

**Reaktivität und Funktionalisierung
neutraler N-heterozyklischer
1,3,2-Diazaphospholenium-Carbonyl-Komplexe**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Michael Gediga

aus Schwäbisch Gmünd

Hauptberichter:	Prof. Dr. Dietrich Gudat
Mitberichter:	Prof. Dr. Wolfgang Kaim
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Elias Klemm
Tag der mündlichen Prüfung:	20.11.2017

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2017

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.

Justus von Liebig

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Reaktivität und Funktionalisierung neutraler N-heterozyklischer
1,3,2-Diazaphospholenium-Carbonyl-Komplexe“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel
benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als
solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled

„Reaktivität und Funktionalisierung neutraler N-heterozyklischer
1,3,2-Diazaphospholenium-Carbonyl-Komplexe“

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from
other sources have been clearly indicated.

Name/Name: _____

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Folgende Publikationen sind bisher aus dieser Dissertation hervorgegangen:

M. Gediga, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat. New reactivity of a N-heterocyclic phosphonium complex: P-C bond formation and abnormal deprotonation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, DOI: 10.1002/anie.201709015.

M. Gediga, C. F. Feil, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat. An N-heterocyclic Phosphonium Complex of Manganese: Synthesis and Catalytic Activity in Ammonia-Borane Dehydrogenation. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11560-11569.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Dietrich Gudat für die erstklassige Betreuung und für die Vergabe dieses spannenden Forschungsthemas sowie für die niemals ermüdende Gesprächs- und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Herrn Prof. Dr. Elias Klemm danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei Herrn Dr. Wolfgang Frey und Herrn Dr. Martin Nieger bedanke ich mich für die durchgeführten Röntgenstrukturanalysen. Zudem möchte ich Herrn Dr. Wolfgang Frey, Dr. Martin Nieger, Herrn Johannes Bender, Herrn Simon H. Schindwein und Herrn Christoph M. Feil für das Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturen danken.

Frau Michaela Benzinger, Frau Barbara Förtsch und Herrn Benjamin Rau danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren. Zudem danke ich Frau Barbara Förtsch für die durchgeführten Elementaranalysen. Für die Aufnahme von Massenspektren möchte ich Herrn Joachim Trinkner danken. Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Vasileios Filippou für die CV-Messungen. Meinen Forschungspraktikanten Herrn Christoph M. Feil und Herrn Kevin Bareiß danke ich ebenfalls.

Darüber hinaus danke ich allen Angestellten und Mitgliedern des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, insbesondere meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. Dietrich Gudat.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich der Landesgraduiertenförderung des Landes Baden-Württemberg herzlich danken.

Für die stetige Unterstützung und den Rückhalt danke ich meiner Familie, meiner Freundin Verena und meinen Freunden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Zielsetzung	14
3. Mono-Phosphenium-Metall-Carbonyl-Komplexe	16
3.1 Funktionalisierung eines Mono-Phosphenium-Mangan-Komplexes	18
3.2 Nutzung eines Phosphan-Metallhydrids als H ₂ -Überträger	25
3.3 Umsetzung eines Phosphenium-Mangan-Komplexes mit Aminboranen.....	26
3.4 Umsetzung eines Mono-Phosphenium-Komplexes mit Methyllithium	40
3.5 Umsetzung eines Mono-Phosphenium-Komplexes mit Lithiumdiisopropylamid	44
3.6 Darstellung und Umsetzungen weiterer Mono-Phosphenium-Komplexe	51
3.6.1 Synthese und ausgewählte Reaktionen eines Mono-Phosphenium-Cobalt- Komplexes.....	51
3.6.2 Synthese und Reaktionen eines Mono-Phosphenium-Rhenium-Komplexes	56
4. Bis-Phosphenium-Metall-Carbonyl-Komplexe	61
4.1 Synthese und ausgewählte Reaktionen von Bis-Phosphenium-Komplexen mit Chrom, Molybdän und Wolfram	62
4.2 Alternative Darstellung C-lithierter Bis-Phosphenium-Chrom-Komplexe.....	71
4.3 NMR- und IR-spektroskopische Trends zur Evaluierung der NHP- Deprotonierung	75
4.4 Synthese eines bimetallischen Bis-Phosphenium-Chrom-Komplexes	78
5. Umsetzungen eines 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholens mit reaktiven Metallcarbonyl-Komplexen	81
5.1 Umsetzungen eines 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholens mit [M(CO) ₃ (MeCN) ₃]- Komplexen	83
5.2 Umsetzungen eines 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholens mit M(CO) ₃ (Aren)- Komplexen	88
5.3 Studien zur Reaktivität eines Phosphenium-Phosphan-Chrom-Komplexes....	92
5.3.1 Reaktionen mit Alkylhalogeniden.....	93

5.3.2 Reaktionen mit Brønsted-Säuren	98
6. Zusammenfassung	107
7. Summary	113
8. Experimenteller Teil	119
8.1 Arbeitsbedingungen	119
8.2 Synthesen	123
9. Anhang	178
9.1 NMR-Spektren	178
9.2 Kristallographische Daten	182
10. Literaturverzeichnis	200

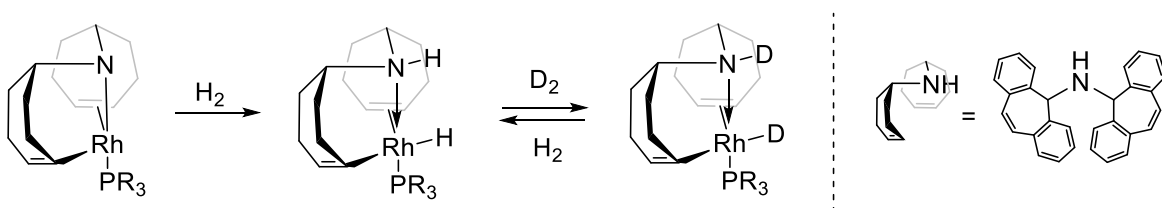
Verwendete Abkürzungen

Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
^t Bu	tert.-Butyl
Mes	Mesityl
NEt ₃	Triethylamin
NEt ₃ *HCl	Triethylaminhydrochlorid
BEt ₃	Triethylboran
THF	Tetrahydrofuran
Na	Natrium
CO	Carbonyl
MeLi	Methylithium
MeCN	Acetonitril
Superhydrid	Lithiumtriethylborhydrid
Bipy	2,2'-Bipyridin
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
LiAlD ₄	Lithiumaluminiumdeuterid
n-BuLi	n-Butyl-Lithium
MeLi	Methyl-Lithium
LDA	Lithium-Diisopropylamid
DBU	Diazabicycloundecen
Me ₃ NO	Trimethylamin-N-oxid
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MO	Molekülorbital
Cp	Cyclopentadien
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
[ZnCl ₂ (TMEDA)]	Dichloro-(N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)-zink(II)

1. Einleitung

Metall-Ligand-Kooperation

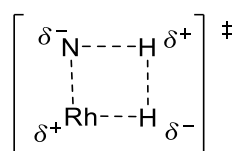
Übergangsmetall-Komplexverbindungen besitzen eine herausragende Bedeutung in der Katalyse.^[1,2] Durch Einsatz dieser Verbindungen ist es gelungen, viele Herausforderungen wie beispielsweise die Aktivierung reaktionsträger Ausgangsmaterialien oder die selektive Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen elegant und effizient zu bewältigen.^[3] Dabei ist das Zusammenspiel von Zentralatom und Liganden entscheidend für die Reaktivität und Funktionalität einer Komplexverbindung. In der Regel stellt das Metallatom das reaktive Zentrum dar, während den Liganden eher die Rolle von „Beobachtern“ zukommt.^[4] Durch geschickte Wahl der Liganden ist es jedoch möglich, diese ebenfalls als Reaktionszentrum zu gewinnen, was neue Reaktionspfade eröffnet. Grundlegende Arbeiten zu dieser Thematik sind die Untersuchungen zum Einsatz von Ruthenium-Amin/Amido-Komplexen in der Transferhydrierung polarer Doppelbindungen von Noyori et al..^[5] Aufgrund des stärkeren Bezugs zu den in dieser Arbeit behandelten Fragestellungen erscheint allerdings ein anderes Beispiel besser geeignet, um die Zusammenhänge zu verdeutlichen. Der erstmals in der Gruppe von Grützmacher synthetisierte und in Schema 1.1 dargestellte Rhodium(I)-Amidokomplex ist in der Lage, H_2 *heterolytisch* und reversibel zu spalten:^[4,6]



Schema 1.1: Rh(I) Katalysator von Grützmacher et al.^[6] $PR_3 = PPh_3, PPh_2Toluol$.

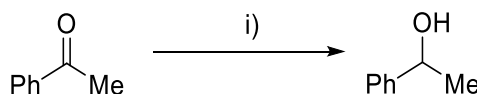
Das aus der Heterolyse gebildete Proton wird dabei an das Stickstoffatom des Liganden und das Hydrid an das Metallatom angelagert. Da durch diese Reaktion eine Umwandlung der ursprünglichen Amid-Metall- σ -Bindung in eine dative Bindung erfolgt, bleibt die formale Oxidationsstufe des Metalls im Unterschied zu einer oxidativen Addition erhalten. Die heterolytische Übertragung von H_2 auf das Metall-

und das Stickstoffatom des Rhodium(I)-Komplexes wurde durch DFT-Rechnungen belegt.^[6] Diese Studien zeigen außerdem, dass die unterschiedliche Polarität der Metall-Ligand-Bindung essenziell für die H₂-Aktivierung ist und dass eine oxidative Addition von H₂ an das Rhodiumatom im Vergleich zur heterolytischen H₂-Addition ungünstig wäre.^[6] Die heterolytische Spaltung verläuft über einen konzertierten Übergangszustand:



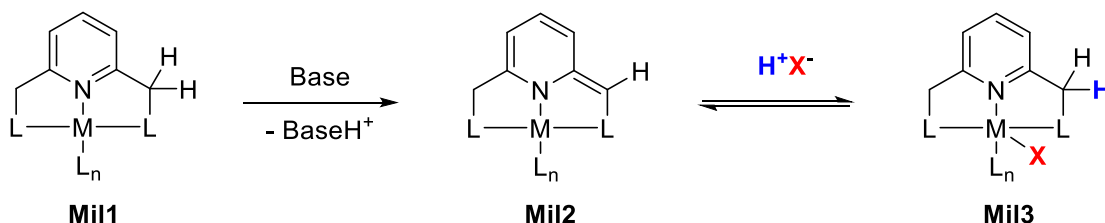
Schema 1.2: Übergangszustand bei der Aktivierung von H₂ mit dem Rhodium(I)-Komplex von Grützmacher et al..^[4,6]

Da der gebildete Amin-Metallhydrid-Komplex wie die Noyori-Komplexe ein Äquivalent H₂ auf polare Doppelbindungen übertragen kann, kann er gleichfalls als Katalysator in Hydrierungen eingesetzt werden:



Schema 1.3: Katalytische Hydrogenierung mit dem Rh(I)-Komplex von Grützmacher et al..^[6]
Reaktionsbedingungen: i) 0.5 - 1 Mol-% Kat., 100 bar H₂, THF, 298 K.

Das Prinzip der Metall-Ligand-Kooperation lässt sich auf viele andere Metall-Ligand-Systeme übertragen.^[4] Die aktiven Reaktionszentren müssen dabei nicht zwangsläufig in direkter Nachbarschaft liegen. Milstein et al. haben Komplexverbindungen untersucht, bei denen eine Metall-Ligand-Kooperation durch Aufheben und Schaffen von Aromatizität im Liganden induziert wird:^[4,7]

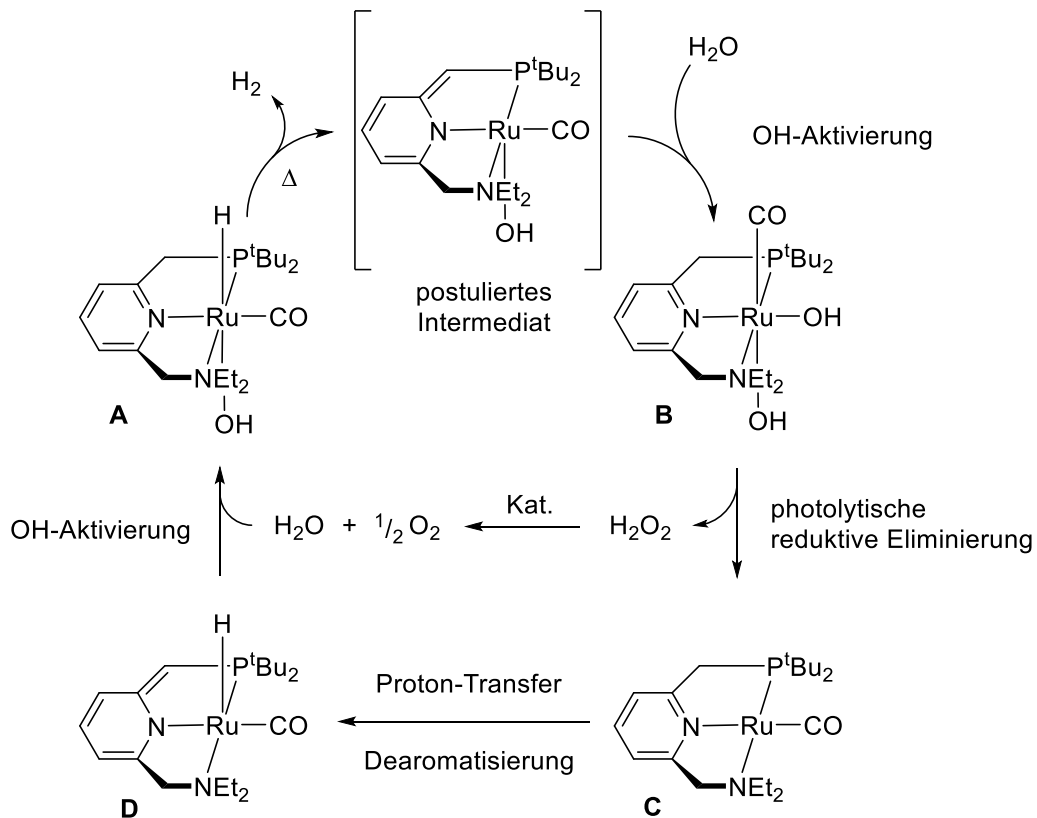


Schema 1.4: Auf Lutidin basierende Komplexe nach Milstein et al..^[4,7,8] HX = H₂, H₂O, ROH, RNH₂ ...;
M = Fe, Ru, Ir...; L = PR₂, NR₂, mit R = Alkyl.

Durch Umsetzung mit einer starken Base kann **Mil1** deprotoniert werden, wobei der Pyridinring seine Aromatizität verliert und gleichzeitig eine exocyclische

Doppelbindung geschaffen wird (**Mil2**). Diese Doppelbindung kann in Kooperation mit dem Metallatom verschiedene kleine Molekülfragmente reversibel anlagern,^[4,7] wobei die Doppelbindung gebrochen und die Aromatizität des Heterozyklus wiederhergestellt wird (**Mil3**).

Diese Art von Komplexen ist in der Lage, Einfachbindungen des Typs HX (X = C, N, O, B), die Doppelbindung von Carbonyl-Verbindungen sowie die Dreifachbindung von CN zu aktivieren.^[4] Beispielsweise kann ein Ruthenium-Komplex mit einem Milstein-Liganden H₂O in H₂ und O₂ spalten:

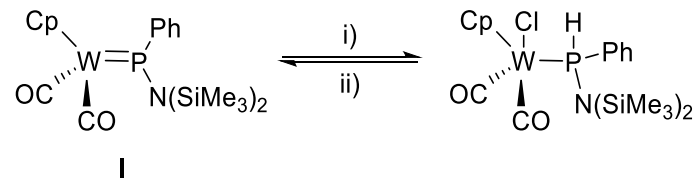


Schema 1.5: Postulierter Reaktionsmechanismus der H₂O-Spaltung durch A unter Bestrahlung.^[8]

Gestützt auf DFT-Rechnungen^[9] wurde folgender Reaktionsmechanismus diskutiert:^[8,10] Zunächst wird durch Bestrahlung von **A** die Abspaltung eines benzyliischen Protons und des metallständigen Hydrids in Form von H₂ induziert und dabei ein dearomatisiertes Intermediat („postuliertes Intemediat“ in Schema 1.5) gebildet. Die Anlagerung von H₂O führt, unter Rückgewinnung der Aromatizität im Pyridinring, zum Dihydroxo-Komplex **B**, welcher unter Bestrahlung reaktiv ein Molekül H₂O₂ eliminieren und Komplex **C** bilden kann. Das Wasserstoffperoxid kann katalytisch (möglicherweise unter Einwirkung von **B**^[8]) in H₂O und O₂

disproportioniert werden. Komplex **C** kann sich durch intramolekularen Transfer eines Protons von einem Lutidin-Seitenarm zum Metall und damit einhergehender Dearomatisierung zu Komplex **D** umwandeln, der schließlich durch Aktivierung eines weiteren Moleküls Wasser unter Wiederherstellung der Aromatizität wieder in Komplex **A** überführt werden kann.

Ein bisher noch wenig erforschtes System mit prinzipieller Befähigung zur Metall-Ligand-Kooperation stellt die Phosphor-Metall-Doppelbindung dar. Paine et al. berichten von einem Phosphenium-Komplex **I** mit Phosphor-Wolfram-Doppelbindung, welche reversibel HCl addieren kann: ^[11]

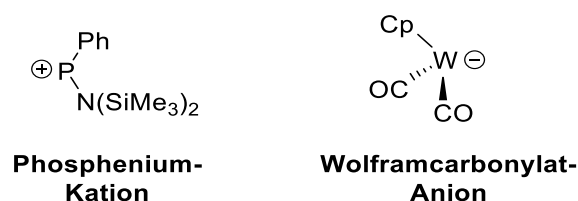


Schema 1.6: Reversible Anlagerung von HCl an eine Wolfram-Phosphor-Doppelbindung.^[11]
Reaktionsbedingungen: i) HCl, THF / Et₂O; ii) DBU oder tert-Butyllithium.

Komplex **I** ist ein Phosphenium-Wolfram-Komplex, welcher durch eine Metathesereaktion zwischen einem Halogen-Phosphan und einem Metallcarbonylat in sehr guten Ausbeuten (90%) darstellbar ist.^[12] Aufgrund des soliden und übertragbaren Synthesepinzips empfehlen sich Phosphenium-Metall-Komplexe zum Studium der Metall-Ligand-Kooperation von Phosphor-Metall-Doppelbindungen. Im Folgenden werden die Bausteine von Metall-Phosphenium-Komplexen wie **I** und ihr Zusammenwirken eingehender beleuchtet.

Die Bindungssituation in Phosphenium-Metall-Carbonyl-Komplexen

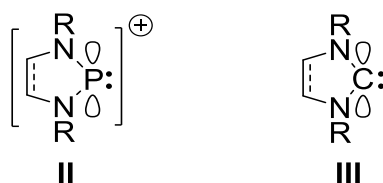
Komplex **I** lässt sich formal in ein Phosphenium-Kation und ein Wolframcarbonylat-Anion zerlegen:^[13]



Schema 1.7: Formale Zerlegung von **I** in Phosphenium-Kation und Wolframcarbonylat-Anion.

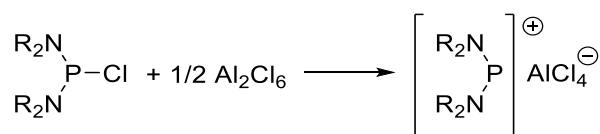
Ein Phosphenium-Kation besitzt ein zweifach koordiniertes Phosphoratom, auf dem eine hoher Anteil der positiven Ladungsdichte akkumuliert ist.^[14] Phospheniumionen wurden lange Zeit als reaktive Intermediate angesehen^[14] und konnten erst durch eine Stabilisierung des hypovalenten Phosphors mittels geeigneter π -Donor-Substituenten isoliert werden.^[15]

Ein besonders hohes Maß an Stabilisierung wird in N-heterozyklischen Phospheniumionen (NHPs) **II** erreicht, die als isoelektronische Analoga N-heterozyklischer Carbene (NHCs) **III** aufgefasst werden können: ^[16,17]



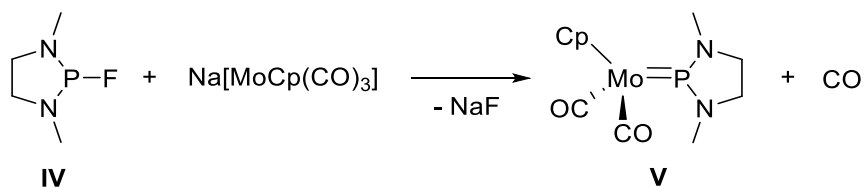
Schema 1.8: Molekülstrukturen eines N-heterozyklischen Phospheniums **II** und eines isoelektronischen N-heterozyklischen Carbens **III**. R = Alkyl, Aryl.

Sowohl NHCs als auch N-heterozyklische Phospheniumionen verdanken ihre hohe Stabilität der Maximierung der π -Wechselwirkung zwischen subvalentem Zentrum und benachbarten Aminogruppen infolge aromatischer π -Delokalisation und konformationeller Rigidität des Rings.^[16–21] Solche Aminophospheniumionen sind in einfacher Weise durch Halogenidabstraktion aus Halogenphosphan-Vorstufen darstellbar:^[14,18,20]



Schema 1.9: Beispielhafte Generierung eines Diaminophospheniums durch Halogenidabstraktion.^[14] R = Aryl, Alkyl.

Eine alternative Möglichkeit der Stabilisierung eines Phosphenium-Fragments besteht in seiner Koordination an ein Metall.^[18,22] Dies soll am Beispiel des von Paine und Campana durch Metathese zwischen **IV** und Na[MoCp(CO)₃] synthetisierten Komplexes **V** illustriert werden:



Schema 1.10: Synthese von **V** ausgehend von Fluorophosphan **IV** und $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$.^[22]

Zum besseren Verständnis der Bindungssituation in **V** wurde eine semi-empirische Fenske-Hall-Rechnung durchgeführt.^[22] Dabei konnten für die Wechselwirkung zwischen Phosphenium-Kation und Molybdän-Fragment zwei besonders wichtige Molekülorbitale identifiziert werden:

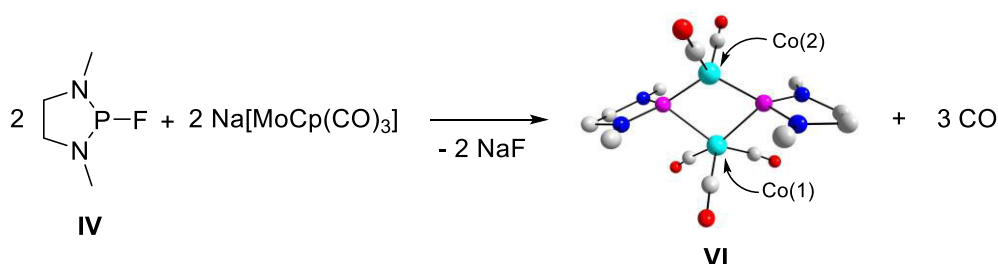
- (i) Ein MO, das vornehmlich durch Überlappung eines am Phosphoratom lokalisierten freien Elektronenpaars von ausgeprägtem sp^2 -Charakter mit dem d_{z^2} -Orbital des Molybdäns gebildet wird und eine mit Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer einhergehende dative σ -Bindung beschreibt.
- (ii) Ein MO, das durch Überlappung des LUMO des Phosphenium-Liganden (antibindendes NPN- π -Orbital) mit dem d_{xz} -Orbital des Molybdänatoms gebildet wird und eine mit Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer verbundene dative π -Bindung repräsentiert.

Die Metall-Ligand- π -Wechselwirkung verstärkt die Phosphor-Molybdän-Bindung und schwächt gleichzeitig die Phosphor-Stickstoff- π -Bindungsanteile im Phosphenium-Liganden, was anhand des Auftretens kurzer Molybdän-Phosphor- und langer Stickstoff-Phosphor-Abstände auch kristallographisch bestätigt wird. Darüber hinaus ist die Umgebung am Phosphoratom planar, was durch die Winkelsumme deutlich wird.

Angesichts der beschriebenen Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar und dem leeren π -Orbital des Liganden mit komplementären Metall-d-Orbitalen sind Phospheniumionen als ausgeprägte σ -Donor / π -Akzeptor-Liganden im Rahmen des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells zu klassifizieren,^{[14][23]} wobei ihre Komplexe in vielerlei Hinsicht den isoelektronischen Fischer-Carbenkomplexen ähneln. Phospheniumionen unterscheiden sich von Carbenen aber durch einen ausgeprägteren elektrophilen und gleichzeitig schwächeren nukleophilen Charakter.^[18,24] Aufgrund dieser reziproken elektronischen Eigenschaften ist eine

komplementäre Reaktivität zu erwarten.^[25] Aufgrund ihrer positiven Ladung eignen sich NHPs besonders zur Stabilisierung von Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen.

Die in **V** auftretende terminale Koordination mit planarer Umgebung am Phosphoratom ist nicht das einzige Bindungsmotiv für Phosphenium-Liganden. Paine et al. konnten durch Umsetzung des Fluorphosphans **IV** mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ den bimetallicen Komplex **VI** mit μ_2 -verbrückenden Phosphenium-Liganden erhalten:^[26]

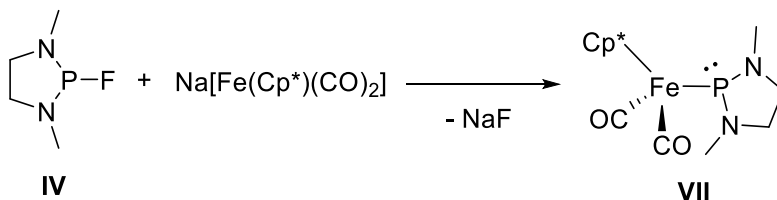


Schema 1.11: Synthese von **VI** (Darstellung der kristallographisch bestimmten Molekülstruktur als Kugel-Stab-Modell; zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome entfernt) ausgehend von Fluorphosphan **IV** und einem Cobaltcarbonylat.^[26]

Im Vergleich zu Einfachbindungen sind die Phosphor-Cobalt-Bindungen verkürzt und die P-N-Bindungslängen signifikant verlängert. Resultate einer semiempirischen Fenske-Hall-Rechnung implizieren, dass eine ähnliche Bindungssituation wie in **V** vorliegt.^[26] Im Wesentlichen bestimmen zwei Molekülorbitale die Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall in **VI**:^[26]

- (i) Ein MO, das durch Überlappung einer Linearkombination von phosphorzentrierten freien Elektronenpaaren mit leeren Orbitalen an Co(2) ($4p_z$ / $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale) und – in geringerem Ausmaß – an Co(1) ($4p_z$) entsteht und Metall-Ligand- σ -Bindungsanteile mit Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer-Charakter darstellt.
- (ii) Ein MO, das durch Wechselwirkung besetzter $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der Metalle mit den LUMOs der Liganden (Fragmentmolekülorbitale mit NPN- π^* -Charakter) entsteht und retrodative (Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer) Wechselwirkungen mit Cobalt-Phosphor- π -Bindungscharakter repräsentiert.

Ein drittes Bindungsmotiv für Phosphenium-Liganden wurde von Paine et al. erstmals im Fall des durch Metathese aus **IV** und $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2]$ erhaltenen neutralen Komplex **VII** beobachtet: ^[27]



Schema 1.12: Synthese von **VII** ausgehend von einem Fluorphosphan **IV** und einem Eisencarbonylat.^[27] Zur Veranschaulichung der pyramidalen Umgebung des Phosphors wurde dessen freies Elektronenpaar mit abgebildet.

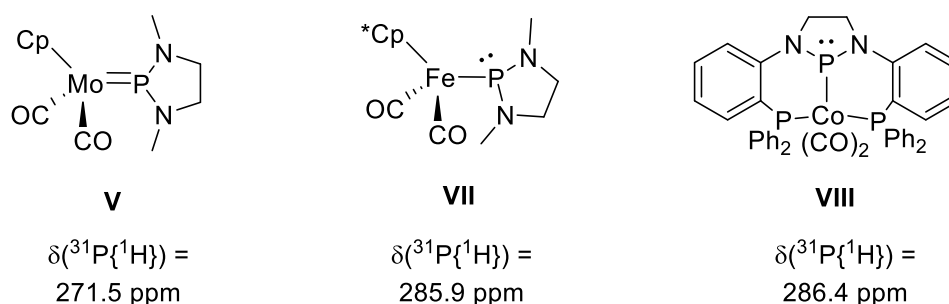
Im Gegensatz zu **V** ist die Phosphor-Eisen-Bindung in **VII** deutlich länger als eine normale koordinative Bindung in Eisen-Phosphan-Komplexen und die Umgebung am Phosphoratom pyramidal. Diese Befunde können dadurch erklärt werden, dass eine dative Bindung durch Donation von Elektronendichte aus dem HOMO des 18 Valenzelektronen-Fragments $\text{FeCp}^*(\text{CO})_2^-$ in das LUMO des Liganden resultiert^[27] und die Phosphenium-Einheit somit als elektrophiler Ligand vom Z-Typ fungiert.^[28] Ein anderer Erklärungsansatz ist,^[19] dass das Eisenfragment als 16 Valenzelektronen-Komplex $\text{FeCp}^*(\text{CO})_2^+$ vorliegt und die NHP-Einheit als Phosphido-Ligand vom X-Typ^[19,28] mit formal negativer Ladung und zwei ungepaarten Elektronenpaaren behandelt wird. Dadurch bleibt auch nach Koordination des Liganden ein lone-pair frei und stereochemisch aktiv.

In einer späteren Publikation^[29] gehen Paine et al. davon aus, dass der Phosphenium-Ligand nicht lewis-basisch genug ist, um wie bei der Bildung von **V** ein CO vom Eisenfragment zu verdrängen. Aufgrund dessen wird das zur Bildung einer dativen $\text{P} \rightarrow \text{Fe}-\sigma$ -Bindung benötigte d_{z^2} -Orbital des Eisens nicht frei, sodass es bei einer retrodativen ($\text{Fe} \rightarrow \text{P}$) Bindung bleibt.

Allgemein kann gesagt werden, dass es bei der Bildung von Phosphenium-Komplexen im Wesentlichen von der Elektronendichte am Metall abhängt, ob die Umgebung am Phosphoratom planar oder pyramidal vorliegt.^[30] Koordiniert ein Phosphenium-Kation an ein elektronenarmes Metall, kann es als σ -Donor und π -Akzeptor auftreten und es resultiert eine planare Umgebung am Phosphoratom (sowie ein kurzer Phosphor-Metall-Abstand infolge der Ausbildung einer formalen Doppelbindung^[22,25]). Bei Koordination an ein elektronenreiches Metall agiert der Ligand lediglich als π -Akzeptor und bindet bevorzugt unter Ausbildung einer

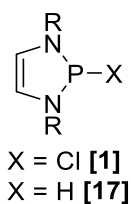
pyramidalen Umgebung am Phosphoratom (und einem verlängerten Phosphor-Metall-Abstand).^[27]

Während die Unterscheidung zwischen planarer und pyramidaler Geometrie terminaler Phosphenium-Liganden durch eine Kristallstrukturanalyse leicht gelingt, ist eine Unterscheidung aufgrund spektroskopischer Daten (z. B. $\delta^{31}\text{P}$) problematisch (siehe Schema 1.13). Auch eine zuverlässige Unterscheidung zwischen Phosphenium- und Phosphido-Charakter in Komplexen mit pyramidal koordiniertem Phosphoratom (**VII**, **VIII**) anhand von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR chemischen Verschiebungen ist nicht immer möglich:^[14,19,31,32]



Schema 1.13: Planarer Phosphenium-Komplex **V**^[22], pyramidaler Phosphenium-Komplex **VII**^[27] sowie pyramidaler Phosphido-Komplex **VIII**^[30] mit chemischer Verschiebung im ^{31}P -NMR Spektrum.

Zur Synthese von Phosphenium-Metall-Komplexen werden als Phosphan-Vorläufer in dieser Arbeit nicht wie in den bisher behandelten Beispielen 1,3,2-Diazaphospholidine sondern 1,3,2-Diazaphospholene (Schema 1.14) verwendet. Die aus NHPs gebildeten 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen sind sehr stabil^[16] und ihr sterischer Anspruch kann durch Variieren des Stickstoff-Substituenten in einem weiten Rahmen angepasst werden. Zur Zurückdrängung unerwünschter Zersetzungsprozesse, wie die bei der Umsetzung von **I** mit einem Überschuss HCl beobachtete Spaltung der P-N-Bindung des Liganden,^[11] wird zur Abschirmung der P-N-Bindungen in dieser Arbeit als Stickstoff-Substituent durchweg die 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe eingesetzt.

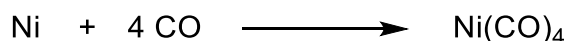


Schema 1.14: Generische Darstellung der in dieser Arbeit als Phosphan-Vorläufer verwendeten 1,3,2-Diazaphospholene. $\text{X} = \text{Cl}$ ^[33], H ^[33]; ($\text{R} = 2,6$ -Diisopropylphenyl).

Übergangsmetallcarbonyle

Zur Darstellung der zuvor beschriebenen Phosphenium-Metall-Komplexe werden Metallcarbonyle oder Metallcarbonylate mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen benötigt. Kohlenmonoxid wird wie die Phospheniumionen nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell als σ -Donor- / π -Akzeptor-Ligand eingestuft, der über π -Rückbindungsanteile unter Beteiligung des energetisch relativ niedrigen $\pi^*(\text{CO})$ -Orbitals elektronenreiche Metallzentren gut stabilisieren kann. Der CO-Ligand ist durch seine starke Bindung an ein Metall relativ inert, kann aber trotzdem noch Reaktionen eingehen.^[34] Darüber hinaus ist CO gut als „Reporter“-Ligand geeignet: Die leicht aus IR- oder Ramanspektren zugänglichen Energien von νCO -Steckschwingungen lassen Rückschlüsse auf die Bindungssituation am koordinierten Metall zu.^[35]

Durch Einwirken von Kohlenmonoxid-Gas auf elementares Nickel konnte Mond 1890 den ersten homoleptischen Carbonylkomplex $\text{Ni}(\text{CO})_4$ darstellen:^[36]

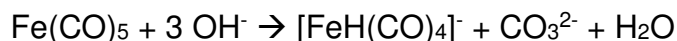


Durch diese Synthese war erstmals ein Metall in der Oxidationsstufe 0 in einer molekularen Verbindung zugänglich.^[37] $\text{Ni}(\text{CO})_4$ besitzt bis heute einen großen industriellen Wert, da seine Bildung und sein thermischer Zerfall zur Gewinnung hochreinen Nickels genutzt werden.^[36]

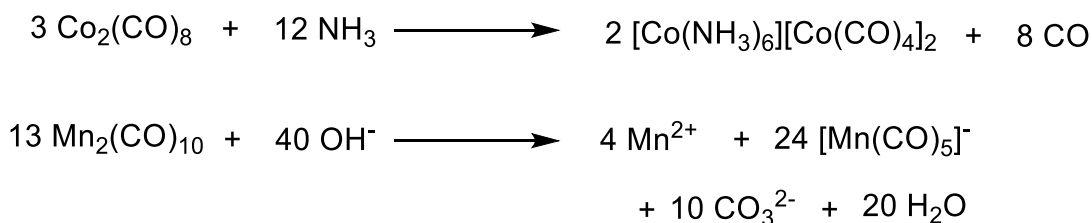
Analog zur Synthese von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wurde wenig später auch Eisenpentacarbonyl dargestellt.^[38] Auf andere Metalle ist diese direkte Methode allerdings nicht übertragbar.^[38] Obwohl bedeutende Chemikern wie Alwin Mittasch der Chemie der Metallcarbonyle zunächst keine Zukunft voraussagten, entschloss sich Walter Hieber zur systematischen Erforschung dieser Substanzklasse.^[38,39] Seine Arbeiten führten zu zahlreichen grundlegenden Entdeckungen. Ein Beispiel dafür ist die 1941 gelungene Synthese von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ aus Re_2O_7 . Das dabei verwandte Verfahren der reduktiven Carbonylierung, in der CO sowohl als Reduktionsmittel auch als Ligand auftritt, findet bis heute Verwendung:^[40]



Zuvor war es Hieber bereits gelungen, Reaktionen am koordinierten CO-Liganden durchzuführen. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Natronlauge unter Bildung von Tetracarbonylhydridoferrat(-II) („Hiebersche Basenreaktion“):^[39,41]

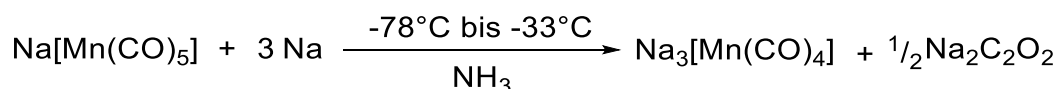


Durch nukleophilen Angriff des Hydroxidions auf einen Carbonyl-Liganden wird dieser letztlich zu Carbonat oxidiert und vom Komplex abgespalten, während das Metallatom reduziert wird. Auf diese Weise wurde zum ersten Mal ein Übergangsmetallhydrid mit formal negativer Oxidationsstufe des Metalls zugänglich.^[38,39] Alternativ zur Oxidation eines Carbonyl-Liganden unter Bedingungen der Hieberschen Basenreaktion kann die Bildung anionischer Metallcarbonyle unter Disproportionierung des Metalls oder in einer Kombination beider Reaktionen erfolgen (Schema 1.15).



Schema 1.15: Bildung anionischer Metallcarbonyle. Obere Reaktion: Disproportionierung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch Basen-Einwirkung.^[42] Untere Reaktion: Kombination der Hieberschen Basenreaktion und der Disproportionierung des Metallcarbonyls.^[43]

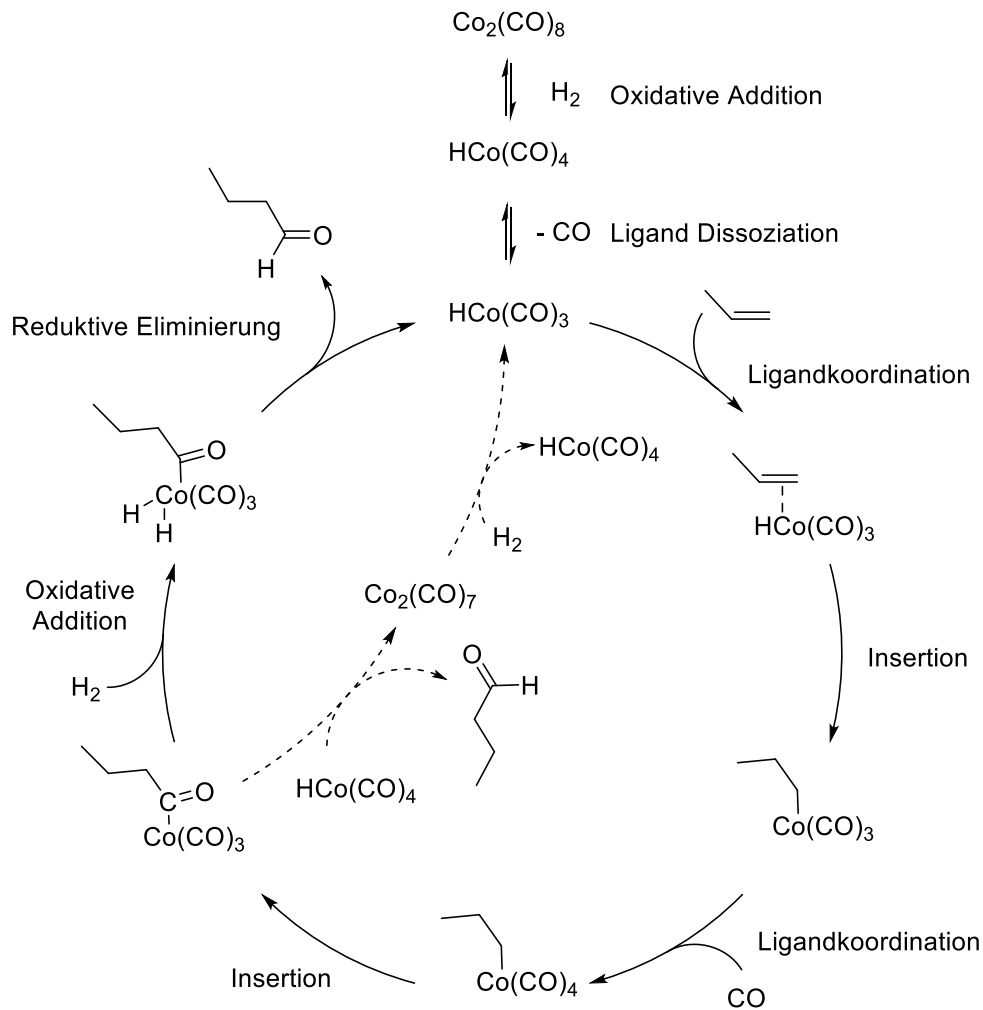
Eine einfache und quantitative Synthese von Pentacarbonylmanganat aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gelingt durch Einwirken eines Reduktionsmittels wie Natrium in THF.^[44] Das Prinzip der reduktiven Darstellung konnte auf viele andere Metallcarbonyle übertragen und weiterentwickelt werden,^[37] sodass auch hoch-reduzierte Metallcarbonyle zugänglich sind:^[45]



Schema 1.16: Reduktion von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in flüssigem Ammoniak.^[45]

Der Zugang zu solchen Metallcarbonylaten unterstreicht die Fähigkeit des CO-Liganden, Metallatome in extrem niedrigen formalen Oxidationsstufen zu stabilisieren.

Der Einsatz von Metallcarbonylen in der Katalyse soll am Beispiel der Co-katalysierten Hydroformylierung illustriert werden (Schema 1.17).^[46,47]



Schema 1.17: Heck-Breslow-Mechanismus der Hydroformylierung von Propen.^[46–48]

Der aktive Katalysator $\text{HCo}(\text{CO})_3$ entsteht durch oxidative Addition von H_2 an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit anschließender CO-Dissoziation. Die freie Koordinationsstelle wird durch ein Olefin besetzt, welches eine $\pi \rightarrow \sigma$ -Umlagerung eingeht. Auf diese Weise wird erneut eine offene Koordinationsstelle geschaffen, die von einem CO besetzt wird. Im nächsten Schritt erfolgt eine Insertion eines Carbonylliganden in die Alkyl-Cobalt- σ -Bindung und der Katalysezyklus wird dann durch oxidative Addition von H_2

an das Metallatom und darauffolgende reduktive Eliminierung eines Aldehyds unter Regeneration von $\text{HCo}(\text{CO})_3$ geschlossen.^[46–48]

Umsetzungen wie die Hiebersche Basenreaktion oder die Cobalt-katalysierte Hydroformylierung zeigen, dass das Metallatom nicht das einzige reaktive Zentrum in einem Metallcarbonyl ist. Die Reaktionen können alternativ auch am Liganden oder – wie die CO-Insertion in eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung bei der Hydroformylierung zeigt – unter Beteiligung von Metall- *und* Ligandenatomen stattfinden. Eine Kombination aus Metallcarbonyl und NHPs ermöglicht eine für die Metall-Ligand-Kooperation wichtige Bindungspolarität zwischen Metall und Ligand. Darüber hinaus bieten die koordinierten NHPs vielfältige Koordinationsmuster und damit eine gewisse Flexibilität, auf neue Bindungspartner zu reagieren.

2. Zielsetzung

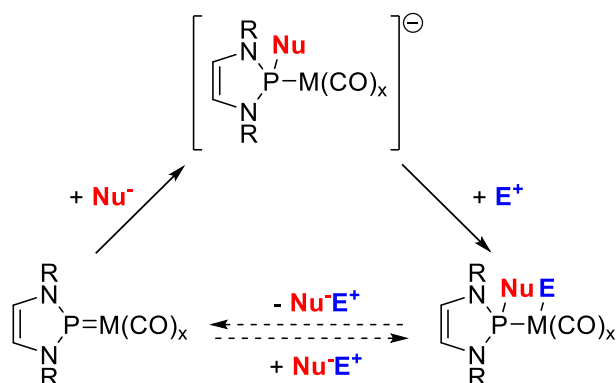
Motivation für diese Arbeit ist es, unter Nutzung der elektrophilen Eigenschaften metallkoordinierter NHP-Liganden, eine ligandenzentrierte Reaktivität der Komplexe zu entwickeln. Gelingt es gleichzeitig, das Metallatom als komplementäres nukleophiles Zentrum zu etablieren, könnten damit neue Möglichkeiten für Reaktionen unter Addition an die Metall-Phosphor-Doppelbindung gefunden werden. Hier wäre die Reaktionsfolge unter Anlagerung von H^-/H^+ , welche formal einer "Hydrierung" der Metall-Phosphor-Doppelbindung entspricht, besonders interessant. Gelingt es, die Teilchen wieder abzuspalten, entstehen interessante Optionen für die Entwicklung "kooperativer" katalytischer Reaktivität.

Im Rahmen der Untersuchungen werden neue Phosphenium-Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe synthetisiert. Dabei kann auf literaturbekannte Syntheseprinzipien zurückgegriffen werden:

- (i) Metathesereaktion zwischen Halogenphosphanen und Metallcarbonylen.
- (ii) Metallinsertion von $M(CO)_n$ -Fragmenten in die Phosphor-Wasserstoff-Bindung sekundärer 1,3,2-Diazaphospholene.

Durch Reaktion (i) sind Komplexe mit einem und mit zwei 1,3,2-Diazaphospheniumliganden zugänglich, was eine Feinjustierung der Funktionalisierung erlaubt. Syntheseprotokoll (ii) bietet neben der Generierung eines Phosphenium-Komplexes eine zusätzliche Funktionalisierung des Metalls in einem Schritt.

Nach erfolgreicher Isolierung der Verbindungen wird die Reaktivität der Phosphor-Metall-Doppelbindung untersucht, welche potentiell für eine Metall-Ligand-Kooperation nutzbar gemacht werden kann. Hierfür werden die Komplexe sukzessive mit einem Nukleophil und einem Elektrophil umgesetzt. Alternativ zur sukzessiven Umsetzung ist prinzipiell auch eine konzertierte Übertragung auf den Komplex möglich. Voraussetzung hierfür ist, dass das Reagenz die entsprechenden Fragmente in polarisierter Form in sich vereint, wie es beispielsweise bei NH_3BH_3 der Fall ist:



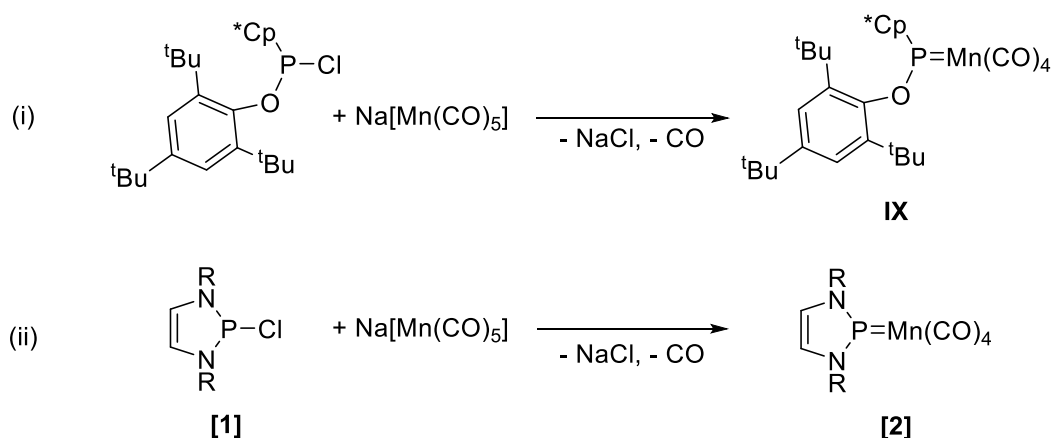
Schema 2.1: Umsetzung eines Phosphenium-Übergangsmetall-Carbonyl-Komplex mit nukleophilen (Nu^- , z.B. H^-) und elektrophilen (E^+ , z.B. H^+) Fragmenten und deren anschließende Eliminierung durch Kooperation von Metall und Ligand (R = 2,6-Diisopropylphenyl; M = Übergangsmetall; x = 3,4).

Idealerweise sind die gebildeten Verbindungen in der Lage, die an Phosphor und Metall gebundenen Fragmente durch Metall-Ligand-Kooperation unter Regenerierung der Ausgangsverbindung wieder abzugeben oder auf andere Substrate zu übertragen, was durch geeignete Reaktionsstudien evaluiert wird.

Neben der Umsetzung der Komplexe mit H^-/H^+ werden auch Nukleophile mit größerem sterischen Anspruch (CH_3^- , Lithiumdiisopropylamid LDA) eingesetzt. Bei Verwendung von LDA wird kein nukleophiler Angriff am Phosphoratom, sondern die Deprotonierung eines Kohlenstoffatoms des N-heterozyklischen Rings beobachtet. Diese für Phospheniumkomplexe bisher unbekannte Reaktivität und deren Anwendung wurden genauer untersucht.

3. Mono-Phosphenium-Metall-Carbonyl-Komplexe

Viele Diaminophosphenium-Carbonyl-Komplexe können durch eine Metathesereaktion zwischen einem komplexen Metallcarbonylat und einem Diamino-Halogenphosphan dargestellt werden.^[26,29,49–52] Durch dieses Syntheseprotokoll ist es beispielsweise Lang et al. gelungen, den Phosphenium-Mangan-Komplex **IX** darzustellen^[52] (Schema 3.1, Reaktion (i)). Zur Synthese eines Mangan-Komplexes mit einem N-heterozyklischen Phosphenium-Liganden wurde das 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen **[1]**^{[53][33]} mit dem Metallcarbonylat $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ umgesetzt (Schema 3.1, Reaktion (ii)). Nach 18 Stunden kann im ^{31}P -NMR-Spektrum ein neues sehr breites Signal ($w_{1/2} = 350$ Hz) mit einer chemischen Verschiebung von 246 ppm im Tieffeld beobachtet werden. Eine derartige Tieffeldverschiebung wurde auch bei der Bildung anderer Diamino-Phosphenium-Komplexe nachgewiesen.^[19] Die große Linienbreite kann als Folge der Spin-Kopplung mit dem benachbarten ^{55}Mn -Kern ($I = 5/2$, natürliche Häufigkeit 100%) erklärt werden. Dass anstelle eines aufgelösten Sextetts nur eine einzige Linie beobachtet wird, ist dadurch bedingt, dass durch die schnelle Relaxation des Quadrupolkerns ^{55}Mn die einzelnen Linien des erwarteten Multipletts partiell kollabieren, was in einem einzigen breiten Signal resultiert. Das entstandene Produkt konnte durch weitere NMR- und IR-spektroskopische Charakterisierungen dem Mono-Phosphenium-Komplex **[2]** zugeordnet werden.



Schema 3.1: Darstellung von **IX** nach Lang et al.^[52] und von **[2]** aus **[1]** und $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Im Vergleich zu **IX** weist **[2]** im ^{31}P -NMR-Spektrum eine geringere chemische Verschiebung auf (390 ppm vs. 246 ppm), was auf eine deutlich stärkere Abschirmung des Phosphoratoms in **[2]** hindeutet. Dieser Trend kann auch im ^{55}Mn -NMR-Spektrum nachgewiesen werden ($\delta^{55}\text{Mn} = -1780$ ppm für **IX** vs. $\delta^{55}\text{Mn} = -2373$ ppm für **[2]**). Diese Befunde deuten auf eine größere HOMO-LUMO-Lücke von **[2]** im Vergleich zu **IX** hin, was mit den HOMO-LUMO-Abständen der freien Phosphenium-Liganden korreliert.^[21]

Im Vergleich zu $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ sind die νCO -Streckschwingungen von **[2]** zu höheren Wellenzahlen verschoben, was darauf hindeutet, dass der NHP-Ligand ein stärkerer π -Akzeptor als CO ist, der die Elektronendichte am Mangan stärker verringert.

Durch Aufarbeitung mit n-Hexan und Lagerung der Lösung bei -24°C konnte **[2]** in Form orangefarbener Kristalle isoliert und Röntgen-kristallographisch charakterisiert werden (Abb. 3.1), wichtige Bindungsparameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

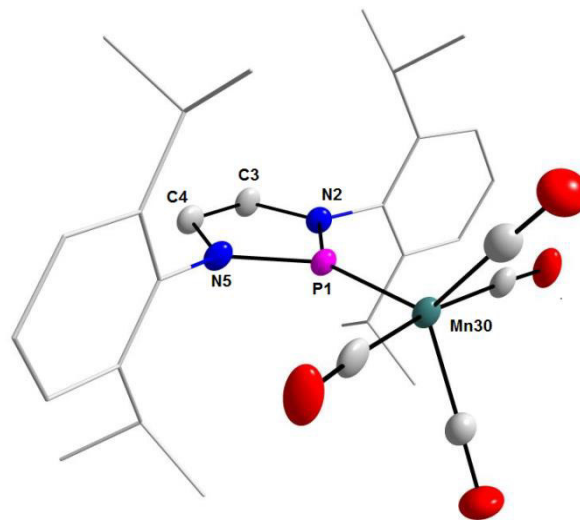


Abb. 3.1: Molekülstruktur von **[2]**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome und ein im Kristall vorhandenes Solvensmolekül (n-Hexan) weggelassen sowie die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von J. Bender.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **[2]**

Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]
P1-N2: 1.681(3)	N2-P-N5: 89.01(16)
P1-N5: 1.681(3)	N2-P1-Mn30: 135.85(13)
P1-Mn30: 2.063(1)	N(5)-P1-Mn30: 135.14(11)
C3-N2: 1.399(5)	Winkelsumme an P1: 360.0(4)°
C4-N5: 1.399(4)	
C3-C4: 1.336(5)	

Die Kristallstruktur von **[2]** offenbart für Phosphenium-Metall-Komplexe typische Eigenschaften und kann mit Komplex **IX** verglichen werden: Beide Phosphoratome sind jeweils planar (Winkelsumme am Phosphor 360.0(4)° bei **[2]**, 360.0(8)° bei **IX**) koordiniert. Die Abstände zwischen Phosphor und Mangan sind in beiden Fällen im Vergleich zu einer Phosphor-Mangan-Einfachbindung verkürzt^[54,55] und betragen nur 2.063Å bei **[2]** und 2.084(3)Å bei **IX**, sodass von Doppelbindungen und einem Phosphenium-Komplex ausgegangen werden kann.

3.1 Funktionalisierung eines Mono-Phosphenium-Mangan-Komplexes

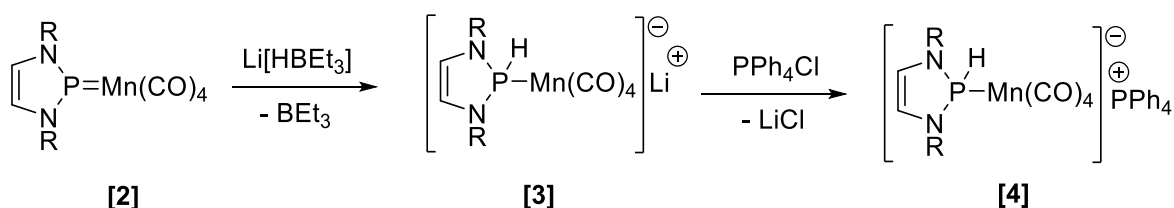
Da in dieser Arbeit eine Anlagerung von H₂ an die Mangan-Phosphor-Doppelbindung von besonderem Interesse ist, wurde zunächst der Möglichkeit einer direkten Aktivierung von H₂ durch die Doppelbindung nachgegangen. Dazu wurde **[2]** bei Raumtemperatur und einem Druck von einem bar mit H₂-Gas umgesetzt, was aber zu keiner Reaktion führte. Auf Zusatz eines zusätzlichen Hydrierungskatalysators wurde bewusst verzichtet, da Komplex **[2]** selbst als H₂-Transfer-Katalysator eingesetzt werden soll.

Wichtige Voraussetzung für eine H₂-Aktivierung ist eine kleine HOMO-LUMO-Lücke^[56] des aktivierenden Moleküls. Bei Carbenanaloga oder deren Komplexen können Trends von HOMO-LUMO-Lücken aus NMR-Daten abgeschätzt werden, da niedrige chemische Verschiebungen mit einer großen Lücke korrelieren und umgekehrt.^[21] Verglichen mit **IX** besitzt Komplex **[2]** eine niedrige chemische

Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum, was darauf hindeutet, dass **[2]** für eine H_2 -Aktivierung durch eine möglicherweise zu große HOMO-LUMO-Lücke nicht mehr hinreichend aktiv ist.

Der Phosphenium-Komplex **[2]** lässt sich formal in zwei komplementär geladene Fragmente, ein kationisches Phosphenium- und ein anionisches Metallcarbonyl-Fragment, zerlegen. Obwohl die Bildung der Bindung zwischen beiden Fragmenten die Ladungstrennung reduziert, legen DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ-Niveau)^[57] und Reaktionsstudien verwandter Phosphenium-Metall-Komplexe^[19] nahe, dass das Phosphor- und Manganatom auch im Komplex noch elektrophilen^[16] bzw. nukleophilen Charakter besitzen.

Diesen formalen Ladungsgradienten ausnutzend, wurde im Folgenden der Komplex in zwei Schritten sukzessive mit H^- - und H^+ -Quellen umgesetzt, so dass insgesamt eine Übertragung von H_2 resultiert. Nach der Umsetzung von **[2]** mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ („Superhydrid“) konnte im ^{31}P -NMR Spektrum ein Dublett mit einer Verschiebung von 156 ppm und einer Kopplung $^1J_{\text{PH}} = 304$ Hz beobachtet werden (Abb. 3.3). Der im Vergleich zu **[2]** geringere Wert von $\delta^{31}\text{P}$ und der Betrag von J_{PH} sind typisch für einen metall-kordinierten Phosphan-Liganden und legen das Vorliegen eines anionischen Phosphan-Komplexes **[3]** nahe (Schema 3.2). Dafür spricht auch, dass die Banden der νCO -Streckschwingungen im IR-Spektrum von **[3]** infolge der schlechteren π -Akzeptorfähigkeit des Phosphan-Liganden zu niedrigen Wellenzahlen verschoben sind. Eine schwache Bande bei 2112 cm^{-1} im IR-Spektrum wird der $\nu\text{P-H}$ -Streckschwingung zugeordnet. Da **[3]** auch nach mehreren Versuchen nicht in kristalliner Form isoliert werden konnte, wurde ein Kationenaustausch mit PPh_4Cl durchgeführt (Schema 3.2).



Schema 3.2: Umsetzung von **[2]** mit Superhydrid zu Komplex **[3]** sowie dessen weitere Umsetzung mit PPh_4Cl ($\text{R} = 2,6$ -Diisopropylphenyl).

Das erhaltene Metatheseprodukt **[4]** wurde nach Umkristallisation aus einem Diethylether/*n*-Pentan-Gemisch bei -24°C in Form orangefarbener Kristalle erhalten

und sowohl spektroskopisch als auch röntgenkristallographisch charakterisiert. Der Kristall ist ein Solvat, das jeweils vier kristallographisch unabhängige Kationen und Anionen sowie 8 Solvensmoleküle (Et₂O) in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle enthält. Die einzelnen Kationen und Anionen zeigen untereinander keine auffälligen strukturellen Unterschiede. Jeweils ein Kation und ein Anion sind in Abbildung 3.2 dargestellt; ausgewählte Strukturparameter aller vier Anionen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

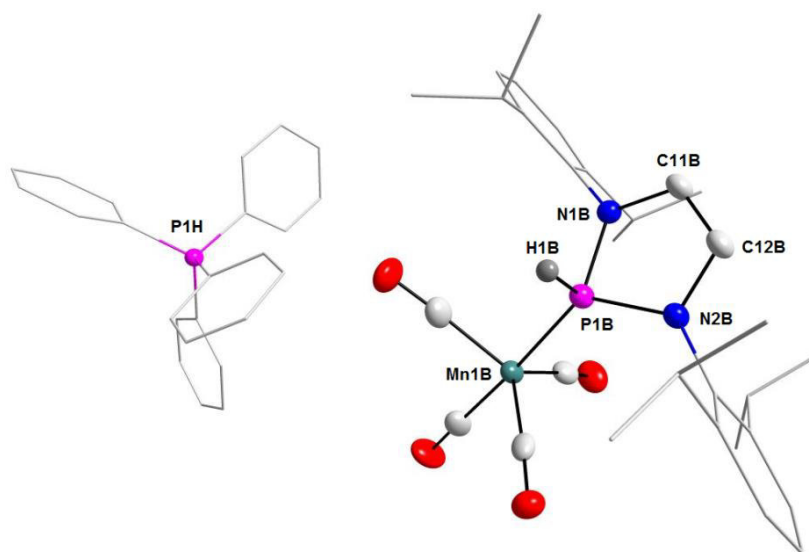


Abb. 3.2: Molekülstruktur eines von vier kristallographisch unabhängigen Ionenpaaren von [4] im Kristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome (außer dem phosphorgebundenen Wasserstoffatom) weggelassen sowie die 2,6-Diisopropylphenylgruppen und die Phenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von S. H. Schindwein.

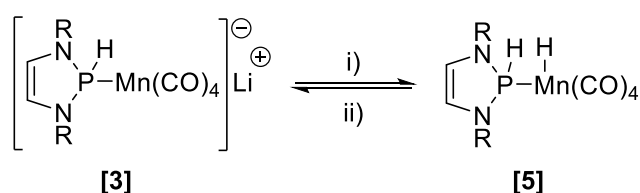
Tabelle 3.2: Ausgewählte der vier kristallographisch unabhängigen Anionen von [4].

Bindung	A ^{b)}	B ^{b)}	C ^{b)}	D ^{b)}
P1X-N1X ^{a)}	1.710(3)	1.718(3)	1.723(3)	1.708(3)
P1X-N2X	1.724(3)	1.702(3)	1.707(3)	1.709(3)
P1X-Mn1X	2.197(1)	2.190(1)	2.205(1)	2.197(1)
P1X-H1X	1.35(3)	1.41(3)	1.35(3)	1.42(3)
Bindungswinkel				
Winkelsumme der N ₂ PMn-Einheit	339.67(35)	341.53(37)	342.11(38)	339.74(36)

^{a)} X = A, B, C, D ^{b)} Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°].

Die Umgebung des Phosphoratoms im Anion von **[4]** ist im Vergleich zur entsprechenden N_2PMn -Einheit in **[2]** nicht mehr planar, sondern verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Phosphor-Mangan-Abstände sind mit 2.190(1)Å bis 2.205(1)Å im Vergleich zu **[2]** (2.063(1) Å) deutlich länger und liegen im Bereich von Phosphor-Mangan-Einfachbindungen.^[54,55] IR- und NMR-Spektren zeigen, abgesehen von den zusätzlichen, dem Ph_4P^+ Kation zuzuordnenden Signalen, nur geringe Abweichungen von den Daten von **[3]**; so beträgt die Wellenzahl der ν_{P-H} -Streckschwingung 2120 cm^{-1} und weicht damit nur um 8 cm^{-1} von dem für **[3]** erhaltenen Wert ab.

Die Protonierung des anionischen Phosphan-Komplexes zum Phosphan-Metallhydrid-Komplex **[5]** gelang durch Umsetzung einer aus **[2]** und Superhydrid hergestellten Reaktionslösung von **[3]** mit einem leichten Überschuss $NEt_3 \cdot HCl$ (Schema 3.3). Wird **[5]** mit einer starken Base wie Superhydrid deprotoniert, wird **[3]** zurückerhalten. Komplex **[5]** fällt als hochviskoses oranges Öl an und konnte vollständig spektroskopisch charakterisiert werden.



Schema 3.3: Reaktion von **[3]** mit $NEt_3 \cdot HCl$. Reaktionsbedingungen:
i) 1.1 Äquiv. $NEt_3 \cdot HCl$ / - NEt_3 ; ii) 1.1 Äquiv. $Li[HB(Et)_3]$ / - BEt_3 (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die gleiche Reaktivität wird bei der Umsetzung von **[4]** mit $NEt_3 \cdot HCl$ beobachtet. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal des erhaltenen Neutralkomplexes **[5]** ($\delta^{31}P\{^1H\} = 130\text{ ppm}$) ist im Vergleich zu **[2]** um ca. 20 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben und durch eine zusätzliche Kopplung mit dem metallständigen Wasserstoffatom ($^2J_{PH} = 56\text{ Hz}$) aufgespalten (siehe Abb. 3.3).

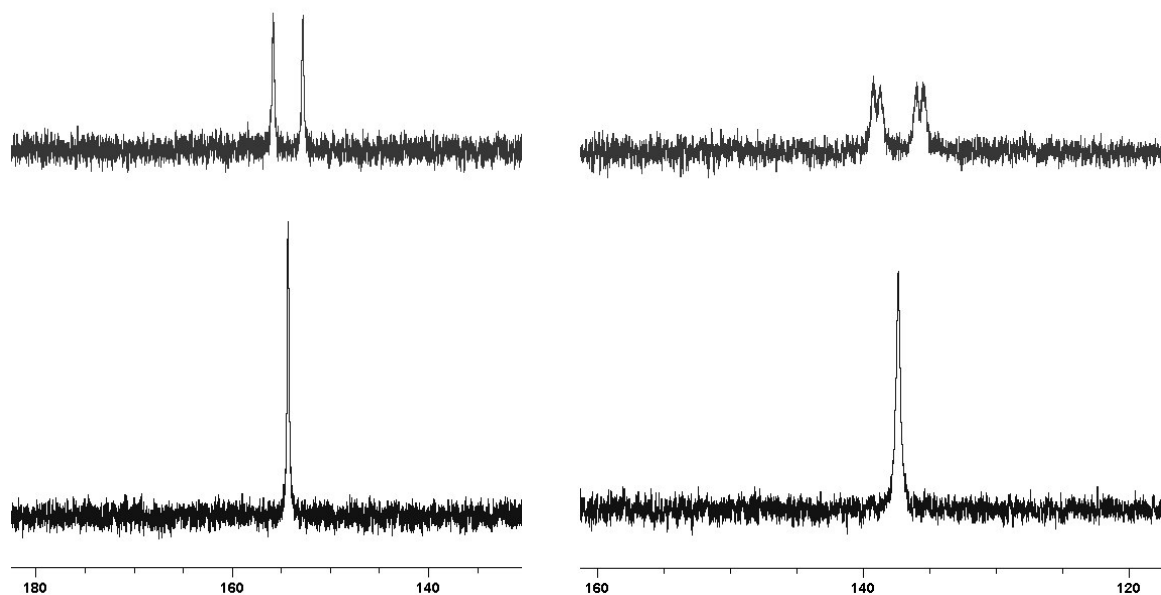
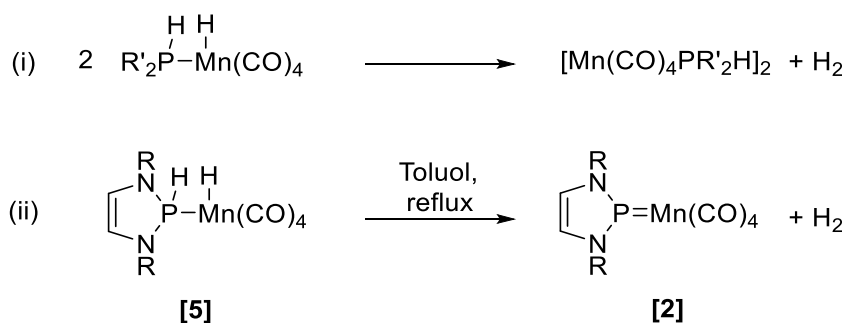


Abb. 3.3: Vergleich von ^{31}P - (oben) und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (unten) von **[3]** (links) und **[5]** (rechts) in C_6D_6 .

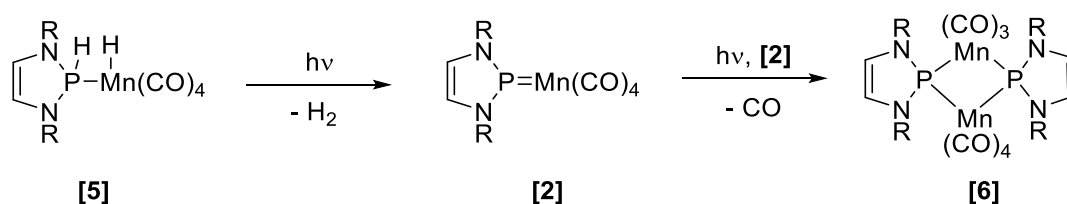
In der Literatur gibt es ein Beispiel für Phosphan-Manganhydrid-Carbonyl-Komplexe ähnlicher Konstitution. Die Verbindungen werden als gelbe Öle beschrieben, welche bereits bei Raumtemperatur unter Wasserstoffentwicklung zu dimeren Mangankomplexen weiterreagieren (Schema 3.4, Reaktion (i)).^[58] In diesen Komplexen kann das phosphorständige Wasserstoffatom durch Basen abgespalten werden. Im Gegensatz dazu ist **[5]** bei Raumtemperatur stabil und das phosphorgebundene Wasserstoffatom lässt sich durch Superhydrid nicht abspalten. Der an Phosphor und Mangan gebundene Wasserstoff kann jedoch durch Erhitzen unter quantitativer Rückbildung von **[2]** wieder freigesetzt werden (Schema 3.4, untere Reaktion (ii)).



Schema 3.4: Reaktion (i): Dehydrogenierung eines Phosphan-Manganhydrid-Komplexes nach Lindner et al.^[58] bei Raumtemperatur. Reaktion (ii): Freisetzung des phosphor- und mangangebundenen Wasserstoffs durch Erhitzen von **[5]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl; R' = Phenyl, Cyclohexyl, oder Isopropyl).

Da für Lindners Komplexe eine intermolekulare Reaktion unter Abspaltung von H_2 beschrieben wurde, wurde auch die Möglichkeit der H_2 -Freisetzung aus **[5]** untersucht.

Wird eine Lösung von **[5]** in Benzol mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt, kann NMR-spektroskopisch ebenfalls die Bildung von Wasserstoff und **[2]** nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde im ^{31}P -NMR Spektrum ein neues Signal bei 277 ppm nachgewiesen, das dem Zweikernkomplex **[6]** zugeordnet werden konnte (Schema 3.5).



Schema 3.5: Freisetzung des phosphor- und mangangebundenen Wasserstoffs von **[5]** durch Bestrahlung führt zur Generierung von **[2]** und **[6]** (postulierte Struktur) (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Durch unabhängige Experimente konnte verifiziert werden, dass **[6]** auch in Abwesenheit von **[5]** durch Bestrahlung von **[2]** gewonnen werden kann und somit ein echtes Decarbonylierungsprodukt des Phosphenium-Komplexes **[2]** darstellt. Demgegenüber führt eine chemisch induzierte Decarbonylierung durch Me_3NO ^[59] nicht zu **[6]**, sondern zur Bildung von Oxidationsprodukten des Komplexes.

Die Konstitution von **[6]** wurde aus spektroskopischen Untersuchungen eines Rohprodukts abgeleitet, welches durch Aufarbeiten der bei der Photolyse von **[2]** gewonnenen Lösung erhalten wurde. Im Gegensatz zu **[2]** zeigen sämtliche NMR-Spektren von **[6]** starke Signalverbreiterungen, die auch bei tiefen Temperaturen (bis $-80^\circ C$) erhalten blieben. Ein Vergleich der IR-Spektren von **[2]** und **[6]** zeigt, dass **[6]** im Carbonyl-Bereich zusätzlich zu den drei Banden von **[2]** drei weitere Banden besitzt. Verbrückende CO-Liganden konnten im IR-Spektrum nicht beobachtet werden. Eine Elementaranalyse und das Auftreten eines charakteristischen Ions ($m/e = 1143.35$, $[M+Na]^+$ mit passendem Isotopenmuster) im (+)-ESI-MS legen das Vorliegen eines Komplexes der Zusammensetzung $[(NHP)_2Mn_2(CO)_7]$ nahe. Unter Berücksichtigung aller spektroskopischen Befunde wurde für **[6]** eine Konstitution mit zwei äquivalenten verbrückenden NHP-Liganden vorgeschlagen (Abb. 3.4, links), die große Ähnlichkeit mit der Konstitution des isolobalen bi-metallischen Cobalt-Komplexes^[26] aufweist (Abb. 3.4, rechts).

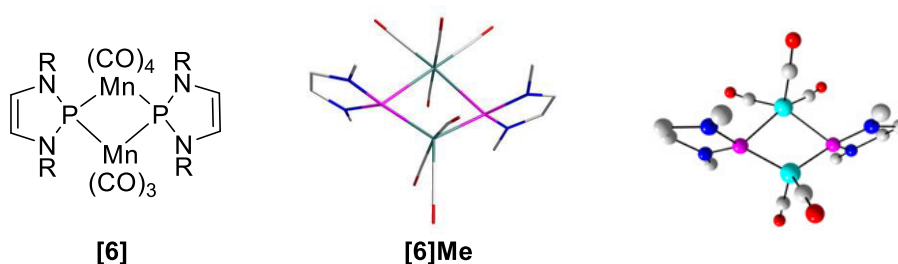
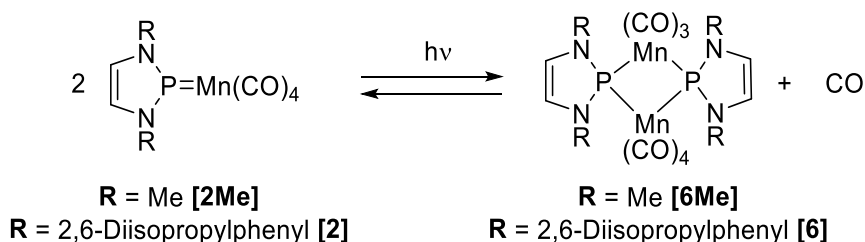


Abb. 3.4: Links: Postulierte Struktur von **[6]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl). Mitte: Durch DFT-Rechnungen gewonnene optimierte Struktur (PCM- ω B97xD/def2-tzvp-Niveau)^[60] von **[6Me]** als Drahtgittermodell und ohne Wasserstoffatome dargestellt. Rechts: Molekülstruktur des zweikernigen Cobalt-Komplexes von Paine et al.^[26] als Kugel-Stab-Modell, wobei zur besseren Übersichtlichkeit die Wasserstoffatome entfernt worden sind.

Dass dieser Strukturvorschlag plausibel ist, wird durch DFT-Rechnungen bestätigt.^[60] Um den Rechenaufwand in einem vertretbaren Rahmen zu halten, wurden diese Rechnungen an einer Modellverbindung **[6Me]** durchgeführt, die an Stelle der N-(2,6-Diisopropylphenyl)-Substituenten Methylgruppen trägt (Abb. 3.4, mittig). Die Energieoptimierung auf PCM- ω B97xD/def2-tzvp-Niveau ergab als konvergierendes lokales Minimum zwei μ -verbrückte Phosphenium-Liganden, welche zwei $\text{Mn}(\text{CO})_n$ -Fragmente ($n = 3,4$) mit oktaedrischer und trigonal-bipyramidaler Koordinationsgeometrie besitzen. Die beiden NHP-Ringebenen stehen nicht orthogonal zur Mangan-Mangan-Achse, sondern sind in Richtung des $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Fragments geneigt. Eine ähnliche Asymmetrie tritt auch im bimetallicen Cobalt-Komplex^[26] von Paine et al. auf (Abb. 3.4, rechts).

Wird die Bestrahlung von **[2]** in einem gasdichten NMR-Röhrchen wiederholt, bleibt die Umwandlung von **[2]** unvollständig, wobei das Verhältnis zwischen **[6]** und **[2]** 80 : 20 betrug. Dieses Verhältnis nivellierte sich wieder, wenn die vormals bestrahlte Probe nach einigen Stunden *ohne* Bestrahlung nochmals NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Dieser Befund belegt, dass zwischen den Komplexen ein Gleichgewicht vorliegt:



Schema 3.6: Gleichgewichtsreaktion zwischen **[2Me]** / **[6Me]** und **[2]** / **[6]**.

Diese Reaktivität ist im Einklang mit den Ergebnissen von DFT-Rechnungen. Die berechneten Reaktionsenergien (PCM- ω B97xD/def2-tzvp-Niveau) für die in Schema 3.6 dargestellte Bildungsreaktion von **[6Me]** legen nahe, dass eine exotherme ($\Delta E+zpe = -3.7$ kcal/mol) und endergone ($\Delta G = +2.9$ kcal/mol) Reaktion vorliegt. Das Vorzeichen von ΔG ist in Übereinstimmung mit der thermischen Rückreaktion von **[6]** und CO zu **[2]**.

3.2 Nutzung eines Phosphan-Metallhydrids als H₂-Überträger

Da die Wasserstoff-Freisetzung aus **[5]** erfolgreich verlaufen war, wurde versucht, **[5]** als H₂-Transfer-Reagenz zu etablieren. Für H₂-Transferreaktionen eignen sich Systeme mit polarisierter Doppelbindung, wie beispielsweise Imine.^[61] Daher wurde **[5]** mit N,N'-Bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadien umgesetzt und dabei konnte nach drei Tagen durch ein ¹H-¹³C-NMR-Spektrum die Bildung von N,N'-Bis(tert-butyl)-ethan-1,2-diamin nachgewiesen werden. Die im ¹H-NMR-Spektrum durch Integration der Signale bestimmte Ausbeute betrug 11.2 %. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum konnte neben **[2]** und einigen unidentifizierten Zersetzungsprodukten auch ein Nebenprodukt mit einer chemischen Verschiebung von 146 ppm und einer P-H-Kopplung von 317 Hz beobachtet werden, was auf ein koordiniertes Phosphan deutet, welches bislang nicht weiter charakterisiert wurde.

Bei der Umsetzung von **[2]** mit dem sterisch anspruchsvolleren N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien konnte keine Hydrierung nachgewiesen werden. Es ist nicht klar, ob die unterschiedliche Reaktivität der beiden untersuchten 1,4-Diazadiene auf die Polarität oder die sterische Hinderung zurückzuführen ist.

Die Befunde der Reaktion von **[5]** mit N,N'-Bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadien können teilweise unter der Annahme erklärt werden, dass sich zunächst ein Amino-Aldemin bildet, welches Cyclisierungsreaktionen eingehen kann.^[62,63] Die Gruppe um tom Dieck et al. beschreiben, dass ein durch die Hydrierung einer Imin-Funktion gebildetes N-tert-Butyl- α -aminoaldemin durch Cyclisierung unter anderem ein 1-tert-Butyl-3-(tert-butylamino)-pyrrol gebildet wird, wobei zusätzlich zwei Äquivalente tert-Butyl-Amin gebildet werden.^[62] Das Pyrrol konnte in der Reaktion von **[5]** mit N,N'-Bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadien durch entsprechende Kreuzsignale im ¹H-¹³C-HSQC-NMR Spektrum eindeutig nachgewiesen werden. Die durch Integration im ¹H-

NMR-Spektrum bestimmte Ausbeute lag bei 6.5%. Ein Nachweis von tert-Butyl-Amin durch ein ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum gelang allerdings nicht. Obwohl der genaue Bildungsmechanismus unbekannt ist, belegt der Bildung von N,N'-Bis(tert-butyl)ethan-1,2-diamin dennoch die prinzipielle Eignung von **[5]** als H_2 -Transfer-Reagenz.

3.3 Umsetzung eines Phosphenium-Mangan-Komplexes mit Aminboranen

Da die Darstellung von **[5]** über ein zweistufiges Syntheseprotokoll mit sukzessivem Transfer eines Hydrids und eines Protons erfolgreich verlaufen war, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, **[5]** in einem Schritt darzustellen. Aminborane sind eine Verbindungsklasse, die partiell positiv und negativ geladene Wasserstoffatome in einem Molekül vereint und prinzipiell in der Lage ist, diese formal als ein „vorpolarisiertes H_2 -Molekül“ auf andere Substrate zu übertragen. Bekannte Aminborane sind NH_3BH_3 („Amminboran“) oder NHMe_2BH_3 („N,N-Dimethylaminboran“). Frühere Studien konnten zeigen, dass Amminboran als H_2 -Transferreagenz eingesetzt werden kann.^[61,64]

Bei der Umsetzung von **[2]** mit einem Überschuss NHMe_2BH_3 bei Raumtemperatur konnte eine Gasentwicklung festgestellt, im ^{31}P -NMR-Spektrum allerdings kein neues Produkt beobachtet werden. ^{11}B und ^1H -NMR-Spektren deuten statt einer H_2 -Übertragung auf eine Wasserstofffreisetzung aus NHMe_2BH_3 hin. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann eindeutig die Bildung des cyclischen Aminboran-Dimers^[65,66] $(\text{NMe}_2\text{BH}_2)_2$ ($\delta^{11}\text{B} = 5.4$ ppm, t, $^1J_{\text{BH}} = 113$ Hz) und im ^1H -NMR-Spektrum die Bildung einer überstöchiometrischen Menge (bezogen auf **[2]**) Wasserstoff nachgewiesen werden. Diese Befunde deuten darauf hin, dass anstelle der erwarteten Übertragung eine Freisetzung von H_2 aus NHMe_2BH_3 stattgefunden hat. Da die Reaktion unter gleichen Bedingungen in Abwesenheit des Phosphenium-Komplexes **[2]** ausbleibt, wirkt dieser möglicherweise als Katalysator.

Für einen katalytischen Prozess sind zwei Szenarien denkbar, (i) Komplex **[2]** wirkt als molekularer Katalysator oder (ii) da eine Dehydrogenierung von NHMe_3BH_3 auch durch kolloidale Metallpartikel katalysiert wird,^[67] könnten durch Zersetzung von **[2]** während der Reaktion entstandene oder als Verunreinigung in diesem enthaltene Nanopartikel die katalytisch aktive Spezies darstellen. Eine Unterscheidung zwischen beiden Szenarien ist für amalgambildende Metalle durch Zugabe von Quecksilber

möglich, da dieses die kolloidalen Partikel bindet und ihre katalytische Aktivität inhibiert.^[67] Da Mangan-Amalgame bekannt sind,^[68] sollte im vorliegenden Fall eine Unterscheidung zwischen beiden Szenarien durch ein Vergiftungsexperiment mit Quecksilber möglich sein. Die Zugabe eines Tropfens Quecksilber zu einer Lösung von **[2]** mit NMe_2HBH_3 bewirkte keine Veränderungen der Reaktivität, daher kann ein kolloidaler Katalysator ausgeschlossen werden.

Da der Dehydrogenierung von Amminboranen gegenwärtig großes Interesse entgegengebracht wird,^[69,70] erschien auch die Untersuchung der Reaktion von **[2]** mit NH_3BH_3 lohnenswert. Es zeigte sich, dass **[2]** in der Lage ist, auch aus NH_3BH_3 in einer katalytischen Reaktion Wasserstoff freizusetzen. Ein weiteres Vergiftungsexperiment mit Quecksilber bestätigte, dass auch in diesem Fall eine homogen katalysierte Reaktion abläuft. Die Verfolgung der Reaktion durch ^{11}B -NMR-Spektroskopie zeigt, dass die Reaktion bei Raumtemperatur mit einer Katalysatormenge von 2.5-Mol% sehr langsam verläuft und nach 13 Tagen erst 35% NH_3BH_3 umgesetzt sind (Abb. 3.5):

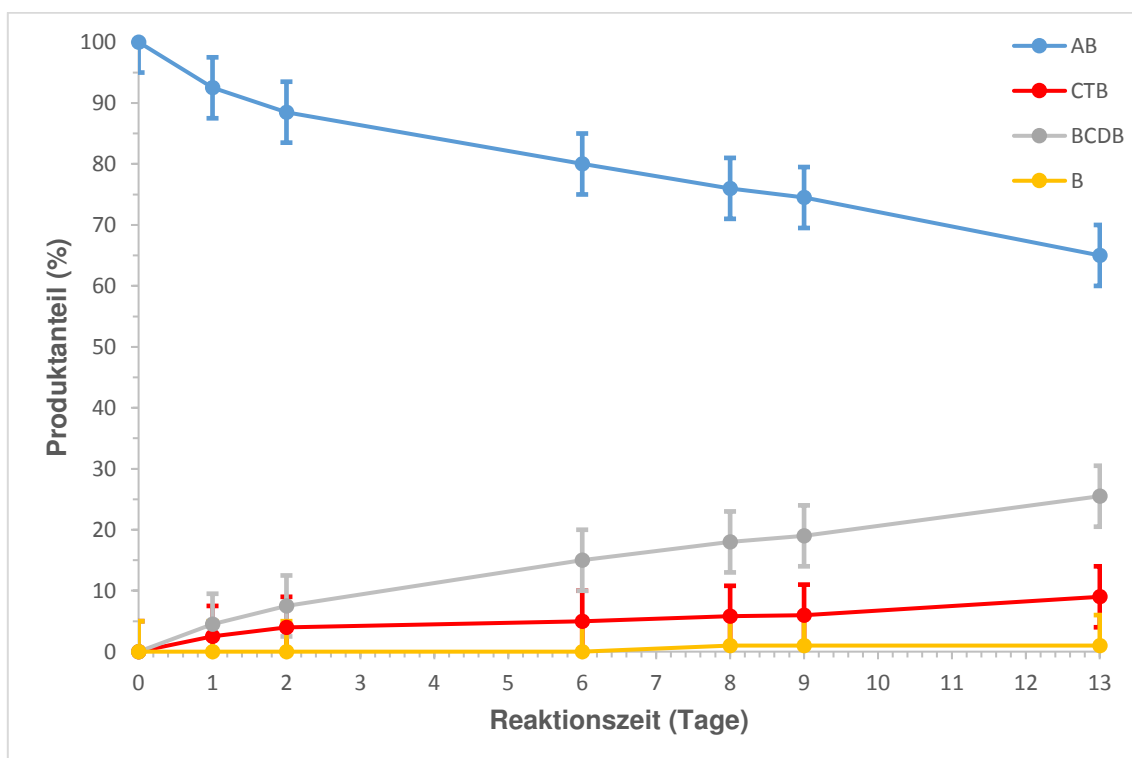
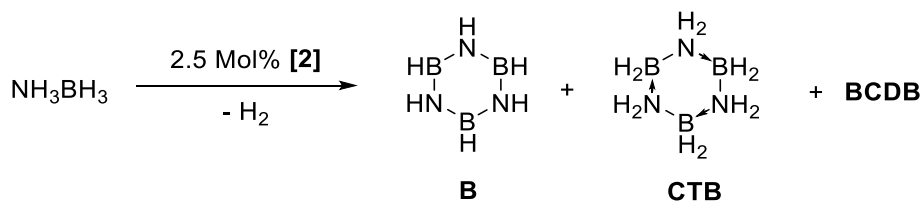


Abb. 3.5: Katalytische Dehydrogenierung von NH_3BH_3 mit 2.5-Mol% **[2]** in einem Lösungsmittelgemisch THF / Toluol 2:1 bei Raumtemperatur. AB = NH_3BH_3 ; CTB = Cyclotriborazan; BCDB = Bicyclodiborazan; B = Borazin. Fehlerbalken beschreiben einen angenommenen Fehler von 5%. Durch Integration der entsprechenden Signale in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden die Dehydrogenierungsprodukte quantifiziert.

Als Dehydrogenierungsprodukte wurden anhand ihrer bekannten NMR-Daten^[70] Bicyclodiborazan (BCDB), Cyclotriborazan (CTB) und Borazin (B) identifiziert (Schema 3.7). Der Katalysator **[2]** lag unverändert vor.



Schema 3.7: Bei der durch **[2]** katalysierten Dehydrogenierung von Amminboran NMR-spektroskopisch beobachtete Produkte. Produktanteile: B 1%, CTB 9%, BCDB 25%.

Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde die Reaktion bei 50°C wiederholt (Abb. 3.6).

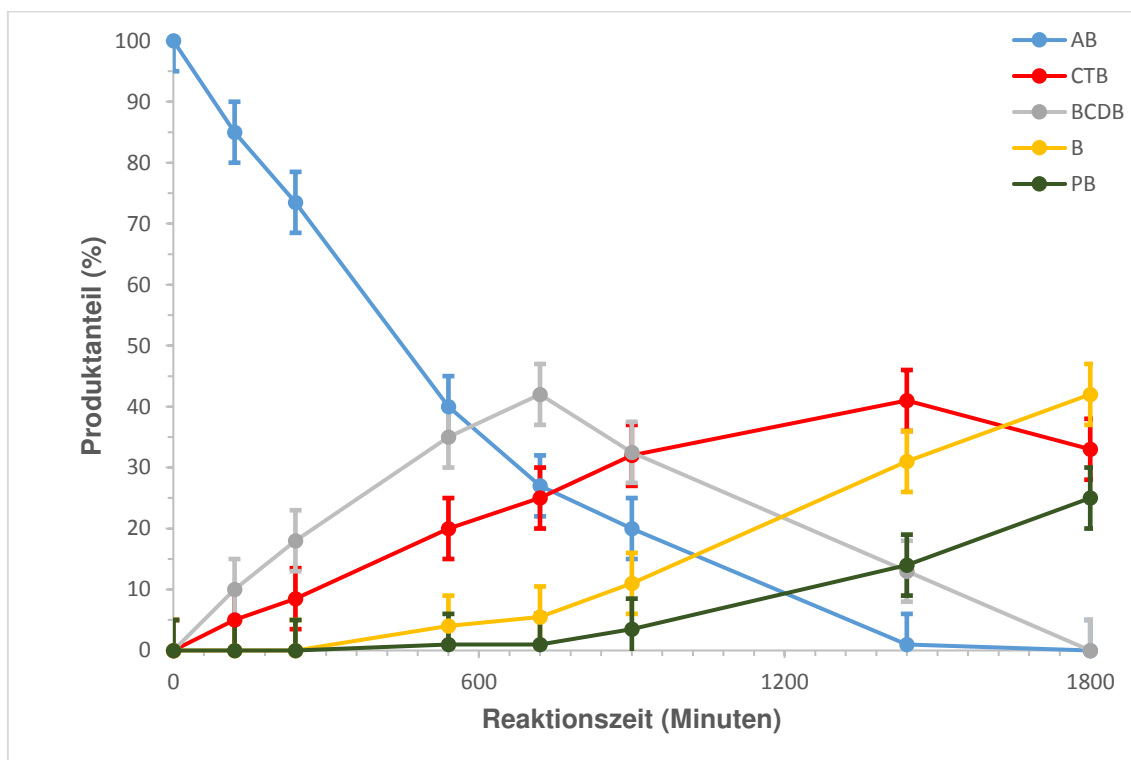


Abb. 3.6: Katalytische Dehydrogenierung von NH_3BH_3 mit 2.5-Mol% **[2]** in einem Lösungsmittelgemisch THF / Toluol 2:1 bei 50°C. AB = NH_3BH_3 ; CTB = Cyclotriborazan; BCDB = Bicyclodiborazan; B = Borazin; PB = Polyborazylen. Fehlerbalken beschreiben einen angenommenen Fehler von 5%. Durch Integration der entsprechenden Signale in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden die Dehydrogenierungsprodukte quantifiziert.

Nach 24 Stunden war das NH_3BH_3 nahezu vollständig aufgebraucht. In der Reaktionslösung konnten nur noch Dehydrogenierungsprodukte beobachtet werden. Nach 30 Stunden wurde die Reaktion beendet, wobei der Katalysator **[2]** ebenfalls unverändert vorlag. Die übrigen Produkte wurden durch Integration der

entsprechenden Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum quantifiziert. NH_3BH_3 hatte sich in Polyborazylen (25%), Borazin (42%) und Cyclotriborazan (33%) umgewandelt. Während der Reaktion bildet sich eine moderate Menge eines weißen Niederschlags, welcher IR-spektroskopisch untersucht wurde (Abb. 3.7). Die nachgewiesenen Banden sind NH- (3236 cm^{-1}), BH- (2412 cm^{-1}) und BN-Valenzschwingungen (1345 und 1018 cm^{-1}) zuzuordnen.^[70,71] Daneben finden sich überraschenderweise auch Banden von νCH - (2962 cm^{-1}) und $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingungen (2032 und 1919 cm^{-1}). Das lässt darauf schließen, dass das erhaltene Material organische Komponenten (Lösungsmittel oder Bestandteile des Katalysators) entweder als strukturbildende Komponente oder in Form von Einschlüssen enthält. Eine weiter gehende Strukturaufklärung gelang nicht.

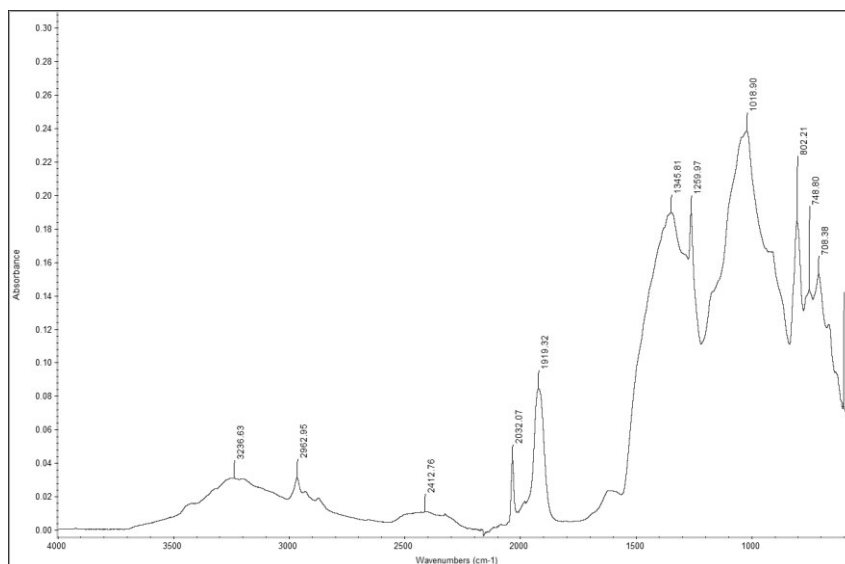


Abb. 3.7: IR-Spektrum des schwerlöslichen Rückstandes, der sich im Lauf der NH_3BH_3 -Dehydrogenierungsreaktion durch **[2]** bildet.

Das Auftreten eines Gemisches mehrerer Dehydrogenierungsprodukte warf Fragen nach dem mechanistischen Ablauf der Reaktion auf. Obwohl katalytische Dehydrogenierungen von Aminboranen nicht in allen Einzelheiten verstanden sind, geben experimentelle Studien und DFT-Rechnungen Hinweise auf zwei grundlegend verschiedene Reaktionstypen.^[67,72–74] Da die Anwesenheit von „freiem“ NH_2BH_2 die Produktverteilung beeinflusst,^[73,74] werden Dehydrogenierungskatalysatoren dahingehend eingeteilt, ob sie NH_2BH_2 freisetzen können (Kategorie II) oder nicht (Kategorie I).^[74] Freies NH_2BH_2 ist sehr reaktiv und kann mit Cyclohexen abgefangen werden.^[72,75]

Zu Kategorie I gehören Katalysatoren, die ein Äquivalent Wasserstoff freisetzen und als Dehydrogenierungsprodukt Oligo- oder Polyaminoborane bilden.^[74] Dazu gehört beispielsweise der Komplex $\text{Ir}(\text{POCOP})\text{H}_2$, der bei 25°C als wesentliches Dehydrogenierungsprodukt $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_5$ bildet.^[76,77] Das NH_2BH_2 wird in der Koordinationssphäre des Metalls gebildet und reagiert dort mit NH_3BH_3 unter Kettenverlängerung (bis hin zur Bildung von Oligomeren oder Polymeren^[72,77]). Da NH_2BH_2 während der ganzen Reaktion am Metall gebunden bleibt und nicht in freier Form auftritt, wird die Reaktion nicht durch Cyclohexen gestört.^[72]

Zu Kategorie II gehörende Katalysatoren können mehr als ein Äquivalent H_2 freisetzen.^[74] Im ersten Schritt der Katalyse entsteht zunächst monomeres freies NH_2BH_2 , das in der Folge ohne weitere Einwirkung des Katalysators NH_3BH_3 zu Borazin und Polyborazylen dehydrogenieren kann.^[74] Freies Amminboran kann durch Zugabe von Cyclohexen zur Reaktionslösung in Form von Cy_2BNH_2 abgefangen werden, das im ^{11}B -NMR-Spektrum durch ein charakteristisches Signal bei 48 ppm nachgewiesen werden kann.^[72,74]

Das Auftreten von Borazin und Polyborazylen als Produkte der durch **[2]** katalysierten Amminboran-Dehydrogenierung lieferte einen ersten Hinweis, dass der Phosphenium-Komplex zu den Typ-II-Katalysatoren zu zählen ist. Dies wurde dadurch bestätigt, dass bei Durchführung der Reaktion in Gegenwart eines Überschusses von Cyclohexen in der Tat eine Änderung der Produktverteilung beobachtet wurde. Ein nach 15 Stunden Reaktionszeit bei 50°C aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt als intensivste Linie das Signal des Abfangprodukts^[72] Cy_2BNH_2 bei 48 ppm (Abb. 3.8, oben). Zusätzlich konnten breite Signale zwischen 20 und 35 ppm beobachtet werden, die Polyborazylen und Borazin zuzuordnen sind.^[78] Im Unterschied zu einer unter gleichen Bedingungen durchgeführten Reaktion ohne Zusatz von Cyclohexen (Abb. 3.8, unten) ist kein Signal von Amminboran mehr sichtbar. Dieser Befund zeigt, dass die Reaktion beschleunigt wurde und dass es trotz Anwesenheit von Cyclohexen zur Bildung von Polyborazylen kommen kann.

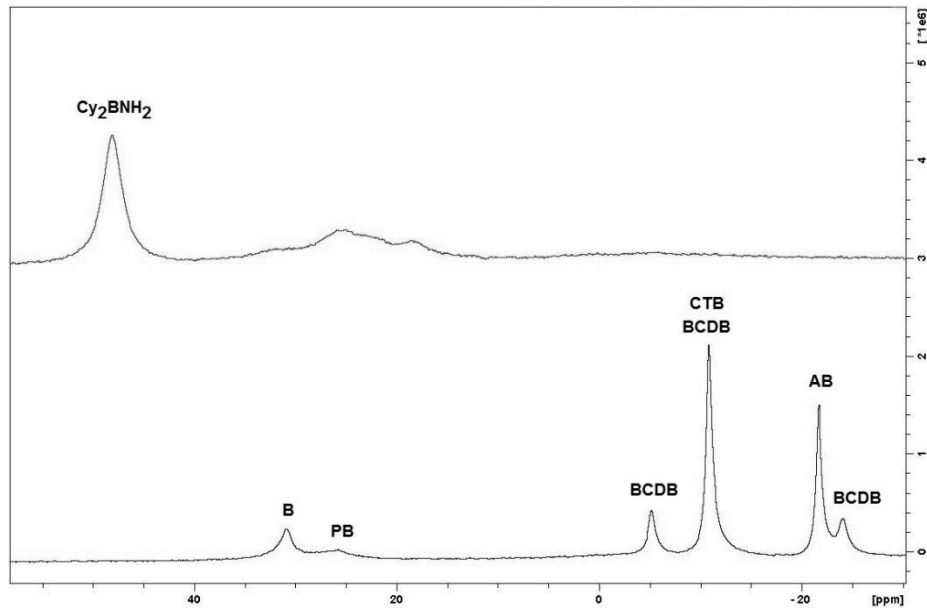


Abb. 3.8: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 2,5 Mol% **[2]** mit NH_3BH_3 in 2:1 THF:Toluol bei 50°C nach 15 Stunden Reaktionszeit in Anwesenheit eines Überschusses Cyclohexen (oberes Spektrum) und ohne Cyclohexen (unteres Spektrum). AB = NH_3BH_3 ; CTB = Cyclotriborazan; BCDB = Bicyclodiborazan; B = Borazin; PB = Polyborazylen.

Bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur lassen sich ebenfalls Polyborazylen und Borazin als Produkte nachweisen, allerdings bildet sich das Abfangprodukt Cy_2BNH_2 nur in einem geringen Ausmaß und entsteht erst in nennenswerter Menge, nachdem die Reaktionslösung weitere 15 Stunden auf 50°C erhitzt wurde (Abb. 3.9). Der unterschiedliche Ausgang der Abfangexperimente legt nahe, dass die Reaktion bei 50°C einen anderen Verlauf nimmt als bei Raumtemperatur.

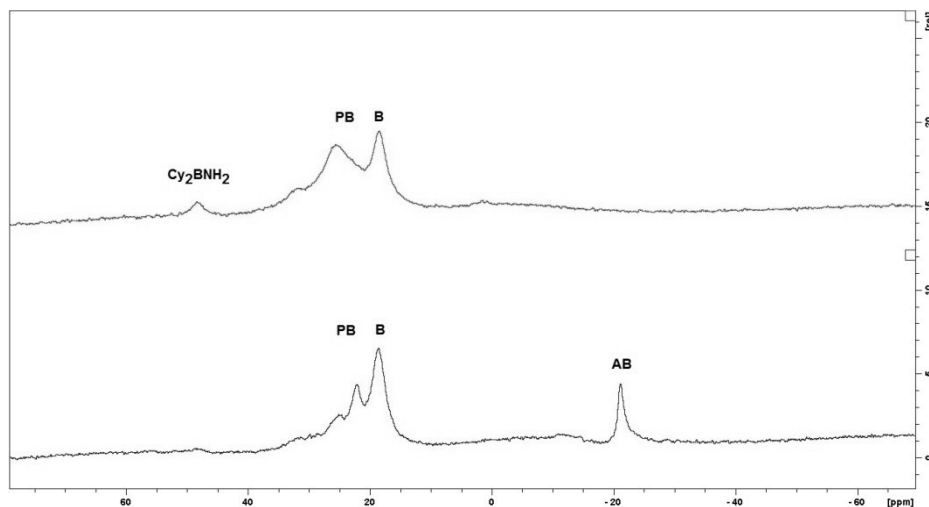


Abb. 3.9: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 2,5 Mol% **[2]** mit NH_3BH_3 in 2:1 THF:Toluol bei Raumtemperatur in Anwesenheit eines Überschusses Cyclohexen nach 4 Tagen Reaktionszeit (unteres Spektrum) und nach weiteren 15 Stunden bei 50°C (oberes Spektrum). AB = NH_3BH_3 ; B = Borazin; PB = Polyborazylen.

Die Reaktivität von **[2]** kann sowohl hinsichtlich Performance als auch unterschiedlicher Produktverteilung bei Abfangexperimenten mit anderen Katalysatorsystemen verglichen werden (Tabelle 3.3). Die Aktivität von **[2]** ist zwar deutlich kleiner als zu einem literaturbekannten Iridium-Katalysator, aber hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoff-Ausbeute anderen Übergangsmetall-Komplexen ebenbürtig. Im Gegensatz zu den Katalysatorsystemen Ni(NHC)₂^[72] und POCOPFe^[79] erweist sich **[2]** als robuster Katalysator, der während der Reaktion intakt bleibt.

Tabelle 3.3: Vergleich der Reaktivität verschiedener NH₃BH₃-Dehydrogenierungskatalysatoren.

System ^{a)}	Kat.-Menge [Mol-%]	Temperatur [°C]	Zeit [h]	H ₂ -Äquiv.	TOF[h ⁻¹]
Ni(COD) ₂ / Enders-NHC (1:2) ^[80]	10	60	4	>2.5	>6.25
(POCOP)FeH(L) ₂ ^[79]	5	60	6	2.3-2.5	7.66-8.33
(POCOP)IrH ₂ ^[76]	0.5	RT	0.2333	1	857
(PArP)Mo(MeCN) ₂ ^[81]	5	70	9	2	4.444
(PArP)MoN ₂ ^[81]	5	70	17	2.5	2.941
Shvo Kat. ^[82] (Ru-basiert)	5	70	2	2	20
[2]	2.5	50	30	>=1.7 ^{b)}	2.27*

^{a)} POCOP = (2,6-(Diphenylphosphinoxy)phenyl)-, L = Dimethylphenylphosphan, PArP = 2,2'-Bis(diisopropylphosphino)-p-terphenyl; ^{b)} da NH₂BH₂ effektiv zur Dehydrogenierung beiträgt, kann nicht mit abschließender Sicherheit gesagt werden, wieviele Äquivalente H₂ durch **[2]** direkt freigesetzt werden.

Die Analyse der NH₃-BH₃-Dehydrogenierungsreaktion mit literaturbekannten Katalysatoren in Anwesenheit von Cyclohexen zeigt, dass ein Temperatureinfluss auf die Produktverteilung auch bei anderen Katalysator-Systemen nachweisbar ist (Tabelle 3.4).^[81]

Tabelle 3.4: Vergleich der Endprodukte verschiedener NH_3BH_3 -Dehydrogenierungen verschiedener Katalysatoren mit und ohne Cyclohexen.

Katalysator	Gebildete Produkte		Temperatur [°C]
	Ohne Cyclohexen	Mit Cyclohexen	
1 eq. $\text{Ni}(\text{COD})_2$:	B, PB, BCDB	PB, BCDB	25
2 eq. Enders-NHC ^[72]	PB, BCDB	PB, Cy_2BNH_2	60
$(\text{POCOP})\text{IrH}_2$ ^[72]	$(\text{BH}_2\text{NH}_2)_5$	$(\text{BH}_2\text{NH}_2)_5$	25
	B, PB, BCDB, $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_5$	Cy_2BNH_2	60
$(\text{PArP})\text{Mo}(\text{MeCN})_2$ ^[81]	B, PB, BCDB	Cy_2BNH_2 , BCDB	70
$(\text{PArP})\text{MoN}_2$ ^[81]	-	B, PB, Cy_2BNH_2 , BCDB	70
$(\text{POCOP})\text{FeH}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ ^[79]	B, PB, BCDB, CTB	B, PB, Cy_2BNH_2	60
$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ^[72]	B, PB	Cy_2BNH_2	25
	PB	Cy_2BNH_2	60
[2]	B, PB, CTB	B, PB	25
	B, PB, CTB	B, PB, Cy_2BNH_2	50

B = Borazin, PB = Polyborazin, BCDB = Bicyclodiborazan, CTB = Cyclotriborazan.

Da Bildung von Cy_2BNH_2 und Beschleunigung der Reaktion auch von Guan et al.^[79] bei Einsatz eines Eisen-Katalysators zur NH_3BH_3 -Dehydrogenierung beobachtet wurde, erscheint ein Vergleich von [2] mit diesem Katalysator nahe liegend.

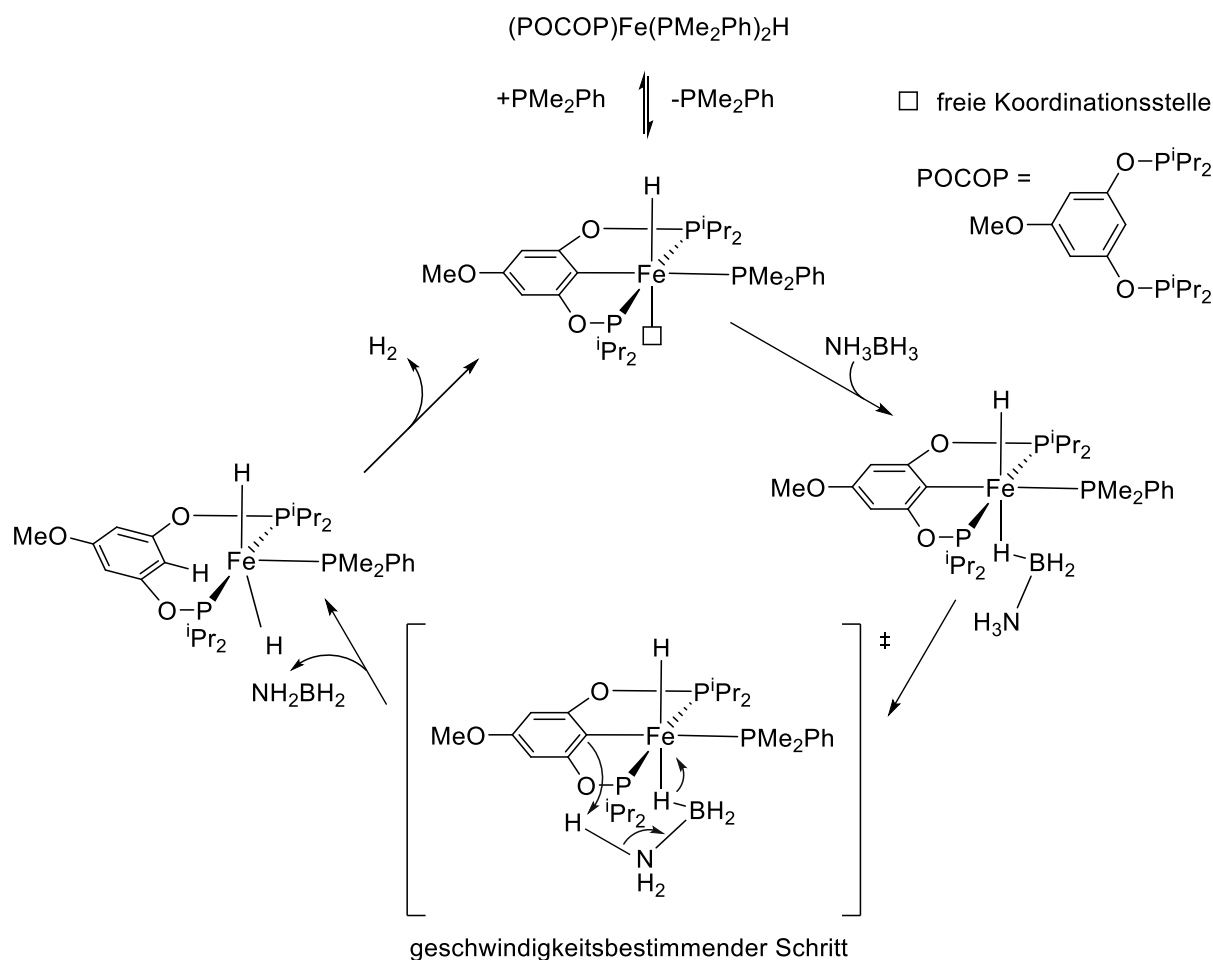


Abb. 3.10: Von Guan et al. vorgeschlagener Katalysezyklus der NH₃BH₃-Dehydrogenierung.^[79]

Guan et al. postulieren einen Mechanismus (Abb. 3.10), in dem durch Abspaltung eines Phosphan-Liganden aus dem Prä-Katalysator ein Intermediat mit einer freien Koordinationsstelle entsteht, die durch NH₃BH₃ besetzt wird. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt postulieren Guan et al. einen konzertierten Bindungsbruch von N-H und B-H mit Übertragung des Stickstoff-Protons auf den Benzol-Liganden und des Bor-Hydrids auf das Eisen,^[79] wobei NH₂BH₂ freigesetzt wird. Durch Deprotonierung des Benzol-Liganden durch das Eisenhydrid wird unter Wasserstofffreisetzung die aktive Katalysatorspezies regeneriert.

Im Unterschied zu dem von Guan et al. postulierten Mechanismus kann bei der Reaktion von **[2]** die Bildung eines koordinativ ungesättigten Intermediats im Initialschritt der Reaktionskaskade ausgeschlossen werden. Die Bildung einer freien Koordinationsstelle würde über die Freisetzung von CO zur Bildung von **[6]** führen, was aber nie bei einer Dehydrogenierungsreaktion von NH₃BH₃ mit **[2]** beobachtet werden konnte. Genauso kann eine Metall-Ligand-Kooperation im Sinne der Bildung

von **[5]** durch NH_3BH_3 als Intermediat unter den gewählten Bedingungen ausgeschlossen werden, da **[5]** bei 50°C stabil ist.

Um ein tieferes Verständnis der katalytischen Dehydrogenierung von NH_3BH_3 durch **[2]** zu bekommen, wurden DFT-Rechnungen auf $\omega\text{B97xD/def2-svp-}$ oder $\omega\text{B97xD/def2-tzvp-}$ Niveau durchgeführt.^[60] Zur Vereinfachung der Rechnungen wurden in der Modellverbindung die 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten am Stickstoff von **[2]** durch Methylgruppen ersetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.11 und Tabelle 3.5 zusammengefasst.

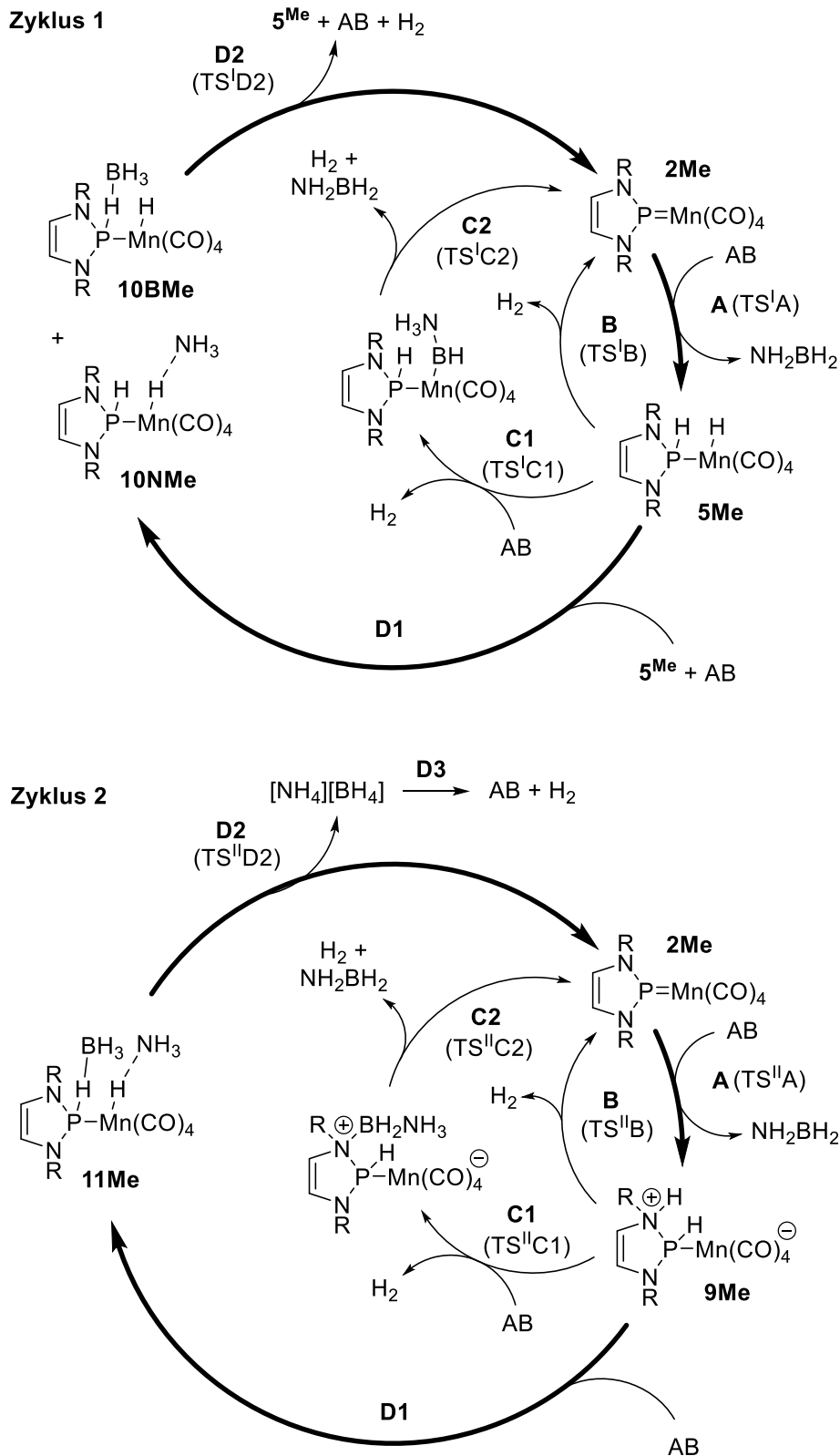


Abb. 3.11: Berechnete Reaktionswege^[60] der katalytischen Dehydrogenierung mit 2Me. Zyklus 1 und 2 unterscheiden sich in der Wasserstoff-Übertragung von 2Me. Die verschiedenen Schritte in jedem Zyklus sind durch **A**, **B**, **C** ..., die dazugehörigen Übergangszustände **TS'A**, **TS'B**..., **TS''A**, **TS''B**... benannt. Die berechneten Gibbs Standardenthalpien (ΔG^0), die freie Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger) für die einzelnen Schritte sowie die relative freie Enthalpien ($\Delta G^\ddagger_{\text{abs}}$) der Übergangszustände in Relation zu $2\text{Me} + \text{NH}_3\text{BH}_3$ (**AB**) sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Die fett gezeichneten Pfeile zeigen den energetisch günstigsten Weg. R = Methyl.

Tabelle 3.5: Standard Gibbs Enthalpien ΔG^0 , freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger und absolute Energien der Übergangszustände $\Delta G^\ddagger_{\text{abs}}$ (relativ zu $2\text{Me} + \text{NH}_3\text{BH}_3$) der verschiedenen Reaktionen aus Abb. 3.11. Berechnet auf $\omega\text{B97xD/def2-svp}$ - (ΔG^0_{svp} , $\Delta G^\ddagger_{\text{svp}}$, $\Delta G^\ddagger_{\text{abs,svp}}$) oder $\omega\text{B97xD/def2-tzvp}$ -Niveau (ΔG^0_{tzvp}).^[60] Alle Angaben in kcal/mol.

Reaktionsschritt	ΔG^0_{svp}	ΔG^0_{tzvp}	TS	$\Delta G^\ddagger_{\text{svp}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{abs,svp}}$
Zyklus 1					
A	-4.0	-5.4	TS ^I A	28.4	28.4
B	0.5	-0.3	TS ^I B	58.0	53.9
C1	13.0	15.4	TS ^I C1	48.2	44.2
C2	-18.5	-24.3	TS ^I C2	28.7	40.2
D1	30.8	-		-	-
D2	-30.3	-	TS ^I D2	19.5	42.2
Zyklus 2					
A	11.6	13.5	TS ^{II} A	31.3	31.3
B	-15.1	-19.2	TS ^{II} B	50.2	61.8
C1	-8.4	-8.1	TS ^{II} C1	35.8	47.7
C2	-10.2	-16.8	TS ^{II} C2	41.0	44.2
D1	28.8	-		-	-
D2	-19.2	-	TS ^{II} D2	1.0	41.4
D3	-24.7	-24.5		-	-

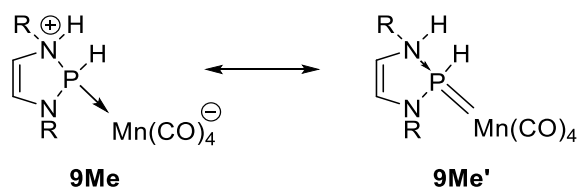
Von Vorstudien ist bekannt, dass NH_3BH_3 H_2 auf polarisierte Doppelbindungen wie polarisierte Alkene und Imine übertragen kann.^[61,64] Im Fall von polarisierten Alkenen wird die H_2 -Übertragung durch eine Hydroborierung^[61] und im Fall von Iminen durch eine konzertierte H_2 -Übertragung und Freisetzung von NH_2BH_2 realisiert.^[64]

Die Rechnungen ergaben, dass eine Hydroborierung der Phosphor-Mangan-Doppelbindung energetisch außer Reichweite liegt. Für eine konzertierte H_2 -Übertragung auf das Methyl-Derivat von **[2]** konnten jedoch zwei Übergangszustände (**TS^IA** und **TS^{II}A** in Abb. 3.11) gefunden werden, die denen der konzertierten H_2 -Übertragung von NH_3BH_3 auf Imine sehr ähnlich sind.^[61] Die gefundenen Übergangszustände unterschieden sich untereinander in der relativen Orientierung der Reaktanten und führen zu isomeren Produkten.

Im Fall von **TS^IA** (Zyklus 1, Schritt **A** in Abb. 3.11) führt die Übertragung von H^-/H^+ zum Phosphor- und Manganatom zu einer leicht exergonen ($\Delta G^0 = -4.0$ kcal/mol) kooperativen Hydrogenierung der Phosphor-Mangan-Doppelbindung unter Bildung von **5Me** und NH_2BH_2 .

In TS^IA (Zyklus 2, Schritt **A** in Abb. 3.11) wird das Hydrid auf den Phosphor und das Proton auf ein Stickstoffatom des N-heterozyklischen Ringes übertragen, was zu dem Phosphan-Komplex **9Me** und NH₂BH₂ führt. Dieser endergone Prozess ($\Delta G^0 = 11.6$ kcal/mol) ist thermodynamisch weniger günstig, allerdings sind die Aktivierungsbarrieren beider Reaktionen ähnlich ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{abs}} = 28.4$ kcal/mol für **TS^IA** und $\Delta G^{\ddagger}_{\text{abs}} = 31.3$ kcal/mol für **TS^{II}A**).

Die Rolle des Mn(CO)₄-Fragments besteht in dieser Liganden-zentrierten Reaktion darin, das Phosphoratom gegenüber der Bildung eines katalytisch inaktiven BH₃-Addukts abzuschirmen. Des Weiteren stabilisiert das Metall-Fragment den kationischen Phosphan-Liganden durch Rückbindung, was durch folgende mesomere Grenzstrukturen ausgedrückt werden kann:



Schema 3.8: Die elektronische Stabilisierung des Intermediats **9Me** durch Metall-Ligand-Rückbindung kann durch diese kanonische Strukturen beschrieben werden (R = Methyl).

Der Beitrag von **9Me'** ist im Einklang mit der berechneten kürzeren Phosphor-Mangan- und der geweiteten Phosphor-Stickstoff-Bindungslänge. Das Intermediat ist also ein Hybrid aus zwitterionischem Phosphan-Komplex **9Me** und Donorstabilisiertem Phosphenium-Komplex.

Die Regeneration von **2Me** aus den hydrogenierten Intermediaten **5Me** und **9Me** kann prinzipiell durch eine einstufige konzertierte H₂-Eliminierung geschehen (Zyklus 1 und 2, Schritt **B** in Abb. 3.11). Allerdings sind die Aktivierungsenergien für diesen Schritt hoch ($\Delta G^{\ddagger} = 58.0$ kcal/mol für **TS^IB**, $\Delta G^{\ddagger} = 60.4$ kcal/mol für **TS^{II}B**), was im Einklang mit der experimentell beobachteten hohen thermischen Stabilität von **[5]** ist, eine Beteiligung dieses Schritts am Katalysezyklus aber eher unwahrscheinlich macht.

Einen alternativen, energetisch günstigeren Reaktionspfad bietet die Reaktion von **5Me** oder **9Me** mit einem zweiten Äquivalent NH₃BH₃. Diese zweistufige Umwandlung beginnt mit einer Dehydrokupplung der Intermediate mit NH₃BH₃ (Zyklus 1 und 2, Schritt **C1** in Abb. 3.11) und führt dann unter Fragmentierung zu **2Me**, NH₂BH₂ und H₂ (Zyklus 1 und 2, Schritt **C2** in Abb. 3.11). Die gesamte

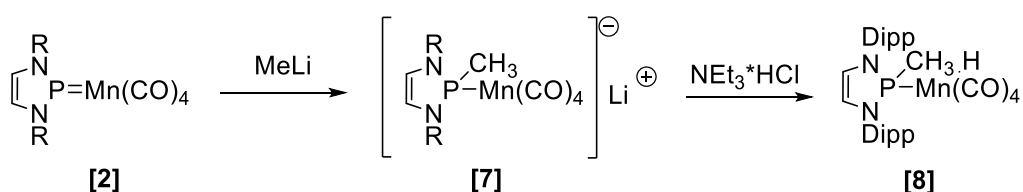
Aktivierungsenergie bezogen auf die Ausgangsverbindungen für Zyklus 1 ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{abs}}$ (**TS^IC1**) = 44.2 kcal/mol) ist niedriger als die der Dehydrogenierung von NH_3BH_3 ohne Katalysator ($\Delta G = 47.6$ kcal/mol). Die Aktivierungsenergie für den analogen Schritt in Zyklus 2 ist der unkatalysierten Reaktion ähnlich ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{abs}}$ (**TS^{II}C1**) = 47.4 kcal/mol).

Es ist bekannt, dass NH_3BH_3 durch die Lewis-Säure BH_3 katalytisch dehydrogeniert werden kann.^[83,84] Diese Kenntnis bildet die Grundlage für einen weiteren möglichen Reaktionsweg. Der dritte mögliche Katalysepfad führt über die Bildung der Komplexe **10Me** und **11Me** aus **5Me** oder **9Me** und den Fragmenten von NH_3BH_3 (NH_3 , BH_3). Die H_2 -Eliminierung von **10BMe** ergibt **2Me** (Zyklus 1, Schritt **D2** in Abb. 3.11) und ist eine Reminiszenz der BH_3 -katalysierten Dehydrogenierung von NH_3BH_3 .^[83] Das Addukt **11Me** ist zwar energetisch ungünstig, aber der Zerfall zu **2Me** und einem NH_4^+ und BH_4^- Kontaktionenpaar besitzt praktisch keine Aktivierungsenergie ($\Delta G^{\ddagger} = 1.0$ kcal/mol, Zyklus 2, Schritt **D2** in Abb. 3.11). Die nachfolgende endotherme Reaktion des Ionenpaars zu NH_3BH_3 und H_2 (Zyklus 2, Schritt **D3** in Abb. 3.11) besitzt keine oder nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie. Die Miteinbeziehung dieser indirekten Routen reduziert die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion auf $\Delta G^{\ddagger}_{\text{abs}} = 42.2$ kcal/mol für Zyklus 1 und $\Delta G^{\ddagger}_{\text{abs}} = 41.4$ kcal/mol für Zyklus 2.

Auf Grund der ähnlichen Aktivierungsenergien beider Zyklen kann durch die DFT-Rechnungen kein deutlich bevorzugter Reaktionspfad aufgezeigt werden. Da in Zyklus 1 die Bildung von **[5]** aus **[2]** und NH_3BH_3 exotherm und exergon abläuft, sollte während der Katalyse eher **[5]** als **[2]** beobachtbar sein. Kontrollexperimente zeigen, dass während der Reaktion nur **[2]** nachweisbar ist. Des Weiteren verläuft die Umwandlung von **[5]** zu **[2]** durch NH_3BH_3 nicht erfolgreich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Dehydrogenierung von NH_3BH_3 mit **[2]** über den „Liganden-zentrierten“ Zyklus 2 abläuft.

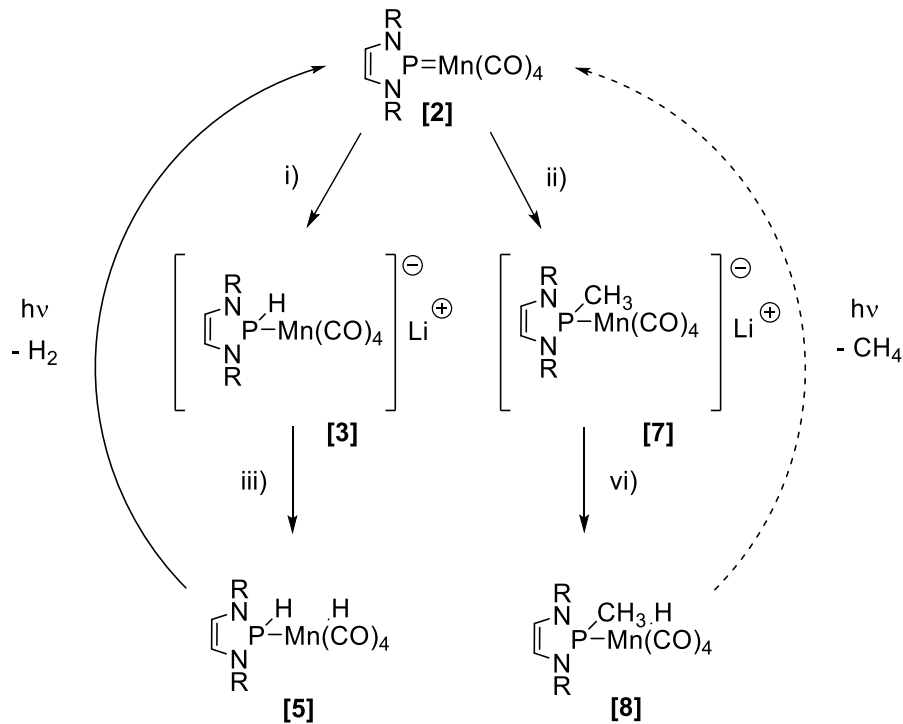
3.4 Umsetzung eines Mono-Phosphenium-Komplexes mit Methyllithium

Die formale Addition an die Mangan-Phosphor-Doppelbindung von **[2]** durch sequentielle Umsetzung mit einem Nukleophil / Elektrophil sollte prinzipiell auch auf andere Reagenzien als H^-/H^+ übertragbar sein. Als Einleitung zu einer umfassenderen Studie mit verschiedenen Nukleophilen wurde die Reaktion mit MeLi untersucht. Bei Umsetzung in Toluol im Ultraschallbad konnte nach zehn Minuten NMR-spektroskopisch die quantitative Umwandlung von **[2]** in ein neues Produkt beobachtet werden, dessen ^{31}P -NMR Signal als Singulett bei 180 ppm auftritt. Im 1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektrum tritt ein zusätzliches Kreuzsignal zu einem 1H NMR Signal bei ca. 2.6 ppm auf, das aufgrund seiner relativen Intensität einer Methylgruppe zugeordnet wird. Diese Befunde deuten auf die Bildung eines anionischen Methyl-Phosphan-Komplexes **[7]** hin (Schema 3.9). Umsetzung von **[7]** mit einem leichten Überschuss NEt_3^*HCl lieferte ein neues Produkt, das nach Aufarbeitung mit n-Hexan als orangefarbenes Öl isoliert und durch NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Das ^{31}P -NMR-Signal zeigt eine Aufspaltung in ein Dublett mit einer Kopplung von 49 Hz, die durch Kopplung mit einem manganständigen Hydrid ($\delta^1H = -7.64$ ppm) erklärt werden kann. Aufgrund dieser Befunde wird das Produkt als der erwartete Phosphan-Metall-Hydrid-Komplex **[8]** identifiziert (Schema 3.9).



Schema 3.9: Umsetzung von **[2]** mit einem Äquivalent MeLi zu **[7]** sowie die Bildung von **[8]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Angesichts der Analogie zu **[5]** gelungenen zwei-stufigen Synthese von **[8]** (Schema 3.10) erschien es nahe liegend zu untersuchen, ob **[8]** auch eine zur photochemischen Dehydrogenierung von **[5]** analoge Reaktion eingehen kann.



Schema 3.10: Gegenüberstellung der Synthese von [5] und [8] sowie deren Bestrahlung.
 Reaktionsbedingungen: i) 1 Äquiv. $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$; ii) 1 Äquiv. MeLi ; iii) 1.1 Äquiv. NEt_3^+HCl ; iv) 1.1 Äquiv. NEt_3^+HCl . Der gestrichelte Pfeil deutet auf eine postulierte Reaktivität hin ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

Hierzu wurde [8] zunächst bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Kühlung bestrahlt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei konnte durch ein $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum eindeutig die Bildung von Methan ($\delta^1\text{H} = 0.15$ ppm; $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = -4.5$ ppm) nachgewiesen werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird neben dem Verschwinden der Resonanz von [8] das Auftreten der bekannten Signale der Komplexe [2] und [6] beobachtet. Ein weiteres Signal bei 111 ppm kann dem freien Phosphan [9] zugeordnet werden (Abb. 3.12).^[50] Darüber hinaus traten mehrere wenig intensive Signale auf, die nicht weiter identifizierbaren Nebenprodukten zugeordnet wurden (Abb. 3.12). Die Produktverteilung während der Reaktion ist in Tabelle 3.5 aufgeführt. Nach 620 Minuten Reaktionszeit hatten sich als Hauptprodukte insgesamt 66% [6] und [2] gebildet.

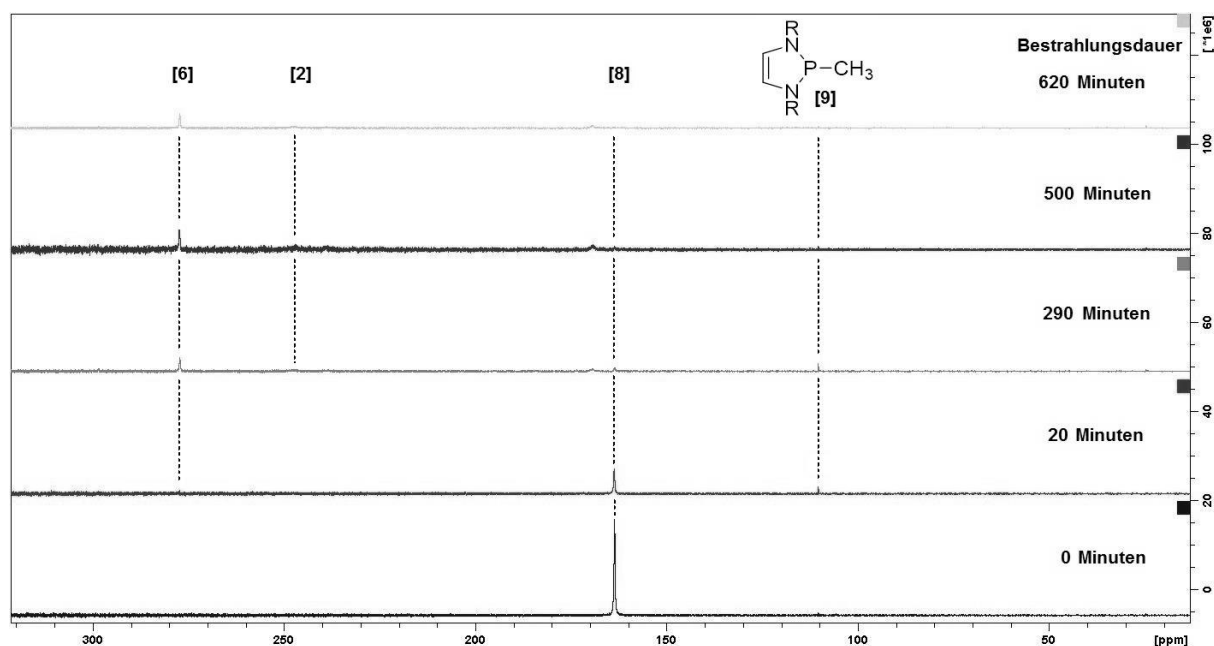


Abb. 3.12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zur Reaktionsverfolgung der Bestrahlung von **[8]** in C_6D_6 (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Tabelle 3.6: Produktverteilung während der Bestrahlung von **[8]**, bestimmt durch entsprechende Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Zeit [min]	[8]	[2]	[6]	[9]	Nebenprodukte
20	95%	-	-	5%	-
290	31.5%	14.5%	22%	6%	26%
500	4%	19.5%	35.5%	1%	40%
620	<1%	24.5% ^{a)}	41.5% ^{a)}	1%	37%

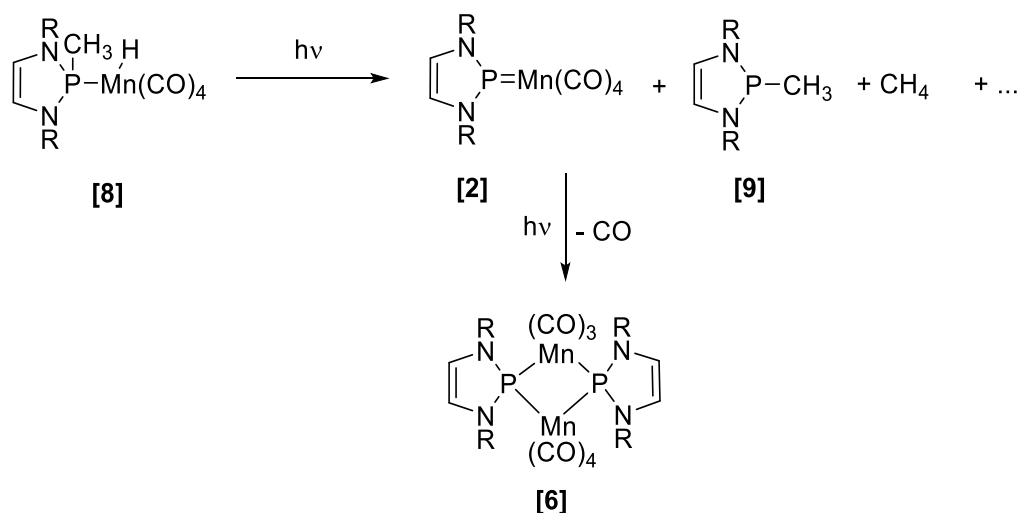
^{a)} Bei Bestrahlung bei 0°C **[2]** (13 %) und **[6]** (62 %).

Die Bildung von **[2]** und CH_4 kann als Folge der erwarteten photochemischen Dealkylierung von **[8]** erklärt werden. Um alternative Reaktionswege auszuschließen und möglicherweise weitere Informationen zur Bildung der anderen Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde eine Reihe von Kontrollexperimenten durchgeführt. Bestrahlung von **[2]** in Anwesenheit von **[9]** lieferte kein CH_4 . Stattdessen entstanden **[6]** sowie ähnliche Nebenprodukte, wie sie bei Bestrahlung von **[8]** erhalten werden. Bestrahlung von **[2]** mit nachträglicher Zugabe von **[9]** zeigt, dass das freie Phosphan unter diesen Bedingungen nicht in der Lage ist, photochemisch erzeugtes **[6]** zu spalten.

Der nächste Schritt lag darin, den Ursprung von **[9]** zu identifizieren. Möglicherweise ist die Zersetzung von **[8]** eine Quelle für **[9]**. Um die Beständigkeit von **[8]** gegenüber Luft und Feuchtigkeit abzuschätzen, wurde eine Probe 3 h an Luft gelagert. Da hierbei nur die Bildung marginaler Mengen unidentifizierter

Zersetzungsprodukte erfolgte, wurde als nächstes eine Lösung von **[8]** in Toluol auf 115°C erhitzt. Nach 90 Minuten hatten sich zehn Prozent **[8]** zersetzt, und die Bildung von **[9]** war NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Die aus den Kontrollreaktionen erhaltenen Befunde legen nahe, dass die Thermolabilität von **[8]** eine mögliche Quelle für **[9]** und die weiteren beobachteten Zersetzungsprodukte darstellt. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass die Menge von **[9]** und anderen Nebenprodukten deutlich verringert wurde, wenn die Bestrahlung von **[8]** bei 0 °C durchgeführt wurde. Die NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an **[2]** und **[6]** erhöhte sich dabei auf 75%. Die Kontrollexperimente zeigen weiter, dass **[6]** wie bereits vorher beschrieben durch eine photochemische Folgereaktion aus **[2]** entsteht. Alle Befunde zusammen stützen einen Reaktionsmechanismus, nach dem CH₄ und **[2]** durch Photolyse von **[8]** entstehen, sodass von einer Aktivierung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung mit anschließender Methan-Freisetzung ausgegangen werden kann. Die Bildung von **[9]** ist zumindest zum Teil thermisch induziertem Zerfall von **[8]** zuzuschreiben, und **[6]** entsteht in photochemischer Folgereaktion aus **[2]**.



Schema 3.11: Bestrahlung von **[8]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

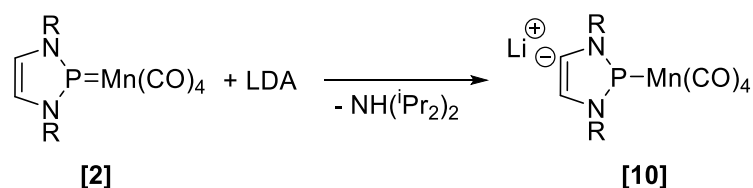
Diese mechanistische Hypothese konnte durch eine DFT-Studie an einem N-Methyl-substituierten Modellkomplex **[8]Me** bestätigt werden.^[60] Der zur Methan-Abspaltung führende Übergangszustand ist dem Übergangszustand der Wasserstoff-Freisetzung aus **[5]Me** topologisch und energetisch ($\Delta G^\ddagger = 67.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf ω B97d/def2-tzvp-Niveau) ähnlich. Eine TDDFT-Rechnung deutet darauf hin, dass der erste angeregte Singulett-Zustand von **[8]Me** durch die Anregung eines Elektrons aus dem Kohn-

Sham-HOMO, welches eine Linearkombination eines NHP π -Orbitals mit $\sigma(\text{PC})$ und $\sigma(\text{PMn})$ bindenden Orbitalen ist, in das Kohn-Sham-LUMO+1, welches sowohl $\sigma^*(\text{PC})$ - als auch $\sigma^*(\text{PMn})$ -antibindenden Charakter besitzt, erreicht wird. Da die Energie des angeregten Zustandes über der Energie des Übergangszustandes liegt und eine Anregung sowohl die Phosphor-Kohlenstoff- als auch die Phosphor-Mangan-Bindung schwächt, kann dies prinzipiell die Methan-Eliminierung und die Abspaltung von **[9]** erklären. Somit kann aus **[8]Me** photolytisch kooperativ Methan abgespalten werden, aber es existiert auch ein Weg zur thermisch- oder photochemisch induzierten Komplex-Fragmentierung zu **[9]**.

3.5 Umsetzung eines Mono-Phosphenium-Komplexes mit Lithiumdiisopropylamid

Da freie Diazaphospholene und Diazaphospheniumionen leicht mit Amiden unter Phosphor-Substitution reagieren,^[85] erschien es lohnend zu untersuchen, ob auch Amide als Nukleophile zur Funktionalisierung der Phosphor-Mangan-Doppelbindung von **[2]** eingesetzt werden können. Hierzu wurde die Umsetzung von **[2]** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) untersucht.

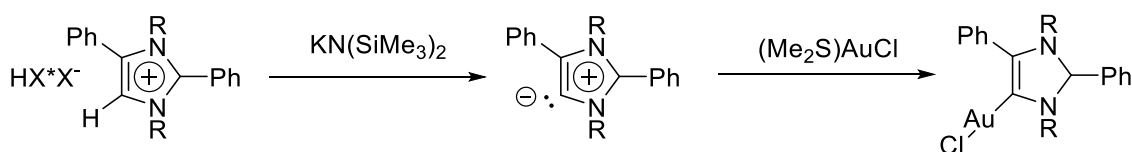
Eine Reaktionsverfolgung durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt, dass eine selektive Reaktion abläuft. Das Signal des gebildeten Produkts erscheint als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 272 ppm und ist damit gegenüber dem Edukt weiter entschirmt. Dies legt nahe, dass das Produkt einen intakten Phosphenium-Liganden besitzt. Das gebildete Produkt konnte nicht in Substanz isoliert, aber durch eingehende NMR-spektroskopische Untersuchungen in der Reaktionslösung eindeutig identifiziert werden. Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums zeigt, dass das Produkt zwei chemisch inäquivalente N-2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten und nur noch ein ringständiges Wasserstoffatom besitzt. Ein ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR Spektrum zeigt, dass der Diazaphospheniumring neben dem CH-Fragment nun ein quartäres Kohlenstoffatom enthält, dessen ^{13}C -NMR-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 186.2 ppm gefunden wird. Zusammengenommen belegen die spektroskopischen Befunde, dass die Reaktion von **[2]** mit LDA nicht unter Phosphor-Substitution, sondern unter Deprotonierung einer CH-Gruppe in 4-Position des 1,3,2-Diazaphospheniumrings und Bildung von **[10]** (Schema 3.12) verläuft.



Schema 3.12: Deprotonierung von [2] durch LDA (R = 2,6-Diisopropylphenyl, iPr = iso-Propyl).

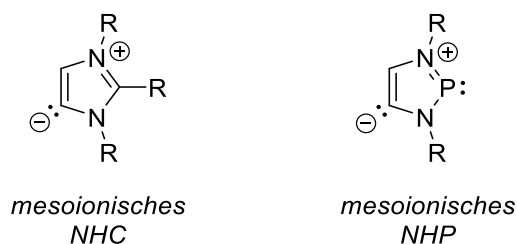
Die entstandene Verbindung ist äußerst empfindlich. Spuren an Feuchtigkeit oder Protonenquellen wie NEt₃*HCl protonieren die Verbindung wieder, sodass erneut [2] entsteht. Versuche, Einkristalle von [10] zu erhalten, schlugen auch in Gegenwart von TMEDA^[86] fehl und lieferten dagegen das Edukt zurück.

Funktionalisierungen der C4-Position des N-heterozyklischen Rings sind auch bei den zu NHPs isolobalen N-heterozyklischen Carbenen bekannt. ^[87,88] Bertrand et al. konnten belegen, dass auch die Deprotonierung von Imidazolium-Kationen durch starke Basen in 4-Position erfolgt, wenn die 2-Position durch einen geeigneten Substituenten blockiert ist und konnten erstmals ein freies "Rückgrat-deprotoniertes" NHC isolieren und als Ligand einsetzen (Schema 3.13).^[89]



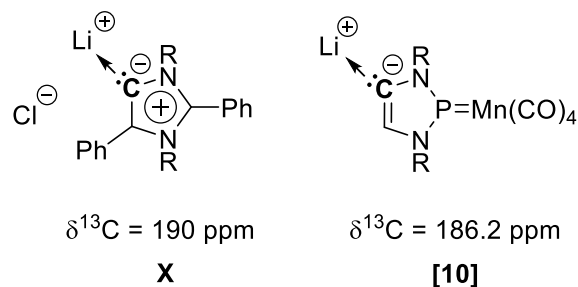
Schema 3.13: Deprotonierung eines ringständigen Kohlenstoffatoms durch die starke Base KN(SiMe₃)₂. Die anschließende Umsetzung mit (Me₂S)AuCl ergibt einen Gold-NHC-Komplex, bei welchem das Gold über den C4-Kohlenstoff koordiniert ist (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Aufgrund der Tatsache, dass von Imidazol-4-ylidene keine Resonanzstrukturen formuliert werden können, ohne Ladungen zu verwenden, werden diese auch „mesoionische Carbene“ genannt.^[88] Diese Art von Carbenen sind stärkere σ -Donoren als Imidazol-2-ylidene.^[89–91] Das macht sie beispielsweise für die Katalyse und die Komplexchemie interessant.^[90,92] Aufgrund der isolobalen Verwandtschaft kann ein hypothetisches in 4-Position deprotoniertes 1,3,2-Diazaphosphenium prinzipiell auch als „mesoionisches NHP“ bezeichnet werden (Schema 3.14).



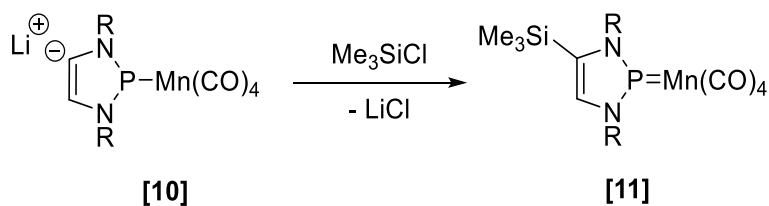
Schema 3.14: Generische Molekülformeln mesoionischer NHC^[93] und NHP (R = Alkyl, Aryl).

Im Rahmen der Isolobalanalogie kann der Lithium-Komplex **[10]** mit einem entsprechenden Komplex **X** eines mesoionischen NHCs verglichen werden. Dies wird dadurch gestützt, dass die lithiierten Kohlenstoffatome in beiden Spezies nahezu gleiche chemische Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum aufweisen (Schema 3.15).^[89]



Schema 3.15: Chemische Verschiebungen der metallierten Kohlenstoffatome der Lithium-Komplexe **X**^[89] und **[10]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Der bislang nicht isolierbare C-metallierte Phospheniumkomplex **[10]** kann durch Umsetzung mit Me₃SiCl in das wesentlich stabilere Silylierungsprodukt **[11]** überführt werden (Schema 3.16), das nach Aufarbeitung mit n-Hexan in Form gelber, plättchenförmiger Kristalle isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Die Kristallstruktur ist in Abb. 3.13 abgebildet und wichtige Bindungsparameter in Tabelle 3.7 aufgeführt.



Schema 3.16: Umsetzung von **[10]** mit Me₃SiCl (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

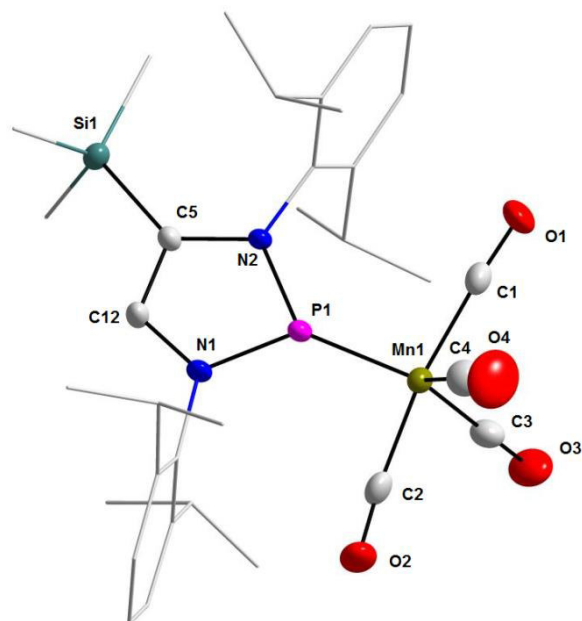


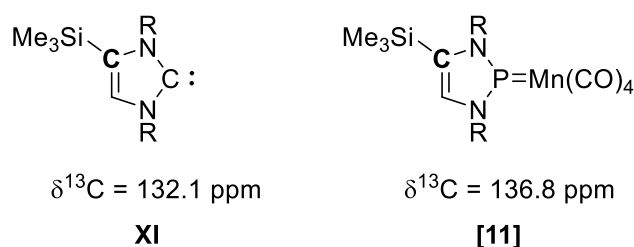
Abb. 3.13: Molekülstruktur von **[11]**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und sowohl die 2,6-Diisopropylphenylgruppen als auch die Methylgruppen am Silizium durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von S. H. Schlindwein.

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen und -Winkel von **[11]**

Bindungslängen [Å]	
P1-Mn1:	2.071(1)
P1-N1:	1.680(1)
P1-N2:	1.686(1)
N1-C12:	1.387(3)
N2-C5:	1.418(2)
C5-C12:	1.347(3)
C5-Si1:	1.885(2)
Bindungswinkel [°]	
Winkelsumme an P1: 359.95(21)	

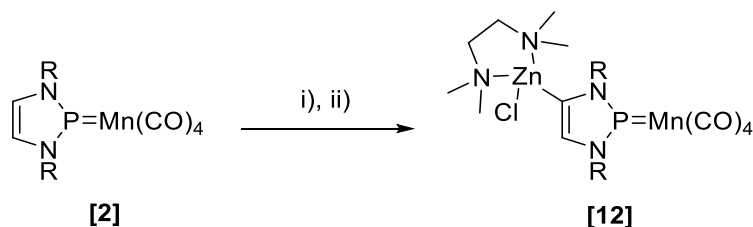
Die Molekülstruktur belegt, dass wie in **[2]** ein Phospheniumkomplex mit planar koordiniertem Phosphoratom (Winkelsumme 359.95(21)°) und ähnlich kurzem Mangan-Phosphor-Abstand (2.071(1)Å in **[11]** vs. 2.063(1)Å in **[2]**) vorliegt. Wie die Mangan-Phosphor-Bindung zeigen auch die Bindungen im Heterozyklus nur minimale und nicht signifikante Abweichungen von den für **[2]** gefundenen Werten.

NMR-spektroskopisch wird die Silylierung durch ein bereits in der Reaktionslösung in einem ^1H - ^{29}Si -HSQC-NMR-Spektrum beobachtbares Kreuzsignal zwischen dem verbleibenden Ring-Proton und dem ^{29}Si -Kern nachgewiesen. Wie im Fall der Li-Komplexe **X** und **[10]** ist die ^{13}C -NMR-Verschiebung des silylierten Kohlenstoffatoms in **[11]** ähnlich wie im entsprechenden Carben **XI**.^[94] (Schema 3.17).



Schema 3.17: Chemische Verschiebungen der silylierten Kohlenstoffatome der Komplexe **[11]** und **XI**^[94] (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

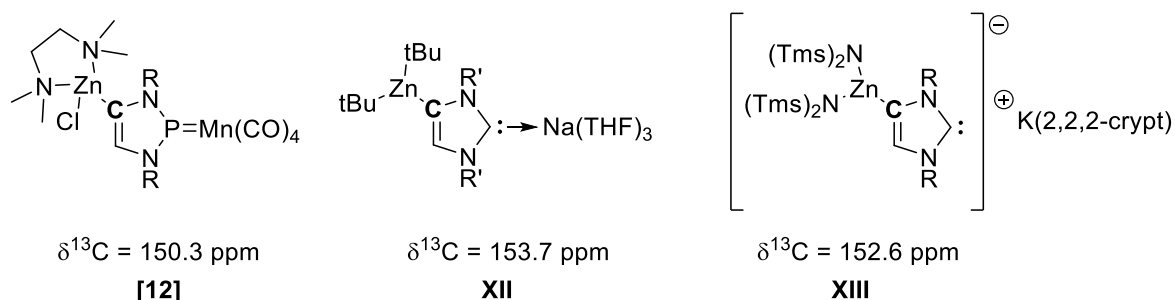
Angesichts der erfolgreichen Derivatisierung von **[10]** zu **[11]** erschien es naheliegend, **[10]** durch in-situ Transmetallierung in einen kinetisch stabileren und möglicherweise isolierbaren Metallkomplex umzuwandeln, der auch einen direkten strukturellen Nachweis der Kohlenstoff-Metallierung erlaubt. Dazu wurde **[2]** mit LDA deprotoniert und mit dem nicht-hygroskopischen^[95] Metall-Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$ umgesetzt (Schema 3.18).



Schema 3.18: Darstellung von **[12]** durch Deprotonierung von **[2]** mit LDA und anschließender Umsetzung mit $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$. Reaktionsbedingungen: i) 1 Äquiv. LDA; ii) 1 Äquiv. $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$; (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die ^{31}P -NMR chemische Verschiebung von 260 ppm spricht erneut für das Vorliegen einer intakten Phosphenium-Einheit im Komplex **[12]**. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt dasselbe Muster von N-2,6-Diisopropylphenyl- und den ringständigen Wasserstoff-Signalen wie im Fall von **[10]**. Das Auftreten eines ^1H -NOESY-Kreuzsignals zwischen dem verbleibenden Wasserstoffatom am N-heterozyklischen Ring und einem CH_2 -Wasserstoff des TMEDA-Liganden liefert einen ersten direkten Hinweis auf das Vorliegen eines molekularen Metallierungsprodukts in Lösung. Im Einklang mit dieser Beobachtung ist auch der Befund, dass die chemische Verschiebung des

zinkgebundenen Kohlenstoffatoms in **[12]** vergleichbar mit den entsprechenden Daten mesoionischer NHC-Zink-Komplexe ist^[96,97] (Schema 3.19).



Schema 3.19: Vergleich der chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum der metallierten Kohlenstoffatome in **[12]** und in mesoionischen NHC-Zink-Komplexen **XII** und **XIII**^[96,97] (R = 2,6-Diisopropylphenyl, R' = tert-Butyl, Tms = Me₃Si, 2,2,2-crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan).

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der ringständigen quartären Kohlenstoffatome in **[12]** ($\delta^{13}\text{C} = 150.3 \text{ ppm}$) und des tertiären Kohlenstoffatoms in **[2]** ($\delta^{13}\text{C} = 124.5 \text{ ppm}$) zeigt, dass mit abnehmender Elektronegativität des Substituenten eine zunehmende Entschirmung einhergeht. Geht man davon aus, dass im gleichen Maße die Polarität der Kohlenstoff-X-Bindung zunimmt, ergibt sich eine Korrelation mit zunehmendem carbanionischen Charakter. Für eine umfassende Diskussion spektroskopischer Daten unter Berücksichtigung weiterer Verbindungen sei an dieser Stelle auf Kapitel 4.3 verwiesen.

Die Existenz eines molekularen bimetallichen Komplexes konnte auch durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden (Abb. 3.14).

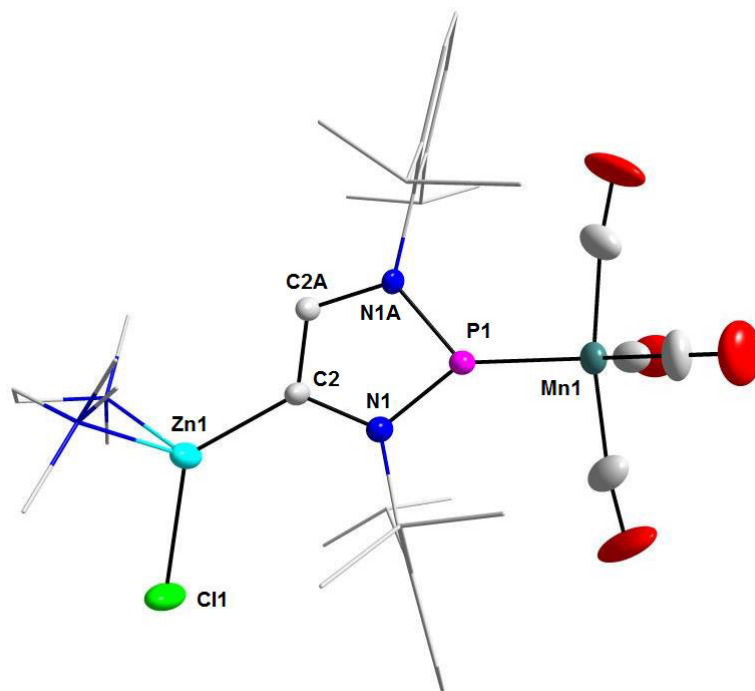


Abb. 3.14: Molekülstruktur von **[12]**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und sowohl die 2,6-Diisopropylphenylgruppen als auch der TMEDA-Ligand durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Fehlordnungen sind nicht abgebildet. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von Dr. M. Nieger und S. H. Schindwein. Ausgewählte Bindungslängen von **[12]**: P1-Mn1: 2.083(7)Å, C2-Zn1: 1.969(13)Å, Winkelsumme an P1: 359.9(10)°

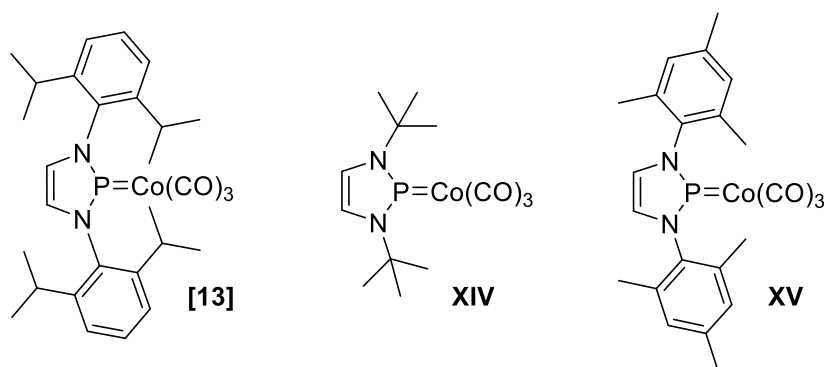
Die [Zink(Cl)(TMEDA)]-Einheit ist auf den Positionen von C2 und C2A fehlgeordnet, was zu einer Fehlordnung des Phosphor-Liganden führt und eine tiefergehende Diskussion der Bindungsparameter unmöglich macht. Ungeachtet der Fehlordnungsproblematik zeigt das Ergebnis der Strukturanalyse, dass Komplexe mit planarer Umgebung am Phosphoratom (Winkelsumme 359.9(10)°) und nach wie vor kurzem Mangan-Phosphor-Abstand (2.083(7)Å) vorliegen, so dass auch hier von einem planaren Phosphenium-Komplex ausgegangen werden kann. Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch von den zwei Stickstoffen des TMEDA-Liganden sowie einem Chloratom und dem C4-Atom des NHPs umgeben. Der Zink-Kohlenstoff-Abstand von 1.969(13)Å ist vergleichbar mit ähnlichen Carben-Zink Verbindungen **XII** (2.058(3)Å)^[96] und **XIII** (2.008(1)Å).^[97]

3.6 Darstellung und Umsetzungen weiterer Mono-Phosphenium-Komplexe

Motiviert durch die reichhaltige Chemie von **[2]** wurden Untersuchungen zur Synthese und analogen Funktionalisierung isoelektronischer Phosphenium-Carbonylkomplexe von Cobalt und Rhenium durchgeführt.

3.6.1 Synthese und ausgewählte Reaktionen eines Mono-Phosphenium-Cobalt-Komplexes

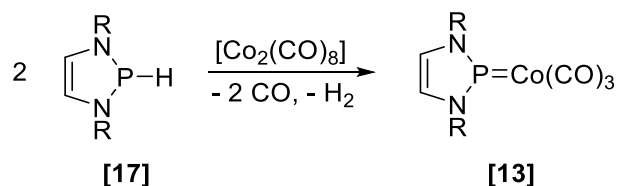
Diazaphosphenium-Carbonyl-Komplexe des Cobalts (**XIV**, **XV** siehe Schema 3.20) wurden bereits erfolgreich durch Metathesereaktionen zwischen Diaminochlorophosphanen und $Tl[Co(CO)_4]$ dargestellt.^[49]



Schema 3.20: Drei 1,3,2-Diazaphosphenium-Cobalt-Carbonyl-Komplexe.^[49]

Um die Verwendung hochgiftiger Thalliumverbindungen zu umgehen, wurde nach einer alternativen Syntheseroute gesucht. Als geeignet erwies sich die direkte Umsetzung des 2-Hydrido-1,3,2-diazaphosphenolens **[17]** mit $Co_2(CO)_8$ im Verhältnis 2:1. In dieser Reaktion konnte nach 20 Stunden neben der Entwicklung von H_2 ein vollständiger Umsatz zu einem neuen Produkt beobachtet werden, das im ^{31}P NMR Spektrum ein Signal mit einer ähnlichen chemischen Verschiebung ($\delta^{31}P = 231$ ppm) und charakteristischen großen Linienbreite ($w_{1/2} = 650$ Hz) aufweist wie die von Burck et al. beschriebenen Komplexe **XIV** und **XV** und daher dem Komplex **[13]** zugeordnet wird (Schema 3.20 und 3.21). Die Linienform des ^{31}P -NMR Signals resultiert aus der Spin-Kopplung mit dem benachbarten Quadrupolkern ^{59}Co ($I = 7/2$, 100% natürliche Häufigkeit), dessen schnelle Relaxation einen partiellen Kollaps der

einzelnen Linien des erwarteten Multipletts zu einem einzigen breiten Signal induziert.



Schema 3.21: Darstellung von [13] aus [17] und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Nach Aufarbeitung mit n-Hexan und Lagerung bei -78°C kristallisiert [13] in Form gelber Prismen. Im Gegensatz zu **XIV** und **XV** besitzt der Komplex eine bemerkenswerte Resistenz gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff. Die Kristallstruktur ist in Abb. 3.15, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.8 dargestellt.

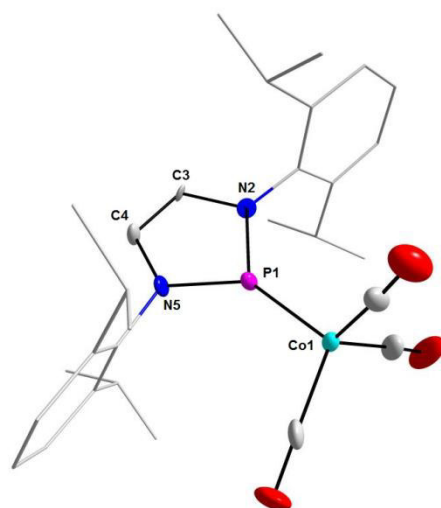


Abb. 3.15: Darstellung eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle in kristallinem [13]. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von J. Bender.

Tabelle 3.8: Vergleich wichtiger Bindungslängen und -winkel der Verbindungen aus Abb. 3.15. **[13]A** und **[13]B** stehen jeweils für ein kristallographisch unabhängiges Molekül in **[13]**.

Bindungen ^{a)}	[13]A	[13]B	XIV	XV
P1-Co1 / P(1)-Co(1)	2.003(3)	1.996(3)	2.045(1)	2.002(1)
P1-N2 / P(1)-N(2)	1.695(8)	1.694(8)	1.684(2)	1.672(2)
P1-N5 / P(1)-N(5)	1.678(8)	1.665(9)	1.684(2)	1.673(2)
N2-C3 / N(2)-C(3)	1.471(12)	1.405(13)	1.387(2)	1.391(2)
N5-C4 / N(5)-C(4)	1.396(13)	1.402(13)	1.388(2)	1.394(2)
C3-C4 / C(3)-C(4)	1.357(14)	1.408(15)	1.330(2)	1.332(2)
Bindungswinkel^{a)}				
Winkelsumme an P1 / P(1)	359.7(10)	359.7(10)	359.9(2)	359.6(2)

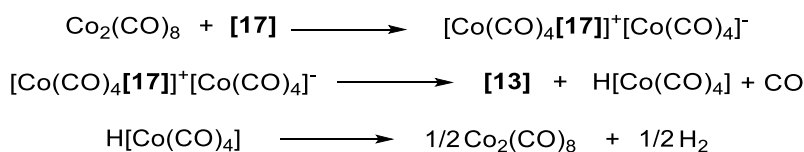
^{a)} Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°]

Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass **[13]** als Zwilling mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Die planare Koordination am Phosphoratom (Winkelsumme am Phosphoratom 359.7(10)°) und der kurze Co-P-Abstand (1.996(3)Å - 2.003(1)Å) unterscheiden sich nicht signifikant von den Daten von **XIV** (P-Co-Abstand 2.045(1)Å) und **XV** (P-Co-Abstand 2.002(1)Å) und belegen, dass wie im Fall von **[2]** ein Phosphenium-Komplex mit formaler Metall-Phosphor Doppelbindung vorliegt.

Die Synthese von **[13]** schien zunächst eine simple Reduktion des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch **[17]** zu sein. Bei einer Reaktionsverfolgung durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte jedoch beobachtet werden, dass die Bildung von **[13]** über ein Intermediat verläuft. Das Auftreten eines Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 128.8 ppm und einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 350 Hz deutet darauf hin, dass das Intermediat als Cobalt-Komplex von **[17]** aufzufassen ist. Gleichzeitig konnte durch ein ^{59}Co -NMR Spektrum die Anwesenheit von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (scharfes Signal bei 3006 ppm) belegt werden.^[49]

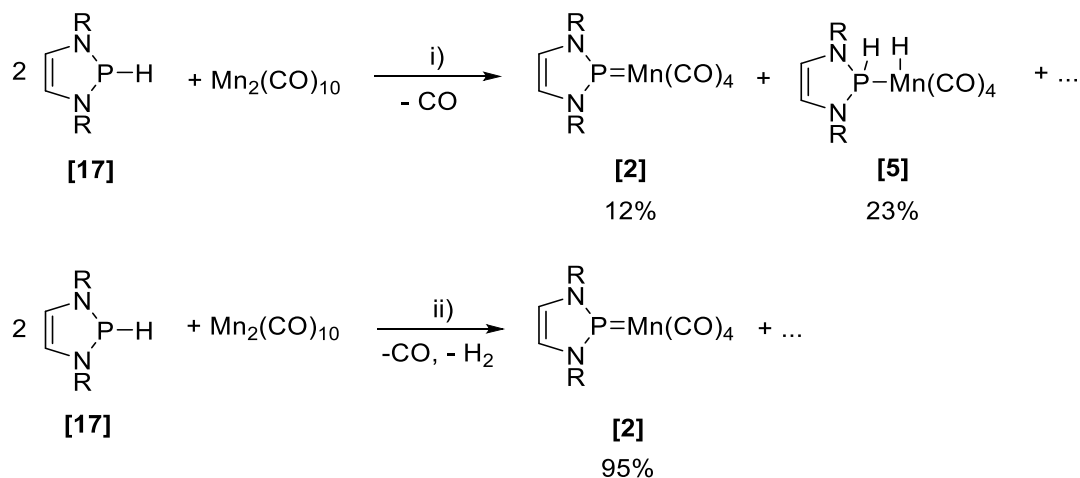
Diese Befunde deuten darauf hin, dass der erste Reaktionsschritt im Sinn einer Lewis-Basen-induzierten Disproportionierung verläuft (Schema 3.22, 1. Gleichung), für die es in der Literatur viele Präzedenzfälle gibt.^[41,43,98,99]

Der weitere Reaktionsweg könnte dadurch erklärt werden, dass im nächsten Schritt eine Protonenübertragung vom Kation $[\text{Co}(\text{CO})_4(\mathbf{17})]^+$ auf das $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anion unter Bildung von $\mathbf{13}$ und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ erfolgt (Schema 3.22, 2. Gleichung), das dann thermisch unter Regeneration von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Bildung von H_2 zerfällt (Schema 3.22, 3. Gleichung). Dass im ^{59}Co -NMR-Spektrum kein Signal für das Kation $[\text{Co}(\text{CO})_4(\mathbf{17})]^+$ beobachtet war, ist damit zu erklären, dass diese Spezies aufgrund der niedrigen Symmetrie eine sehr große Linienbreite erwarten lässt und die Detektion somit erschwert ist.



Schema 3.22: Möglicher Mechanismus für die Bildung von $\mathbf{13}$.

Die Darstellung von $\mathbf{13}$ aus $\mathbf{17}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ stimulierte auch eine Untersuchung der entsprechenden Reaktion mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ als möglicher alternativer Syntheseroute zu $\mathbf{2}$. In einer ersten Reaktion wurde $\mathbf{17}$ mit halber äquimolarer Menge $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 3.23). Nach einer Reaktionszeit von 12 Tagen konnten $\mathbf{2}$ (12%) und $\mathbf{5}$ (23%) durch ein ^1H - ^{31}P -NMR-Spektrum als Hauptprodukt identifiziert werden. Wurde die Umsetzung dagegen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in siedendem Toluol durchgeführt, konnte bereits nach 18 Stunden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die Umwandlung von 95% von $\mathbf{17}$ in $\mathbf{2}$ nachgewiesen werden.



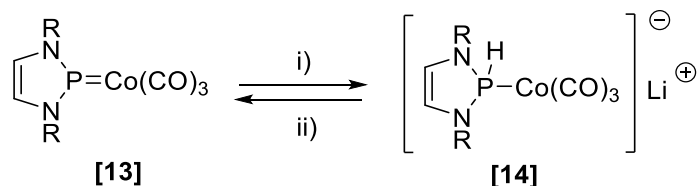
Schema 3.23: Umsetzung von $\mathbf{17}$ mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Reaktionsbedingungen: i) 1 Äquiv. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Toluol, 12 Tage; ii) 1 Äquiv. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Toluol, reflux, 18h (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Durch die erhöhte Temperatur und verkürzte Reaktionsdauer scheint die Reaktion einheitlicher zu verlaufen. Der genaue Bildungsmechanismus von **[2]** aus **[17]** und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bleibt derzeit unbekannt. Die Bildung von **[5]** bei Raumtemperatur belegt aber, dass ein anderer Reaktionsweg als bei der Bildung von **[13]** aus **[17]** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vorliegen muss, sodass zur Aufklärung weitere Untersuchungen nötig wären.

In seinem chemischen Verhalten erweist sich **[13]** im Unterschied zu **[2]** als photochemisch inert; auch nach mehrstündiger Bestrahlung konnten keine NMR-spektroskopisch detektierbaren Produkte nachgewiesen werden.

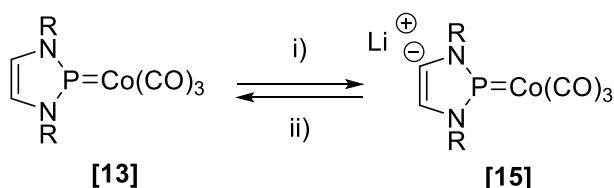
Im Gegensatz zu **[2]** ist **[13]** nicht in der Lage, NH_3BH_3 zu dehydrogenieren. Weder bei Raumtemperatur noch ähnlichen präparativen Bedingungen wie im Fall von **[2]** (2.5 Mol-% Katalysator, Reaktionszeit 30 Stunden bei 50°C in einem Lösungsmittelgemisch THF / Toluol 2:1) konnten Dehydrogenierungsprodukte nachgewiesen werden. Möglicherweise ist der Phosphenium-Ligand in **[13]** durch eine stärkere Metall-Rückbindung nicht elektrophil genug, um eine Reaktion zu induzieren.

Umsetzung von **[13]** mit Superhydrid verlief innerhalb von 12 Stunden unter quantitativer Bildung eines Reaktionsproduktes, dessen ^{31}P -NMR Signal als breites Singulett bei 128 ppm erscheint. Aufgrund der großen Linienbreite kann eine $^1\text{J}_{\text{PH}}$ Kopplung im ^{31}P -NMR Spektrum nicht direkt beobachtet werden. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt jedoch eindeutig ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 9.06 ppm und einer Kopplung von 276 Hz, die einen für die $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung in einem metall-kordinierten Phosphan typische Größe aufweist. Dem Produkt wird daher die erwartete Konstitution eines anionischen Phosphankomplexes **[21]** zugeordnet (Schema 3.24). Bei weiterer Umsetzung mit $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ erfolgte im Unterschied zur analogen Reaktion des Mangan-Komplexes **[3]** keine Protonierung am Metall, sondern Entwicklung von H_2 und Rückbildung von **[13]**.



Schema 3.24: Sequentielle Reaktion von **[13]** mit Superhydrid und $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$. Reaktionsbedingungen: i) 1.1 Äquiv. Superhydrid; ii) 1.1 Äquiv. $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

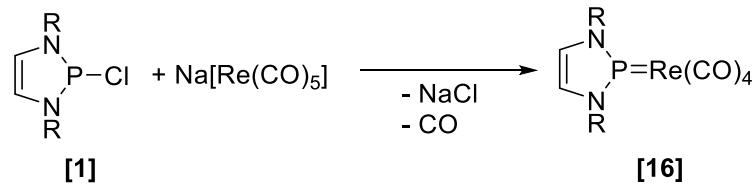
Bei der Umsetzung von **[13]** mit LDA wurde ein neues Produkt gebildet, dessen ^{31}P -NMR Signal als Singulett bei 258 ppm erscheint. Im Vergleich zum Edukt ($\delta^{31}\text{P} = 231 \text{ ppm}$) tritt dabei eine ähnlich große Verschiebung zu höheren Frequenzen auf wie im Zuge der Deprotonierung von **[2]**. Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Signal bei 6.50 ppm (d, $^3J_{\text{PH}} = 2.7 \text{ Hz}$) beobachtet, das einem isolierten "Rückgrat"-Wasserstoffatoms zuzuordnen ist und gegenüber dem Edukt ($\delta^1\text{H} = 6.50$, d, $^3J_{\text{PH}} = 4.7 \text{ Hz}$) zu niedrigerer Frequenz verschoben ist. Nach Zugabe von $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ wurden wieder die ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale von **[13]** beobachtet. Diese Befunde sind dahingehend zu interpretieren, dass mit LDA wie im Fall von **[2]** zunächst eine Deprotonierung der CH-Gruppe in 4-Position des Phosphenium-Liganden unter Bildung von **[15]** stattgefunden hat, die nach Zugabe von Säure wieder rückgängig gemacht werden konnte (Schema 3.25). Versuche zur Isolierung oder weiteren Derivatisierung von **[15]** wurden bislang nicht unternommen.



Schema 3.25: Deprotonierung von **[13]** durch LDA. Reaktionsbedingungen: i) 1 Äquiv. LDA, - $\text{HN}(\text{iPr})_2$; ii) 1.1 Äquiv. $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$, - NEt_3 / - LiCl ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

3.6.2 Synthese und Reaktionen eines Mono-Phosphenium-Rhenium-Komplexes

Umsetzung von **[1]** mit $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ liefert den Komplex **[16]** (Schema 3.26), der durch Kristallisation aus n-Hexan bei -24°C in Form orangefarbener Kristalle isoliert und vollständig charakterisiert wurde. Das ^{31}P -NMR-Signal weist eine chemische Verschiebung von 231 ppm auf und ist wie das Signal von **[2]** durch eine partiell relaxierte Spin-Kopplung mit dem benachbarten quadrupolaren Rheniumatom (^{185}Re ; $I = 5/2$, natürliche Häufigkeit 37.4%, ^{187}Re ; $I = 5/2$, natürliche Häufigkeit 62.6%) verbreitert.



Schema 3.26: Darstellung von **[16]** aus **[1]** und $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 3.16), dass die Kristalle isotyp zu denen von **[2]** sind: Es liegen molekulare Phosphenium-Komplexe mit planarer Phosphorkoordination und kurzer Phosphor-Metall-Doppelbindung ($2.213(2) \text{ \AA}$) vor. Abgesehen von den gegenüber **[2]** etwas verlängerten Metall-Kohlenstoff / Phosphor-Abständen sind alle metrischen Parameter beider Komplexe sehr ähnlich.

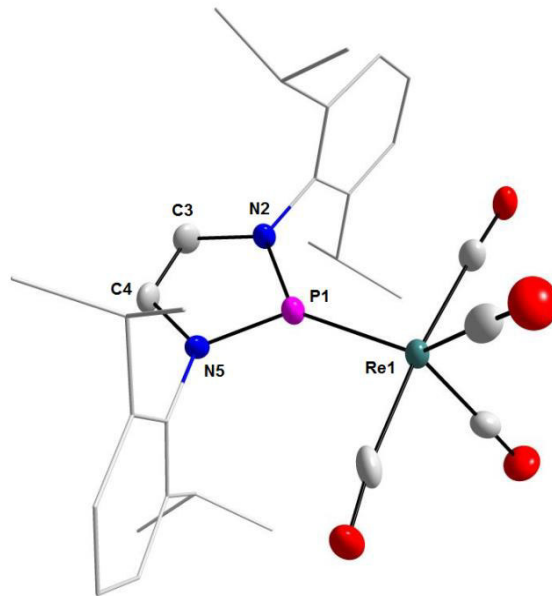


Abb. 3.16: Molekülstruktur von **[16]**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Verbindung kristallisiert mit einem Äquivalent n-Hexan (nicht abgebildet). Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von J. Bender.

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **[16]**.

Bindungslängen [Å]
P1-Re1: 2.213(2)
P1-N2: 1.674(6)
P1-N5: 1.678(7)
N2-C3: 1.407(11)
N5-C4: 1.406(10)
C3-C4: 1.322(12)
Bindungswinkel [°]
Winkelsumme an P1: 360.0 (10)

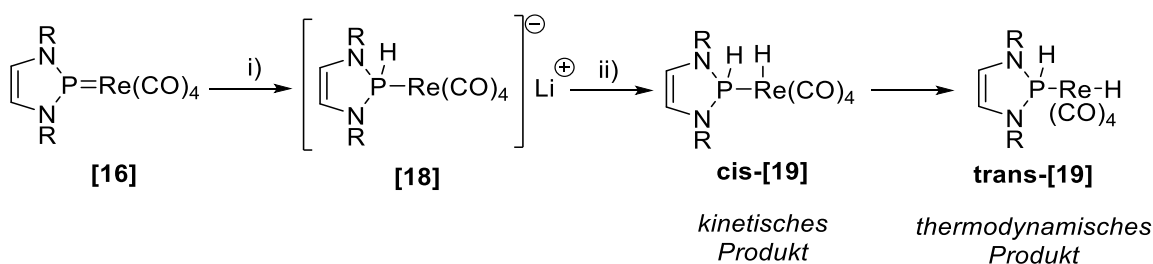
In seiner Reaktivität unterscheidet sich **[16]** deutlich von seinem leichteren Homologen **[2]**. Komplex **[16]** konnte ausgehend von **[17]** und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ nicht dargestellt werden. Sowohl bei Raumtemperatur als auch in siedendem Toluol konnte ^{31}P -NMR spektroskopisch nur eine unselektive Reaktion beobachtet werden. Bei Bestrahlung wird nicht wie im Fall von **[2]** selektive Bildung eines Dimeren, sondern eine unspezifische Zersetzung unter Bildung eines Produktgemisches beobachtet.

Die Reaktion mit Superhydrid verlief ähnlich wie im Fall von **[2]** unter selektiver Bildung eines Produkts, das aufgrund seiner spektroskopischen Daten ($\delta^{31}\text{P} = 85.7$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 325$ Hz) als anionischer Phosphankomplex **[18]** identifiziert wurde (Schema 3.27).

In-situ Protonierung des gebildeten Phosphan-Komplexes **[18]** mit NEt_3HCl lieferte eine Lösung, in der durch ein ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektrum die Bildung zweier verschiedener Metallhydride mit deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Hydrid-Signale (Produkt 1: $\delta^1\text{H} = -6.55$ ppm, $^2J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz; Produkt 2: $\delta^1\text{H} = -5.95$ ppm, $^2J_{\text{PH}} = 29.6$ Hz) nachweisbar war. Nach weiteren 20 h Reaktionszeit konnte nur noch das Hydrid-Signal bei -5.95 ppm nachgewiesen werden (Schema 3.27). Die Aufarbeitung mit n-Hexan ergab ein Produkt mit öliger Konsistenz, ähnlich wie es bei **[5]** erhalten wurde.

Die beobachteten zeitlichen Änderungen sind so zu erklären, dass Produkt 1 und 2 Isomere sind, von denen sich Produkt 1 langsam in Produkt 2 umwandelt. Die deutlich unterschiedliche Größe der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen zu den Hydrid-Liganden ist vereinbar mit dem Vorliegen von Stereoisomeren mit cis- bzw. trans-Anordnung von

Phosphan- und Hydrid-Ligand.^[100] Die chemische Verschiebung des ^{31}P -NMR Signals verändert sich bei der cis-trans-Umlagerung nicht (Schema 3.27), jedoch gibt es eine kleine Veränderung der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung ($^1J_{\text{PH}} = 320 \text{ Hz}$ für **cis**[19], $^1J_{\text{PH}} = 335 \text{ Hz}$ für **trans**[19]). Unter Berücksichtigung literaturbekannter Zusammenhänge wird die kleinere Kopplung einem cis-Isomer und die größere Kopplung einem trans-Isomer zugeordnet.^[100] Zunächst bildet sich als kinetisches Produkt **cis**-[19], welches sich in das thermodynamische Produkt **trans**-[19] umlagert.



Schema 3.27: Protonierung des anionischen Phosphan-Rhenium-Komplexes **[18]** mit NEt_3^+HCl in Benzol. Reaktionsbedingungen: i) 1.1 Äquiv. $\text{Li}[\text{BEt}_3]$, $-\text{BEt}_3$; ii) 1.1 Äquiv. NEt_3^+HCl , $-\text{NEt}_3$ / $-\text{LiCl}$; (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Nach Aufarbeitung mit n-Hexan wurde **trans**-[19], analog zu **[5]**, als hochviskoses Öl erhalten. Komplex **trans**-[19] ist thermisch noch stabiler als **[5]**, nach 10 h in siedendem Toluol lag **trans**-[19] unverändert vor. Bei Bestrahlung in THF lässt sich NMR-spektroskopisch zwar H_2 nachweisen, jedoch entstehen dabei keine definierten Phosphor-haltigen Folgeprodukte. Möglicherweise erfolgt als erster Reaktionsschritt in der Tat die Abspaltung von H_2 , das gebildete **[16]** zerfällt jedoch unter diesen Bedingungen.

Ähnlich wie **[2]** reagiert **[16]** mit NH_3BH_3 bereits bei Raumtemperatur unter Bildung geringer, aber spektroskopisch nachweisbarer Mengen von Dehydrogenierungsprodukten. Der Versuch einer Dehydrogenierung in präparativem Maßstab unter denselben Bedingungen wie im Fall von **[2]** (2.5 Mol-% Katalysator, Reaktionszeit 30 Stunden bei 50°C in einem Lösungsmittelgemisch THF / Toluol 2:1) verlief demgegenüber wenig befriedigend. NMR-spektroskopisch zeigte sich die Zersetzung von **[16]**. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum konnte zwar die überstöchiometrische Dehydrogenierung von NH_3BH_3 zu einer Mischung aus Borazin (25.2%), Polyborazylen (17.3%), Bicyclodiborazan (36%), Cyclotriborazan (8.8%), unverbrauchtes NH_3BH_3 (4.2) und unbekanntem Bor-Verbindungen (8.5%) beobachtet werden.

Umsetzung von **[16]** mit LDA liefert ein Produkt, dessen ^{31}P -NMR-Signal ($\delta^{31}\text{P} = 233$ ppm) im Vergleich zu dem des Edukts ($\delta^{31}\text{P} = 229$ ppm) nur geringfügig entschirmt ist. Wie im Fall von **[2]** wird durch ^1H - und ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren ein Signal eines isolierten ringständigen Wasserstoffatoms ($\delta^1\text{H}(\text{THF}) = 6.32$, $^3J_{\text{PH}} = 6.3$ Hz) bei geringerer chemischer Verschiebung als im Edukt **[16]** beobachtet. Nach Zugabe von NEt_3^+HCl konnten wieder die ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale von **[23]** ($\delta^1\text{H}(\text{THF}) = 7.02$ ppm, $^3J_{\text{PH}} = 8.9$ Hz) detektiert werden. Auch in diesem Fall lassen sich die spektroskopischen Befunde dahingehend interpretieren, dass mit LDA zunächst eine Deprotonierung des Phosphenium-Liganden erfolgte, die durch Einwirkung des Ammoniumsalzes rückgängig gemacht wurde. Komplex **[20]** ist sehr empfindlich und konnte weder durch Lösungsmittelgemische noch durch Zusätze wie TMEDA bisher isoliert werden. Eine weitere Derivatisierung oder Isolierung wurde bislang nicht durchgeführt.

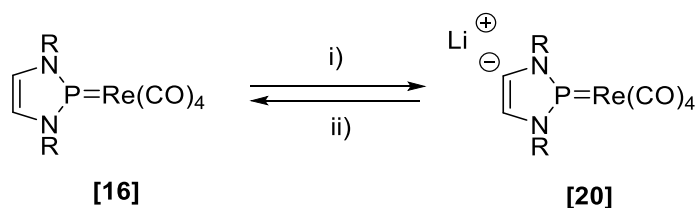
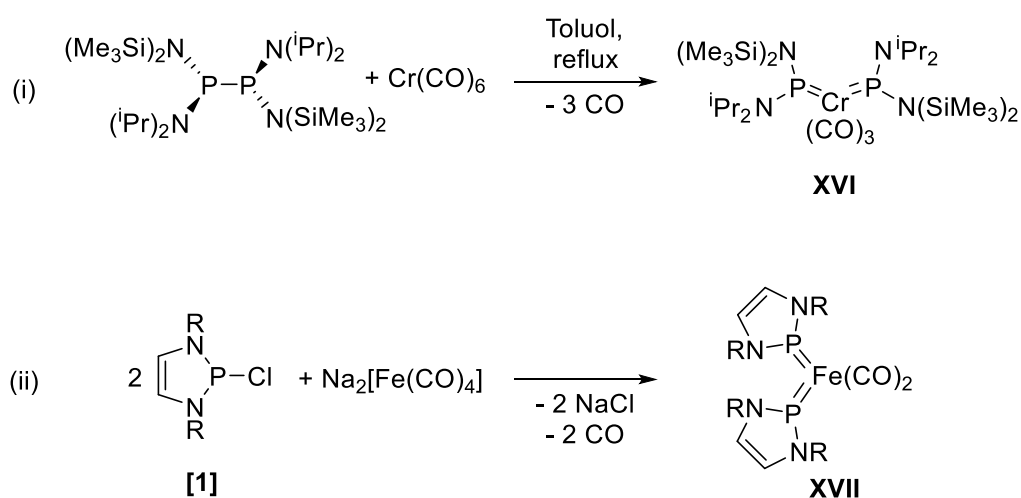


Abb. 3.17: Deprotonierung von **[16]** durch LDA. Reaktionsbedingungen:
 i) 1 Äquiv. LDA; ii) 1.1 Äquiv. NEt_3^+HCl , $-\text{LiCl}$ / $-\text{NEt}_3$ (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

4. Bis-Phosphenium-Metall-Carbonyl-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Synthese und Reaktionsstudien von Bis-Phosphenium-Komplexen vorgestellt. In der Literatur sind neben bimetallichen Komplexen mit verbrückenden Phosphenium-Liganden^[101–103] auch monometallische Komplexe mit zwei terminalen Liganden beschrieben, wobei für letztere nur wenige Beispiele bekannt sind. Zu diesen wenigen Beispielen zählen der Komplex **XVI** nach Lappert et al.^[104] und Komplex **XVII** nach Stadelmann et al.^[50]:



Schema 4.1: Synthese nicht-verbrückter Bis-Phosphenium Komplexe nach Lappert^[105] **XVI** und Stadelmann^[50] **XVII** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

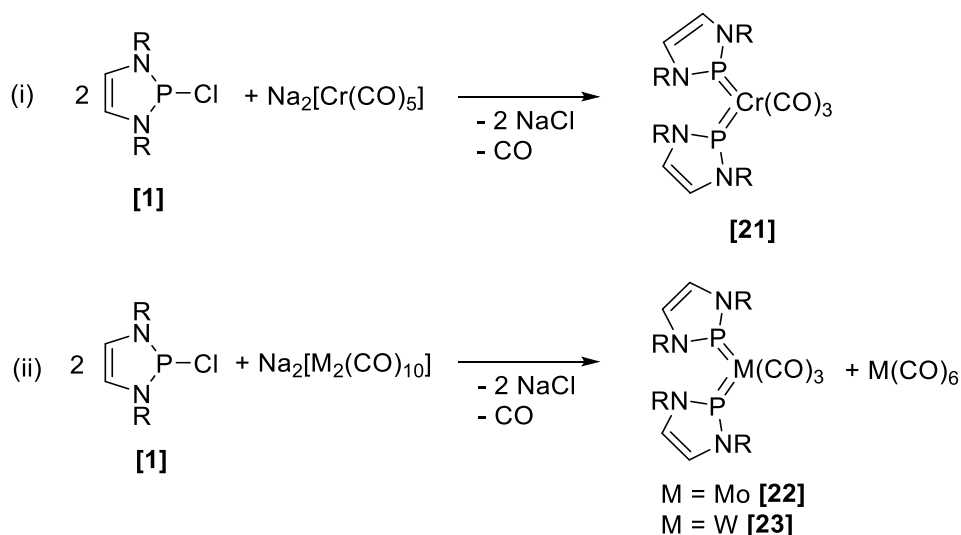
Komplex **XVI** ist durch Umsetzung eines Diphosphans mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in refluxierendem Toluol zugänglich (Schema 4.1, Gleichung (i)), während **XVII** durch eine Metathesereaktion zwischen dem Chloro-Phosphan **[1]** und dem Metallcarbonylat $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in akzeptabler Ausbeute (55%) erfolgte (Schema 4.1, Gleichung (ii)).^[50] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch kann für **XVI** eine chemische Verschiebung von 305 ppm nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu ist **XVII** hochfeldverschoben ($\delta^{31}\text{P} = 217.7$ ppm). Der Komplex von Stadelmann konnte kristallographisch untersucht werden und weist für Phosphenium-Komplexe typische Eigenschaften wie eine kurze Phosphor-Metall-Bindung und eine planare Umgebung am Phosphoratom auf.^[50] Da sich die Synthese von Phosphenium-Komplexen aus Chloro-Phosphan **[1]** und Metallcarbonylaten bei den zuvor beschriebenen Mono-Phosphenium-Komplexen ebenfalls bewährt hat, bietet sich eine Übertragung dieses Syntheseprotokolls auf Bis-Phosphenium-Komplexe an.

4.1 Synthese und ausgewählte Reaktionen von Bis-Phosphenium-Komplexen mit Chrom, Molybdän und Wolfram

Für die Synthese der Bis-Phosphenium-Komplexe wurden Metallcarbonylate von Chrom, Molybdän und Wolfram dargestellt. Das Chrom-Carbonylat $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ^[106,107] ist synthetisch gut zugänglich und stabil. Im Gegensatz dazu neigen die homologen Carbonylate $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$ und $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ sowohl in Lösung als auch als Feststoffe zu Zersetzung und Alterung.^[106] Daher wurde auf die stabileren Carbonylate $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ oder $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ ausgewichen.^[107] Die Reaktion des Chlor-Phosphans **[1]** mit $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ wurde ebenfalls untersucht, verläuft aber anders als im Fall der Molybdän und Wolfram-Komplexe und wird in einem eigenem Abschnitt (Kap. 4.4) behandelt.

Nach der Umsetzung von **[1]** mit den Carbonylaten $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ oder $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ im Verhältnis 2:1 können im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in allen drei Fällen tieffeldverschobene Signale im Vergleich zu **[1]** ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 141$ ppm) nachgewiesen werden (Chrom-Komplex: $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 239$ ppm; Molybdän-Komplex: $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 246$ ppm; Wolfram-Komplex: $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 233$ ppm), was als Indiz für die Bildung von Phosphenium-Komplexen genommen werden kann.^[32] Die Signale sind im ähnlichen Bereich wie die der Mono-Phosphenium-Komplexe und werden den Komplexen **[21]**, **[22]** und **[23]** zugeordnet (Schema 4.2 Reaktion (i) und (ii)). Der Wolfram-Komplex weist eine $^1J_{\text{PW}}$ Kopplung von 664 Hz auf. Diese Größenordnung der $^1J_{\text{PW}}$ Kopplung konnte auch bei anderen 1,3,2-Diazaphosphenium-Wolfram-Komplexen gefunden werden.^[32]

Die Carbonylate $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ reagieren mit **[1]** vermutlich unter Disproportionierung des Metallcarbonylats. Nach erfolgter Reaktion kann aus dem Rückstand durch Sublimation $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ erhalten werden. (Schema 4.2, Reaktion (ii)).



Schema 4.2: Synthese von **[21]**, **[22]** und **[23]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Nach Aufarbeitung mit n-Hexan und Lagerung einer gesättigten Lösung bei -24°C konnten für alle drei Komplexe Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Da die Komplexe **[21]**, **[22]** und **[23]** isotyp sind, ist beispielhaft die Kristallstruktur von **[22]** in Abbildung 4.1 dargestellt. Wichtige Bindungsparameter aller drei Komplexe sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

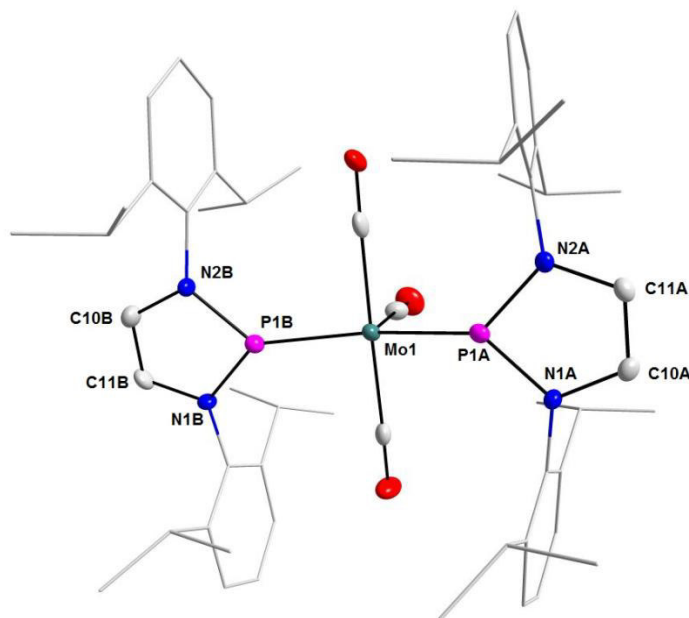


Abb. 4.1: Molekülstruktur von **[22]**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von S. H. Schindwein.

Tabelle 4.1: Wichtige Bindungslängen und -winkel von **[21]**, **[22]** und **[23]**.

Bindungen ^{a)}	[21] ^{c)}	[22]	[23]
P1-M1	2.118(2) / 2.121(2)	2.265(2) / 2.267(2)	2.260(2) / 2.257(2)
P1-N2	-	1.700(4) / 1.703(4)	1.696(5) / 1.684(4)
P1-N1/N5 ^{b)}	-	1.704(4) / 1.704(4)	1.692(4) / 1.687(5)
N2-C10 N2-C3 ^{b)}	-	1.393(6) / 1.392(6)	1.387(7) / 1.399(7)
N1-C11/ N5-C4 ^{b)}	-	1.385(7) / 1.398(6)	1.394(7) / 1.392(7)
C10-C11 C3-C4 ^{b)}	-	1.322(7) / 1.333(7)	1.327(7) / 1.319(7)
Bindungswinkel^{a)}			
Winkelsumme an P	359.3(5) / 359.0(5)	357.8(4) / 357.9(4)	358.5(6) / 358.1(6)
P-M1-P	-	152.23(5)	151.73(5)

^{a)} Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°]. ^{b)} Mehrfache Bezeichnungen aufgrund abweichender Atomnummierungen in **[21]** und **[23]**. ^{c)} Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes von **[21]** werden nur die Phosphor-Metall-Abstände und die Winkelsummen an den Phosphoratomen angegeben.

Die Röntgenstrukturanalyse von **[21]** lieferte nur einen Datensatz geringer Qualität, der nicht zufriedenstellend verfeinert werden konnte. Das Resultat ist allerdings ausreichend, die vorgeschlagene Molekülstruktur zu belegen, auf eine weitergehende Strukturdiskussion wird aber verzichtet. Beide Liganden weisen kurze Phosphor-Chrom-Abstände (2.118(2)Å / 2.121(2)Å) und eine planare Umgebung an den Phosphoratomen (Winkelsummen am Phosphor 359.3(5)° / 359.0(5)°) auf und können als Phosphenium-Liganden bezeichnet werden. Damit gleicht **[21]** den zuvor beschriebenen Mono-Phosphenium-Komplexen.

Die Strukturen von **[22]** und **[23]** sind zunächst überraschend, da keine bimetallischen Komplexe erhalten wurden. Die Umgebung der Phosphoratome der Komplexe **[22]** und **[23]** ist planar (Winkelsummen am Phosphor: 357.8(4)° / 357.9(4)° in **[22]** und 358.5(6)° / 358.1(6)° in **[23]**) und die Phosphor-Metall-Bindungen kurz (2.265(2)Å / 2.267(2)Å in **[22]** und 2.260(2)Å / 2.257(2)Å in **[23]**), sodass von Phosphenium-Liganden ausgegangen wird. Die Metalle sind verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert und zeigen einen stark geöffneten Phosphor-Chrom-Phosphor-Winkel von 152.23(5)° (**[22]**) / 151.73(5)° (**[23]**). Die planaren NHP-Ringe sind um 10.7° (**[22]**) und 12.8° (**[23]**) gegeneinander verdreht.

Eine Gegenüberstellung der Kalottenmodelle des Mono-Phosphenium-Komplexes **[2]** und des Bis-Phosphenium-Komplexes **[21]** zeigt die schlechtere Zugänglichkeit der Phosphor-Metall-Doppelbindung in Bis-Phosphenium-Komplexen (Abb. 4.2), was möglicherweise Auswirkungen auf deren Reaktivität hat.

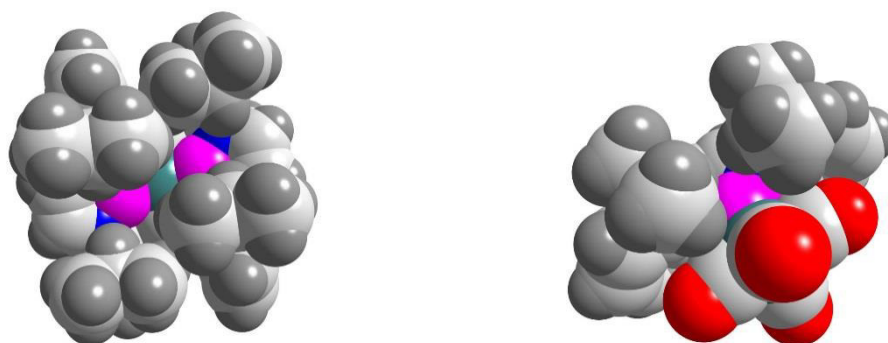
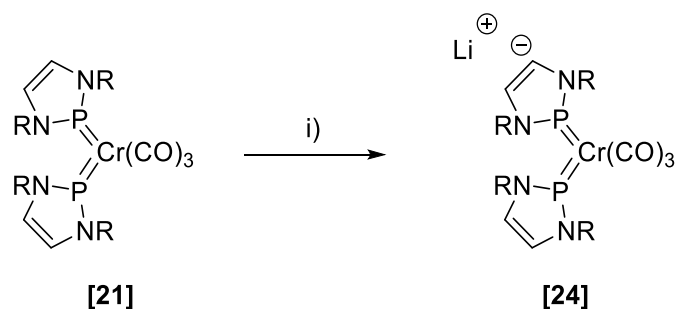


Abb. 4.2: Vergleich der Kalottenmodelle von **[21]** (links) und **[2]** (rechts). Violett: Phosphoratom, blau: Stickstoffatom, grün: Metallatom, grau: Kohlenstoffatome, dunkelgrau: Wasserstoffatome.

Der Komplex **[21]** geht bei Raumtemperatur und Normaldruck wie **[2]** keine Reaktion mit H_2 ein. Da beide Komplexe eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen (**[21]**: $\delta^{31}P\{^1H\} = 238$ ppm und **[2]**: $\delta^{31}P\{^1H\} = 246$ ppm), ist vermutlich auch hier eine zu große HOMO-LUMO-Lücke für die Inaktivität von **[21]** gegenüber H_2 verantwortlich.^[2]

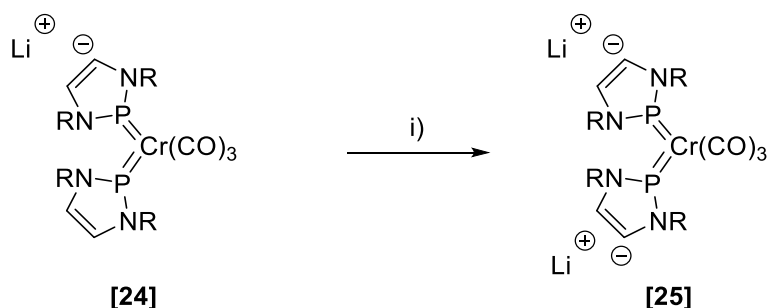
Im Unterschied zu **[2]** bleibt eine Reaktion von **[21]** mit $Li[HB(Et)_3]$ aus. Dem gegenüber wird eine glatte Umsetzung mit einem Äquivalent $MeLi$ beobachtet, wobei im Gegensatz zur analogen Reaktion von **[2]** kein nukleophiler Angriff am Phosphoratom erfolgt, sondern vielmehr eine Deprotonierung eines der NHP-Liganden an der C4-Position des Ringes unter Bildung von **[24]** nachgewiesen werden kann (Schema 4.3). Dieser Komplex liefert im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AB-System mit chemischen Verschiebungen bei 271 und 238 ppm mit einer $^2J_{PP}$ -Kopplung von 18 Hz, die auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Phosphenium-Liganden hindeuten. Die C4-Deprotonierung wird auch durch das 1H -NMR-Spektrum bestätigt, das zwei Signale im Verhältnis 2:1 für die ringständigen Wasserstoffatome der beiden Liganden zeigt. Wird anstatt $MeLi$ ein Äquivalent LDA eingesetzt, kann das gleiche Produkt beobachtet werden.



Schema 4.3: Reaktion von [21] mit MeLi oder LDA. Reaktionsbedingung: i) 1 Äquiv. MeLi oder LDA. (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Das Signal des deprotonierten Ring-Kohlenstoffatoms konnte im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 184.5 ppm identifiziert werden. Damit weist das deprotonierte Kohlenstoffatom von [24] eine vergleichbare chemische Verschiebung wie das entsprechende Kohlenstoffatom im deprotonierten Mono-Phosphenium-Komplex [10] ($\delta^{13}\text{C} = 186.2$ ppm) auf (Kap. 3.5).

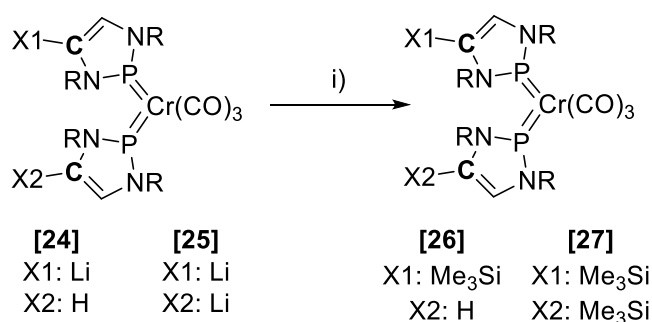
Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents LDA kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die partielle Bildung des zweifach lithiierten Komplexes [25] beobachtet. Die Umsetzung bleibt aber selbst mit Überschuss an LDA unvollständig. Quantitative Überführung von [21] in [25], das in Lösung durch ein- und zweidimensionale NMR-Messungen eindeutig identifiziert werden kann, gelingt erst durch Einsatz von stärker basischem MeLi oder n-BuLi. Im ³¹P-NMR-Spektrum liefert [25] nur ein Signal bei 265 ppm. Auch das ¹H-NMR-Spektrum enthält nur noch ein Signal für die beiden verbleibenden Wasserstoffatome der NHP-Ringe. Das ¹³C-NMR-Signal des quartären Kohlenstoffatoms der NHP-Ringe erscheint bei 180.5 ppm und hat damit ähnliche chemische Verschiebung wie das lithiierte Kohlenstoffatom in [24].



Schema 4.4: Reaktion von [24] mit n-BuLi. Reaktionsbedingung: i) 1 Äquiv. n-BuLi; (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die beiden lithiierten Bis-Phosphenium-Chrom-Komplexe [24] und [25] sind sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und reagierten bei bislang

allen Versuchen zur Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen (Et₂O, n-Hexan, DME) oder in Gegenwart von Donorliganden wie TMEDA oder 12-Krone-4 unter partieller Zersetzung, was eine Reinisolierung bisher verhinderte. Eine einwandfreie Derivatisierung gelang jedoch durch Umsetzung mit Me₃SiCl zu den chemisch stabileren Silylierungsprodukten (Schema 4.5). In beiden Fällen konnte dadurch NMR-spektroskopisch die Bildung neuer Produkte beobachtet werden. Während **[26]** nur in Lösung durch ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren charakterisiert wurde, konnte **[27]** nach Aufarbeitung mit n-Hexan in kristalliner Form isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Schema 4.5: Reaktion von **[24]** oder **[25]** mit Me₃SiCl. Reaktionsbedingung: i) 1 oder 2 Äquiv. Me₃SiCl; (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Von **[27]** konnte nach Aufarbeitung mit n-Hexan Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4.3) offenbart kurze Phosphor-Mangan-Abstände (2.113(1)-2.118(1)Å) und die Winkelsummen an den Phosphoratomen nahe 360° (359.83(14)-359.94(14)°), was das Vorliegen von Phosphenium-Liganden belegt. Das Chromatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert und zeigt einen geöffneten Phosphor-Chrom-Phosphor-Winkel von 133.33(1)°, wobei die NHP-Ringe um 52.4° gegeneinander verdreht sind. Weiterhin bemerkenswert ist die ausschließliche trans-Anordnung der Trimethylsilyl-Gruppen, was möglicherweise Packungseffekten des Kristalls geschuldet ist.

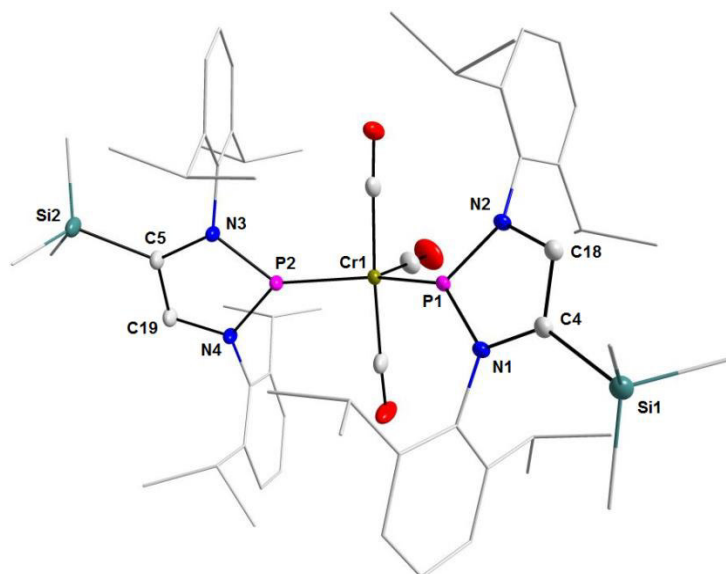


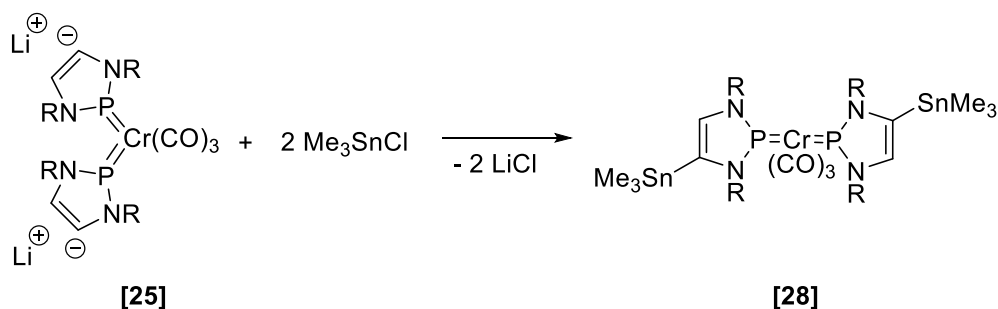
Abb. 4.3: Molekülstruktur von **[27]**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und sowohl die 2,6-Diisopropylphenylgruppen als auch die Methylgruppen am Silizium durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von S. H. Schindwein.

Tabelle 4.2: Wichtige Bindungslängen und -winkel von **[27]**

Bindungslänge [Å]	Bindungslänge [Å]
P2-Cr1: 2.113(1)	P1-Cr1: 2.118(1)
P2-N3: 1.699(2)	P1-N2: 1.705(2)
P2-N4: 1.703(2)	P1-N1: 1.700(2)
N3-C5: 1.417(2)	N2-C18: 1.391(2)
N4-C19: 1.391(2)	N1-C4: 1.421(2)
C5-C19: 1.349(2)	C4-C18: 1.347(2)
C5-Si2: 1.885(2)	C4-Si1: 1.889(2)
Bindungswinkel [°]	Bindungswinkel [°]
Winkelsumme an P2: 359.83(14)	Winkelsumme an P1: 359.94(14)
P1-Cr1-P2: 133.33(2)	

Die Reaktion des dilithiierten Komplexes **[25]** mit zwei Äquivalenten Me_3SnCl lieferte analog zu Silylierung von **[27]** den stannylierten Komplex **[28]**, der in geringer Ausbeute isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Der erfolgreiche Einbau der Me_3Sn -Gruppe konnte durch das Auftreten von Kreuzsignalen zwischen Zinn und dem verbliebenen Proton im ^1H - ^{119}Sn -HMQC-NMR-Spektrum bzw. zwischen einer Methylgruppe am Zinn und dem verbliebenen Proton im ^1H -NOESY-

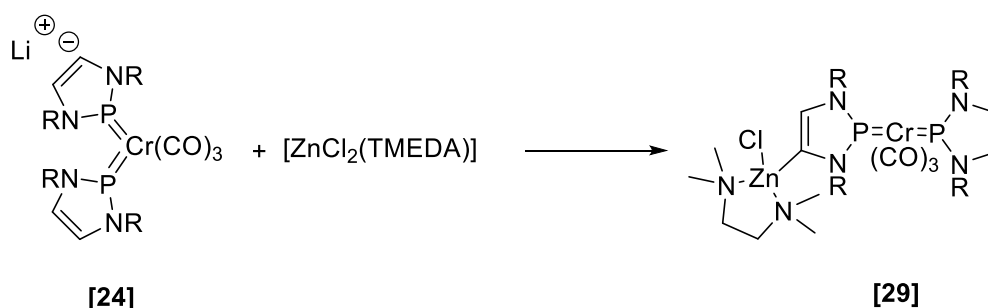
NMR Spektrum direkt nachgewiesen werden. Diese Befunde legen die erfolgreiche Stannylierung der beiden Phosphenium-Liganden nahe:



Schema 4.6: Umsetzung von [25] mit Me_3SnCl ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

Versuche zur Transmetallierung von [24] und [25] mit $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$ oder $^i\text{PrMgCl}$ lieferten Produkte, deren spektroskopische Daten einen erfolgreichen Metallaustausch nahelegen, die jedoch nicht in reiner Form isoliert werden konnten. Die Identifizierung dieser Reaktionsprodukte soll im Folgenden an zwei exemplarischen Fällen illustriert werden.

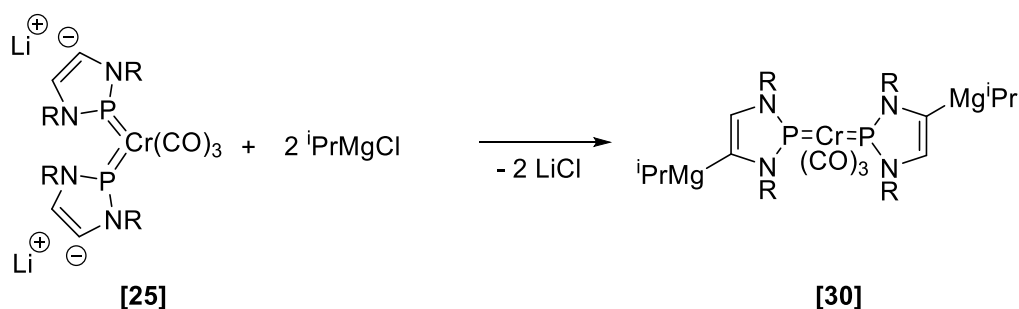
Der als Produkt der Umsetzung von [24] mit $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$ postulierte Komplex [29] (Schema 4.7) liefert im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 249 und 236 ppm sowie einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 31 Hz. Im ^1H -NMR-Spektrum treten zwei Signale mit relativen Intensitäten von 1:2 für das isolierte Wasserstoffatom des einen und die $(\text{CH})_2$ -Einheit des anderen NHP-Liganden auf. Ein ^1H -NOESY-Kreuzsignal zwischen der Methylgruppe des TMEDA und dem verbliebenen ringständigen Wasserstoffatom liefert einen direkten Beleg für den Einbau des $[\text{ZnCl}(\text{TMEDA})]$ -Fragments.



Schema 4.7: Umsetzung von [24] mit $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$ ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

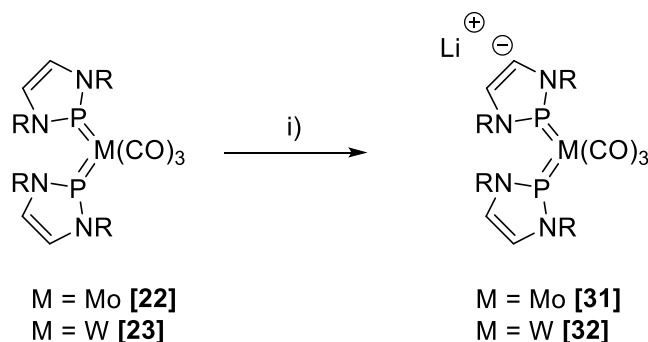
Die Reaktion von [25] mit zwei Äquivalenten $^i\text{PrMgCl}$ lieferte ein Produkt, dessen ^{31}P -NMR-Signal als Singulett bei 254 ppm erscheint. Im ^1H -NMR Spektrum tritt das

Signal des Methinprotons einer ⁱPr-Gruppe bei -0.27 ppm auf, dessen Integral mit denen der ringständigen Wasserstoffatome beziehungsweise der Methin-Wasserstoffatome der 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten in einem ganzzahligen Verhältnis (1:1:4) steht. Die Formulierung des Produktes als der di-magnesierte Komplex **[30]** wird durch den chemischen Befund gestützt, dass nach Zugabe von NEt₃*HCl eine quantitative Rückbildung von **[21]** nachgewiesen werden kann. Aufbauend auf diesen Indizien wird folgende Gesamtreaktion angenommen:



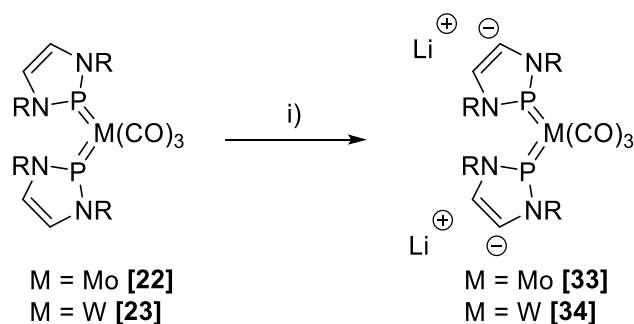
Schema 4.8: Umsetzung von **[25]** mit ⁱPrMgCl (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Bei einer Umsetzung von **[22]** und **[23]** mit Li[HBEt₃] konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch keine Veränderung festgestellt werden. Wird **[22]** oder **[23]** mit einem Äquivalent einer starken Base wie n-BuLi versetzt, können zwei neue Dubletts im ³¹P-NMR Spektrum beobachtet werden, was auf zwei unterschiedliche Phosphenium-Liganden hindeutet. Die chemische Verschiebung des Molybdän-Komplexes beträgt 265 und 248 ppm mit einer ²J_{PP}-Kopplung von 118 Hz. Der Wolfram-Komplex weist eine chemische Verschiebung von 241 und 234 ppm mit einer ²J_{PP}-Kopplung von 140 Hz auf. Ein Vergleich von ¹H- und ¹H-³¹P-HMQC-NMR Spektrum zeigt jeweils, dass das Verhältnis der ringständigen Wasserstoffatome der zwei Liganden 2:1 beträgt. Somit kann von einer einfachen Deprotonierung eines NHP-Liganden ausgegangen werden (Schema 4.9).



Schema 4.9: Reaktion von **[22]** oder **[23]** mit einem Äquivalent n-BuLi. Reaktionsbedingung: i) 1 Äquiv. n-BuLi / -C₄H₁₀; M = Mo, W; (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Bei Umsetzung von **[22]** oder **[23]** mit zwei Äquivalenten n-BuLi kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum ein neues Signal beobachtet werden (Molybdän-Komplex: $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 263$ ppm, Wolfram-Komplex: $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 242$ ppm). Durch die Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals und die Hochfeldverschiebung der ringständigen Wasserstoffatome wird von einer Deprotonierung beider NHP-Liganden ausgegangen (Schema 4.10).

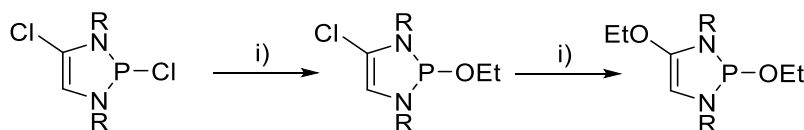


Schema 4.10: Reaktion von **[22]** oder **[23]** mit zwei Äquivalenten n-BuLi. Reaktionsbedingung: i) 2 Äquiv. n-BuLi / - 2 C₄H₁₀; M = Mo, W; (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die Zugabe von NEt₃*HCl führt in allen beschriebenen Fällen der Deprotonierung zur Rückbildung von **[22]** oder **[23]**.

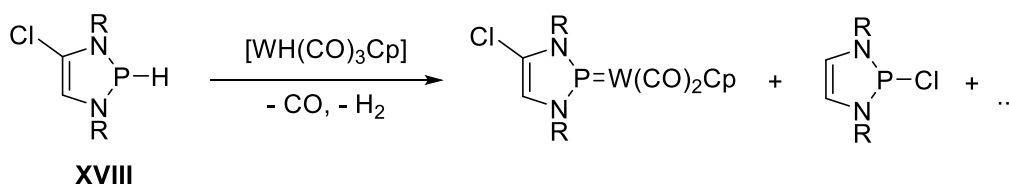
4.2 Alternative Darstellung C-lithierter Bis-Phosphenium-Chrom-Komplexe

In der Literatur gibt es einige Beispiele dafür,^[108,109] dass 2,4-Dichloro-1,3,2-Diazaphospholene sowohl mit dem phosphor- als auch dem kohlenstoffgebundenen Chloratom Reaktionen eingehen können, wie eine von Pudovik et al. beobachtete Reaktion zeigt (Schema 4.11).^[108]



Schema 4.11: Umsetzung von 2,4-Dichloro-1,3-dicyclohexyl-1,3,2-diazaphospholen mit Ethanol in Anwesenheit einer Base. Reaktionsbedingung: i) 1 Äquiv. Ethanol, 1 Äquiv. NEt₃; (R = Cyclohexyl).

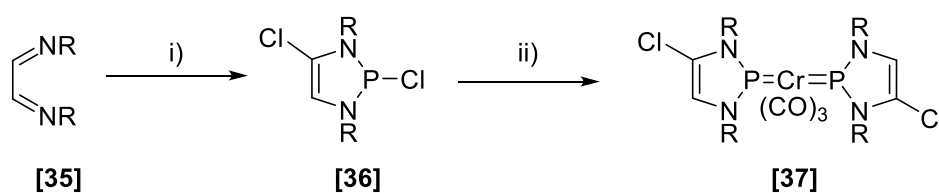
Gudat et al.^[109] beobachten bei der Umsetzung von **XVIII** mit [WH(CO)₃Cp] die Bildung eines 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholens als Nebenprodukt, was sie einer Reduktion der Kohlenstoff-Chlor-Bindung zuschreiben:



Schema 4.12: Umsetzung von 2-Hydrido-4-chloro-1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholen **XVIII** mit $\text{WH}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($\text{R} = \text{Mesityl}$).^[109]

Diese Befunde zeigen, dass der 4-Chloro-Substituent in einem 1,3,2-Diazaphospholen offensichtlich eine gewisse Reaktivität besitzt. Da Metallierungen von Kohlenstoff-Chlor-Bindungen in Direktsynthesen oder Metall-Halogen-Austauschreaktionen etablierte Strategien zur Synthese metallorganischer Verbindungen darstellen,^[98] wurde vermutet, dass entsprechende 4-Chlor-substituierte Derivate von **[21]** ebenfalls als mögliche Vorstufen für Kohlenstoff-lithiierte Phospheniumkomplexe in Frage kommen. Dieser Fragestellung wird im Folgenden nachgegangen.

Die Synthese eines Bis-(4-Chloro)-substituierten Derivats von **[21]** wurde in Analogie zur zuvor beschriebenen Darstellung von **[21]** durchgeführt. Dazu wurde zunächst nach der Methode von Pudovik^[110] aus dem 1,4-Diazabutadien **[35]** das 2,4-Dichlor-Diazaphospholen **[36]** hergestellt und nach Aufarbeitung in Form farbloser Kristalle isoliert. Anschließende Metathese mit $[\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ lieferte die Zielverbindung **[37]**, die nach Kristallisation aus n-Hexan bei -24°C ebenfalls rein isoliert wurde (Schema 4.13).



Schema 4.13: Darstellung von **[37]**. Reaktionsbedingungen: i) 1.5 Äquiv. NEt_3 , 1 Äquiv. PCl_3 ; ii) 0.5 Äquiv. $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

Sowohl das 2,4-Dichloro-diazaphospholen **[36]** als auch der Bis-Phosphenium-Komplex **[37]** wurden röntgenkristallographisch charakterisiert. Die Molekülstrukturen im Kristall und wichtige Bindungsparameter sind in Abbildung 4.4 und Tabelle 4.3 wiedergegeben:

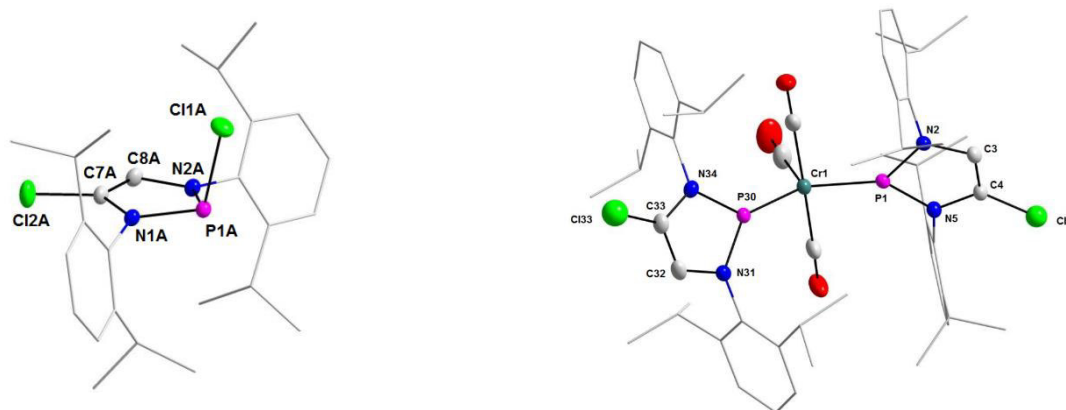


Abb. 4.4: Eine von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülstrukturen von **[36]** (links). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zwei Isopropyl-Gruppen der 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten sind fehlgeordnet (nicht abgebildet). Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von S. H. Schlindwein. Zum Vergleich die Kristallstruktur von **[37]** (rechts). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden auch hier alle Wasserstoffatome entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Komplex **[37]** kristallisiert mit einem halben Äquivalent *n*-Hexan, die Chloratome sind im Verhältnis 90:10 fehlgeordnet (nicht abgebildet). Gemessen, gelöst und verfeinert von Dr. M. Nieger.

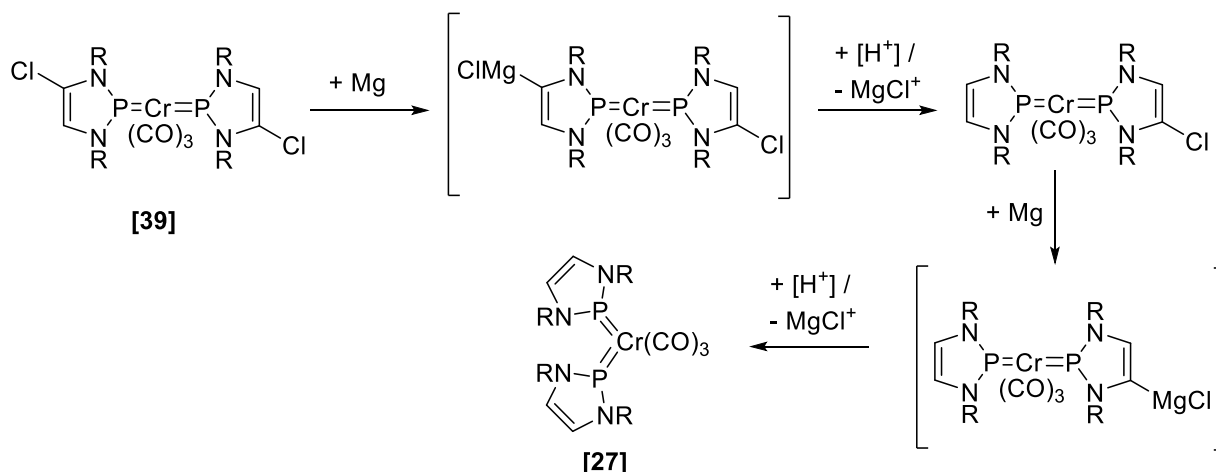
Tabelle 4.3: Wichtige Bindungslängen und -winkel von **[36]** und **[37]**.

Bindungen ^{a)}	[36] ^{b)}	[37]
P1-Cr1 / P30-Cr1	-	2.112(1) / 2.113(1)
P1-Cl1	2.212(1) / 2.209(1)	-
P1-N1	1.691(2) / 1.688(2)	1.711(2) / 1.708(2)
P1-N2 / P30-N34	1.681(2) / 1.680(2)	1.703(2) / 1.711(2)
P1-N2	1.681(2) / 1.680(2)	1.703(2) / 1.711(2)
P1-N5 / P30-N31	1.681(2) / 1.680(2)	1.703(2) / 1.711(2)
N1-C7	1.401(3) / 1.403(3)	1.393(3) / 1.394(3)
N2-C3 / N34-C33	1.401(3) / 1.403(3)	1.393(3) / 1.394(3)
N2-C8	1.408(3) / 1.411(3)	1.400(3) / 1.402(3)
N5-C4 / N31-C32	1.408(3) / 1.411(3)	1.400(3) / 1.402(3)
C7-C8	1.330(4) / 1.325(4)	1.327(3) / 1.319(4)
C3-C4 / C33-C32	1.330(4) / 1.325(4)	1.327(3) / 1.319(4)
C7-Cl2	1.714(2) / 1.710(2)	1.689(5) / 1.656(6)
C4-Cl4 / C33-Cl33	1.714(2) / 1.710(2)	1.689(5) / 1.656(6)
Bindungswinkel^{a)}		
P1-Cr1-P30	-	134.67(3)
Winkelsumme an P1 / P30	295.56(26) / 295.95(26)	359.74(24) / 359.93(26)

^{a)} Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°]. ^{b)} Werte beziehen sich auf zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

Die Molekülstruktur von **[37]** zeigt Charakteristika eines Phosphenium-Komplexes mit formaler Phosphor-Metall-Doppelbindung (kurze Phosphor-Metall-Abstände von 2.112(1)Å / 2.113(1)Å) und weist eine planare Koordination an den Phosphoratomen (Winkelsumme am Phosphor: 359.74(24)° / 359.93(26)°) auf. Die Phosphor-Metall-Bindungslängen sind vergleichbar zu denen in **[21]** (2.118(2) Å / 2.121(2) Å). Die Phosphor-Stickstoff-Bindungen in **[37]** (1.703(2)Å bis 1.711(2)Å) sind als Folge der Metallkoordination länger als in **[36]** (1.680(2)Å bis 1.691(2)Å). Die Phosphor-Chlor-Bindung ist in **[36]** (2.212(1)Å / 2.209(1)Å) kürzer als in **[1]** (2.243(1)Å),^[53] was auf einen elektrophileren Charakter des NHP⁺-Fragments in **[36]** hindeutet.

Zur Überführung in eine Grignard-Verbindung wurde **[37]** mit frisch gemörserten Magnesiumspänen in THF versetzt. Auch nach mehreren Tagen war im ³¹P-NMR-Spektrum nur das Signal des nicht umgesetzten Edukts sichtbar. Bei Verwendung einer aktivierten Form von Magnesium (Rieke-Magnesium^[111]) konnten im Verlauf einer ³¹P-NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung Signale mehrerer intermediär auftretender AX-Spinsysteme beobachtet werden, die Komplexen mit unterschiedlichen Phospheniumliganden zugeschrieben werden müssen. Dies ist zunächst unerwartet, da bei einer glatten Magnesiierung nur ein Zwischenprodukt erwartet wird. Am Ende der Reaktion kann nur noch ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 239 ppm beobachtet werden, welches **[21]** zugeordnet werden konnte. Eine Erklärung für die beschriebenen Beobachtungen ist, dass zunächst eine Metallierung der Chlor-Kohlenstoff-Bindungen erfolgt, die Metallierungsprodukte aber anschließend durch bislang nicht identifizierte H-acide Reaktanden sukzessive zu **[21]** protoniert werden. Die nachweisbaren Intermediate wären dann Komplexen mit Cl / MgCl-, Cl / H- oder MgCl / H-substituierten Phosphenium-Liganden zuzuordnen (Schema 4.14).



Schema 4.14: Postulierte Reaktion von **[37]** mit Rieke-Magnesium (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

4.3 NMR- und IR-spektroskopische Trends zur Evaluierung der NHP-Deprotonierung

Arbeiten von z. B. Hevia et al., die eine Tieffeldverschiebung des substituierten Rückgrat-Kohlenstoffatoms sowie eine Hochfeldverschiebung des verbliebenen ringständigen Protons bei der Deprotonierung eines N-heterozyklischen Carbens beobachteten, zeigen, dass Deprotonierung am C4-Atom eines NHCs charakteristische Muster spektroskopischer Daten liefert.^[96] Diese Muster sind durchaus von diagnostischem Wert und können helfen, Metallierungsprodukte bereits in der Reaktionslösung anhand ihrer spektroskopischen Daten zu identifizieren. Die folgende Analyse belegt, dass auch die Daten der dargestellten metallierten Phospheniumkomplexe charakteristische Trends aufweisen, die durchaus mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf weitere Komplexe übertragbar sein dürften.

Die NHP-Liganden in den untersuchten Komplexen sind in der Regel symmetrisch substituiert. Bei Metallierung des NHPs kommt es zum Verlust dieser Symmetrie und einer Verdopplung der Signalsätze der Stickstoff-Substituenten,^[96] welche aber nur in 1H -NMR-Spektren zuverlässig erkennbar sind und somit keinen Ansatz zur Analyse von Reaktionslösungen bieten. In Bis-Phosphenium-Komplexen führt eine Mono-Metallierung zur Inäquivalenz der beiden NHP-Gruppen, was in ^{31}P -NMR-Spektren durch das Auftreten von AX-Kopplungsmustern erkennbar ist.

Durch erfolgte Metallierung am NHP-Liganden ändern sich die chemischen Verschiebungen von Phosphor- und ringständigen Wasserstoffatomen in charakteristischer Weise. Für einen besseren Vergleich sind die Differenzen der

chemischen Verschiebungen von unmetallierten und metallierten Phosphenium-Komplexen dieser Arbeit in Tabelle 4.4 aufgeführt. Das Ausmaß der Änderung der chemischen Verschiebung durch die C4-Lithiierung scheint vom Zentralatom abhängig zu sein. Bei Metallen der ersten Übergangsmetallreihe ergibt sich nach Deprotonierung im ^{31}P -NMR eine Tieffeldverschiebung von 23 bis 32 ppm, während diese Tieffeldverschiebung bereits in der zweiten Übergangsmetallreihe im Beispiel von Molybdän mit 16 bis 18 ppm weniger ausgeprägt ist. Noch geringer fällt die Verschiebung bei Rhenium und Wolfram mit 4 bis 10 ppm aus. Einfach deprotonierte Bis-Phosphenium-Komplexe weisen für den metallierten Phosphor-Liganden einen ähnlichen Trend auf, während die chemische ^{31}P -Verschiebung des unmetallierten Liganden nahezu unverändert bleibt. Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich bei allen Komplexen eine Hochfeldverschiebung der verbliebenen Protonen im metallierten Ring in der Größenordnung von 0.6 bis 0.7 ppm beobachten. Interessanterweise kommt es auch im unmetallierten Liganden zu einer Hochfeldverschiebung der ringständigen Wasserstoffatome um 0.28 bis 0.31 ppm.

Tabelle 4.4: Durch C4-Lithiierung induzierte Änderung der ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Phosphor- und der verbleibenden ringständigen Wasserstoffatome in Phosphenium-Komplexen $[(\text{NHP})_n\text{M}(\text{CO})_m]$ (M = Mn, Re, Co, Cr, Mo, W; n = 1, 2; m = 3, 4).

Verbindung	$\Delta\delta^1\text{H}$ (NCH)	$\Delta\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
Mono-Phosphenium-Komplexe		
[2]	-0.6	+23
[13]	-0.67	+27
[16]	-0.69	+4
Bis-Phosphenium-Komplexe		
[21]	-0.41 ^{a)} und -0.29 ^{b)} / -0.66 ^{c)}	+32 ^{a)} und -3 ^{b)} / +24 ^{c)}
[22]	-0.42 ^{a)} und -0.31 ^{b)} / -0.68 ^{c)}	+18 ^{a)} und +1 ^{b)} / +16 ^{c)}
[23]	-0.47 ^{a)} und -0.28 ^{b)} / -0.70 ^{c)}	+9 ^{a)} und +2 ^{b)} / +10 ^{c)}

$\Delta\delta$: Differenz der chemischen Verschiebung zwischen metalliertem und unmetalliertem Komplex. In THF, Angaben in ppm. ^{a)} metallierter Phosphor-Ligand im einfach deprotonierten Bis-Phosphenium-Komplex ^{b)} unmetallierter Phosphor-Ligand im einfach deprotonierten Bis-Phosphenium-Komplex; ^{c)} zweifach deprotonierter Bis-Phosphenium-Komplex.

IR-Spektroskopisch kann die Substitution des ringständigen Wasserstoffatoms ebenfalls nachvollzogen werden. Insgesamt ist mit steigender C-X-Bindungspolarität

eine zunehmende Blauverschiebung der ν CO-Banden zu beobachten. Beispielsweise nehmen die Frequenzen der ν CO-Streckschwingungen der Bis-Phosphenium-Komplexe in der Reihenfolge [25] – [27] – [21] – [37] mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten (Li – SiMe₃ – H – Cl) zu. Bei den Mono-Phosphenium-Mangan-Komplexen können vergleichbare Änderungen beobachtet werden (Tabelle 4.5).

Aus dem Trend kann man folgern, dass die π -Acidität der NHP-Liganden in gleicher Reihenfolge steigt, was für die Verbindungen mit 4-H- bzw. 4-Chlor-Substituenten mit der Lewis-Acidität der freien 1,3-Di-tert-butyl-substituierten Phospheniumionen korreliert^[112] und zeigt, dass sich die Liganden-Eigenschaften signifikant durch die Variation der 4-Substitution beeinflussen lassen.

Tabelle 4.5: Vergleich CO-Schwingungen von [2], [10], [12], [37], [21], [25] und [37].

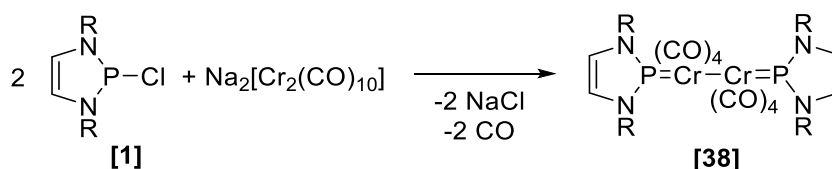
Verbindung	ν [cm ⁻¹] CO		
Mono-Phosphenium-Komplexe			
[2]	2019	1937	1903
[12]	2019	1933	1915
[10] ^{a)}	2027	1950	1920
Bis-Phosphenium-Komplexe			
[37]	1971	1911	1899
[21]	1963	1934	1886
[27]	1961	1893	1880
[25] ^{a)}	1932	1844	

^{a)} In d₈-THF.

4.4 Synthese eines bimetallichen Bis-Phosphenium-Chrom-Komplexes

Im Licht der zuvor beschriebenen Synthesen der Molybdän und Wolfram-Komplexe **[22]** und **[23]** aus zwei-kernigen Carbonylaten erschien es auch von Interesse die analoge Reaktion von Chloro-NHP **[1]** mit $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ zu untersuchen. $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ ist zwar wie die analogen Molybdän und Wolfram-Komplexe in der Literatur beschrieben,^{[107][113]} allerdings lieferten alle im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Syntheseveruche nur Gemische aus $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ und $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$. Dies macht stöchiometrisches Arbeiten unmöglich. Um dennoch eine Einschätzung der Reaktivität des Chlor-Phosphans **[1]** gegenüber $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ zu erhalten, wurden die erhaltenen Mischungen von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ / $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit einem stöchiometrischen Überschuss **[1]** umgesetzt.

Bei Umsetzung von **[1]** mit $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, das durch $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ verunreinigt war, konnte neben dem bekannten Signal für **[21]** ein weiteres Signal im ^{31}P -NMR Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von 226 ppm beobachtet werden. Das neue Produkt ist in n-Hexan nur bedingt löslich, sodass ein Großteil von **[21]** und überschüssigem **[1]** durch Extraktion mit n-Hexan entfernt werden können. Der Rückstand der Extraktion wurde in n-Hexan oder Toluol aufgenommen. Eine geringe Menge von Solvaten des Produkts wurden zusammen mit kristallinem **[21]** durch Lagerung der n-Hexan- oder Toluol-Lösung bei -24°C erhalten und durch manuelle Selektion abgetrennt. In beiden Solvaten liegen Moleküle des Zweikernkomplexes **[38]** vor, in dem zwei $[\text{NHP-Cr}(\text{CO})_4]$ -Fragmente durch eine zentrale Chrom-Chrom-Bindung verbunden sind (Schema 4.15).



Schema 4.15: Darstellung von **[38]**. Gezeigt ist die Reaktion mit $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, obwohl ein Gemisch mit $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ eingesetzt wurde (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Obwohl beide Solvate in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren (monoklin, $\text{P}2_1/\text{n}$ bzw. orthorhombisch, Fddd) unterscheiden sich die Molekülstrukturen von **[38]** nicht signifikant. Eine Darstellung der Molekülstruktur des Toluol-Solvats ist in

Abbildung 4.5 zeigt und ausgewählte metrische Parameter für beide Strukturen sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

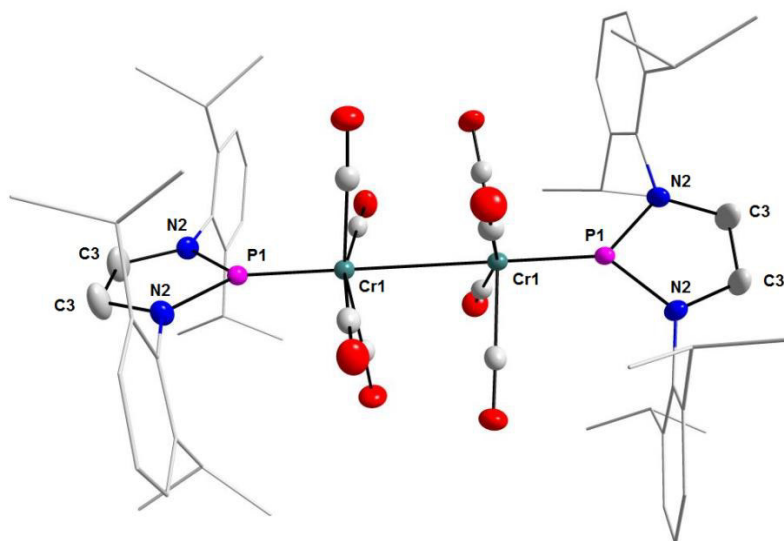


Abb. 4.5: Molekülstruktur von **[38]** im Kristall eines 1:1 Solvats mit Toluol. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von S. H. Schindwein.

Tabelle 4.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel **[38]**.

Bindungen ^{a)}	Toluol-Solvat ^{b)}	n-Hexan-Solvat
P1-Cr1:	2.081(1)	2.084(1) - 2.085(1)
P1-N2:	1.683(2)	1.685(1) - 1.685(1)
P1-N5:	-	1.688(1) - 1.687(1)
N2-C3:	1.385(3)	1.386(2) - 1.397(1)
N5-C4:	-	1.396(2) - 1.398(2)
C3-C3:	1.352(6)	-
C3-C4:	-	1.335(2) - 1.336(2)
Cr1-Cr1:	2.975(1)	2.996(1)
Bindungswinkel^{a)}		
Winkelsumme an P1:	360.00(21)	359.96(15) - 359.98(14)

^{a)} Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°]. ^{b)} Aufgrund der Kristallsymmetrie des Toluol-Solvats sind einige Bindungen äquivalent.

Aufgrund der Kristallsymmetrie des Toluol-Solvats sind die beiden Molekülhälften wie auch die zwei unterschiedlichen Phosphor-Stickstoff und Kohlenstoff-Stickstoff-Abstände im gleichen Ring äquivalent. Komplex **[38]** ist ein Zwei-Kern-Komplex mit

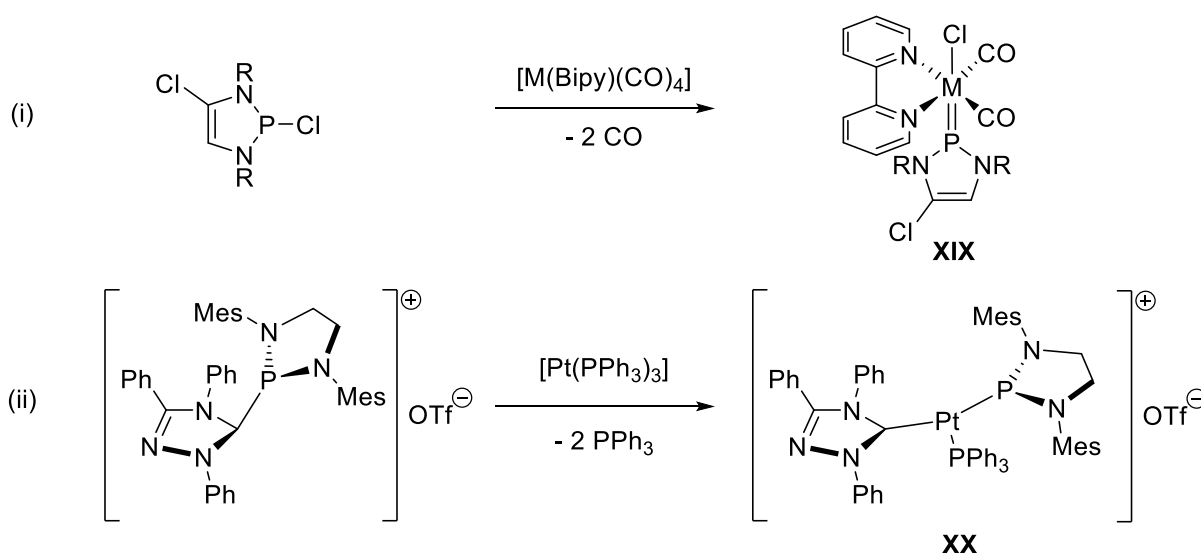
zwei oktaedrisch koordinierten und über eine zentrale Einfachbindung verbundenen Chromatomen. In trans-Stellung zur Chrom-Chrom-Bindung trägt jedes Metallatom einen terminalen NHP-Liganden, welcher einen planaren 5-Ring mit planarer Koordination am Phosphoratom aufweist (Winkelsumme am Phosphor $359.96(15)^\circ$ - $360.00(21)^\circ$). Die Phosphor-Chrom-Bindungen ($2.081(1)\text{\AA}$ - $2.085(1)\text{\AA}$) sind kürzer als in **[37]** ($2.112(1)\text{\AA}$ / $2.113(1)\text{\AA}$), sodass von Phosphenium-Liganden ausgegangen werden kann. Die $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Einheiten sind zueinander annähernd ekliptisch und die NHP-Ebenen um 37.8° gegeneinander verdreht. Die Chrom-Chrom-Bindung ist leicht kürzer als im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion ($2.995(1)\text{\AA}$).^[113,114]

Das für **[38]** gefundene Strukturmotiv ist ungewöhnlich, weil in bisher bekannten zwei-kernigen Phosphenium-Komplexen^[26,101,102] immer die verbrückende Koordination des NHP-Liganden bevorzugt wird. Möglicherweise ist bei **[38]** die Aktivierungsenergie für die Schaffung einer freien Koordinationsstelle (CO-Eliminierung) für eine verbrückende Koordination zu hoch. Ein weiteres mögliches Argument gegen eine NHP-Verbrückung in **[38]** ist die vorliegende Chrom-Chrom-Einfachbindung. Diese müsste bei erfolgter NHP-Verbrückung erhalten bleiben, was eventuell energetisch ungünstig ist.

Die Struktur mit einer nicht durch verbrückende Liganden unterstützte Chrom-Chrom-Bindung in **[38]** verspricht eine interessante Redoxchemie. Versuche zur elektrochemischen Reduktion/Oxidation (Cyclovoltammetrie in THF mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat als Leitsalz) ergaben irreversible Oxidation mit einem Peakpotential bei 0.8 Volt und irreversible Reduktion mit einem Peakpotential bei -1.55 Volt gegen Ferrocen^{0/+1}. Da **[38]** bisher nur als Nebenprodukt verfügbar ist, war die erhaltene Menge zwar für eine analytische Charakterisierung, nicht aber für präparative chemische Studien ausreichend.

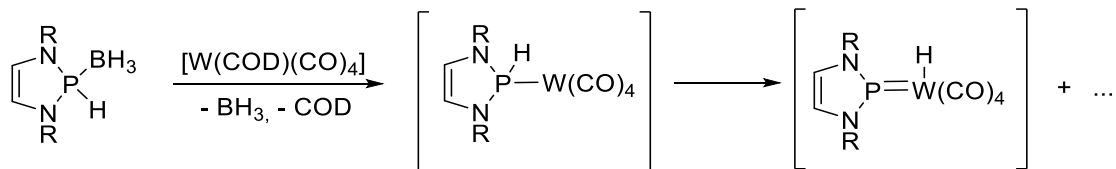
5. Umsetzungen eines 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholens mit reaktiven Metallcarbonyl-Komplexen

Da eine kooperative H₂-Übertragung auf Bis-Phosphenium-Metall-Komplexe bisher nicht zufriedenstellend gelungen war, stellte sich die Frage, ob die erwarteten Reaktionsprodukte überhaupt existente Verbindungen darstellen. Um diesen Nachweis zu führen, wäre es von Interesse, die Zielverbindungen über einen alternativen Syntheseweg herstellen zu können. Als besonders vielversprechend für diesen Zweck erschienen Reaktionen unter Insertion eines Metallkomplex-Fragments in die P-X Bindung eines geeignet substituierten 1,3,2-Diazaphospholens, da diese die Einführung eines 1,3,2-Diazaphospholenium-Ions und eines weiteren funktionellen Liganden in einem Schritt erlaubt. Frühe Beispiele für derartige Reaktionen sind die Darstellung der Phospheniumkomplexe **XIX** aus einem Chlor-1,3,2-Diazaphospholen und Metall(0)-Komplexen^[115] (Reaktion (i) in Schema 5.1) und des Komplexes **XX** durch Insertion von [Pt(PPh₃)₃] in die P-C-Bindung eines Phosphenium-NHC-Adduktes (Reaktion (ii) in Schema 5.1).^[116] Die beschriebenen Reaktionen werden als „nicht oxidative“-Additionen bezeichnet, da zwar die Koordinationszahl, aber nicht die Oxidationsstufe des Metalls erhöht wird.^[116]



Schema 5.1: Bildung von Phosphenium-Komplexen durch Insertion. (i) Bildung von **XIX** nach Gudat et al.^[115] M = Mo, W; (R = Mesityl). (ii) Bildung von **XX** nach Baker und Kubas et al.^[116] (R, Mes = Mesityl).

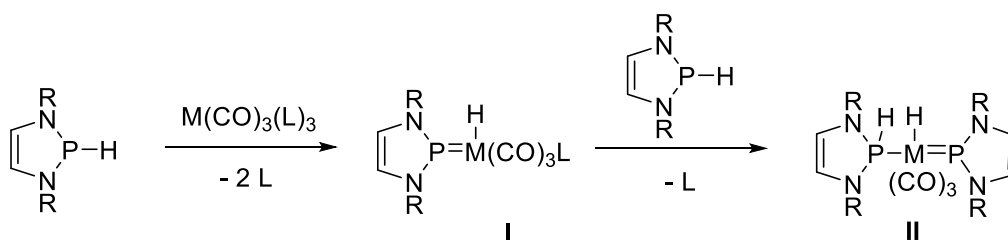
Frühere Arbeiten von Rius Reixach deuten darauf hin, dass auch 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholene mit geeigneten Metallcarbonylen unter Insertion zu Phosphenium-Komplexen reagieren können (Schema 5.2).^[117]



Schema 5.2: Postulierte Reaktion eines Boran-geschützten 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholenes mit Cyclooctadien-tetracarbonyl-Wolfram(0) (R = 2,6-Dimethylphenyl; COD = Cyclooctadien).

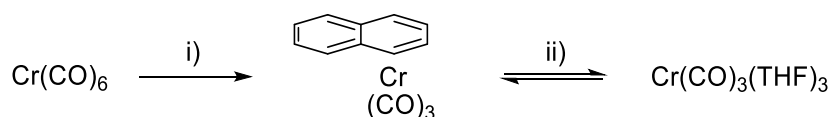
Für das Gelingen der Reaktion ist es essentiell, dass zwei Koordinationsstellen am Metall durch leicht substituierbare Liganden (in diesem Fall COD) besetzt werden. Das Phosphenium-Metallhydrid konnte NMR-spektroskopisch jedoch nicht direkt nachgewiesen werden, da es sich unter den Reaktionsbedingungen in einen weiteren, bislang noch nicht eindeutig identifizierten Phosphenium-Komplex umwandelte. Der postulierte Reaktionsmechanismus wird jedoch dadurch gestützt, dass Nikolaus et al. kürzlich die Übertragung des phosphorgebundenen Wasserstoffatoms eines 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholens auf ein Metall erstmals direkt NMR-spektroskopisch nachweisen konnten.^[31]

Nach einem analogen Reaktionsschema sollte der Aufbau des Zielkomplexes **II** als formales H₂-Additionsprodukt eines Bis(phosphenium)-Komplexes ausgehend von zwei Äquivalenten eines 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholens und einem Metallkomplex mit drei leicht substituierbaren Neutralliganden möglich sein (Schema 5.3). Zwei Liganden werden im Zuge einer nicht-oxidativen Addition des ersten 1,3,2-Diazaphospholens substituiert und der 3. Ligand durch das zweite 1,3,2-Diazaphospholen ersetzt, wobei die Reihenfolge dieser beiden Reaktionen nicht essentiell für die Bildung von **II** ist.



Schema 5.3: Hypothetischer Bildungsmechanismus von **II** ausgehend von einem 1,3,2-Diazaphospholen und M(CO)₃L₃ (L = Labiler Ligand (Alken, Nitril, THF); M = Cr, Mo, W; X = H, Cl...; R = 2,6-Diisopropylphenyl).

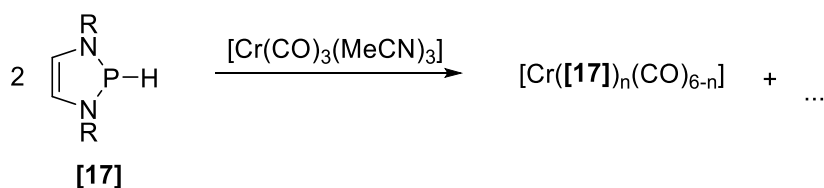
Um dieses Syntheseprotokoll zu etablieren, war es zunächst notwendig, Metall-Carbonyl-Komplexe mit kinetisch labilen Ko-Liganden zu finden, die schnell und vollständig durch Phosphan-Liganden ersetzt werden können. Um die mögliche Bildung eines Tris(Phosphan)-Komplexes zurückzudrängen, erschien der Einsatz eines sterisch anspruchsvollen Phosphans wie **[17]** (Einleitung, Schema 1.14) vorteilhaft. Für die Reaktion geeignete Metallkomplexe wären Ether-Komplexe des allgemeinen Typs $[M(\text{CO})_3(\text{L})_3]$ mit $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $\text{L} = \text{OR}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$). THF als Ko-Ligand erscheint besonders vorteilhaft, da es gleichzeitig als Reaktionsmedium dienen kann. Da Komplexe $[M(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$ jedoch schwer zu isolieren sind und vor allem $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$ zu Zersetzung neigt,^[118] wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die aktiven Komplexe aus geeigneten Vorstufen in situ zu generieren. Dafür wurden zunächst die besser isolierbaren Verbindungen $[M(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ^[119] dargestellt und mit dem sekundären Phosphan **[17]** in THF umgesetzt. Alternativ bieten sich zur in situ-Erzeugung von $[M(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$ Aren-Komplexe $[M(\text{CO})_3(\text{Aren})]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) an.^[120–124] Beispielsweise ist $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$ ^[125] einfach zugänglich und liegt in THF bereits bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$ vor, was eine vollständige Substitution begünstigt.^[121]



Schema 5.4: Synthese von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$.
 Reaktionsbedingungen: i) THF / Di-(n-butyl)-ether 1:100, 2.1 Äquiv. Naphthalin, reflux, 70h;
 ii) THF, RT, 40 min; 55% Konversion zu $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$.^[121]

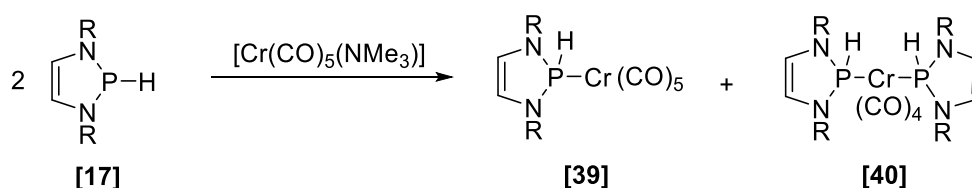
5.1 Umsetzungen eines 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholens mit $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ -Komplexen

Umsetzungen der MeCN-Komplexe $[M(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit dem sekundären Phosphan **[17]** im Verhältnis 1:2 in THF verliefen unspezifisch unter Bildung von Produktmischungen, in denen einzelne Komponenten durch spektroskopische Untersuchungen oder unabhängige Synthesen identifiziert werden konnten. Die Bildung mehrerer Produkte mit unterschiedlicher Zahl von CO-Liganden ist auf Liganden-Redistributionsreaktion zurückzuführen (Anhang, Abb. A1).



Schema 5.5: Umsetzung von **[17]** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$; $n = 1, 2$).

Interessante Ergebnisse, die auch einen Rückschluss auf die Gesamtreaktion zulassen, wurden beim Versuch der spezifischen Synthese von **[39]** erhalten. Hierfür wurde $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$ mit einem Äquivalent **[17]** umgesetzt. Dabei wurden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal des erwarteten Substitutionsproduktes **[39]** überraschenderweise auch ein weiteres Signal beobachtet, das dem Bis-Phosphankomplex **[40]** zugewiesen wurde (Schema 5.6). Durch Extraktion mit n-Hexan konnte das lösliche Hauptprodukt **[39]** von dem in n-Hexan unlöslichen Komplex **[40]** abgetrennt werden. Die Identifikation als Mono- bzw. Disubstitutionsprodukt folgt aus der im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Multiplett-Struktur (d, $^1J_{\text{PH}} = 295 \text{ Hz}$ für **[39]**, AA'-Teil eines AA'XX'-Spektrums für **[40]**):



Schema 5.6: Umsetzung von **[17]** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$ in THF ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

Auf dem Weg zur Zielverbindung **II** (Schema 5.3) stellt **[40]** zwar keine direkte Zwischenstufe mit labilem Liganden dar, sollte aber dennoch als mögliche Vorstufe dienen können, wenn es gelingt, einen CO-Liganden zu entfernen. Um eine Weiterreaktion zu induzieren, wurde eine Lösung des nach Abtrennung von **[39]** erhaltenen Rohprodukts in C_6D_6 mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Nach einer Stunde konnten neben nicht umgesetztem Edukt zwei neue Produkte nachgewiesen werden.

Ein Produkt konnte anhand seines ^{31}P -NMR Signals (Singulett bei 239 ppm) als Bis-Phosphenium-Komplex **[21]** identifiziert werden. Das andere Produkt liefert im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein AX-Muster ($\delta(\text{P}_\text{A}) = 232 \text{ ppm}$, $\delta(\text{P}_\text{X}) = 140 \text{ ppm}$, $J_{\text{AX}} = 12 \text{ Hz}$). Im ^{31}P -NMR-Spektrum spaltet das X-Signal in ein Dublett auf ($^1J_{\text{PH}} = 340 \text{ Hz}$) und ein ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektrum zeigt Kreuzsignale zwischen Phosphoratomen

und Wasserstoffatomen im Phosphan- bzw. Metallhydrid-Bereich. Diese Befunde deuten auf die Bildung eines Phosphenium-Phosphan-Komplexes mit dem Strukturelement $>P=Cr(H)-P(H)<$ hin, der im Nachhinein als der Tricarbonylkomplex **[41]** identifiziert wurde. Während der Reaktion ließ sich im 1H -NMR-Spektrum H_2 nachweisen. Die NMR-spektroskopisch bestimmte Konzentration von **[41]**, die anhand Integration der entsprechenden Signale im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum durchgeführt wurde, steigt zunächst, nimmt dann aber mit Fortschreiten der Bestrahlung wieder ab, während die Konzentration von **[21]** kontinuierlich zunimmt (Abb. 5.1). Nach drei Stunden Bestrahlung war **[40]** aufgebraucht. Die Nebenprodukte werden dem Hydrolyseprodukt **[42]** (vgl. Kap. 5.3.2) und anderen nicht näher identifizierten Zersetzungsprodukten zugeschrieben (Anhang, Abb. A2).

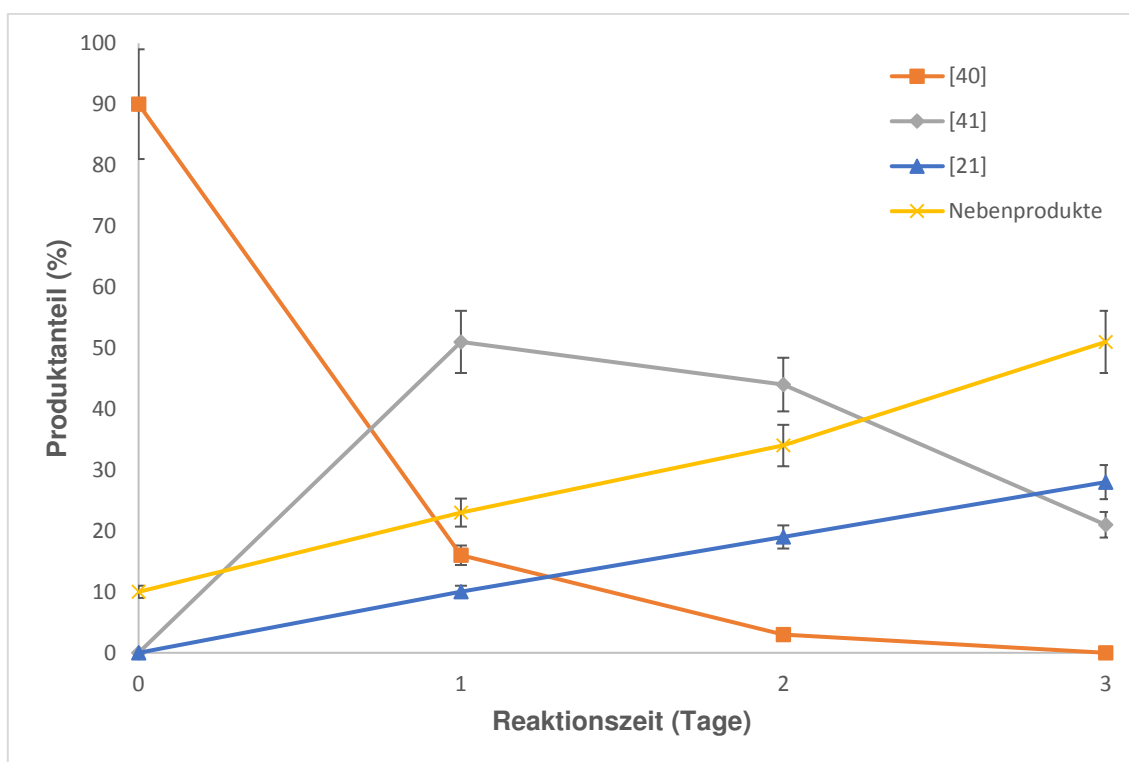
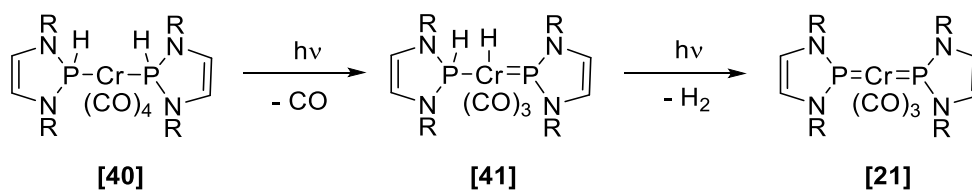


Abb. 5.1: Bestrahlung von **[40]** in C_6D_6 . Die Fehlerbalken entsprechen einem geschätzten Fehler von 10%.

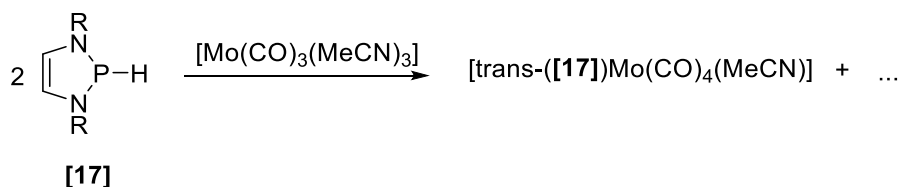
Diese Befunde lassen vermuten, dass die Zielverbindung **[41]** zwar nach Decarbonylierung und Wasserstoff-Verschiebung aus **[40]** entstanden war, unter den Reaktionsbedingungen aber gegenüber einer H_2 -Eliminierung instabil ist und weiter zu **[21]** reagiert war (Schema 5.7). Trotz dieses unerwünschten Verlaufs war damit ein erster Hinweis auf die prinzipielle Anwendbarkeit der eingeschlagenen Syntheseeoute gegeben.



Schema 5.7: Bestrahlung von **[40]** in C_6D_6 ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ mit **[17]** in THF im Verhältnis 1:2 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Anhang, Abb. A3) liefert ein Hauptprodukt (>75%), das nach Aufarbeitung mit n-Hexan vom Reaktionsgemisch abgetrennt und als Rohprodukt erhalten wird.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett ($\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}) = 114.9$ ppm), welches im ^{31}P -NMR-Spektrum in ein Dublett ($^1J_{\text{PH}} = 266$ Hz) aufspaltet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls ein zum Dublett aufgespaltenes Signal eines phosphorgebundenen Wasserstoffatoms ($\delta(^1\text{H}) = 8.63$ ppm) und das Methyl-Signal von koordiniertem MeCN. Durch Integration dieser Signale wird die gleiche Anzahl von Phosphan- wie MeCN-Liganden gefunden. IR-spektroskopisch kann neben zwei CO-Banden die Valenzschwingungen für P-H und $\text{C}\equiv\text{N}$ gefunden werden. Ausgehend von der Annahme, dass das Metallatom eine 18 Valenzelektronen-Konfiguration besitzt, sind die Daten am besten mit Konstitution $[\text{trans-}(\text{[17]})\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{MeCN})]$ zu vereinbaren. Diese Zuweisung ist allerdings mit Unsicherheiten behaftet, da die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 266 Hz deutlich kleiner ist als in vergleichbaren Komplexen. Die gefundene Molekülstruktur impliziert, dass die intermolekulare CO-Redistribution und cis-trans-Isomerisierung schneller verlaufen als eine Umlagerung unter nicht-oxidativer Addition der PH-Bindung bzw. eine Zweitsubstitution.

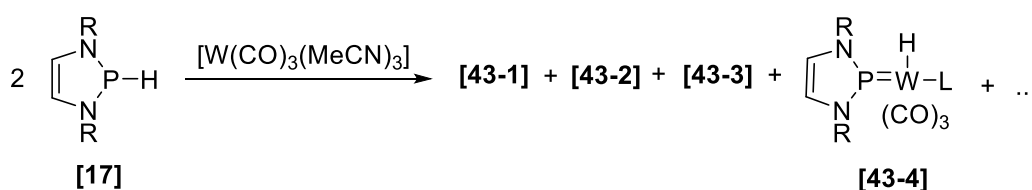


Schema 5.8: Umsetzung von **[17]** mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ in THF ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

Die Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ mit **[17]** im Verhältnis 1:2 in THF führte ebenfalls zu einer uneinheitlichen Reaktion. Durch Aufarbeitung mit n-Hexan konnten einige Produkte voneinander separiert und NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Die n-Hexan-lösliche Fraktion besteht aus mehreren phosphorhaltigen Produkten, die im ^{31}P -NMR-Spektrum keine typischen J_{PH} -Kopplungen aufweisen, wie sie für koordinierte Phosphan-Komplexe erwartet werden.

Die n-Hexan-unlösliche Fraktion wurde in CDCl_3 gelöst und NMR-spektroskopisch genauer analysiert ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Anhang, Abb. A4). Es konnten unter anderem zwei Produkte beobachtet werden, deren ^{31}P -NMR Signale die Linienmuster von AX-Spinsystemen (**[43-1]**: $\delta^{31}\text{P}(\text{A}) = 161.5$ ppm, $\delta^{31}\text{P}(\text{X}) = 116.3$ ppm, $J^{\text{AX}} = 210$ Hz, **[43-2]**: $\delta^{31}\text{P}(\text{A}) = 175.3$ ppm, $\delta^{31}\text{P}(\text{X}) = 96.3$ ppm, $J^{\text{AX}} = 256$ Hz) zeigen. Dabei ist vor allem **[43-2]** interessant, da das P(X)-Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 340 Hz aufweist, was für einen Phosphenium-Phosphan-Komplex spricht. Allerdings konnte für dieses Produkt kein Signal für ein metallgebundenes Hydrid identifiziert werden. Vorliegende Daten sprechen für eine Verbindung mit koordinierten Phosphenium- und Phosphan-Liganden; jedoch bleibt die weitere Koordinations-Umgebung am Wolfram unbekannt. Die anderen Produkte konnten durch ein ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektrum einem Phosphan-Wolfram-Komplex der Konstitution $[\text{W}(\text{[17]})(\text{CO})_4(\text{MeCN})]$ ($\delta^{31}\text{P} = 96.4$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 285$ Hz, sowie Kreuzsignal zu einem MeCN-Liganden, **[43-3]**) und einem Phosphenium-Wolfram-Metallhydrid-Komplex **[43-4]** ($\delta^{31}\text{P} = 172.9$ ppm, Kreuzsignal zu einem Hydrid-Liganden ($\delta^1\text{H} = -4.97$ ppm, d, $^2J_{\text{PH}} = 18.7$ Hz) zugeordnet werden.



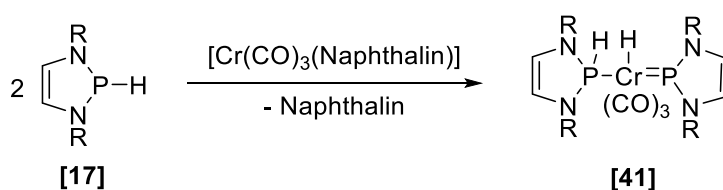
Schema 5.9: Umsetzung von **[17]** mit $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ in THF
(R = 2,6-Diisopropylphenyl, L = unbekannter Ligand, CO oder MeCN).

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass durch Umsetzung von **[17]** mit $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (M = Cr, Mo, W) im Wesentlichen Phosphan-Komplexe zugänglich sind. Die Photolyse von **[40]**, die Bildung von Phosphenium-Komplexen im Fall der Umsetzung von **[17]** mit $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ und vor allem die Generierung eines Phosphenium-Wolfram-Metallhydrids geben aber erste Hinweise, dass die Zielverbindungen durchaus erhalten werden können. Das Auftreten von MeCN-Komplexen des Molybdäns und Wolframs zeigt, dass MeCN als Ligand

möglicherweise noch nicht labil genug für eine vollständige Substitution ist. Darüber hinaus wirken Redistributionsreaktionen möglicherweise als zusätzlicher Störfaktor.

5.2 Umsetzungen eines 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholens mit $M(\text{CO})_3(\text{Aren})$ -Komplexen

Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten **[17]** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$ in THF konnte NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung von **[41]** belegt werden (Schema 5.10). Kristallines Produkt konnte nach Aufarbeitung in Toluol gewonnen und durch analytische und spektroskopische Daten identifiziert und charakterisiert werden. Eine kristallographische Charakterisierung war allerdings auch nach mehrmaliger Umkristallisation aufgrund von Fehlordnungen großer Teile des Moleküls (sowohl die Phosphenium- und Phosphan-Fragmente als auch die drei CO-Liganden und das Metallhydrid sind fehlgeordnet) nicht möglich. Diagnostisch relevante spektroskopische Daten sind das Auftreten des Linienmusters eines AX-Spinsystems im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta^{31}\text{P}(\text{A}) = 233$ ppm, $\delta^{31}\text{P}(\text{X}) = 142$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 12$ Hz), das Auftreten von ^1H -NMR-Signalen für ein phosphorständiges ($\delta = 8.85$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 340$ Hz) und ein am Metall gebundenes Wasserstoffatom ($\delta = -6.34$ ppm, $^2J_{\text{PH}} = 100$ Hz) sowie das Auftreten eines für eine $M(\text{CO})_3$ -Einheit typischen Bandenmusters im IR-Spektrum. Die angenommene Konstitution von **[41]** wird weiter durch eine Elementaranalyse und das Auftreten eines charakteristischen Ions ($m/e = 951.45$, $[\text{M}-\text{H}]^+$ mit passendem Isotopenmuster) im (+)-ESI-MS bestätigt.



Schema 5.10: Synthese von **[41]** ausgehend von **[17]** und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$ (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Ein interessantes spektroskopisches Detail ist das Auftreten von Austausch-Kreuzsignalen zwischen den ^1H -NMR-Signalen von Phosphenium- und Phosphan-Ligand und den phosphan- und chromgebundenen Wasserstoffatomen in einem ^1H -NOESY-Spektrum (Abb. 5.2).

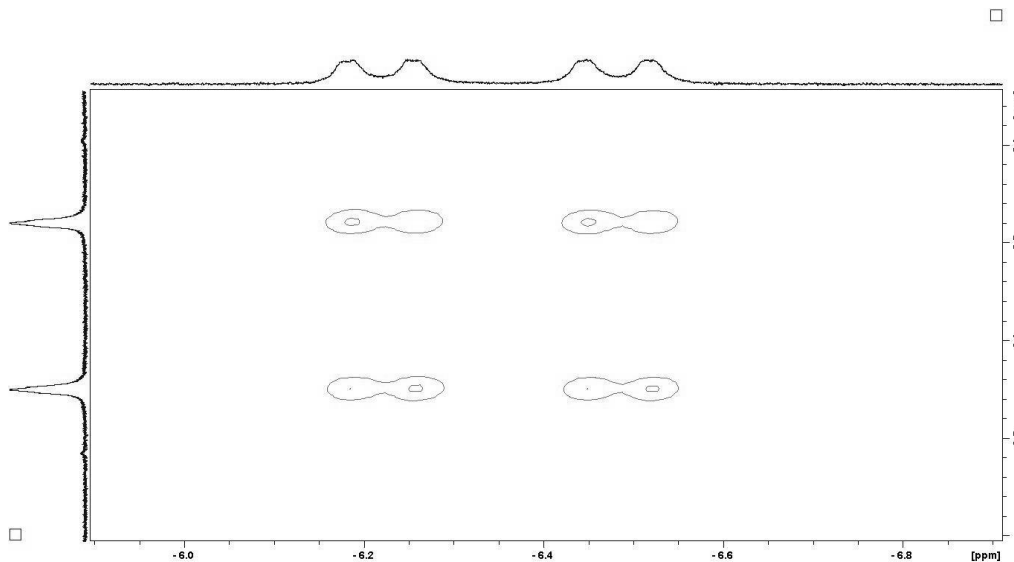
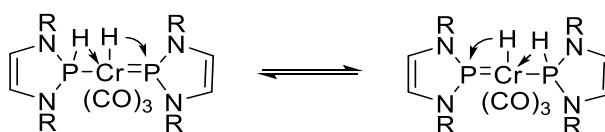


Abb. 5.2: Ausschnitt eines ^1H -NOESY-NMR-Spektrums von **[41]** in C_6D_6 gemessen bei 303K. Das Spektrum zeigt die Kreuzsignale zwischen den chrom- und phosphangebundenen Wasserstoffen.

Diese Befunde belegen eine dynamische Molekülstruktur, die auf eine intramolekulare konzertierte Verschiebung der metall- und phosphorgebundenen Wasserstoffatome zurückgeht (Schema 5.11). Ein intermolekularer Austausch wird ausgeschlossen, da die J_{PH} -Kopplungen nicht ausgemittelt werden.



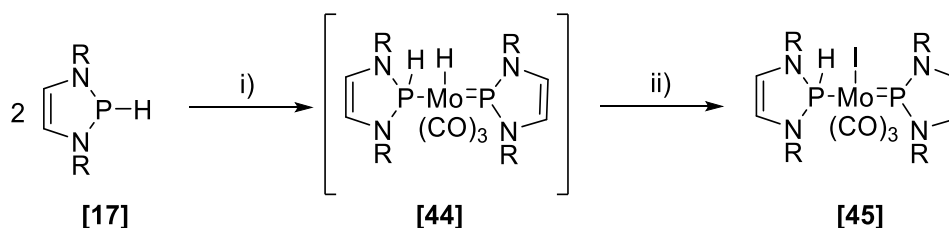
Schema 5.11: Umlagerung der Phosphan- und Metallatomwasserstoffe von **[41]**.
R = 2,6-Diisopropylphenyl.

Die direkte Übertragung der beschriebenen Synthese von **[41]** auf die analogen Molybdän- und Wolfram-Komplexe scheitert daran, dass die höheren Homologen von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$ nicht bekannt sind. Studien belegen allerdings, dass $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]^{[126]}$ in THF ein ähnliches Reaktionsmuster wie $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$ zeigt,^[122–124] sodass dieser Komplex ein alternatives Ausgangsprodukt für die Darstellung von Phosphenium-Phosphan-Metallhydrid-Komplexen des Molybdäns darstellen sollte. Nach Vorlegen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]$ bzw. $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]^{[127]}$ in THF und Zugabe von zwei Äquivalenten **[17]** konnten im

ersten Fall ^{31}P -NMR-spektroskopisch die vollständige Umwandlung des eingesetzten Phosphans in einen neuen Komplex beobachtet werden, der im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei breite Signale bei 223 und 116 ppm lieferte. Innerhalb eines Tages erfolgt eine langsame Umwandlung in mehrere neue, bislang nicht identifizierbare Folgeprodukte. Eine Isolation des Primärprodukts war bislang nicht möglich. Mit $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]$ wurde keine Reaktion beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale des bei Umsetzung von **[17]** mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]$ erhaltenen Primärproduktes liegen in Bereichen, die für metallkoordinierte Diazaphospholenium- bzw. Diazaphospholen-Liganden zu erwarten sind und ähneln denen von **[41]** (Anhang, Abb. A5). Im ^1H -NMR-Spektrum treten Signale auf, die im charakteristischen Bereich für phosphan- bzw. metallgebundene Wasserstoffatome liegen. Sämtliche Signale von **[41]** sind auch im ^1H -NMR-Spektrum verbreitert.

Aufgrund der Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten mit denen von **[41]** wird dem Primärprodukt die Konstitution des erwarteten Komplexes **[44]** zugeordnet (Schema 5.12). Die Signalverbreiterung ist dann einer dynamischen Fluktuation der metall- und phosphorgebundenen Wasserstoffatome zuzuschreiben. Die gegenüber **[41]** erhöhte Linienbreite impliziert, dass die Umlagerung schneller verläuft, was im Einklang damit ist, dass Molybdän-Komplexe häufig kinetisch reaktiver als entsprechende Chrom-Komplexe sind.^[122]



Schema 5.12: Synthese von **[61]** und **[62]**. Reaktionsbedingungen: i) 1 Äquiv. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]$; ii) 2.5 Äquiv. CH_3I ($\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$).

Die vorläufige Zuordnung der Konstitution von **[44]** kann durch eine chemische Derivatisierung bestätigt werden. Umsetzung einer frisch erzeugten Lösung von **[44]** mit einem Überschuss CH_3I (zur Motivation dieser Reaktion siehe Kapitel 5.3) liefert als Hauptprodukt Methan und den Komplex **[45]**, der nach Aufarbeitung mit Toluol und mehrtägiger Lagerung bei -24°C in Form orangefarbener Kristalle isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte (Abb. 5.3). Für die spektroskopische

Identifizierung des Produkts diagnostisch wichtige Daten umfassen das Auftreten eines Pseudo-Molekülions bei $m/e = 1147.32$ ($[M+Na]^+$, korrektes Isotopenmuster) im (+)-ESI-MS, das Auftreten eines AX-Signalmusters mit charakteristisch großer J_{PP} -Kopplung im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ($^2J_{PP} = 242$ Hz) und das Auftreten eines typischen Signals für ein phosphorständiges Wasserstoffatom ($\delta^1H = 9.92$ ppm, d, $^1J_{PH} = 332$ Hz) bei gleichzeitiger Abwesenheit eines Metallhydrid-Signals im 1H -NMR-Spektrum.

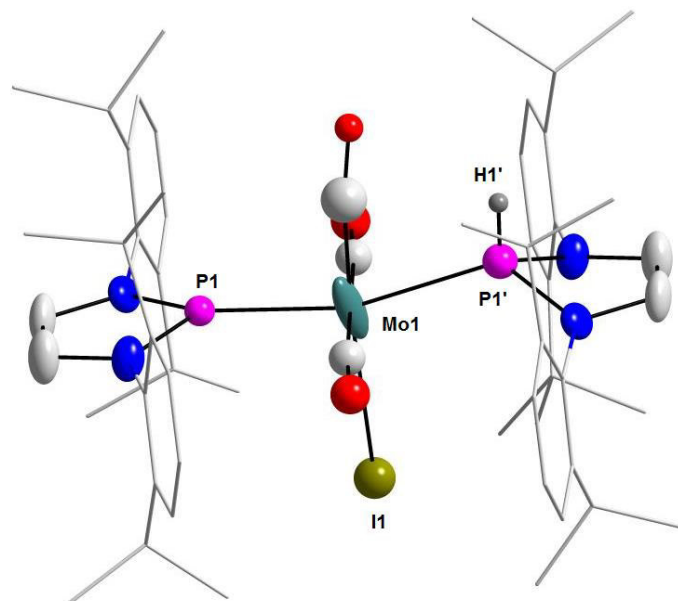
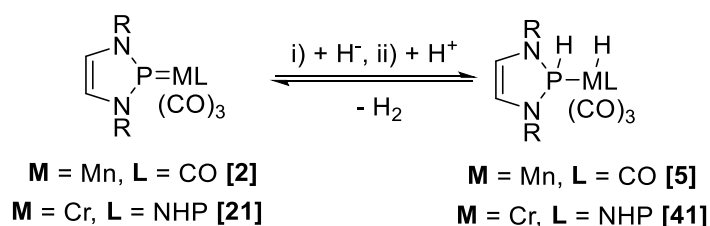


Abb. 5.3: Struktur von [45] im Kristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome (außer an P1') entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von J. Bender. Alle Liganden sind fehlgeordnet (nicht abgebildet).

Der Kristall zeigt eine ausgeprägte Fehlordnung, welche sowohl die Positionen der Phosphor-Liganden als auch die Anordnung der Carbonyl- und des Iod-Liganden betrifft. Das Molybdän ist oktaedrisch koordiniert, wobei drei CO und ein Iod-Ligand eine Ebene aufspannen, welche von zwei Phosphor-Liganden mit deutlich unterschiedlichem Phosphor-Metall-Abstand und Koordinationsgeometrie flankiert werden: Das Phosphoratom mit langem Abstand zum Metall (2.449(4) Å) ist tetraedrisch koordiniert, während das andere Phosphoratom mit kurzem Abstand (2.331(4) Å) planar koordiniert ist. Eine weitere Diskussion der Struktur ist infolge der Fehlordnung nicht möglich und wird daher nicht weiter verfolgt.

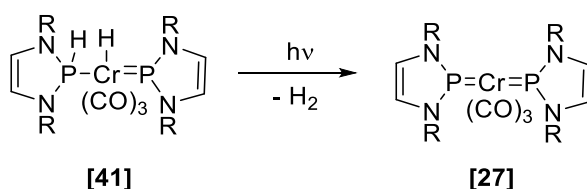
5.3 Studien zur Reaktivität eines Phosphenium-Phosphan-Chrom-Komplexes

Durch die Synthese von **[41]** wurde die initiale Arbeitshypothese bestätigt und ein wichtiges Teilziel dieser Arbeit erreicht, da nicht nur der Mono-Phosphenium-Komplex **[2]** formal H_2 an die Phosphor-Metall-Doppelbindung addieren kann, sondern auch **[21]** in der Lage ist, an eine Phosphor-Metall-Doppelbindung formal H_2 zu addieren:



Schema 5.13: Formale reversible Addition von Wasserstoff an die Phosphor-Metall-Bindung von **[2]** und **[21]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die Analogie der Bildung von **[41]** und **[5]** durch formale H_2 -Addition wirft die Frage auf, ob aus **[41]** eine ähnliche kooperative Eliminierung von H_2 möglich ist, wie sie auch bei **[5]** beobachtet worden war. Das intermediäre Auftreten von **[41]** bei Bestrahlung von **[40]** legt nahe, dass **[41]** eine echte Zwischenstufe auf dem Weg zur Bildung des Endprodukts **[21]** darstellt. Um dies zu überprüfen, war es naheliegend, eine Lösung von **[41]** ebenfalls zu bestrahlen. In der Tat kann unter diesen Bedingungen eine H_2 -Freisetzung unter Regenerierung von **[41]** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Unterschied zur Bestrahlung von **[5]** erfolgt dabei keine zusätzliche CO-Abspaltung.



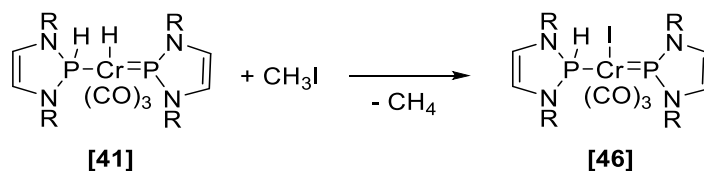
Schema 5.14: Bestrahlung von **[41]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist noch unklar. Unter der Annahme, dass sowohl der phosphorständige als auch der chromständige Wasserstoff hydridischen Charakter haben, könnte die Bildung von H_2 dadurch erklärt werden, dass das Metallatom formal reduziert und ein hydridischer Wasserstoff oxidiert wird.

Die Bezeichnung von Verbindungen, die ein Übergangsmetallgebundenes Wasserstoffatom enthalten, ist lediglich formaler Natur.^[128] Daher ist das chemische Verhalten des chromgebundenen „Hydrids“ in **[41]** nicht ohne weiteres vorhersagbar und muss experimentell verifiziert werden. Als besonders geeignet erscheint hier eine Umsetzung mit Elektrophilen und Brønsted-Säuren.

5.3.1 Reaktionen mit Alkylhalogeniden

Untersuchungen zum Verhalten von **[41]** gegenüber Elektrophilen wurden anhand der Reaktionen mit Iodmethan und 1-Chlorbutan vorgenommen.



Schema 5.15: Synthese von **[46]** durch Umsetzung von **[41]** mit CH_3I (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Analog zur Derivatisierung von **[44]** konnte NMR-spektroskopisch bei der Umsetzung von **[41]** mit CH_3I die Bildung von Methan festgestellt werden (nachgewiesen im ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrum der Reaktionslösung). Daneben wurde die Bildung eines phosphorhaltigen Komplexes beobachtet, dessen Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als zwei Dubletts eines AX-Spinsystems ($\delta^{31}\text{P}(\text{A}) = 224.8$ ppm, $\delta^{31}\text{P}(\text{X}) = 137.0$ ppm) mit einer im Vergleich zu **[41]** größeren Kopplung ($^2J_{\text{PP}} = 56$ Hz) erscheinen. Im ^1H -NMR-Spektrum wird kein Signal für ein Metallhydrid nachgewiesen. Das Produkt konnte nach Aufarbeitung mit Toluol in Form kristallinen Materials isoliert werden. Die vorgeschlagene Konstitution eines Iodo-Komplexes **[46]** (Schema 5.15) wurde durch weitere NMR- und IR-Daten sowie einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 5.4) untermauert.

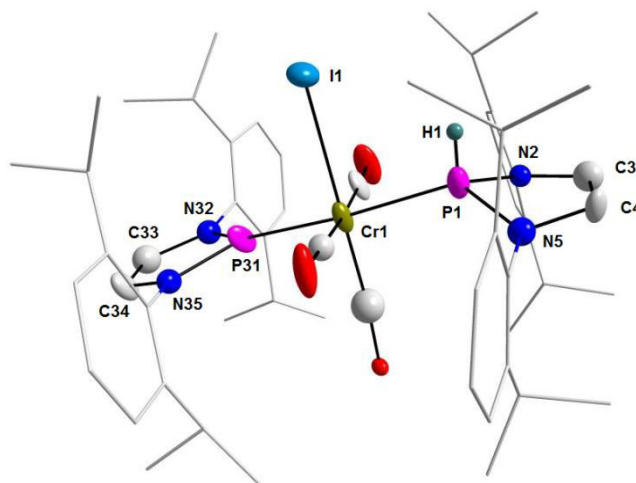


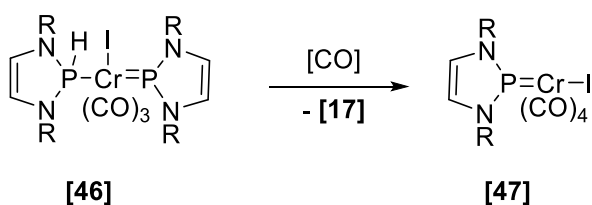
Abb. 5.4: Struktur von [46] im Kristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome (außer von P1) entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Komplex [46] kristallisiert als Zwillings. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von J. Bender.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungsparameter von [46].

Bindungslängen [Å]	
P1-Cr1: 2.344(4)	P31-Cr1: 2.143(4)
P1-N2: 1.696(10)	P31-N32: 1.683(11)
P1-N5: 1.712(11)	P31-N35: 1.699(10)
N2-C3: 1.375(17)	N32-C33: 1.440(19)
N5-C4: 1.412(16)	N35-C34: 1.406(16)
C3-C4: 1.362(18)	C33-C34: 1.243(19)
Cr1-I1: 2.805(2)	
Bindungswinkel [°]	
P1-Cr1-I1: 84.96(11)	P31-Cr1-I1: 90.79(12)
P31-Cr1-P1: 175.75(17)	

Der Komplex kristallisiert als Zwillings ohne sonstige Fehlordnung. Die Strukturanalyse bestätigt das Vorliegen zweier unterschiedlicher Phosphor-Donor-Liganden im Molekül. Die trigonal-planare Umgebung von P31 (Winkelsumme 359.6(13°)) und die kurze Phosphor-Metallbindung (2.143(4) Å) rechtfertigen eine Einordnung dieses Liganden als Phosphenium-Liganden. Im Gegensatz dazu ist die Umgebung von P1 tetraedrisch und die Phosphor-Metallbindung länger (2.344(4) Å), somit handelt es sich bei diesem Liganden um einen Phosphan-Liganden. Das phosphorgebundene Wasserstoffatom konnte nicht lokalisiert werden und wurde in einer fixierten Lage verfeinert.

Der Komplex **[46]** zeichnet sich durch eine gewisse Resistenz gegenüber Hydrolyse aus, ist aber nicht völlig inert und unterliegt in Lösung langsamer Zersetzung. Der Ausgang der Reaktion mit Methyljodid belegt einen *hydridischen* Charakter des Metall-Hydrids in **[41]**. Die Umsetzung von **[41]** mit einem Überschuss Superhydrid ergab keine Reaktion, was diesen Befund untermauert. Hinweise auf den Zersetzungsmechanismus von **[46]** liefert die Kristallstruktur eines Komplexes **[47]**, der in einem Fall beim Versuch der Reinigung von **[46]** durch Kristallisation als Nebenprodukt anfiel. Die in Abbildung 5.5 dargestellte Molekülstruktur belegt, dass der Phosphan-Ligand formal durch ein CO ersetzt ist und Phosphenium- und Iodo-Ligand trans- und nicht mehr cis-ständig sind (Schema 5.16). Die leichte Substituierbarkeit des Phosphans in **[46]** erklärt sich daraus, dass NHP-Liganden die Dissoziation eines trans-ständigen Liganden stark erleichtern.^[115]



Schema 5.16: Postulierte Entstehung von **[47]** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

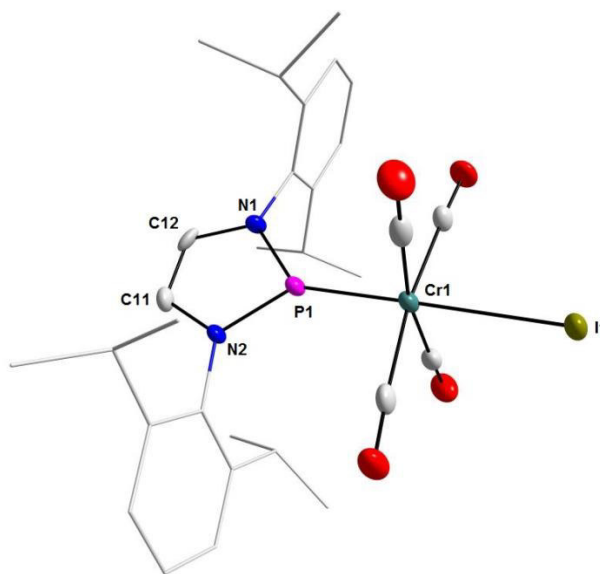


Abb. 5.5: Struktur von **[47]** im Kristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von S. H. Schlindwein. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): P1-Cr1: 2.119(1), P1-N1: 1.670(4), P1-N2: 1.672(4), Cr1-I1: 2.753(1), Winkelsumme P1: 360.0(5), P1-Cr1-I1: 179.31(5).

Um zu belegen, dass das auf CH₃I übertragene Wasserstoffatom wirklich aus Komplex **[41]** stammt, wurde der doppelt deuterierte Komplex **[41]DD** dargestellt und ebenfalls mit CH₃I umgesetzt. Dazu war es zunächst erforderlich, das P-deuterierte Phosphan **[17]D** zu synthetisieren. Diese Verbindung lässt sich analog zu **[17]** darstellen. Der einzige Unterschied dabei ist, dass nicht LiAlH₄, sondern LiAlD₄ verwendet wird. Das Signal von **[17]D** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum erscheint als 1:1:1-Triplett mit einem Linienabstand von ca. 21 Hz, der in guter Übereinstimmung mit einem nach der Gleichung $J(\text{PH})/J(\text{PD}) = \gamma(\text{H})/\gamma(\text{D})$ für ¹J_{PH} = 132 Hz berechneten Wert von 20.3 Hz ist. IR-spektroskopisch konnte für **[17]D** keine PH-Streckschwingung gefunden werden. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus n-Hexan fiel das Produkt in Form gelber Plättchen an, welche für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten:

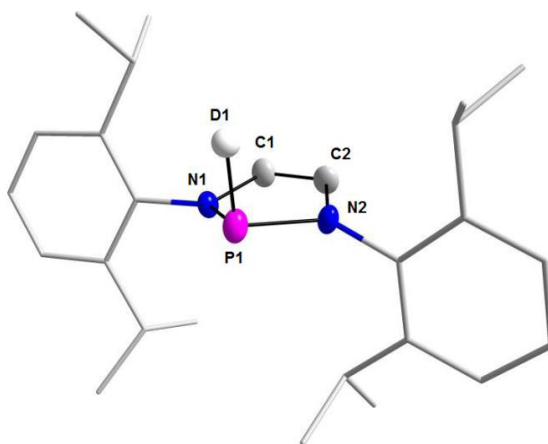


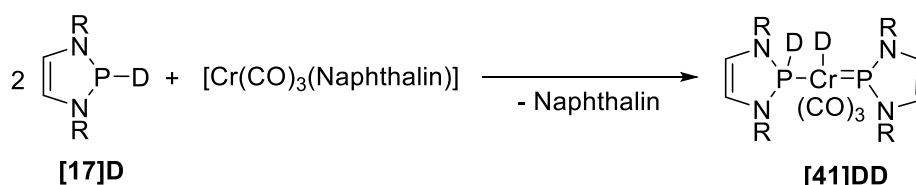
Abb. 5.6: Molekülstruktur von **[17]D**. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome entfernt und die 2,6-Diisopropylphenylgruppen durch ein Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal-Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Gemessen von Dr. W. Frey, gelöst und verfeinert von C. M. Feil.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungsparameter von **[17]D**.

Bindungslängen [Å]	
P1-D1:	1.46(2)
P1-N1:	1.717(2)
P1-N2:	1.696(2)
N1-C1:	1.412(3)
N2-C2:	1.434(3)
C1-C2:	1.310(4)
Bindungswinkel [°]	
Winkelsumme an P1: 286.9(20)	

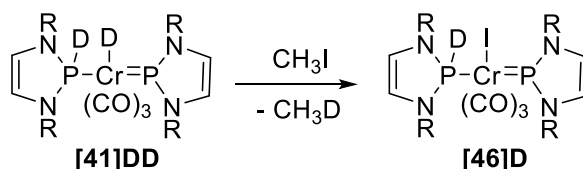
Die Molekülstruktur zeigt ein pyramidal koordiniertes Phosphoratom (Winkelsumme: $286.9(20)^\circ$) und ist insgesamt der Struktur von **[17]** sehr ähnlich.^[33]

In Analogie zur Synthese von **[41]** wurden zwei Äquivalente **[17]D** mit einem Äquivalent $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$ umgesetzt. Die NMR- und IR-spektroskopische Untersuchung belegt die Bildung des doppelt deuterierten Analogons von **[41]**.



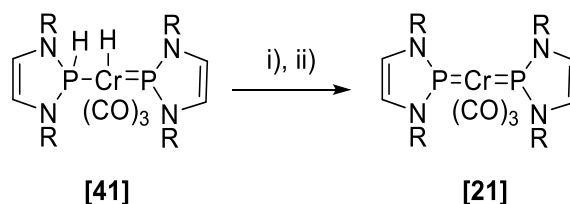
Schema 5.17: Synthese von **[41]DD** durch Umsetzung von **[17]D** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$ (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Bei Umsetzung von **[41]DD** mit CH_3I kann in einem ^1H - ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung CH_3D nachgewiesen werden. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt Signale eines AX-Spinsystems ($\delta^{31}\text{P}(\text{A}) = 224.4$ ppm, $\delta^{31}\text{P}(\text{X}) = 135.8$ ppm) mit gleicher $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung (56 Hz) wie **[46]**, wobei das $^{31}\text{P}(\text{X})$ -Signal durch Kopplung mit dem ^2D -Kern ($I = 1$) in ein 1:1:1-Triplett ($^1J_{\text{PD}} = 51$ Hz) aufspaltet, das dem Komplex **[46]D** zugewiesen wird.



Schema 5.18: Synthese von **[46]D** durch Umsetzung von **[41]DD** mit CH_3I (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die Reaktion von **[41]** mit 1-Chlorbutan bei Raumtemperatur lieferte überraschenderweise nicht den zu **[46]** analogen Chloro-Komplex, sondern den Bis-Phosphenium-Komplex **[21]**.



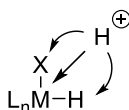
Schema 5.19: Umsetzung von **[41]** mit 1-Chlorbutan. Reaktionsbedingungen: i) 2.5 Äquiv. 1-Chlorbutan, 24 h, RT; ii) 3 h, 80°C (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die bei Raumtemperatur sehr langsame Reaktion (2.5% Umsatz von **[41]** nach 24 h) verläuft bei 80 °C innerhalb von drei Stunden unter Bildung von 72% **[21]** (Komplex **[41]** (17%) und **[42]** (11%) verbleiben, durch Integration der entsprechenden Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum quantifiziert). Ein zu **[46]** analoges Chloro-Derivat oder **[1]** konnten NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Unter der Annahme, dass die Umsetzungen von **[41]** mit verschiedenen Halogen-Kohlenwasserstoffen gleich verlaufen, müsste der zu **[46]** analoge Chloro-Komplex eine deutlich geringere thermische Stabilität aufweisen als **[46]**. Ob dies tatsächlich der Fall ist oder die Reaktion einen anderen Verlauf nimmt, müssen weitere Studien zeigen.

5.3.2 Reaktionen mit Brønsted-Säuren

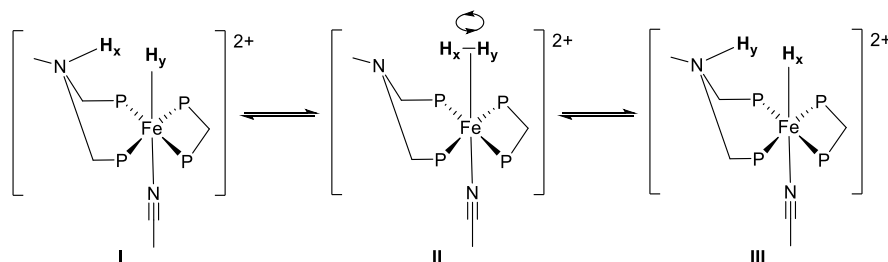
Protonierungen von Übergangsmetall-Hydriden sind keine einfachen Säure-Base-Reaktionen.^[129] Betrachtet man einen Übergangsmetallkomplex, so ergeben sich drei Möglichkeiten für eine Protonierung:



Schema 5.20: Schematische Darstellung der Protonierung eines Übergangsmetall-Hydrid-Komplexes. M = Übergangsmetall, X = basischer Ligand, L_n = unbeteiligte Liganden.

Das Proton kann prinzipiell entweder an basischen Liganden, am Metallatom oder am metallständigen Hydrid-Liganden angreifen. In Gegenwart eines übergangsmetallgebundenen Hydrid-Liganden ist eine direkte Protonenübertragung auf das Metallatom nicht begünstigt und der favorisierte Reaktionsweg wird nur noch durch die Basizität des basischen Liganden X und des Hydrid-Liganden bestimmt.^[129,130] Im protonierten Metallhydrid-Komplex kann es zu einer reversiblen intramolekularen Protonen-Übertragung zwischen basischem Liganden und Hydrid-Liganden kommen. In Abhängigkeit von Säurestärke und koordinativem Verhalten des Säure-Gegenions können dabei verschiedene isomere Formen beobachtet und zum Teil isoliert werden. Des Weiteren ist es möglich, dass der Übergangsmetallkomplex H₂ freisetzt.^[129] Die intramolekulare Protonenübertragung zwischen einem Liganden und einem Metallhydrid wird in Schema 5.21 illustriert. Durch die Protonierung eines Übergangsmetall-Hydrids wird ein H₂-Komplex II

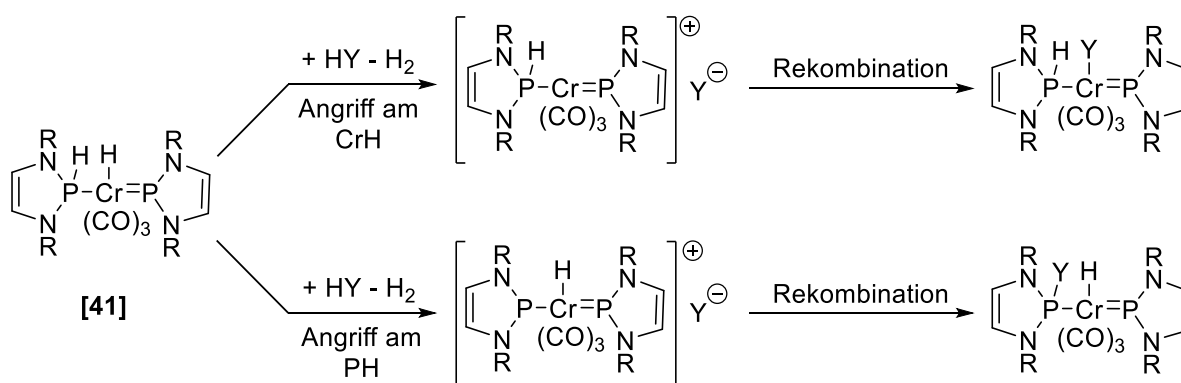
erzeugt, dessen H₂-Ligand durch Übertragung eines Protons auf das basische Stickstoffatom einer Aminogruppe im Liganden unter Bildung von **I** bzw. **III** heterolytisch gespalten werden kann.^[131]



Schema 5.21: Reversible heterolytische H₂-Spaltung von koordiniertem H₂ nach DuBois et al.^[131]

Der Prozess ist reversibel und infolge der freien Drehbarkeit des H₂-Liganden können beide beteiligten Wasserstoffatome am Austausch teilnehmen. Alle beteiligten Komplexe konnten NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

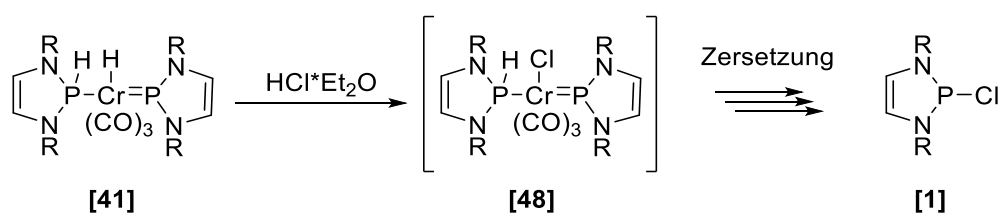
Im Fall von **[41]** kann eine Protonierung am metallgebundenen Hydrid, am Metall selbst oder an einem der übrigen Liganden erfolgen. Wird die Protonierung am Metall und am Lewis-sauren Phosphenium-Liganden wie im obigen Beispiel ausgeschlossen, verbleiben als wahrscheinlichste Reaktionswege die Übertragung des Protons einer Brønsted-Säure HY auf das Metallhydrid oder den Phosphan-Liganden. Bei Angriff des Protons am Chrom-Wasserstoff resultiert ein kationischer Phosphenium-Phosphan-Chrom-Komplex, welcher mit dem Säureanion Y⁻ zum Neutralkomplex mit Y-substituierten Chrom rekombiniert. Durch Angriff am Phosphan-Wasserstoff sollte, in Analogie zur Reaktion freier 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholene mit Säuren,^[132] H₂ eliminiert und durch Rekombination mit dem Y⁻ ein isomerer – Phosphan-substituierter – Neutralkomplex entstehen.



Schema 5.22: Hypothetische Protonierung des Chrom-Wasserstoffs (obere Reaktion) und des Phosphan-Wasserstoffs (untere Reaktion) durch die Brønsted-Säure HY (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

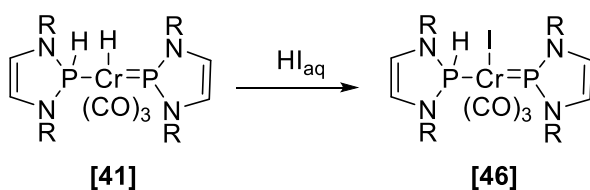
Bei Protonierung von **[41]** mit einem Überschuss etherischer HCl konnte eine starke Gasentwicklung beobachtet werden. Nach einer Stunde konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Signal für **[41]** nachgewiesen werden (Anhang, Abb. A6). NMR-spektroskopisch konnte im ^1H -NMR-Spektrum H_2 und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein AX-Spinsystem ($\delta^{31}\text{P}(\text{A}) = 223.9 \text{ ppm}$, $\delta^{31}\text{P}(\text{X}) = 161.3 \text{ ppm}$) mit einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 82 Hz beobachtet werden. Das $^{31}\text{P}(\text{X})$ -Signal spaltet im ^{31}P -NMR-Spektrum durch Kopplung mit einem phosphorständigen Wasserstoffatom zu einem Dublett auf ($^1J_{\text{PH}} = 400 \text{ Hz}$). Ein metallständiges Wasserstoffatom konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Zusammengenommen sind diese Befunde damit vereinbar, dass die ursprüngliche Protonierung an der Metallhydrid-Funktion stattgefunden hat und dem gebildeten Produkt die Konstitution des zu **[46]** analogen Chloro-Komplexes **[48]** zuzuschreiben ist (Schema 5.23). Dieses Produkt ist in Anwesenheit des Säure-Überschusses allerdings nicht stabil und reagiert weiter unter Zersetzung und Bildung des Chlor-Phosphans **[1]**.



Schema 5.23: Umsetzung von **[41]** mit etherischer HCl
(R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Bei der Umsetzung von **[41]** mit einem Überschuss Iodwasserstoffsäure ist ebenfalls eine sofortige erhebliche Gasentwicklung feststellbar. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann neben mehreren, bisher nicht identifizierbaren Signalen das AX-Spinsystem von **[46]** nachgewiesen werden (Anhang, Abb. A7). In der wasserhaltigen Reaktionslösung ist **[46]** allerdings nur kurzzeitig stabil und zersetzt sich unter Bildung von bisher nicht identifizierten Produkten.



Schema 5.24: Umsetzung von **[41]** mit wässriger HI (57%)
(R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Bei Umsetzung von **[41]** mit einem Unterschuss NH_4Cl in einem gasdichten Teflon-NMR-Röhrchen konnte neben der Bildung einer geringen Menge des Hydrolyseprodukts **[42]** die Bildung von **[21]** beobachtet werden. Eine Reaktionsverfolgung (Abb. 5.7) offenbart, dass die Reaktion zunehmend langsamer verläuft, was auf einen Verbrauch des eingesetzten NH_4Cl hindeutet. Bemerkenswert ist, dass die durch NH_4Cl induzierten Dehydrogenierung **[21]** liefert, ohne dass das Auftreten von **[48]** als Intermediat beobachtet werden kann. Dies ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass primär entstandenes **[48]** mit NH_3 unter Dehydrohalogenierung reagiert und dadurch abgefangen wird.

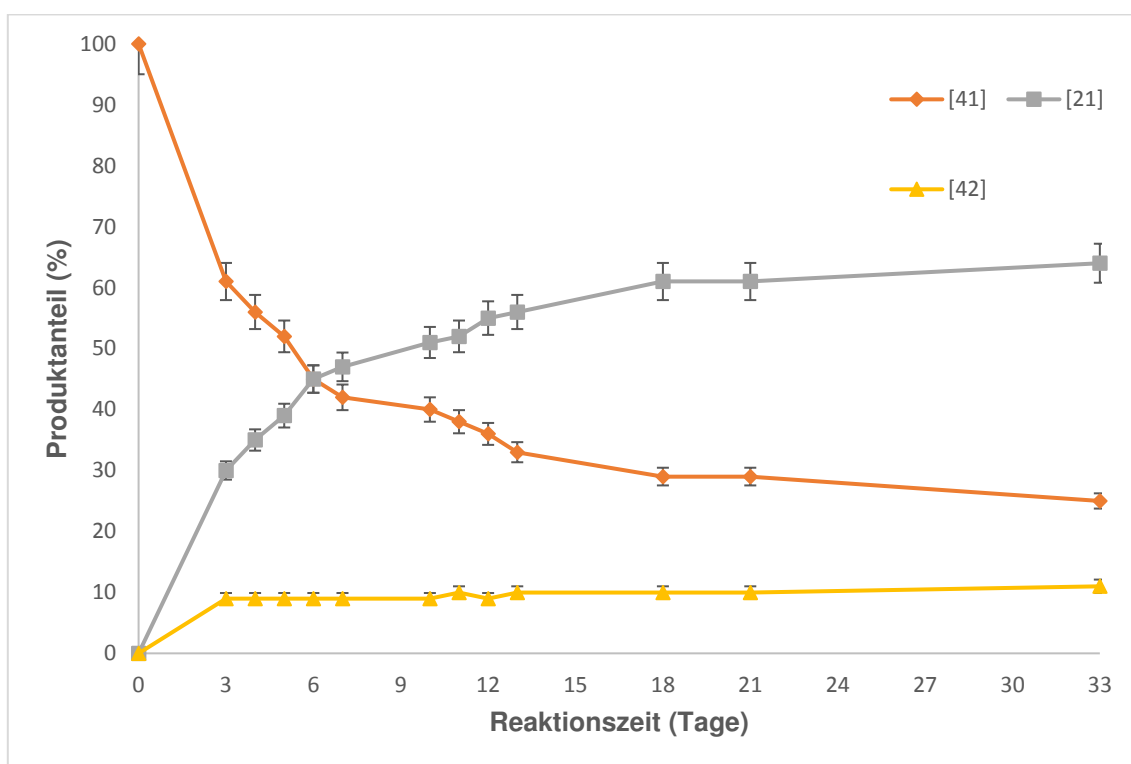
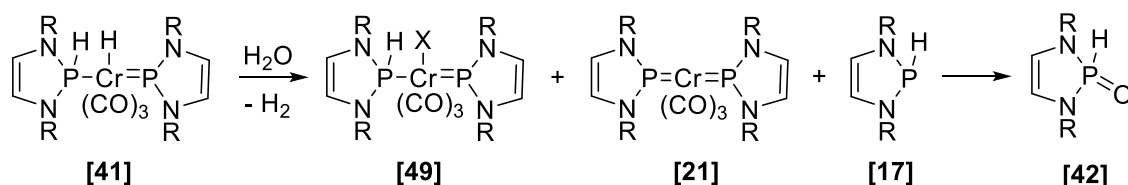


Abb. 5.7: Reaktionsverfolgung der Umsetzung von **[41]** mit NH_4Cl in C_6D_6 bei Raumtemperatur. Die Fehlerbalken entsprechen einem geschätzten Fehler von 10%.

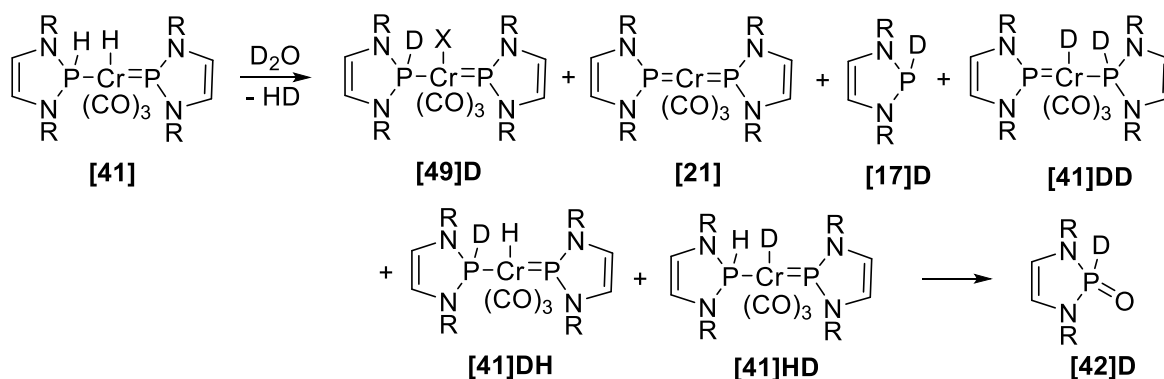
Das Auftreten von **[42]** in den Umsetzungen von **[41]** mit wässriger HI und NH_4Cl legt nahe, dass der Komplex auch mit Wasser unter Hydrolyse reagieren kann. Um diese Reaktion genauer zu untersuchen, wurde die Reaktivität von **[41]** gegenüber H_2O untersucht. Dazu wurde **[41]** mit einem Überschuss H_2O versetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit konnten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale mehrerer Produkte identifiziert werden. Ein Produkt zeigt das Signalmuster eines AX-Spinsystems ($\delta^{31}\text{P}(\text{A}) = 213 \text{ ppm}$, $\delta^{31}\text{P}(\text{X}) = 142.7 \text{ ppm}$, $^2J_{\text{PP}} = 76 \text{ Hz}$), welches zwar im ^{31}P -NMR-Spektrum für das P(X)-Signal in ein Dublett mit $^1J_{\text{PH}} = 332 \text{ Hz}$ aufspaltet, aber kein

chromständiges Wasserstoffatom aufweist. Dieses Signal wird einem Komplex **[49]** (Schema 5.25) zugeordnet, dessen chromständiger Substituent X nicht eindeutig identifiziert werden konnte; wahrscheinlich handelt es sich hierbei um OH⁻. Das Auftreten dieser Spezies legt nahe, dass wie bei der Reaktionen von **[41]** mit HCl*Et₂O oder CH₃I (vgl. Schema 5.23 oder Schema 5.15) im Initialschritt der Reaktion eine Protonierung des chromgebundenen Wasserstoffatoms erfolgt (vgl. Schema 5.22). Die anderen Produktsignale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind Singulett und wurden durch ein ¹H-³¹P-HMQC-NMR-Spektrum den Verbindungen **[21]**, **[17]** und **[42]** zugeordnet (Schema 5.25). Darüber hinaus konnte H₂ im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Ein nach zehn Tagen aufgenommenes ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt nur noch das Signal von **[42]**, welches das Endprodukt der Reaktion darstellt.



Schema 5.25: Umsetzung von **[41]** mit H₂O in C₆D₆
(R = 2,6-Diisopropylphenyl, X = vermutlich Hydroxid).

Die Umsetzung von **[41]** mit D₂O lieferte Signale, die den deuterierten Analoga der bei der Reaktion mit H₂O beobachteten Verbindungen NMR-spektroskopisch zugeordnet werden konnten (Schema 5.26).

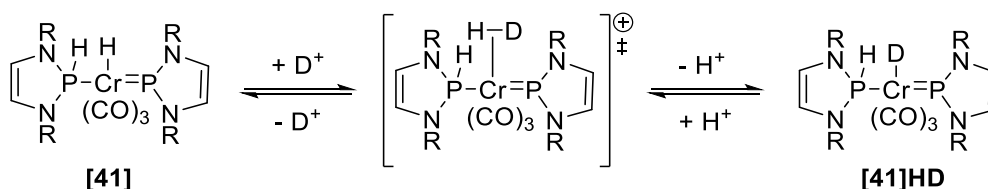


Schema 5.26: Umsetzung von **[41]** mit D₂O in C₆D₆.
(R = 2,6-Diisopropylphenyl, X = vermutlich Hydroxid).

Die Reaktionen von **[41]** mit H₂O oder D₂O überraschen mit unerwarteten Befunden:

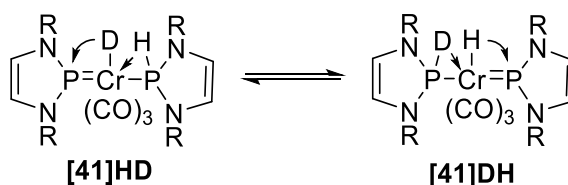
- (i) Bildung von **[49]D**, **[17]D**, **[41]DD**, **[41]HD**, **[41]DH** und **[42]D** belegt, dass eine Deuterierung eindeutig hydridischer PH-Funktionen erfolgt ist, obwohl ausschließlich *protisches* D₂O eingesetzt wurde.
- (ii) Die mit dem Auftreten des Bis-Phosphenium-Komplexes **[21]** einhergehende Neubildung eines Phosphenium-Liganden unter formaler Reduktion des Chroms erscheint sehr ungewöhnlich für eine Hydrolyse-reaktion.

Die unter (i) geführte Reaktion kann durch Annahme einer reversiblen Protonierung von **[41]** in Verbindung mit der zuvor beobachteten H-Mobilität zwischen Phosphan- und Chrom-Wasserstoff erklärt werden. Durch Anlagerung von D⁺ am chromständigen Wasserstoffatom von **[41]** entsteht zunächst ein intermediärer kationischer Wasserstoff-Komplex, welcher durch Abspaltung von H⁺ oder D⁺ entweder in den Komplex **[41]HD** übergehen oder zu **[41]** zurückreagieren kann:



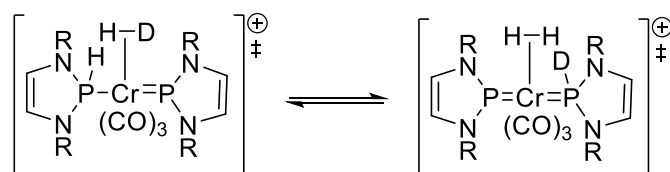
Schema 5.27: Reversible Protonierung von **[41]** mit einer schwachen, D⁺-liefernden Säure.
R = 2,6-Diisopropylphenyl.

Die bei **[41]** gefundene Mobilität der phosphor- und metallgebundenen Wasserstoffatome sollte auch für **[41]HD** gelten, sodass sich **[41]HD** und **[41]DH** gegenseitig ineinander umwandeln können (Schema 5.28).



Schema 5.28: Reversible H / D-Umlagerung von **[41]HD** und **[41]DH**.
R = 2,6-Diisopropylphenyl.

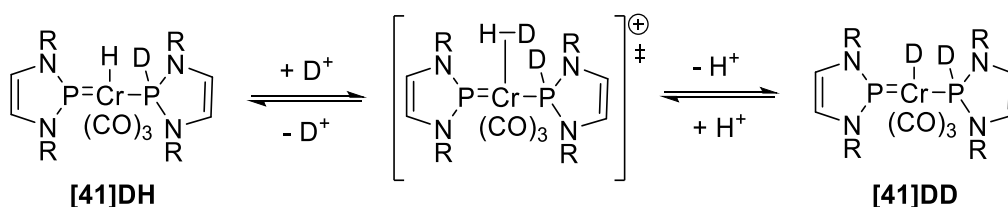
Prinzipiell könnte ein H/D-Austausch nicht nur im Neutralkomplex, sondern möglicherweise auch im intermediär gebildeten kationischen Komplex stattfinden (Schema 5.29).^[129]



Schema 5.29: Reversible H / D-Umlagerung in postulierten kationischen Komplexen (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

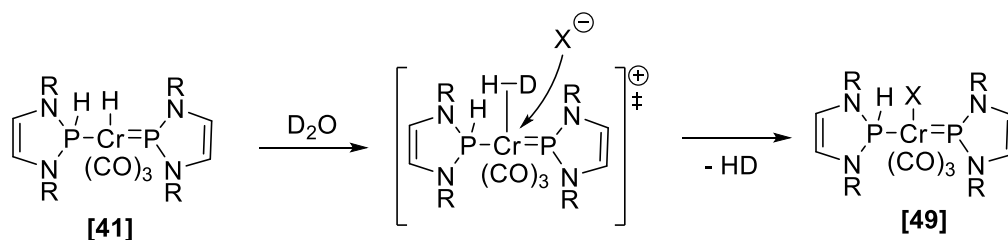
Bei einem schnellen Austausch der Wasserstoffatome im kationischen Komplex müsste die Bildung von **[41]HD** und **[41]DH** gleich schnell verlaufen. Wenn das „H-Scrambling“ im Neutralkomplex erfolgt, sollte **[41]HD** schneller gebildet werden, als **[41]DH**. Um dies zu untersuchen, wurde die Reaktion von **[41]** mit D₂O ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei keine signifikant schnellere Bildung von **[41]HD** oder **[41]DH** festgestellt werden konnte, sodass der schnellere Wasserstoff-Austausch zwischen Metall und Ligand im kationischen Komplex zu erfolgen scheint.

Analog zur Umwandlung von **[41]** in **[41]HD** liefert ein weiterer säurekatalysierter H⁺/D⁺-Austausch schließlich **[41]DD** (Schema 5.30).



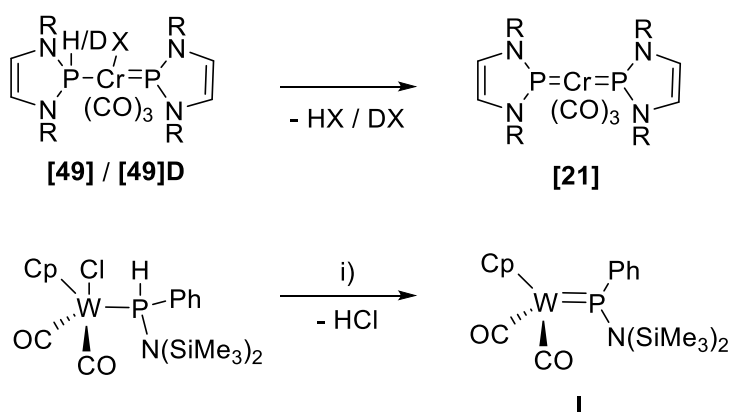
Schema 5.30: Reversible Protonierung von **[41]DH** (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Das in den Reaktionslösungen beobachtete Auftreten von H₂ bzw. HD und **[49]** kann dadurch erklärt werden, dass das durch Übertragung von D⁺ auf **[41]** gebildete Intermediat als Alternative zur Abspaltung von H⁺/D⁺ auch unter Dehydrogenierung abreagieren kann (Schema 5.31).



Schema 5.31: Protonierung von **[41]** durch D₂O (X = Vermutlich Hydroxid; R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Komplex **[49]** scheint nur bedingt stabil zu sein und kann vermutlich zu **[21]** weiterreagieren. Auch wenn diese Erklärung zunächst unwahrscheinlich erscheinen mag, ergeben sich durch diesen Reaktionsweg Parallelen zur reversiblen HCl-Addition an die Wolfram-Phosphor-Doppelbindung in Komplex **I**, wie auch zur NH₄Cl-vermittelten Dehydrogenierung von **[41]** (Schema 5.32).



Schema 5.32: Generierung von **[21]** aus **[49]** oder **[49]D** verglichen mit der Dehydrohalogenierung nach Paine et al.^[11] Reaktionsbedingung: i) DBU oder tert. Butyllithium (Y = vermutlich Hydroxid; R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Der angenommene Reaktionsmechanismus impliziert allerdings, dass der ursprünglich eingesetzte H-acide Reaktand wieder zurückgebildet wird, so dass die Umwandlung von **[41]** in **[21]** prinzipiell katalytisch verläuft. Durch Erhitzen des zu **[49]** analogen Iodo-Komplexes **[46]** konnte **[21]** NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Allerdings konnte bei Basenzugabe (NEt₃) zu **[46]** nach drei Tagen eine kleine Menge **[21]** (4% **[21]**, 54% **[46]**, 42% Nebenprodukte (**[47]** und **[42]**), quantifiziert durch Integration der entsprechenden Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Warum Komplex **[46]** in Anwesenheit einer Base nur zu einem kleinen Teil zu **[21]** reagiert und wie die Reaktion im Detail abläuft, muss in weiteren Studien geklärt werden.

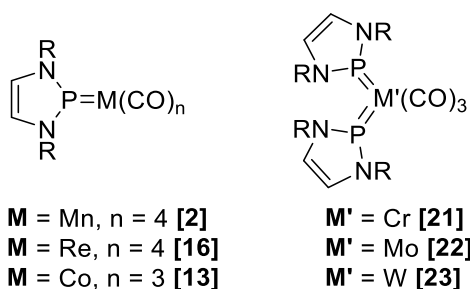
Ein Versuch zur Stabilisierung eines möglichen H₂-Komplexes durch Verwendung eines nicht-koordinierenden Anions wurde durch Umsetzung von **[41]** mit HOTf unternommen. NMR-spektroskopisch konnte lediglich die Zersetzung des Komplexes festgestellt werden.

Die bei Reaktion von **[41]** mit D₂O beobachtete Produktverteilung belegt, dass Austauschvorgänge zwischen den chrom- und phosphorgebundenen Wasserstoffatomen und ein Nebeneinander von reversiblen Protonierungs- und

Deprotonierungsvorgängen sowie die H₂-Eliminierung wichtige Einzelschritte der Gesamtreaktion darstellen. Für ein konsequentes Verständnis der Gesamtreaktion sind aber noch weitere Studien nötig.

6. Zusammenfassung

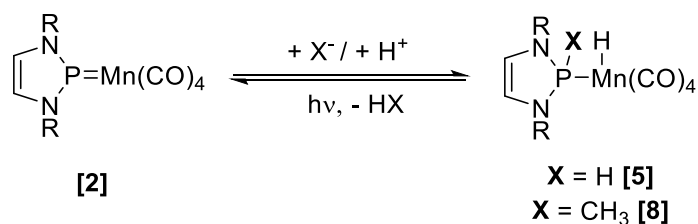
Ziel der Arbeit war es, die Reaktivität der Metall-Phosphor-Doppelbindung in neutralen NHP-Komplexen zu untersuchen, um kooperative Reaktivitäten zu finden und diese möglicherweise in katalytischen Reaktionen zu nutzen. Hierfür wurden zunächst einige neue Mono-Phosphenium- und Bis-Phosphenium-Komplexe dargestellt und vollständig charakterisiert (Schema 6.1). Die röntgenkristallographisch untersuchten Verbindungen zeigen die typischen Merkmale von Phosphenium-Komplexen wie einen im Vergleich zu den entsprechenden Einfachbindungen verkürzten Phosphor-Metall-Abstand sowie eine planare Umgebung des Phosphoratoms mit einer Winkelsumme nahe 360°.



Schema 6.1: Generische Formeldarstellung einiger der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und isolierten Mono- und Bis-Phosphenium-Metall-Komplexe. R = 2,6-Diisopropylphenyl.

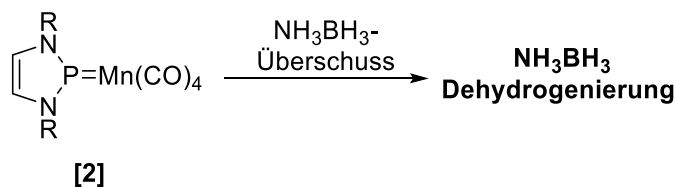
Ausgehend vom Mono-Phosphenium-Komplex [2] konnte durch sukzessive Umsetzung mit Superhydrid ein anionischer Phosphan-Metall-Komplex [3] erhalten werden, was den elektrophilen Charakter des NHP-Liganden in [2] belegt. Durch anschließende Umsetzung mit $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ wurde der Phosphan-Metallhydrid Komplex [5] erhalten, welcher durch Superhydrid wieder in [3] überführt werden kann. Wird an Stelle von Superhydrid Methylithium eingesetzt, ist Komplex [8] zugänglich.

Formal wird auf diese Weise H_2 oder CH_4 auf [2] übertragen, was durch Bestrahlung unter Freisetzung von H_2 oder CH_4 wieder rückgängig gemacht werden kann. Diese Reaktionen zeigen nicht nur die kooperative Reaktivität zwischen Phosphor und Metall, und die Methaneliminierung ist ein bemerkenswertes Beispiel für die Aktivierung einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung in Gegenwart anderer funktioneller Gruppen.



Schema 6.2: Synthese von **[5]** und **[8]** sowie Freisetzung von H₂ oder CH₄ durch Bestrahlung. R = 2,6-Diisopropylphenyl.

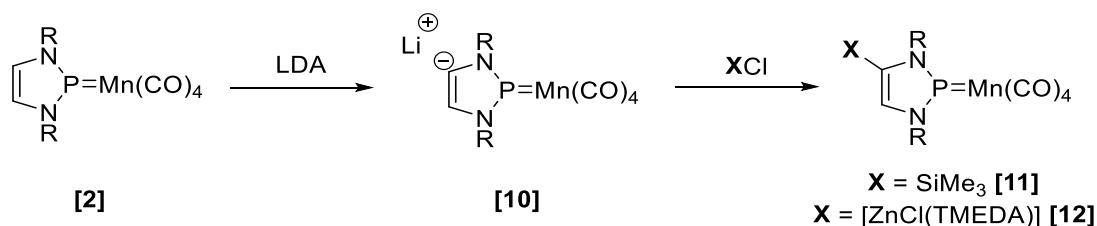
Beim Versuch der direkten Übertragung eines Hydrid-/Proton-Paars durch NH₃BH₃ in einem Schritt konnte an Stelle der Bildung von **[5]** die *katalytische* Dehydrogenierung von NH₃BH₃ beobachtet werden. Mit Komplex **[2]** wurde ein robuster Dehydrogenierungs-Katalysator für NH₃BH₃ gefunden, der auch nach 30 h bei 50°C noch unverändert vorliegt. Zu den Übergangsmetallen, die die Dehydrogenierung von NH₃BH₃ katalysieren, gehören bisher Eisen^[133], Molybdän^[81], Ruthenium^[134], Palladium^[135], Iridium^[76], Rhodium^[136], Nickel^[80], Titan^[137], Zirkonium^[138] und Osmium.^[139] Die hier gefundene Reaktion stellt die erste Nutzung eines Mangankomplexes zur Amminboran-Dehydrierung und die erste katalytische Anwendung eines Phosphenium-Metall-Carbonyl-Komplexes überhaupt dar. In einer DFT-Studie wurden zwei plausible mechanistische Vorschläge zur Dehydrogenierungsreaktion identifiziert. Obwohl das Metallzentrum in dieser Katalyse keine aktive Rolle zu spielen scheint und der Mechanismus nicht über eine sukzessive H- / H+ Addition in die Phosphor-Metall-Doppelbindung verläuft, ist das Mangan-Fragment notwendig, um den NHP-Liganden gegenüber nukleophilen Angriffen zu schützen.



Schema 6.3: Umsetzung von **[2]** mit NH₃BH₃. R = 2,6-Diisopropylphenyl.

Bei Umsetzung von **[2]** mit LDA konnte eine unerwartete Deprotonierung des C4-Kohlenstoffs im N-heterozyklischen Ring des Phosphor-Liganden nachgewiesen werden. Diese Reaktivität stellt einen Brückenschlag zur Synthese der bekannten mesoionischen NHCs dar und ermöglicht die Synthese neuer Carben-Derivate, was prinzipiell das weite Feld der Carben-Chemie für diese Systeme zugänglich macht.

Die hochempfindliche metallierte Verbindung **[10]** konnte durch Umsetzen mit Me_3SiCl in die wesentlich stabilere Silyl-Verbindung **[11]** überführt und isoliert werden. Die Reaktion zwischen **[10]** und $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$ liefert den Komplex **[12]**, welcher ebenfalls isoliert und röntgenkristallographisch fassbar gemacht werden konnte. Diese beispielhaften Umsetzungen zeigen die einfache Derivatisierung von NHP-Metall-Komplexen, was deren synthetischen Nutzen eindrucksvoll unterstreicht.



Schema 6.4: Synthese von **[10]**, **[11]** und **[12]**. R = 2,6-Diisopropylphenyl.

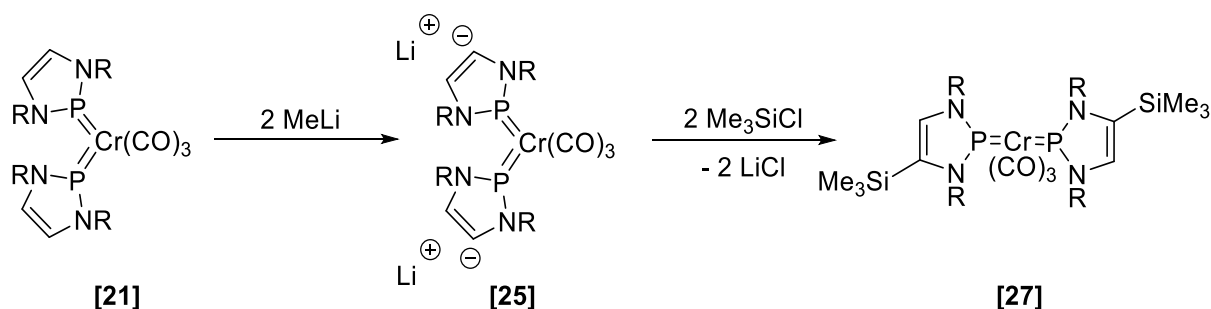
Vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität der Rhenium- bzw. Cobaltphospheniumkomplexe **[16]** und **[13]** zeigen sowohl Parallelen als auch Unterschiede zum Verhalten des Mangankomplexes **[2]**. Die Reaktionskaskade Superhydrid / NEt_3HCl führt bei **[16]** analog zu **[2]** zur Ausbildung des Phosphan-Metallhydrid-Komplexes **trans-[19]**. Bei **[13]** ist durch Umsetzung mit Superhydrid zwar der zu **[3]** analoge anionische Phosphan-Komplex zugänglich, bei Zugabe von NEt_3HCl wird allerdings eine Rückreaktion beobachtet. Möglicherweise ist das Cobaltatom nicht basisch genug, um mit dem phosphorgebundenen Hydrid um das Proton zu konkurrieren. Im Gegensatz zu **[5]** ist **trans-[19]** in siedendem Toluol stabil, zersetzt sich aber bei Bestrahlung.

Während **[2]** NH_3BH_3 ohne Zersetzung dehydrogenieren kann, zersetzt sich **[16]** unter den gleichen Bedingungen, und der Cobalt-Komplex **[13]** ist gegenüber Amminboran inert. Die Reaktivitätsunterschiede sind möglicherweise auf eine zu starke Absenkung des elektrophilen Charakters des NHP-Liganden infolge unterschiedlich starker Rückbindung zurückzuführen.

Eine Deprotonierung eines ringständigen Wasserstoffatoms durch LDA war demgegenüber bei allen drei Phosphenium-Komplexen erfolgreich. Die Metallierungen sind in allen Fällen reversibel und die Metallierungsprodukte lassen sich leicht zu den Ausgangsverbindungen reprotonieren.

Im Vergleich zu den Mono-Phosphenium-Komplexen ist bei Bis-Phosphenium-Komplexen die Phosphor-Metall-Bindung sterisch besser abgeschirmt. Dass das

Auswirkungen auf deren Reaktivität hat, zeigt sich daran, dass der Bis-Phosphenium-Chrom-Komplex **[21]** nicht mehr mit Superhydrid reagiert. Bei der Umsetzung eines Äquivalents MeLi mit **[21]** erfolgt statt eines nukleophilen Angriffs am Phosphor die Deprotonierung des C4-Kohlenstoffatoms des Liganden-Rings. Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents MeLi wird auch der andere Phosphenium-Ligand deprotoniert. Die so erhaltenen Verbindungen sind wie im Falle der Mono-Phosphenium-Komplexe äußerst empfindlich, können aber mit Me₃SiCl in die stabileren silylierten Derivate überführt werden, wobei das zweifach-silylierte Derivat **[27]** auch kristallographisch untersucht werden konnte.



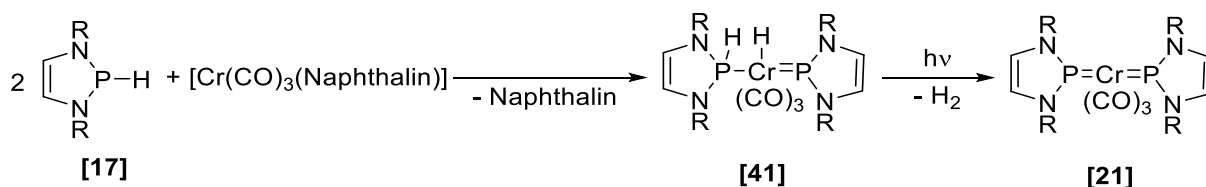
Schema 6.5: Deprotonierung von **[21]** mit MeLi und anschließender Umsetzung mit Me₃SiCl (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Die bisher untersuchten Beispiele zeigen, dass die "Rückgrat-Deprotonierung" neutraler N-heterocyclischer Phospheniumkomplexe eine breit anwendbare Reaktion ist. Die auf diesem Weg zugänglichen metallierten Produkte sind interessante Edukte für weitere Metathesereaktionen, die Zugang zu einer Vielzahl multifunktionaler Phospheniumkomplexe eröffnen könnten.

Da die formale Übertragung von H₂ auf Bis-Phosphenium-Metall-Komplexe nicht erfolgreich verlaufen war, wurde ein Syntheseprotokoll entwickelt, um die als Produkte erwarteten Phosphenium-Phosphan-Metall-Komplexe auf einem unabhängigen Weg herzustellen. Dabei wurde von der Hypothese ausgegangen, dass die Umsetzung von labilen [M(CO)₃(L)₃] (M = Cr, Mo, W) Komplex-Vorläufern mit dem sekundären Phosphan **[17]** einen Zugang zu diesen Komplexen bieten sollten.

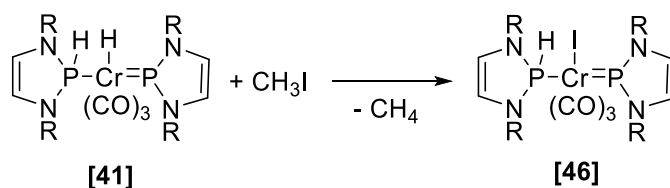
Bei Verwendung der Tris-acetonitril-Komplexe [M(CO)₃(MeCN)₃] (M = Cr, Mo, W) in THF bilden sich Produktgemische, die als Hauptprodukte Phosphan-Komplexe enthalten. Die selektive Bildung der Zielverbindungen konnte für Chrom und Molybdän durch die Verwendung von [M(CO)₃(Aren)] (M = Cr, Mo) in THF erreicht werden. Der auf diesem Weg zugängliche Chrom-Komplex **[41]** zeigt eine

bemerkenswerte Mobilität der phosphor- und chromständigen Wasserstoffatome: Der Chrom-Wasserstoff wandert zum Phosphenium-Phosphor und der Phosphan-Wasserstoff wandert zum Chrom. Bei Bestrahlung von **[41]** konnte die kooperative H₂-Eliminierung unter Bildung von **[21]** nachgewiesen werden.



Schema 6.6: Synthese von **[41]** und dessen Bestrahlung. R = 2,6-Diisopropylphenyl.

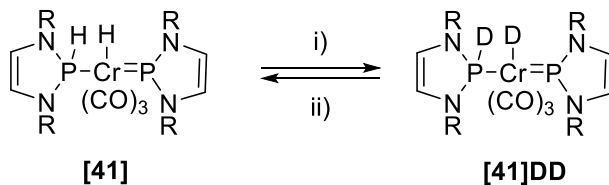
Bei Umsetzung von **[41]** mit Elektrophilen (HCl*Et₂O, wässrige HI (57%), CH₃I) kann eine metallzentrierte Reaktion unter Bildung von H₂ oder Methan und den Komplexen Halogeno-Derivaten von **[46]** nachgewiesen werden (Schema 6.7). Bei Umsetzung von **[41]** mit Superhydrid kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt werden. Diese Befunde offenbaren den hydridischen Charakter des chromgebundenen Wasserstoffs in **[41]**, der im krassen Gegensatz zum eindeutig protisch reagierenden mangangebundenen Wasserstoff von **[5]** steht. Für dieses unterschiedliche Verhalten kann gegenwärtig noch keine befriedigende Erklärung gegeben werden.



Schema 6.7: Umsetzung von **[41]** mit CH₃I. R = 2,6-Diisopropylphenyl.

Wird **[41]** mit der Brønsted-Säure NH₄Cl umgesetzt, kann eine kooperative Dehydrogenierung zu **[21]** beobachtet werden, ohne dass dabei ein zu **[46]** analoges Chloro-Derivat NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Eine ähnliche Reaktion wird bei der Umsetzung mit H₂O gefunden, jedoch treten hier neben **[21]** weitere Zwischenstufen auf und die Reaktion endet bei dem Hydrolyseprodukt **[42]**. Eine Untersuchung der entsprechenden Reaktion von **[41]** mit D₂O oder von **[41]DD** mit H₂O zeigt, dass die Reaktion von einem Austausch der Isotopenmarkierung zwischen Metall und Phosphoratomen der Liganden begleitet ist. Dies kann durch die

Annahme einer reversiblen Protonierung des Metallhydrids in Verbindung mit der beobachteten Mobilität der phosphor- und chromständigen Wasserstoffatome erklärt werden kann, sodass Metall und Ligand sich in ständigem kooperativem Austausch befinden.

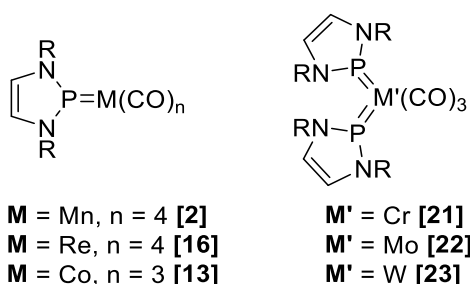


Schema 6.8: Reversibler Austausch der Phosphor- und Chromwasserstoffe bei **[41]** und **[41]DD**.
Reaktionsbedingungen: i) D⁺; ii) H⁺ (R = 2,6-Diisopropylphenyl).

Insgesamt konnte in dieser Arbeit anhand mehrerer Beispiele eindrucksvoll gezeigt werden, dass die Phosphor-Metall-Doppelbindung in Phosphenium-Komplexen durch geschickte Wahl der Bedingungen tatsächlich zu kooperativen Reaktionen in der Lage ist und sich diese Reaktivität auch in der Katalyse nutzen lässt. Ein überraschendes Resultat war, dass durch Umsetzungen der Phosphenium-Komplexe mit starken Basen ein Weg zur Deprotonierung des C4-Kohlenstoffs im Phosphenium-Liganden-Ring gefunden wurde. Mit dieser Reaktion wurde die Tür zu ditopischen Phosphenium-Komplexen aufgestoßen.

7. Summary

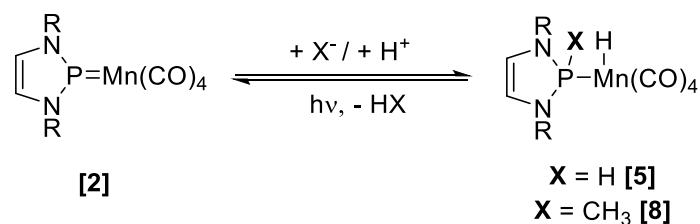
This work is illustrating the examination of the reactivity of the phosphorus-metal double bond in neutral NHP complexes. The focus of this work is the investigation of cooperative reactivities between phosphorus and metal to potentially make use of this reactivities in catalytic reactions. To achieve this goal neutral mono- and bis-phosphenium complexes were synthesized and characterized (scheme 7.1). X-ray diffraction studies revealed typical features of phosphenium-complexes, for instance, a short phosphorus-metal bond compared to single bonds or a planar environment at phosphorus with an angular sum of approximately 360°



Scheme 7.1: Generic formulas of some mono- and bis-phosphenium metal complexes, synthesized and characterized in this work (R = 2,6-diisopropylphenyl).

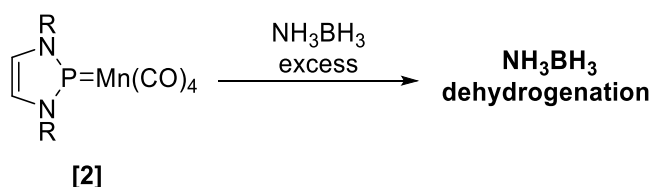
Starting from the mono phosphenium manganese complex [2], it was possible to obtain an anionic phosphine metal complex [3] by reaction with Li[HB₃Et₃] (“superhydride”), proving the electrophilic character of the phosphenium ligand in [2]. Subsequent addition of NEt₃*HCl yielded a phosphine metal hydride complex [5], which could be transferred back to [3] by superhydride, indicating an acid proton. Treatment of [2] with a steric more demanding nucleophile (MeLi) and subsequent addition of NEt₃*HCl, a phosphine metal hydride complex [8] is accessible (scheme 7.2).

While this reaction protocol enables the formal transfer of H₂ or CH₄ to [2], in both cases it is also possible to release H₂ or CH₄ by radiation. This not only shows nicely the cooperative reactivity between phosphorus and metal, but it is also a remarkable example for phosphorus-carbon bond activation in presence of other functional groups.



Scheme 7.2: Synthesis of **[5]** and **[8]** and H₂ / CH₄ release respectively (R = 2,6-diisopropylphenyl).

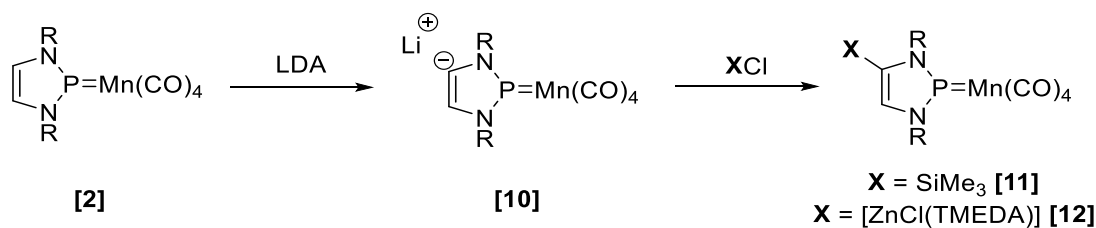
While attempting an one-pot approach to **[5]** by treating **[2]** with the H₂-transfer reagent NH₃BH₃, the *catalytic* dehydrogenation of NH₃BH₃ was observed (scheme 7.3), instead of a hydrogen transfer. Complex **[2]** is a robust dehydrogenation catalyst of NH₃BH₃, which is still intact after 30 h at 50°C. To date known transition metals in dehydrogenation catalysts are Fe^[133], Mo^[81], Ru^[134], Pd^[135], Ir^[76], Rh^[136], Ni^[80], Ti^[137], Zr^[138] and Os.^[139] Thus complex **[2]** is the first example for a manganese-based complex and furthermore, it is the first example of a phosphonium metal carbonyl complex which acts as a catalyst. A DFT-study revealed two mechanistic proposals of the dehydrogenation reaction. Although the metal does not seem to be involved in the catalytic circle and also the mechanism does not go through a metal-ligand cooperative addition of H⁻ / H⁺ to the phosphorus-metal double bond, the manganese fragment is still necessary to protect the NHP ligand from nucleophilic attacks.



Scheme 7.3: Treatment of **[2]** with NH₃BH₃ (R = 2,6-diisopropylphenyl).

Treatment of **[2]** with an even more steric demanding nucleophile, lithium diisopropyl amide (LDA), shows an unexpected deprotonation of the C4 carbon in the N-heterocyclic ring of the phosphorus ligand to yield **[10]** (scheme 7.4). This reactivity is a bridging to the known mesoionic carbenes and enables the synthesis of new carbene derivatives. Complex **[10]** is highly sensitive to air and moisture. More stable derivatives of **[10]** are accessible by treatment with Me₃SiCl or [ZnCl₂(TMEDA)], yielding the silylated complex **[11]** or **[12]** respectively (scheme 7.4). These two

reactions show the easy derivatization of lithiated complex **[10]**, emphasizing the synthetic benefit of the novel deprotonation reaction.



Scheme 7.4: Synthesis of **[10]**, **[11]** and **[12]** (R = 2,6-diisopropylphenyl).

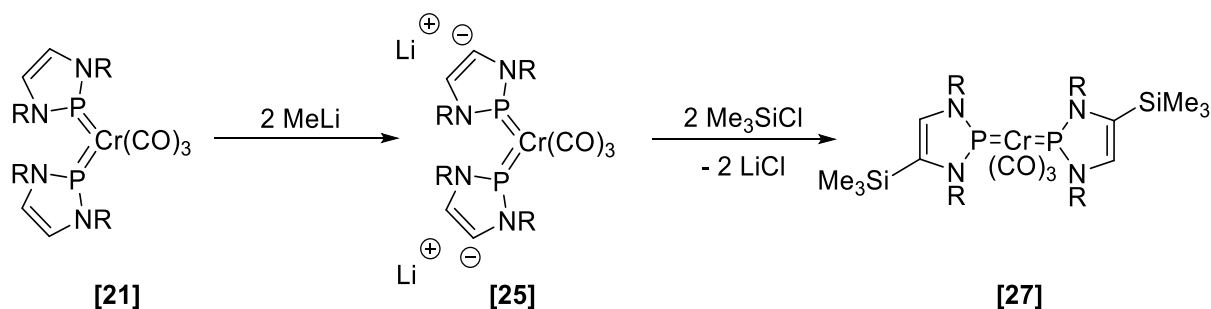
Comparative investigations of the reactivity of the other mono phosphonium complexes of rhenium **[16]** and cobalt **[13]**, are showing similar as well as different reactivities compared to manganese complex **[2]**. The reaction sequence superhydride / $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ led in the case of **[16]** to a phosphine metalhydride complex **trans-[19]**. In the case of **[13]** the reaction with superhydride yields an analogue to phosphine metal complex **[3]**, but the protonation by $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ failed, regenerating **[2]**. The reason for this reactivity might be the lack of basicity of the cobalt atom compared to the phosphorus bound hydrogen atom. Complex **trans-[19]** is stable in boiling toluene, in contrast to the manganese analogue **[5]**, but shows decomposition by radiation.

Treatment of **[16]** with NH_3BH_3 decomposes the phosphonium complex. Complex **[13]** is not able to dehydrogenate NH_3BH_3 . The reduction of the electrophilic character of the NHP ligand in **[13]** by a more effective back-donation from the metal could be an explanation for this reactivity.

A deprotonation at the C4 position in the N-heterocyclic ring was successful for **[13]** and **[16]** and could also be reverted by addition of $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$, regenerating the educt complexes.

A comparison of the structures of mono-phosphonium complexes with the bis-phosphonium complexes reveals that the phosphorus metal double bond in bis-phosphonium complexes is better shielded, which has consequences for their reactivity. In contrast to mono-phosphonium complex **[2]** the bis-phosphonium complex **[21]** does not react with superhydride. Treatment with one equivalent MeLi leads to complex in which one phosphonium ligand is deprotonated in the C4 position of the N-heterocyclic ring instead of nucleophilic attack at phosphorus (scheme 7.5). The same reactivity is observed when LDA is used. Treatment of two equivalents

MeLi yields a complex which possesses two C4 deprotonated phosphonium ligands (**[25]** in scheme 7.5). Both deprotonated complexes are very sensitive to air and moisture. Quenching with Me₃SiCl lead to the silylated complexes, proving that the concept of deprotonation of phosphonium ligands by strong bases can be converted to bis-phosphenium complexes.

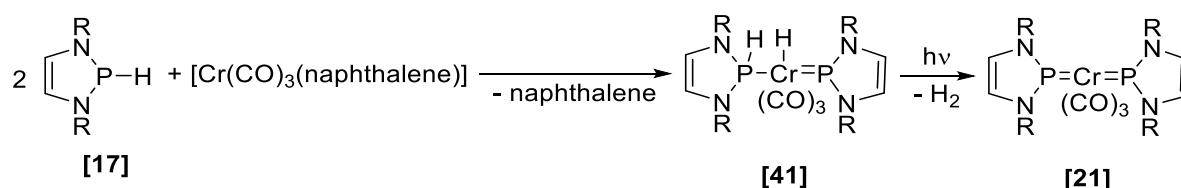


Scheme 7.5: Deprotonation of **[21]** by MeLi and subsequent quenching with Me₃SiCl (R = 2,6-diisopropylphenyl).

The investigated examples show that a “backbone deprotonation” of neutral N-heterocyclic phosphonium complexes is a versatile reaction. The deprotonated complexes are interesting educts for further metathesis reactions, blazing a trail for a plurality of multifunctional phosphonium complexes.

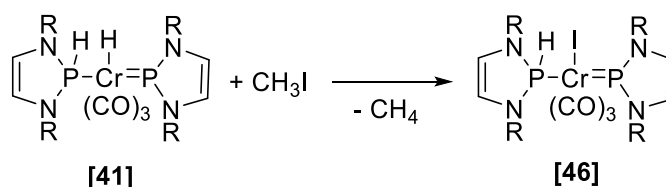
Because the formal H₂-transfer by Superhydride / NEt₃*HCl to bis-phosphonium complexes could not be achieved, a novel synthesis protocol for phosphonium phosphine metalhydride complexes has been developed. The working hypothesis of this protocol was that the treatment of secondary phosphine **[17]** with labile complex precursors like [M(CO)₃(L)₃] (M = Cr, Mo, W; L = labile ligand) might offer a viable route to phosphonium phosphine metal hydride complexes.

When tris-acetonitril complexes [M(CO)₃(MeCN)₃] (M = Cr, Mo, W) are treated with **[17]** in THF, product mixtures are obtained. An improvement of this reaction for molybdenum and chromium could be achieved by use of arene complexes like [M(CO)₃(arene)] (M = Cr, Mo, W). In the case of chromium, a phosphonium phosphine metal hydride **[41]** had formed and was characterized (scheme 7.6). Complex **[41]** shows a remarkable mobility of the phosphorus- and metal-bound hydrogen atoms as they show exchange in a ¹H-NOESY-NMR spectrum. The hydrogen at chromium shifts to the phosphonium-phosphorus, while the hydrogen at phosphine-phosphorus shifts to the place of the chromium-hydrogen, indicating an interesting cooperative property. Photolysis of **[41]** yields bis-phosphonium complex **[21]** und releases H₂.



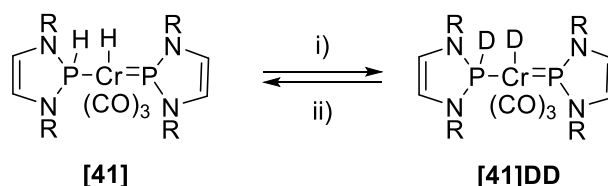
Scheme 7.6: Synthesis and photolysis of **[41]** (R = 2,6-diisopropylphenyl).

Treatment of **[41]** with the electrophilic CH_3I induces a metal-centered reaction, release of CH_4 and generation of **[46]**, an iodide-derivative of **[41]**, could be observed (scheme 7.7). Reaction of **[41]** with superhydride shows no reaction, indicating the hydridic nature of the metal hydride. This finding is in striking contrast to the phosphine metalhydride **[5]**, in which the metal hydride clearly reacts as a proton.



Scheme 7.7: Treatment of **[41]** with CH_3I (R = 2,6-diisopropylphenyl).

Protonation of **[41]** with the Brønsted acid NH_4Cl a cooperative dehydrogenation to **[21]** could be observed. A similar reaction is observed in the reaction between **[41]** and water, but the end product of this reaction was the hydrolyzed compound **[42]**. By using D_2O the formation of different side products with hydridic deuterium atoms at phosphorus and chromium could be observed, although only protic D_2O was used. In presence of an excess D_2O the transformation of **[41]** to **[41]DD** could be proven. The complementary reaction of H_2O and **[41]DD** could also be verified (scheme 7.8). This reactivity can be explained by postulation of a *reversible* protonation of the metal hydride followed by a cooperative exchange of the phosphorus- and chromium-bound hydrogen.



Scheme 7.8: Reversible exchange of the phosphorus- and metal-bound hydrogen atoms in **[41]** and **[41]DD**. Reaction conditions: i) D^+ ; ii) H^+ (R = 2,6-diisopropylphenyl).

This work shows that the phosphorus metal double bond in phosphonium metal complexes could be functionalized by different novel reaction protocols, yielding compounds which are able to react in a metal ligand cooperative manner and can be used in catalytic reactions. By using strong bases it was possible to deprotonate the N-heterocyclic ring of the phosphonium ligand in the C4 position, paving the way to ditopic phosphonium complexes and novel carbene chemistry.

8. Experimenteller Teil

8.1 Arbeitsbedingungen

Die Empfindlichkeit der meisten dargestellten Verbindungen erfordert den Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Aufgrund dessen wurde mit ausgeheizten Glasapparaturen und unter einer Atmosphäre von trockenem Argon oder in der Glovebox gearbeitet. Chemikalien und Lösungsmitteln wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

EDV

Die elektronische Form dieser Arbeit wurde mit MS Office 2013 (Microsoft) verfasst. Weitere zur Datenverarbeitung genutzte Programme waren Diamond (Crystal Impact), TopSpin (Bruker), ChemBioDraw 14 (CambridgeSoft, PerkinElmer), Paint (Microsoft) und Omnic (Thermo Fisher Scientific).

DFT-Rechnungen

Sämtliche DFT-Rechnungen wurden von Prof. Dr. D. Gudat mit dem Programmpaket Gaussian 09^[140] an Modelverbindungen mit N-(Methyl)-Substituenten anstatt N-(2,6-Diisopropylphenyl)-Substituenten durchgeführt. Dazu wurde das ω B97xD Funktional von Head-Gordon^[141] und Basissätze der def2-Familie von Weigend und Ahlrichs^[142] verwendet. Lösungsmittelleffekte wurden durch PCM simuliert.

Analytische Untersuchungsmethoden

NMR-Spektroskopie^[143]

Alle Proben wurden entweder auf einem Bruker AV-250 oder Bruker AV-400 Spektrometer gemessen; falls nicht anders angegeben, war die Messtemperatur 303 K. ⁵⁵Mn-NMR-Spektren wurden bei 343 K aufgenommen. Die Proben wurden von B. Förtsch, M. Benzinger, B. Rau oder von mir selbst gemessen. Festkörper NMR-Messungen wurden von Prof. Dr. D. Gudat durchgeführt.

Resonanzfrequenzen und Kalibrierung chemischer Verschiebungen

^1H -NMR: 400 / 250.0 MHz

ext. Standard: Tetramethylsilan, $\delta = 0.0$ ($\Xi = 100.000000$ MHz).

^{11}B -NMR: 128.4 / 80.3 MHz

ext. Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\delta = 0.0$ ($\Xi = 32.083974$ MHz).

^{13}C -NMR: 100.6 / 62.9 MHz

ext. Standard: Tetramethylsilan, $\delta = 0.0$ ($\Xi = 25.1454004$ MHz).

^{29}Si -NMR: 49.67 / 79.47 MHz

ext. Standard: Tetramethylsilan, $\delta = 0.0$ ($\Xi = 19.867187$ MHz).

^{31}P -NMR: 161.9 / 101.2 MHz

ext. Standard: 85% H_3PO_4 , $\delta = 0.0$ ($\Xi = 40.480747$ MHz).

^{55}Mn -NMR: 61.97 / 99,16 MHz

ext. Standard: 0.82 M KMnO_4 in D_2O $\delta = 0.0$ ($\Xi = 24.789218$ MHz).

^{59}Co -NMR: 59,32 / 94,91 MHz

ext. Standard: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, 0.56M in D_2O $\delta = 0.0$ ($\Xi = 23.727074$ MHz).

^{119}Sn -NMR: 93,23 / 149,16 MHz

ext. Standard: Tetramethylstannan $\delta = 0.0$ ($\Xi = 37.290632$ MHz).

IR- und Raman-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem Nicolet iS5 Spektrometer mit iD5 ATR-Einheit von der Firma Thermo Fisher Scientific gemessen. Geschätzte Bandenintensitäten werden mit (s) für stark, (m) für mittel (sw) für schwach angegeben. Raman-Spektren wurden mit einem DXR-SmartRaman-Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific aufgenommen.

Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden von J. Trinkner am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart mit einem Bruker Daltonics Microtof Q Massenspektrometer aufgenommen.

CV-Messungen an [40]

Die CV-Messungen wurde unter Anleitung von Dr. V. Filippou an einem EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273A mit Dreielektrodenkonfiguration (Referenzelektrode (Silber), Gegenelektrode (Platin) und Arbeitselektrode (Glaskohlenstoff, „glassy carbon“)) durchgeführt. Die Messung wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer entgasten 0.1 molaren Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat THF-Lösung durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeiten betragen 50, 100 und 200 mV/s. Während des letzten CV-Experiments wurde als interner Standard Ferrocen hinzugefügt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Nonius Kappa CCD (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71703$ Å) Diffraktometer von Dr. W. Frey durchgeführt. Die Struktur [39] wurde von Dr. M. Nieger auf einem Bruker D8 VENTURE Diffraktometer mit Photon100 Detektor bei 123 K gemessen, gelöst und verfeinert. Die übrigen Messungen wurden zwischen 100 und 250 K durchgeführt (genauer im Anhang). Die Berechnung der Strukturparameter wurden mit SHELXS, SHELLXL und SHELXTL-Plus durchgeführt.^[144] Die Strukturen wurden von J. Bender, S. H. Schlindwein und C. M. Feil gelöst und verfeinert. Die genaue Zuordnung ist bei den entsprechenden Stellen in dieser Arbeit ersichtlich.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementar Micro Cube elemental analyzer bestimmt und von B. Förtsch durchgeführt.

Photochemie

Bestrahlungen mit UV-Licht während Photolysereaktionen wurden mit einer TQ 150 Z1 (Heraeus) Mitteldruck-Quecksilberdampfampe oder einer LSB523 150W Xe OF (LOT Quantum Design) durchgeführt.

Folgende Verbindungen wurden gemäß Literaturvorschrift synthetisiert:

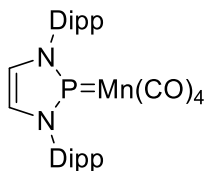
NH_3BH_3 ,^[145] $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$,^[106,107] $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$,^[107] $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$,^[107]
 $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$,^[107] $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$,^[44] $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$,^[146] $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Naphthalin})]$,^[125]
 $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]$,^[126] $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]$,^[127] $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NMe}_3)]$,^[106] 2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen,^[33] 2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen,^[33] N,N'-Bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadien,^[147] N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien,^[148]
 $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$,^[119] $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$,^[119] $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$.^[119]

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben oder aus Laborbeständen übernommen:

Natrium, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, 2,2'-Bipyridin, N,N-Dimethylaminboran, $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$, n-Butyllithium (2.5 M Lsg. in n-Hexan), $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (1.0 M Lsg. in THF) (Sigma Aldrich), $^i\text{PrMgCl}$ (2 M Lsg. in THF), MeLi (1.6 M Lsg. in Et_2O), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$, PCl_3 , CH_3I , NEt_3 , Lithium, Me_3NO Dihydrat, Me_3NO wasserfrei, Lithiumdiisopropylamid, Rieke Magnesium, Magnesium, LiAlH_4 , LiAlD_4 , H_2O , D_2O , Cyclohexen, PPh_4Cl , HI (57%, wässrig), HCl (2 M Lsg. in Et_2O), 1-Chlorbutan, Quecksilber, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Naphthalin, NH_4Cl .

8.2 Synthesen

Darstellung von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) [2]



[2]

Ausgehend von Na[Mn(CO)₅] und [1]:

2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [1] (442 mg, 1 mmol) wurden in THF (10 ml) gelöst und zu einer Suspension von Na[Mn(CO)₅] (218 mg, 1 mmol) in THF (10 ml) zugetropft. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in n-Hexan (40 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels und Lagerung bei -24°C kristallisierte das Produkt in Form von orangefarbenen nadelförmigen Kristallen. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 270 mg (47%).

Ausgehend von Mn₂(CO)₁₀ und [17]:

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [17] (408 mg, 1 mmol) und Mn₂(CO)₁₀ (295 mg, 0.5 mmol) wurden in Toluol (20 ml) gelöst und 18 h auf 110 °C erhitzt. Die Lösung wurde anschließend auf 5 ml eingeeengt und bei -24°C gelagert. Das Produkt fiel in Form orangefarbenen Kristallen an. Ausbeute: 374 mg (65%).

¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 7.25-7.07 (m, 6 H, arom.-H), 6.09 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.1 Hz, NCH), 3.15 (sept., 4 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH), 1.36 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CCH₃), 1.10 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 226 (br, CO), 147.6 (d, ³J_{PC} = 2.7 Hz, ortho-C), 133.4 (d, ²J_{PC} = 6.0 Hz, ipso-C), 130.8 (d, ⁵J_{PC} = 1.5 Hz, para-C), 125.0 (d, ⁴J_{PC} = 1.1 Hz, meta-C), 124.5 (d, ³J_{PC} = 1.8 Hz, PNCH), 29.3 (s, C(CH₃)₂), 24.9 (s, C(CH₃)₂), 23.3 (s, C(CH₃)₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 246.0$ (br).

^{55}Mn -NMR (C_6D_6 , 333K) [ppm]: $\delta = -2373$ (br).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 2019(s), 1937(s), 1903(s).

IR [cm^{-1}] (Lsg. in Toluol) $\nu(\text{CO})$: 2030(s), 1951(s), 1925(s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{P}$ (574.54 g/mol):

Ber.: C: 62.72 H: 6.32 N: 4.88; gef.: C: 62.53 H: 6.33 N: 4.85.

Thermolyse von [2]:

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) [2] (20 mg, 35 μmol) wurde in Tetraglyme (0,5 ml) gelöst und zwei Stunden auf 200°C erhitzt. NMR-spektroskopisch konnte keine Reaktion festgestellt werden.

Umsetzung von [2] mit Me_3NO :

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) [2] (575 mg, 1 mmol) wurde mit Me_3NO (75 mg, 1 mmol) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach 24 h ließen sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch lediglich Oxidationsprodukte von [2] nachweisen. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Umsetzung von [2] mit H_2 :

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) [2] (575 mg, 1 mmol) wurden THF (20 ml) gelöst und 1 h bei RT und 1 bar Druck mit H_2 -Gas umgesetzt. Die nach der Reaktion aufgenommenen ^1H -, ^{31}P -, und ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren zeigen keine Veränderungen zum Ausgangsmaterial .

Katalytische Versuche mit [2]:

Katalytische Dehydrogenierung von N,N-Dimethylaminboran:

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) [2] (3 mg, 5 μmol) und N,N-Dimethylaminboran (30 mg, 500 μmol) wurden in C_6D_6

(0.6 ml) in einem NMR-Röhrchen gelöst. Nach vier Tagen konnte $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch der Verbrauch von 21% des N,N-Dimethylaminborans nachgewiesen werden, die weiteren Produkte sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Komplex **[2]** lag unverändert vor.

Tabelle 8.1: Durch Integration der Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmte Produktverteilung der katalytischen Dehydrogenierungsreaktion von N,N-Dimethylaminboran mit **[2]** nach vier Tagen.

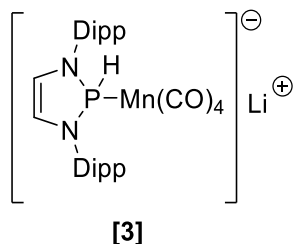
NMR-Signal ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$) [ppm]	Zugewiesenes Produkt ^[65,66]	Anteil [%]
-13.3	Me_2NHBH_3	79
2.1	$\text{Me}_2\text{NHBH}_2\text{NMe}_2\text{BH}_3$	2
5.4	$[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$	9
21.1	Nicht identifiziert	5
28.9	$\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$	3
38.1	Me_2NBH_2	2

Katalytische NH_3BH_3 Dehydrogenierung:

NH_3BH_3 (8.0 mg, 0.25 mmol) wurde in THF (0.4 ml) in einem NMR-Röhrchen gelöst. Zu dieser Lösung wurde 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) **[2]** (0.2 ml einer 31.5 mM Lsg. in Toluol, 6.3 μmol) gegeben. Die Probe wurde während der Reaktionszeit bei RT aufbewahrt oder in einem Ölbad auf 50 °C temperiert. Die Reaktion wurde ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch überwacht. Die Produkte wurden durch Vergleich der chemischen Verschiebungen und $^1\text{J}_{\text{BH}}$ -Kopplungen durch ^{11}B -NMR-Spektren identifiziert^[70] und ihre Verteilung durch Integration der Signale nach festgelegten Zeitabständen bestimmt. Die Reaktion zum Abfangen von NH_2BH_2 wurde in der gleichen Weise durchgeführt, zusätzlich wurde zur Reaktionslösung 0.2 ml Cyclohexen hinzugefügt.

Um kolloidale Nebenprodukte als Dehydrogenierungs-Katalysator auszuschließen, wurde zunächst die jeweils doppelte Menge der oben angegebenen Komponenten in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zu dieser Reaktionslösung wurde ein Tropfen Quecksilber gegeben und die Reaktion wie beschrieben verfolgt. Dabei konnte keine Veränderung der Reaktivität festgestellt werden.

Darstellung einer Lösung von Lithium-{2-hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-tetracarbonyl-manganat(-I)} [3]



1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) **[2]** (575 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und mit Lithiumtriethylboranhydrid (1 ml 1 M Lsg. in THF, 1 mmol) versetzt. Nach 18 h Rühren konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch die quantitative Umsetzung zu **[3]** ($\delta^{31}\text{P} = 154.6$ ppm; $^1\text{J}_{\text{PH}} = 304$ Hz) nachgewiesen werden. Zur weitergehenden NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Substanz wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in C_6D_6 aufgenommen. Ansonsten wurde die Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 9.23$ (d, 1 H, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 304$ Hz) 7.28-7.00 (m, 6 H, arom.-H), 6.17 (d, 2 H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, NCH), 4.06 (sept., 2 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.69 (sept., 2 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.63 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CCH_3), 1.56 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz CCH_3), 1.35 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz CCH_3), 1.32 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 240$ (br, CO), 150.1 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3$ Hz, ortho-C), 149.9 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1$ Hz, ortho-C), 139.6 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, ipso-C), 127.2 (s, para-C), 124.0 (s, meta-C), 123.3 (s, meta-C), 122.5 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2$ Hz, PNCH), 30.3 (d, $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

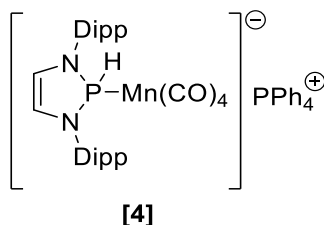
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 154.6$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 154.6$ (d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 304$ Hz).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 1956(s), 1866(s), 1851(s), 1773(s).
 $\nu(\text{PH})$: 2112(sw).

(-)-ESI-MS: $m/e = 575.19$ ($C_{30}H_{37}MnN_2O_4P = M - Li^+$).

Darstellung von Tetraphenylphosphonium-{2-hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-tetracarbonyl-manganat(-I)} [4]



Zu einer Lösung von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) **[2]** (575 mg, 1 mmol) in Et₂O (20 ml) wurde Superhydrid (1 ml 1 M Lsg. in THF, 1 mmol) zugetropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde PPh₄Cl (375 mg, 1 mmol) zur Reaktionslösung zugefügt. Die Lösung wurde über Nacht weitergerührt und filtriert. Das Volumen der Lösung wurde auf 5 ml reduziert und 5 ml n-Pentan hinzugefügt. Bei Lagerung dieses Gemisches bei -24°C fiel das Produkt in Form orangefarbener Kristalle an. Ausbeute: 247 mg (27%).

¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: $\delta = 9.42$ (d, $^1J_{PH} = 304$ Hz, P-H), 7.33-7.00 (m, 26 H, arom.-H), 6.24 (d, 2 H, $^3J_{PH} = 5.6$ Hz, NCH), 4.19 (sept., 2 H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, (CH₃)₂CH), 3.83 (sept., 2 H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, (CH₃)₂CH), 1.68 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, CCH₃), 1.59 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, CCH₃), 1.46 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, CCH₃), 1.37 (d, 3 H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, CCH₃).

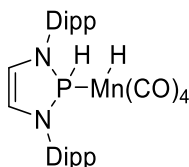
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: $\delta = 239.9$ (d, $^2J_{PC} = 16.5$ Hz, CO), 150.3 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, ortho-C), 150.1 (s, ortho-C), 140.2 (d, $^2J_{PC} = 7.9$ Hz, ipso-C), 135.5 (s, para-C(PPh₄)), 134.5 (d, $^4J_{PC} = 10$ Hz, meta-C(PPh₄)), 130.6 (d, $^3J_{PC} = 13$ Hz, ortho(PPh₄)), 127.2 (s, para-C), 124.0 (s, meta-C), 123.3 (s, meta-C), 122.5 (s, PNCH), 117.5 (d, $^1J_{PC} = 90$ Hz, ipso-C(PPh₄)), 30.4 (s, C(CH₃)₂), 28.9 (s, C(CH₃)₂), 27.2 (s, C(CH₃)₂), 25.4 (s, C(CH₃)₂), 24.0 (s, C(CH₃)₂), 23.5 (s, C(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: $\delta = 156.3$ (s, NPN), 22.4 (s, PPh₄).

³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 156.3$ (d, $^1J_{PH} = 304$ Hz), 22.4 (br).

IR [cm⁻¹] $\nu(\text{CO})$: 1948(s), 1858(s), 1811(s), 1801(s).
 $\nu(\text{PH})$: 2120(sw).

Darstellung von 2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-tetracarbonyl-mangan(-I) [5]



[5]

Zu einer wie zuvor beschrieben hergestellten Lösung von Lithium-{2-hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-tetracarbonyl-manganat(-I)} **[3]** (582 mg, 1 mmol) oder Tetraphenylphosphonium-{2-hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-tetracarbonyl-manganat(-I)} **[4]** (915 mg, 1 mmol) in THF (20 ml) wurde NEt₃·HCl (152 mg, 1.1 mmol) zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde nach 12 h Rühren filtriert und das Lösungsmittel aus dem Filtrat im Vakuum entfernt. Das Produkt fiel als oranges Öl an. Ausbeute: 479 mg (83%).

¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 8.74 (d, ¹J_{PH} = 330 Hz, P-H), 7.00-7.25 (m, 6 H, arom.-H), 5.90 (d, 2 H, ³J_{PH} = 8.3 Hz, NCH), 3.46 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH), 3.06 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH), 1.38 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CCH₃), 1.35 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CCH₃), 1.18 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CCH₃), 1.13 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CCH₃), -7.75 (d, ²J_{PH} = 56 Hz, Mn-H).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 215 (br, CO), 149.4 (d, ³J_{PC} = 1.0 Hz, ortho-C), 149.3 (d, ³J_{PC} = 3.6 Hz, ortho-C), 136.2 (d, ²J_{PC} = 6.6 Hz, ipso-C), 129.2 (d, ⁵J_{PC} = 1.4 Hz, para-C), 124.8 (s, meta-C), 124.2 (d, ⁴J_{PC} = 1.0 Hz, meta-C), 123.0 (s, PNCH), 30.6 (d, ⁴J_{PC} = 1.5 Hz, C(CH₃)₂), 28.8 (s, C(CH₃)₂), 27.0 (s, C(CH₃)₂), 24.9 (s, C(CH₃)₂), 23.4 (s, C(CH₃)₂), 22.7 (s, C(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 137.3 (br).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 137.3$ (dd, $^1J_{\text{PH}} = 330$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 56$ Hz).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 1973(s), 1962(s), 1947(s), 1917(s).
 $\nu(\text{PH})$: 2161(sw).

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{P}$ (576,56 g/mol):

Ber.: C: 62.50 H: 6.64 N: 4.86; gef.: C: 62.65 H: 6.35 N: 4.87.

H_2 -Transfer mit [5]:

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenhydridotetracarbonylmangan(-I) [5] (25 mg, 43 μmol) und das entsprechende Diimin (N,N'-Bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadien, (4 mg, 24 μmol) oder N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien (8 mg, 21 μmol)) wurden in C_6D_6 (0.6 ml) in einem NMR-Röhrchen gelöst. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach drei Tagen war im Fall der Reaktion mit N,N'-Bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadien Edukt [5] nicht mehr NMR-spektroskopisch (^1H , ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren) nachweisbar. Bei der Reaktion mit N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien war NMR-spektroskopisch kein Umsatz feststellbar war. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

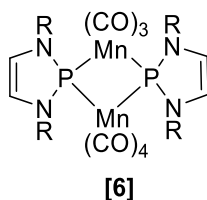
Photolyse von [5]:

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenhydridotetracarbonylmangan(-I) [5] (35 mg, 60 μmol) wurden in C_6D_6 (0,6 ml) gelöst bei Raumtemperatur bestrahlt. Mit Hilfe von ^1H - und ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren konnte nach einer Stunde neben dem Edukt [5] (88%) die Bildung von [2] (7%), [6] (5%) und H_2 nachgewiesen werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Thermolyse von [5]:

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenhydridotetracarbonylmangan(-I) [5] (577 mg, 1 mmol) wurde in Toluol (40 ml) vorgelegt. Nach einstündigem Erhitzen auf 110°C konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur noch [2] nachgewiesen werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Darstellung von Bis(μ -1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-heptacarbonyldimanganat(-I) [6]



1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) [2] (575 mg, 1 mmol) wurde in Toluol (10 ml) gelöst und fünf Stunden bestrahlt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in n-Hexan (20 ml) aufgenommen, filtriert und nochmals mit n-Hexan (10 ml) gewaschen. Das Produkt fiel als rot-braunes Pulver an. Ausbeute: 280 mg (25%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: δ = 7.04-6.98 (m, 12 H, arom.-H), 6.01 (br, 4 H, NCH), 3.67 (br, 8 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.55 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CCH_3), 1.13 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: δ = 228.2 (br, CO), 220.8 (br, CO), 216.5 (br, CO), 148.3 (s, ortho-C), 136.7 (s, ipso-C), 130.1 (s, para-C), 126.1 (s, PNCH), 124.2 (s, meta-C), 29.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: δ = 277 (br).

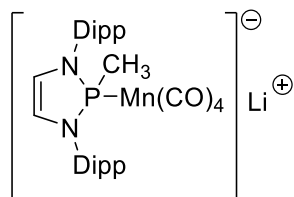
IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 2021(s), 1980(s), 1949(s), 1933(s), 1916(s), 1899(s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{59}\text{H}_{72}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_7\text{P}_2$ (1121,07 g/mol):

Ber.: C: 63.21 H: 6.47 N: 5.00; gef.: C: 62.96 H: 6.335 N: 4.80.

(+)-ESI-MS: m/z: 1143.35 ($\text{C}_{59}\text{H}_{72}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_7\text{P}_2\text{Na}^+ = \text{M} + \text{Na}^+$).

Darstellung einer Lösung von Lithium-{2-methyl-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-tetracarbonyl-manganat(-I)} [7]



[7]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) **[2]** (575 mg, 1 mmol) wurde in Toluol (20 ml) und mit MeLi (625 μ l 1.6 M Lsg. in THF, 1 mmol) bei Raumtemperatur versetzt. Nach zehn Minuten im Ultraschallbad verfärbt sich die anfangs orangene Lösung grün. ^{31}P -NMR-Spektroskopisch lässt sich die Bildung von **[7]** beobachten ($\delta^{31}\text{P} = 180$ ppm). Zur weitergehenden NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Substanz wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in C_6D_6 aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde ohne Isolierung für weitere Reaktionen verwendet.

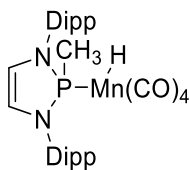
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta =$ (m, 6 H, arom.-H), (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = \text{Hz}$, NCH), (sept., 2 H, $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), (sept., 2 H, $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$, CCH₃), (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$, CCH₃), (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$, CCH₃), (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$, CCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta =$ (br, CO), (d, $^2J_{\text{PC}} = \text{Hz}$, ipso-C), (d, $^2J_{\text{PC}} =$, ipso-C), (d, $^3J_{\text{PC}} =$, ortho-C), (s, para-C), (d, $^4J_{\text{PC}} =$, meta-C), (s, PNCH), (d, $^4J_{\text{PC}} =$, C(CH₃)₂), (s, C(CH₃)₂), (s, C(CH₃)₂), (s, C(CH₃)₂), (s, C(CH₃)₂), (s, C(CH₃)₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 180$ ppm (br).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 180$ ppm (br).

Darstellung von 2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-hydrido-tetracarbonyl-mangan(-I) [8]



[8]

Eine Reaktionslösung von **[7]** (597mg, 1 mmol) in Toluol (20 ml) wurde mit $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ (152 mg, 1.1 mmol) versetzt. Nach zehn Minuten im Ultraschallbad verfärbte sich die anfangs grüne Lösung gelb. NMR-Spektroskopisch lässt sich die Bildung eines neuen Produktes beobachten ($\delta^{31}\text{P} = 165$ ppm). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Hexan (30 ml) aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als hochviskoses orangefarbenes Öl erhalten. Ausbeute: 336 mg (57%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.25\text{-}7.05$ (m, 6 H, arom.-**H**), 5.68 (d, 2 H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.3$ Hz, **NCH**), 3.64 (sept., 2 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.44 (sept., 2 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.92 (d, 3 H, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, **PCH₃**), 1.47 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **CCH₃**), 1.31 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **CCH₃**), 1.16 (d, 12 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **CCH₃**), -7.64 (d, 1 H, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 49$ Hz, **MnH**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 217$ (br, **CO**), 215 (br, **CO**), 214 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 22.6$ Hz, **CO**), 150.2 (s, ortho-**C**), 149.3 (s, ortho-**C**), 136.6 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6$ Hz, ipso-**C**), 129.3 (s, para-**C**), 125.2 (s, meta-**C**), 124.6 (s, meta-**C**), 120.5 (s, **PNCH**), 30.0 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 17.5$ Hz, **PCH₃**), 29.4 (s, **C(CH₃)₂**), 28.8 (s, **C(CH₃)₂**), 27.3 (s, **C(CH₃)₂**), 25.6 (s, **C(CH₃)₂**), 23.9 (s, **C(CH₃)₂**), 23.1 (s, **C(CH₃)₂**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 165$ (br).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 165$ (br d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 49$ Hz).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 2065(s), 1968(s), 1946(s).

(+)-ESI-MS: m/z: 589.20 ($\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{Mn}_1\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_1 = \text{M} - \text{H}^+$).

Thermolyse von [8]

Komplex **[8]** (12 mg, 20 μmol) wurde in Toluol (0.6 ml) gelöst und 90 Minuten auf 115°C erhitzt. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte anschließend als einzige phosphorhaltige Produkte **[8]** (90%) und **[9]** (10%).

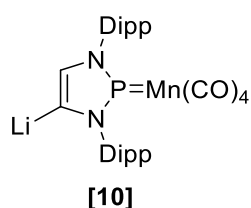
Bestrahlung von [8]

Komplex **[8]** (12 mg, 20 μmol) wurde in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst und mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Nach 20, 290, 500 und 620 Minuten wurde die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Integration der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale wurde die Produktverteilung bestimmt:

Tabelle 8.2: Durch Integration der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmte Produktverteilung während der Bestrahlung von **[8]**.

Zeit [min]	[8]	[2]	[6]	[9]	Nebenprodukte
20	95%	-	-	5%	-
290	31.5%	14.5%	22%	6%	26%
500	4%	19.5%	35.5%	1%	40%
620	<1%	24.5% ^{a)}	41.5% ^{a)}	1%	37%

^{a)} Bei Bestrahlung bei 0°C **[2]** (13 %) und **[6]** (62 %).

Darstellung einer Lösung von 4-Lithium-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-mangan(-I) [10]


1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) **[2]** (575 mg, 1 mmol) und LDA (107 mg, 1 mmol) wurden in THF (15 ml) gelöst. Nach zehn Minuten Rühren bei RT konnte NMR-Spektroskopisch die quantitative Bildung eines neuen Produktes beobachtet werden ($\delta^{31}\text{P} = 272 \text{ ppm}$). Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden in einem NMR-Röhrchen **[2]** (29 mg, 50 μmol) mit LDA (6 mg, 55 μmol) in 0.6 ml d_8 -THF umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde ohne Isolierung für weitere Reaktionen verwendet.

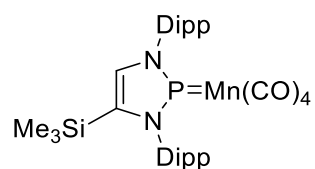
$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -THF, 253K) [ppm]: δ = 7.35-7.15 (m, 6 H, arom.-H), 6.32 (d, 1 H, $^3J_{\text{PH}}$ = 4.4 Hz, NCH), 3.15 (sept., 2 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.05 (sept., 2 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.28 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, CCH₃), 1.27 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, CCH₃), 1.18 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}}$ = Hz, CCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF, 253K) [ppm]: δ = 231.5 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.3 Hz, CO), 186.2 (br, LiCN), 147.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.9 Hz, ortho-C), 147.6 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.3 Hz, ortho-C), 141.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13.4 Hz, ipso-C), 135.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9.0 Hz, ipso-C), 132.9 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13.7 Hz, PNCH), 129.2 (s, para-C), 128.4 (s, para-C), 124.3 (s, meta-C), 124.1 (s, meta-C), 29.1 (s, C(CH₃)₂), 28.9 (s, C(CH₃)₂), 24.8 (s, C(CH₃)₂), 23.5 (s, C(CH₃)₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF, 253K) [ppm]: δ = 272 (br).

IR [cm^{-1}] (THF) $\nu(\text{CO})$: 2027(s), 1950(s), 1920(s).

Darstellung von 4-(Trimethylsilyl)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-mangan(-I) [11]



[11]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) [2] (575 mg, 1 mmol) und LDA (107 mg, 1 mmol) wurden in THF (15 ml) gelöst und nach 10 Minuten Rühren mit Me₃SiCl (128 μl , 1 mmol) versetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in n-Hexan (40 ml) gelöst und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde auf 15 ml eingeeengt und die Lösung im Kühlschrank bei -24°C aufbewahrt. Das Produkt fiel in Form gelber Plättchen an. Ausbeute: 582 mg (90%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: δ = 7.28-7.03 (m, 6 H, arom.-H), 6.42 (d, 1 H, $^3J_{\text{PH}}$ = 7 Hz, NCH), 3.15 (sept., 1 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.44 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, CCH₃),

1.37 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 1.14 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 1.10 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), -0.19 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 226.7$ (br, **CO**), 148.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, ortho-**C**), 147.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, ortho-**C**), 136.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, **PNCSi**), 134.2 (s, **PNCH**), 134.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, ipso-**C**), 133.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, ipso-**C**), 130.9 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, para-**C**), 130.7 (s, $^5J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz para-**C**), 125.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, meta-**C**), 125.0 (s, meta-**C**), 29.4 (s, **C(CH₃)₂**), 29.1 (s, **C(CH₃)₂**), 24.8 (s, **C(CH₃)₂**), 24.6 (s, **C(CH₃)₂**), 24.0 (s, **C(CH₃)₂**), 23.3 (s, **C(CH₃)₂**), 0.1 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 54.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 256$ (br).

^{31}P -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 256$ (br).

^{29}Si -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = -8.1$ (s, $^1J_{\text{SiC}} = 54.5$ Hz).

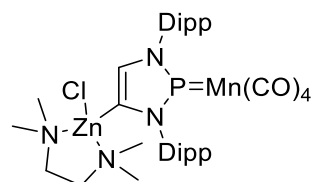
IR [cm^{-1}]: $\nu(\text{CO})$ 2019(s), 1933(s), 1915(s) .

Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{PSi}$ (646,72 g/mol):

Ber.: C: 61.29 H: 6.86 N: 4.33; gef.: C: 59.79 H: 6.64 N: 4.26.

(+)-ESI-MS: m/z : 669.21 ($\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{P}_1\text{Si}_1\text{Na}^+ = \text{M} + \text{Na}^+$).

Darstellung von 4-(Chloro-(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)-zink)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-mangan(-I)
[12]



[12]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-mangan(-I) [2]
(575 mg, 1 mmol) und LDA (107 mg, 1 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst und nach

zehn Minuten Rühren bei RT wurde [ZnCl₂(TMEDA)] (252 mg, 1 mmol) zur Reaktionslösung hinzugefügt. Nach 18 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Et₂O (40 ml) gelöst und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde auf 15 ml eingeeengt und die Lösung im Kühlschrank bei -24°C aufbewahrt. Das Produkt fiel in Form orangefarbener Kristalle an. Ausbeute: 632 mg (80%).

¹H-NMR (d₈-THF) [ppm]: δ = 7.40-7.13 (m, 6 H, arom.-H), 6.61 (d, 1 H, ³J_{PH} = 6.1 Hz, NCH), 3.11 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, (CH₃)₂CH), 3.04 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, (CH₃)₂CH), 2.64 (s, 4 H, (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.42 (s, 12 H, (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 1.30 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CCH₃), 1.29 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CCH₃), 1.19 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (d₈-THF) [ppm]: δ = 228.7 (br, CO), 150.3 (d, ²J_{PC} = 11.3 Hz, ZnCNP), 148.0 (d, ³J_{PC} = 2.8 Hz, ortho-C), 147.6 (d, ³J_{PC} = 3.5 Hz, ortho-C), 136.4 (d, ²J_{PC} = 9.5 Hz, ipso-C), 135.1 (d, ²J_{PC} = 6.9 Hz, ipso-C), 134.1 (d, ²J_{PC} = 4.3 Hz, HCNP), 130.1 (s, para-C), 129.9 (s, para-C), 125.2 (s, meta-C), 124.8 (d, ⁴J_{PH} = 2 Hz, meta-C), 56.6 (s, TMEDA-CH₂), 48.1 (s, TMEDA-CH₃), 47.7 (s, TMEDA-CH₃), 29.4 (s, CCH₃), 29.2 (s, CCH₃), 28.8 (s, CCH₃), 24.0 (s, CCH₃), 23.3 (s, CCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (d₈-THF) [ppm]: δ = 260 ppm (br).

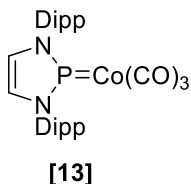
³¹P-NMR (d₈-THF) [ppm]: δ = 260 ppm (br).

IR [cm⁻¹] ν(CO): 2014(s), 1926(s), 1888(s).

IR [cm⁻¹] (Toluol) ν(CO): 2017(s), 1939(s), 1921(s), 1891(s).

(+)-ESI-MS: m/z: 791.21 (C₃₆H₅₁ClMn₁N₄O₄P₁Zn₁H⁺ = M + H⁺).

Darstellung von 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-cobalt(-I) [13]



2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [17] (816 mg, 2 mmol) und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (342 mg, 1 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst. Nach 20 h Rühren der Lösung wurde das Lösungsmittel durch verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde als grün-schwarzer Feststoff erhalten und kann aus n-Hexan umkristallisiert werden. Ausbeute: 325 mg (59%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.26\text{--}7.03$ (m, 6 H, arom.-H), 6.31 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz, NCH), 3.03 (sept., 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.38 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH_3), 1.08 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 209$ (br, CO), 146.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, ipso-C), 133.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, ortho-C), 130.5 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, para-C), 125.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4$ Hz, PNCH), 124.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, meta-C), 29.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 231$ (br).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 231$ (br).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 2013 (s), 1952 (s), 1934 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{CoN}_2\text{O}_3\text{P}$ (550,52 g/mol):

Ber.: C: 63.27 H: 6.59 N: 5.09; gef.: C: 62.83 H: 6.74 N: 5.01.

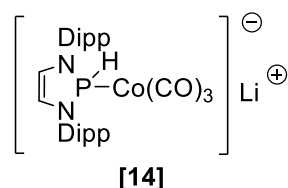
Umsetzung von [13] mit NH_3BH_3 :

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-cobalt(-I) [13] (5.5 mg, 10 μmol) und NH_3BH_3 (13 mg, 400 μmol) wurden in THF (0,4 ml) und Toluol (0,2 ml) gelöst. Diese Reaktionsmischung wurde 30 Stunden lang auf 50°C erhitzt. $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch konnte keine Veränderung festgestellt werden.

Photolyse von [13]:

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-cobalt(-I) **[18]** (25 mg, 45 μmol) wurde in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst. Diese Reaktionslösung wurde zwei Stunden bestrahlt, ohne dass $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch eine Veränderung beobachtbar war.

Darstellung einer Lösung von Lithium-{2-hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-tricarbonyl-cobaltat(-I)} [14]



1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-cobalt(-I) **[13]** (11 mg, 20 μmol) wurde in C_6D_6 (0.5 ml) gelöst und mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (22 μl 1 M Lsg. $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ in THF, 22 μmol) versetzt. Nach zwölf Stunden konnte die quantitative Bildung eines neuen Signals im ^{31}P -NMR festgestellt werden ($\delta^{31}\text{P} = 128$ ppm, d, $^1J_{\text{PH}} = 276$ Hz). Die Verbindung wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Lösung von **[14]** wurde ohne Isolierung für weitere Reaktionen verwendet.

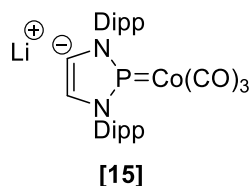
^1H -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 9.06$ (d, 1 H, $^1J_{\text{PH}} = 276$ Hz), 6.10 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 5.2$ Hz, NCH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 128$ (br).

Umsetzung von [14] mit $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$:

Zu einer wie oben beschriebenen Reaktionslösung von **[14]** (11 mg, 20 μmol) in C_6D_6 (0.5 ml) wurde $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ (4 mg, 29 μmol) gegeben. Dabei konnte unter H_2 -Entwicklung eine langsame Rückreaktion zu **[13]** NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Darstellung einer Lösung von 4-Lithium-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-cobalt(-I) [15]



1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-cobalt(-I) **[13]** (275 mg, 5 μ mol) wurde mit LDA (54 mg, 500 μ mol) in THF (20 ml) gelöst. Nach 15 Minuten Rühren konnte ein neues, tieffeldverschobenes Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum beobachtet werden ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 258$ ppm). Die Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung für Reaktionen verwendet.

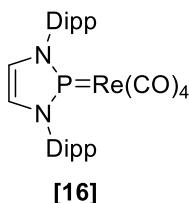
$^1\text{H-NMR}$ (THF) [ppm]: $\delta = 6.50$ (d, 1 H, $^3J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, NCH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF) [ppm]: $\delta = 258$ (br).

Umsetzung von [15] mit $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$:

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tricarbonyl-cobalt(-I) **[13]** (275 mg, 500 μ mol) wurden mit LDA (54 mg, 500 μ mol) in THF (20 ml) gelöst. Nach 15 Minuten wurde $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ (69 mg, 500 μ mol) der Reaktionslösung hinzugefügt, wobei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die Rückreaktion zu **[13]** nachgewiesen werden konnte.

Darstellung von 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-rhenium(-I) [16]



2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[1]** (442 mg, 1 mmol) und $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ (350 mg, 1 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst und 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in n-Hexan (40 ml) aufgenommen und filtriert. Die Lösung wurde auf

zehn ml eingeeengt und bei -24°C gelagert. Das Produkt kristallisierte in Form orangefarbener Kristalle. Ausbeute: 242 mg (60%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.26\text{-}7.03$ (m, 6 H, arom.-H), 6.21 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 8.8$ Hz, NCH), 3.21 (sept., 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.33 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH₃), 1.11 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH₃).

$^1\text{H-NMR}$ (THF) [ppm]: $\delta = 7.02$ (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 8.9$ Hz, NCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 201$ (br, CO), 148.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, ipso-C), 133.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, ortho-C), 130.8 (s, para-C), 125.2 (s, meta-C), 124.5 (s, PNCH), 29.4 (s, C(CH₃)₂), 24.9 (s, C(CH₃)₂), 23.6 (s, C(CH₃)₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 229$ (br).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 229$ (br).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 2045(s), 1961(s), 1943(s), 1909(s).

Umsetzung von [16] und NH_3BH_3 :

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-rhenium(-I) [16] (7 mg, 10 μmol) und NH_3BH_3 (13 mg, 400 μmol) wurden in THF (0,4 ml) und Toluol (0,2 ml) gelöst. Diese Reaktionsmischung wurde 30 Stunden lang auf 50°C erhitzt. Die anfangs orange Lösung verfärbte sich während der Reaktion gelb. Im Lauf der Reaktion bildete sich ein weißer Feststoff. NMR-spektroskopisch kann die Bildung von H_2 als auch die langsame Zersetzung von [16] beobachtet werden. Die Bor-haltigen Produkte am Ende der Reaktion sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt.

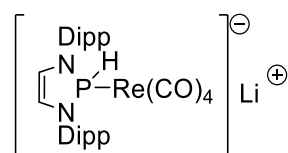
Tabelle 8.3: Durch Integration der Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmte Produktverteilung der katalytischen Dehydrogenierungsreaktion von N,N-Dimethylaminboran mit **[2]** nach 30 h bei 50°C.

NMR-Signal ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$) [ppm]	Zugewiesenes Produkt ^[70]	Anteil [%]
-23.9, -10.9, -5	Bicyclodiborazan	36
-21.7	Amminboran	4.2
-10.9	Cyclotriborazan	8.8
27	Polyborazylen	17.3
31	Borazin	25.2
0.1, -25.9, -26.6	Unbekannte Produkte	8.5

Photolyse von [16]:

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-rhenium(-I) **[16]** (25 mg, 35 μmol) wurde in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst. Diese Reaktionslösung wurde zwei Stunden bestrahlt. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung einiger neuer Signale beobachtet werden, die der Zersetzung von **[16]** zugeschrieben wurden.

Darstellung einer Lösung von Lithium-{2-hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen-tetracarbonyl-rhenat(-I)} [18]



[18]

1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-rhenium(-I) **[16]** (353 mg, 1 mmol) wurde in Benzol (20 ml) gelöst und mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (1.1 ml 1 M Lsg. $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ in THF, 1.1 mmol) versetzt. Nach 24 h konnte die quantitative Bildung eines neuen Signals im ^{31}P -NMR festgestellt werden. Zur Charakterisierung wurde **[16]** (9 mg, 25 μmol) in C_6D_6 (0.5 ml) gelöst und mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (28 μl 1 M Lsg. $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ in THF, 28 μmol) versetzt, wobei ebenfalls nach 24 h die Bildung von **[18]** nachgewiesen werden konnte. Die Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung für Reaktionen verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 9.85$ (d, 1 H, $^1J_{\text{PH}} = 325$ Hz, PH), 7.24-7.10 (m, 6 H, arom.-H), 6.13 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 7$ Hz, NCH), (sept., 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH₃), (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH₃).

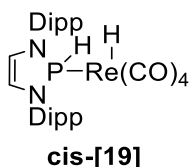
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 85.7$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 85.7$ (dt, $^1J_{\text{PH}} = 325$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7$ Hz).

Darstellung von 2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphen-hydrido-tetracarbonyl-rhenat(-I) [19]

Wie oben beschrieben wird eine Reaktionslösung von [18] (714 mg, 1 mmol) in Benzol (20 ml) hergestellt. Zu dieser Lösung werden $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ (152 mg, 1.1 mmol) gegeben. Dabei konnte die Bildung von **cis-[19]** und **trans-[19]** beobachtet werden. Nach 22 Stunden Reaktionszeit war nur noch **trans-[19]** NMR-spektroskopisch fassbar. Zur Aufarbeitung von [19] wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Hexan (20 ml) gelöst, filtriert und das Lösungsmittel erneut entfernt. Das Produkt fiel als gelbliches hochviskoses Öl an. Zur Charakterisierung von [19] wurde [16] (9 mg, 25 μmol) in C_6D_6 (0.5 ml) gelöst und mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (28 μl 1 M Lsg. $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ in THF, 28 μmol) versetzt. Nach vollständiger Bildung von [18], wurde $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ (5 mg, 36 μmol) zur Reaktionslösung gegeben, wobei die langsame Umwandlung von [18] über **cis-[19]** zu **trans-[19]** NMR-spektroskopisch verfolgt wurde.

Komplex Cis-[19]:

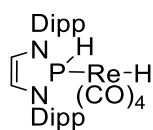


$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 9.45$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 320$ Hz, 1 H, PH), 5.78 (d, $^3J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, 2 H, NCH), -6.55 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz, 1 H, ReH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 71.2$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 71.2$ (dd, $^1J_{\text{PH}} = 320$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz).

Komplex Trans-[19]:



trans-[19]

$^1\text{H-NMR}$ (d_8 -THF) [ppm]: $\delta = 9.10$ (d, 1 H, $^1J_{\text{PH}} = 335$ Hz, **PH**), 7.40 – 7.08 (m, 6 H, arom.-**H**), 6.30 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz, **NCH**), 3.46 (sept., 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **(CH₃)₂CH**), 3.00 (sept., 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **(CH₃)₂CH**), 1.35 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **CCH₃**), 1.32 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **CCH₃**), 1.23 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **CCH₃**), 1.21 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, **CCH₃**), -5.97 (d, $^2J_{\text{PH}} = 29.6$ Hz, **ReH**).

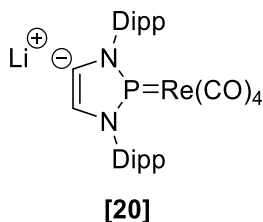
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF) [ppm]: $\delta = 188.2$ (br, **CO**), 187.6 (br, **CO**), 187.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, **CO**), 186.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, **CO**), 150.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, ortho-**C**), 149.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, ortho-**C**), 136.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, ipso-**C**), 129.5 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, para-**C**), 125.1 (s, meta-**C**), 124.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, meta-**C**), 123.6 (s, **PNCH**), 30.8 (s, **C(CH₃)₂**), 29.2 (s, **C(CH₃)₂**), 26.6 (s, **C(CH₃)₂**), 24.7 (s, **C(CH₃)₂**), 23.5 (s, **C(CH₃)₂**), 23.2 (s, **C(CH₃)₂**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF) [ppm]: $\delta = 71.6$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (d_8 -THF) [ppm]: $\delta = 71.6$ (ddt, $^1J_{\text{PH}} = 335$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 29.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz).

IR [cm^{-1}]: $\nu(\text{CO})$: 2083 (m), 1979 (s), 1951 (s).
 $\nu(\text{PH})$: 2183 (sw).

Darstellung einer Lösung von 4-Lithium-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-rhenium(-I) [20]



1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-tetracarbonyl-rhenium(-I) **[16]** (353 mg, 500 μmol) und LDA (54 mg, 500 μmol) wurden in THF (20 ml) gelöst. Nach 15 Minuten Rühren konnte ein neues, tieffeldverschobenes Signal im ^{31}P -NMR Spektrum beobachtet werden ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 233$ ppm). Die Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung für Reaktionen verwendet.

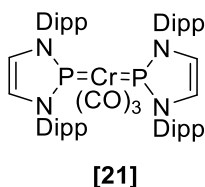
^1H -NMR (THF) [ppm]: $\delta = 6.32$ (d, 1 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.3$ Hz, NCH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF) [ppm]: $\delta = 233$ (br).

Umsetzung von [20] mit $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$:

Zu einer Lösung von **[20]** ((353 mg, 500 μmol) **[16]** mit LDA (54 mg, 500 μmol) in THF (20 ml)) wurde $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ (69 mg, 500 μmol) gegeben. Anschließend konnte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die vollständige Rückreaktion zu **[16]** nachgewiesen werden.

Darstellung von Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)-tricarbonyl-chrom(-II) [21]



2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[1]** (880 mg, 2 mmol) und $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (238 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wurde 18 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in n-Hexan (40 ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingengt und bei -24°C gelagert. Das

Produkt kristallisierte in Form roter Plättchen. Wenn das eingesetzte Chrom-Carbonylat auch $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ enthält, kann als Nebenprodukt **[38]** entstehen. Die Abtrennung von **[38]** wird in einer eigenen experimentellen Vorschrift beschrieben. Ausbeute: 666 mg (70%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.20\text{-}7.05$ (m, 12 H, arom.-**H**), 6.04 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, 4 H, **NCH**), 3.42 (sept., 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.38 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, **CCH₃**), 1.15 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, **CCH₃**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 233$ (br, **CO**), 147.6 (s, ortho-**C**), 136.5 (s, ipso-**C**), 129.4 (s, para-**C**), 125.1 (s, **PNCH**), 124.6 (s, meta-**C**), 29.1 (s, **C(CH₃)₂**), 25.5 (s, **C(CH₃)₂**), 23.6 (s, **C(CH₃)₂**).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 239$ (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 239$ (s).

IR [cm^{-1}]: $\nu(\text{CO})$ 1963(s), 1934(s), 1886(s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{CrN}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (951,15 g/mol):

Ber.: C: 69,45 H: 7,65 N: 5,89; gef.: C: 68,37 H: 7,771 N: 5,82.

Umsetzung von **[21]** mit H_2 :

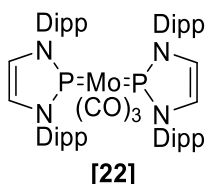
Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium)-tricarbonyl-chrom(-II) **[21]** (25 mg, 26 μmol) wurde unter H_2 -Gegenstrom in C_6D_6 (0,5 ml) in einem NMR-Röhrchen mit Teflon-Verschluss gelöst. Daraufhin wurden sofort nach der Umsetzung, nach 24 Stunden und nach 72 Stunden ^1H -, ^{31}P -, ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren aufgenommen. Dabei konnten keine Veränderungen zum Ausgangsmaterial festgestellt werden.

Umsetzung von **[21]** und Superhydrid:

Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium)-tricarbonyl-chrom(-II) **[21]** (25 mg, 26 μmol) wurde in THF (0.6 ml) gelöst und mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (0.1 ml 1 M

Li[HBET₃]-Lösung in THF, 100 μmol) versetzt. Nach einem Tag konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch keine Veränderung nachgewiesen werden.

Darstellung von Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium-tricarbonyl-molybdän(-II)) [22]



2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [1] (884 mg, 2 mmol) und Na₂[Mo₂(CO)₁₀] (574 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand 6 Stunden bei 50°C evakuiert. Der Rückstand wurde in n-Hexan (20 ml) gelöst und filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels auf die Hälfte, wurde die Lösung bei -24°C gelagert, wobei sich nach einiger Zeit rote Kristalle bildeten. Ausbeute: 627 mg (63 %).

¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 7.18-7.03 (m, 12 H, arom.-H), 6.10 (d, 4 H, ³J_{PH} = 6.3 Hz, NCH), 3.43 (sept., 8 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH), 1.39 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CCH₃), 1.15 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 216 (br, CO), 148.0 (s, ortho-C), 135.8 (s, ipso-C), 129.5 (s, para-C), 124.7 (s, PNCH), 124.6 (s, meta-C), 29.0 (s, C(CH₃)₂), 25.3 (s, C(CH₃)₂), 23.7 (s, C(CH₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 246 (s).

³¹P-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 246 (s).

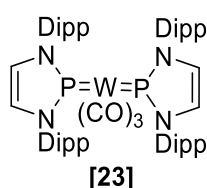
IR [cm⁻¹] ν(CO): 1945(s), 1915(s), 1891(s).

Elementaranalyse: C₅₅H₇₂MoN₄O₃P₂ (995,11 g/mol):

Ber.: C: 66,38 H:7,29 N: 5,63; gef.: C: 64,23 H: 7,11N: 5,22.

Umsetzung von [22] und Superhydrid:

Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium)-tricarbyl-molybdän(-II) [22] (26 mg, 26 μmol) wurde in THF (0.6 ml) gelöst und mit Li[HB Et_3] (0.1 ml 1 M Li[HB Et_3]-Lösung in THF, 100 μmol) versetzt. Nach drei Tagen konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Veränderung nachgewiesen werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Darstellung von Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium-tricarbyl-wolfram(-II) [23]

2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [1] (884 mg, 2 mmol) und $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ (750 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand 6 Stunden lang bei 50°C evakuiert, anschließend in n-Hexan (40 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels auf ein Viertel, wurde die Lösung bei -24°C gelagert. Es bildeten sich rote Kristalle. Ausbeute: (736 mg) 68 %.

^1H NMR-(C_6D_6) [ppm]: δ = 7.19-7.02 (m, 12 H, arom.-H), 6.13 (pseudo-t, 4 H, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 7.2 Hz, NCH), 3.43 (sept., 8 H, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.39 (d, 24 H, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, CCH_3), 1.16 (d, 24 H, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: δ = 205.6 (br, CO), 148.0 (s, ortho-C), 135.7 (s, ipso-C), 129.5 (s, para-C), 124.8 (s, PNCH), 124.6 (s, meta-C), 29.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: δ = 233 (d, $^1\text{J}_{\text{PW}}$ = 664 Hz).

^{31}P -NMR (C_6D_6) [ppm]: δ = 233 (d, $^1\text{J}_{\text{PW}}$ = 664 Hz).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 1945(s), 1923(s), 1891(s).

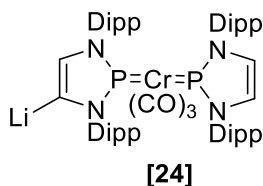
Elementaranalyse: $C_{55}H_{72}WN_4O_3P_2$ (1082,99 g/mol):

Ber.: C: 61,00 H: 6,70 N: 5,17; gef.: C: 61,04 H: 6,67 N: 5,29.

Umsetzung von [23] und Superhydrid:

Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)-tricarbonyl-wolfram(-II) [23] (29 mg, 26 μ mol) wurde in THF (0.6 ml) gelöst und mit Li[HBEt₃] (0.1 ml 1 M Li[HBEt₃]-Lösung in THF, 100 μ mol) versetzt. Nach drei Tagen konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch keine Veränderung nachgewiesen werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Darstellung einer Lösung von (4-Lithium-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)- tricarbonyl-chrom(-II) [24]



Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)-tricarbonyl-chrom(-II) [21] (950 mg, 1 mmol) und LDA (1 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst. Nach 5 Minuten Rühren bei Raumtemperatur konnte NMR-spektroskopisch eine vollständige Umsetzung zu [24] NMR-spektroskopisch ($\delta^{31}P = 271$ ppm, d, $^2J_{PP} = 18$ Hz; 238 ppm, d, $^2J_{PP} = 18$ Hz) nachgewiesen werden. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden in einem NMR-Röhrchen Komplex [21] (48 mg, 50 μ mol) mit LDA (6 mg, 55 μ mol) in d₈-THF(0.6 ml) gelöst. Komplex [24] wird ohne Isolierung für weitere Reaktionen verwendet.

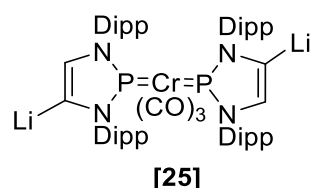
¹H-NMR (d₈-THF, 273K) [ppm]: $\delta = 7.16$ -6.98 (m, 12 H, arom.-H), 6.17 (d, $^3J_{PH} = 4.3$ Hz, 2 H, NCH), 6.03 (d, $^3J_{PH} = 3.2$ Hz, 1 H, LiCCH), 3.40 (sept., 4 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH), 3.25 (sept., 4 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, (CH₃)₂CH), 1.22 (d, 6 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, CCH₃), 1.21 (d, 12 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, CCH₃), 1.11 (d, 18 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CCH₃), 1.08 (d, 12 H, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, CCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF) [ppm]: δ = 237 (br, CO), 184.5 (br, LiC), 148.2 (s, ortho-C), 147.4 (s, ortho-C), 147.3 (s, ortho-C), 143.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 13.1 Hz, ipso-C), 139.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7.3 Hz, ipso-C), 138.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 3.0 Hz, ipso-C), 134.3 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 9.4 Hz, LiCCH), 128.4 (s, para-C), 127.5 (s, para-C), 126.8 (s, para-C), 124.3 (s, NCH), 124.1 (s, meta-C), 123.9 (s, meta-C), 123.8 (s, meta-C), 29.1 (s, C(CH₃)₂), 28.9 (s, C(CH₃)₂), 28.7 (s, C(CH₃)₂), 26.1 (s, C(CH₃)₂), 25.5 (s, C(CH₃)₂), 23.9 (s, C(CH₃)₂), 23.6 (s, C(CH₃)₂), 23.1 (s, C(CH₃)₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF, 193K) [ppm]: 271 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 18 Hz, LiCNP), 238 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 18 Hz, HCNP).

Raman [cm^{-1}] (Lsg. in d_8 -THF): $\nu(\text{CO})$: 1952, 1867.

Darstellung einer Lösung von Bis-(4-Lithium-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [25]



Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [21] (950 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und mit MeLi (625 μl 1.6 M Lsg. in THF) oder n-BuLi (0.4 ml 2.5 M Lsg. in n-Hexan) versetzt. Die anfangs rote Lösung verfärbte sich nach einiger Zeit violett. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, konnte ^{31}P -NMR spektroskopisch nur noch ein Signal bei 264 ppm beobachtet werden. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden in einem NMR-Röhrchen [21] (48 mg, 50 μmol) mit n-BuLi (44 μl 2.5 M n-BuLi Lsg. in n-Hexan) in d_8 -THF (0.6 ml) gelöst. Die Lösung von [25] wird ohne Isolierung für weitere Reaktionen verwendet.

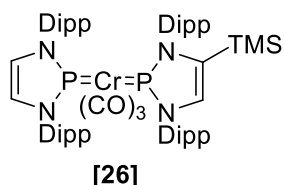
^1H -NMR (d_8 -THF, 193K) [ppm]: δ = 7.02-6.86 (m, 12 H, arom.-H), 5.77 (br, 2 H, NCH), 3.42 (br, 8 H, (CH₃)₂CH), 1.21 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, CCH₃), 1.12 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, CCH₃), 1.11 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, CCH₃), 1.08 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, CCH₃)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF) [ppm]: $\delta = 239.9$ (br, CO), 180.5 (br, LiC), 148.1 (s, ortho-C), 148.0 (s, ortho-C), 145.4 (s, ipso-C), 140.6 (s, ipso-C), 132.6 (s, LiCCH), 126.6 (s, para-C), 125.9 (s, para-C), 123.6 (s, meta-C), 123.5 (s, meta-C), 27.5 (s, C(CH₃)₂), 25.0 (s, C(CH₃)₂), 24.0 (s, C(CH₃)₂), 22.8 (s, C(CH₃)₂), 22.7 (s, C(CH₃)₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_8 -THF, 253K) [ppm]: $\delta = 265$ (s).

Raman [cm⁻¹] (Lsg. in d_8 -THF): $\nu(\text{CO})$ 1932, 1844.

Darstellung einer Lösung von (4-(Trimethylsilyl)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)-tricarbonyl-chrom(-II) [26]

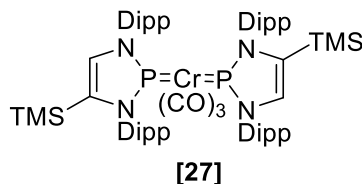


Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)-tricarbonyl-chrom(-II) [21] (950 mg, 1 mmol) und LDA (107 mg, 1 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst. Nach 2 Stunden Rühren wurde zu dieser Reaktionslösung Me₃SiCl hinzuge tropft (126 μl , 1 mmol), wobei NMR-spektroskopisch die Bildung von [26] nachgewiesen wurde. Zur Charakterisierung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in C₆D₆ (0.5 ml) aufgenommen.

^1H -NMR (C₆D₆) [ppm]: $\delta = 6.35$ (s, d, 1 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, SiCCH), 6.04 (s, d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.4$ Hz, NCH), -0.21 (s, 9 H, Si(CH₃)₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆) [ppm]: $\delta = 246$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 32$ Hz), 237 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32$ Hz).

Darstellung von Bis-(4-(trimethylsilyl)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [27]



Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [21] (950 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und mit n-BuLi (0,8 ml 2.5 M n-BuLi-Lsg. in n-Hexan, 2 mmol) versetzt, wobei sich die Lösung von dunkelrot nach violett verfärbte. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch kann die vollständige Bildung eines neuen Produktes bei 264 ppm beobachtet werden. Zu dieser Reaktionslösung wurde Trimethylchlorsilan (254 μl , 2 mmol) hinzugegeben, wobei sich die Lösung wieder dunkelrot färbte. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in n-Pentan (40 ml) aufgenommen und abfiltriert. Nach Einengen des Lösungsmittels auf das halbe Volumen und Lagerung bei -24°C kristallisierte das Produkt in Form dunkelroter Kristalle aus. Ausbeute: 767 mg (70%).

$^1\text{H NMR}$ -(C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.20\text{-}7.00$ (m, 12 H, arom.-H), 6.35 (s, d, 2 H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, NCH), 3.48 (sept., 4 H, $^3\text{J}_{\text{PHH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.38 (sept., 4 H, $^3\text{J}_{\text{PHH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.49 (d, 12 H, $^3\text{J}_{\text{PHH}} = 6.8$ Hz CCH₃), 1.40 (d, 12 H, $^3\text{J}_{\text{PHH}} = 6.8$ Hz CCH₃), 1.22 (d, 12 H, $^3\text{J}_{\text{PHH}} = 6.8$ Hz CCH₃), 1.17 (d, 12 H, $^3\text{J}_{\text{PHH}} = 6.8$ Hz CCH₃), -0.20 (s, 18 H, Si(CH₃)₃).

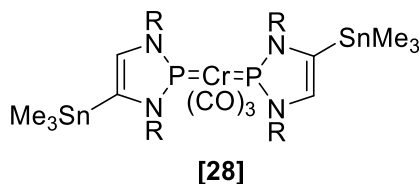
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 233.6$ (br, CO), 148.2 (s, ipso-C), 147.3 (s, ipso-C), 137.7 (s, SiCNP), 136.6 (s, ortho-C), 136.5 (s, PNCH), 134.8 (ortho-C), 129.4 (s, para-C), 129.3 (s, para-C), 124.9 (s, meta-C), 124.4 (s, meta-C), 29.1 (s, CCH₃), 28.8 (s, CCH₃), 25.6 (s, CCH₃), 25.3 (s, CCH₃), 24.3 (s, CCH₃), 23.6 (s, CCH₃), 0.3 (s, Si(CH₃)₃).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = -9$ (s, $^1\text{J}_{\text{SiC}} = 54$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 245$ (s).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 1961(ms), 1893(s), 1880(s).

Darstellung von Bis-(4-(trimethylstannyl)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [28]



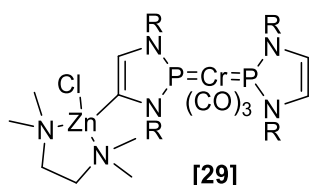
Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [21] (950 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wurde n-BuLi (0,8 ml 2.5 M n-BuLi-Lsg. in n-Hexan) zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren wurde Me₃SnCl (399 mg, 2 mmol) zur Reaktionslösung gegeben. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in n-Hexan (40 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte fällt das Produkt in Form eines roten Feststoffes an. Ausbeute: 40 mg (3%).

¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 7.25-7.00 (m, 12 H, arom.-H), 6.18 (pseudo-t, 2 H, NCH), 3.48 (sept., 4 H, ³J_{P_{HH}} = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH), 3.40 (sept., 4 H, ³J_{P_{HH}} = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH), 1.45 (d, 12 H, ³J_{P_{HH}} = 6.8 Hz CCH₃), 1.39 (d, 12 H, ³J_{P_{HH}} = 6.8 Hz CCH₃), 1.19 (d, 12 H, ³J_{P_{HH}} = 6.8 Hz CCH₃), 1.16 (d, 12 H, ³J_{P_{HH}} = 6.8 Hz CCH₃), -0.18 (s, ²J_{119/117SnH} = 56.5/54.5 Hz, 18 H, Sn(CH₃)₃).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = -42.3 (d, ³J^P_{Sn} = 15 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 244.8 (s).

Darstellung einer Lösung von (4-(Chloro-(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)-zink)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)- tricarbonyl-chrom(-II) [29]



Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [21] (950 mg, 1 mmol) und LDA (107 mg, 1 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst.

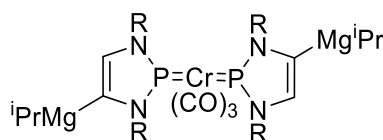
Nach 10 Minuten Rühren bei RT wurde $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$ (252 mg, 1 mmol) der Reaktionslösung zugefügt. Nach 18 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Et_2O (40 ml) gelöst und über Celite filtriert. Zur Charakterisierung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in C_6D_6 (0.5 ml) gelöst.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.35\text{-}6.97$ (m, 12 H, arom.-H), 6.04 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.3$ Hz, NCH), 5.88 (d, 1 H, $^3J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, NCH), 3.56 (sept., 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.41 (sept., 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.94 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.62 (br, 2 H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (br, 2 H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH₃), 1.29 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH₃), 1.19 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 133.8$ (s, HCCZn), 124.2 (s, HCNP), 47.3 (s, TMEDA-CH₃), 46.7 (s, TMEDA-CH₃), 56.2 (s, TMEDA-CH₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 249$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 31$ Hz), 236 ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 31$ Hz).

Darstellung einer Lösung von Bis-(4-(isopropyl-magnesium-chlorid)-1,3-bis(2,6-diisopropyl-phenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [34]



[34]

Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)-tricarbonyl-chrom(-II) [21] (950 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und mit *n*-BuLi (0,8 ml 2.5 M *n*-BuLi-Lsg. in *n*-Hexan, 2 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wurde *i*PrMgCl (1 ml 2 M *i*PrMgCl-Lsg. in THF, 2 mmol) zur Reaktionslösung gegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Toluol (40 ml) aufgenommen und filtriert. Zur Charakterisierung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in C_6D_6 (0.5 ml) gelöst. Die Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung für Reaktionen verwendet.

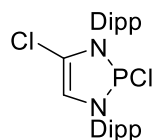
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 6.13$ (s, 2 H, NCH), 3.70 (sept., 8 H, $^3\text{J}_{\text{P}_{\text{HH}}} = 6.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), -0.27 (sept., 8 H, $^3\text{J}_{\text{P}_{\text{HH}}} = 7.7$ Hz, $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 253.6$ (s).

Umsetzung von [34] mit $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$:

Eine wie zuvor beschriebene Lösung von [34] (19 mg, 20 μmol [21] in THF (0.6 ml) und 32 μl 2.5 M n-BuLi-Lsg. in n-Hexan, 40 μmol) wurde mit $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ (10 mg, 72 μmol) versetzt. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung von [21] nachgewiesen werden.

Darstellung von 2,4-Dichloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [36]



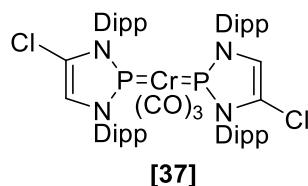
[36]

Die Verbindung wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von Pudovik et al. ^[110] durchgeführt. N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien [35] (11.37 g, 30 mmol) wurde in THF (80 ml) gelöst und mit NEt_3 (4.5 ml, 32.5 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wurde PCl_3 (2.7 ml, 30 mmol) getropft. Nach 18 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Et_2O (80 ml) aufgenommen und filtriert, wobei das Produkt als gelber Feststoff anfiel. Zur Aufreinigung wurde das Produkt aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 10 g (70%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.25\text{-}7.00$ (m, 6 H, arom.-H), 6.25 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 0.8$ Hz, 1 H, NCH), 3.62 (sept., $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.12 (sept., $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.27 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH_3), 1.22 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH_3), 1.16 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH_3), 1.06 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 144$ (s).

Darstellung von Bis-(4-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [37]



2,4-Dichloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [36] (954.9 mg, 2 mmol) wurde mit $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (238 mg, 1 mmol) in THF (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde 12 Stunden gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in n-Hexan (20 ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingengt und bei -24°C gelagert. Das Produkt kristallisiert in Form violetter Plättchen. Ausbeute: 40%.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.23\text{--}7.00$ (m, 12 H, arom.-H), 6.16 (s, 2 H, NCH), 3.42 (sept., 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.30 (sept., 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.41 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 1.33 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 1.25 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 1.08 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 213$ (s, CO), 148.6 (s, ortho-C), 147.4 (s, ortho-C), 136.5 (s, ipso-C), 132.2 (s, ipso-C), 130.1 (s, para-C), 129.7 (s, para-C), 124.9 (s, meta-C), 124.6 (s, meta-C), 122.3 (s, PNCH), 120.4 (s, PNCCI), 29.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 238$ (s).

IR [cm^{-1}]: $\nu(\text{CO})$ 1971(s), 1911(s), 1899(s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{CrN}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (1020,03 g/mol):

Ber.: C: 64.76 H: 6.92 N: 5.49; gef.: C: 64.78 H: 7.138 N: 5.21.

Umsetzung von [37] mit Rieke Magnesium:

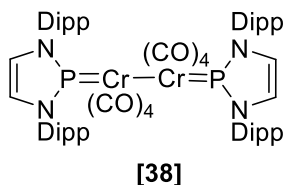
Bis-(4-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-tricarbonyl-chrom(-II) [37] (26 mg, 25 μmol) wurde mit 10 mg Rieke-Magnesium in THF (0.6 ml)

versetzt. Im Verlauf der Reaktion können verschiedene Signale beobachtet werden, die in der Tabelle 8.4 aufgeführt sind. Endprodukt nach fünf Tagen war Bis-Phosphenium-Chrom-Komplex **[21]**.

Tabelle 8.4: Chemische Verschiebung, Kopplung und vermuteter Zuordnungen verschiedener Signale der Reaktion **[37]** mit Rieke-Magnesium im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Signal, [ppm] (Hz)	Verhältnis der ringständigen Protonen
Dublett, 242 / 239 (32)	2:1
Singulett, 241	1:1
Singulett, 239	2:2
Dublett, 261 / 237 (27)	1:2
Dublett, 262 / 236 (29)	-

Darstellung von Bis-(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-octacarbonyl-dichrom(-II) **[38]**



Das beste Resultat zur Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ konnte durch eine Vorschrift von Lindner et al.^[107] erreicht werden. Hierfür wurden $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (1.1 g, 5 mmol), 2,2'-Bipyridin (20 mg, mmol) und Natrium (115 mg, 5 mmol) vorgelegt und in THF (40 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wurde drei Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf ein Volumen von 10 ml eingengt, mit n-Hexan (40 ml) versetzt und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit n-Hexan (2 x 10 ml) gewaschen und im Vakuum 7 h lang getrocknet. Eine IR-spektroskopische Untersuchung zeigte das Vorliegen von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$.

Durch Umsetzung dieser Mischung (238 mg) mit 2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[1]** (884 mg, 2 mmol) in THF (20 ml) konnte nach 18 Stunden Rühren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die Bildung von **[21]** und **[38]** nachgewiesen werden. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das dabei als Hauptprodukt entstehende **[21]** und noch vorhandenes **[1]** wurden durch mehrmaliges Waschen des Filterkuchens mit n-Hexan (4 x 20 ml)

weitgehend entfernt. Der verbleibende orangefarbene Rückstand wurde in n-Hexan oder Toluol aufgenommen und bei -24°C gelagert werden. Der Komplex **[38]** und Rückstände von **[21]** schieden sich dabei in kristalliner Form ab. Durch behutsame Selektion der Kristalle von **[38]** (orangefarben) und Auflösen in C_6D_6 (0.5 ml) konnte **[38]** charakterisiert werden. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.23\text{-}7.03$ (m, 12 H, arom.-H), 6.21 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, 4 H, NCH), 3.30 (sept., 8 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.40 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH_3), 1.07 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 234$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, CO), 147.2 (s, ortho-C), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, ipso-C), 130.3 (s, para-C), 126.1 (s, PNCH), 124.7 (s, meta-C), 29.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 226$ (s).

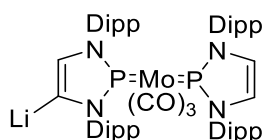
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 226$ (s).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 1931(s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_2$ (1143,20 g/mol):

Ber.: C: 63,04 H: 6,35 N: 4,90; gef.: C: 59,74 H: 6,38 N: 4,57.

Darstellung einer Lösung von (4-(Lithium)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)- tricarbonyl-molybdän(-II) [31]



[31]

Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)-tricarbonyl-molybdän(-II) **[22]** (995 mg, 1 mmol) und LDA (107 mg, 1 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst. Die Reaktionslösung verfärbte sich blau. Nach 24 Stunden Rühren bei RT konnten NMR-

spektroskopisch neue Signale beobachtet werden, die **[31]** zugeordnet wurden. Die Lösung wurde ohne Aufarbeitung für weitere Reaktionen verwendet.

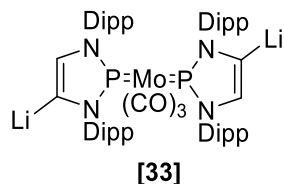
¹H-NMR (THF) [ppm]: $\delta = 6.13$ (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 6$ Hz, PNCH), 6.02 (d, 1 H, $^3J_{\text{PH}} = 4.74$ Hz, LiCCH).

³¹P{¹H}-NMR (THF) [ppm]: $\delta = 264.6$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 118$ Hz, PNC), 247.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 118$ Hz, PNCH).

Umsetzung von **[31]** mit NEt₃*HCl:

Eine wie zuvor beschriebene Lösung von **[31]** wurde mit NEt₃*HCl (152 mg, 1.1 mmol) versetzt. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung von **[22]** nachgewiesen werden.

Darstellung einer Lösung von Bis-(4-(Lithium)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-tricarboxyl-molybdän(-II) **[33]**



Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium)-tricarboxyl-molybdän(-II) **[22]** (995 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und mit n-BuLi (0.8 ml einer 2.5 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan, 2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich blau. Nach 24 Stunden Rühren können NMR-spektroskopisch neue Signale beobachtet werden, welche **[33]** zugeordnet werden.

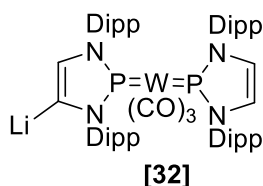
¹H-NMR (THF) [ppm]: $\delta = 5.76$ (br, 2 H, PNCH).

³¹P{¹H}-NMR (THF) [ppm]: $\delta = 263$ (s).

Umsetzung von [33] mit NEt₃*HCl:

Eine wie zuvor beschriebene Lösung von [33] wurde mit NEt₃*HCl (152 mg, 1.1 mmol) versetzt. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung von [22] nachgewiesen werden.

Darstellung einer Lösung von (4-(Lithium)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium)- tricarbonyl-wolfram(-II) [32]



Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium-tricarbonyl-wolfram(-II) [23] (1082 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und mit n-BuLi (0.4 ml einer 2.5 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan, 1 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich blau. Nach 24 Stunden Rühren bei RT konnten NMR-spektroskopisch neue Signal beobachtet werden, welche dem einfach-deprotonierten Komplex [32] zugeordnet werden.

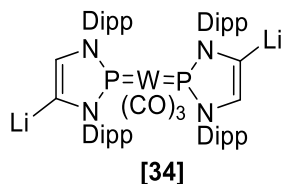
¹H-NMR (THF) [ppm]: δ = 6.20 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.5 Hz, NCH), 6.01 (d, 1 H, ³J_{PH} = 5.8 Hz, LiCCH).

³¹P{¹H}-NMR (THF) [ppm]: δ = 240.8 (d, ²J_{PP} = 140 Hz, PNCLi), 233.5 (d, ²J_{PP} = 140 Hz, PNCH).

Umsetzung von [32] mit NEt₃*HCl:

Eine wie zuvor beschriebene Lösung von [32] wurde mit NEt₃*HCl (152 mg, 1.1 mmol) versetzt. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung von [23] nachgewiesen werden.

Darstellung einer Lösung von Bis-(4-(Lithium)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diaza-phospholenium)-tricarboxyl-molybdän(-II) [34]



Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphonium-tricarboxyl-wolfram(-II) **[23]** (1082 mg, 1 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und mit n-BuLi (0.8 ml einer 2.5 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan, 2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich blau. Nach 24 h Rühren konnten NMR-spektroskopisch neue Signal beobachtet werden, welche **[34]** zugeordnet werden.

$^1\text{H-NMR}$ (THF) [ppm]: $\delta = 5.78$ (br, 2 H, NCH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF) [ppm]: $\delta = 242$ (d, $^1J_{\text{PW}} = 610$ Hz).

Umsetzung von **[34]** mit $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$:

Eine wie zuvor beschriebene Lösung von **[34]** wurde mit $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ (152 mg, 1.1 mmol) versetzt. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung von **[23]** nachgewiesen werden.

Umsetzungen von 2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [17] mit $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (M = Cr, Mo, W) und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NMe}_3]$:

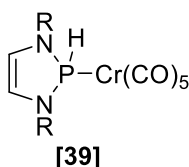
Umsetzung von **[17]** und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$:

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[17]** (816 mg, 2 mmol) wurden mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (259 mg, 1 mmol) in THF (40 ml) gelöst. Im Laufe von drei Tagen können verschiedene phosphorhaltige Verbindungen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, darunter **[39]** (21 %) und **[40]** (2.3 %) (Anhang, Abb. A1). Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Umsetzung von [17] und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NMe}_3]$

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [17] (816 mg, 2 mmol) und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NMe}_3]$ (502 mg, 2 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst. Nach 72 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Hexan (30 ml) aufgenommen und filtriert. Der rosafarbene Filterkuchen wurde mit n-Hexan (10 ml) gewaschen im Vakuum getrocknet und als Rohprodukt weiter verwendet ([40]). Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand im Vakuum getrocknet und als Rohprodukt weiter verwendet ([39]).

Charakterisierung einer Lösung von (2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-pentacarbonyl-chrom(0) [39]:

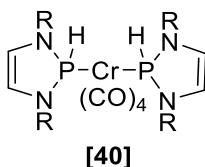


$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 8.77$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 294$ Hz, 1 H, PH), 7.25-6.97 (m, 6 H, arom.-H), 5.86 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 7.5$ Hz, NCH), 3.13 (sept., 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.29 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CCH_3), 1.11 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 134$ (s).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 134$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 294$ Hz).

Charakterisierung einer Lösung von Bis-(2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-tetracarbonyl-chrom(0) [40]:



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 8.49$ (AA'XX'-Spinsystem, Linienabstand 302 Hz, 2 H, PH), 7.25-7.00 (m, 12 H, arom.-H), 5.87 (d, 4 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.6$ Hz, NCH), 3.64 (sept., 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.22 (sept., 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.32 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 1.30 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 1.18 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 1.13 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 218$ (t, $^2J_{\text{PC}} = 15.3$ Hz, **CO**), 150.1 (s, ortho-**C**), 149.9 (pseudo-t, ortho-**C**), 137.3 (pseudo-t, $^2J_{\text{PC}} =$, ipso-**C**), 128.9 (s, para-**C**), 124.3 (s, meta-**C**), 124.2 (s, meta-**C**), 123.5 (s, PNCH), 30.3 (s **C**(CH_3)₂), 28.8 (s, **C**(CH_3)₂), 27.2 (s, **C**(CH_3)₂), 25.0 (s, **C**(CH_3)₂), 23.6 (s, **C**(CH_3)₂), 22.8 (s, **C**(CH_3)₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 147$ (s).

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 147$ (AA'XX'-Spinsystem, nicht weiter ausgewertet).

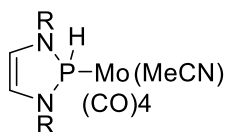
Photolyse von [40]:

Das wie oben beschrieben gewonnene Rohprodukt von [40] wurde in C_6D_6 (0.6 ml) aufgenommen und mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch überwacht. Neben dem Signal für H_2 im ^1H -NMR-Spektrum konnte nach drei Stunden Bestrahlung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signale von [41] (21%) und [21] (48%) nachgewiesen werden (Anhang, Abb. A2).

Umsetzung von [17] mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$:

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [17] (408 mg, 1 mmol) wurde mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (153 mg, 0.5 mmol) in THF (20 ml) gelöst. Nach 24 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in n-Hexan (20 ml) aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit n-Hexan (10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in Toluol (10 ml) aufgenommen, das Volumen auf die Hälfte eingeeengt und bei -24°C gelagert. Das Produkt fiel als grünlicher Feststoff an. Die spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen eines Komplexes der Konstitution $[\text{trans}(\text{[17]})\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{MeCN})]$. Ausbeute: 329 mg (50 %).

Charakterisierung von [trans-(**[17]**)Mo(CO)₄(MeCN)]:



[trans-(**[17]**)Mo(CO)₄(MeCN)]

¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 8.63 (d, 1 H, ¹J_{PH} = 266 Hz, **PH**), 7.26-7.00 (m, 6 H, arom.-**H**), 5.90 (d, 2 H, ³J_{PH} = 6.6 Hz, **NCH**), 3.82 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, (CH₃)₂**CH**), 3.38 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, (CH₃)₂**CH**), 1.54 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, **CCH₃**), 1.28 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, **CCH₃**), 1.26 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, **CCH₃**), 1.21 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, **CCH₃**), 0.37 (d, 3 H, ⁵J_{PH} = 1.3 Hz, **NCCH₃**).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 122.7 (s, **PNCH**), 29.6 (s, **C(CH₃)₂**), 29.0 (s, **C(CH₃)₂**), 26.5 (s, **C(CH₃)₂**), 24.1 (s, **C(CH₃)₂**), 23.3 (s, **C(CH₃)₂**), 23.2 (s, **C(CH₃)₂**), 1.0 (s, **NCCH₃**).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 114.9 (s).

³¹P-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 114.9 (d, ¹J_{PH} = 266 Hz).

IR [cm⁻¹] ν(CO): 1955 (s), 1870 (s).
 ν(PH): 2178 (sw).
 ν(CN): 2035 (sw).

Umsetzung von **[17]** mit [W(CO)₃(MeCN)₃]:

2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphen **[17]** (816 mg, 2 mmol) und [W(CO)₃(MeCN)₃] (393 mg, 1 mmol) wurden in THF (40 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in n-Hexan (40 ml) aufgenommen. Die entstandene Suspension wird filtriert und mit n-Hexan (20 ml) gewaschen. Zur Charakterisierung wird der Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend in CDCl₃ gelöst, die im ³¹P-NMR-Spektrum nachgewiesenen Signale werden den Verbindungen **[43-1]**, **[43-2]**, **[43-3]** und **[43-4]** zugewiesen (Anhang, Abb. A4).

Komplex [43-1]:

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 6.46 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.2 Hz, Phosphenium-NCH), 5.76 (d, 2 H, ³J_{PH} = 8.5 Hz, Phosphan-NCH), 1.93 (s, 3 H CH₃CN).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 161.5 (d, ²J_{PP} = 210 Hz), 116.3 (d, ²J_{PP} = 256 Hz, PH).

³¹P-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 161.5 (d, ²J_{PP} = 210 Hz), 116.3 (d, ²J_{PP} = 210 Hz).

Komplex [43-2]:

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 8.65 (dd, 1 H, ¹J_{PH} = 340 Hz, ³J_{PH} = 11.4 Hz, PH), 6.65 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.7 Hz, Phosphenium-NCH), 5.90 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.9 Hz, Phosphan-NCH).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 175.3 (d, ²J_{PP} = 256 Hz), 96.3 (d, ²J_{PP} = 256 Hz, PH).

³¹P-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 175.3 (br-d, ²J_{PP} = 256 Hz), 96.3 (dd, ¹J_{PH} = 340 Hz, ²J_{PP} = 256 Hz, PH).

(+)-ESI-MS: m/e = 1085.48 (C₅₅H₇₄WN₄O₃P₂ = M + H⁺).

Komplex [43-3]:

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 6.03 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.4 Hz, NCH), 2.00 (2, 3 H, ⁵J_{PH} = 1.5 Hz, CH₃CN).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 96.4 (s).

³¹P-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 96.4 (d, ¹J_{PH} = 285 Hz).

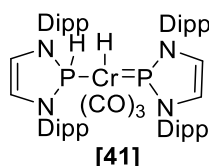
Komplex [43-4]:

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: δ = 6.67 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.3 Hz, NCH), -4.97 (br-d, 2 H, ²J_{PH} = 18.7 Hz, W-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) [ppm]: $\delta = 172.9$ (s).

^{31}P -NMR (CDCl_3) [ppm]: $\delta = 172.9$ (br).

Darstellung von 2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)- 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonyl-chrom(0) [41]



2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[17]** (980 mg, 2.4 mmol) wurde mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Naphthalin (317 mg, 1.2 mmol) in THF (30 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 15 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in n-Hexan (60 ml) aufgenommen. Die entstandene Suspension wird filtriert und mit n-Hexan (20 ml) gewaschen. Das eventuell noch im Feststoff vorhandene Naphthalin kann durch Vakuum-Sublimation bei 50°C entfernt werden. Der so erhaltene Feststoff kann ohne weitere Reinigung für weitere Reaktionen verwendet werden. Zur weiteren Reinigung wird der Feststoff in Toluol (20 ml) gelöst, die Lösung auf ein Viertel reduziert und bei -24°C gelagert. Das Produkt fällt als orangefarbener Feststoff an. Ausbeute: 525 mg (55 %).

^1H -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 8.85$ (ddd, 1 H, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 340$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, PH), 7.30-7.00 (m, 12 H, arom.-H), 6.14 (d, 2 H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 6.2$ Hz, Phosphonium-NCH), 5.93 (d, 2 H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, Phosphan-NCH), 3.59 (sept., 2 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.26 (sept., 2 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.20 (sept., 4 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.39 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CCH₃), 1.34 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CCH₃), 1.24 (d, 18 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CCH₃), 1.17 (d, 6 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CCH₃), 1.08 (d, 12 H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CCH₃), -6.34 (ddd, 1 H, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 100$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 29$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, Cr-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 222$ (br, CO), 149.9 (s, ortho-C), 149.8 (s, ortho-C), 147.5 (s, ortho-C), 138.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, ipso-C), 134.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, ipso-C), 130.2 (s, para-C), 126.1 (s, Phospenium-PNCH), 124.5 (s, meta-C), 124.4 (s, meta-C), 123.6 (s, meta-C), 122.6 (s, Phosphan-PNCH), 30.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 233$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 12$ Hz, PCrPH), 142 (d, $^2J_{\text{PP}} = 12$ Hz, PCrPH).

^{31}P -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 233$ (ddd, $^2J_{\text{PP}} = 12$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 29$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6$ Hz, PCrPH), 142 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 12$, $^1J_{\text{PH}} = 340$ Hz).

IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 1992 (m), 1906 (s), 1898 (s).
 $\nu(\text{PH})$: 2160 (sw).

Elementaranalyse: $\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{CrN}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (953,17 g/mol):

Ber.: C: 69.31 H: 7.83 N: 5.88; gef.: C: 68.41 H: 7.83 N: 5.62.

(+)-ESI-MS: $m/e = 951.45$ ($\text{C}_{55}\text{H}_{73}\text{CrN}_4\text{O}_3\text{P}_2 = \text{M} - \text{H}^+$).

Photolyse von [41]:

Eine Lösung von 2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diiso-propylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonylchrom(0) **[41]** (25 mg, 26 μmol) in C_6D_6 (0.6 ml) wurde in einem NMR-Röhrchen mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Im Lauf von 5 Stunden Bestrahlung konnte die Bildung von Wasserstoff und die Umwandlung von **[41]** zu **[21]** NMR-spektroskopisch beobachtet werden (Tabelle 8.5). Des Weiteren bilden sich Nebenprodukte, welche nicht genauer identifiziert werden konnten.

Tabelle 8.5: Reaktionsverfolgung der Photolyse von **[41]**.

Bestrahlungsdauer (h)	Relativer Anteil an [41] ^{a)}	Relativer Anteil an [21] ^{a)}
2	35	38
3.5	17	49
5	10	52

^{a)} Bestimmt durch Integration von ³¹P-NMR-Signalen; Angabe in % bezogen auf Gesamtintegral aller P-haltigen Verbindungen.

Umsetzung von **[41]** und Superhydrid:

2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]** (25 mg, 26 μ mol) wurde in C₆D₆ (0.6 ml) gelöst und mit Li[HBET₃] (0.1 ml 1 M Li[HBET₃]-Lösung in THF, 100 μ mol) versetzt. Nach einem Tag konnte NMR-spektroskopisch keine Veränderung nachgewiesen werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Umsetzung von **[41]** mit H₂O oder D₂O:

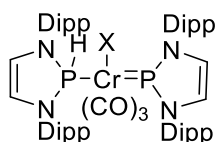
2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]** (25 mg, 26 μ mol) wurde in C₆D₆ oder C₇D₈ (0.6 ml) gelöst und mit H₂O oder D₂O (0.1 ml) versetzt. Die Reaktion wurde durch ¹H-, ³¹P-, und ¹H-³¹P-HMQC-NMR-Spektroskopie über drei Tage verfolgt, wobei HD und H₂ nachweisbar waren. Ein nach zehn Tagen aufgenommenes ³¹P-NMR-Spektrum zeigte nur noch das entsprechende Signal für das Hydrolyseprodukt **[42]** oder **[42]D**. Die dabei identifizierten phosphorhaltigen Verbindungen und deren chemische Verschiebungen sind in Tabelle 8.6 zusammengestellt.

Tabelle 8.6: Reaktionsverfolgung der Umsetzung von **[41]** mit H₂O und D₂O.

³¹ P{ ¹ H}-Signal ^{a)}	Zugeordnete Verbindung
Umsetzung mit H₂O^{c)}	
3.7 (s)	[42]^{b)}
70.9 (s)	[17]
238 (s)	[21]
213 (d, ² J _{PP} = 76 Hz), 142.7 (dd, ² J _{PP} = 76 Hz)	[49]
Umsetzung mit D₂O	
3.3 ppm (1:1:1-Triplett, ¹ J _{PD} = 99 Hz) / 3.7 (s)	[42]D^{b)} / [42]^{b)}
69 ppm (1:1:1-Triplett, ¹ J _{PD} = 21 Hz) / 70.9 (s)	[17]D / [17]
238 (s)	[21]
213 (d, ² J _{PP} = 76 Hz), 141 (br) / 213 (d, ² J _{PP} = 76 Hz), 142.7 (dd, ² J _{PP} = 76 Hz)	[49]D / [49]
233 (d, ² J _{PP} = 12 Hz), 142 (d, ² J _{PP} = 12)	[41]
232.7 (d, ² J _{PP} = 12 Hz), 141.1 (1:1:1-Triplett, ¹ J _{PD} = 56 Hz)	[41]DH
233 (br), 142 (d, ² J _{PP} = 12 Hz)	[41]HD
233 (br), 142 (br)	[41]DD

^{a)} Bestimmt durch Integration von ³¹P{¹H}-NMR-Signalen, Angaben in ppm; ^{b)} Endprodukt; ^{c)} in C₆D₆.

Komplex [49]:



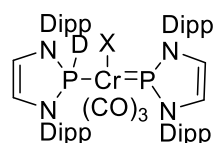
[49]

X = vermutlich Hydroxid

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 213 (d, ²J_{PP} = 76 Hz), 142.7 (d, ²J_{PP} = 76 Hz).

³¹P-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 213 (d, ²J_{PP} = 76 Hz), 142.7 (dd, ¹J_{PH} = 332 Hz, ²J_{PP} = 76 Hz, **PH**).

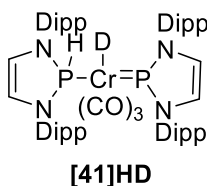
Komplex [49]D:



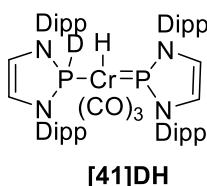
[49]

X = vermutlich Hydroxid

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 213 (d, ²J_{PP} = 76 Hz), 141 (br).

Komplex [41]HD:


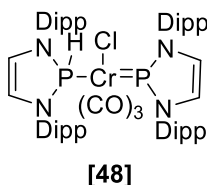
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 233$ (br), 142 (d, $^2J_{\text{PP}} = 12$)

Komplex [41]DH:


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 232.7$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 12$ Hz), 141.1 (1:1:1-Triplett, $^1J_{\text{PD}} = 56$ Hz).

Umsetzung von [41] mit HCl*Et₂O:

2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]** (25 mg, 26 μmol) werden in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst und mit einer HCl-Lösung (0.1 ml 2 M HCl-Lösung in Et_2O , 200 μmol) versetzt. Durch ^1H -, ^{31}P -, und ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren ist nach einer Stunde die Bildung von **[48]** und Wasserstoff feststellbar. Ein nach einem Tag aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur noch ein Signal, das **[1]** zugewiesen wird.

Komplex [48]:


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 223.9$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 82$ Hz), 161.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 82$ Hz).

^{31}P -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 223.9$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 82$ Hz), 161.3 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 82$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 400$ Hz).

Umsetzung von [41] mit HOTf:

2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]** (25 mg, 26 μmol) werden in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst und mit HOTf (50 μl , 44 μmol) versetzt. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Umsetzung von **[41]** mit wässriger HI (57%):

2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]** (25 mg, 26 μmol) werden in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst und mit einer 57%igen HI-Lösung (0.1 ml) versetzt. Nach einer Stunde ist durch ^1H -, ^{31}P -, und ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren die Bildung von **[46]** (17 %, bestimmt durch Integration der entsprechenden Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) und Wasserstoff feststellbar. Nach einem weiteren Tag konnte NMR-spektroskopisch nur noch Signale nachgewiesen werden, die Zersetzungsprodukte von **[46]** zugewiesen werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Umsetzung von **[41]** mit NH_4Cl :

2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]** (25 mg, 26 μmol) wurde in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst und mit einer gesättigten Lösung von NH_4Cl in THF (0.2 ml, 380 μg , 7.1 μmol) versetzt. Durch ^1H -, ^{31}P -, und ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren ist die Bildung von **[21]** und Wasserstoff feststellbar. Nach drei Tagen konnte die Bildung von des Hydrolyseprodukts **[42]** (10%) und **[21]** (31%) aus **[41]** festgestellt werden. Nach 30 Tagen hatten sich insgesamt 11% des Hydrolyseprodukts **[42]** 63% von **[21]** aus **[41]** gebildet. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Umsetzung von **[41]** mit 1-Chlorbutan:

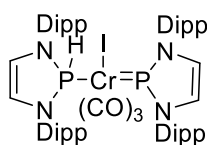
2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-hydrido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]** (25 mg, 26 μmol) wurde in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst und mit 1-Chlorbutan (100 μl , 96 μmol) versetzt. Durch eine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung (Tabelle 8.7) konnte nach 24 h bei RT das entsprechende Signal von **[21]** nachgewiesen werden, welches durch Integration quantifiziert wurde. Nach drei

Stunden Erhitzen dieser Lösung bei 80°C konnte neben **[21]** (72%) und dem verbliebenen Edukt (17%) auch das Hydrolyseprodukt **[42]** (11%) nachgewiesen werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

Tabelle 8.7: Umwandlung von **[41]** mit 1-Chlorbutan in **[21]** unter verschiedenen Bedingungen.

Reaktionsbedingung	24 h, RT	3 h, 80°C
Integral von [21] in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum	2.5%	72%

Darstellung von 2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-iodo-tricarbonylchrom(0) [46]



[46]

Eine Lösung von **[41]** (952 mg, 1 mmol) in THF (20 ml) wurde mit CH_3I (156 μl , 2.5 mmol) versetzt. Nach 5 Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Hexan (40 ml) suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand anschließend mit n-Hexan (20 ml) gewaschen. Das Produkt fällt als roter Feststoff an und kann aus Toluol umkristallisiert werden, nach längerer Zeit scheidet sich dabei auch dessen Zersetzungsprodukt **[47]** kristallin ab. Ausbeute: 647 mg (60%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 10.18$ (dd, $^1J_{\text{PH}} = 336$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, 1 H PH), 7.28-6.90 (m, 12 H, arom.-H), 6.20 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 3.8$ Hz, NCH), 5.85 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, NCH), 3.76 (br-sept., 2 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.44 (br-sept., 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.53 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, CCH_3), 1.44 (br, 18 H, CCH_3), 1.25 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, CCH_3), 1.16 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, CCH_3), 1.03 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, CCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 214.8$ (s, CO), 150.6 (s, ortho-C), 149.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, ortho-C), 147.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, ortho-C), 137.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, ipso-C), 134.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, ipso-C), 130.8 (s, para-C), 129.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, Phosphonium-PNCH), 128.7 (s, para-C), 124.6 (s, meta-C), 124.3 (s, meta-C), 124.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$

Hz, Phosphan-PNCH), 123.8 (s, meta-**C**), 30.1 (s, **C**(CH₃)₂), 29.3 (s, **C**(CH₃)₂), 28.9 (s, **C**(CH₃)₂), 27.3 (s, C(**CH**₃)₂), 25.8 (s, C(**CH**₃)₂), 25.2 (s, C(**CH**₃)₂), 23.9 (s, C(**CH**₃)₂), 23.9 (s, C(**CH**₃)₂), 22.8 (s, C(**CH**₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 224.8 (d, ²J_{PP} = 56 Hz), 137.0 (d, ²J_{PP} = 56 Hz).

³¹P-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 224.8 (dd, ²J_{PP} = 56 Hz, ³J_{PH} = 8.3 Hz), 137.0 (dd, ¹J_{PH} = 336 Hz, ²J_{PP} = 56 Hz).

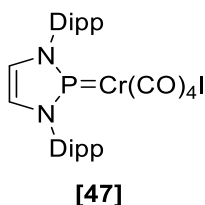
IR [cm⁻¹] v(CO): 2017 (m), 1944 (s), 1876 (s).
 V(PH): 2167 (sw).

Elementaranalyse: C₅₅H₇₃CrN₄O₃P₂I (1079.06 g/mol):

Ber.: C: 61.22 H: 6.82 N: 5.19; gef.: C: 59.95 H: 6.74 N: 5.02.

(+)-ESI-MS: m/e = 1077.35 (C₅₅H₇₂CrN₄O₃P₂I = M - H⁺).

Komplex [47]:



¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 7.28-6.95 (m, 6 H, arom.-**H**), 6.20 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.1 Hz, NCH), 2.98 (sept., 4 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, (CH₃)₂CH), 1.30 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, CCH₃), 1.00 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.7 Hz CCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 214.5 (d, ²J_{PC} = 17 Hz, **CO**), 146.6 (d, ³J_{PC} = 3.2 Hz, ortho-**C**), 132.6 (d, ²J_{PC} = 5.0 Hz, ipso-**C**), 131.3 (d, ⁵J_{PC} = 1.0 Hz, para-**C**), 128.5 (s, PNCH), 124.9 (s, meta-**C**), 29.5 (s, **C**(CH₃)₂), 25.4 (s, C(**CH**₃)₂), 23.0 (s, C(**CH**₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 216 (s).

³¹P-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 216 (s).

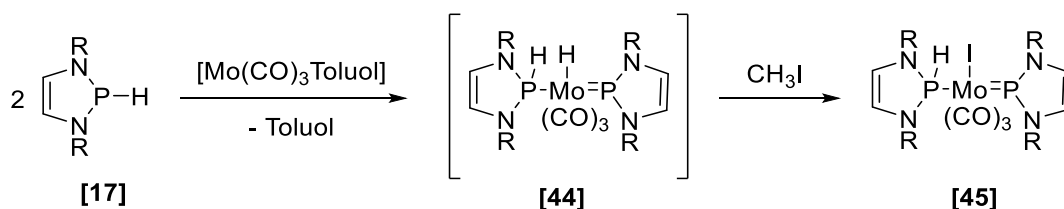
Thermolyse von [46]:

2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-iodo-tricarbonylchrom(0) **[46]** (25 mg, 23 μmol) wurde in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst und zwei Stunden lang auf 80°C erhitzt. Anschließend konnte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopisch keine Bildung des Bis-Phosphonium-Komplexes **[21]** nachgewiesen werden.

Umsetzung von **[46]** mit NEt_3 :

2-Hydrido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-iodo-tricarbonylchrom(0) **[46]** (25 mg, 23 μmol) wurde in C_6D_6 (0.6 ml) gelöst und mit NEt_3 (0.1 ml, 735 μmol) versetzt. Anschließend konnte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopisch die Bildung des Bis-Phosphonium-Komplexes **[21]** (4%, quantifiziert durch Integration im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum), des Edukts (54 %) und von Nebenprodukten (42%, **[42]** und **[47]**) nachgewiesen werden.

Darstellung von 2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-iodo-tricarbonylmolybdän(0) **[45]**



2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[17]** (816 mg, 2 mmol) und $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Toluol})]$ (272 mg, 1 mmol) wurden in THF (20 ml) gelöst. Ein nach 30 Minuten aufgenommenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte die quantitative Umsetzung zu einem Produkt, dem aufgrund seiner NMR-Daten ($\delta^{31}\text{P} = 223$ (br), 116 (br)) die Konstitution des Komplexes **[44]** zugeschrieben wird. Mit einer Spritze wird CH_3I (156 μl , 2.5 mmol) zugegeben (ohne Zugabe eines Abfangreagenzes zersetzt sich **[44]** langsam in Lösung). Nach einer Stunde Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Hexan (60 ml) suspendiert, filtriert und mit n-Hexan (20 ml) gewaschen. Der rote Feststoff wurde in Toluol (20 ml) aufgenommen und bei -24°C im Kühlschrank gelagert. Das Produkt fiel in Form orangefarbener Kristalle an. Ausbeute: 842 mg (75%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 9.92$ (dd, 1 H, $^1J_{\text{PH}} = 332$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, **PH**), 7.23-6.93 (m, 12 H, arom.-**H**), 6.17 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.2$ Hz, **NCH**), 5.83 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, **HPNCH**), 3.72 (sept., 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.37 (sept., 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.55 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, **CCH₃**), 1.47 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, **CCH₃**), 1.45 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, **CCH₃**), 1.23 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, **CCH₃**), 1.14 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, **CCH₃**), 1.03 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, **CCH₃**).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 221$ (s, **CO**), 150.6 (s, ortho-**C**), 149.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, ortho-**C**), 147.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, ortho-**C**), 137.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, ipso-**C**), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5$ Hz, ipso-**C**), 130.9 (s, para-**C**), 128.9 (s, para-**C**), 128.2 (s, Phosphenium-**PNCH**), 124.7 (s, meta-**C**), 124.4 (s, meta-**C**), 123.9 (s, meta-**C**), 123.7 (s, Phosphan-**PNCH**), 30.0 (s, **C(CH₃)₂**), 29.3 (s, **C(CH₃)₂**), 29.0 (s, **C(CH₃)₂**), 27.2 (s, **C(CH₃)₂**), 25.6 (s, **C(CH₃)₂**), 25.1 (s, **C(CH₃)₂**), 24.0 (s, **C(CH₃)₂**), 23.9 (s, **C(CH₃)₂**), 23.2 (s, **C(CH₃)₂**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 207$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 242$ Hz), 110 (d, $^2J_{\text{PP}} = 242$ Hz, **PH**).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 207$ (dd, $^2J_{\text{PP}} = 242$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz), 110 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 242$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 332$ Hz, **PH**).

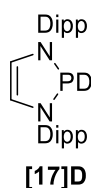
IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO})$: 2034 (m), 1958(s), 1877(s).
 $\nu(\text{PH})$: 2162 (sw).

Elementaranalyse: $\text{C}_{55}\text{H}_{73}\text{MoN}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (1123.03 g/mol):

Ber.: C: 58.82 H: 6.55 N: 4.99; gef.: C: 58.70 H: 6.54 N: 4.92.

(+)-ESI-MS: $m/e = 1147.32$ ($\text{C}_{55}\text{H}_{73}\text{MoN}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{INa} = \text{M} + \text{Na}^+$).

Darstellung von 2-Deuterido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [17]D



2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[1]** (4.42 g, 10 mmol) wurde in THF (100 ml) gelöst und mit LiAlD₄ (105 mg, 2.5 mmol) versetzt. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in n-Hexan (100 ml) aufgenommen. Nach einer Stunde im Ultraschallbad wurde die Lösung filtriert und auf 10 ml eingeeengt. Bei -24°C wurde das Produkt in Form gelber Kristalle erhalten. Ausbeute: 1.47 g (36%)

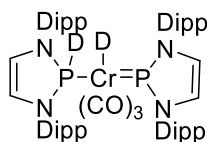
¹H NMR-(C₆D₆) [ppm]: δ = 7.23-7.03 (m, 6 H, arom.-H), 5.91 (d, 2 H, ³J_{PH} = 1.7 Hz, NCH), 3.71 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, (CH₃)₂CH), 3.53 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, (CH₃)₂CH), 1.36 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CCH₃), 1.29 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CCH₃), 1.20 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CCH₃), 1.14 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.9 Hz, CCH₃).

¹³C{¹H} NMR-(C₆D₆) [ppm]: δ = 149.8 (d, ³J_{PC} = 2.4 Hz, ortho-C), 148.7 (d, ³J_{PC} = 2.8 Hz, ortho-C), 138.1 (s, ipso-C), 137.9 (s, ipso-C), 129.4 (s, para-C), 124.4 (s, meta-C), 124.2 (s, meta-C), 123.0 (d, ²J_{PC} = 6.6 Hz, PNCH), 29.4 (s C(CH₃)₂), 28.7 (d, ⁴J_{PC} = 1.2 Hz, C(CH₃)₂), 25.2 (s, C(CH₃)₂), 24.9 (d, ⁵J_{PC} = 1.6 Hz, C(CH₃)₂), 24.5 (d, ⁵J_{PC} = 1.6 Hz, C(CH₃)₂), 23.9 (s, C(CH₃)₂).

³¹P{¹H} NMR-(C₆D₆) [ppm]: δ = 69 (1:1:1-Triplett, ¹J_{PD} = 21 Hz).

³¹P NMR-(C₆D₆) [ppm]: δ = 69 (1:1:1-Triplett, ¹J_{PD} = 21 Hz).

Darstellung von 2-Deuterido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)- 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-deuterido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]DD**



[41]DD

2-Deuterido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[17]D** (982 mg, 2.4 mmol) wurde mit Cr(CO)₃Naphthalin (317 mg, 1.2 mmol) in THF (30 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 15 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in n-

Hexan (60 ml) aufgenommen. Die entstandene Suspension wurde filtriert und mit n-Hexan (20 ml) gewaschen. Das eventuell noch im Feststoff vorhandene Naphthalin konnte durch Vakuum-Sublimation bei 50°C entfernt werden. Der abgetrennte Feststoff wurde ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen verwendet. Ausbeute: 430 mg (45 %).

¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 7.30-7.00 (m, 12 H, arom.-**H**), 6.14 (br, 2 H, Phosphenium-N**CH**), 5.93 (br, 2 H, Phosphan-N**CH**), 3.59 (sept., 2 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, (CH₃)₂**CH**), 3.26 (br-sept., 2 H, (CH₃)₂**CH**), 3.20 (br-sept., 4 H, (CH₃)₂**CH**), 1.39 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, C**CH**₃), 1.34 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, C**CH**₃), 1.24 (d, 18 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, C**CH**₃), 1.17 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, C**CH**₃), 1.08 (d, 12 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz, C**CH**₃).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 222 (br, **CO**), 149.9 (s, ortho-**C**), 149.8 (s, ortho-**C**), 147.5 (s, ortho-**C**), 138.5 (d, ²J_{PC} = 6.4 Hz, ipso-**C**), 134.6 (d, ²J_{PC} = 4.6 Hz, ipso-**C**), 130.2 (s, para-**C**), 126.1 (s, Phosphenium-P**NCH**), 124.5 (s, meta-**C**), 124.4 (s, meta-**C**), 123.6 (s, meta-**C**), 122.6 (s, Phosphan-P**NCH**), 30.3 (s, **C**(CH₃)₂), 29.2 (s, **C**(CH₃)₂), 28.7 (s, **C**(CH₃)₂), 27.3 (s, C(**CH**₃)₂), 25.3 (s, C(**CH**₃)₂), 25.1 (s, C(**CH**₃)₂), 23.8 (s, C(**CH**₃)₂), 23.6 (s, C(**CH**₃)₂), 23.0 (s, C(**CH**₃)₂).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 231.8 (br, P**CrPD**), 139.2 (br, P**CrPD**).

Umsetzung von [41]DD mit H₂O:

2-Deuterido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-deuterido-tricarbonyl-chrom(0) **[41]DD** (25 mg, 26 μmol) werden in THF (0.6 ml) gelöst und mit H₂O (0.1 ml) versetzt. Die Reaktion wurde durch ¹H-, ³¹P-, und ¹H-³¹P-HMQC-NMR-Spektren verfolgt. Die dabei identifizierten phosphorhaltigen Verbindungen sind in Tabelle 8.8 zusammengestellt. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.

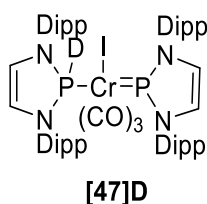
Tabelle 8.8: Reaktionsverfolgung der Umsetzung von **[41]DD** mit H₂O.

³¹ P{ ¹ H}-Signal ^{a)}	Zugeordnete Verbindung
2.4 (s)	[42]
2.9 (1:1:1-Triplett, ¹ J _{PD} = 99 Hz)	[42]D
233 (d, ² J _{PP} = 12 Hz), 142 (d, ² J _{PP} = 12 Hz)	[41]
68.2 (1:1:1-Triplett, ¹ J _{PD} = 21 Hz)	[17]D
69.9 (s)	[17]
240 (s)	[21]
213 (d, ² J _{PP} = 76 Hz), 141 (br)	[49]D
232.7 (d, ² J _{PP} = 12 Hz), 141.1 (1:1:1-Triplett, ¹ J _{PD} = 56 Hz)	[41]HD
233 (br), 142 (d, ² J _{PP} = 12 Hz)	[41]DH
233 (br), 142 (br)	[41]DD

^{a)} Bestimmt durch Integration von ³¹P{¹H}-NMR-Signalen, Angaben in ppm.

Umsetzung von **[41]DD** mit CH₃I:

Eine Lösung von 2-Deuterido-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen)-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium)-deuterido-tricarbonylchrom(0) **[41]DD** (25 mg, 26 μmol) in C₆D₆ (0.6 ml) wurde mit CH₃I (50 μl, 800 μmol) versetzt. NMR-spektroskopisch kann CH₃D (δ¹H = 0.14 ppm, t, ²J_{HD} = 1.9 Hz) als auch die Bildung von **[48]D** nachgewiesen werden. Es wurde kein Versuch zur Aufarbeitung der Reaktionslösung unternommen.



¹H-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 6.33 (d, 2 H, ³J_{PH} = 5.9 Hz, Phosphenium-NCH), 5.89 (d, 2 H, ³J_{PH} = 7.2 Hz, Phosphan-NCH).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) [ppm]: δ = 224.4 (d, ²J_{PP} = 56 Hz), 135.8 (d-t, ¹J_{PD} = 51 Hz, ²J_{PP} = 56 Hz).

9. Anhang

9.1 NMR-Spektren

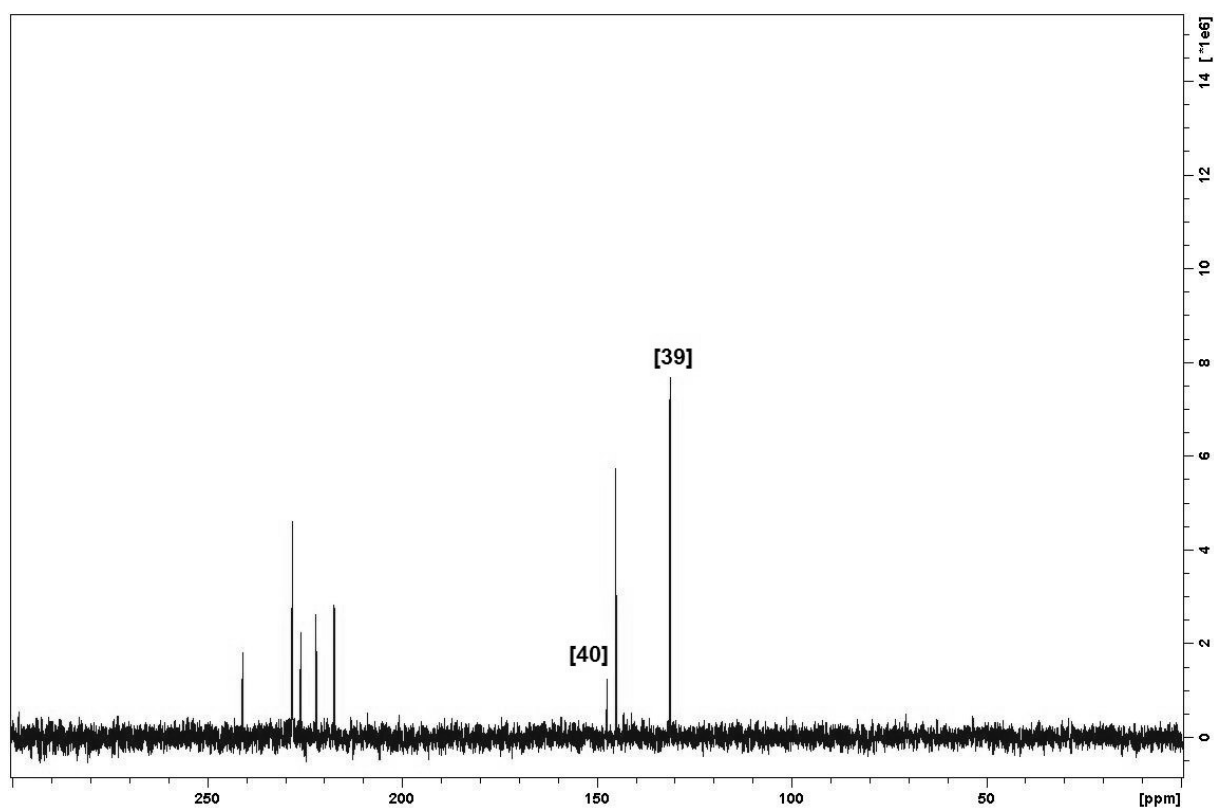


Abb. A1: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ mit **[17]** im Verhältnis 1:2 in THF.

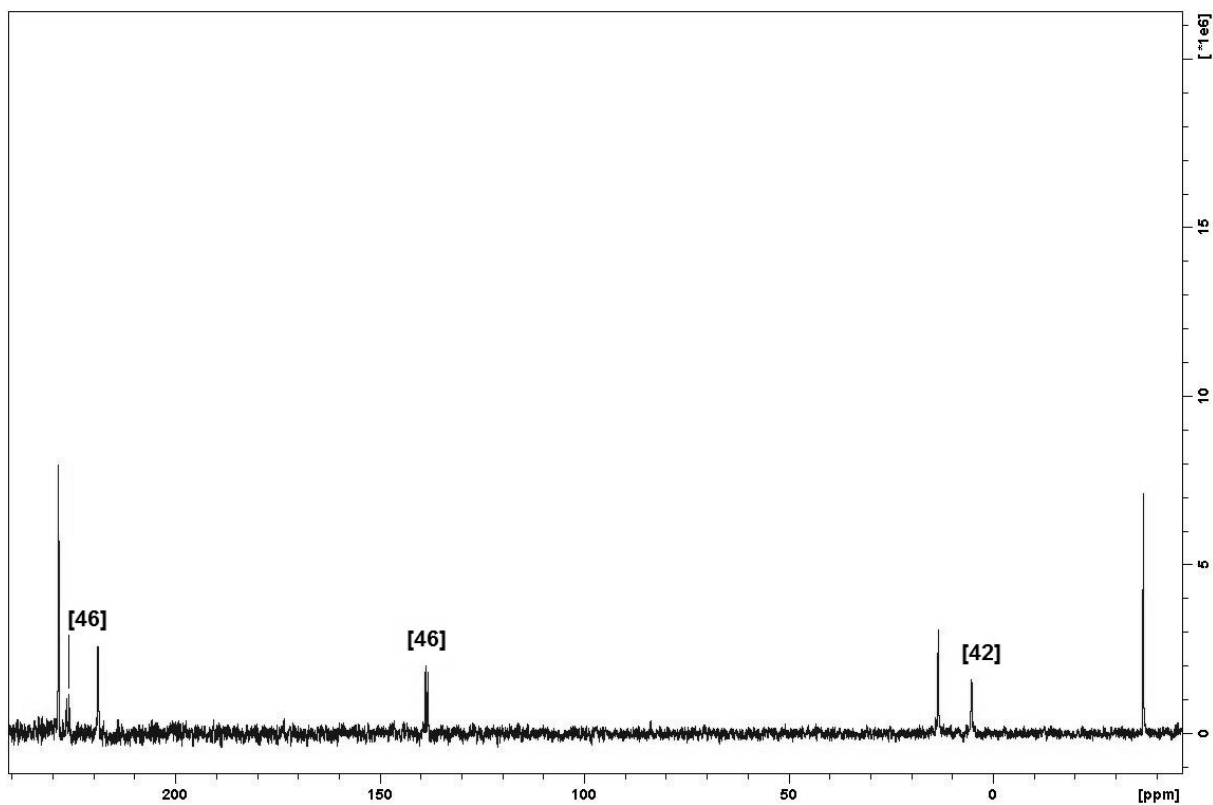


Abb. A2: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Bestrahlung von [40] nach drei Stunden Bestrahlung in C_6D_6 .

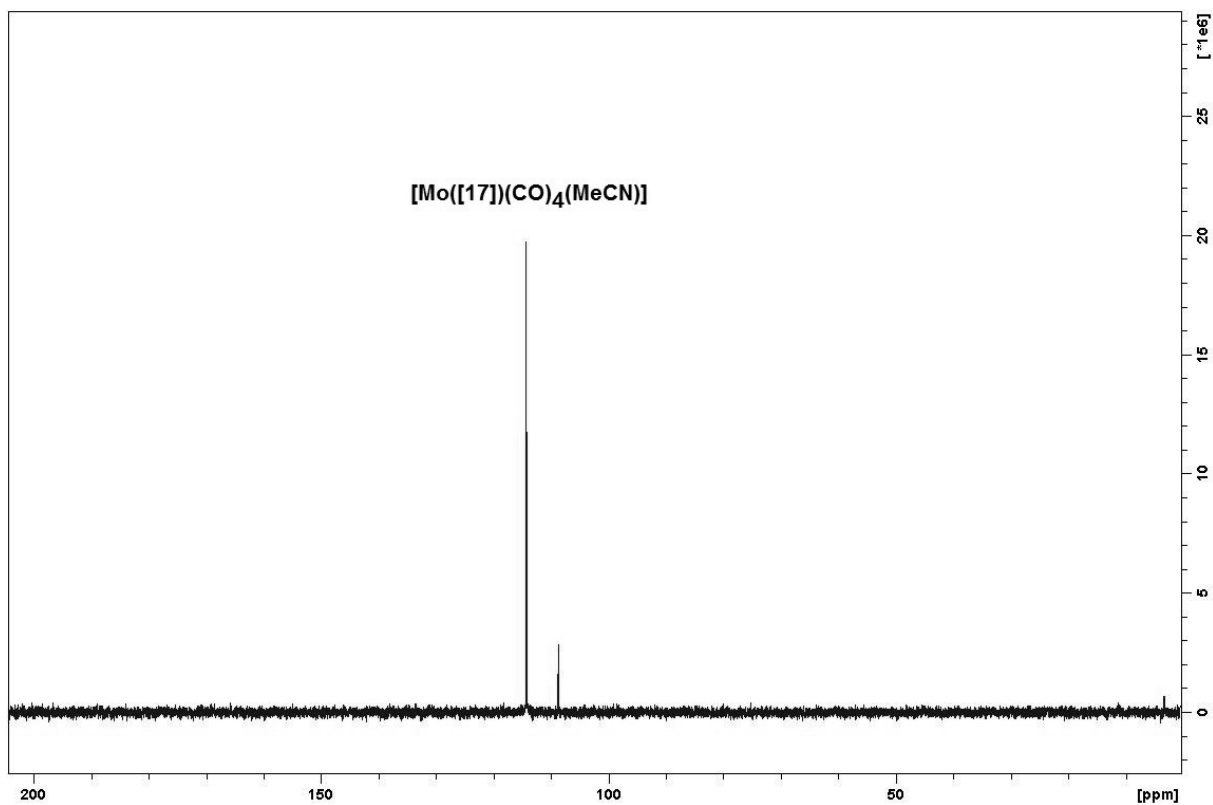


Abb. A3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ mit [17] im Verhältnis 1:2 in THF.

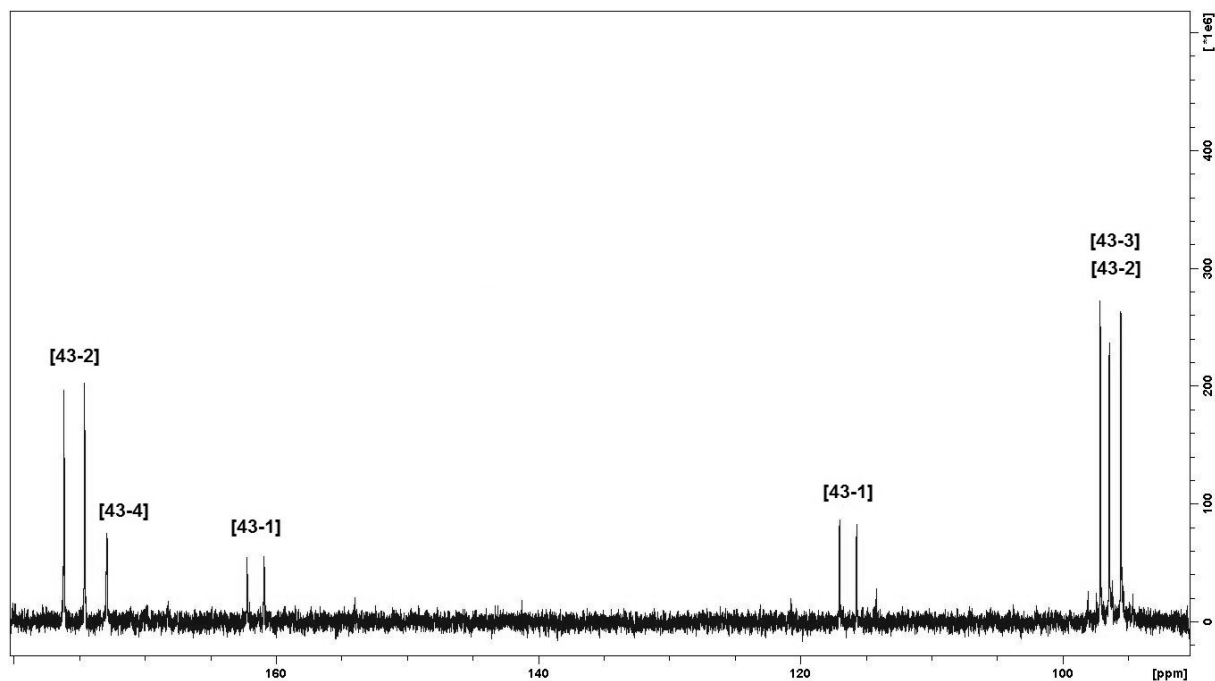


Abb. A4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 des n-Hexan unlöslichen Rückstandes der Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ mit [17] im Verhältnis 1:2 in THF.

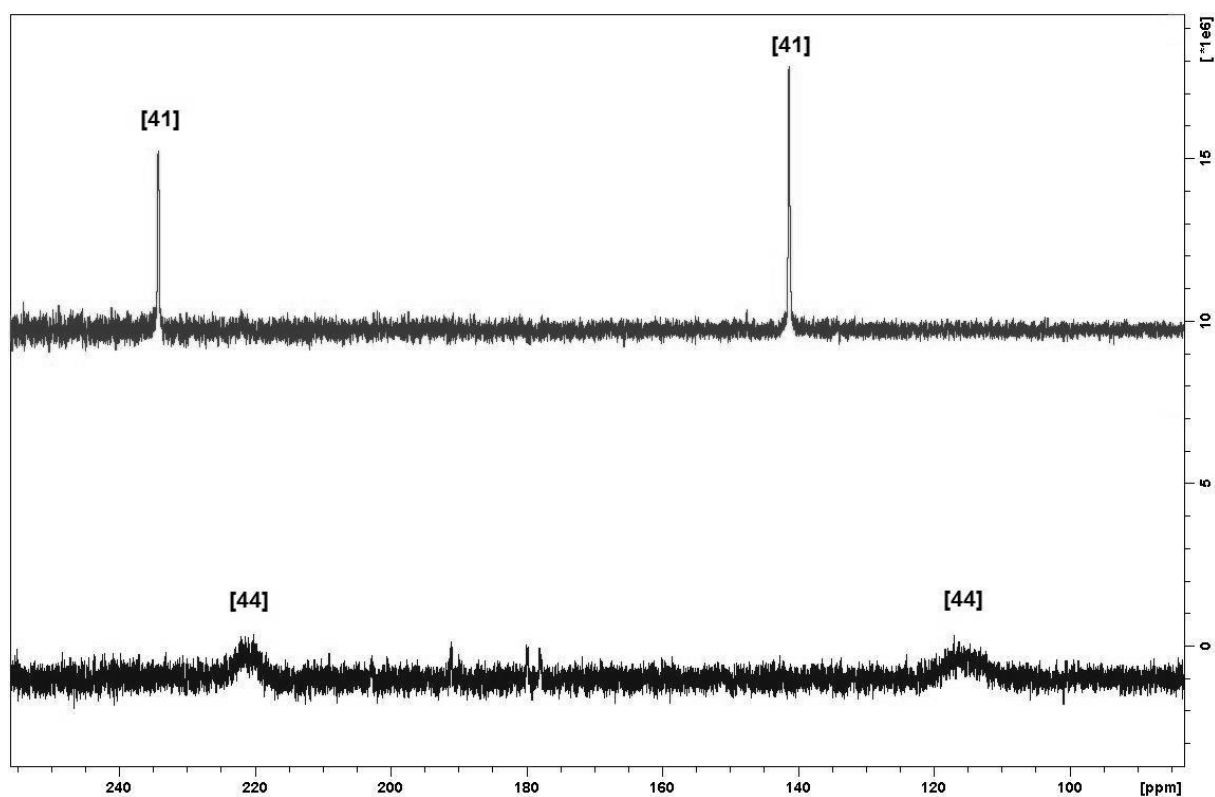


Abb. A5: Oben: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von [41] in THF. Unten: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Toluol}]$ mit [17] im Verhältnis 1:2 in THF.

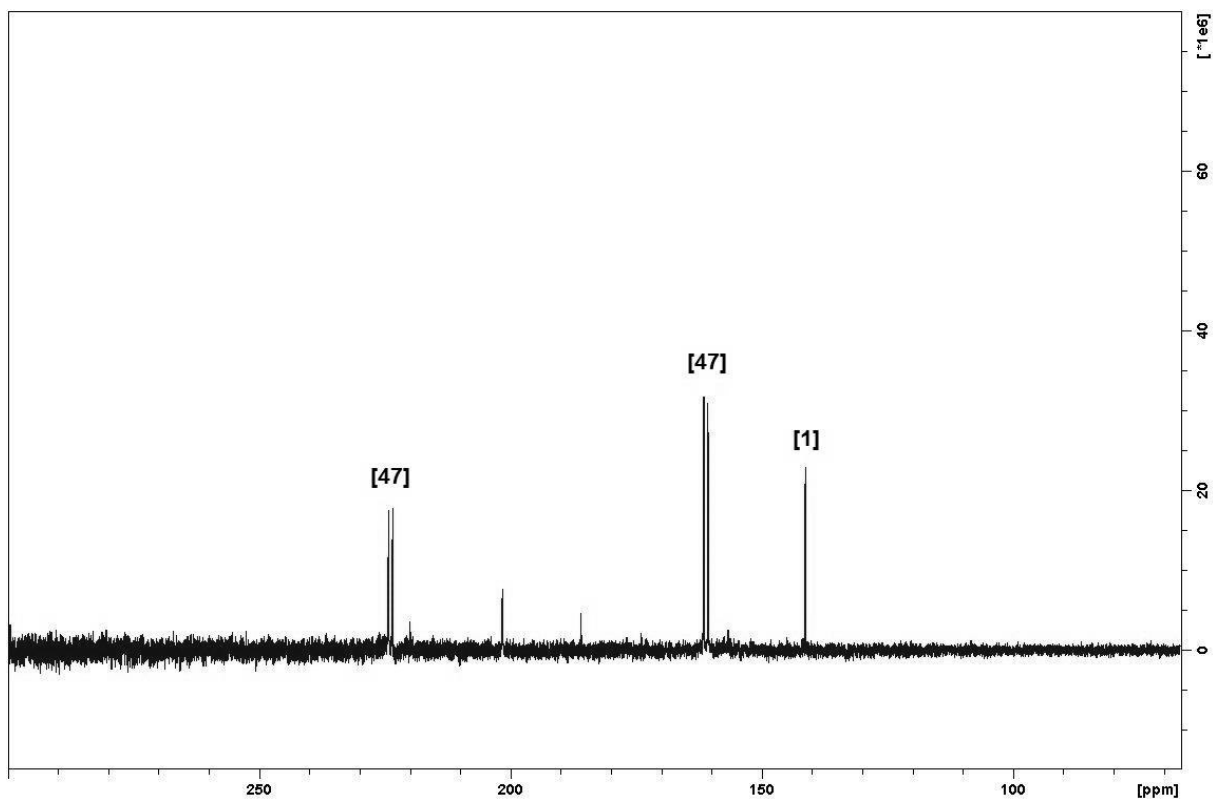


Abb. A6: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von [41] mit einem Überschuss $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ in C_6D_6 nach einer Stunde.

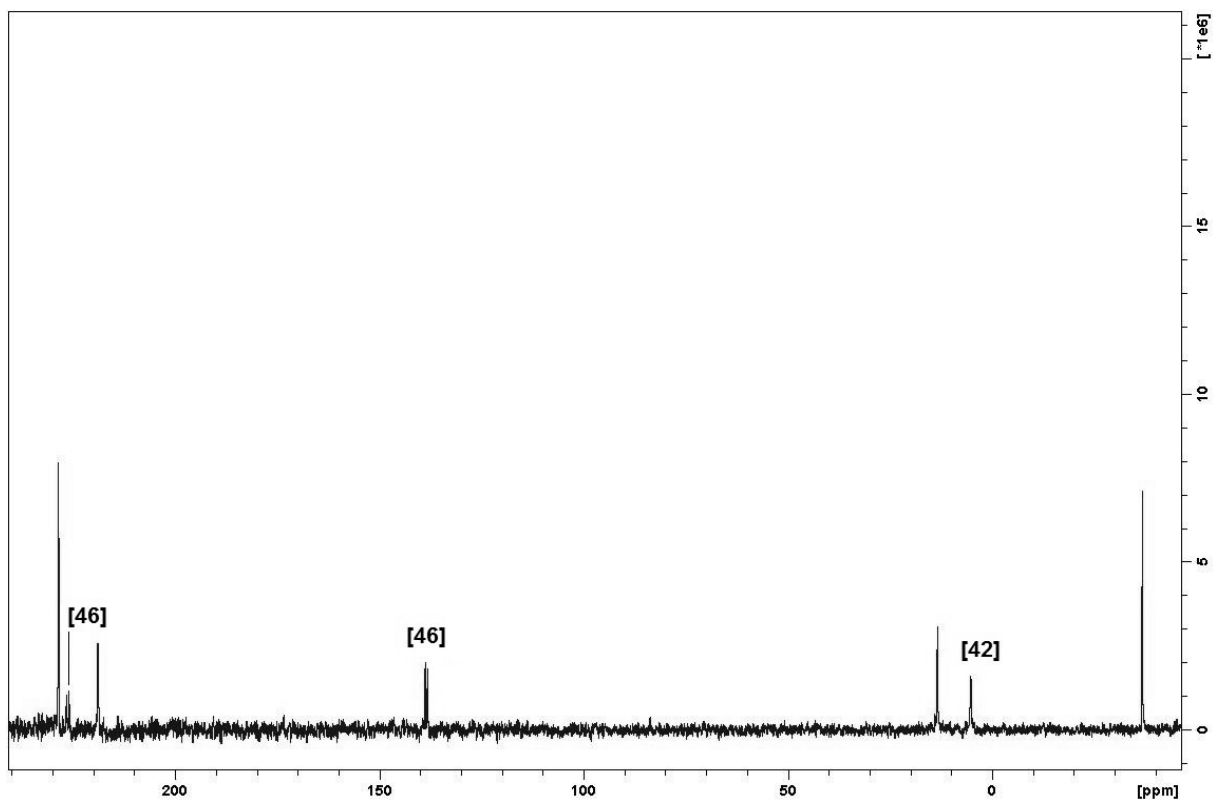


Abb. A7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von [41] mit einem Überschuss wässriger HI (57%) in C_6D_6 nach einer Stunde.

9.2 Kristallographische Daten

Tabelle A1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [2] (**gud200**)

CCDC-Nummer: 1533189

Identification code	gud200
Empirical formula	$C_{30}H_{36}MnN_2O_4P \cdot \frac{1}{2} C_6H_{14}$
Formula weight	617.60
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 20.905(3) Å alpha = 90 deg. b = 9.3799(12) Å beta = 110.544(7) deg. c = 18.6257(19) Å gamma = 90 deg.
Volume	3420.0(7) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.199 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.468 mm ⁻¹
F(000)	1308
Crystal size	0.23 x 0.17 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.08 to 26.44 deg.
Limiting indices	-26 ≤ h ≤ 26, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	24723 / 7003 [R(int) = 0.0917]
Completeness to theta	= 26.44 99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6934
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7003 / 44 / 367
Goodness-of-fit on F²	1.012
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1295
R indices (all data)	R1 = 0.1324, wR2 = 0.1568
Largest diff. peak and hole	0.756 and -0.631 e.Å ⁻³

Tabelle A2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [4] (g337_mn)

CCDC-Nummer: 1533188

Identification code	g337_mn
Empirical formula	C ₅₄ H ₅₇ MnN ₂ O ₄ P ₂ · 5/8 Et ₂ O
Formula weight	914.89
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 44.201(2) Å alpha = 90 deg. b = 25.7849(15) Å beta = 108.809(3) deg. c = 38.3749(19) Å gamma = 90 deg.
Volume	41401(4) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.234 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.365 mm ⁻¹
F(000)	16264
Crystal size	0.195 x 0.190 x 0.102 mm
Theta range for data collection	1.225 to 25.047 deg.
Limiting indices	-52 ≤ h ≤ 52, -27 ≤ k ≤ 30, -45 ≤ l ≤ 45
Reflections collected / unique	142631 / 36465 [R(int) = 0.0740]
Completeness to theta	= 25.047 99.4 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9627 and 0.8649
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	36460 / 30 / 2402
Goodness-of-fit on F²	1.009
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1397
R indices (all data)	R1 = 0.1146, wR2 = 0.1562
Largest diff. peak and hole	1.586 and -0.810 e.Å ⁻³

Tabelle A3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [11] (gud409)

CCDC-Nummer: 1557850

Identification code	gud409
Empirical formula	C ₃₃ H ₄₄ MnN ₂ O ₄ PSi
Formula weight	646.70
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 9.543(2) Å alpha = 77.366(9) deg. b = 11.089(2) Å beta = 86.911(8) deg. c = 17.304(4) Å gamma = 81.678(9) deg.
Volume	1767.5(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.215 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.488 mm ⁻¹
F(000)	684
Crystal size	0.384 x 0.223 x 0.060 mm
Theta range for data collection	1.900 to 26.47 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	24256 / 7205 [R(int) = 0.0412]
Completeness to theta	= 25.242 99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6803
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7205 / 0 / 379
Goodness-of-fit on F²	1.003
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0816
R indices (all data)	R1 = 0.0717, wR2 = 0.0918
Largest diff. peak and hole	0.356 and -0.240 e.Å ⁻³

Tabelle A4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [12] (**gud404sq**)

CCDC-Nummer: 1557852

Identification code	gud404sq
Empirical formula	C ₄₀ H ₅₉ ClMnN ₄ O ₄ PZn
Formula weight	862.64
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pnma
Unit cell dimensions	a = 14.0503(9) Å alpha = 90°. b = 14.6097(10) Å beta = 90°. c = 22.0005(12) Å gamma = 90°.
Volume	4516.1(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.269 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.948 mm ⁻¹
F(000)	1816
Crystal size	0.244 x 0.106 x 0.086 mm ³
Theta range for data collection	1.673 to 26.419 deg.
Limiting indices	-17<=h<=17, -18<=k<=18, -18<=l<=27
Reflections collected / unique	32229 / 4824 [R(int) = 0.0654]
Completeness to theta	= 25.242° 100.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9915 and 0.8576
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4824 / 381 / 373
Goodness-of-fit on F²	1.190
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0990, wR2 = 0.2119
R indices (all data)	R1 = 0.1178, wR2 = 0.2190
Largest diff. peak and hole	0.616 and -1.399 e.Å ⁻³

Tabelle A5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [13] (**gud214a**)

Identification code	gud214a
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₆ CoN ₂ O ₃ P
Formula weight	550.50
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 18.8736(14) Å alpha = 90 deg. b = 19.9614(16) Å beta = 108.315(4) deg. c = 16.6800(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	5965.7(8) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.226 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.659 mm ⁻¹
F(000)	2320
Crystal size	0.31 x 0.13 x 0.13 mm
Theta range for data collection	1.53 to 25.00 deg.
Limiting indices	-22<=h<=18, -23<=k<=23, -18<=l<=19
Reflections collected / unique	45910 / 10460 [R(int) = 0.0749]
Completeness to theta	= 25.00 99.5 %
Absorption correction	
Max. and min. transmission	0.9222 and 0.8218
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10460 / 6 / 650
Goodness-of-fit on F²	1.068
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1174, wR2 = 0.2926
R indices (all data)	R1 = 0.1527, wR2 = 0.3046
Largest diff. peak and hole	2.038 and -1.294 e.Å ⁻³

Tabelle A6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [16] (gud202a)

Identification code	gud202a
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₆ N ₂ O ₄ PRE - ½ C ₆ H ₁₄
Formula weight	748.86
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 20.488(3) Å alpha = 90 deg. b = 9.4510(14) Å beta = 106.751(6) deg. c = 18.932(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3510.4(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.417 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.542 mm ⁻¹
F(000)	1508
Crystal size	0.12 x 0.08 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.08 to 26.40 deg.
Limiting indices	-25 ≤ h ≤ 25, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	25219 / 7151 [R(int) = 0.0685]
Completeness to theta	= 26.40 99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6919
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7151 / 0 / 372
Goodness-of-fit on F²	1.133
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1161
R indices (all data)	R1 = 0.0880, wR2 = 0.1220
Largest diff. peak and hole	1.525 and -1.924 e.Å ⁻³

Tabelle A7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [17]D (gud437)

Identification code	gud437
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₇ N ₂ P
Formula weight	408.54
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 19.649(2) Å alpha = 90 deg. b = 6.3944(7) Å beta = 107.536(3) deg. c = 20.454(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2450.5(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.107 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.126 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal size	0.140 x 0.133 x 0.072 mm ³
Theta range for data collection	1.719 to 25.031°
Limiting indices	-23<=h<=18, -7<=k<=7, -18<=l<=24
Reflections collected / unique	14902/ 4344 [R(int) = 0.0939]
Completeness to theta	= 25.242° 97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7377 and 0.7126
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4344 / 0 / 266
Goodness-of-fit on F²	0.979
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0582, wR2 = 0.0953
R indices (all data)	R1 = 0.1434, wR2 = 0.1171
Largest diff. peak and hole	0.231 and -0.258 e.Å ³

Tabelle A8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [21] (gud186)

Identification code	gud186
Empirical formula	$C_{55}H_{72}CrN_4O_3P_2$
Formula weight	951.11
Temperature	250(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 21
Unit cell dimensions	a = 23.5155(10) Å alpha = 90 deg. b = 10.4350(5) Å beta = 90 deg. c = 22.7675(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	5586.8(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.131 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.305 mm ⁻¹
F(000)	2032
Crystal size	0.44 x 0.25 x 0.12 mm
Theta range for data collection	1.73 to 26.40 deg.
Limiting indices	-24<=h<=29, -13<=k<=12, -27<=l<=28
Reflections collected / unique	37828 / 10932 [R(int) = 0.0553]
Completeness to theta	= 26.40 99.5 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.8369
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10932 / 1 / 586
Goodness-of-fit on F²	1.019
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0699, wR2 = 0.1676
R indices (all data)	R1 = 0.0966, wR2 = 0.1908
Largest diff. peak and hole	2.170 and -0.324 e.Å ⁻³

Tabelle A9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [22] (gud327)

Identification code	gud327
Empirical formula	C ₅₅ H ₇₂ MoN ₄ O ₃ P ₂
Formula weight	995.05
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 12.3302(14) Å alpha = 92.881(7) deg. b = 12.7488(16) Å beta = 94.914(7) deg. c = 18.380(2) Å gamma = 113.125(6) deg.
Volume	2636.2(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.254 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.355 mm ⁻¹
F(000)	1052
Crystal size	0.14 x 0.06 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.74 to 25.11 deg.
Limiting indices	-14<=h<=14, -15<=k<=15, -21<=l<=21
Reflections collected / unique	36677 / 9328 [R(int) = 0.1480]
Completeness to theta	= 25.11 99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7155 and 0.6785
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9328 / 0 / 602
Goodness-of-fit on F²	1.009
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0675, wR2 = 0.0986
R indices (all data)	R1 = 0.1532, wR2 = 0.1183
Largest diff. peak and hole	0.576 and -0.495 e.Å ⁻³

Tabelle A10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [23] (**gud264**)

Identification code	gud264
Empirical formula	C ₅₅ H ₇₂ N ₄ O ₃ P ₂ W
Formula weight	1082.96
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 12.283(3) Å alpha = 92.939(8) deg. b = 12.690(3) Å beta = 94.848(8) deg. c = 18.348(4) Å gamma = 113.063(7) deg.
Volume	2610.7(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.378 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.319 mm ⁻¹
F(000)	1116
Crystal size	0.13 x 0.08 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.75 to 26.57 deg.
Limiting indices	-15<=h<=15, -15<=k<=15, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	40385 / 10694 [R(int) = 0.1132]
Completeness to theta	98.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.8242 and 0.6843
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10694 / 0 / 580
Goodness-of-fit on F²	1.009
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0582, wR2 = 0.0770
R indices (all data)	R1 = 0.1106, wR2 = 0.0879
Largest diff. peak and hole	1.375 and -1.143 e.Å ⁻³

Tabelle A11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [27] (**gud325**)

CCDC-Nummer: 1557851

Identification code	gud325
Empirical formula	$C_{61}H_{88}CrN_4O_3P_2Si_2$
Formula weight	1095.47
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.3932(6) Å alpha = 102.549(4) deg. b = 14.2845(7) Å beta = 99.507(4) deg. c = 22.3745(14) Å gamma = 109.445(3) deg.
Volume	3238.1(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.124 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.306 mm ⁻¹
F(000)	1176
Crystal size	0.97 x 0.44 x 0.37 mm
Theta range for data collection	1.93 to 30.54 deg.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected / unique	75677 / 19715 [R(int) = 0.0403]
Completeness to theta	= 30.54 99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6974
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	19715 / 6 / 680
Goodness-of-fit on F²	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0874
R indices (all data)	R1 = 0.0655, wR2 = 0.0980
Largest diff. peak and hole	0.676 and -0.455 e.Å ⁻³

Tabelle A12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [36] (**gud363**)

Identification code	gud363
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₅ Cl ₂ N ₂ P
Formula weight	477.43
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.9334(7) Å alpha = 90 deg. b = 22.0972(13) Å beta = 100.085(4) deg. c = 24.2008(17) Å gamma = 90 deg.
Volume	5230.0(6) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.213 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.325 mm ⁻¹
F(000)	2032
Crystal size	0.274 x 0.108 x 0.081 mm
Theta range for data collection	1.709 to 28.356 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -29<=k<=29, -32<=l<=27
Reflections collected / unique	55301 / 12960 [R(int) = 0.0799]
Completeness to theta	= 25.242 100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7355 and 0.7160
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12960 / 72 / 614
Goodness-of-fit on F²	0.999
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1053
R indices (all data)	R1 = 0.1285, wR2 = 0.1266
Largest diff. peak and hole	0.823 and -0.588 e.Å ⁻³

Tabelle A13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [37]
(DG140_HY)

Identification code	DG140_HY
Empirical formula	C ₅₅ H ₇₀ Cl ₂ CrN ₄ O ₃ P ₂ - ½ C ₆ H ₁₄
Formula weight	1063.07
Temperature	123 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 13.0936 (14) Å α = 90 deg. <i>b</i> = 19.0229 (19) Å β = 94.425(3) deg. <i>c</i> = 23.077 (2) Å γ = 90 deg.
Volume	5730.8 (10) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.232 Mg m ⁻³
Absorption coefficient	0.39 mm ⁻¹
F(000)	2260
Crystal size	0.40 × 0.35 × 0.30 mm
Theta range for data collection	2.3–27.5°
Limiting indices	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Reflections collected / unique	97267 / 13152 [<i>R</i> _{int} = 0.060]
Completeness to theta	= 27.6°
Absorption correction	multi-scan <i>SADABS</i> (Sheldrick, 2014)
Max. and min. transmission	0.777 and 0.862
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	13152 / 30 / 639
Goodness-of-fit on <i>F</i>²	1.03
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] = 0.053
R indices (all data)	<i>wR</i> (<i>F</i> ²) = 0.133
Largest diff. peak and hole	0.78 and -0.77 e Å ⁻³

Tabelle A14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [38] (aus n-Hexan kristallisiert) (**gud180**)

Identification code	gud180
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₆ CrN ₂ O ₄ P - C ₆ H ₁₄
Formula weight	614.66
Temperature	110(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 16.5064(12) Å alpha = 90 deg. b = 20.7205(15) Å beta = 105.560(3) deg. c = 20.7910(15) Å gamma = 90 deg.
Volume	6850.3(9) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.192 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.416 mm ⁻¹
F(000)	2608
Crystal size	0.30 x 0.28 x 0.24 mm
Theta range for data collection	2.98 to 27.48 deg.
Limiting indices	-21 ≤ h ≤ 21, -26 ≤ k ≤ 26, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	197395 / 15680 [R(int) = 0.0293]
Completeness to theta	= 27.48 99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.7096
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15680 / 6 / 739
Goodness-of-fit on F²	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0846
R indices (all data)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0937
Largest diff. peak and hole	0.407 and -0.384 e.Å ⁻³

Tabelle A15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **[38]** (aus Toluol kristallisiert) (**gud280**)

Identification code	gud280
Empirical formula	$C_{30}H_{36}CrN_2O_4P - \frac{1}{2} C_7H_8$
Formula weight	663.71
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $F d d d$
Unit cell dimensions	$a = 18.5862(11) \text{ Å}$ $\alpha = 90 \text{ deg.}$ $b = 24.4785(11) \text{ Å}$ $\beta = 90 \text{ deg.}$ $c = 36.286(2) \text{ Å}$ $\gamma = 90 \text{ deg.}$
Volume	$16508.7(16) \text{ Å}^3$
Z, Calculated density	16, 1.068 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.350 mm^{-1}
F(000)	5616
Crystal size	0.46 x 0.44 x 0.41 mm
Theta range for data collection	2.97 to 27.48 deg.
Limiting indices	$-22 \leq h \leq 24$, $-31 \leq k \leq 31$, $-45 \leq l \leq 47$
Reflections collected / unique	72930 / 4729 [R(int) = 0.0345]
Completeness to theta	= 27.48 99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7081
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4729 / 19 / 190
Goodness-of-fit on F²	1.083
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1682
R indices (all data)	R1 = 0.0701, wR2 = 0.1749
Largest diff. peak and hole	1.448 and -0.730 e.Å ⁻³

Tabelle A16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [45] (**gud276**)

Identification code	gud276
Empirical formula	C ₅₅ H ₇₃ IMoN ₄ O ₃ P ₂
Formula weight	1122.95
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 12.8205(16) Å alpha = 90 deg. b = 13.7960(17) Å beta = 103.145(6) deg. c = 16.2097(18) Å gamma = 90 deg.
Volume	2791.9(6) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.336 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.889 mm ⁻¹
F(000)	1160
Crystal size	0.16 x 0.09 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.84 to 25.10 deg.
Limiting indices	-15<=h<=15, -16<=k<=16, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	33704 / 4960 [R(int) = 0.0836]
Completeness to theta	= 25.10 99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6628
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4960 / 35 / 292
Goodness-of-fit on F²	1.085
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0995, wR2 = 0.1750
R indices (all data)	R1 = 0.1455, wR2 = 0.1958
Largest diff. peak and hole	1.470 and -1.925 e.Å ⁻³

Tabelle A17: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [46] (gud279)

Identification code	gud279
Empirical formula	$C_{55}H_{73}CrIN_4O_3P_2$
Formula weight	1079.01
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P n
Unit cell dimensions	a = 12.890(3) Å alpha = 90 deg. b = 13.827(3) Å beta = 103.98(3) deg. c = 15.988(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	2765.0(10) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.296 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.867 mm ⁻¹
F(000)	1124
Crystal size	0.13 x 0.09 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.95 to 25.08 deg.
Limiting indices	-15<=h<=15, -16<=k<=15, -19<=l<=18
Reflections collected / unique	37251 / 9744 [R(int) = 0.1141]
Completeness to theta	= 25.08 99.6 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.8401
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9744 / 188 / 596
Goodness-of-fit on F²	1.094
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1017, wR2 = 0.2385
R indices (all data)	R1 = 0.1261, wR2 = 0.2546
Largest diff. peak and hole	2.026 and -1.147 e.Å ⁻³

Tabelle A18: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [47] (**gud297**)

Identification code	gud297
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₆ CrIN ₂ O ₄ P
Formula weight	698.48
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 17.3074(9) Å alpha = 90 deg. b = 10.4045(6) Å beta = 105.310(2) deg. c = 18.4536(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	3205.1(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.448 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.405 mm ⁻¹
F(000)	1416
Crystal size	0.28 x 0.23 x 0.16 mm
Theta range for data collection	2.27 to 24.35 deg.
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 20, -12 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	30339 / 5022 [R(int) = 0.0398]
Completeness to theta	= 24.35 96.0 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.8979 and 0.7030
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5022 / 0 / 361
Goodness-of-fit on F²	1.201
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0669
R indices (all data)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.0830
Largest diff. peak and hole	1.162 and -0.724 e.Å ⁻³

10. Literaturverzeichnis

- [1] a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; b) Z. Shao, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2745; c) K. Huang, C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2435; d) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2014**.
- [2] E. Riedel, H.-J. Meyer, C. Janiak, D. Gudat, R. Alsfasser (Eds.) *De-Gruyter-Studium*, de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [3] a) R. H. Grubbs, T. M. Trnka in *Ruthenium in organic synthesis* (Ed.: S. Murahashi), Wiley-VCH, Weinheim, Great Britain, **2004**, pp. 153–177; b) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746; c) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320; d) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821.
- [4] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236.
- [5] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008.
- [6] P. Maire, T. Buttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318.
- [7] C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588.
- [8] D. Milstein, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, *373*.
- [9] a) J. Li, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *JACS* **2009**, *131*, 13584; b) X. Yang, M. B. Hall, *JACS* **2010**, *132*, 120.
- [10] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74.
- [11] H.-U. Reisacher, E. N. Duesler, T. R. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *13*.
- [12] H.-U. Reisacher, W. F. McNamara, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organomet.* **1997**, *16*, 449.
- [13] H. Nakazawa, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *349*.
- [14] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367.
- [15] a) S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534; b) B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475; c) R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3042; d) C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3046.

- [16] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1087.
- [17] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693.
- [18] D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71.
- [19] L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606.
- [20] D. Gudat, *Comprehensive Inorg. Chem. II, Vol. 1* **2013**, 587.
- [21] E. Riedel, H.-J. Meyer, C. Janiak, D. Gudat, R. Alsfasser (Eds.) *Moderne anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [22] L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4521.
- [23] M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf, in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), Georg Thieme Verlag Stuttgart **1990**.
- [24] C. A. Caputo, M. C. Jennings, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organomet.* **2009**, *28*, 990.
- [25] B. Pan, Z. Xu, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4170.
- [26] L. D. Hutchins, R. W. Light, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 266.
- [27] L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organomet.* **1982**, *1*, 1254.
- [28] M. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127.
- [29] T. R. Paine, L. D. Hutchins, D. A. Dubois, E. N. Duesler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1983**, 263.
- [30] B. Pan, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Organomet.* **2011**, *30*, 5560.
- [31] J. Nickolaus, D. A. Imbrich, S. H. Schlindwein, A. H. Geyer, M. Nieger, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3071.
- [32] H. Nakazawa, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 107.
- [33] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. Du Mont, *JACS* **2006**, *128*, 3946.
- [34] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, A. W. Ehlers, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1998**, 1080.
- [35] a) W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [36] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57*, 749.
- [37] J. E. Ellis, *Organomet.* **2003**, *22*, 3322.

- [38] W. A. Herrmann, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 113.
- [39] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, *8*, 1.
- [40] W. Hieber, H. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *248*, 256.
- [41] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, *204*, 145.
- [42] H. Behrens, H. Wakamatsu, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2753.
- [43] W. Hieber, G. Wagner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1957**, *12b*, 478.
- [44] W. Hieber, G. Wagner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1958**, *13b*, 339.
- [45] J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 1.
- [46] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023.
- [47] H. Bahrmann, *New syntheses with carbon monoxide*, Springer, Berlin u.a., **1980**.
- [48] J. Halpern, *Pure and Appl. Chem.* **2001**, *73*, 209.
- [49] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403.
- [50] B. Stadelmann, J. Bender, D. Forster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 6023.
- [51] L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 1.
- [52] H. Lang, M. Leise, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, C9-C13.
- [53] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5112.
- [54] G. Effinger, W. Hiller, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, *42*.
- [55] D. A. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3.
- [56] F. Abu-Hasanayn, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5890.
- [57] M. W. Bezpalko, A. M. Poitras, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 503.
- [58] E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 107.
- [59] T.-Y. Luh, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 255.
- [60] D. Gudat, *persönl. Mitteilung*.
- [61] X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2058.
- [62] H. T. Dieck, U. Verfürth, K. Diblitz, J. Ehlers, G. Fendesak, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 129.
- [63] T. Gans-Eichler, *Diplomarbeit Universität Bonn*, **2000**.

- [64] X. Yang, T. Fox, H. Berke, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2053.
- [65] G. R. Whittell, E. I. Balmond, A. P. M. Robertson, S. K. Patra, M. F. Haddow, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3967.
- [66] J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *JACS* **2014**, 136, 3048.
- [67] N. C. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 509.
- [68] T. Hurlen, R. Smaaberg, *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 71, 157.
- [69] a) X. Zhang, L. Kam, T. J. Williams, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 7672; b) N. E. Stubbs, A. P. Robertson, E. M. Leitao, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 730, 84.
- [70] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4079.
- [71] P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1942.
- [72] V. Pons, R. T. Baker, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, J. C. Linehan, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Chem. Commun.* **2008**, 6597.
- [73] P. M. Zimmerman, A. Paul, Z. Zhang, C. B. Musgrave, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1069.
- [74] S. Bhunya, P. M. Zimmerman, A. Paul, *ACS Catal.* **2015**, 5, 3478.
- [75] T. Malakar, S. Bhunya, A. Paul, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 6340.
- [76] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *JACS* **2006**, 128, 12048.
- [77] S. Bhunya, T. Malakar, A. Paul, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5919.
- [78] R. P. Shrestha, H. V. Diyabalanage, T. A. Semelsberger, K. C. Ott, A. K. Burrell, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 2616.
- [79] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *JACS* **2014**, 136, 11153.
- [80] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *JACS* **2007**, 129, 1844.
- [81] J. A. Buss, G. A. Edouard, C. Cheng, J. Shi, T. Agapie, *JACS* **2014**, 136, 11272.
- [82] B. L. Conley, T. J. Williams, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4815.
- [83] M. T. Nguyen, V. S. Nguyen, M. H. Matus, G. Gopakumar, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 679.
- [84] S. Bhunya, T. Malakar, G. Ganguly, A. Paul, *ACS Catal.* **2016**, 6, 7907.
- [85] S. Burck, D. Gudat, F. Lissner, K. Nättinen, M. Nieger, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2738.

- [86] D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 448.
- [87] a) A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *JACS* **1997**, *119*, 12742; b) M. K. Denk, J. M. Rodezno, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 737; c) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596; d) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- [88] R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755.
- [89] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556.
- [90] M. Albrecht, *Adv. Organomet. Chem.* **2014**, *62*, 111.
- [91] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474.
- [92] H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *JACS* **2004**, *126*, 5046.
- [93] R. S. Ghadwal, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16081.
- [94] D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *JACS* **2010**, *132*, 7264.
- [95] M. Isobe, S. Kondo, N. Nagasawa, T. Goto, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 679.
- [96] D. R. Armstrong, S. E. Baillie, V. L. Blair, N. G. Chabloz, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, A. R. Kennedy, S. D. Robertson, E. Hevia, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4259.
- [97] J. B. Waters, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14239.
- [98] C. Elschenbroich, *Organometallic Chemie*, Vieweg/Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [99] a) E. R. Tucci, B. H. Gwynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4838; b) W. Hieber, R. Nast, J. Sedlmeier, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 465.
- [100] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR spectroscopy. A concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [101] M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8717.
- [102] D. Förster, J. Nickolaus, M. Nieger, Z. Benkő, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7699.
- [103] D. A. Evers-McGregor, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1918.
- [104] M. F. Lappert, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *358*, 185.
- [105] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499.
- [106] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organomet.* **1985**, *4*, 1354.
- [107] E. Lindner, H. Behrens, S. Birkle, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 165.

- [108] A. M. Kibarin, T. V. Gryaznova, A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.* **1996**, *66*, 372.
- [109] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3084.
- [110] A. M. Kibarin, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, Y. T. Stuchkov, T. V. Gryaznova, Y. B. Mikhailov, A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1988**, 369.
- [111] R. D. Rieke, *Science* **1989**, *246*, 1260.
- [112] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414.
- [113] I. Lee, S. J. Geib, N. J. Cooper, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 292.
- [114] L. B. Handy, J. K. Ruff, L. F. Dahl, *JACS* **1970**, *92*, 7312.
- [115] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 383.
- [116] N. J. Hardman, M. B. Abrams, M. A. Pribisko, T. M. Gilbert, R. L. Martin, G. J. Kubas, R. T. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1955.
- [117] L. Rius Reixach, *Diplomarbeit Stuttgart*, **2005**.
- [118] S. L. Mukerjee, R. F. Lang, T. Ju, G. Kiss, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4885.
- [119] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433.
- [120] O. Gandolfi, M. Cais, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, 141.
- [121] G. Yagupsky, M. Cais, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, L27-L28.
- [122] C. D. Hoff, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 201.
- [123] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, A. C. Sievert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 197.
- [124] S. P. Nolan, R. La Lopez de Vega, C. D. Hoff, *Organomet.* **1986**, *5*, 2529.
- [125] V. Desobry, E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1288.
- [126] W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3337.
- [127] R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1837.
- [128] a) R. M. Bullock, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 1; b) E. S. Wiedner, M. B. Chambers, C. L. Pitman, R. M. Bullock, A. J. M. Miller, A. M. Appel, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8655.
- [129] M. Besora, A. Lledos, F. Maseras, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 957.
- [130] E. T. Papish, F. C. Rix, N. Spetsieris, J. R. Norton, R. D. Williams, *JACS* **2000**, *122*, 12235.
- [131] R. M. Henry, R. K. Shoemaker, D. L. DuBois, M. R. DuBois, *JACS* **2006**, *128*, 3002.

- [132] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3084.
- [133] J. R. Vance, A. P. M. Robertson, K. Lee, I. Manners, *Chemistry* **2011**, *17*, 4099.
- [134] N. Blaquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14034.
- [135] S.-K. Kim, W.-S. Han, T.-J. Kim, T.-Y. Kim, S. W. Nam, M. Mitoraj, L. Piekos, A. Michalak, S.-J. Hwang, S. O. Kang, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9954.
- [136] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962.
- [137] T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9582.
- [138] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2007**, 3297.
- [139] M. A. Esteruelas, A. M. López, M. Mora, E. Oñate, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 187.
- [140] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2016**.
- [141] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [142] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [143] R. K. Harris, E. D. Becker, Cabral de Menezes, Sonia M., R. Goodfellow, P. Granger, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 489.
- [144] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [145] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7810.

- [146] W. Beck, W. Hieber, G. Braun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 308, 23.
[147] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2555.
[148] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1981**,
823.