6\text{H}_4$  (2H), 3- $\text{C}_6\text{H}_4$  (2H), *m*-Ph (4H)), 8.00 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H, 4- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 4H, *o*-Ph), 8.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H, 5- $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.;  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 130.2$  (*p*-Ph, *m*-Ph),

131.0 (3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 131.1 (4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132.2 (*o*-Ph), 132.4 (1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.7 (*o*-Ph), 134.1 (*i*-Ph), 134.7 (2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.0 (5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm; <sup>31</sup>P NMR (101.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 31.0 (d, *J*<sub>PP</sub> = 31.9 Hz, 2P, P<sub>A</sub>), 65.9 (t, *J*<sub>PP</sub> = 32.0 Hz, 1P, P<sub>X/X'</sub>) ppm; LIFDI(+)-HRMS (*m/z*): 797.07316 (calc. for [M]<sup>+</sup>), 797.07579 (found, Δ = -3.30 ppm).

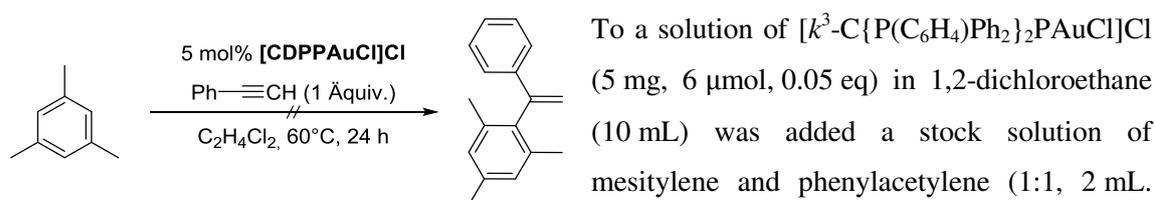
### 5.3.16 Attempted synthesis of 1,3,5-trimethyl-2-(1-phenylvinyl)benzene through gold-catalyzed hydroarylation of phenylacetylene

*Method A:*



whereupon a purple precipitate was formed, indicating the formation of nano-scaled gold particles (as discussed in chapter 3.3.3). After addition of a stock solution of mesitylene and phenylacetylene (1:1, 2 mL, 0.1 mmol, 1 eq, 0.06 M in 1,2-dichloroethane), the mixture was heated to 60 °C for 24 h. After separation of the precipitate, the solvent and volatiles were removed under reduced pressure, and the residue was dissolved in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Through <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and ESI(+)-HRMS, 1,3,5-trimethyl-2-(1-phenylvinyl)benzene could not be detected. In the <sup>31</sup>P NMR spectrum, no signal was detected. The purple solids were insoluble in all common organic solvents, as well as in DMSO and water.

*Method B:*



To a solution of [k<sup>3</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PAuCl]Cl (5 mg, 6 μmol, 0.05 eq) in 1,2-dichloroethane (10 mL) was added a stock solution of mesitylene and phenylacetylene (1:1, 2 mL, 0.1 mmol, 1 eq, 0.06 M in 1,2-dichloroethane). After heating the mixture to 60 °C for 24 h, no product could be detected through <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and ESI(+)-HRMS.

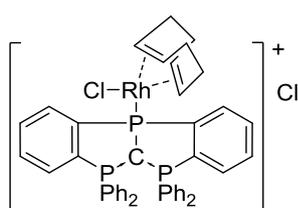
### 5.3.17 Attempted Synthesis of [(k<sup>3</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>P)Mo(CO)<sub>3</sub>(NCMe)Cl]

In a NMR tube, [k<sup>3</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>]<sub>2</sub>P]Cl (10 mg, 0.016 mmol, 1.0 eq) and [Mo(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>3</sub>] (5 mg, 0.02 mmol, 1.0 eq) were dissolved in dichloromethane (0.7 mL), and sonicated for 10 min. Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy of the brownish solution, no conversion was observed. After evaporation of DCM, and dissolving the residue in THF, sonication for additional 5 h at 60 °C did not lead to any conversion of the ligand, as monitored through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

### 5.3.18 Attempted Synthesis of $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}]$

$[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Cl}]$  (10 mg, 0.016 mmol, 1.0 eq) and  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (15 mg, 0.016 mmol, 1.0 eq) were dissolved in dichloromethane (0.6 mL) in a NMR tube and shaken for 2 min, after which *in situ*  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy showed no conversion of both substrates. After sonication for 1 h at 40 °C, still no reaction was observed.

### 5.3.19 Synthesis of $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]\text{Cl}$

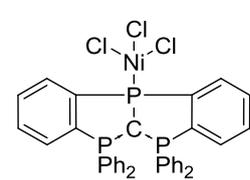
  $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Cl}]$  (10 mg, 0.016 mmol, 1.0 eq) and  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (15 mg, 0.016 mmol, 1.0 eq) were dissolved in dichloromethane (0.6 mL) in a NMR tube and sonicated for 10 min. After this period of time,  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy of the reaction mixture indicated complete conversion of the ligand.  $^{31}\text{P}$  NMR (101.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 30.4$  (d,  $J_{\text{PP}} = 21.4$  Hz, 2P,  $P_{\text{A}}$ ), 78.6 (dt,  $^1J_{\text{PRh}} = 161.7$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 21.4$  Hz, 1P,  $P_{\text{X/X'}}$ ) ppm; LIFDI(+)-HRMS:  $m/z = 811.10650$  g mol $^{-1}$ ; calc. for  $[\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{ClP}_3\text{Rh}]^+$ : 811.10864 g mol $^{-1}$  ( $\Delta = -2.64$  ppm).

### 5.3.20 Synthesis of $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{NiCl}_3]$

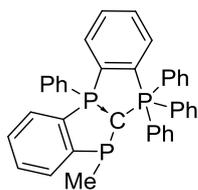
#### Method A:

In a NMR tube,  $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Cl}]$  (10 mg, 0.016 mmol, 1.0 eq) and  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  (4.6 mg, 0.016 mmol, 1.0 eq) were dissolved in THF (0.7 mL), and sonicated for 10 min, after which the formation of a dark-green solution and precipitation of black solids was observed. In the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of the solution, no signal was detected. The solution was transferred into another NMR tube *via* a syringe, evaporated under reduced pressure and dried *in vacuo*. The dark-green residue was dissolved in DCM. No signal was detected by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy.

#### Method B:

 To a suspension of  $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{Cl}]$  (50 mg, 0.080 mmol, 1.0 eq) in THF (5 mL) was added a solution of  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  (23 mg, 0.080 mmol, 1.0 eq) in THF (5 mL) at 0 °C. An immediate formation of a black precipitate and a dark-green solution was observed. The mixture was filtrated through Celite<sup>®</sup>, and the filtrate was concentrated to saturation. At -25 °C, emerald single-crystals were grown, embedded in a voluminous black precipitate. Neither  $^{31}\text{P}$  NMR, nor EPR spectroscopy of THF solutions of the green crystalline solids showed any signal. Through single-crystal X-ray diffraction, the solids were identified as nickel(II) complex  $[(k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P})\text{NiCl}_3]$ , which could not be detected *via* LIFDI(+)-HRMS.

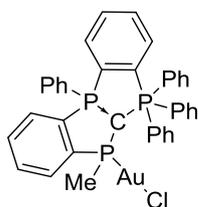
### 5.3.21 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$



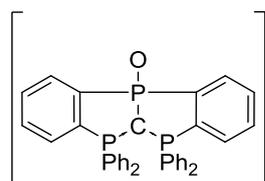
To a suspension of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}\text{Cl}]$  (50 mg, 0.080 mmol, 1.0 eq) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) was added methyllithium (0.05 mL, 0.08 mmol, 1 eq, 2 M in hexane) dropwise. The reaction mixture was allowed to reach room temperature over a period of 4 h, and stirred for additional 2 h at ambient temperature. After evaporation of solvents and volatiles, and drying of the residue *in vacuo*, the dark-brown solids were taken up in toluene (10 mL), the suspension was filtrated, and the solvent of the filtrate was removed under reduced pressure. The remaining light-brown solids (<20 mg) were analyzed through  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, which showed the formation of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$  as main reaction product, and two side products, of which one corresponds to hexaphenylcarbodiphosphorane.  $^{31}\text{P}$  NMR (101.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -65.1$  (dd,  $J_{\text{PP}} = 41.4$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 79.2$  Hz, 1P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$ ),  $-49.4$  (dd,  $J_{\text{PP}} = 41.4$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 93.1$  Hz, 1P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$ ),  $-5.8$  (s),  $-4.8$  (s,  $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ ),  $9.25$  (dd,  $J_{\text{PP}} = 79.2$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 93.1$  Hz, 1P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$ ) ppm; ESI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 581.1711; calc. for  $[\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{P}_3]^+$ : 581.1711.

Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$  were grown from toluene at  $-28$  °C.

### 5.3.22 Synthesis of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}\text{AuCl}]$



In a NMR tube,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$  (20 mg, 0.03 mmol, 1 eq) and AuCl (8 mg, 0.03 mmol, 1 eq) were suspended in toluene (0.8 mL) and sonicated for 40 min at 50 °C. After this period of time, complete conversion of the ligand was achieved, as proved by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy.  $\delta = -71.5$  (dd,  $J_{\text{PP}} = 12.2$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 64.1$  Hz, 1P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$ ),  $-7.5$  (dd,  $J_{\text{PP}} = 12.2$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 64.1$  Hz, 1P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$ ),  $9.4$  (dd,  $J_{\text{PP}} = 64.1$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 64.1$  Hz, 1P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_3\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph-}o\text{-PMe}\}]$ ) ppm; LIFDI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 812.09757; calc. for  $[\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{AuClP}_3]^+$ : 812.09926 ( $\Delta = -2.09$  ppm).

5.3.23 Reaction of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  with Water

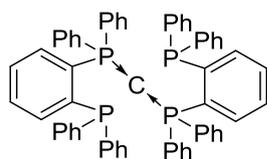
$[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  (80 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) were dissolved in DCM (20 mL) and treated with one drop of degassed water. The yellow solution was heated to 40 °C for 5 h, during which slow conversion of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  to a new species was monitored by *in situ*  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. After addition of another drop of water, and stirring of the mixture over night at room temperature, the obtained product mixture was ridged from the solvent and volatiles under reduced pressure, and the residue was dried *in vacuo*. The signal intensity ratios of the  $^{31}\text{P}$  NMR signals indicate the formation of a 1:1 mixture of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$  and  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}(\text{O})]\text{Cl}$ .  $^{31}\text{P}$  NMR (101.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 25.1$  (d,  $J_{\text{PP}} = 51.9$  Hz, 2P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}(\text{O})]\text{Cl}$ ), 31.6 (2P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$ ), 56.1 (1P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}]\text{Cl}$ ), (58.8 (t,  $J_{\text{PP}} = 51.9$  Hz, 1P,  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}(\text{O})]\text{Cl}$ ) ppm; LIFDI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 581.1350; calc. for  $[\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{OP}_3]^+$ : 581.1353.

Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{P}(\text{O})]\text{Cl}$  were grown from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $-28$  °C.

5.3.24 Synthesis of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PR}_2)_2]$  ( $\text{CDP}^{\text{R}}$ phos)

*General procedure:*

To a suspension of  $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$  (500 mg, 0.932 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL), a solution of *n*-butyllithium (0.75 mL, 0.19 mmol,  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$  in hexane) was added dropwise at 0 °C. After stirring for 30 min at ambient temperature, a yellow solution was obtained ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ )  $\delta = 5.61$  ppm). The solution was cooled to  $-78$  °C and treated dropwise with the respective chloridophosphine (2 eq). The resulting yellow suspension was stirred for additional 30 min at room temperature, and evaporated under reduced pressure. Extraction with hot toluene, and recrystallization from toluene yielded the product as yellow crystalline solids.

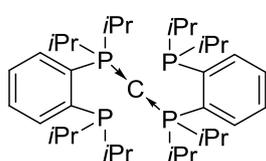


$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})$  (0.35 mL, 1.9 mmol) was used to yield  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPh}_2)_2]$  (582 mg, 0.643 mmol, 69%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ )  $\delta = 7.53\text{-}7.33$  (m, 10H), 7.18-6.97 (m, 14H), 6.97-6.78 (m, 16H), 6.78-6.66 (m, 8H) ppm; assignment of superimposed aromatic signals was not possible using 2D NMR experiments;  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ ):  $\delta = 139.6$  (s), 139.4 (s), 138.2-138.0 (superimposed signals), 137.6 (m), 137.4 (s), 137.0 (s), 134.0 (brm), 133.6 (m, *ipso-C*<sup>Ar</sup>), 133.4 (s), 133.3 (s), 133.0, 132.9 (s), 132.5 (brm), 131.0 (m, *ipso-C*<sup>Ar</sup>),

130.7 (s), 130.6 (brs), 128.8-128.3 (superimposed signals), 128.2 (d,  $^2J_{CP} = 5.45$  Hz,  $o\text{-C}^{Ar}$ ), 128.1 (d,  $^2J_{CP} = 5.45$  Hz,  $o\text{-C}^{Ar}$ ), 128.0 (s), 127.9 (s), 127.7 (s), 127.4 (d,  $^2J_{CP} = 5.50$  Hz,  $o\text{-C}^{Ar}$ ), 127.0-126.8 (superimposed signals), 125.0 (s,  $p\text{-C}^{Ar}$ ) ppm; assignment of superimposed aromatic signals was not possible using 2D NMR experiments;  $C^{DP}$  could not be detected;  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121.5 MHz,  $d^8\text{-THF}$ )  $\delta = -5.9$  (dd,  $^3J_{PP} = 11.3$  Hz,  $^5J_{PP} = 13.9$  Hz;  $P^A$ ),  $-17.1$  (dd,  $^3J_{PP} = 11.3$  Hz,  $^5J_{PP} = 13.9$  Hz,  $P^X$ ) ppm; ESI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 905.2809 (calc. for  $[M+H]^+$ ), 905.2779 (found).

Single crystals of  $[k^2\text{-C}\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2]$  suitable for X-ray diffraction experiments were grown from a saturated toluene solution at room temperature.

ii)  $[k^2\text{-C}\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2(o\text{-PiPr}_2)_2]$



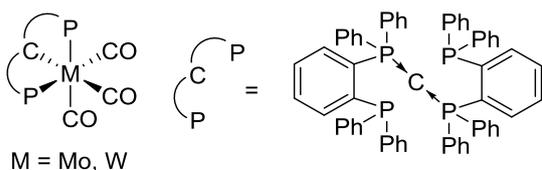
$iPr_2PCl$  (0.30 mL, 1.9 mmol) was used to yield  $[k^2\text{-C}\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2(o\text{-PiPr}_2)_2]$  (537 mg, 0.699 mmol, 75%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 7.35\text{-}7.30$  (m, 2H, 2/5-  $C_6H_4$ ), 7.29-7.19 (m, 8H,  $o\text{-Ph}$ ), 7.07-7.02 (m, 2H, 2/5- $C_6H_4$ ), 7.01-6.95 (m, 8H,  $p\text{-Ph}/3\text{-}C_6H_4/4\text{-}C_6H_4$ ), 6.88 (dt,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz,  $^4J_{HP} = 1.3$  Hz, 8H,  $m\text{-Ph}$ ), 1.45 (dsept,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz,  $^2J_{HP} = 11.5$  Hz, 4H,  $CH(CH_3)_2$ ), 0.89 (dd,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz,  $^3J_{HP} = 14.9$  Hz, 24H,  $CH(CH_3)_2$ );  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121.5 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = -3.0$  (dd,  $^3J_{PP} = 12.4$  Hz,  $^5J_{PP} = 10.6$  Hz,  $P^A$ ),  $-6.9$  (dd,  $^3J_{PP} = 12.4$  Hz,  $^5J_{PP} = 10.6$  Hz,  $P^X$ ) ppm; ESI(+)-HRMS ( $m/z$ ): 769.3411 (calc. for  $[M+H]^+$ ), 769.3410 (found).

### 5.3.25 Synthesis of $[k^2\text{-C}\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2M(CO)_3]$ (M = Mo, W)

#### Method A: Attempted synthesis in MeCN/toluene

To a suspension of  $[k^2\text{-C}\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2]$  (50 mg, 0.055 mmol) in Toluene (10 mL) was added a solution of  $[Mo(CO)_3(NCMe)_3]$  (17 mg, 0.055 mmol) in MeCN (5 mL). Upon addition, a change of color to dark-red proceeded, and the  $^{31}P$  NMR spectrum of the reaction mixture showed complete conversion to the protonated ligand.  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121.5 MHz, toluene/MeCN)  $\delta = 23.4$  (dd,  $^3J_{PP} = 18.3$  Hz,  $^5J_{PP} = 18.3$  Hz),  $-15.8$  (dd,  $^3J_{PP} = 18.3$  Hz,  $^5J_{PP} = 18.3$  Hz) ppm.

#### Method B: General procedure



In a NMR tube,  $[k^2\text{-C}\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2]$  (20 mg, 0.022 mmol) and the respective metal precursor  $[M(CO)_3(NCMe)_3]$  (1 eq) were suspended in toluene and sonicated for 3 h at ambient temperature. A color change of the solution to bright orange and formation of a small amount off-white precipitate was observed. Through  $^{31}P$  NMR spectroscopy, complete

conversion to the respective metal complexes was observed. The solution was separated with a syringe, and the precipitate was dried under reduced pressure and dissolved in THF.  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy showed formation of the protonated ligand.

i)  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO}_3)]$

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  (7 mg, 0.02 mmol) were used for the NMR experiment.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz, toluene/MeCN)  $\delta = 37.4$  (pseudo-t,  $J_{\text{PP}} = 15.3$  Hz,  $\text{P}^{\text{X}}$ ), 4.7 (pseudo-t,  $J_{\text{PP}} = 15.3$  Hz,  $\text{P}^{\text{A}}$ ) ppm.

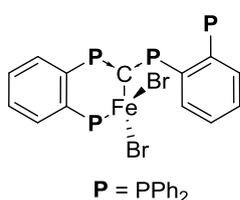
The reaction was repeated analogously with  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2]$  (50 mg, 0.055 mmol) and  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  (17 mg, 0.055 mmol) in a Schlenk tube, yielding  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO}_3)]$  as an orange powder (36 mg, 0.033 mmol, 59%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_3\text{CCN}$ )  $\delta = 7.69\text{-}7.51$  (m, 10H), 7.32-6.99 (m, 30H), 6.99-6.82 (m, 8H) ppm; assignment of broadened and superimposed aromatic signals was not possible; IR:  $\tilde{\nu} = 3050$  (w), 2962 (m), 1907 (brs, CO,  $\text{A}_1$ ), 1798 (brs, CO, E), 1571 (w), 1478 (w), 1450 (w), 1432 (brm), 1083 (brs), 1012 (vs), 864 (m), 792 (brs), 724 (s), 691 (s), 634 (m), 608 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Single crystals of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO}_3)]$  were grown from a saturated 1-fluoro-2-bromobenzene solution at 5 °C.

i)  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{W}(\text{CO}_3)]$

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  (8 mg, 0.02 mmol) were used for the NMR experiment.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz, toluene/MeCN)  $\delta = 36.6$  (pseudo-t,  $J_{\text{PP}} = 15.1$  Hz,  $\text{P}^{\text{X}}$ ), 4.4 (pseudo-t,  $J_{\text{PP}} = 15.1$  Hz,  $\text{P}^{\text{A}}$ ) ppm.

### 5.3.26 Synthesis of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{FeBr}_2]$



$[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2]$  (50 mg, 0.055 mmol) and  $\text{FeBr}_2$  (12 mg, 0.055 mmol) were suspended in MeCN (10 mL). After 2 h of stirring at ambient temperature, an orange solution was obtained, which showed no signal in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum. The solvent was removed under reduced pressure, and the yellow-orange residue was washed with pentane (2 x 5 mL), and dried *in vacuo*, to give 62 mg (0.072 mmol, 76%) of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{FeBr}_2]$  (without consideration of residing MeCN in the product, as indicated by elemental analysis showing reproducibly too high carbon, hydrogen, and nitrogen values). In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the product, extremely broadened signals in the aromatic region were detected. The molecular mass peak could not be detected through ESI(+), EI(+), APCI(+), and LIFDI(+) mass spectrometry.

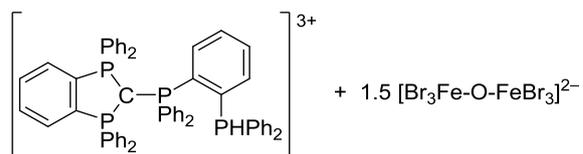
From a saturated MeCN solution at 5 °C, single crystals suitable for X-ray diffraction experiments of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{FeBr}_2]$  were grown.

### 5.3.27 Reactivity of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{FeBr}_2]$

*AgPF<sub>6</sub>*: Attempted synthesis of trigonal-bipyramidal  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{FeBr}]PF_6$

To a solution of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{FeBr}_2]$  (30 mg, 0.036 mmol) in MeCN 3 mL was added AgPF<sub>6</sub> (9 mg, 0.04 mmol) in one portion. Formation of a brownish precipitate was observed immediately, and the <sup>31</sup>P NMR spectrum of the solution showed only the septet of PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. The precipitate was separated, and the filtrate was concentrated to saturation. No single crystals of the product could be grown at different temperatures and from different solvent(s) (mixtures).

*CO/Oxygen*:



A freshly prepared solution of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{FeBr}_2]$  from  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2]$  (50 mg, 0.055 mmol) and FeBr<sub>2</sub> (12 mg, 0.055 mmol)

in Toluene (15 mL) was cooled to -78 °C. After removing of the nitrogen atmosphere under reduced pressure, CO was added into the atmosphere, whereupon an immediate color change from orange to dark-red was observed. Stirring was continued for 18 h, and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was washed with pentane (2 x 5 mL), dried under reduced pressure and analyzed through NMR spectroscopy, revealing no signal in the <sup>31</sup>P NMR spectrum, and broadened signals in the <sup>1</sup>H NMR spectrum in the aromatic region.

Single crystals of the oxidation product  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}1\text{-PPh}_2\text{-}2\text{-P(O)(H)PPh}_2\text{)}]1.5 [\text{Br}_3\text{FeOFeBr}_3]$  were obtained from a saturated DCM/toluene solution at 0 °C.

### 5.3.28 Attempted Synthesis of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Fe(CO)}_2]$

[Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] (20 mg, 0.061 mmol) was treated with a solution of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2]$  (100 mg, 0.110 mmol) in 20 mL Toluene and stirred for 24 h, whereupon the solution turned orange and a red-orange precipitate was formed. Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, new sets of signals and remaining amounts of free ligand were detected. The reaction mixture was heated up for additional 48 h to 60 °C, after which no free ligand remained in the reaction mixture. The mixture was filtrated over Celite<sup>®</sup> and the solvent was removed under reduced pressure. Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy of the red residue, a product mixture was identified, and no intact ligand or a respective complex could be detected through mass spectrometry. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR

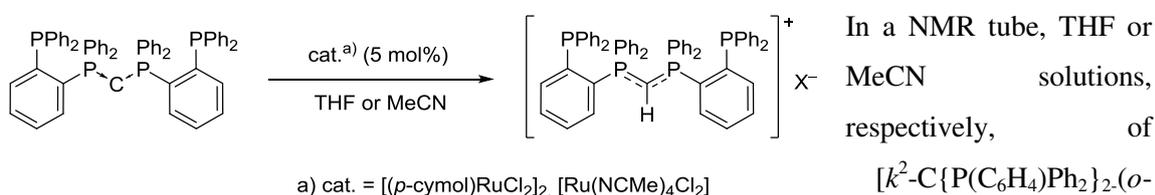
(121.5 MHz, MeCN)  $\delta = 94.1$  (s), 27.2 (d,  $J_{PP} = 15.1$  Hz), -11.0 (d,  $J_{PP} = 15.1$  Hz), -13.0 (d,  $J_{PP} = 42.4$  Hz), -17.2 (d,  $J_{PP} = 42.4$  Hz) ppm.

### 5.3.29 Attempted Syntheses of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPH}_2)_2\text{Ru}(\text{L})_2\text{X}_2]$

#### Method A: General procedure

The respective metal precursor ( $[\text{RuCl}_2(\text{NCMe})_4]$ ,  $[\text{Ru}(\text{cymol})\text{Cl}_2]_2$ , or  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ , respectively; 1 eq) was suspended in THF and treated with a solution of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPH}_2)_2]$  (1 eq) at room temperature. Immediate color-changes to orange were observed, and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the reaction mixtures showed quantitative conversion into the protonated ligand.

#### Method B: Catalytic transformations



$[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPH}_2)_2]$  were treated with stock solutions of the respective metal precursors ( $[\text{RuCl}_2(\text{NCMe})_4]$  or  $[\text{Ru}(\text{cymol})\text{Cl}_2]_2$ ; 5 mol%) in THF. Immediately recorded  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the reaction mixtures showed quantitative conversion into the protonated ligand.

### 5.3.30 Attempted Syntheses of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPH}_2)_2\text{ML}_n\text{X}_m]$ (M = Rh, Ir; L = CO, PPh<sub>3</sub>, cyclooctadiene (cod); X = H, Cl)

#### General procedure:

$[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPH}_2)_2]$  (1 eq) was suspended in toluene at room temperature and treated with the respective metal precursors  $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , and  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (1 eq). After stirring for 48 h at ambient temperature, through  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy of the reaction mixtures, no conversion of the reagents was observed. The mixtures were heated up to 60 °C for 2-4 h, and 110 °C for one day, after which the formation of product mixtures were detected by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy in case of  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , and  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ . No conversion was observed for  $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  and  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ , respectively.

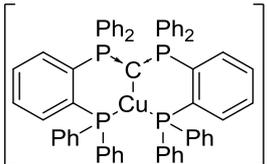
### 5.3.31 Synthesis of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPH}_2)_2\text{M}]\text{X}$ (M = Cu, Ag, Au; X = BF<sub>4</sub>, Cl, PF<sub>6</sub>)

#### General procedure:

$[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPH}_2)_2]$  (1 eq) and the respective metal precursor (1 eq) are dissolved in THF at room temperature, and stirred for a few seconds, whereupon bright-yellow solids

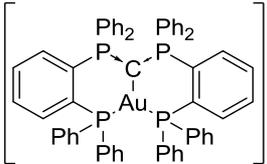
precipitated from the reaction mixture. The solvents were removed through a syringe, and the residues were washed with pentane to yield the respective complexes as yellow powders. Through recrystallization from saturated MeCN solutions at room temperature, crystalline solids of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{M}]\text{X}$  were obtained.

i)  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Cu}]\text{BF}_4$


 $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2]$  (100 mg, 0.110 mmol) and  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$  (35 mg, 0.11 mmol) were reacted in 5 mL THF to yield  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Cu}]\text{BF}_4$  (107 mg, 0.101 mmol, 92%).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $d^3\text{-MeCN}$ )  $\delta$  = 8.21 (brt,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 8.18-8.12 (brm, 2H), 8.05 (8.21 (brt,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 8.02-7.79 (brm, superimposed with brt, 10H), 7.78-7.80 (brm, 4H), 7.81-7.75 (brm, 10H), 7.67 (brq,  $J$  = 6.3 Hz, 6H), 7.60 (brt,  $J$  = 7.6 Hz, 6H), 7.45 (brq,  $J$  = 7.0 Hz, 6H) ppm; assignment of superimposed and broadened aromatic signals was not possible using 2D NMR experiments; due to low solubility of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Cu}]\text{BF}_4$  in common organic solvents, no suitable  $^{13}\text{C NMR}$  spectrum could be recorded;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101.2 MHz, MeCN):  $\delta$  = 11.4 (ddd,  $^2J_{\text{PP}}$  = 3.0 Hz,  $^3J_{\text{PP}}$  = 13.5 Hz,  $^5J_{\text{PP}}$  = 10.6 Hz,  $\text{P}^{\text{A}}$ ), -7.4 (dd,  $^3J_{\text{PP}}$  = 13.5 Hz,  $^5J_{\text{PP}}$  = 10.6 Hz,  $\text{P}^{\text{X}}$ ) ppm; LIFDI(+)-HRMS:  $m/z$  = 967.19860  $\text{g mol}^{-1}$ ; calc. for  $[\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{CuP}_4]^+$ : 967.20025  $\text{g mol}^{-1}$ ;  $\Delta$  = -1.70 ppm.

Single crystals of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Cu}]\text{BF}_4$  were grown from a saturated MeCN solution at 5 °C.

ii)  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Au}]\text{Cl}$


 $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2]$  (200 mg, 0.220 mmol) and  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (109 mg, 0.220 mmol) were reacted in 5 mL THF to yield  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Au}]\text{Cl}$  (248 mg, 0.219 mmol, 99%).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $d^3\text{-MeCN}$ )  $\delta$  = 7.91-7.74 (m, 2H), 7.66-7.56 (m, 4H), 7.56-7.43 (m, 18H), 7.41-7.20 (m, 6H), 7.20-7.07 (m, 4H), 7.07-6.88 (m, 4H), 6.79-6.71 (m, 2H) ppm; assignment of superimposed aromatic signals was not possible using 2D NMR experiments; due to low solubility of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Au}]\text{Cl}$  in common organic solvents, no suitable  $^{13}\text{C NMR}$  spectrum could be recorded;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101.2 MHz, MeCN):  $\delta$  = 27.9 (dd,  $^3J_{\text{PP}}$  = 15.3 Hz,  $^5J_{\text{PP}}$  = 12.1 Hz,  $\text{P}^{\text{A}}$ ), 9.8 (dd,  $^3J_{\text{PP}}$  = 15.3 Hz,  $^5J_{\text{PP}}$  = 12.1 Hz,  $\text{P}^{\text{X}}$ ) ppm; LIFDI(+)-HRMS:  $m/z$  = 1101.23460  $\text{g mol}^{-1}$ ; calc. for  $[\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AuP}_4]^+$ : 1101.23720  $\text{g mol}^{-1}$ ;  $\Delta$  = -2.35 ppm.

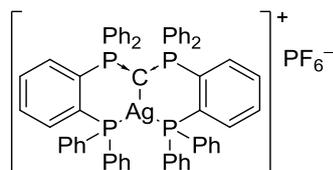
Single crystals of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Au}]\text{Cl}$  suitable for X-ray diffraction experiments were grown from a saturated MeCN solution at room temperature.



*Method A: Reaction in THF to  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{H}]\text{X}$*

$[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2]$  (100 mg, 0.110 mmol) and  $\text{AgPF}_6$  (28 mg, 0.11 mmol) were reacted in 5 mL THF, whereupon a color-change from bright to pale yellow occurred.  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy of the reaction solution indicated complete conversion of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2]$  to the respective protonated species.

*Method B:*

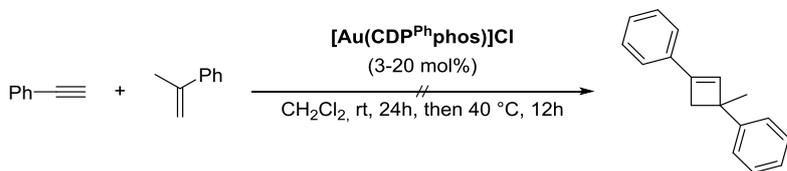


$[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2]$  (100 mg, 0.110 mmol) and  $\text{AgPF}_6$  (28 mg, 0.11 mmol) were reacted in 5 mL MeCN. After stirring at ambient temperature for 1h,  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy showed no remaining ligand in the reaction mixture, and the formation of a new signal set and the signals of the protonated ligand in a 3:2 ratio. The solution was concentrated to saturation and stored for 18h at 5 °C, whereupon a colorless precipitate was formed, which was identified as  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{H}]\text{PF}_6$  through  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. The brownish solution was separated from the precipitate, concentrated to saturation, and stored at room temperature for 18h to yield yellow crystals, which were identified as the title compound by X-ray diffraction experiments with one MeCN molecule as coordinated ligand. The procedure was repeated to yield  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Ag}]\text{PF}_6$  as a light and moisture sensitive yellow powder (52%, 66 mg, 0.057 mmol).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $d^3\text{-MeCN}$ )  $\delta$  = 8.11-7.72 (brm, 8H), 7.72-7.22 (brm, 20H), 7.22-7.01 (brm, 10H), 6.88-6.79 (m, 2H) ppm; assignment of superimposed aromatic signals was not possible using 2D NMR experiments; no coordinating MeCN molecule detected; due to low solubility of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Ag}]\text{PF}_6$  in common organic solvents, no suitable  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum could be recorded;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101.2 MHz, MeCN):  $\delta$  = 10.6 (vqint,  $J_{\text{PP}} = 9.2$  Hz,  $\text{P}^{\text{A}}$ ), 0.9 (vds,  $^1J_{\text{PAg}} = 424.2$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 9.2$  Hz,  $\text{P}^{\text{X}}$ ) ppm.

Single crystals of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(o\text{-PPh}_2)_2\text{Ag}]\text{PF}_6$  suitable for X-ray diffraction experiments were grown from a saturated MeCN solution at room temperature.

### 5.3.32 Attempted synthesis of (3-methylcyclobut-1-ene-1,3-diyl)dibenzene

General procedure:

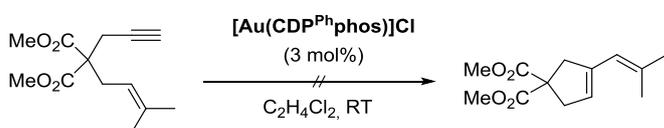


Following a modified procedure described in the literature,<sup>[117]</sup> to a mixture of freshly distilled

methylstyrene (3.14 mL, 24.2 mmol, 2.0 eq), phenylacetylene (1.33 mL, 12.1 mmol, 1.0 eq) in DCM (22 mL), the respective amount of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Au}]\text{Cl}$  (3 mol%, 10 mol%, or 20 mol%, respectively) was added. After stirring of the mixtures for 1d at ambient temperature, whereupon no conversion was observed through TLC, and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy of the crude product, the mixtures were heated to 40 °C for 12h. No conversion of the substrates could be observed.

### 5.3.33 Attempted synthesis of dimethyl 3-(2-methylprop-1-en-1-yl)cyclopent-3-ene-1,1-dicarboxylate

General procedure:

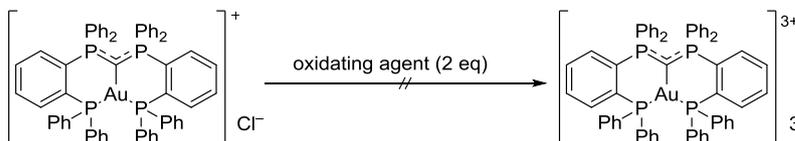


Following a modified procedure described in the literature,<sup>[118]</sup> to a solution of dimethyl 2-(3-methylbut-

2-en-1-yl)-2-(prop-2-yn-1-yl)malonate (50.0 mg, 0.210 mmol, 1.00 eq) in 1,2-dichloroethane (2 mL) was added  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Au}]\text{Cl}$  (5.96 mg, 0.005 mmol, 3 mol%). After stirring for 1d, only the substrate was detected through TLC ( $R_f(\text{DCM}) = 0.8$ ), and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy of the crude product indicated no conversion to the target compound.

### 5.3.34 Attempted oxidation reactions of $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Au}]\text{Cl}$

A: General procedure



To solutions of of  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{(}o\text{-PPh}_2\text{)}_2\text{Au}]\text{Cl}$  in MeCN,

the respective oxidating agents ( $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{CsBr}_3$ ,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , and  $\text{PhI}(\text{O})$ ), respectively; 2 eq) were added in one portion. The mixtures were stirred at ambient temperatures, and monitored through *in situ*  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. In case of  $\text{AuCl}_3$  and  $\text{CsBr}_3$ , new sets of signals were detected (cf. procedure described below). Isolation of any species by recrystallization from saturated MeCN

solutions was not possible. In case of  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , and  $\text{PhI}(\text{O})$ , after heating the reaction mixtures to 60 °C for 18h, no conversion was observed.

*B: Reaction with  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]\text{PF}_6$*

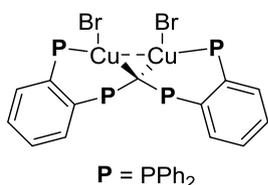
According to a procedure described in literature,<sup>[120]</sup>  $\text{NOPF}_6$  (87.5 mg, 0.50 mmol, 2.00 eq) and tris-(4-bromophenyl)amine (241 mg, 0.50 mmol, 1.00 eq) were dissolved in MeCN (7 mL) and stirred for 30 min. The deep-blue solution was added to a solution of  $[\text{k}^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2)_2\text{Au}]\text{Cl}$  (88 mg, 0.025 mmol, 1.0 eq) in MeCN (5 mL) at 0 °C. A color-change to deep-red was observed, and the mixture was allowed to reach room temperature, whereupon the color of the mixture changed to orange. After stirring for additional 2h at the same temperature, the solution was analyzed by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, showing the formation of a product mixture containing protonated ligand species.  $^{31}\text{P}$ -NMR (MeCN, 250 MHz, 300 K):  $\delta = 60.4$  (s), 32.8 (s,  $[\text{cCDP}^{\text{Ph}}\text{H}_2]_2\text{PF}_6$ ), 30.6 (m), 12.0 (dd,  $J = 24.1$  Hz, 12.1 Hz,  $[\text{k}^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2)_2\text{H}]\text{PF}_6$ ), -15.89 (dd,  $J = 24.1$  Hz, 12.2 Hz,  $[\text{k}^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2)_2\text{H}]\text{PF}_6$ ), -143.25 (sept, 700 Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

**5.3.35 Attempted Synthesis of dinuclear  $[\text{k}^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2)_2(\text{MX/L})_2](\text{X})$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br, PF}_6$ )**

*General procedure:*

$[\text{k}^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2)_2]$  (1 eq) and the respective metal precursor (2 eq) are dissolved in THF (in case of  $\text{AgPF}_6$ : in MeCN) and sonicated at room temperature. The reactions were monitored through  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. After complete conversion of the ligands, the solvent was removed under reduced pressure, and each crude product (mixture) was treated as described below.

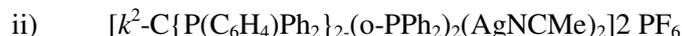
i)  $[\text{k}^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2)_2(\text{CuBr})_2]$



$[\text{k}^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{-(}o\text{-PPh}_2)_2]$  (100 mg, 0.110 mmol) and  $\text{CuBr}$  (32 mg, 0.22 mmol) were suspended in 5 mL THF and sonicated for 10 min, whereupon a bright yellow precipitate was formed. The solution showed no signal in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum, and was decanted

off the solids. The solids were washed with pentane (2 x 5 mL) and dried under reduced pressure, and dissolved in  $\text{d}^3\text{-MeCN}$ . In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, broad signals in the aromatic region were detected (6.76-7.69 ppm), and in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of the yellow solution, no signal was detected. The solution was concentrated to saturation, and stored at ambient temperature for 48h to give yellow plates, which were identified as the target compound by X-

ray diffraction experiments. Through LIFDI(+)-HRMS, the cationic fragment  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPh}_2)_2\text{Cu}]^+$  was detected. LIFDI(+)-HRMS:  $m/z = 967.20363 \text{ g mol}^{-1}$ ; calc. for  $[\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{CuP}_4]^+$ :  $967.20025 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\Delta = 3.50 \text{ ppm}$ .



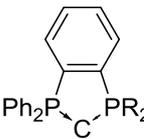
$[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPh}_2)_2]$  (100 mg, 0.110 mmol) and  $\text{AgPF}_6$  (56 mg, 0.22 mmol) were reacted in 5 mL MeCN. After sonication for 1h, the mononuclear complex  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPh}_2)_2\text{Ag}]\text{PF}_6$  was detected as main reaction product through  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy.



$[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPh}_2)_2]$  (100 mg, 0.110 mmol) and  $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$  (109 mg, 0.220 mmol) were reacted in 5 mL THF. After sonication for 1 min, precipitation of yellow solids were observed, which was separated and identified as product mixture containing the mononuclear complex  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PPh}_2)_2\text{Au}]\text{Cl}$  as main reaction product.

### 5.3.36 Synthesis and Reactivity Studies of Cyclic CDPs

#### A: General procedure

 A solution of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Li}_2]$  (50 mg, 0.090 mmol, 1.0 eq) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) was treated with a solution of the respective chloridophosphine (2 eq) in  $\text{Et}_2\text{O}$  at  $0^\circ\text{C}$ , and stirred for 10 min, whereupon the formation of yellow precipitates was observed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was dissolved in THF (0.6 mL) and analyzed by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. In each case, the previously described ligands  $[k^2\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{o-PR}_2)_2]$  were detected as main reaction products.  $^{31}\text{P}$ -NMR (THF, 250 MHz):

R	$\delta_{\text{P1}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{P2}}/\text{ppm}$	$^3J_{\text{PP}}/\text{Hz}$	$^5J_{\text{PP}}/\text{Hz}$
Ph	-5.9	-17.1	11.3	13.9
Me	-7.4	-58.6	12.2	15.3
<i>i</i> Pr	-6.9	-3.0	10.6	12.4
<i>n</i> Bu	-7.4	-37.9	11.5	13.7

In case of R = Me, and *n*Bu, no cyclic CDP species were detected through ESI(+)-HRMS.

*B: Reaction with Ph<sub>2</sub>PCL*

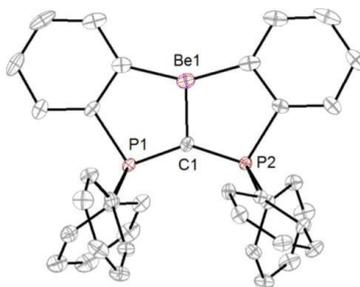
Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, a mixture of [*k*<sup>2</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>·(o-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] and 1,2-didehydro-1,1,3,3-tetraphenyle-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-diphosphaine (10:1) was detected. <sup>31</sup>P-NMR (THF, 250 MHz): δ = -4.9 (1,2-didehydro-1,1,3,3-tetraphenyle-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-diphosphaine), -5.9 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 11.3 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PP</sub> = 13.9 Hz; [*k*<sup>2</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>·(o-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]), -17.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 11.3 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PP</sub> = 13.9 Hz, [*k*<sup>2</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>·(o-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]) ppm; ESI(+)-HRMS: *m/z* = 459.1440; calc. for [C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>P<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>: 459.1426. Attempts to isolate 1,2-didehydro-1,1,3,3-tetraphenyle-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-diphosphaine by recrystallization from different solvents (THF, Et<sub>2</sub>O, toluene), or solvent mixtures (THF, Et<sub>2</sub>O, layered with pentane), remained unsuccessful.

*B: Reaction with iPr<sub>2</sub>PCL*

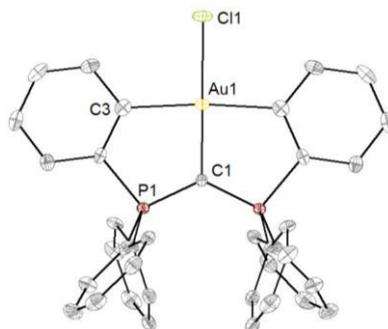
Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, signals of [*k*<sup>2</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>·(o-PiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], three singlets, and a new signal set of an AMX spin system were detected, indicating the formation of an adduct of a zyklische CDP (*here*: cCDP), as discussed in 3.5.2. <sup>31</sup>P-NMR (THF, 250 MHz): δ = 10.7 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 80.5 Hz, 96.7 Hz, cCDP), -6.9 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 12.4 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PP</sub> = 10.6 Hz; [*k*<sup>2</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>·(o-PiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]), -3.0 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 12.4 Hz, <sup>5</sup>J<sub>PP</sub> = 10.6 Hz; [*k*<sup>2</sup>-C{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Ph<sub>2</sub>}<sub>2</sub>·(o-PiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]), -21.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 39.3 Hz, 96.3 Hz, cCDP), -63.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 80.5 Hz, 38.9 Hz, cCDP) ppm; ESI(+)-HRMS: *m/z* = 391.1743 g mol<sup>-1</sup>; calc. for [C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>P<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> = 391.1739 g mol<sup>-1</sup>.

**5.4 Crystallographic Details**

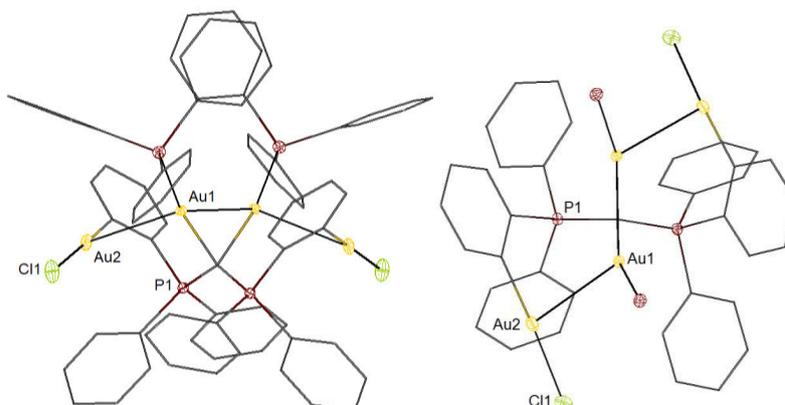
By the X-ray service department of the Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, data collection for the single-crystal structure determinations was performed on a Bruker D8 QUEST diffractometer in rotation method, if not stated otherwise. The spectrometer is equipped with a MoK<sub>α</sub> X-ray microsource (0.71073 Å, Incotec), a fixed χ goniometer, and a PHOTON 100 CMOS detector. Within the WinGX<sup>[5]</sup> software bundle, Bruker software (Bruker Instrument Service, APEX2, SAINT) was used for data collection, cell refinement, and data reduction.<sup>[6]</sup> The structures were solved with SIR-97,<sup>[7]</sup> or SUPERFLIP,<sup>[8]</sup> refined with SHELXL-2014,<sup>[9]</sup> and validated by using PLATON<sup>[10]</sup> software. Graphic representations were created by using Diamond 4.<sup>[11]</sup> C-bound hydrogen atoms were constrained to the parent site. In all graphics, the ellipsoids are shown at the 50% probability level. If not stated otherwise, the solution and refinement was done by the author of this thesis.

5.4.1 Molecular Structure of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Be}]$ **Table 5.4.1:** Crystal data and structure refinement of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{Be}]$ .

Identification code	3	
Empirical formula	C <sub>72</sub> H <sub>64</sub> Be Cl Li P <sub>2</sub>	
Formula weight	1042.57	
Temperature	97(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.0016(5) Å	α = 72.784(2)°.
	b = 11.4560(5) Å	β = 72.684(2)°.
	c = 13.5431(6) Å	γ = 78.347(2)°.
Volume	1544.34(12) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.121 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.154 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	550	
Theta range for data collection	2.151 to 31.879°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	53747	
Independent reflections	9240 [R(int) = 0.0333]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9240 / 0 / 513	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1161	
R indices (all data)	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1243	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.757 and -0.502 e.Å <sup>-3</sup>	
Remarks	The crystal was obtained in cooperation with Dr. Magnus Buchner, and solved and refined by Matthias Müller (group of Dr. Magnus Buchner, Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg).	

5.4.2 Molecular Structure of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$ **Table 5.4.2:** Crystal data and structure refinement of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$ .

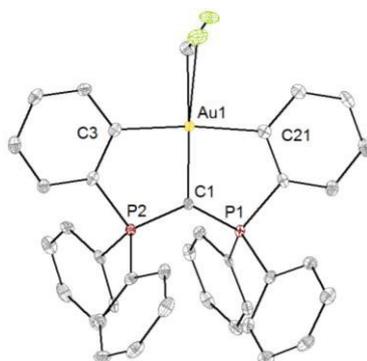
Identification code	STG24	
Empirical formula	C <sub>18.50</sub> H <sub>14</sub> Au <sub>0.50</sub> Cl <sub>0.50</sub> P	
Formula weight	383.47	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 20.668(3) Å	α = 90°.
	b = 10.1921(15) Å	β = 105.407(3)°.
	c = 14.8001(18) Å	γ = 90°.
Volume	3005.7(7) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.695 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	5.116 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1504	
Crystal size	0.157 x 0.080 x 0.069 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.510 to 25.313°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 24, -10 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	5928	
Independent reflections	2535 [R(int) = 0.0230]	
Completeness to theta = 25.242°	92.9 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2535 / 0 / 187	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0209, wR2 = 0.0443	
R indices (all data)	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0455	
Largest diff. peak and hole	0.561 and -0.441 e.Å <sup>-3</sup>	

5.4.3 Molecular Structure of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\}_2\{\text{AuCl}_2\}_2]$ **Table 5.4.3:** Crystal data and structure refinement of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2(\text{AuCl})_2(\text{Au}\{\text{PPh}_3\}_2)_2]$ .

Identification code	CSP379	
Empirical formula	C37.50 H29 Au2 Cl3 P2	
Formula weight	1041.83	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 27.1557(13) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 12.8478(6) Å	$\beta = 109.453(2)^\circ$ .
	c = 20.7912(10) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6839.8(6) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	2.023 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	8.925 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3944	
Crystal size	0.260 x 0.100 x 0.090 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.155 to 27.177°.	
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -16 ≤ k ≤ 16, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	80574	
Independent reflections	7608 [R(int) = 0.0335]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7608 / 5 / 421	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.089	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0160, wR2 = 0.0364	
R indices (all data)	R1 = 0.0201, wR2 = 0.0376	
Largest diff. peak and hole	1.599 and -0.941 e.Å <sup>-3</sup>	

Remarks: Centers of highest electron-density are in the area of the gold atoms.

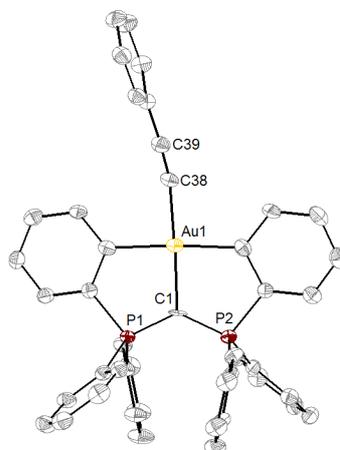
### 5.4.4 Molecular Structure of the Co-Crystallize of $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCl}]$ and $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCH}_2\text{Cl}]$



**Table 5.4.4:** Crystal data and structure refinement of the 4:1 co-crystallize of  $[(\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{C})\text{AuCl}]$ , and  $[(\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{C})\text{AuCH}_2\text{Cl}]$ .

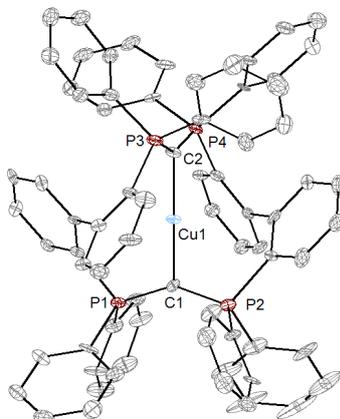
Identification code	CSP398	
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>32</sub> Au Cl <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	865.90	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 10.9443(4) Å	α = 90°.
	b = 21.8755(8) Å	β = 110.4197(13)°.
	c = 14.8228(5) Å	γ = 90°.
Volume	3325.751(338) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.729 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.790 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1704	
Crystal size	0.199 x 0.171 x 0.116 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.193 to 27.484°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -28 ≤ k ≤ 28, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	85174	
Independent reflections	7633 [R(int) = 0.0558]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7633 / 0 / 400	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0725	
R indices (all data)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0758	
Largest diff. peak and hole	4.833 and -2.192 e.Å <sup>-3</sup>	

Remarks: Crystal refinement of the co-crystallize using EADP to constrain C17 and Cl1 was carried out with the help of Dr. K. Harms, Philipps-Universität Marburg; centers of highest electron-density are in the area of the gold atoms.

5.4.5 Molecular Structure of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCCPh}]$ **Table 5.4.5:** Crystal data and structure refinement for  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{AuCCPh}]$ .

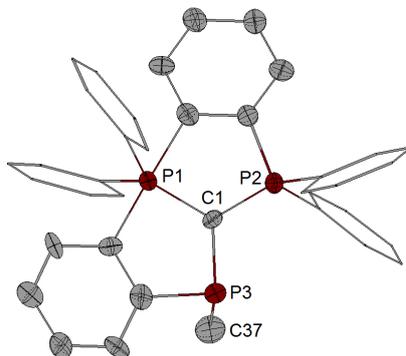
Identification code	CSP367	
Empirical formula	C52.50 H22.50 Au1.50 N1.50 P3	
Formula weight	1062.58	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	1.54056 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 15.1514(5) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 19.1113(6) Å	$\beta = 115.73^\circ$ .
	c = 15.1514(5) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3952.4(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.786 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	5.731 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2046	
Crystal size	0.152 x 0.114 x 0.072 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.492 to 26.608°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	42193	
Independent reflections	8042 [R(int) = 0.1207]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8042 / 0 / 489	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.992	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1328	
R indices (all data)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1380	
Largest diff. peak and hole	3.230 and -2.983 e.Å <sup>-3</sup>	

Remarks: Data collection for the single-crystal structure determinations was performed on a StadiVari diffractometer (Stoe), Cu-K $\alpha$  (Xenocs Microfocus Source) with Dectris "Pilatus 300K" detector, and X-Area was used for cell refinement and data reduction. Highest centers of residing electron density are located around the metal.

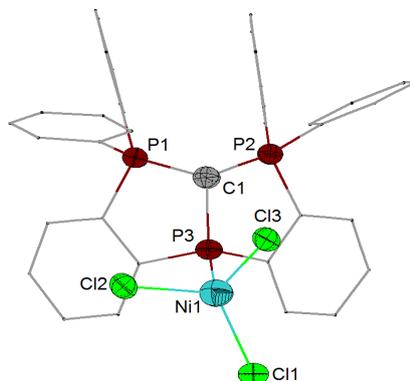
5.4.6 Molecular Structure of  $[\{k^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]$ **Table 5.4.6:** Crystal data and structure refinement for  $[\{k^3\text{-C}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2)_2\}_2\text{Cu}][\text{CuBr}_2]$ .

Identification code	CSP363	
Empirical formula	C42 H0 Br Cu Li0 O P2 U0	
Formula weight	725.81	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 14.5612(12) Å	$\alpha = 100.794(2)^\circ$ .
	b = 19.1782(16) Å	$\beta = 95.218(2)^\circ$ .
	c = 25.375(2) Å	$\gamma = 90.026(3)^\circ$ .
Volume	6930.8(10) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.391 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.906 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2832	
Crystal size	0.494 x 0.266 x 0.150 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.128 to 27.134°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -24 ≤ k ≤ 24, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	193903	
Independent reflections	30570 [R(int) = 0.2787]	
Completeness to theta = 25.000°	99.9 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	30570 / 0 / 1840	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1093, wR2 = 0.2838	
R indices (all data)	R1 = 0.1950, wR2 = 0.3315	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.883 and -3.679 e.Å <sup>-3</sup>	

Remarks: Low data quality result from weak scattering of the crystals.

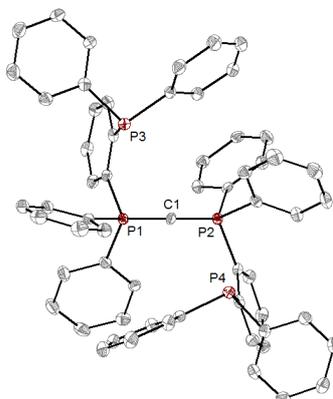
5.4.7 Molecular Structure of [CDPP<sup>Me</sup>]**Table 5.4.7:** Crystal data and structure refinement for [CDPP<sup>Me</sup>].

Identification code	LSn06	
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>8</sub> P <sub>3</sub>	
Formula weight	756.97	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 9.04720(10) Å	α = 90°.
	b = 17.7009(3) Å	β = 99.7620(10)°.
	c = 23.0936(3) Å	γ = 90°.
Volume	3644.74(9) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.379 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.769 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1524	
Crystal size	0.210 x 0.168 x 0.111 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.810 to 26.031°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 3, -21 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	42676	
Independent reflections	6771 [R(int) = 0.0978]	
Completeness to theta = 25.000°	96.8 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6771 / 0 / 425	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.050	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1636	
R indices (all data)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1696	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.146 and -0.751 e.Å <sup>-3</sup>	
Remarks:	Data collection for the single-crystal structure determinations was performed on a StadiVari diffractometer (Stoe), Cu-Kα (Xenocs Microfocus Source) with Dectris "Pilatus 300K" detector, and X-Area was used for cell refinement and data reduction.	

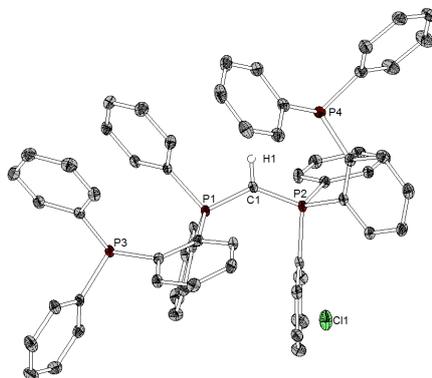
5.4.8 Molecular Structure of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PNiCl}_3]$ **Table 5.4.8:** Crystal data and structure refinement for  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{PNiCl}_3]$ .

Identification code	LSn16	
Empirical formula	C H0 Br2 Cl Ni P3	
Formula weight	358.90	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.2511(3) Å	$\alpha = 69.417(2)^\circ$
	b = 12.7280(3) Å	$\beta = 83.586(2)^\circ$
	c = 14.6857(3) Å	$\gamma = 80.459(2)^\circ$
Volume	2110.59(9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	2.259 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	10.041 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1328	
Crystal size	0.390 x 0.334 x 0.281 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.484 to 26.504°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	41123	
Independent reflections	8507 [R(int) = 0.1582]	
Completeness to theta = 75.000°	9.6 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8507 / 0 / 486	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0769, wR2 = 0.2263	
R indices (all data)	R1 = 0.0907, wR2 = 0.2365	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.125 and -1.525 e.Å <sup>-3</sup>	

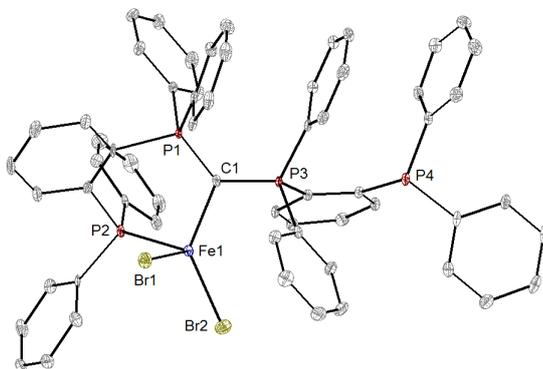
Remarks: Data collection for the single-crystal structure determinations was performed on a StadiVari diffractometer (Stoe), Cu-K $\alpha$  (Xenocs Microfocus Source) with Dectris "Pilatus 300K" detector, and X-Area was used for cell refinement and data reduction. Due to weak scattering of the crystal, the data quality is low.

5.4.9 Molecular Structure of CDP<sup>Ph</sup>phos**Table 5.4.9:** Crystal data and structure refinement for CDP<sup>Ph</sup>phos.

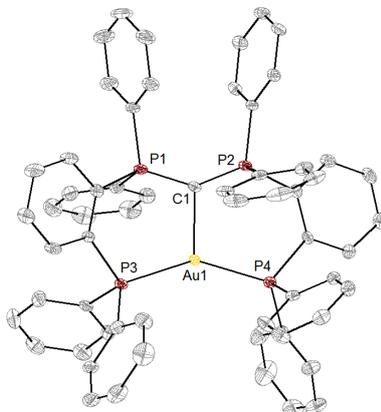
Identification code	3	
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> P <sub>4</sub>	
Formula weight	524.50	
Temperature	101(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.122(2) Å	α = 90.18(3)°.
	b = 13.069(3) Å	β = 107.11(3)°.
	c = 18.569(4) Å	γ = 113.29(3)°.
Volume	2558.5(11) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.362 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.314 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1120	
Theta range for data collection	3.290 to 29.573°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	25734	
Independent reflections	13196 [R(int) = 0.0514]	
Completeness to theta = 25.242°	93.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	13196 / 0 / 856	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.073	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0897	
R indices (all data)	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1123	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.578 and -0.543 e.Å <sup>-3</sup>	
Remarks	The crystal was obtained in cooperation with Dr. Magnus Buchner and solved and refined by Matthias Müller (group of Dr. Magnus Buchner, Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg).	

5.4.10 Molecular Structure of [CDP<sup>Ph</sup>phosH]Cl**Table 5.4.10:** Crystal data and structure refinement for [CDP<sup>Ph</sup>phosH]Cl.

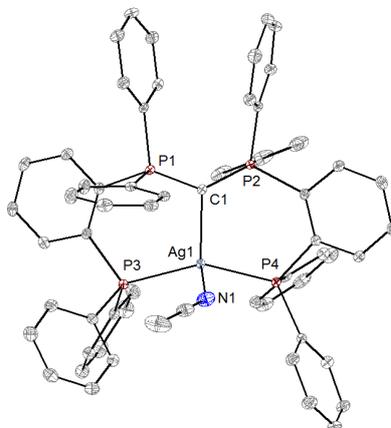
Identification code	LAV5LiP4	
Empirical formula	C <sub>65</sub> H <sub>56</sub> Cl O <sub>4</sub>	
Formula weight	1012.42	
Temperature	110(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.0379(5) Å	α = 95.999(2)°.
	b = 13.1453(6) Å	β = 92.250(2)°.
	c = 19.6771(9) Å	γ = 113.6940(10)°.
Volume	2589.7(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.298 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.242 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1062	
Crystal size	0.160 x 0.140 x 0.100 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.193 to 27.255°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	128792	
Independent reflections	11532 [R(int) = 0.0858]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11532 / 0 / 644	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0830	
R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.0887	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.438 and -0.324 e.Å <sup>-3</sup>	

5.4.11 Molecular Structure of [CDP<sup>Ph</sup>phosFeBr<sub>2</sub>]**Table 5.4.11:** Crystal data and structure refinement for [CDP<sup>Ph</sup>phosFeBr<sub>2</sub>].

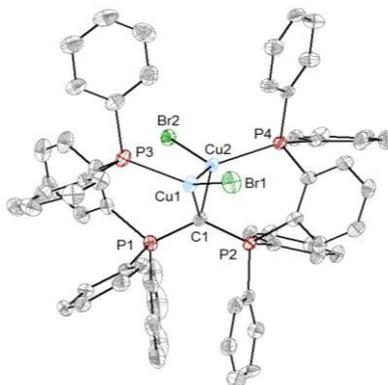
Identification code	CSP306	
Empirical formula	C <sub>62</sub> H <sub>50</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Fe P <sub>4</sub>	
Formula weight	1205.47	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 13.1612(6) Å	α = 85.9390(10)°
	b = 13.9424(6) Å	β = 74.115(2)°
	c = 15.3263(7) Å	γ = 81.5750(10)°
Volume	2674.4(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.497 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.036 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1224	
Crystal size	0.989 x 0.308 x 0.306 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.335 to 27.162°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	55257	
Independent reflections	11797 [R(int) = 0.1531]	
Completeness to theta = 25.000°	99.7 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11797 / 0 / 640	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.1098	
R indices (all data)	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1135	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.989 and -1.422 e.Å <sup>-3</sup>	
Remarks:	Due to relatively weak scattering of the crystal, the data quality is mediocre.	

5.4.12 Molecular Structure of [CDP<sup>Ph</sup>phosAu]ClTable 5.4.12: Crystal data and structure refinement for [CDP<sup>Ph</sup>phosAu]Cl.

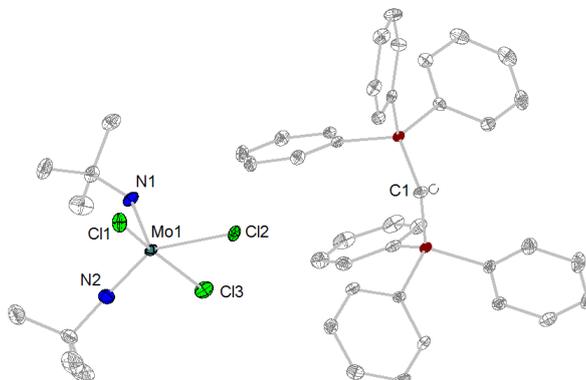
Identification code	LAV26	
Empirical formula	C <sub>69</sub> H <sub>60</sub> Au Cl N <sub>4</sub> P <sub>4</sub>	
Formula weight	1301.50	
Temperature	110(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.4728(5) Å	α = 83.8710(10)°.
	b = 12.8652(5) Å	β = 86.0230(10)°.
	c = 18.7830(7) Å	γ = 82.2380(10)°.
Volume	2964.7(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.458 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.680 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1316	
Crystal size	0.301 x 0.288 x 0.206 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.149 to 27.191°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	66054	
Independent reflections	13170 [R(int) = 0.0943]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	13170 / 0 / 716	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.092	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0583	
R indices (all data)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.0611	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.159 and -0.914 e.Å <sup>-3</sup>	

5.4.13 Molecular Structure of [CDP<sup>Ph</sup>phosAg(NCMe)]PF<sub>6</sub>**Table 5.4.13:** Crystal data and structure refinement for [CDP<sup>Ph</sup>phosAg(NCMe)]PF<sub>6</sub>.

Identification code	CSP391	
Empirical formula	C <sub>67</sub> H <sub>57</sub> Ag F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> P <sub>5</sub>	
Formula weight	1280.87	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 13.1444(6) Å	α = 106.4520(10)°
	b = 15.5724(6) Å	β = 98.2420(10)°
	c = 15.7158(7) Å	γ = 104.4060(10)°
Volume	2907.9(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.463 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.549 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1312	
Crystal size	0.870 x 0.341 x 0.282 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.230 to 27.165°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	95771	
Independent reflections	12895 [R(int) = 0.0518]	
Completeness to theta = 25.000°	99.9 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	12895 / 0 / 742	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0565	
R indices (all data)	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0588	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.387 and -0.472 e.Å <sup>-3</sup>	

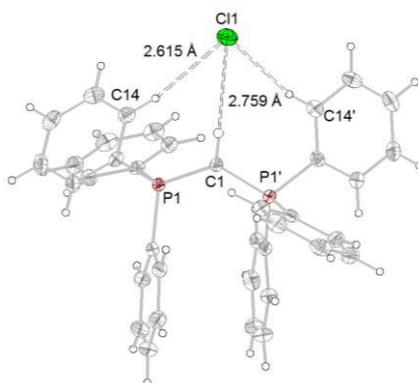
5.4.14 Molecular Structure of [CDP<sup>Ph</sup>phos(CuBr)<sub>2</sub>]**Table 5.4.14:** Crystal data and structure refinement for [CDP<sup>Ph</sup>phos(CuBr)<sub>2</sub>].

Identification code	CSP305	
Empirical formula	C <sub>61</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	
Formula weight	1191.77	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.9338(11) Å	α = 82.747(3)°
	b = 12.5553(12) Å	β = 89.521(3)°
	c = 19.9651(19) Å	γ = 79.933(3)°
Volume	2921.5(5) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.355 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.241 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1204	
Crystal size	0.502 x 0.328 x 0.221 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.330 to 25.387°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	79370	
Independent reflections	10636 [R(int) = 0.0947]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10636 / 0 / 758	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.895	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1836	
R indices (all data)	R1 = 0.0993, wR2 = 0.2076	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.235 and -0.855 e.Å <sup>-3</sup>	
Remarks:	Centers of highest electron density are in the area of the bromine atoms; due to relatively weak scattering of the crystal, the data quality is rather low.	

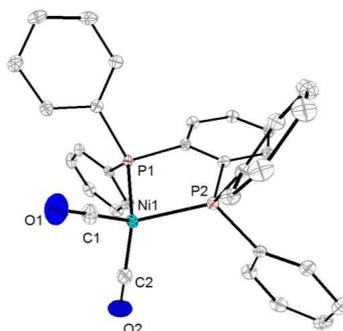
5.4.15 Molecular Structure of  $[C\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2H][Mo(t-BuN)_2Cl_3]$ **Table 5.4.15:** Crystal data and structure refinement for  $[C\{P(C_6H_4)Ph_2\}_2H][Mo(t-BuN)_2Cl_3]$ .

Identification code	CSP381	
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>3</sub> Mo N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	617.10	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.7217(5) Å	α = 95.532(2)°.
	b = 12.2286(5) Å	β = 92.229(2)°.
	c = 17.7546(8) Å	γ = 90.022(2)°.
Volume	2315.22(18) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.770 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.961 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1200	
Crystal size	0.305 x 0.436 x 0.925 mm	
Theta range for data collection	2.122 to 27.192°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	95144	
Independent reflections	10290 [R(int) = 0.1625]	
Completeness to theta = 25.000°	100.0 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10290 / 0 / 515	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1232	
R indices (all data)	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1268	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.390 and -1.740 e.Å <sup>-3</sup>	

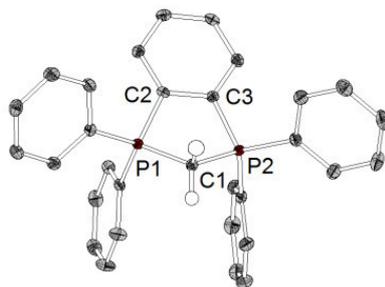
Remarks: Due to relatively weak scattering of the crystal, the data quality is mediocre.

5.4.16 Molecular Structure of  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{H}]\text{Cl}$ **Table 5.4.16:** Crystal data and structure refinement for  $[k^3\text{-C}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2\text{H}]\text{Cl}$ .

Identification code	CSP376	
Empirical formula	C38 H28 Cl1 P2	
Formula weight	518.32	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 12.0670(10) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 14.8941(11) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 19.0594(16) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3425.5(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.005 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.147 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1032	
Crystal size	0.172 x 0.301 x 0.380 mm	
Theta range for data collection	2.137 to 27.236°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	29541	
Independent reflections	3812 [R(int) = 0.1141]	
Completeness to theta = 25.000°	100.0 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3812 / 0 / 211	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1351	
R indices (all data)	R1 = 0.0662, wR2 = 0.1412	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.675 and -0.460 e.Å <sup>-3</sup>	
Remarks:	Due to relatively weak scattering of the crystal, the data quality is mediocre.	

5.4.17 Molecular Structure of  $[\text{Ni}(o\text{-PPH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_2]$ **Table 5.4.17:** Crystal data and structure refinement for  $[\text{Ni}(o\text{-PPH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_2]$ .

Identification code	ABP06	
Empirical formula	$\text{C}_9.50 \text{H}_0 \text{Cl}_{0.50} \text{Ni}_{1.50} \text{O}_{2.50}$	
Formula weight	313.31	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/m	
Unit cell dimensions	$a = 9.9416(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 14.8545(7) \text{ \AA}$	$\beta = 106.795(2)^\circ$ .
	$c = 10.7320(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$1517.27(13) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.372 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$2.204 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	612	
Crystal size	0.289 x 0.340 x 0.347 mm	
Theta range for data collection	2.410 to 27.166°.	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 19, -13 \leq l \leq 13$	
Reflections collected	42051	
Independent reflections	3494 [R(int) = 0.1610]	
Completeness to theta = 25.000°	99.9 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	3494 / 0 / 193	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.049	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.1314	
R indices (all data)	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1337	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.629 and -1.078 $\text{e. \AA}^{-3}$	
Remarks:	Due to relatively weak scattering of the crystal, the data quality is mediocre.	

5.4.18 Molecular Structure of  $[\text{cCDPH}_2]_2 \text{PF}_6$ **Table 5.4.19:** Crystal data and structure refinement for  $[\text{cCDPH}_2]_2 \text{PF}_6$ .

Identification code	STG12	
Empirical formula	C50 H0.25 F12 P4	
Formula weight	952.63	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/a	
Unit cell dimensions	a = 8.6934(4) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 37.1610(18) Å	$\beta = 112.2940(10)^\circ$ .
	c = 10.3615(5) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3097.1(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.043 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.366 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1873	
Crystal size	0.350 x 0.340 x 0.290 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.192 to 27.155°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -47 ≤ k ≤ 47, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	62108	
Independent reflections	6848 [R(int) = 0.0745]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6848 / 0 / 432	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.140	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0858	
R indices (all data)	R1 = 0.0661, wR2 = 0.0889	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.416 and -0.425 e.Å <sup>-3</sup>	

---

## 6 Literatur

- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 3539-3540.
- [2] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *Chem. Comm.* **1971**, 582-582.
- [3] P. J. Carroll, D. D. Titus, *Dalton Trans.* **1977**, 824-829.
- [4] a) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001-8002; b) R. N. Collinge, R. S. Nyholm, M. L. Tobe, *Nature* **1964**, *201*, 1322-1323.
- [5] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organom. Chem.* **1973**, *47*, 391-402.
- [6] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 14341445.
- [7] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206-8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038-8042.
- [8] W. Petz, I. Kuzu, G. Frenking, D. M. Andrada, B. Neumüller, M. Fritz, J. E. Münzer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8536-8546.
- [9] W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *291*, 1-27.
- [10] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 187-197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 176-187.
- [11] R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610-613.
- [12] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, B. Niepötter, H. Wolf, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3036-3040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2963-2967.
- [13] P. J. Quinlivan, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5493-5497.
- [14] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850-8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8695-8698.
- [15] C. A. Dyker, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 265-266.
- [16] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Furstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295-301.
- [17] C. C. Roberts, D. M. Matías, M. J. Goldfogel, S. J. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6488-6491.
- [18] W.-C. Chen, J.-S. Shen, T. Jurca, C.-J. Peng, Y.-H. Lin, Y.-P. Wang, W.-C. Shih, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15207-15212.
- [19] M. Hermann, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3347-3355.
- [20] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 361-361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 877-878.
- [21] J. J. Daly, P. J. Wheatley, *J. Am. Soc.* **1966**, 1703-1705.

- 
- [22] H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 722-731.
- [23] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 378-382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370-374.
- [24] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6152-6158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370-6040-6046.
- [25] a) H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 542-543; *Angew. Chem.* **1976**, *15*, 502-503; b) J. Sundermeyer, K. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **1994**, *13*, 2560-2562.
- [26] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2847-2854.
- [27] W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, *18*, 619-626.
- [28] R. H. Grubbs (Hrsg.) *Handbook of metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim Germany, Chichester, England, **2010**.
- [29] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Comm.* **2008**, 1584-1586.
- [30] C. Adlhart, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3496-3510.
- [31] C. Reitsamer, I. Hackl, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *J. Organom. Chem.* **2017**, *830*, 150-161.
- [32] K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5314-5315.
- [33] W. Petz, C. Kutschera, B. Neumüller, *Organometallics* **2005**, *24*, 5038-5043.
- [34] G. R. Clark, K. Marsden, C. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organom. Chem.* **1988**, *338*, 393-410.
- [35] W. Petz, B. Neumüller, *Polyhedron* **2011**, *30*, 1779-1784.
- [36] K. Kubo, H. Okitsu, H. Miwa, S. Kume, R. G. Cavell, T. Mizuta, *Organometallics* **2017**, *36*, 266-274.
- [37] S. Böttger, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [38] H. Schmidbaur, *Naturwiss. Rundsch.* **1995**, 443-451.
- [39] a) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211; b) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351-3378; c) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326-3350; d) M. Joost, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15234-15258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15022-15045.
- [40] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403.
- [41] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360-5369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232-5241.

- [42] a) P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276-281; b) P. Pyykkö in *Advances in Quantum Chemistry* (Hrsg.: P.-O. Löwdin), Academic Press, **1978**, S. 353–409; c) P. Pyykkö, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 45-64.
- [43] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [44] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512-4557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412-4456.
- [45] J. Autschbach, S. Siekierski, M. Seth, P. Schwerdtfeger, W. H. E. Schwarz, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 804-813.
- [46] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
- [47] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1600-1602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1542-1544.
- [48] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370-412.
- [49] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931-1951.
- [50] C. E. Strasser, S. Cronje, H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimer, *J. Organom. Chem.* **2006**, *691*, 4788-4796.
- [51] A. Tlahuext-Aca, M. N. Hopkinson, C. G. Daniliuc, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11587-11592.
- [52] F. Rekhroukh, R. Brousses, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1282-1285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1266-1269.
- [53] I. Fernández, L. P. Wolters, F. M. Bickelhaupt, *J. Comp. Chem.* **2014**, *35*, 2140-2145.
- [54] M. Joost, A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14654-14657.
- [55] J. H. Teles, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5648-5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5556-5558.
- [56] M. Joost, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15234-15258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15022-15045.
- [57] S. Preiß, C. Förster, S. Otto, M. Bauer, P. Müller, D. Hinderberger, H. Hashemi Haeri, L. Carella, K. Heinze, *Nat. Chem.* **2017**, doi:10.1038/nchem.2836.
- [58] A. Laguna, M. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 837-856.
- [59] A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. T1-1-Gold A2-Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, Oxford, **1995**, S. 1–56.
- [60] H. Schmidbaur, *Gold Bulletin* **2000**, *33*, 3-10.
- [61] A. Laguna, M. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 837-856.
- [62] D.-A. Roşca, D. A. Smith, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10795-10798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10643-10646.

- [63] T. Dann, D.-A. Rosca, J. A. Wright, G. G. Wildgoose, M. Bochmann, *Chem. Comm.* **2013**, 49, 10169-10171.
- [64] A. Pintus, L. Rocchigiani, J. Fernandez-Cestau, P. H. M. Budzelaar, M. Bochmann, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12509-12512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12321-12324.
- [65] a) X.-z. Shu, M. Zhang, Y. He, H. Frei, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5844-5848; b) S. Kim, J. Rojas-Martin, F. D. Toste, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 85-88.
- [66] L. Huang, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 4888-4893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4808-4813.
- [67] a) B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5505-5508; b) A. Tlahuext-Aca, M. N. Hopkinson, B. Sahoo, F. Glorius, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 89-93; c) M. N. Hopkinson, A. Tlahuext-Aca, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 2261-2272.
- [68] T. P. Robinson, D. M. de Rosa, S. Aldridge, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 13962-13967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13758-13763.
- [69] a) M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2098-2100; b) W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, 637, 1702-1710.
- [70] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931-967.
- [71] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 890-894.
- [72] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 962-975.
- [73] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754-1757.
- [74] S. Seidel, *Science* **2000**, 290, 117-118.
- [75] A. J. Blake, J. A. Greig, A. J. Holder, T. I. Hyde, A. Taylor, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 203-204; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 197-198.
- [76] C. Reitsamer, I. Hackl, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *J. Organom. Chem.* **2017**, 830, 150-154.
- [77] P. Pyykko, W. Schneider, A. Bauer, A. Bayler, H. Schmidbaur, *Chem. Comm.* **1997**, 1111-1112.
- [78] X.-G. Xiong, P. Pyykkö, *Chem. Comm.* **2013**, 49, 2103-2105.
- [79] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Dalton Trans.* **1981**, 366-370.
- [80] J. F. Berry, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 27-34.

- 
- [81] S. Kundu, C. Greene, K. D. Williams, T. K. Salvador, J. A. Bertke, T. R. Cundari, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9112-9115.
- [82] L. Karki, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4070-4073.
- [83] A. S. Batsanov, K. B. Dillon, V. C. Gibson, J. A. Howard, L. J. Sequeira, J. W. Yao, *J. Organom. Chem.* **2001**, *631*, 181-187.
- [84] Z. Csok, O. Vechorkin, S. B. Harkins, R. Scopelliti, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8156-8157.
- [85] a) M. S. M. Holmsen, A. Nova, D. Balcells, E. Langseth, S. Øien-Ødegaard, R. H. Heyn, M. Tilset, G. Laurenczy, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5023-5034; b) R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11925-11935.
- [86] M. Bardají, A. Laguna, P. G. Jones, *Organometallics* **2001**, *20*, 3906-3912.
- [87] M. Bardají, A. Laguna, P. G. Jones, *Organometallics* **2001**, *20*, 3906-3912.
- [88] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1470.
- [89] W. C. Kaska, R. F. Reichelderfer, *J. Organom. Chem.* **1974**, *78*, 47-50.
- [90] P. Boar, M. Streitberger, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7285-7291.
- [91] R. M. Gschwind, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3029-3053.
- [92] G. W. Brindley, *Clays and Clay Minerals* **1986**, *34*, 239-249.
- [93] K. A. Campbell, M. R. Lashley, J. K. Wyatt, M. H. Nantz, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5710-5719.
- [94] M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7868-7877.
- [95] M. Alcarazo, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1797-1805.
- [96] a) A. W. Verstuyft, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Chem.*, 1976, *15*, 732-734; b) M. A. H. Laramay, J. G. Verkade, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 163-174.
- [97] H. Duddeck, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1995**, *27*, 1-135.
- [98] D. Wang, R. Cai, S. Sharma, J. Jirak, S. K. Thummanapelli, N. G. Akhmedov, H. Zhang, X. Liu, J. L. Petersen, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9012-9019.
- [99] M. Muuronen, J. E. Perea-Buceta, M. Nieger, M. Patzschke, J. Helaja, *Organometallics* **2012**, *31*, 4320-4330.
- [100] R. Takeuchi, I. Ebata, *Organometallics* **1997**, *16*, 3707-3710.
- [101] K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1982**, 600-601.
- [102] J. Zhang, J. Xu, Y. Xu, H. Sun, Q. Shen, Y. Zhang, *Organometallics* **2015**, *34*, 5792-5800.

- [103] H. J. Bestmann, H. P. Oechsner, L. Kisielowski, C. Egerer-Sieber, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2186-2188; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2017-2020.
- [104] H. J. Bestmann, H. P. Oechsner, L. Kisielowski, C. Egerer-Sieber, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2186-2188; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2017-2020.
- [105] S. K. Larsen, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1827-1832.
- [106] A. V. Polezhaev, N. A. Maciulis, C.-H. Chen, M. Pink, R. L. Lord, K. G. Caulton, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13985-13998.
- [107] A. Cervilla, F. Pérez-Pla, E. Llopis, M. Piles, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7357-7366.
- [108] J.-C. Hierso, A. Fihri, V. V. Ivanov, B. Hanquet, N. Pirio, B. Donnadieu, B. Rebière, R. Amardeil, P. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11077-11087.
- [109] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- [110] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717-8724.
- [111] D. D. Perrin, I. U. o. P. a. A. Chemistry, C. o. E. Data, *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution*, Butterworths, London, **1965**.
- [112] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719-9731.
- [113] a) I. Klawitter, M. R. Anneser, S. Dechert, S. Meyer, S. Demeshko, S. Haslinger, A. Pöthig, F. E. Kühn, F. Meyer, *Organometallics* **2015**, *34*, 2819-2825; b) M. F. Pinto, B. d. P. Cardoso, S. Barroso, A. M. Martins, B. Royo, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13541-13546.
- [114] K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215-5272.
- [115] H. Schmidbaur, C. E. Zybille, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 753-755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 729-730.
- [116] a) J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887-5900; b) R. Visbal, I. Ospino, J. López-de-Luzuriaga, A. Laguna, M. C. Gimeno, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4712-4715; c) C. Böhrer, D. Stein, N. Donati, H. Grützmacher, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1291-1295.
- [117] a) E. S. Smirnova, A. M. Echavarren, E. S. Smirnova, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9193-9196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9023-9026; b) E. de Orbe, A. M. Echavarren, *Org. Synth.* **2016**, *93*, 115-126.
- [118] a) H. Yang, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *45*, 1065-1079; b) G. Bouhadir, D. Bourissou, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 210-217.
- [119] M. Kriechbaum, D. Otte, M. List, U. Monkowius, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8781-8791.

- [120] M. C. Gimeno, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Manso, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, M.-T. Tena, D. P. Day, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10667-10677.
- [121] C.-M. Che, Z. Mao, V. M. Miskowski, M.-C. Tse, C.-K. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4250-4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4084-4088.
- [122] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1029-1031.
- [123] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2529-2534.
- [124] C. Estarellas, D. Quiñonero, P. M. Deyà, A. Frontera, *Chem. Phys. Chem.* **2013**, *14*, 145-154.
- [125] I. Anusiewicz, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *358*, 426-433.
- [126] a) S. Marrot, T. Kato, F. P. Cossío, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7607-7610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7447-7450; b) S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2660-2663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598-2601.
- [127] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567-3579.
- [128] M. Abdalilah, R. Zurawinski, Y. Canac, B. Laleu, J. Lacour, C. Lepetit, G. Magro, G. Bernardinelli, B. Donnadiou, C. Duhayon et al., *Dalton Trans.* **2009**, 8493-8508.
- [129] S. Roy, K. C. Mondal, S. Kundu, B. Li, C. J. Schürmann, S. Dutta, D. Koley, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12153-12157.
- [130] a) D.-X. Wang, M.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 892-900; b) A. Frontera, P. Gamez, M. Mascal, T. J. Mooibroek, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9736-9756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9564-9583.
- [131] H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybilla, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3559-3566.
- [132] M. M. Hansmann, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15885-15888.
- [133] A. Miedaner, R. C. Haltiwanger, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 417-427.
- [134] W. Petz, G. Frenking in *Transition Metal Complexes of Neutral  $\eta^1$ -Carbon Ligands* (Hrsg.: R. Chauvin, Y. Canac), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, S. 49-92.
- [135] F. Weller, D. Nuszhar, K. Dehnicke, F. Gingl, J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *602*, 7-16.
- [136] C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, *19*, 4852-4857.
- [137] a) A. Domenicano, A. Vaciago, C. A. Coulson, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci.* **1975**, *31*, 221-234; b) N. C. Handy, C. W. Murray, R. D. Amos, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4392-4402.

[138] P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1141-1150.

# III Phosphanyl-substituierte Derivate des Ramirez-Ylids

## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung .....	242
1.1 Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran – ein außergewöhnliches Phosphorylid.....	242
1.2 Einsatz des Ramirez-Ylids als $\eta^5$ - $\sigma$ , $2\pi$ -Donorligand.....	243
1.3 Elektrophile aromatische Substitution am Cp-Ring des Ramirez-Ylids .....	243
1.4 <i>Ortho</i> -Metallierung des Ramirez-Ylids.....	244
2 Aufgabenstellung .....	249
3 Ergebnisse und Diskussion.....	250
3.1 Synthese <i>ortho</i> -Phosphanyl-substituierter Derivates des Ramirez-Ylids.....	250
3.2 Koordinationschemie und Zersetzungsreaktionen von RamPR <sub>2</sub> .....	258
4 Zusammenfassung.....	262
5 Experimenteller Teil.....	264
5.1 Vorbemerkungen .....	264
5.2 General Remarks .....	264
5.3 Experimental Procedures.....	264
5.3.1 Syntheses of [ <i>o</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )PPh <sub>2</sub> ]PR <sub>2</sub> ] (R = Me, Ph) .....	264
5.3.2 Synthesis of [ <i>o</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )PPh <sub>2</sub> ]PiPr <sub>2</sub> ] .....	265
5.3.3 Attempted synthesis of [ $\eta^5$ -( <i>o</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )PPh <sub>2</sub> )PMe <sub>2</sub> ]TiCl <sub>4</sub> ] .....	266
5.3.4 Attempted synthesis of [ $\eta^5$ -( <i>o</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )PPh <sub>2</sub> )PMe <sub>2</sub> ]TiCl <sub>3</sub> ]TiCl <sub>5</sub> .....	266
5.3.5 Attempted synthesis of [ $\eta^5$ -( <i>o</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )PPh <sub>2</sub> )PMe <sub>2</sub> ]YCl <sub>3</sub> ]YCl <sub>4</sub> .....	267
5.3.6 Synthesis of [ $\eta^5$ -( <i>o</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )PPh <sub>2</sub> )PMe <sub>2</sub> ]Mo(CO) <sub>3</sub> ] .....	267
5.4 Crystallographic Details .....	269

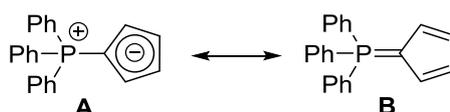
6 Literatur..... 272

## 1 Einleitung

In Kapitel III der vorliegenden Arbeit werden die Darstellung, Koordinationschemie und Reaktivitätsstudien *ortho*-Phosphanyl-substituierter Derivate von Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran vorgestellt. Die erstmalige Synthese dieses ungewöhnlich stabilen Ylids, dessen Rolle als Baustein in organischen Synthesen sowie ausgewählte Metallkomplexe werden einleitend präsentiert.

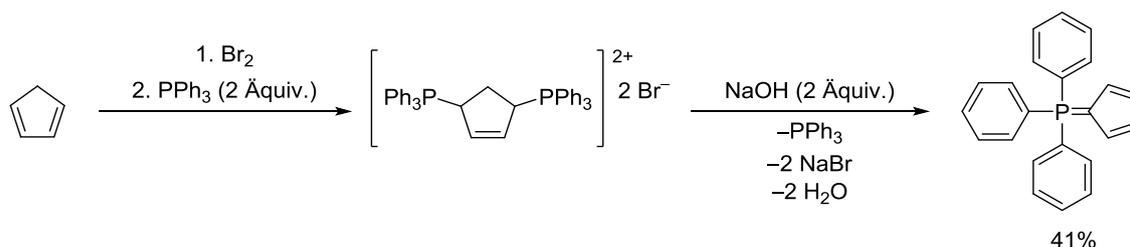
### 1.1 Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran – ein außergewöhnliches Phosphorylid

Als ein Phosphorylid von beispiellos hoher Stabilität wurde Triphenylcyclopentadienylidenphosphoran ( $C_5H_4PPh_3$ ) von Ramirez *et al.* im Jahr 1956 beschrieben – und später nach seinem Entdecker benannt.<sup>[1,2]</sup> Seine ungewöhnliche Inertheit gegenüber Aldehyden in Wittig-artigen Reaktionen<sup>[3]</sup> wird auf die effektive Delokalisierung der negativen Ladung der Ylidform des Moleküls im Cp-Ring zurückgeführt. Diese schon von Ramirez formulierte Interpretation konnte später durch strukturelle Charakterisierung des Moleküls, deren gefundene Bindungslängen des Cp-Rings für dessen Aromatizität sprechen, sowie das ausgeprägte Dipolmoment von 7.0 D gestützt werden.<sup>[4]</sup> Abbildung 1 zeigt die mesomeren Grenzformeln des Ramirez-Ylids. Die zwitterionische Form **A** ist gegenüber der Ylenform **B** in besonderem Maße stabilisiert.



**Abbildung 1.** Mesomere Grenzformeln (**A**: Ylid, **B**: Ylen) des Ramirez-Ylids.

Die Darstellung des Ramirez-Ylids erfolgt, ausgehend von Cyclopentadien, durch Oxidation mit einem Äquivalent Brom und der anschließenden Zugabe zweier Äquivalente Triphenylphosphin über das Bis-Phosphoniumbromid; dieses wird durch die Umsetzung mit Natriumhydroxid im wässrigen Milieu unter Abspaltung von Triphenylphosphin und Freisetzung je zweier Äquivalente Natriumbromid und Wasser deprotoniert und somit in das Zielprodukt überführt. Über diese von der Gruppe um Ramirez entwickelte Synthese wird das Ylid in einer mäßigen Ausbeute von 41% erhalten.<sup>[1]</sup>

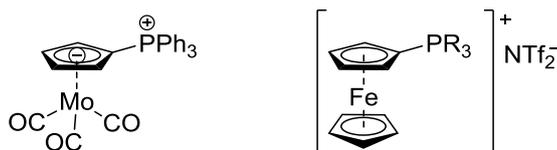


**Schema 1:** Von Ramirez *et al.* entwickelte Synthese von Triphenylphosphoniumcyclopentadienylid.

Geringe Ausbeuten und das häufige Auftreten von Nebenreaktionen erschwerten die weitere Forschung am Ramirez-Ylid und dessen Derivaten, wie Brownie in seinem im Jahr 2008 erschienenen Übersichtsartikel darlegt.<sup>[5]</sup>

## 1.2 Einsatz des Ramirez-Ylids als $\eta^5$ - $\sigma$ , $2\pi$ -Donorligand

Aufgrund der Reaktionsträgheit von  $C_5H_4PPh_3$  in Ylid-typischen Reaktionen wurden alternative Anwendungsmöglichkeiten der leicht zugänglichen Verbindung gesucht. Für eine detaillierte Untersuchung der Koordinationschemie des neutralen, zwitterionischen  $\eta^5$ - $\sigma$ , $2\pi$ -Donorliganden setzten Wilkinson *et al.* im Jahr 1959 den Startschuss: in seiner Arbeitsgruppe wurde unter anderem der in Abbildung 2 gezeigte Halbsandwichkomplex von Molybdän(0)-Tricarbonyl,  $[(\eta^5-C_5H_4PPh_3)Mo(CO)_3]$ , dargestellt.<sup>[6]</sup> Es folgte eine Erweiterung dieses Konzeptes auf eine Reihe weiterer Metallkomplexe der frühen bis mittleren Übergangsmetalle.<sup>[7,8]</sup>



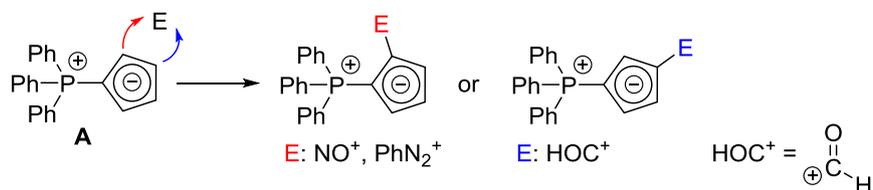
**Abb. 2:** Strukturen eines Tricarbonylmolybdän-Halbsandwichkomplexes und eines Ferrocenylderivats Ramirez-Ylid-artiger Cyclopentadienyle.

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden unsymmetrisch substituierte Derivate des Ramirez-Ylids als Liganden für Ferrocenyl-analoge Komplexe verwendet, die Anwendung als redoxaktive Ionische Flüssigkeiten finden (Abbildung 2, rechts).<sup>[9]</sup>

## 1.3 Elektrophile aromatische Substitution am Cp-Ring des Ramirez-Ylids

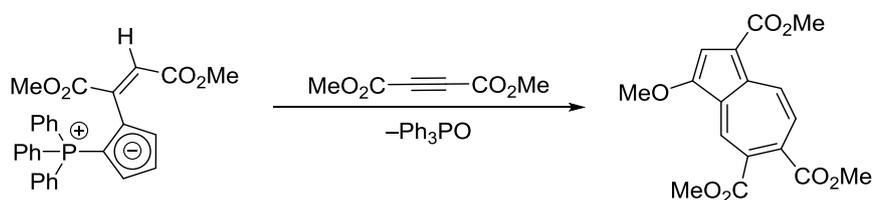
Neben ihrer Anwendung in der metallorganischen Chemie wurde das Ramirez-Ylid und dessen Derivate als potente Bausteine in organischen Transformationen entdeckt. Als Grundlage dieser Synthesen dient die vergleichbare Reaktivität des elektronenreichen Cyclopentadienylrestes des

Ylids mit Pyrrol in elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen. So konnte die Gruppe um Gilheany durch systematische Studien der Regioselektivität mögliche Elektrophile definieren, die selektiv entweder in 2- oder in 3-Position (s. Schema 2) eingeführt werden.<sup>[10,11]</sup>



**Schema 2:** Selektivität in der elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion am Ramirez-Ylid von unterschiedlichen Elektrophilen.

Eine mögliche Folgereaktion der auf diese Weise erhaltenen Derivate des Ramirez-Ylids stellten Higham *et al.* im Jahr 2004 vor: durch die Umsetzung mit aktivierten Alkinen wie Diethylacetylendicarboxylat konnten sie gemäß Schema 3 in das entsprechende tetrasubstituierte Azulen überführen.<sup>[11]</sup>

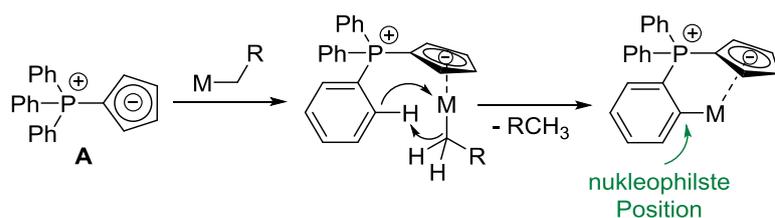


**Schema 3:** Darstellung eines tetrasubstituierten Azulens.

Trotz intensiver Bemühungen konnten die Autoren den zum Produkt führenden Reaktionsmechanismus nicht aufklären. Sie vermuten, dass auf eine [2+2]-Cycloaddition zwischen dem Alkin und einer (resonanzstabilisierten) Doppelbindung des Cyclopentadienylrestes des Ylids eine Ringerweiterung zum Siebenring und anschließende Wittig-Reaktion erfolgt.

#### 1.4 *Ortho*-Metallierung des Ramirez-Ylids

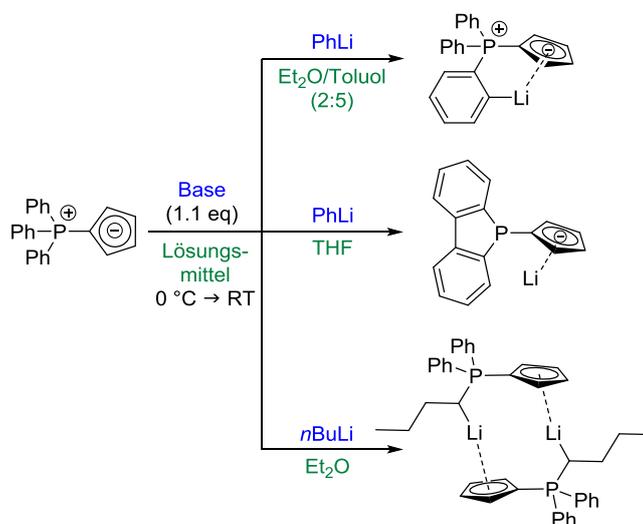
Durch Arbeiten zweier Doktoranden, Oliver Thomas<sup>[12]</sup> (2011) und Silas Böttger<sup>[13]</sup> (2015) im eigenen Arbeitskreis konnte erstmals die *ortho*-Position eines der Phenylsubstituenten des Ramirez-Ylids durch dirigierte Deprotonierung durch Metallalkylverbindungen aktiviert werden (Schema 4).<sup>[12]</sup>



**Schema 4:** Allgemeiner Zugangsweg zu *ortho*-metallierten Ramirez-Yliden.

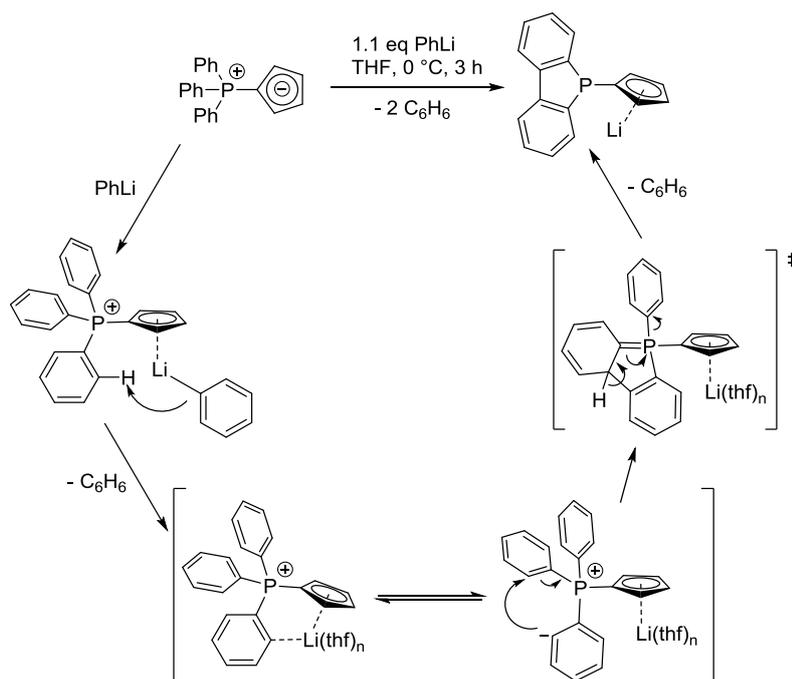
Dabei spielen die Wahl des Metallierungsreagenzes und des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle (Schema 5). Wird die Reaktion des Ramirez-Ylids mit Phenyllithium in einer Mischung aus Diethylether und Toluol durchgeführt, kann selektiv das *ortho*-lithiierte, in gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Produkt  $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Li}]$  erhalten werden.

Wird dagegen die Reaktion mit Phenyllithium in THF durchgeführt, wird laut NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen quantitativ Lithium-9-cyclopentadienyl-9-phosphafluoren erhalten.<sup>[12]</sup>



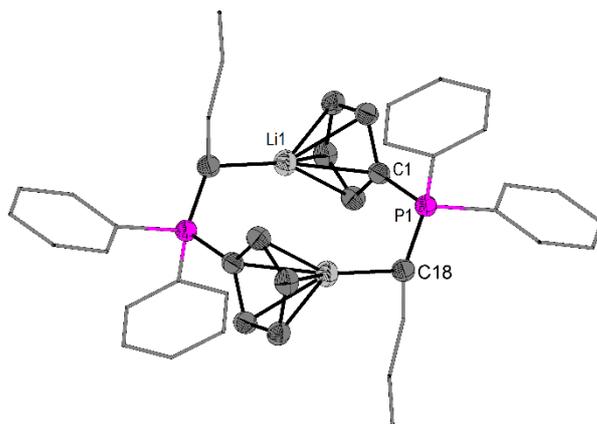
**Schema 5:** Lösungsmittel- und Metallierungsreagenz-abhängige Reaktion des Ramirez-Ylids zu verschiedenen Produkten.

Ein plausibler, von Oliver Thomas postulierter Bildungsmechanismus des Phosphafluorens ist in Schema 6 gezeigt. Demnach führt die Stabilisierung der arylanionischen Zwischenstufe durch das koordinierende Lösungsmittel zum intramolekularen nukleophilen Angriff unter Abspaltung von Benzol und der Reduktion des Phosphorans zum Phosphin.<sup>[12]</sup>



**Schema 6:** Postulierter Reaktionsmechanismus der Bildung von Lithium-9-cyclopentadienyl-9-phosphafluoren.<sup>[12]</sup>

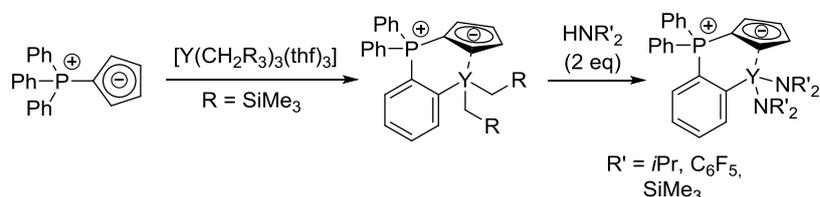
Im Fall der Reaktion mit *n*-Butyllithium in Diethylether wird eine unselektive Reaktion beobachtet; mittels Röntgendiffraktometrie an aus diesem Gemisch erhaltenen Einkristallen wird eines der gebildeten Produkte,  $\alpha$ -LiC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(Ph)<sub>2</sub>P=C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, in dimerer Form identifiziert (Schema 5 und Abbildung 3).<sup>[12]</sup>



**Abb. 3:** Festkörperstruktur des Dimers von  $\alpha$ -LiC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(Ph)<sub>2</sub>P=C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.<sup>[12]</sup>

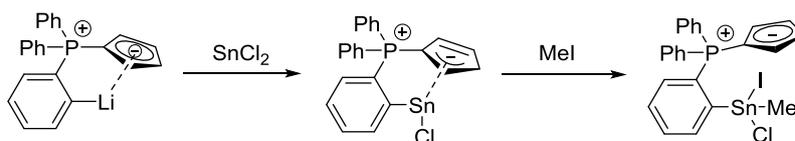
Neben Phenyllithium können *ortho*-metallierte Derivate des Ramirez-Ylids durch die Umsetzung mit dem Yttriumalkylkomplex [Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] erhalten werden (Schema 7). Durch Umsetzung mit sekundären Aminen kann der in 90% Ausbeute erhaltene Yttrium(III)-

Komplex  $[\{\eta^1:\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{Y(CH}_2\text{SiMe}_3\text{)}_2]$  in die entsprechenden Amidokomplexe überführt werden.<sup>[13]</sup>



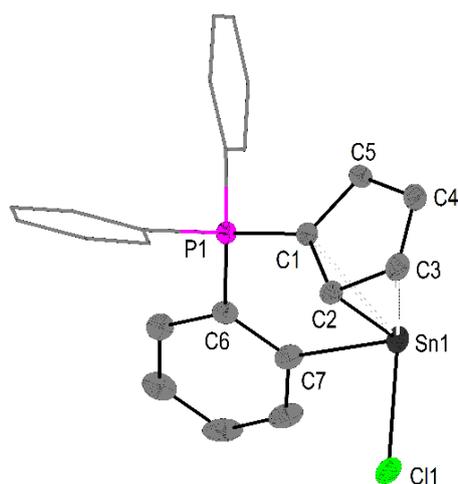
**Schema 7:** Zugang zu Yttrium(III)alkyl- und -amidokomplexen des Ramirez-ylids.<sup>[13]</sup>

Durch die Umsetzung des *ortho*-lithiierten Ramirez-Ylids mit Dichloridozinn konnte der Zinn(II)-Komplex des Ramirez-Ylids  $[\{\eta^1:\eta^3\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnCl}]$  erhalten werden (Schema 8). Unter oxidativer Addition von Methyljodid kann dieser in den entsprechenden Zinn(IV)-Komplex überführt werden.<sup>[13]</sup>



**Schema 8:** Darstellung der Zinn(II)- und Zinn(IV)-Komplexe des Ramirez-ylids.<sup>[13]</sup>

Durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall konnte mit der Molekülstruktur von  $[\{\eta^1:\eta^3\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnCl}]$  die erste und bislang einzig bekannte Struktur eines *ortho*-metallierten Komplexes des Ramirez-Ylids erhalten werden (Abbildung 4).<sup>[13]</sup>

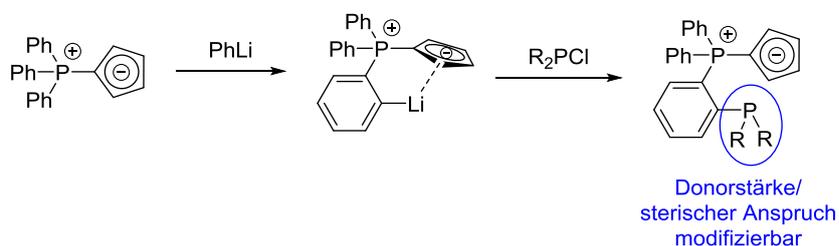


**Abb. 4:** Festkörperstruktur des Zinn(II)-Komplexes  $[\{\eta^1:\eta^3\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{SnCl}]$ .<sup>[13]</sup>

Insgesamt wurden zahlreiche Versuche unternommen, weitere Komplexe des Ramirez-Ylids darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Dabei wurden meist unselektive Reaktionen beobachtet, die die Identifizierung der gebildeten Produkte nicht ermöglichten.

## 2 Aufgabenstellung

Anknüpfend an die Vorarbeiten im eigenen Arbeitskreis sollte die Chemie des *ortho*-metallierten Ramirez-Ylids durch die Einführung eines Phosphins weiterentwickelt werden. Dabei sollten neutrale Cp-P-Chelatliganden mit leicht modifizierbaren Donoreigenschaften durch die Umsetzung mit verschiedenen Dialkyl- und Diarylchloridphosphinen erhalten werden (Schema 9). Dieser sollte auf seine Eignung als Ligand durch die Umsetzung mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen hin überprüft werden.



**Schema 9:** Geplante Darstellung Phosphanyl-substituierter Derivate des Ramirez-Ylids.

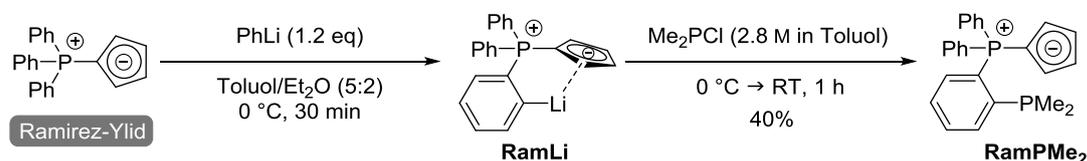
Neben einfach-substituierten Derivaten sollten Versuche unternommen werden, durch doppelte Lithiierung des Ramirez-Ylids die entsprechenden tridentaten Cp-P-P-Liganden darzustellen. Des Weiteren sollte die Synthese des Phosphafluorens nachvollzogen und mögliche Folgereaktionen entwickelt werden.

Das Hauptziel dieser Arbeiten bestand in dem Abschließen der im Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen an Derivaten des Ramirez-Ylids, um die hier vorgestellten gemeinsam mit den unveröffentlichten Ergebnissen aus insgesamt drei Promotionsprojekten in einer Fachzeitschrift zu veröffentlichen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Synthese *ortho*-Phosphanyl-substituierter Derivates des Ramirez-Ylids

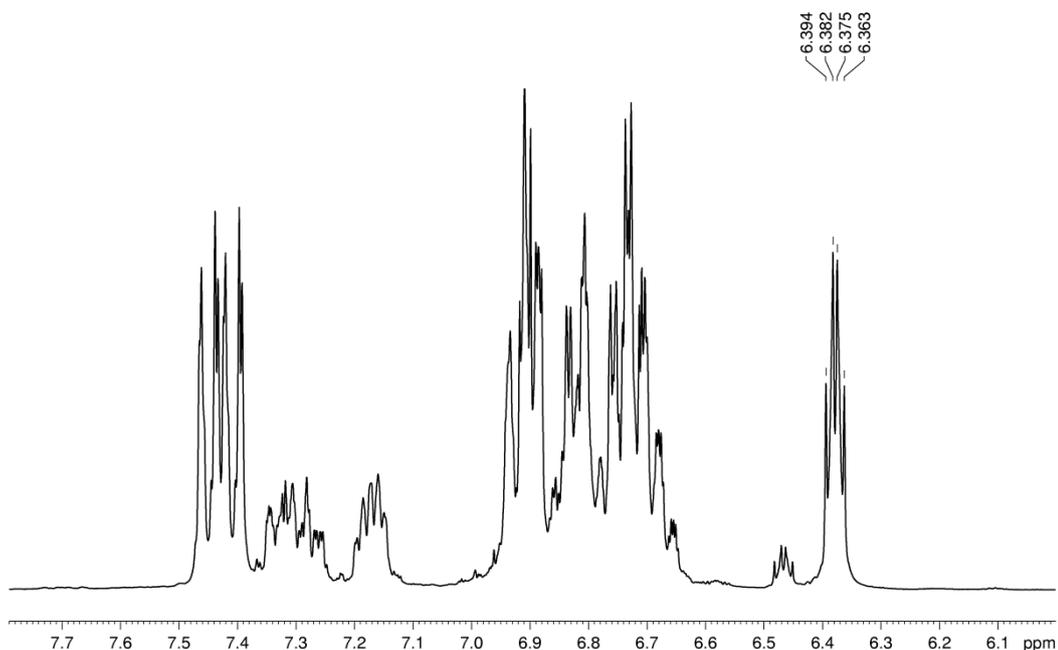
Auf Grundlage der in Kapitel 1.4 vorgestellten Arbeiten von O. Thomas und S. Böttger im eigenen Arbeitskreis wurde die Chemie des *ortho*-metallierten Ramirez-Ylids (**RamLi**) für die Entwicklung eines CpPP-Liganden ausgenutzt. Dazu wurde eine Lösung (Toluol/Et<sub>2</sub>O 5:2) frisch hergestellten **RamLis** mit einem Äquivalent Chlorodimethylphosphin in Toluol (2.8 mol L<sup>-1</sup>) umgesetzt (Schema 9).



**Schema 9:** Darstellung des *ortho*-Phosphanyl-substituierten Derivats (**RamPMe<sub>2</sub>**) des Ramirez-Ylids.

Während die Synthese von **RamLi** – bei richtiger Wahl des Lösungsmittels, wie in Kapitel 1.4 erläutert – in sehr guter Ausbeute gelingt, führen im nächsten Schritt auftretende Nebenreaktionen zu deutlichen Ausbeuteverlusten. So kann [*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]**PMe<sub>2</sub>** (**RamPMe<sub>2</sub>**) nach der Aufarbeitung durch Filtration über Celite<sup>®</sup> und das Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln (wie im experimentellen Teil dieser Arbeit erläutert) nur in einer Ausbeute von 40% in Form eines hellbeigen Feststoffs erhalten werden. NMR-spektroskopisch sind geringfügige Verunreinigungen durch nicht identifizierte, Phosphor-haltige Verbindungen auszumachen.

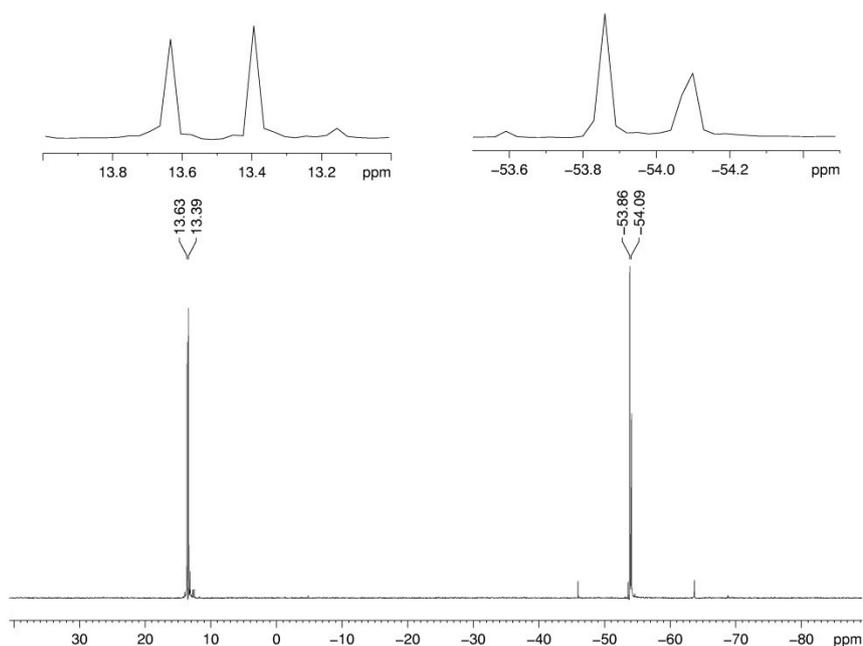
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **RamPMe<sub>2</sub>** erscheint das den Methylgruppen zugehörige Dublett (<sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4.8 Hz) bei einer chemischen Verschiebung von δ<sub>H</sub> = 0.77 ppm. Während die Protonen des Cyclopentadienylrestes in 3- und 4-Position mit Signalen der aromatischen Protonen der Phenylreste überlagert sind und somit als Multipletts erscheinen, kann das am weitesten hochfelverschobene aromatische Signal – ein Dublett-von-Dublett (J = 5.8 Hz, J = 3.6 Hz) – mit einer chemischen Verschiebung von δ<sub>H</sub> = 6.40 ppm den Protonen in 2- und 5-Position am Cp-Rest zugeordnet werden (Abb. 5).



**Abb. 5:** Aromatischer Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K) von [*o*-( $\text{C}_6\text{H}_4$ )( $\text{C}_5\text{H}_4$ ) $\text{PPh}_2$ ] $\text{PMe}_2$  (**RamPMe<sub>2</sub>**).

Bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{C}} = 14.0$  ppm wird das zum Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{CP}} = 17.1$  Hz aufspaltende Signal der Methylgruppen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum detektiert. Ein weiteres charakteristisches Signal dieser Verbindung ist das Dublett des *ipso*-Kohlenstoffatoms des Cp-Restes ( $\delta_{\text{C}} = 79.0$  ppm) in 1-Position, das eine große Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{CP}} = 113.2$  Hz aufweist.

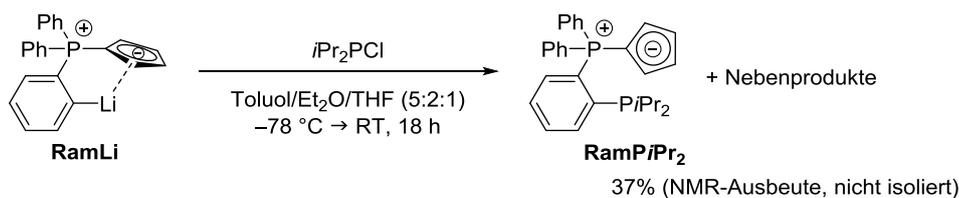
Das in Abbildung 6 dargestellte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt den Signalsatz eines AX-Systems mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{PP}} = 29.2$  Hz und chemischen Verschiebungen von  $\delta_{\text{P}} = 13.5$  ppm und  $\delta_{\text{P}} = -54.5$  ppm.



**Abb. 6:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K) von  $[\text{o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PMe}_2$  (**RamPMe<sub>2</sub>**).

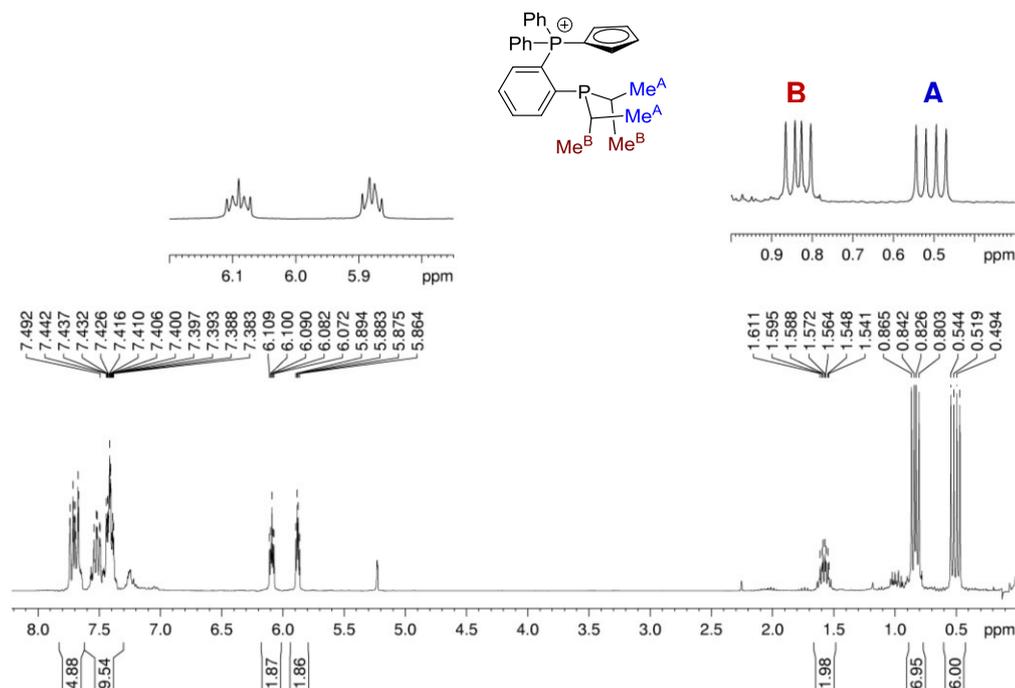
Um den zu großen Ausbeuteverlusten führenden Nebenreaktionen auf den Grund zu gehen, wurde die Synthese von **RamPMe<sub>2</sub>** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dabei konnte die mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgte Selektivität der Reaktion nicht erhöht werden. In jedem Reaktionsansatz wurde ein Singulett hoher Intensität als Hinweis für einen P-C-Bindungsbruch und einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{p}} = -46.1$  ppm detektiert. Als weiteres Nebenprodukt wurde stets das Ramirez-Ylid nachgewiesen, das im ersten Reaktionsschritt, der Lithiierung, vollständig umgesetzt worden war. Daraus kann auf einen Bruch der  $\text{P}^{\text{Phosphin}}-\text{C}^{\text{Aryl}}$ -Bindung geschlossen; Analoges wurde für weitere Derivativierungs- und Komplexierungsversuche beobachtet.

Insbesondere das weniger reaktivere, weil sterisch abgeschirmtere *iso*-Propyl-substituierte Phosphin zeigt eine erhöhte Störanfälligkeit für Nebenreaktionen. So wurden zahlreiche Versuche der Optimierung der in Schema 10 skizzierten Reaktion unternommen. Aufgrund ähnlicher Löslichkeiten von  $[\text{o}-(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PiPr}_2$  (**RamPiPr<sub>2</sub>**) und dem als ein Nebenprodukt entstehenden Ramirez-Ylids und hoher Luftempfindlichkeit des Phosphins konnte das *iso*-Propyl-substituierte Derivat nicht isoliert werden. Unter allen untersuchten Bedingungen, beschrieben in der im Rahmen dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit von Alexander Reckziegel,<sup>[14]</sup> lieferte die Umsetzung bei  $-78$  °C in einem Lösungsmittelgemisch (Toluol/Et<sub>2</sub>O/THF) den größten Anteil an Produkt.



**Schema 10:** Umsetzung des Ramirez-Ylids mit Chlorodi-*iso*-propylphosphin unter Bildung eines **RamPiPr<sub>2</sub>** enthaltene Produktgemisches.

Mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie konnte **RamPiPr<sub>2</sub>** eindeutig identifiziert werden; als Fremdsignale (laut Intensitätsverhältnisse der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit einem Anteil von etwa 10%) erscheinen jeweils die des Ramirez-Ylids. So wurden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Signale der Methylgruppen der *iso*-Propylreste des Phosphins bei chemischen Verschiebungen von  $\delta_{\text{H}} = 0.64 \text{ ppm}$  (Me<sup>A</sup>, 6H) und  $\delta_{\text{H}} = 0.96 \text{ ppm}$  (Me<sup>B</sup>, 6H) detektiert. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen der Methylgruppen kann auf eine chemische Inäquivalenz geschlossen werden. Mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnten die Signale entsprechend Abbildung 7 zugeordnet werden, wobei jeweils einer der beiden Methylreste der *iso*-Propylsubstituenten in räumlicher Nähe zum Cp-Ring angeordnet ist, wie aufgrund eines entsprechenden Signals im NOESY-NMR-Spektrum (Abbildung 7) der CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung des Liganden geschlossen werden kann. Demnach sind die Methylreste der *iso*-Propylgruppen diastereotop.

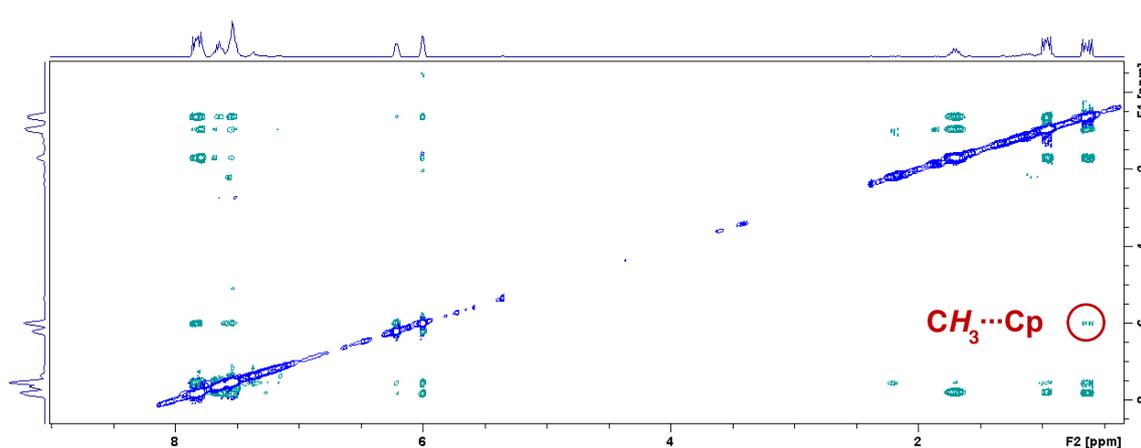


**Abb. 7:** Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (500.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K) von **RamPiPr<sub>2</sub>**.

Die chemische Inäquivalenz der Methylgruppen wirkt sich auf die Stärke der magnetischen Wechselwirkungen aus: die als Dublett-von-Dublett erscheinenden Signale weisen voneinander verschiedene  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 14.9 Hz ( $\text{Me}^{\text{A}}$ ) und 11.6 Hz ( $\text{Me}^{\text{B}}$ ) und  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 7.3 Hz ( $\text{Me}^{\text{A}}$ ) und 6.9 Hz ( $\text{Me}^{\text{B}}$ ) auf. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **RamPiPr<sub>2</sub>** werden zwei Gruppen diastereotoper Methylgruppen bei  $\delta_{\text{C}} = 18.24$  ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12.8$  Hz,  $\text{Me}^{\text{A}}$ ) und  $\delta_{\text{C}} = 21.40$  ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 18.8$  Hz,  $\text{Me}^{\text{B}}$ ) gefunden.

Das Signal der beiden Protonen der *iso*-Propylgruppen, ein Dublett-von-Septett, erscheint bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{H}} = 1.70$  ppm ( $^2J_{\text{PH}} = 2.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz); im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird entsprechend ein Dublett bei 24.55 ppm ( $^2J_{\text{PC}} = 15.9$  Hz) detektiert. Die weiteren mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie gefundenen Signale stimmen mit denen des zuvor diskutierten, Methyl-substituierten System überein. Auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt den Signalsatz eines AX-Systems mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{PP}} = 21.9$  Hz und chemischen Verschiebungen von  $\delta_{\text{P}} = 13.5$  ppm für das ylidische Phosphoratom und  $\delta_{\text{P}} = -5.12$  ppm für das terminale Phosphin.

Eine Erklärung für die im  $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum (Abbildung 8) nachweisbare, räumliche Nähe der beiden beschriebenen Methylgruppen und den Protonen in 3- und 4-Position des aromatischen Rings von **RamPiPr<sub>2</sub>** kann im Vorliegen attraktiver Wechselwirkungen der aliphatischen Protonen und des  $\pi$ -Systems des elektronenreichen Cp-Restes im Sinne schwacher Wasserstoffbrückenbindungen gefunden werden.

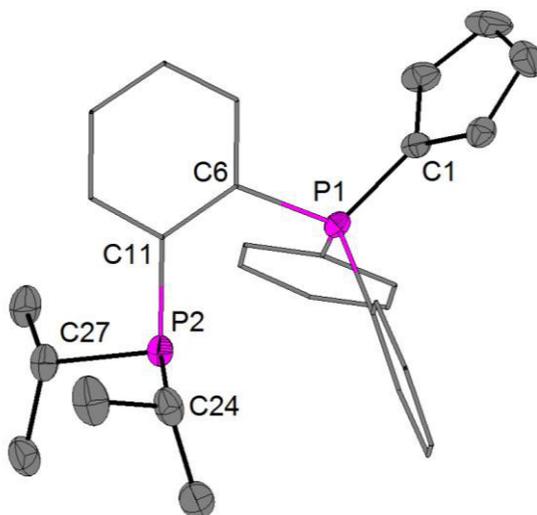


**Abb. 8:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrums (500.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K) von **RamPiPr<sub>2</sub>**.

Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen und Wasserstoffbrückendonoren wie Hydroxylgruppen werden in der Literatur diskutiert und in die Gruppe „nicht-klassischer Wasserstoffbrückenbindungen“ eingeordnet.<sup>[15]</sup> Durch die in der Regel sehr viel geringer

ausgeprägte Polarisierung der CH- gegenüber OH- oder NH-Bindungen sind Wechselwirkungen von Alkylprotonen mit Wasserstoffbrückenakzeptoren deutlich schwächer.<sup>[16]</sup> Über quantenchemische Rechnungen auf MP2/6-311++G(d,p)-Level wurde beispielsweise ein Wert für die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke im mittels Rotationsspektroskopie untersuchten Trifluormethan-Benzoladdukt von  $8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt.<sup>[17]</sup>

Entgegen der NMR-spektroskopischen Hinweise auf eine intramolekulare Wechselwirkung zweier der Methylgruppen der *iso*-Propylreste und des Cp-Substituenten zeigt die durch Röntgenbeugungsexperimente an einem aus einer gesättigten Toluollösung bei Raumtemperatur erhaltenen Einkristalls von **RamPiPr<sub>2</sub>** eine entgegengesetzte räumliche Anordnung beider Gruppen auf (Abbildung 9). Im Festkörper dominieren demnach die vorliegenden intermolekularen Wechselwirkungen.



**Abbildung 9:** Molekülstruktur von **RamPiPr<sub>2</sub>**; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen und Lösungsmittelmoleküle werden nicht abgebildet.

In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **RamPiPr<sub>2</sub>** aufgeführt. Wie im Ramirez-Ylid selbst entspricht die P1-C6-Bindungslänge im Festkörper von  $d = 1.7332(16) \text{ \AA}$  einer um etwa  $0.1 \text{ \AA}$  verkürzten Kohlenstoff-Phosphor-Einfachbindung, verglichen mit den P-C-Bindungen des Phosphorans und dem Arylrest ( $d(\text{P1-C6}) = 1.8244(15) \text{ \AA}$ ) und denen zwischen dem Phosphin und dessen *iso*-Propylresten ( $d(\text{P2-C(24)}) = 1.8677(17) \text{ \AA}$  und  $d(\text{P2-C(27)}) = 1.8741(18) \text{ \AA}$ ). Damit liegt die ylidische P-C-Bindung deutlich unter denen mit ausgeprägten Doppelbindungsanteil (um  $1.6 \text{ \AA}$ <sup>[18]</sup>), was im Einklang mit den in der Einleitung beschriebenen Eigenschaften des Ylids ist, dessen Cp-Rest aromatischen Charakter aufweist. Entsprechend sind die formalen Doppelbindungen im Cp-Rest verlängert ( $d(\text{C(1)-$

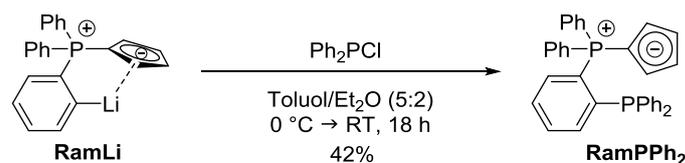
C(2)) = 1.420(2) Å und  $d(\text{C}(1)\text{-C}(5)) = 1.425(2)$  Å) und die Einfachbindung ( $d(\text{C}(2)\text{-C}(3)) = 1.384(3)$ ) gegenüber den experimentellen Werten von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfach- und -Doppelbindungen<sup>[19]</sup> verkürzt.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von **RamPiPr<sub>2</sub>**.

P(1)-C(1)	1.7332(16)	C(1)-C(2)	1.420(2)
P(1)-C(6)	1.8244(15)	C(1)-C(5)	1.425(2)
P(2)-C(24)	1.8677(17)	C(2)-C(3)	1.384(3)
P(2)-C(27)	1.8741(18)	C(1)-P(1)-C(6)	111.47(7)

Ein weiteres, im Zuge der Umsetzung des Ramirez-Ylids mit Chlorodi-*iso*-propylphosphin gebildetes Nebenprodukt konnte identifiziert werden: das gemischt-substituierte Phosphin Phenyl-di-*iso*-propylphosphin wurde im Reaktionsgemisch mit einem Anteil von jeweils über 20% mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie ( $\delta_{\text{P}} = 13.1$  ppm<sup>[20]</sup>) nachgewiesen. Dieses deutet auf eine P<sup>Ramirez</sup>-Ph-Bindungsspaltung als mögliche Nebenreaktion hin und ist ein weiteres Indiz – neben der Rückbildung des Ramirez-Ylids selbst nach vollständiger Umsetzung zur lithiierten Spezies – für die Instabilität dieses Ligandensystems. Wie im nachfolgenden Abschnitt beschrieben, werden derartige Zersetzungsreaktionen auch bei den Reaktionen dieser Liganden mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen beobachtet.

Ebenfalls unselektiv verläuft die Reaktion von **RamLi** mit Chlorodiphenylphosphin (Schema 11). Versuche, analog der oben beschriebenen Synthese mit Chlorodi-*iso*-propylphosphin eine Erhöhung der Selektivität der Reaktion zu erzielen, scheiterten: massenspektrometrisch wurden Phosphanyl-substituierte Derivate des in der Einleitung beschriebenen Phosphols Lithium-9-cyclopentadienyl-9-phosphafluoren sowie des zweifach Phosphanyl-substituierten Ramirez-Ylids nachgewiesen.



**Schema 11:** Reaktion des Ramirez-Ylids mit Chlorodiphenylphosphin unter Bildung eines, das Phosphanyl-substituierte Derivat **RamPPh<sub>2</sub>** enthaltenen, Produktgemisches.

Durch mehrfache Umkristallisation des Produktes aus Toluol bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte der Ligand **RamPP<sub>2</sub>** in einer Ausbeute von 42% isoliert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes werden, neben dem oben beschriebenen, charakteristischen Signalsatz des Cp-Restes, überlagerte Signale im aromatischen Bereich gefunden. Auch die aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ermittelten Daten entsprechen den zuvor diskutierten. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Liganden werden die Dubletts mit einer Kopplungskonstante von  $^3J_{\text{PP}} = 25.6\text{ Hz}$  bei chemischen Verschiebungen von  $\delta_{\text{P}} = 13.9\text{ ppm}$  (Phosphoran) und  $\delta_{\text{P}} = -16.4\text{ ppm}$  (Phosphin) detektiert.

Neben der Darstellung der beschriebenen Monophosphinderivate des Ramirez-Ylids wurden Versuche der doppelten Lithiierung und Substitution mit zwei Äquivalenten der Chlorophosphine unternommen. Zwar konnten entsprechende Produkte massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch wurden diese nur in geringen Mengen, neben einer Vielzahl von Nebenprodukten, erhalten, weshalb auf eine Diskussion dieser Versuche verzichtet wird.

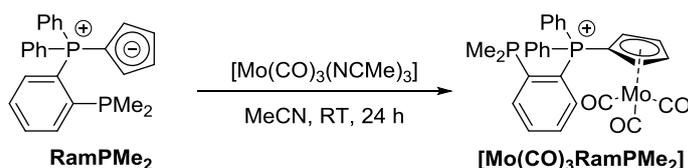
### 3.2 Koordinationschemie und Zersetzungsreaktionen von RamPR<sub>2</sub>

Mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Liganden **RamPMe<sub>2</sub>** und **RamP*i*Pr<sub>2</sub>** wurden zahlreiche Umsetzungen mit verschiedenen Übergangsmetallpräkursoren unternommen. Letzterer wurde als Gemisch aus Ligand und Edukt, dem Ramirez-Ylid, eingesetzt, das nicht abgetrennt werden konnte; es bestand die Hoffnung, etwaige Komplexe aufgrund deutlich unterschiedlicher Löslichkeit isolieren zu können. Dabei traten in den meisten Fällen unselektive Reaktionen ein.

So führen die mittels *in situ*-<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgten Reaktionen der Liganden mit FeBr<sub>2</sub>, [RuCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>4</sub>], [Ru(cymol)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ru(pentadienyl)<sub>2</sub>] und [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] jeweils zu der Entstehung von als Singulett erscheinenden Signalen mit chemischen Verschiebungen im Bereich von  $\delta_p = 15\text{--}22$  ppm, die auf die bereits in Kapitel 3.1 beschriebenen P-C-Bindungsbrüche hindeuten.

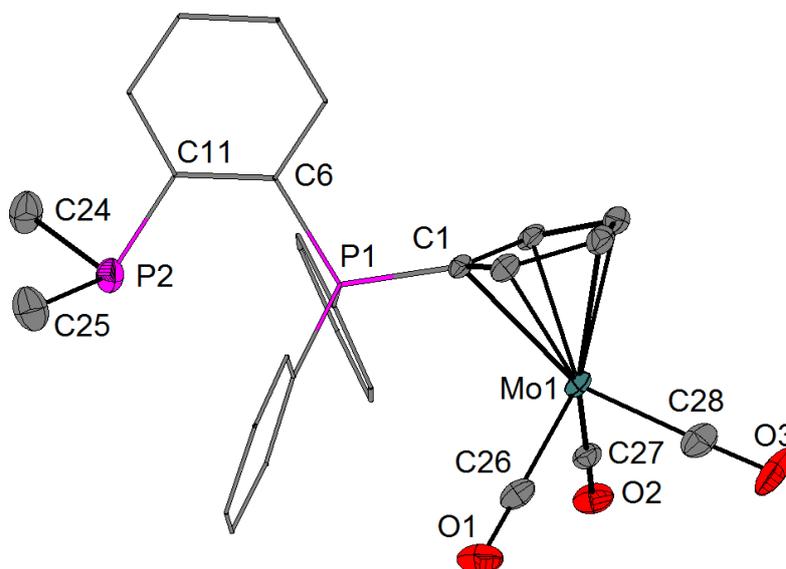
Vielversprechender, aber ebenfalls unselektiv, verlaufen die Reaktionen von [YCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>], [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] und ZrCl<sub>4</sub> mit **RamPMe<sub>2</sub>** und **RamP*i*Pr<sub>2</sub>**: neben Singulett erscheinen neue Dublettpaare in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen, die auf die Bildung von Komplexen der intakten Liganden hindeuten (siehe Kapitel 5.3.3-5.3.6). Eine Isolierung einzelner Produktspezies gelang jedoch nicht, weshalb keine Aussage über die entstehenden Komplexe möglich ist und an dieser Stelle auf eine detaillierte Diskussion dieser Ergebnisse verzichtet wird.

Einzig die Umsetzung von **RamPMe<sub>2</sub>** mit [Mo(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>3</sub>] in MeCN bei Raumtemperatur verläuft nahezu selektiv (Schema 12). Allerdings weist die nur relativ geringe Änderung der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen, chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale des – neben einem Singulett bei  $\delta_p = 19.6$  ppm – detektierten Dublettpears auf eine alleinige Koordination durch den Cp-Rest im Komplex hin: beide Signale sind jeweils um etwa 5 ppm gegenüber dem freien Ligand tieffeldverschoben ( $\delta_p = 18.7$  ppm und  $\delta_p = 49.5$  ppm). Die Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 34.8 Hz im Komplex ist um 5.6 Hz gegenüber der von **RamPMe<sub>2</sub>** vergrößert. Ebenfalls tieffeldverschoben (um 0.3 bzw. 0.08 ppm) gegenüber dem freien Ligand sind die Signale des Cp-Restes im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes.



**Schema 12:** Reaktion von **RamPMe<sub>2</sub>** mit [Mo(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>3</sub>].

Aus einer gesättigten MeCN-Lösung konnten gelbe Einkristalle erhalten werden, die die vermutete Struktur des Molybdän-Carbonylkomplexes als durch den Cp-Rest koordiniertes Addukt mit **RamPMe<sub>2</sub>** bestätigen (Abbildung 10).



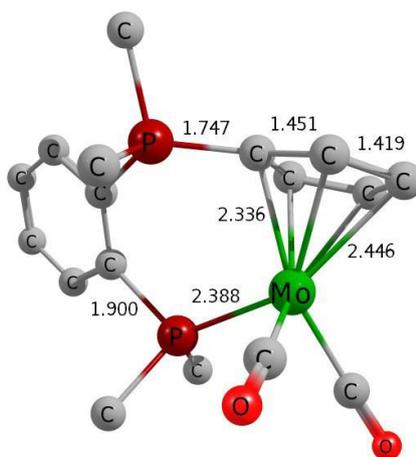
**Abbildung 10:** Molekülstruktur von  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-RamPMe}_2)(\text{CO})_3]$ ; Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Protonen und Lösungsmittelmoleküle werden nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 2 zu entnehmen. Wie im Tricarbonylmolybdänkomplex des Ramirez-Ylids selbst führt die  $\eta^5$ -Koordination des Cp-Restes ( $d(\text{C1-5-Mo1}) = 2.355(3)\text{-}2.400(3) \text{ \AA}$ ) zu einer Verlängerung der P1-C1-Bindung ( $d = 1.764(3) \text{ \AA}$ ), in  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-RamPMe}_2)(\text{CO})_3]$  um  $0.32 \text{ \AA}$  gegenüber **RamPiPr<sub>2</sub>**; aufgrund der Entfernung des Di-*iso*-Propylrestes im strukturell charakterisierten Liganden kann auf einen vernachlässigbaren Einfluss der Substitution am Phosphin auf die Strukturparameter der Ylid-Einheit geschlossen werden.<sup>[7]</sup> Ebenso vergrößert und aneinander angenähert sind die C-C-Bindungslängen im Cp-Rest des Komplexes ( $d(\text{Cn-Cm}) = 1.396(4)\text{-}1.441(4) \text{ \AA}$ ) gegenüber denen des freien Liganden, was, wie auch die  $\text{C}^{\text{Cp}}\text{-Mo}$ -Abstände, auf die  $\eta^5$ -Koordination des Liganden schließen lässt. Abgesättigt wird die Koordinationssphäre des Metalls durch die drei CO-Liganden.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /° von  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-RamPMe}_2)(\text{CO})_3]$ .

P(1)-C(1)	1.764(3)	C(1)-C(2)	1.441(4)
P(1)-C(6)	1.795(3)	C(2)-C(3)	1.396(4)
Mo(1)-C(1)	2.355(3)	C(1)-C(5)	1.432(4)
Mo(1)-C(2)	2.369(3)	C(3)-C(4)	1.425(4)
Mo(1)-C(3)	2.375(3)	C(4)-C(5)	1.410(4)
Mo(1)-C(4)	2.389(3)	C(1)-P(1)-C(6)	108.41(13)
Mo(1)-C(5)	2.400(3)		

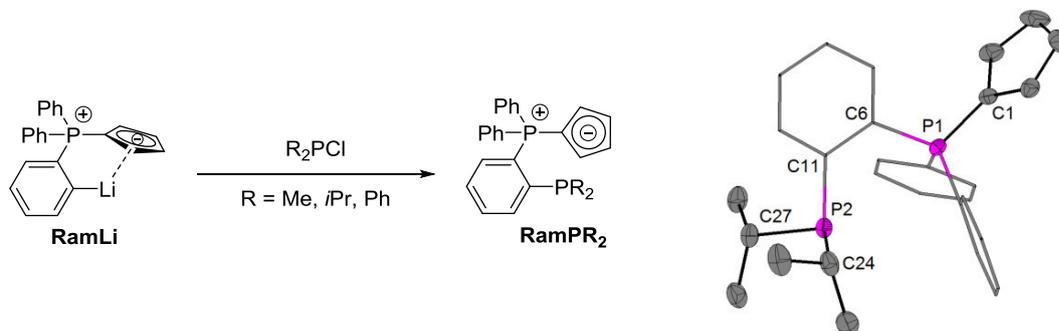
Im vorliegenden Molybdän(0)-Komplex findet keine Wechselwirkung des Phosphins mit dem Metall statt. Versuche, eine Chelatisierung durch **RamPMe<sub>2</sub>** durch Abspaltung eines Carbonylliganden durch Bestrahlung mit UV-Licht und/oder Erhitzen zu erreichen, waren nicht erfolgreich. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden Singulets zunehmender Intensität detektiert, was auf eine Zersetzung des Liganden hindeutet. Wie mittels erster quantenchemischer Untersuchungen (B3LYP/DGDZVP) gezeigt werden konnte, ist eine chelatartige Koordination des Liganden an ein Mo(CO)<sub>2</sub>-Fragment möglich, geht aber mit einer starken Verzerrung des Liganden einher, wie die optimierte Struktur des Komplexes (Abbildung 11) zeigt.

**Abbildung 11:** Optimierte Struktur von  $[\text{Mo}(\eta^5:\eta^1\text{-RamPMe}_2)(\text{CO})_2]$ , berechnet auf dem B3LYP/DGDZVP-Theorieniveau.

Um zu beurteilen, ob der Zugang zu diesem Komplex ausgehend von  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-RamPMe}_2)(\text{CO})_3]$  gelingen kann, sollten die Totalenergien des Tricarbonyls mit denen von  $[\text{Mo}(\eta^5:\eta^1\text{-RamPMe}_2)(\text{CO})_2]$  und eines CO-Moleküls verglichen werden. Auch die Betrachtung eines möglichen Substitutionsmechanismus, inklusive der Berechnung der Mo-C<sup>CO</sup>-Dissoziationsenergie, sollten zum Verständnis der Reaktivität von  $[\text{Mo}(\eta^5\text{-RamPMe}_2)(\text{CO})_3]$  beitragen. Diese Untersuchungen konnten im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Chemie des Ramirez-Ylids um dessen *ortho*-Phosphanyl-substituierte Derivate erweitert. Diese wurden aufgrund unselektiv verlaufender Reaktionen in schlechten bis moderaten Ausbeuten erhalten.

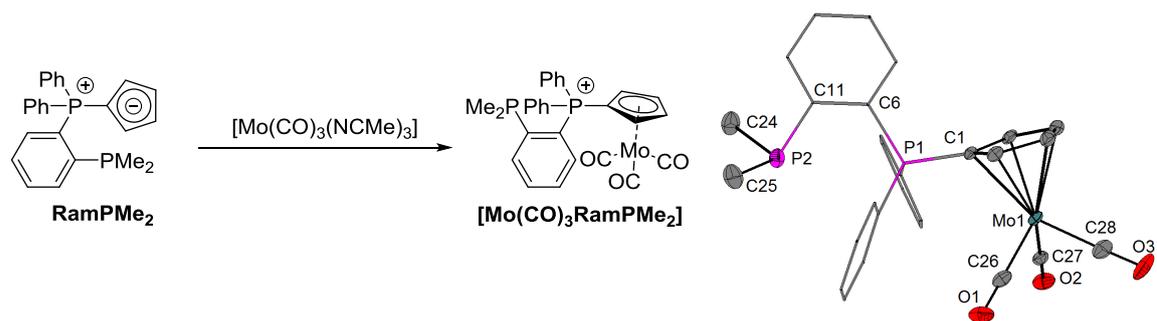


Eintretende Nebenreaktionen wie C-P-Bindungsbrüche unter Bildung gemischt-substituierter Phosphine konnten durch den Nachweis der entsprechenden Verbindungen aufgeklärt werden.

Jene Neigung des Cp-P-Chelatliganden zu P-C-Bindungsspaltungen verhinderte den Zugang zu den meisten untersuchten Übergangsmetallkomplexen: durch Reaktionen der Liganden **RamPR<sub>2</sub>** mit späten Übergangsmetallverbindungen werden Produktgemische erhalten, in denen kein Komplex der intakten Liganden nachgewiesen werden konnte. Stattdessen deutet die Detektion von Singulettts in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wiederum auf eintretende C-P-Bindungsbrüche hin.

Mit Seltenerdmetall- und frühen Übergangsmetallverbindungen konnte, aufgrund der NMR-Spektren der erhaltenen Produktgemische, auf die Bildung von Komplexen der Cp-P-Chelatliganden geschlossen werden; eine Isolierung und/oder strukturelle Charakterisierung gelang durch die Vielzahl gebildeter Produkte nicht.

Allein durch die Reaktion mit [Mo(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>3</sub>] konnte ein strukturell charakterisierter Komplex von **RamPMe<sub>2</sub>** erhalten werden; in diesem ist die Metall-Ligand-Wechselwirkung jedoch auf die η<sup>5</sup>-Koordination des Cp-Restes beschränkt, während das terminale Phosphin nicht an das Metall bindet.



Zusammenfassend konnten einige Vertreter *ortho*-Phosphanyl-substituierter Derivate des Ramirez-Ylids dargestellt und deren Reaktivität und spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. In Anbetracht der dabei erhaltenen Befunde stellen diese keine prädestinierte Ligandklasse für Übergangsmetallkomplexe dar.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Vorbemerkungen

Ein großer Teil der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden in Form eines englischsprachigen, unveröffentlichten Manuskripts bzw. der entsprechenden Hintergrundinformation, gemeinsam mit aus den zitierten Dissertationen<sup>[12,13]</sup> entnommenen, übersetzten und in Zusammenhang gebrachten Ergebnissen, niedergeschrieben. An dieser Stelle wird auf eine Übersetzung aller bereits verfassten experimentellen Prozeduren verzichtet, die Widergabe erfolgt in englischer Sprache.

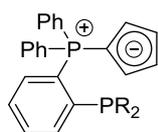
### 5.2 General Remarks

Synthetic procedures were carried out according to those described in Chapter I - Carbodiphosphorane, if not stated otherwise. Unsuccessful attempts of complexation reactions are described in the bachelor's thesis of A. Reckziegel<sup>[14]</sup> that was supervised in the course of the presented work.

### 5.3 Experimental Procedures

#### 5.3.1 Syntheses of [*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]PR<sub>2</sub>] (R = Me, Ph)

*General procedure:*



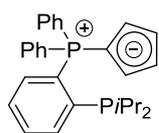
To a suspension of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub> (506 mg, 1.55 mmol, 1.00 eq) in toluene/Et<sub>2</sub>O (50 mL, 5:2) was added a solution of phenyllithium (0.93 mL, 1.86 mmol, 1.2 eq, 2 mol L<sup>-1</sup> in Bu<sub>2</sub>O) at 0 °C. After stirring of the reaction mixture for 2 h at the same temperature, it was allowed to reach rt. Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, full conversion to [ $\eta^1$ :  $\eta^5$ -*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]Li] was verified. Analytical data were in agreement with previous reports.<sup>[12]</sup> The obtained orange-brown solution was cooled to 0 °C and a solution of the respective chlorophosphine (1.55 mmol, 1.0 eq) in toluene (10 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 3 h at 0 °C, whereupon a color change to yellow and the formation of a colorless precipitate was observed. After filtration over Celite<sup>®</sup>, solvents and volatiles were removed under reduced pressure. The solids were washed with hexane (3 x 5 mL) and the crude product was recrystallized from cold toluene.

i)  $[o-(C_6H_4)(C_5H_4)PPh_2]PMe_2$ 

Chlorodimethylphosphine (0.55 mL, 1.6 mmol, 1.0 eq, 2.8 mol L<sup>-1</sup> in toluene) was used to yield  $[o-(C_6H_4)(C_5H_4)PPh_2]PMe_2$  as yellow solids (40%, 240 mg, 0.620 mmol). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 0.77 (d, 6H, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 4.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.73 (dd, 2H, *J* = 5.8 Hz, *J* = 3.6 Hz, Cp-H3/4), 7.01-7.03 (m, 1H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>), 7.04-7.09 (m, 4H, *m*-C<sup>Ar</sup>H), 7.15-7.18 (m, 2H, *p*-C<sup>Ar</sup>H), 7.01-7.03 (m, 4H, superimposed signals), 7.48-7.52 (m, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>), 7.74-7.80 (m, 4H, *o*-C<sup>Ar</sup>H) ppm; <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 14.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 17.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 79.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 113.2 Hz, Cp-C1), 116.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 18.6 Hz, Cp-C3/4), 186.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 14.9 Hz, Cp-C2/5), 127.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 23.1 Hz, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>), 128.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>), 129.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>), 130.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.2 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>), 132.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, *m*-C<sup>Ar</sup>), 132.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, *p*-C<sup>Ar</sup>), 133.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.5 Hz, *o*-C<sup>Ar</sup>), 134.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.0 Hz, *o*-C<sup>Ar</sup>), 147.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 10.5 Hz, *ipso*-C<sup>Ar</sup>) ppm; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (101.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -54.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 29.1 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.1 (<sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 29.1 Hz, R<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm; ESI(+)-HRMS: *m/z* = 387.4 g mol<sup>-1</sup>; calc. for [C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>P<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] = 387.4 g mol<sup>-1</sup>.

ii)  $[o-(C_6H_4)(C_5H_4)PPh_2]PPh_2$ 

Chlorodiphenylphosphine (0.29 mL, 1.6 mmol, 1.0 eq) was used to yield  $[o-(C_6H_4)(C_5H_4)PPh_2]PPh_2$  as yellow solids (42%, 336 mg, 0.672 mmol). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 6.65 (dd, 2H, *J* = 5.8 Hz, *J* = 3.5 Hz, Cp-H3/4), 6.80-6.83 (m, 4H, *m*-C<sup>Ar</sup>H), 6.89-6.90 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>), 6.90-6.92 (m, 8H, PPh<sub>2</sub>-H), 6.95-6.96 (m, 2H, *p*-C<sup>Ar</sup>H), 7.18-7.20 (m, 2H, Ha), 7.39-7.42 (m, 1H, Hb), 7.52-7.59 (m, 2H, Cp-H2/5), 7.68-7.73 (m, 4H, *o*-C<sup>Ar</sup>H), 7.75-7.81 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>), 7.89-7.92 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 116.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 18.7 Hz, Cp-C1), 118.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15.5 Hz, Cp-C2/5), 127.1-128.9 (m, C<sup>Ar</sup>), 130.4 (d, *J*<sub>CP</sub> = 21.9 Hz, C<sup>Ar</sup>), 133.5 (d, *J*<sub>CP</sub> = 1.6 Hz, C<sup>Ar</sup>), 133.8 (d, *J*<sub>CP</sub> = 2.6 Hz, C<sup>Ar</sup>), 134.2 (d, *J*<sub>CP</sub> = 19.7 Hz, C<sup>Ar</sup>), 136.9 (d, *J*<sub>CP</sub> = 14.0 Hz, C<sup>Ar</sup>), 137.2 (d, *J*<sub>CP</sub> = 13.9 Hz, C<sup>Ar</sup>), 138.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 12.4 Hz, *ipso*-C<sup>Ar</sup>), 144.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 11.8 Hz, *ipso*-C<sup>Ar</sup>) ppm; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (101.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -16.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 25.7 Hz, PPh<sub>2</sub>), 13.9 (<sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 25.7 Hz, R<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

5.3.2 Synthesis of  $[o-(C_6H_4)(C_5H_4)PPh_2]P^iPr_2$ 

A freshly prepared solution of [ $\eta^1:\eta^5$ -*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Li] (500 mg, 1.51 mmol, 1.00 eq) in toluene/Et<sub>2</sub>O (50 mL, 5:2) was cooled to -78 °C and treated dropwise with a solution of chlorodi-*iso*-propylphosphine (0.25 mL, 1.7 mmol, 1.1 eq) in THF (10 mL) and stirred, while the mixture was allowed to reach room temperature. The clear, brownish solution was evaporated, and the residue was dried under reduced pressure. The residue was taken up in toluene, and the suspension was filtrated through

Celite<sup>®</sup> and washed with toluene (3 x 20 mL). After recrystallization from toluene, [*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]PiPr<sub>2</sub>] was obtained as yellow solids containing ca. 10% of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 0.64 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.96 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.70 (ds, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, CH), 6.00 (m, 2H, CHCp), 6.22 (m, 2H, CHCp), 7.5-7.6 (m, 6H, C<sup>Ar</sup>H), 7.6-7.7 (m, 4H, C<sup>Ar</sup>H), 7.77-7.88 (m, 5H, C<sup>Ar</sup>H) ppm; assignment of superimposed aromatic signals of [*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]PiPr<sub>2</sub>] and C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub> was not possible; <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 18.24 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 21.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 18.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 24.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15.9 Hz, CH), 113.85 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 18.1 Hz, CCp), 116.99 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15.1 Hz, CCp), 128.51 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12.1 Hz, C<sup>Ar</sup>), 133.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, C<sup>Ar</sup>), 133.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.02 Hz, C<sup>Ar</sup>) ppm; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (101.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -5.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 21.9 Hz, PiPr<sub>2</sub>), 13.5 (<sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 21.9 Hz, R<sub>3</sub>PC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ppm; ESI(+)-HRMS: *m/z* = 441.1894 g mol<sup>-1</sup>; calc. for [C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>P<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>] = 441.1896 g mol<sup>-1</sup>.

### 5.3.3 Attempted synthesis of [ $\eta^5$ -(*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>)PMe<sub>2</sub>)TiCl<sub>4</sub>]

[*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]PMe<sub>2</sub>] (106 mg, 0.273 mmol) and [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (91 mg, 0.27 mmol) were dissolved in a mixture of toluene and THF (5:2, 35 mL) and stirred for 17 h at room temperature, after which complete conversion of the ligand was proofed by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy of the reaction mixture. The suspension was filtrated, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was dried *in vacuo*. Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, two product species A and B in a 2:1 ratio were detected. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, (D<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SO): δ = 6.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 9.7 Hz, *species A*), 8.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 34.8 Hz, *species B*), 20.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 34.8 Hz, *species B*), 28.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 9.7 Hz, *species A*) ppm.

### 5.3.4 Attempted synthesis of [ $\eta^5$ -(*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>)PMe<sub>2</sub>)TiCl<sub>3</sub>]TiCl<sub>5</sub>

A solution of [*o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>2</sub>]PMe<sub>2</sub>] (100 mg, 0.268 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise to a solution of [TiCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>] (172 mg, 0.52 mmol) at 0 °C. A color-change from yellow to brown was observed. The mixture was stirred for 18 h, whereupon it reached room temperature. Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, full conversion was verified after this period of time. The suspension was filtrated, the solvent was removed under reduced pressure and the brownish residue was dried *in vacuo*. Through <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, two product species C and D in a 3:2 ratio were detected. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, (D<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SO): δ = 0.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13.9 Hz, *species D*), 2.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 13.9 Hz, *species D*), 6.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 10.1 Hz, *species C*), 29.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 10.1 Hz, *species C*) ppm.

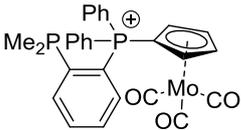
Attempts to yield the desired complexes  $[\eta^5\text{-}(o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2)\text{PMe}_2]\text{TiCl}_4$ , or  $[\eta^5\text{-}(o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2)\text{PMe}_2]\text{TiCl}_3[\text{TiCl}_5]$ , respectively, through low-temperature reactions ( $-78^\circ\text{C}$  to rt) remained unsuccessful.

### 5.3.5 Attempted synthesis of $[\eta^5\text{-}(o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2)\text{PMe}_2]\text{YCl}_3[\text{YCl}_4]$

$[o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PMe}_2$  (130 mg, 0.344 mmol) and  $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{3.5}]$  were dissolved in MeCN (20 mL) and stirred for 20 h at room temperature. By  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, no conversion of the ligand could be observed. The mixture was heated up to  $50^\circ\text{C}$ , and the reaction was monitored by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. After 24 h, 50% conversion of the ligand to one main product and traces of side products was observed, which increased during the reaction. The suspension was filtrated, and the solvents were evaporated. After drying *in vacuo*, orange solids were obtained, containing the detected new species and the free ligand ( $\text{RamPMe}_2$ ) in a 1:1 ratio, according to the intensities in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum. Attempts to isolate the new species by recrystallization from MeCN, THF, or toluene, respectively, remained unsuccessful.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz,  $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$ ):  $\delta = -54.2$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 29.1$  Hz,  $\text{RamPMe}_2$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.1$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 14.5$  Hz),  $1.1$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 14.5$  Hz),  $13.1$  ( $^3J_{\text{PP}} = 29.1$  Hz,  $\text{RamPMe}_2$ ,  $\text{R}_3\text{PC}_5\text{H}_4$ ) ppm.

Attempts to utilize one equiv.  $\text{NaBPh}_4$ , or  $\text{AlCl}_3$ , respectively, as chloride scavenger (instead of the second equiv.  $\text{YCl}_3$ ), were not successful. In both cases, unselective reactions yielding product mixtures were observed.

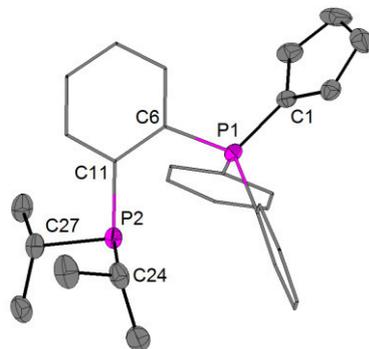
### 5.3.6 Synthesis of $[\eta^5\text{-}(o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2)\text{PMe}_2]\text{Mo}(\text{CO})_3$

  $[o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PMe}_2$  (40 mg, 0.103 mmol) and  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  were dissolved in MeCN (5 mL) and stirred for 18 h at room temperature. Through  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy, complete conversion of  $[o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2]\text{PMe}_2$  was observed, and a singlet ( $\delta_{\text{P}} = 19.6$  ppm) was detected. The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was washed with pentane (2 x 5 mL). The orange-yellow residue was dried *in vacuo* to yield  $[\eta^5\text{-}(o\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2)\text{PMe}_2]\text{Mo}(\text{CO})_3$ , containing residual amounts of a phosphorous species which could not be identified through NMR spectroscopy nor mass spectrometry.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.82$  (d, 6H,  $^2J_{\text{HP}} = 4.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $6.79$  (dd, 2H,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, Cp-H3/4),  $7.10\text{-}7.16$  (m, 5H, superimposed signals),  $7.22\text{-}7.36$  (m, 4H, superimposed signals),  $7.41\text{-}7.44$  (m, 1H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{PMe}_2$ ),  $7.80\text{-}7.88$  (m, 4H, *o*- $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ) ppm;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.1$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 21.9$  Hz,  $\text{PiPr}_2$ ),  $13.5$  ( $^3J_{\text{PP}} = 21.9$  Hz,  $\text{R}_3\text{PC}_5\text{H}_4$ ) ppm.

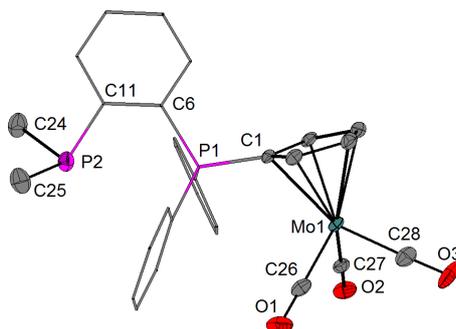
Single crystals of  $[\eta^5\text{-}(o\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2\text{PMe}_2]\text{Mo}(\text{CO})_3$  suitable for X-ray diffraction experiments were obtained from a saturated MeCN solution at room temperature.

### 5.4 Crystallographic Details

By the X-ray service department of the Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, data collection for the single-crystal structure determinations was performed on a Bruker D8 QUEST diffractometer in rotation method. The spectrometer is equipped with a  $\text{Mo}_{K\alpha}$  X-ray microsource (0.71073 Å, Incotec), a fixed  $\chi$  goniometer, and a PHOTON 100 CMOS detector. Within the WinGX<sup>[5]</sup> software bundle, Bruker software (Bruker Instrument Service, APEX2, SAINT) was used for data collection, cell refinement, and data reduction.<sup>[6]</sup> The structures were solved with SIR-97,<sup>[7]</sup> or SUPERFLIP,<sup>[8]</sup> refined with SHELXL-2014,<sup>[9]</sup> and validated by using PLATON<sup>[10]</sup> software. Absorption corrections were applied beforehand within the APEX2 software (SADABS, multi-scan).<sup>[6]</sup> Graphic representations were created by using Diamond 4.<sup>[11]</sup> C-bound hydrogen atoms were constrained to the parent site. In all graphics, the ellipsoids are shown at the 50% probability level.

5.4.1 Molecular Structure of  $[o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\text{]P}i\text{Pr}_2$ **Table 5.4.1:** Crystal data and structure refinement of  $[o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\text{]P}i\text{Pr}_2$ .

Identification code	shelx	
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	442.48	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.1472(4) Å	α = 80.059(2)°
	b = 10.8965(5) Å	β = 74.546(2)°
	c = 12.9421(7) Å	γ = 81.580(2)°
Volume	1217.79(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.207 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.193 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	472	
Crystal size	0.201 x 0.180 x 0.166 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.323 to 27.202°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	59444	
Independent reflections	5396 [R(int) = 0.0515]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5396 / 0 / 284	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.071	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0923	
R indices (all data)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0966	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.551 and -0.349 e.Å <sup>-3</sup>	

5.4.2 Molecular Structure of  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\eta^5\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{PMe}_2]$ **Table 5.4.2:** Crystal data and structure refinement of  $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\eta\text{-}o\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)(C}_5\text{H}_4\text{)PPh}_2\}\text{PMe}_2]$ .

Identification code	shelx	
Empirical formula	C30 H0.50 Mo N0.50 O3 P2	
Formula weight	573.69	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.504(4) Å	$\alpha = 79.193(15)^\circ$ .
	b = 12.073(5) Å	$\beta = 72.759(16)^\circ$ .
	c = 13.734(6) Å	$\gamma = 68.992(12)^\circ$ .
Volume	1399.1(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.362 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.611 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	560	
Crystal size	0.198 x 0.172 x 0.155 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.282 to 25.414°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	70738	
Independent reflections	5123 [R(int) = 0.0974]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Multi-scan	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5123 / 0 / 335	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.103	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0732	
R indices (all data)	R1 = 0.0490, wR2 = 0.0752	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.731 and -0.394 e.Å <sup>-3</sup>	

## 6 Literatur

- [1] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488-489.
- [2] F. Ramirez, S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6167-6172.
- [3] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44-57.
- [4] a) F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1333-1333; b) H. L. Ammon, G. L. Wheeler, P. H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6161.
- [5] J. H. Brownie, M. C. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734-1754.
- [6] E.W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *Chem. Ind.* **1959**, 1067.
- [7] G. Tresoldi, A. Recca, P. Finocchiaro, F. Faraone, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3103-3106.
- [8] a) A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, V. I. Zdanovitch, A. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 319-321; b) V. Zdanovitch, N. E. Kolobova, N. I. Vasyukova, Y. Nekrasov, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zhakaeva, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 63-71; c) J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 425-438; d) N. L. Holy, N. C. Baenziger, R. M. Flynn, D. C. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7823-7824; e) L. Weber, R. Boese, W. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 1934-1942.
- [9] a) P. Kübler, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *767*, 165-176; b) P. Kübler, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3750-3766.
- [10] a) Z.-i. Yoshida, S. Yoneda, Y. Murata, H. Hashimoto, *Tetrah. Lett.* **1971**, *12*, 1523-1610; b) Z. Yoshida, S. Yoneda, Y. Murata, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3537-3541; c) L. J. Higham, J. Muldoon, P. G. Kelly, D. M. Corr, H. Muller-Bunz, D. G. Gilheany, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8780-8785.
- [11] L. J. Higham, P. G. Kelly, D. M. Corr, H. Muller-Bunz, B. J. Walker, D. G. Gilheany, *Chem. Comm.* **2004**, 684-685.
- [12] O. Thomas, *Dissertation* **2011**, Philipps-Universität Marburg.
- [13] S. Böttger, *Dissertation* **2015**, Philipps-Universität Marburg.
- [14] A. Reckziegel, *Bachelorarbeit* **2015**, Philipps-Universität Marburg.
- [15] a) R. B. Zhang, K. R. F. Somers, E. S. Kryachko, M. T. Nguyen, T. Zeegers-Huyskens, A. Ceulemans, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8028-8034; b) R. S. Paton, J. M. Goodman, *J. chem. Inform. Modeling* **2009**, *49*, 944-955; c) I. Alkorta, F. Blanco, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6753-6759.
- [16] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/[pi] interaction. Evidence, nature, and consequences*, Wiley, New York, **1998**.
- [17] J. C. López, W. Caminati, J. L. Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *45*, 290-293.

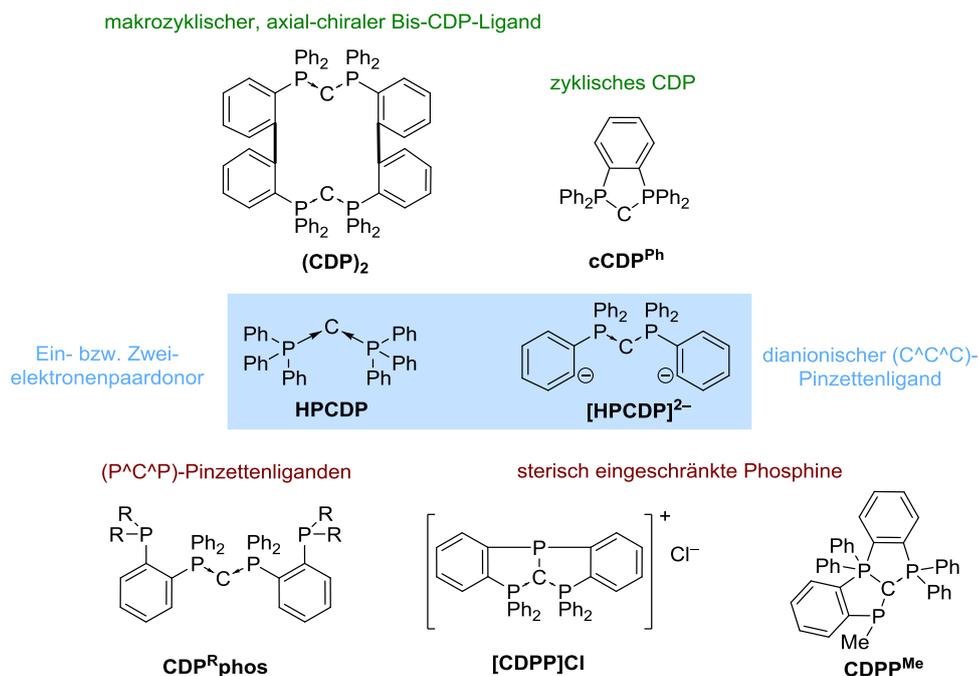
- [18] J. C. Duchamp, M. Pakulski, A. H. Cowley, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6803-6807.
- [19] L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3497-3498.
- [20] M. Amatore, C. Gosmini, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5848-5852.



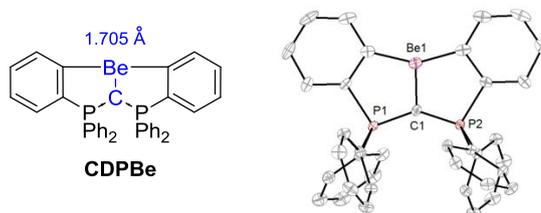
# V Allgemeine Zusammenfassung

Der Diskussionsteil der vorliegenden Arbeit gliedert sich in zwei Kapitel der Chemie *ortho*-funktionalisierter Phosphorylide: Das Hauptkapitel II stellt Neues aus der Chemie der Carbodiphosphorane vor, in Kapitel III wird die Derivatisierung von Triphenylcyclopentadienyldenphosphoran (Ramirez-Ylid) beschrieben. Es wurden Syntheserouten zu neuartigen Liganden und deren Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen entwickelt und isolierte Verbindungen mittels Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen, NMR-, IR-, UV/vis-, Fluoreszenz- und EPR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Zyklovoltammetrie untersucht. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auch auf der Identifizierung von Nebenprodukten, die an verschiedenen Stellen Rückschlüsse auf unerwartete Reaktionsmechanismen ermöglichten.

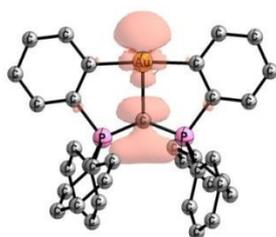
Die Chemie der **Carbodiphosphorane (Kapitel II)** wurde zum einen um reine *C-Donorliganden* erweitert, darunter ein makrozyklisches Bis-CDP mit zwei Chiralitätsachsen. Zum anderen wurden durch nukleophile Substitutionsreaktionen am *ortho*-dilithiierten HPCDP **Ligandsysteme mit (zusätzlichen) Phosphindonoren** aufgebaut und auf diese Weise ( $P^{\wedge}C^{\wedge}P$ )-Pinzettenliganden, ein T-förmig angeordnetes, kationisches Phosphin und ein bicyklisches Phosphol erhalten.



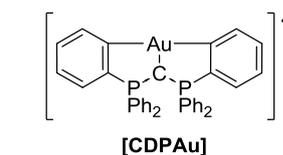
In Kapitel II, 3.1.1 wird die Darstellung des Beryllium(II)-Pinzettenligandkomplexes **CDPBe** beschrieben, die in Kooperation mit Dr. Magnus Buchner durchgeführt wurde. Der strukturell charakterisierte, trigonal-planare Komplex weist die kürzeste bislang beschriebene Beryllium(II)-Kohlenstoffbindung ( $d(\text{C}^{\text{CDP}}-\text{Be}) = 1.705(2) \text{ \AA}$ ) auf.



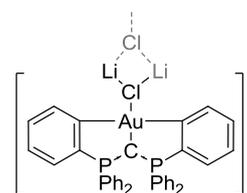
Kapitel II, 3.1.2 umfasst die Diskussion experimenteller und theoretischer Arbeiten zu Einelektronenübertragungsreaktionen in der Chemie des Goldes. Bei der Reaktion von **CDPLi<sub>2</sub>** mit Gold(I)-Verbindungen wird bei niedriger Temperatur die Bildung einer EPR-aktiven, tiefblauen Verbindung beobachtet, die massenspektrometrisch als radikalischer Gold-CDP-Komplex **[CDPAu]** identifiziert werden konnte. Wie Reaktivitätsstudien und quantenchemische Rechnungen (Dr. Diego Andrada) nahelegen, liegt dieser in Lösung als LiCl-Addukt vor, wodurch die Radikaldimerisierung bei niedrigen Temperaturen verhindert wird. In diesem Komplex liegt das Goldatom gemäß Energiedekompositionen in der formalen Oxidationsstufe +1 vor und wird durch den nicht-unschuldigen CDP-Liganden stabilisiert.



Spindichteverteilung

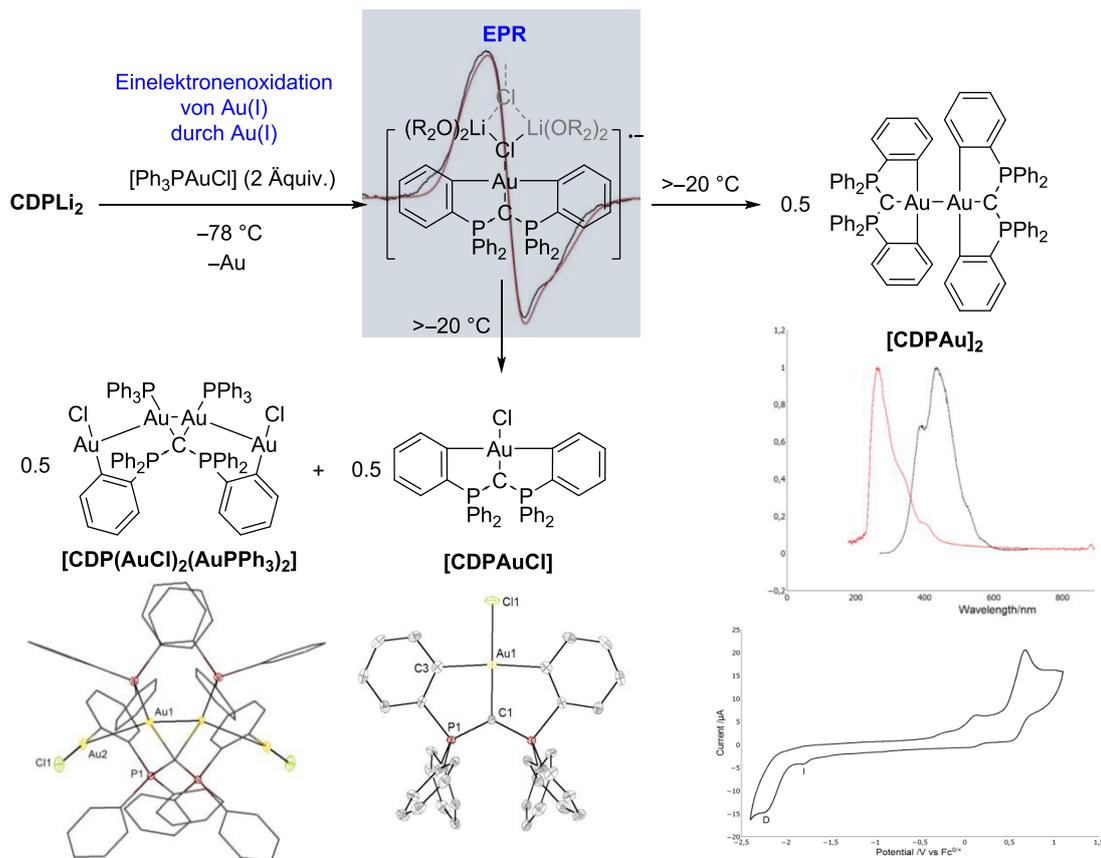


**[CDPAu]**  
detektiert mittels HR-LIFDI(+)-MS



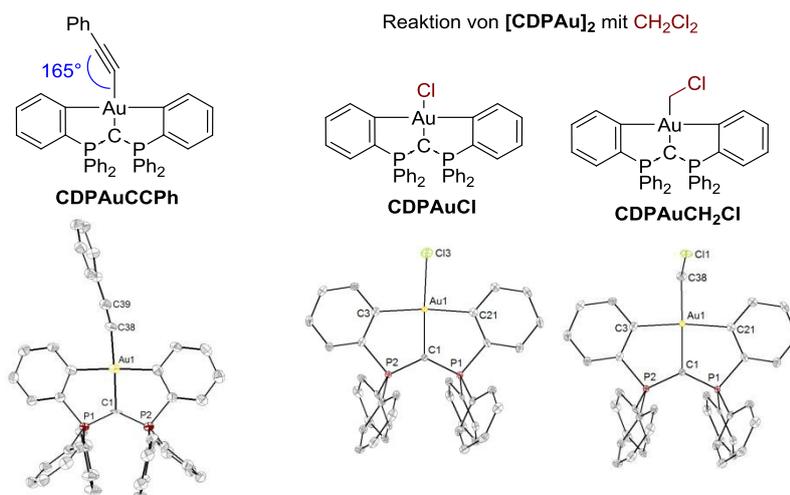
LiCl-Kontaktpaar von **[CDPAu]**

Die anhand Röntgendiffraktometrie, Multikern-NMR-, IR-, UV/vis-, Fluoreszenzspektroskopie, Massenspektrometrie bzw. Zyklovoltammetrie identifizierten, bei Raumtemperatur gebildeten Goldkomplexe ermöglichen einen Rückschluss auf die eintretenden Reaktionen, die im folgenden Schema zusammengefasst werden.

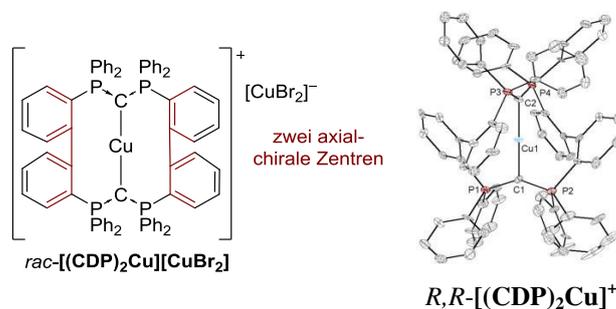


Demnach erfolgt bei niedriger Temperatur eine Einelektronenoxidation von Gold(I) durch ein weiteres Äquivalent Gold(I) als Oxidationsmittel. Bei höheren Temperaturen folgen auf diese, für Goldverbindungen bislang nicht beschriebene Disproportionierung zu Gold(0) und Gold(II), Radikal-typische Reaktionspfade der Dimerisierung zu **[CDPAu]<sub>2</sub>** – einem dinuklearen Gold(II)-Komplex mit ausgeprägter Photolumineszenz und charakteristischen elektrochemischen Eigenschaften – bzw. der Disproportionierung zum tetranuklearen Gold(I)-Komplex **[CDP(AuCl)<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** und dem Gold(III)-Komplex **[CDPAuCl]**. In ersterem deuten sehr kurze Gold-Gold-Abstände auf starke aurophile Wechselwirkungen hin.

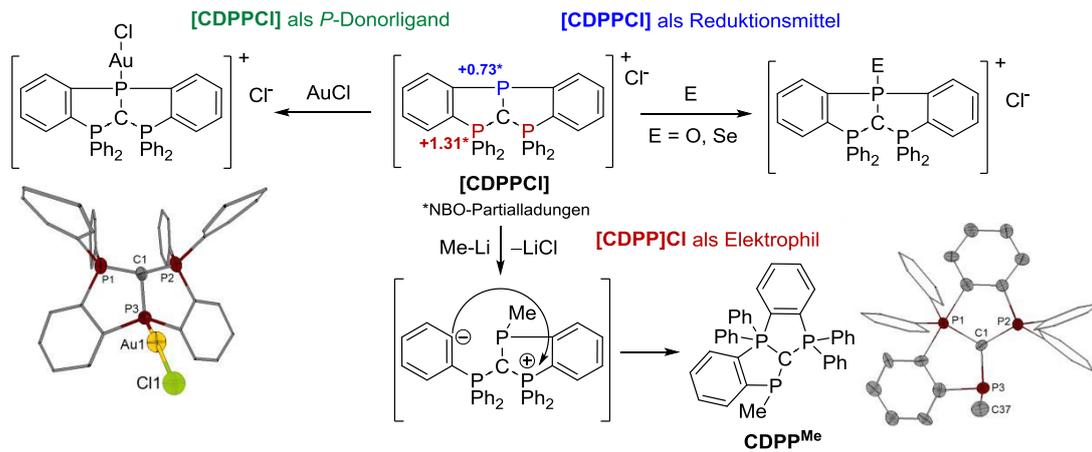
Reaktivitätsstudien an der intermediär gebildeten Radikalspezies und dessen Dimerisierungsprodukt **[CDPAu]<sub>2</sub>** ermöglichten den Zugang zu zyklometallierten Gold(III)-Verbindungen mit verschiedenen monodentaten, monoanionischen Liganden und gaben Rückschluss auf die Struktur und Reaktivität der temperaturempfindlichen Zwischenstufe. Die Reaktion von Phenylacetylen mit dem Tieftemperaturintermediat führte zu der Bildung des Phenylacetylen-Komplexes **[CDPAuCCPh]**, dessen Molekülstruktur eine ungewöhnlich starke Abwinkelung des Acetylenliganden offenbarte. Unter Lichteinfluss reagiert eine Lösung von **[CDPAu]<sub>2</sub>** in DCM unter Au-Au-Bindungsspaltung zu den im Festkörper als Co-Kristallisat vorliegenden Methylenechlorido- und Chlorido-Gold(III)-Komplexen.



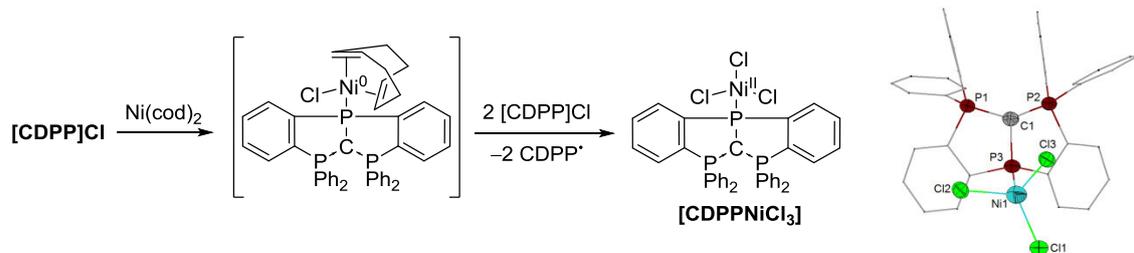
Offenschalige, späte 3d-Übergangsmetallverbindungen reagieren mit  $\text{CDPLi}_2$  unter oxidativen  $\text{C}^{\text{Aryl}}\text{-C}^{\text{Aryl}}$ -Kupplungsreaktionen (Kapitel II, 3.2). Bei den Umsetzungen mit Eisen(III)chlorid und Kupfer(II)chlorid konnten makrozyklische Bis-CDP-Liganden ( $(\text{CDP})_2$ ) in Form der entsprechenden Metallkomplexe nachgewiesen werden. Wie mittels Röntgendiffraktometrie an Einkristallen von  $[(\text{CDP})_2\text{Cu}]\text{CuBr}_2$  gezeigt werden konnte, liegt im Festkörper ein racemisches Gemisch aus (*R,R*)- und (*S,S*)-Isomeren der zwei Chiralitätszentren aufweisenden Makrozyklen vor.



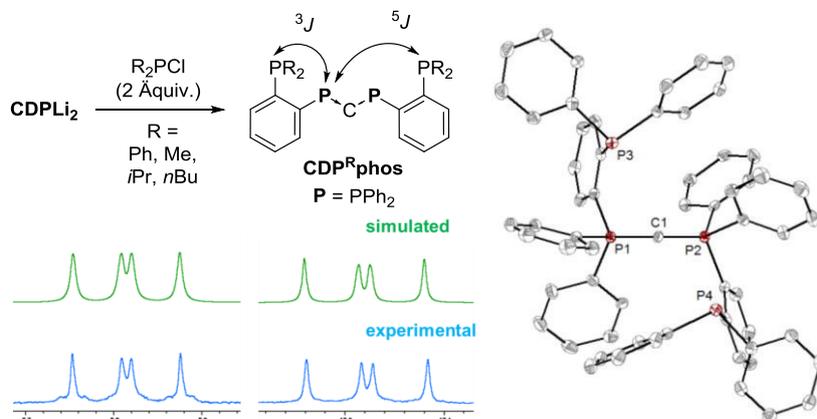
Wie in Kapitel II, 3.3 beschrieben wird, gelang die Darstellung eines kationischen und zugleich T-förmig konfigurierten Phosphins ( $[\text{CDPP}]\text{Cl}$ ) durch die Umsetzung von Phosphortrichlorid mit  $\text{CDPLi}_2$ . Die untersuchte Reaktivität zeigt amphiphile Eigenschaften dieses *P*-Donorliganden auf: während es einerseits Addukte mit Übergangsmetallverbindungen wie Goldchlorid bildet und gegenüber elementarem Sauerstoff (bzw. Wasser, siehe 3.3.6) und Selen als Reduktionsmittel wirkt, erfolgt der nukleophile Angriff eines Methylanions am dreiwertigen Phosphin. Letztere Reaktion bewirkt einen  $\text{P(III)-C}^{\text{Aryl}}$ -Bindungsbruch unter Bildung des bicyclischen Phosphols  $\text{CDPP}^{\text{Me}}$  durch intramolekulare Addition des intermediär gebildeten Arylanions an einem Phosphor(V)-Atom des CDP-Rückgrats.



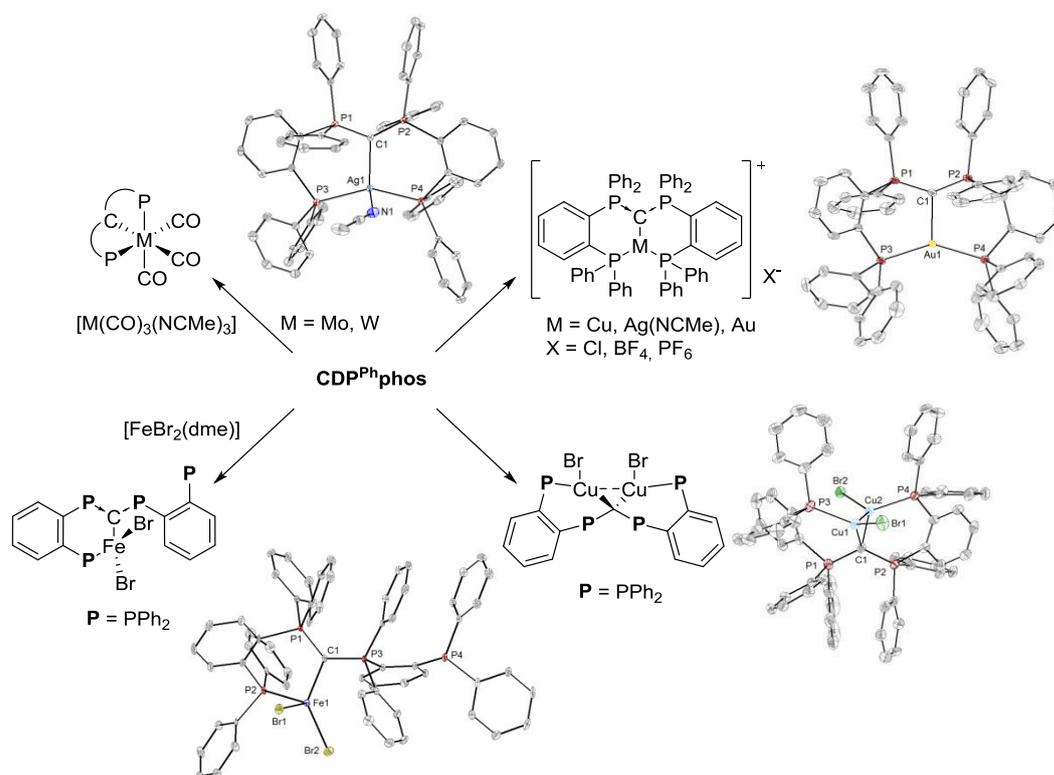
Als Oxidationsmittel fungiert **[CDPP]Cl** in Gegenwart einer Nickel(0)-Verbindung, worauf der bei der Reaktion mit  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  gebildete, strukturell charakterisierte Nickel(II)-Komplex **[CDPPNiCl<sub>3</sub>]** schließen lässt.



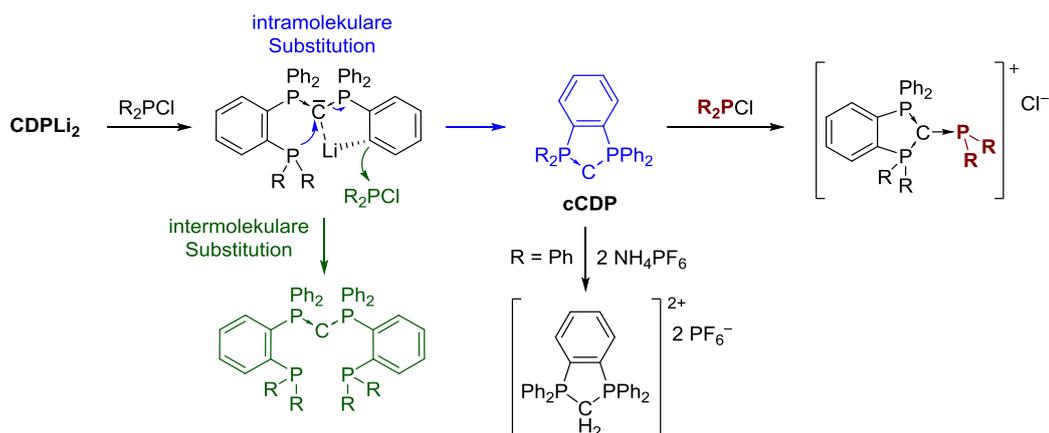
Neutrale (P<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>P)-Pinzettenliganden mit zwei zusätzlichen Phosphindonoren und CDP-Rückgrat, **CDP<sup>R</sup>phos**, können durch die Umsetzung von **CDPLi<sub>2</sub>** mit Dialkyl- oder Diarylphosphinen erhalten werden (*Kapitel II, 3.4*). Wie kombinierte NMR-spektroskopische Studien in Kooperation mit Dr. Xuilan Xie, sowie strukturelle und quantenchemische Untersuchungen ergaben, werden durch die räumliche Nähe der terminalen Phosphine und der Phosphoratome des CDP-Rückgrats ungewöhnlich große <sup>5</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten von 10.6 Hz bis 12.2 Hz beobachtet.



Umsetzungen des neu gewonnenen Pinzettenliganden **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit Komplexen der d-elektronenreichen und -armen Übergangsmetalle führten zu Verbindungen mit oktaedrisch, tetraedrisch und trigonal-planar koordiniertem Zentralatom. Diese wurden durch spektroskopische und strukturelle Untersuchungen sowie durch Reaktivitätsstudien näher charakterisiert.



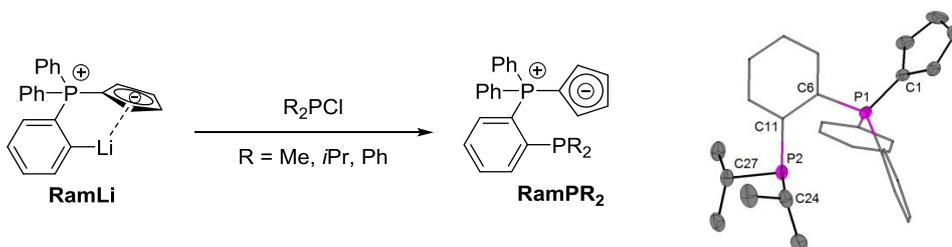
Im Zuge der Synthese von **CDP<sup>R</sup>phos** (R = Me, *i*Pr, *n*Bu, Ph) wurden mehrere zyklische, fünfgliedrige CDP-Derivate (**cCDP<sup>R</sup>**) erhalten, wie in *Kapitel II*, 3.5 beschrieben wird. Detaillierte mechanistische Studien deuten darauf hin, dass diese durch die Verdrängung eines an das Carbon koordinierten Phosphins durch ein weiteres entstehen. Eine derartige Reaktivität, die dem für Übergangsmetallverbindungen klassischen Reaktionspfad der Phosphinligandsubstitution entspricht, wurde für diese Verbindungsklasse bislang nicht beschrieben, aufgrund der besonderen Donor-Akzeptor-Bindungssituation in Carbonen aber vorhergesagt.



Auch bei der Umsetzung des Liganden **CDP<sup>Ph</sup>phos** mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen wurden Derivate des **cCDPs** und Folgeprodukte erhalten, die auf den Reaktionspfad der intramolekularen Substitution eines terminalen Phosphins am zentralen Kohlenstoffatom hindeuten.

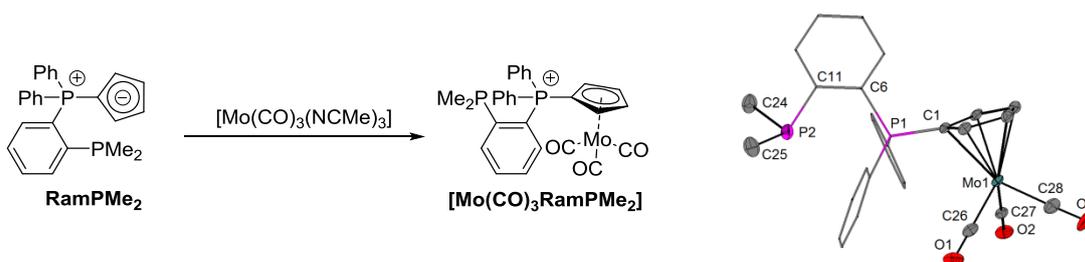
In den *Kapiteln II, 3.6 und 3.7* wurden in experimentellen und theoretischen Studien die Reaktivität des HPCDPs gegenüber verschiedenen Lewisäuren und dessen im Festkörper vorliegenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen untersucht. Zusammenfassend wurde in *Kapitel II* die Chemie der Carbodiphosphorane um neue Ligandensysteme und deren Metallkomplexe erweitert und deren Molekülstrukturen, spektroskopische und z. T. elektrochemische Eigenschaften untersucht. Durch quantenchemische Rechnungen, die teilweise durch Dr. Diego Andrada und zum anderen Teil eigenständig durchgeführt wurden, und Reaktivitätsstudien wurden ungewöhnliche Reaktionspfade wie die formale Disproportionierung von Gold(I) zu Gold(II) und Gold(0) und die Ligandensubstitution an Carbonen erforscht.

Von dem in der CDP-Chemie angewandten Synthesekonzept der Erweiterung eines Ligandensystems durch Umsetzung eines entsprechenden, *ortho*-metallierten Vorläuferkomplexes mit Chlorodialkyl- bzw. Diarylphosphinen wurde auch in **Kapitel III – Phosphin-substituierte Derivate des Ramirezylids** Gebrauch gemacht. Im Gegensatz zu ersteren wurden diese potentiellen  $\eta^1:\eta^5$ -Cp,P-Donorliganden aufgrund unselektiv verlaufender Reaktionen in schlechten bis moderaten Ausbeuten erhalten, wie in *Kapitel III, 3.1* beschrieben wird.



Die Neigung des Cp-P-Chelatliganden zu P-C-Bindungsspaltungen verhinderte den Zugang zu den meisten untersuchten Übergangsmetallkomplexen: durch Reaktionen der Liganden **RamPR<sub>2</sub>** mit späten Übergangsmetallverbindungen werden Produktgemische erhalten, in denen kein Komplex der intakten Liganden nachgewiesen werden konnte (*Kapitel III, 3.2*). Stattdessen deutet die Detektion von Singulets in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wiederum auf eintretende C-P-Bindungsbrüche hin. Mit Seltenerdmetall- und frühen Übergangsmetallverbindungen konnte aufgrund der NMR-Spektren der erhaltenen Produktgemische auf die Bildung von Komplexen der Cp-P-Chelatliganden geschlossen werden; eine Isolierung und/oder strukturelle Charakterisierung gelang durch die Vielzahl gebildeter Produkte nicht.

Allein durch die Reaktion mit [Mo(CO)<sub>3</sub>(NCMe)<sub>3</sub>] konnte ein strukturell charakterisierter Komplex von **RamPMe<sub>2</sub>** erhalten werden; in diesem ist die Metall-Ligand-Wechselwirkung jedoch auf die η<sup>5</sup>-Koordination des Cp-Restes beschränkt, während das terminale Phosphin nicht an das Metall bindet.



Zusammenfassend konnten einige Vertreter *ortho*-Phosphin-substituierter Derivate des Ramirezylids dargestellt und deren Reaktivität und spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden.

Zusammenfassend wurden in der vorliegenden Arbeit Phosphor-basierte Ligandensysteme entwickelt und deren Eigenschaften mittels experimenteller und quantenchemischer Methoden untersucht. Ein besonderes Augenmerk lag dabei in allen Fällen auf die Aufklärung von Reaktionspfaden, die nicht zu den jeweils theoretisch erwarteten Verbindungen führten. Diese Arbeit leistet damit einen Beitrag zum Verständnis der Reaktivität ungewöhnlicher Klassiker der Phosphorylidchemie und zeigt die Möglichkeiten der Anwendungen dieser von der Gruppe um Ramirez in der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts entwickelten Moleküle – den Carbodiphosphanen und dem Ramirez-Ylid – auf.





## Danksagung

Mein Dank gilt dem Betreuer und Erstgutachter dieser Dissertation, Prof. Jörg Sundermeyer, für die Zeit in seinem Arbeitskreis, die durch seine große Begeisterung für die Chemie und die Freiheiten, die er mir bei der Wahl und Bearbeitung meiner Themen einräumte, bereichert wurde. Es war eine schöne und aufregende Zeit, in der ich unglaublich viel gelernt habe – auch wenn das letzte Jahr nicht so lief, wie ich es mir erhofft hatte.

Für die zahlreichen, lehrreichen und motivierenden Gespräche bedanke ich mich herzlich bei *dem* Carbodiphosphorchemiker Prof. Wolfgang Petz, der sich zudem bereitwillig als Zweitgutachter dieser Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Prof. Gernot Frenking danke ich für die weitreichenden Diskussionen über die Chemie und darüber hinaus, die mich inspiriert und geprägt haben. Darüber hinaus gab er mir die Möglichkeit, von Juli bis Oktober 2017 unter seiner Betreuung Projekte zu bearbeiten und so Grundlagen der theoretischen und computergestützten Chemie zu erlernen. Für diese tolle Zeit in der TC und eine ausgesprochen freundliche Atmosphäre danke ich auch Tao, Reuti und Annette sowie allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Berger und Tonner.

Bei Diego möchte ich mich bedanken für die Zusammenarbeit in zahlreichen, langwierigen und aufwändigen Projekten und seine große Unterstützung bei meinem Eintritt in die „*dark side*“ – dank ihm habe ich mich überhaupt erst dazu entschlossen. Danke auch für die interessanten Gespräche und natürlich den *Mate*.

Die Zeit meiner Promotion bestand nicht nur aus Arbeit: Davy und Julius danke ich für all die Kletterausflüge, Oberstadttouren und immer halbvolle Gläser. Dank ihnen und dem Rest der „*Goldenen Meile*“-Truppe und ihren würdigen Nachfolgern, darunter besonders Eugen und Marius (ihr wisst, warum!), war meine Zeit in Marburg voller unvergesslicher Erlebnisse. Nicht weniger abenteuerlich waren die täglichen Kaffeepausen mit Eddi „*The Elch*“ und dem eindimensionalen Nichi, während denen das Weltgeschehen messerscharf analysiert wurde – zum Glück waren wir uns nie einig!

Lisa und Irene danke ich für die unglaubliche Hilfe, die sie mir während meiner experimentellen Arbeiten waren. Allen Mitgliedern der Serviceabteilungen gilt ebenfalls mein Dank für die Durchführung von analytischen Experimenten und die Unterstützung bei deren Interpretation.

Ohne viele geschriebene Worte folgen die Danksagungen an Personen, die mein Leben sind und auch diese Arbeit geprägt und zum Teil erst ermöglicht haben:

Alexa „*Bungler*“, Annää, Martina, Mary und Sandra danke ich für die unglaublich tolle Zeit, die wir schon seit der fünften Klasse zusammen haben.

Für die über zwei Jahrzehnte andauernde(wir werden alt!), innige Freundschaft danke ich Drita.

Meiner Familie – meinen Eltern, Stefan, Christian, Lotta und allen, die dazugehören – danke ich für alles, was ihr für mich getan habt.