

Neue Wege zur PH-Funktionalisierung von Diaminophosphanen und Diaminophosphan- Boranen

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

Vorgelegt von

Markus Blum

aus Schorndorf

Hauptberichter: Prof. Dr. D. Gudat

Mitberichter: Prof. Dr. W. Kaim

Tag der mündlichen Prüfung:

17.10.2019

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2019

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Neue Wege zur PH-Funktionalisierung von Diaminophosphanen und Diaminophosphan-Boranen“ 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 „ New ways to the PH-functionalisation of diaminophosphines and diaminophosphine-boranes “ is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Markus Blum

Teile der vorliegenden Abhandlung wurden vorab in folgenden Publikationen veröffentlicht:

“On the energetics of P–P bond dissociation of sterically strained tetraamino-diphosphanes”

M. Blum, O. Puntigam , S. Plebst, F. Ehret , J. Bender , M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 1987-1997.

“Synthesis, Spectroscopic Characterisation and Transmetalation of Lithium and Potassium Diaminophosphanide-boranes”

M. Blum, J. Kappler, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*, **2018**, *47* , 112-119.

„Don't Panic“

Douglas Adams, Per Anhalter durch die Galaxis

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dr. hc. Dietrich Gudat für die Ermöglichung der Arbeit auf einem sehr interessanten Themengebiet. Insbesondere bedanke ich mich für die sehr gute Betreuung und die konstruktiven Anregungen, für das gemeinsame Messen der Tieftemperatur- ^7Li - und ^7Li -HOESY-Spektren, sowie für einige quantenchemische Studien und die Anleitung zur eigenständigen Durchführung von DFT-Rechnungen.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Wolfgang Kaim für die Übernahme des Koreferates und das Bereitstellen der ESR-Spektrometer.

Ich danke Prof. Dr. Andreas Köhn für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein Dank gilt ebenso Frau M. Benzinger, Herrn B. Rau und Frau B. Förtsch für die Durchführung der NMR-Messungen und der Elementaranalysen sowie Frau Dr. Schwederski und Frau Dr. Alexa Paretzki für das Messen und die Simulation einiger ESR-Spektren.

Dem Institut für Physikalische Chemie, allen voran Herrn Dilger, danke ich für die Überlassung des ESR-Standards.

Ich danke der analytischen Abteilung des Instituts für organische Chemie für das Aufnehmen der Massenspektren.

Den Kristallographen, allen voran Herrn Dr. W. Frey, dessen Mess- und Präparationskünste die Analyse einiger hier vorgestellten Strukturen erst ermöglicht haben. Herrn C. Feil, Herrn Dr. S. H. Schindwein und Herrn J. Bender möchte ich für ihre Geduld beim Lösen und Verfeinern der, nicht immer ganz trivialen, Kristallstrukturen danken.

Ich möchte mich bei Frau Dr. Ute Hübler und Herrn Dr. Klaus Hübler für die Unterstützung bei Fragestellungen außerhalb der Chemie bedanken.

Weiterhin bedanke mich bei den Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie für die tatkräftige Unterstützung.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten J. Kappler, T. Dunai und J. Knöller für die gute Zusammenarbeit und das große Interesse an meinem Themengebiet.

Meinen Bachelorstudenten N. Bier, J. Gebhard und R. Rudolph danke ich für das engagierte Bearbeiten ihrer nicht immer ganz einfachen Themen.

Mein großer Dank gilt den Mitgliedern und Ehemaligen des AK Gudat: A. Bekiesch, J. Bender, N. Birchall, M. Cicac-Hudi, C. Feil, M. Gediga, F. Goerigk, T. Hettich, M. Kaaz, J. Nickolaus, O. Puntigam, M. Papendick, S. H. Schindwein, B. Stadelmann, S. Weller, den Mitgliedern des AK Kaim: S. Bauer, K. Beyer, S. Blickle, S. Mondal, C. Sondermann und V. Filippou, sowie F. Bauer für den fachlichen Austausch und die sehr gute Atmosphäre sowohl innerhalb als auch außerhalb des Labors.

Meinen Weggefährten F. Breitgoff, K. Bruchlos, C. Dietrich, A. Döring, D. Ergenzinger, N. Kress, C. Müller, D. Rudolph, N. Schädel, J. Schmid, K. Schneider, J. Teske, I. Wurzbach danke ich für die immer lustigen „Mitarbeiterseminare“ des AK Mensa.

Ein spezieller Dank gilt meinen Eltern und meinen Geschwistern sowie meiner Freundin Carla für den Rückhalt und die Unterstützung während der Entstehungsphase dieser Arbeit.

1 Inhalt

2	Einleitung	1
2.1	Aminophosphane	3
2.1.1	Reaktivität der PH-Bindung in sekundären Diaminophosphanen.....	6
2.1.2	Diaminophosphan-Borane und ihre nukleophilen Eigenschaften	9
2.2	Photochemisch induzierte Reaktionen von sekundären Diaminophosphanen	11
3	Zielsetzung	14
4	Ergebnisse und Diskussion	16
4.1	Diaminophosphan-Borane als nukleophile Reagenzien	16
4.1.1	Synthese von Diaminophosphan-Boranen	16
4.1.2	Spektroskopische Untersuchungen an Diaminophosphan-Boranen	23
4.1.3	Metallierung von Diaminophosphan-Boranen	25
4.1.4	Reduktion von Chlorodiaminophosphan-Boranen	31
4.1.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen an metallierten Diaminophosphan-Boranen	33
4.1.6	Strukturuntersuchungen an Alkalimetall-Diaminophosphanid-Boranen im Festkörper	40
4.2	Umsetzung von Alkalimetall-Diaminophosphan-Boranen mit Elektrophilen.....	46
4.2.1	Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden.....	46
4.2.2	Reaktionen mit Halogensilanen und Halogenstananen	53
4.2.3	Reaktionen mit 1,2-Dibrombenzol	58
4.2.4	Nukleophile Addition an Kohlenstoffdisulfid	64
4.2.5	Übersicht über Trends von Strukturparametern und NMR-Daten in Diaminophosphan-Boranen	67
4.3	Neue Erkenntnisse zur PH-/PP-Aktivierung in sekundären Diaminophosphanen und Tetraaminodiphosphanen.....	70
4.3.1	Synthese der Edukte.....	71
4.3.2	Festkörperstrukturen der Chlor- und Diphosphane.....	76

4.4	Thermisch induzierte Homolyse von Tetraaminodiphosphanen	78
4.5	UV-Aktivierung von Diaminophosphanen und Teraaminodiphosphanen	84
5	Zusammenfassung	91
6	Conclusion	98
7	Experimenteller Teil.....	104
7.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	104
7.2	Analytische Methoden	105
7.3	Synthesevorschriften	108
8	Literaturverzeichnis	149
9	Anhang	153
9.1	Kristallographische Daten	153
9.2	DFT-Daten	171
9.3	NMR-Spektroskopische Daten.....	191

Abkürzungsverzeichnis

<i>n</i> -Bu	Butyl-
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl-
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
db	breites Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl-
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
HMDS	Hexamethyldisilazan
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazid
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall
m	Multipllett
mb	breites Multipllett
Me	Methyl-

Mes	2,4,6-Trimethylphenyl-
NMR	Kernspinresonanz
Ph	Phenyl-
pmdeta	Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin
ppm	<i>parts per million</i>
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl-
q	Quartett
R	variabler Substituent
s	Singulett
sb	breites Singulett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin
tms	Trimethylsilyl-
TMS	Tetramethylsilan
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-
UV	Ultraviolett

2 Einleitung

Phosphane lassen sich wie ihre leichteren Homologen, die Amine, anhand der Anzahl der am Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatome in primäre, sekundäre und tertiäre Phosphane unterteilen.

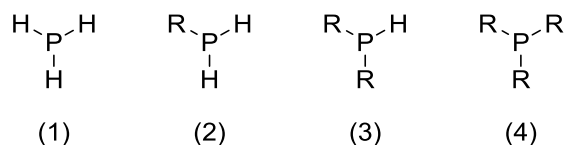


Abbildung 1: Allgemeine Lewisformel von Phosphan sowie davon abgeleitete primäre, sekundäre und tertiäre Phosphane.

Da in allen Phosphanen das Phosphorzentrum trivalent vorliegt und somit ein freies Elektronenpaar („*lone pair*“) trägt, erfreuen sich diese Verbindungen in der metallorganischen Übergangsmetallchemie als Liganden vielseitiger Anwendung. Hierbei werden vor allem tertiäre Phosphane, wie Triphenylphosphan **5** und das Bis(diphenylphosphino)binaphthyl (BINAP) **6** in technischen Prozessen wie der Hydroformylierung¹ oder der enantioselektive Hydrierung² als Liganden für homogene Katalysatoren eingesetzt.

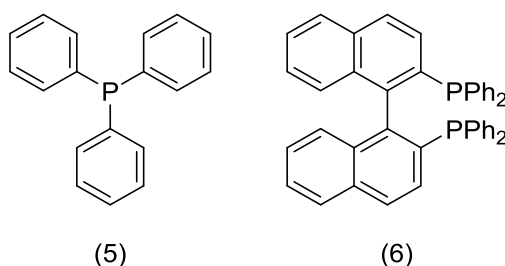


Abbildung 2: Molekülformeln von Triphenylphosphan (**5**) und 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (**6**).

Ein Grund für die vielseitige Anwendbarkeit ist, dass sich die Eigenschaften der Phosphane durch Variation der verschiedenen Substituenten (R) verändern lassen. Hierbei sind sowohl sterische als auch elektronische Effekte von Bedeutung³. Die Einflüsse der Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften der Phosphane können gut im Rahmen des Dewar-Chatt-Duncanson-Modell beschrieben werden, nach dem zwei Beiträge zur Ausbildung der Phosphor-Metall-Bindung diskutiert werden⁴. Einerseits kann durch das vorhandene *lone*

¹ C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 2753.

² R. Noyori, *Science*, **248**, **1990**, 1194.

³ C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, **1977**, 313.

⁴ J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.

pair Elektronendichte in die leeren d-Orbitale der Übergangsmetallzentren doniert werden, welches zur Bildung einer dativen σ -Bindung führt. Andererseits kann Elektronendichte aus besetzten d-Orbitalen am Metall in das tief liegende σ^* -Orbital der PR-Bindung „zurück“ doniert werden. Diese beiden Bindungsanteile werden im Folgenden als σ -Hin- und π -Rückbindung bezeichnet.

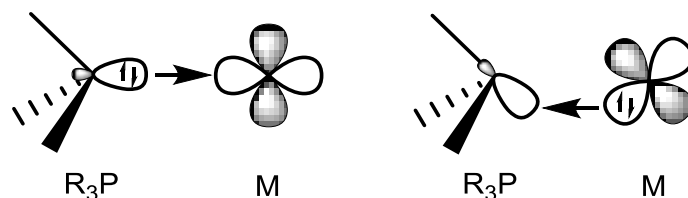


Abbildung 3: Darstellung der zur σ -Hin- (links) und π -Rückbindung (rechts) führenden Orbitalüberlappung in Übergangsmetall-Phosphankomplexen.

Hierbei kann die σ -Donoreigenschaft durch Substituenten verstärkt werden, die einen positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) auf das Phosphorzentrum ausüben⁵ (z.B. Alkylgruppen). Die π -Rückbindung kann signifikant durch die energetische Absenkung der den PR-Bindungen zuzuordnenden σ^* -Orbitale gestärkt werden. Dies erfolgt, wenn Aryl- und Alkoxygruppen oder Halogene als Substituenten am Phosphorzentrum verwendet werden^{6,7}.

Herstellen lassen sich die häufig verwendeten Alkyl- oder Arylphosphane generell über zwei gängige Syntheserouten. Hierbei wird entweder ein Phosphorelektrophil (oft PX_3) mit einem organischen Nukleophil (z.B. Organolithium- oder Grignard-Reagenz) oder ein Phosphornukleophil (PH_3 , M_3P , R_2PM) mit einem organischen Elektrophil umgesetzt^{8,9} (**Schema 1**). Letztere Route beinhaltet ebenfalls Insertionsreaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in PH-Bindungen, die entweder radikalisch¹⁰, Säure/ Basen induziert¹¹ oder über Übergangsmetallkatalyse¹² erfolgen können.

⁵ G. Pacchioni, P. S. Bagus, *Inorg. Chem.*, **31**, **1992**, 4391.

⁶ D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, **1984**, 4064.

⁷ A. G. Orpen, N. G. Connelly, *Organometallics*, **9**, **1990**, 1206.

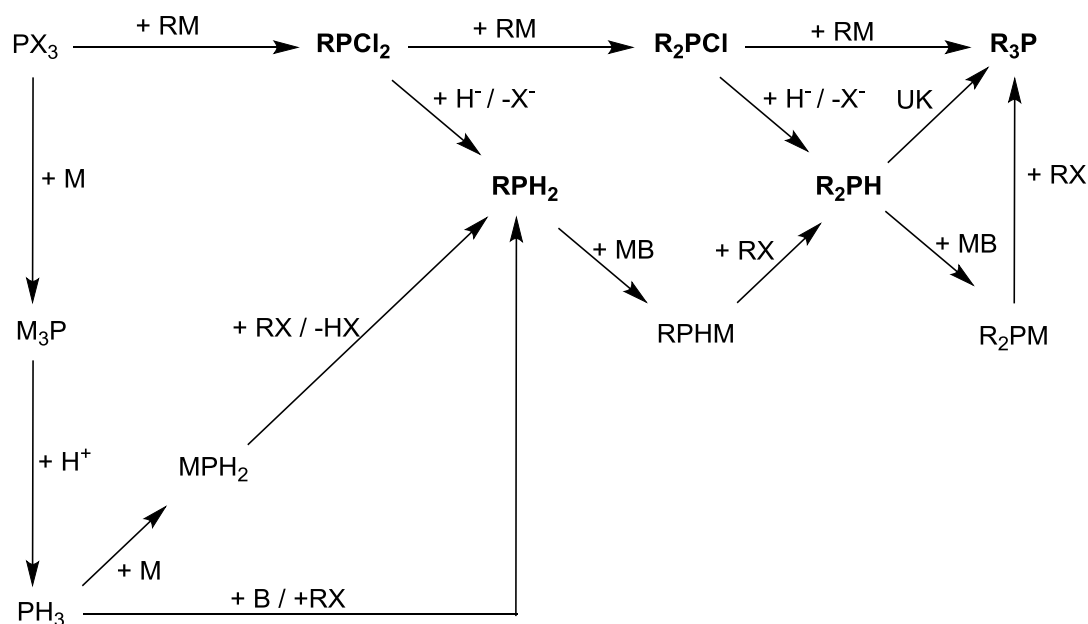
⁸ L. D. Quin, G. S. Quin, *A guide to organophosphorus chemistry*, Wiley, New York, **2000**.

⁹ D. W. Allen, D. Loakes, J. C. Tebby, *Organophosphorus Chemistry: Volume 44*, National Book Network International, **2015**.

¹⁰ M. Antberg, C. Prengel, L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.*, **23**, **1984**, 4170.

¹¹ V. Iaroshenko, *Organophosphorus Chemistry. From Molecules to Applications*, John Wiley & Sons Incorporated, Newark, **2019**.

¹² D. Cai, J. F. Payack, D. R. Bender, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *J. Org. Chem.*, **59**, **1994**, 7180.



Schema 1: Allgemeine Syntheserouten für primäre, sekundäre und tertiäre Phosphane; X = Halogen, R = organischer Substituent, M = Alkalimetall, H⁻ = komplexes Hydrid (z.B. AlH₄⁻), UK = ungesättigter Kohlenwasserstoff.

2.1 Aminophosphane

Phosphane mit einem oder mehreren P-ständigen Aminosubstituenten werden als Aminophosphane bezeichnet und kommen ähnlich zu den Alkyl- und Arylphosphanen in der Übergangsmetallkatalyse zum Einsatz^{13,14}. Spezielles Interesse kommt hierbei den so genannten N-heterozyklischen Phosphanen zu (**Abbildung 4**), welche aufgrund ihrer Eigenschaften auch direkt als Organokatalysator eingesetzt werden können.

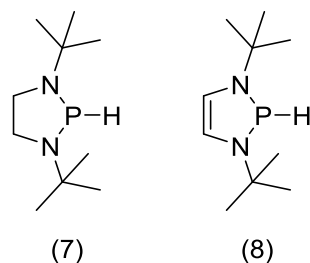
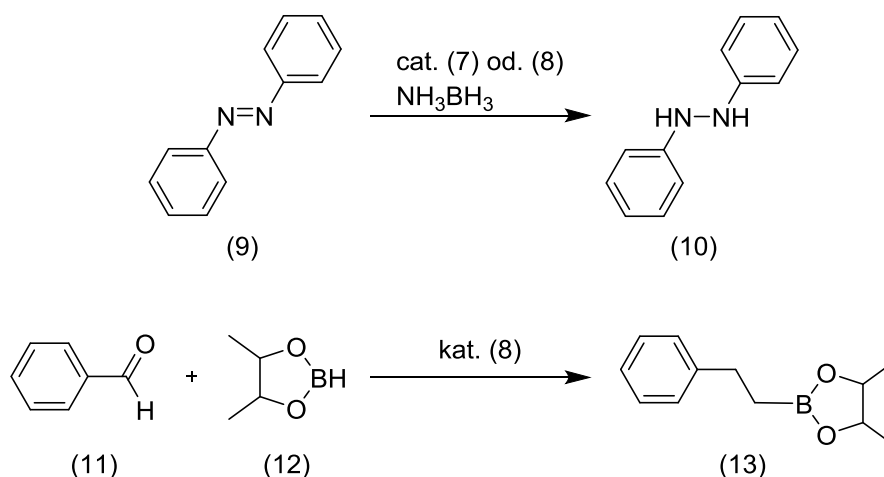


Abbildung 4: Molekülstrukturen von Hydrido-N,N'-ditertbutyl-1,3,2-bisdiazaphospholidin (**7**) und Hydrido-N,N'-ditertbutyl-1,3,2-bisdiazaphospholen (**8**).

¹³ L. Ackermann, H. K. Potokuchi, A. Althammer, R. Born, P. Mayer, *Organic letters*, **12**, 2010, 1004.

¹⁴ T. Nemoto, T. Matsumoto, T. Masuda, T. Hitomi, K. Hatano, Y. Hamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2004, 3690.

Die Gruppe von Kinjo zeigte, dass die N-heterozyklischen Phosphane **7** und **8** katalytisch sowohl in der Hydrierung von Azobenzol mit Amminboran¹⁵ als auch in der Hydroborierung von Carbonylverbindungen¹⁶ eingesetzt werden kann (**Schema 2**), und die Gruppe um Cramer demonstrierte den Einsatz optisch aktiver Diazaphospholene als Organokatalysatoren in der enantioselektiven Hydrierung¹⁷.



Schema 2: Katalytische Hydrierung von Azobenzol mit **7** oder **8** (oben); Katalytische Hydroborierung von Aldehyden mit **8** (unten)^{15,16}.

Aminophosphane lassen sich über verschiedene Routen synthetisieren, wobei die Kondensation aus primären und sekundären Aminen, bzw. den entsprechenden Amiden und Phosphor(III)halogeniden die gängigste Methode darstellt. Alternativ können Triaminophosphane mit einer entsprechenden stöchiometrischen Menge eines Phosphor(III)halogenids unter Ligandenaustausch umgesetzt werden¹⁸. N-heterocyclische Phosphane sind entweder analog zur Darstellung acyclischer Derivate durch Kondensation von Diaminen¹⁹ oder Aldiminen²⁹ mit PCl_3 oder über eine [1+4]-Cycloaddition von PX_3 mit Diazadienen²⁰ zugänglich.

¹⁵ C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **53**, **2014**, 3342.

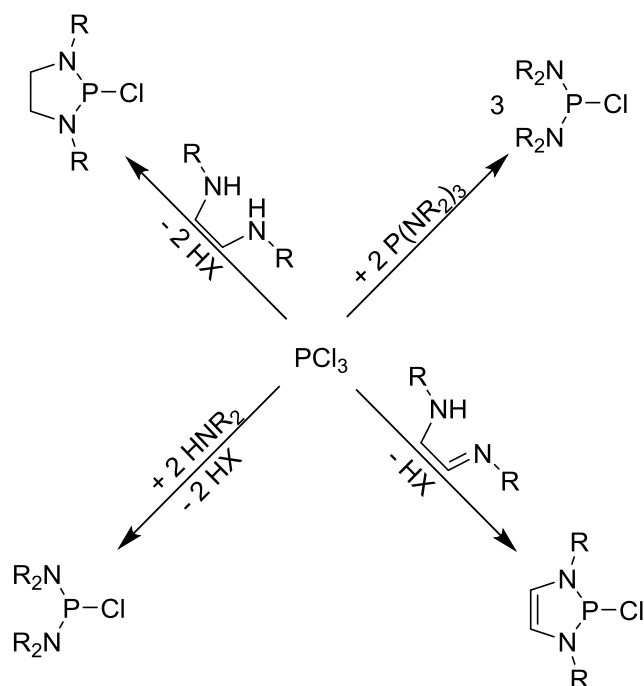
¹⁶ C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **54**, **2015**, 190.

¹⁷ S. Miasiewicz, J. H. Reed, P. A. Donets, C. C. Oliveira, N. Cramer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **57**, **2018**, 4039.

¹⁸ J. Gopalakrishnan, *Appl. Organometal. Chem.*, **23**, **2009**, 291.

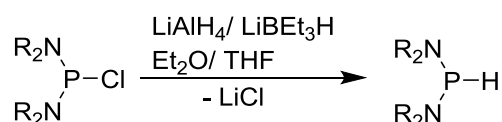
¹⁹ K. Utvary, V. Gutmann, C. Kemenater, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **1**, **1965**, 75.

²⁰ J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics*, **28**, **2009**, 4377.



Schema 3: Darstellung verschiedener Diaminochlorphosphane aus Phosphortrichlorid.

Die erhaltenen Halogendiaminophosphane können anschließend mit komplexen Hydriden wie Lithiumaluminiumhydrid oder Triethylborhydrid zu sekundären Diaminophosphanen umgesetzt werden.



Schema 4: Allgemeine Darstellung sekundärer Diaminophosphanen durch Reduktion von Aminochlorphosphanen.

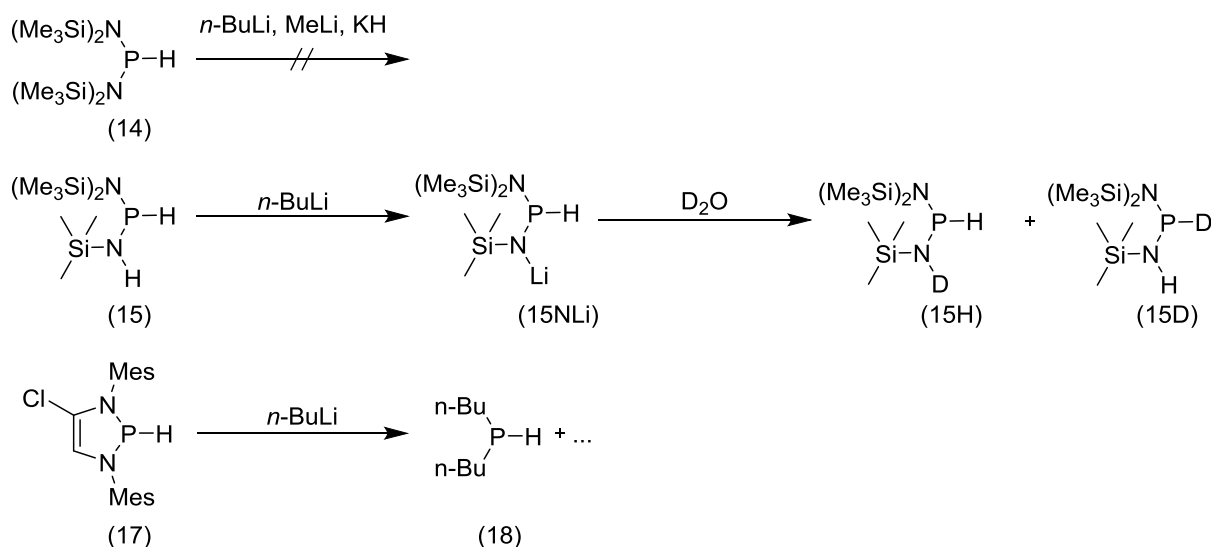
Die Gruppe von King konnte schon 1983 zeigen, dass die sekundären Phosphane nur mit sterisch anspruchsvollen Stickstoffsubstituenten isolierbar sind^{21,22}. Zum Beispiel liefert Bis-(dimethylamino)chlorphosphan unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht das sekundäre Phosphan, sondern das durch Ligandenaustausch gebildete Tirs(dimethylamino)phosphan als isolierbare Komponente eines Produktgemisches^{21,39}. Zusätzlich neigen vor allem cyclische Derivate zur Überreduktion unter Bildung von Ringöffnungsprodukten⁴⁵. Auch wenn ggf. die Reaktionsbedingungen, das Hydridreagenz oder die Stöchiometrie für das gewünschte Produkt angepasst werden müssen, stellt diese Syntheseroute die gängigste Darstellungsmöglichkeit für sekundäre Diaminophosphane dar.

²¹ R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, 18, 1983, 125.

²² R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 477.

2.1.1 Reaktivität der PH-Bindung in sekundären Diaminophosphanen

Dass die Stickstoffsubstituenten einen weitreichenden Einfluss auf die Reaktivität der Verbindungen haben, zeigt sich an der Reaktivität der sekundären Phosphane. Während bei sekundären Alkyl- und Arylphosphanen die PH-Bindung zum Phosphor hin polarisiert ist und die Reaktion mit Basen zu Phosphanid-anionen ermöglicht²³, reagieren sekundäre Diaminophosphane mit Basen nicht²⁴ oder unter nukleophiler Substitution²⁵.



Schema 5: Reaktionen sekundärer Diaminophosphane mit Basen^{24,25}.

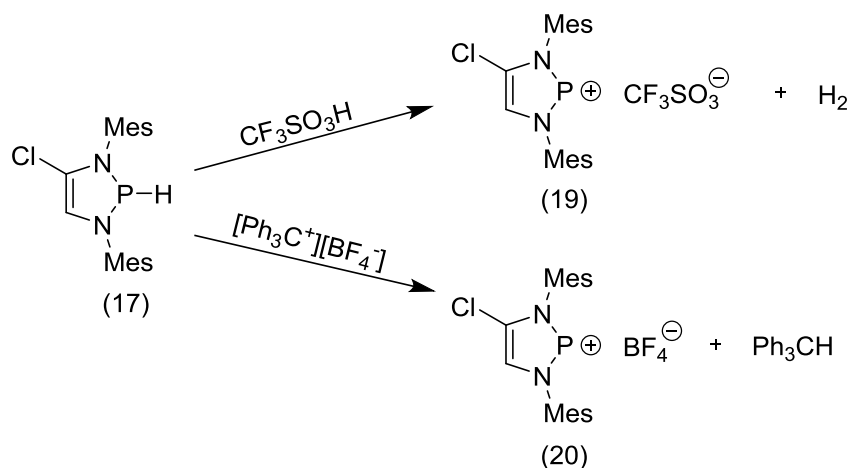
Die von Cowley *et. al.* untersuchten Deprotonierungsreaktionen von **14** und **15** zeigen, dass in keinem der beiden Fälle das am Phosphorzentrum lokalisierte Proton abstrahiert werden kann²⁴. Das Auftreten einer Mischung von **15H** und **15D** bei der Umsetzung von **15NLi** mit Deuteriumoxid kann dadurch erklärt werden, dass **15NLi** zunächst mit Deuteriumoxid unter Bildung eines Iminophosphoramids reagiert, welches unter 1,2-Verschiebung eines Protons bzw. Deuterons tautomerisiert²⁴. Bei der Reaktion des zyklischen Diaminophosphans **17** mit *n*-Buthyllithium kommt es anstatt einer Säure-Base-Reaktion zum nukleophilen Angriff des Carbanions unter PN-Aktivierung, die unter Ringöffnung letztendlich die Zersetzung der Verbindung einleitet²⁵.

²³ K. D. Troev, *Reactivity of P-H Group of Phosphorus Based Compounds*, Elsevier Ltd, 2017.

²⁴ A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.*, 22, 1983, 547.

²⁵ A. Haghverdi, *Dissertation*, Universität Bonn, Bonn, 2000.

Ein zur Protonierung komplementäres, auch als "Umpolung" der PH-Bindung bezeichnetes²⁶ Reaktionsverhalten wird bei sekundären Diazaphospholenen beobachtet, die mit Elektrophilen und Brönsted-Säuren unter Übertragung eines Hydridions reagieren²⁶.



Schema 6: Darstellung aminosubstituierter Phospheniumionen durch Hydridabstraktion²⁶.

Diese Reaktivität lässt sich anhand der Umsetzung von 17 mit Trifluorsulfonsäure und Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat illustrieren, da Diazaphospholeniumtriflat und molekularer Wasserstoff bzw. Triphenylmethan in beiden Fällen als Produkte einer Hydridtransferreaktion erhalten werden können. Dass das Ausbleiben einer aziden Reaktion und im Falle der sekundären Diazaphospholene (z.B. 8) sogar die Umpolung der PH-Bindung auf Substituenteneinflüsse der Aminogruppen zurückzuführen ist, kann sowohl theoretisch als auch experimentell gezeigt werden.

Von zentraler Bedeutung für diese spezielle Reaktivität sind zwei Effekte. Zum einen besitzen Phosphoratome in Diaminophosphanen aufgrund der höheren Polarität von PN- im Vergleich zu PC-Bindungen stärker positive Partialladungen. Zum anderen wird durch Hyperkonjugation zwischen den *lone pairs* der Stickstoffsubstituenten und dem σ^* -Orbital der PH-Bindung die Elektronendichte auf dem Wasserstoffatom erhöht²⁶. Dies resultiert in einem π -donor Effekt der Stickstoffsubstituenten, im Zuge dessen die zusätzliche Elektronendichte in das σ^* -Orbital verschoben wird, welches den größten Koeffizienten am Wasserstoffatom besitzt (**Abbildung 5**)²⁶. Zusätzlich tragen mesomere Grenzstrukturen zur Hyperkonjugation bei, welche im Gegensatz zu Alkyl- und Arylphosphanen ein erhöhtes Gewicht der ionischen Strukturen aufweisen²⁶. Dies resultiert aus der Delokalisierung der

²⁶ D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, 39, 2000, 3084.

positiven Ladung im Kationenfragment, durch welche dieses energetisch stabilisiert wird. Dieselbe Bindungssituation liegt ebenfalls in freien Diaminophospheniumionen²⁷ vor, welche als isoelektronische Analoga zu Allylanionen aufgefasst werden können²⁸ und aus Halogendiaminophosphanen als isolierbare Spezies z.B. durch Halogenidabstraktion präparativ zugänglich sind²⁹.

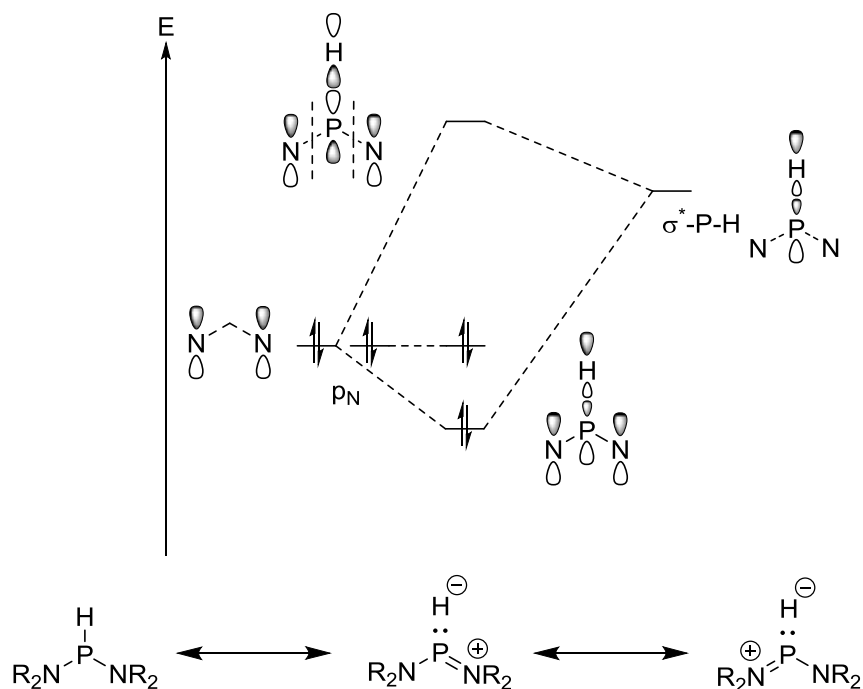


Abbildung 5: Korrelationsdiagramm zur Veranschaulichung der p_N - σ^*_{PH} -Hyperkonjugation und mesomere Grenzstrukturen von Diaminophosphanen.

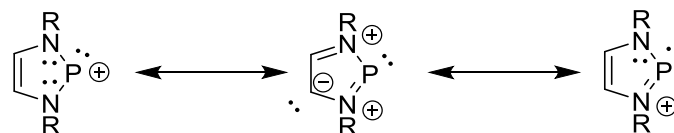
Beide Effekte wirken einer Polarisierung der PH-Bindung entgegen, bei welcher das Wasserstoffatom eine positive Partiaalladung trägt, und von der aus eine Deprotonierungsreaktion des Phosphans eingeleitet werden kann. Dies resultiert in einer Verringerung der kinetischen Acidität der Diaminophosphate. Dieser Effekt erfährt von azyklischen Diaminophosphanen über gesättigte Diazaphospholidine zu ungesättigten Diazaphospholene eine stärkere Ausprägung. Dieser Trend lässt sich auf die Geometrie des NPN-Fragments zurückführen, welche in azyklischen Spezies mehr Flexibilität aufweist, während in ungesättigten Fünfringsystemen die Steifigkeit des Systems das NPN-Fragment in eine planare Geometrie zwingt und damit die Überlappung der Orbitale stärkt.

²⁷ D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.*, **6**, **2000**, 3414.

²⁸ D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, **1998**, 1087.

²⁹ S. Burck, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2006**.

Theoretische Berechnungen zeigen weiterhin, dass eine besonders hohe Kationenstabilisierung in Diazaphospholenium-Ionen auftritt²⁶. Ursache hierfür sind weitere Wechselwirkungen des NPN-Systems mit der ungesättigten CC-Einheit unter Ausbildung eines zyklischen 6 π -Systems mit schwach aromatischem Charakter (**Schema 7**)^{26,30}.



Schema 7: Mesomere Grenzstrukturen des Diazaphospholeniums.

Parallel zur Stabilisierung der freien Kationen zeigen auch sekundäre Diazaphospholene besonders stark ausgeprägte Hyperkonjugationseffekte. Dabei werden die Beiträge der ionischen Grenzstrukturen so ausgeprägt, dass eine hydridartige Polarisation der PH-Bindung erfolgt und eine entsprechende Reaktivität induziert wird²⁶.

Aufgrund dieser speziellen Reaktivität werden sekundäre Diazaphospholene sowohl in stöchiometrischen Reaktionen z.B. Hydrierung von Silanen, Aktivierung von Kohlenstoffdioxid oder Ketonen sowie als Organokatalysatoren zur Hydrierung von Azobenzol oder zur Hydroborierung von Aldehyden (**Schema 2**) eingesetzt. Übersichten über die bisherigen Arbeiten sind in Übersichtsartikeln^{51,52} zusammengefasst.

Aufgrund der hier gezeigten elektronischen Eigenschaften der Diaminophosphane ist die Darstellung von Diaminophosphanid-Anionen nicht trivial. Berichte über den Einsatz solcher als nukleophile Reagenzien beschränken sich bislang auf ein einziges Beispiel³³, das im Folgenden näher beschrieben werden soll.

2.1.2 Diaminophosphan-Borane und ihre nukleophilen Eigenschaften

A. Longeau und P. Knochel beschreiben in einigen Ende der 1990er Jahren publizierten Arbeiten den Einsatz von Diaminophosphan-Boranen als nukleophile Synthone für die Darstellung phosphorhaltiger organischer Verbindungen^{33,34}.

³⁰ D. Gudat, *Comprehensive Inorganic Chemistry II. Low-Coordinate Main Group Compounds - Group 15*, Elsevier Ltd, **2013**.

³¹ D. Gudat, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **45**, **2016**, 5896.

³² D. Gudat, *Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry. Diazaphospholene Chemistry*, Wiley, **2012**.

³³ A. Longeau, *Dissertation*, Phillips-Universität Marburg, Marburg, **1997**.

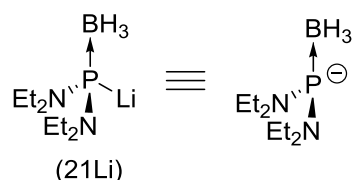
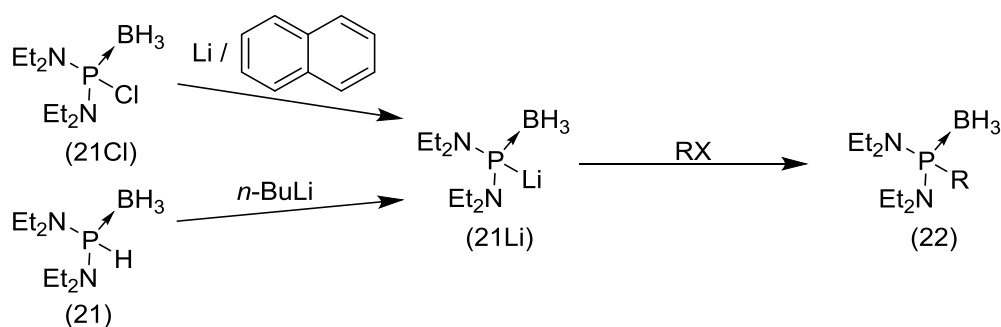


Abbildung 6: Schematische Darstellung der nukleophilen Eigenschaft von Lithiumdiaminophosphan-Boran³³.

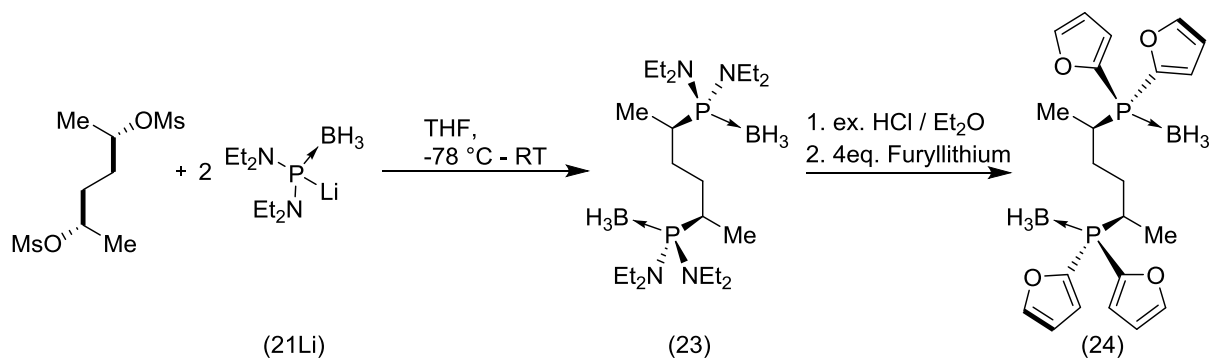
Als Produkt der beschriebenen Reaktionen eines Diaminochlorphosphan-Borans mit Lithiumnaphthalenid und anschließender Zugabe eines organischen Elektrophils erhielten sie das Boranaddukt des tertiären Phosphans. Da dieselbe Reaktion auch eintritt, wenn vor Zugabe des Elektrophils das Diaminophosphan-Boran mit *n*-Buthyllithium umgesetzt wird, wurde das Lithiumdiaminophosphan-Boran als Intermediat postuliert³³. Versuche zum direkten spektroskopischen Nachweis wurden allerdings nicht unternommen. Ein echter Existenzbeweis dieses Intermediats steht daher noch aus.



Schema 8: Synthese diaminosubstituierter tertiärer Phosphan-Borane nach Longeau *et al.*³³.

Dieses Syntheseprotokoll konnte von A. Longeau weiterhin verwendet werden um C₂-symmetrische Bisphosphan Liganden aufzubauen³⁴. Das über eine nukleophile Reaktion in ein Kohlenstoffgerüst eingeführte Diaminophosphan kann durch Reaktion mit Chlorwasserstoff und anschließende Umsetzung des erhaltenen Dichlorphosphans mit lithiumorganischen Verbindungen weiter funktionalisiert werden³⁴ (**Schema 9**).

³⁴ A. Longeau, P. Knochel, *Tetrahedron Letters*, 37, 1996, 6099.



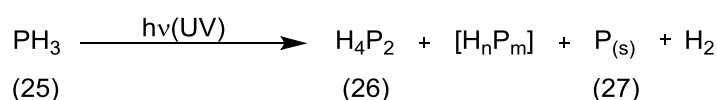
Schema 9: Darstellung eines furylsubstituiertem Bisphosphan-Borans als Ligandenvorläufer³⁴.

Da sich durch Variation der organischen Elektrophile und Nucleophile eine Vielzahl von Bisphosphanen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften synthetisieren lassen³³, ist dem Einsatz von Alkalimetalldiaminophosphan-Boranen als nucleophile Reagenzien ein großes Potential in der Synthesechemie zuzuschreiben.

2.2 Photochemisch induzierte Reaktionen von sekundären Diaminophosphanen

Neben der wenig bekannten Deprotonierung der Diaminophosphan-Borane (**Schema 8**) stellt auch die PH-Funktionalisierung sekundärer Diaminophosphate mit Hilfe photolytisch induzierter Reaktionen ein neues, interessantes und wenig erforschtes Forschungsgebiet dar.

Die Möglichkeit PH-Bindungen auch photolytisch unter UV-Licht zu aktivieren, wurde erstmals am Beispiel von Phosphan (PH_3) demonstriert. Bestrahlung führt in diesem Fall zu einer unspezifisch verlaufenden Dehydrokupplung, bei welcher verschiedene Phosphate, elementarer Phosphor und Wasserstoff gebildet wird³⁵.

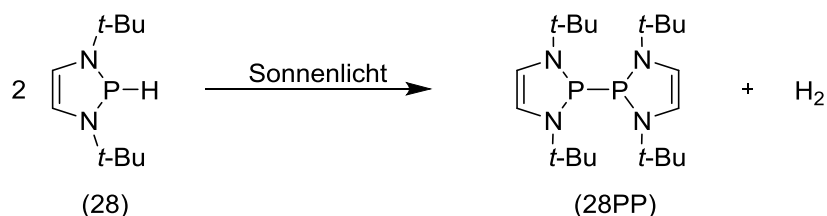


Schema 10: UV-Licht induzierte Dehydrokupplung von Phosphan³⁵.

Eine selektive Reaktionsführung ist hier schwer umsetzbar, da das primär gebildete Diphosphan **26** ebenfalls photochemisch aktiviert wird und zu höheren Phosphanen

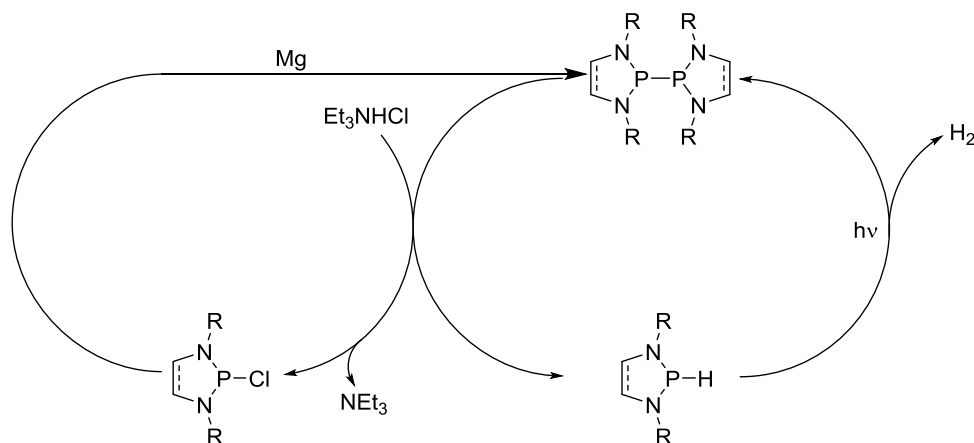
³⁵ J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **285**, **1980**, 156.

weiterreagiert. Eine erste durch UV-Bestrahlung induzierte Dehydrokupplung sekundärer Aminophosphanen wurde von Haghverdi *et al.* vorgestellt. Hierbei reagiert das Diazaphosphen 17 unter Einwirkung von Licht selektiv zum Diphosphan und elementarem Wasserstoff²⁵.



Schema 11: Selektive UV-Licht induzierte Dehydrokupplung von 17 zum Diphosphan 28²⁵.

Diese Reaktion wurde von Puntigam *et al.* auf weitere sekundäre n-heterozyklischen Diaminophosphanen übertragen³⁶. Hierbei lassen die Ergebnisse von DFT-Rechnungen darauf schließen, dass die Reaktion über ein Assoziat aus zwei Molekülen im angeregten Zustand verläuft. Ausgehend von der Beobachtung, dass aus den gebildeten Diphosphanen mit Aminhydrochloriden wieder das sekundäre Phosphan gebildet wird, konnte ein Katalysezyklus für die durch UV-Bestrahlung gesteuerte Entwicklung von elementarem Wasserstoff entwickelt werden³⁶ (**Schema 12**).



Schema 12: Katalysezyklus zur photochemisch induzierten Freisetzung von elementarem Wasserstoff aus Magnesium und Triethylaminhydrochlorid³⁶, R = Dipp.

In der Reaktion wird ein anfänglich eingesetztes N-heterocyclisches Chlorphosphan durch Magnesium zum Diphosphan reduziert, das im nächsten Schritt mit Triethylaminhydrochlorid zu einem 1:1 Gemisch aus dem ursprünglich vorhandenen N-

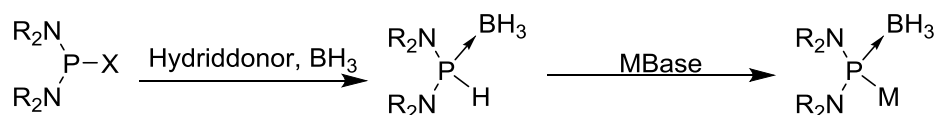
³⁶ O. Puntigam, L. Könczöl, L. Nyulászi, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **54**, 2015, 11567.

heterocyclischen Chlorphosphan und dem entsprechenden sekundären Phosphan reagiert. Die Photolyse des sekundären Diaminophosphans verläuft unter Entstehung von Wasserstoff und Rückbildung des Diphosphans. Das zuvor erhaltene Chlordiaminophosphan kann wiederum durch das Magnesium zum Diphosphan reduziert werden, und der Katalysezyklus schließt sich. Die Bruttoreaktion dieser Reaktionskaskade stellt eine Reduktion von Protonen mit einem unedlem Metall dar, welche in protischen Lösungsmitteln bekannt, in aprotischer Lösung allerdings kinetisch gehemmt ist, und durch die Verwendung des Phosphan-basierten Photokatalysator ermöglicht wird.

In Voruntersuchungen zu dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Übertragung dieser Reaktivität auf azyklische Diaminophosphane nicht möglich ist, da diese keine photolytisch induzierte Dehydrokupplung eingehen⁹⁰.

3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung der Chemie von Alkalimetall-Diaminophosphanid-Boranen. Hierzu sollen zunächst Wege zur selektiven Erzeugung des bisher nur als Reaktionsintermediat postulierten Lithium-bis(diethylamino)phosphanid-Boran (**21Li**)³⁴ sowie weiterer Derivate dieses Typus mit unterschiedlichen Alkalimetallionen und Diaminophosphan-Gerüststrukturen erarbeitet werden. Durch den Einsatz spektroskopischer und bei gelungener Isolation kristalliner Proben röntgendiffraktometrische Methoden soll die Existenz dieser Spezies experimentell belegt und deren Struktur möglichst detailliert aufgeklärt werden. Durch Studien weiterer Reaktionen dieser Nucleophile mit Elektrophilen soll das synthetische Potential dieser Verbindungen weiter ausgebaut werden.

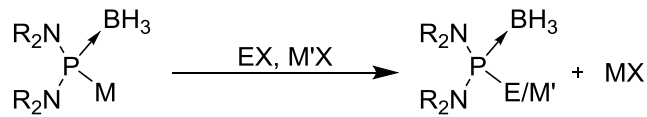


Schema 13: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von metallierte Diaminophosphan-Borane; X = Halogen, M = Alkalimetall.

Zur Durchführung der geplanten Studien ist es zunächst notwendig, die als Ausgangsverbindungen benötigten Diaminophosphan-Borane in einer ausreichenden Qualität und Menge zu synthetisieren. Um dies zu bewerkstelligen, sollen die Synthesen bereits bekannter Systeme optimiert und auf neue Diaminophosphan-Borane übertragen werden. Zur Darstellung metallierter Derivate sollen neben einer Weiterentwicklung der bislang bekannten Routen über Reduktion von Halogenphosphan-Boranen bzw. Metallierung von sekundären Phosphan-Boranen auch Transmetallierungsreaktionen erschlossen werden.

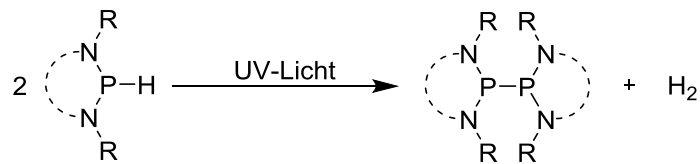
Nach ausgiebiger Untersuchung der metallierten Diaminophosphan-Borane sollen diese mit Elektrophilen umgesetzt werden, um die Vielfalt der synthetischen Anwendbarkeit dieser Verbindungen weiter aufzuzeigen.

Für Untersuchungen zur Reaktivität von Diaminophosphanid-Boranen gegenüber Elektrophilen sollen primär schwer zu funktionalisierende organische Elektrophile aber auch anorganische elektrophile Spezies wie Zinnhalogenide oder Halogensilane zum Einsatz kommen.



Schema 14: Allgemeine Syntheseroute zur Umsetzung metallierter Diaminophosphan-Borane mit Elektrophilen;
 X = Halogen, M = Alkalimetall M' = Metall, E = Hauptgruppenelement.

Im zweiten Teil der Arbeit soll die photochemisch induzierte Dehydrokupplung von Diaminophosphanen weiter beleuchtet werden. Hierbei soll vor allem ESR-Spektroskopie unter *in situ* Bestrahlung eingesetzt werden, um mögliche radikalische Reaktionsintermediate nachzuweisen. Zusätzlich soll untersucht werden, inwieweit Variation von Größe und atomarer Zusammensetzung des Rings cyclischer Diaminophosphate einen Einfluss auf die photochemische Aktivierung der PH-Bindung haben.



Schema 15: Allgemeines Reaktionsschema zur photochemisch induzierten Dehydrokupplung von sekundären Diaminophosphanen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Diaminophosphan-Borane als nukleophile Reagenzien

Da die Erzeugung nukleophiler Phosphanid-Borane durch Reduktion von Diaminochlorphosphan-Boranen aufgrund der chemischen Instabilität der Edukte (s. 4.1.1) und der in der Praxis schwierig zu bewältigenden Entfernung des als Katalysator eingesetzten Naphthalins erschwert wird, wurde die Deprotonierung von Diaminophosphan-Boranen zunächst näher untersucht. Vorteilhaft ist dabei, dass Diaminophosphan-Borane in der Regel an Luft gelagert werden können (bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$), und dass die bei der Reaktion aus Metalorganyle und -amiden entstehende Alkane bzw. Amine leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernbar sind. Zudem können die Metallierungsreaktionen auch ohne Weiteres bei oder unterhalb von Raumtemperatur durchgeführt werden.

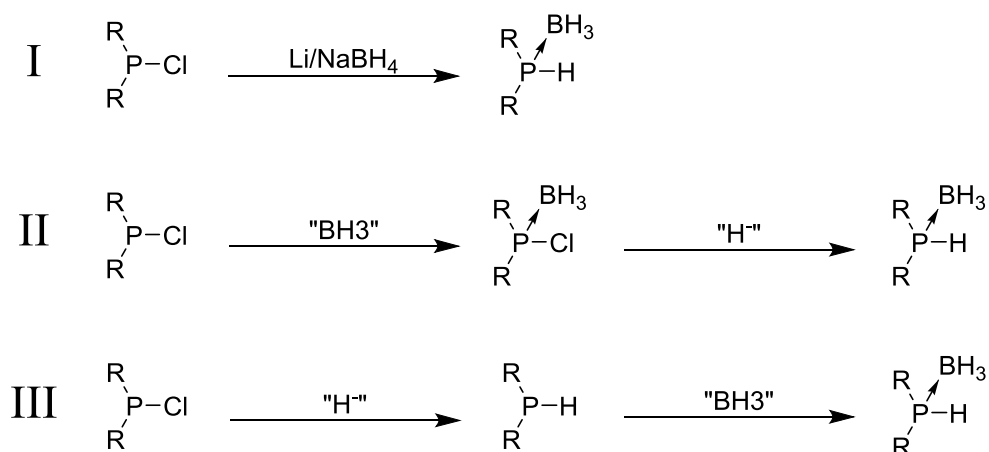
4.1.1 Synthese von Diaminophosphan-Boranen

Die für die Metallierungsversuche im späteren Verlauf als Edukte benötigten Diaminophosphan-Borane können über drei unterschiedliche, in der Literatur bekannte^{37,38,39}, Syntheserouten erzeugt werden. In allen Varianten werden Halogenphosphate als Ausgangsverbindungen eingesetzt. Die Umwandlung in sekundäre Phosphan-Borane kann entweder in einem Schritt durch Umsetzung mit Lithium- oder Natriumborhydrid (Weg I) oder durch sukzessive Einwirkung einer Boran- und einer Hydridquelle (Weg II, III) erfolgen.

³⁷ J. M. Brunel, B. Faure, M. Maffei, *Coordination Chemistry Reviews*, 178-180, **1998**, 665.

³⁸ O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 2041.

³⁹ S. S. Snow, D. X. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, 24, **1985**, 1460.



Schema 16: Syntheserouten für Diaminophosphan-Borane.

Aufgrund der erhöhten Luft- und Feuchtigkeitsinstabilität der sekundären Phosphane wurden nur Route I und II für die Darstellung der Ausgangsverbindungen herangezogen. Bei Synthesen nach Route II wurde versucht, diese als Eintopfreaktion durchzuführen. Welche der beiden Routen im Einzelfall zur höchsten Reinheit und zur höchsten Ausbeute führt, ist strikt vom Substitutionsmuster des eingesetzten Chlorphosphans abhängig. Alle erhaltenen Phosphan-Borane erwiesen sich als hinreichend stabil gegenüber Oxidation und Hydrolyse, um die Aufarbeitung an Luft und ohne im Vorhinein getrocknete Lösungsmittel durchführen zu können. Die dabei erhaltenen Literaturbekannten^{33,38,39,40} sowie nicht bekannten Produkte sind im Folgenden aufgeführt.

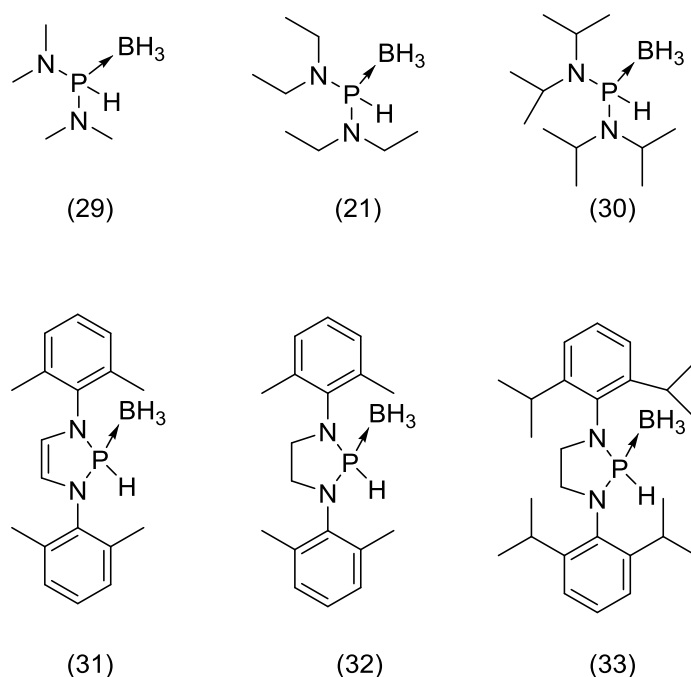


Abbildung 7: Übersicht der synthetisierten Diaminophosphan-Borane.

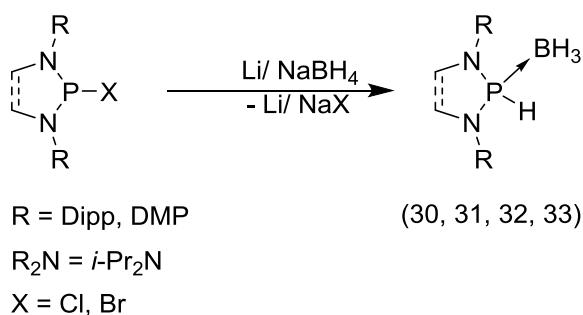
Nach der Aufarbeitung lassen sich die Zielverbindungen in mäßig bis sehr guten Ausbeuten als spektroskopisch reine (z.T. analysenreine) Öle und Feststoffe erhalten (s. 7.3).

Tabelle 1: Optimierte Reaktionsbedingungen zur Synthese von Diaminophosphan-Boranen.

Verbindung	Reaktand	Lösungsmittel	Ausbeute ^a
29	BH ₃ DMS/ LiBEt ₃ H	Diethylether	51%
21	LiBH ₄	Diethylether	71%
30	LiBH ₄	Diethylether	77%
31	NaBH ₄	Acetonitril	100%
32	NaBH ₄	Acetonitril	77%
33	LiBH ₄	Diethylether	93%

^aDie angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Halogenphosphane und sind die Ausbeuten an isolierten Verbindungen als Öl oder Feststoff.

Die literaturbekannten Synthesen von **31**⁴⁰ und **33**³⁸ konnten ohne Probleme nachgearbeitet werden. Zusätzlich waren **30** und **32** analog durch Reduktion der entsprechenden Diaminochlorphosphane mit Natriumborhydrid zugänglich. Für die Darstellung von **30** und **33** kann Lithiumborhydrid als Reagenz verwendet werden, welches bei gleicher Selektivität eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Da dieser Ansatz bei **31** und **32** zu unerwünschten Nebenreaktionen führt, wurden in diesen Fällen keine weitere Optimierungsversuche unternommen.



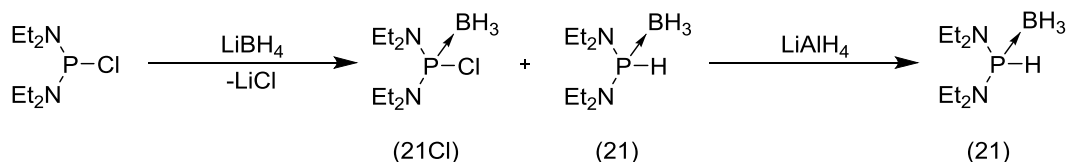
Schema 17: Reduktion von Halogendiazaphospholenen und -phospholidinen mit Natriumborhydrid.

Demgegenüber traten vor allem bei der Herstellung von **21** und **29** durch die Bildung von Neben-/ Zersetzungsprodukten bedingte Probleme auf, die im Folgenden im Detail diskutiert werden.

Die Reduktion von Bis(diethylamino)chlorphosphan mit Natriumborhydrid verläuft so langsam, dass auch nach mehreren Tagen nur wenig Umsatz ersichtlich ist. Zusätzlich wurde die Bildung von Bis(diethylamino)phosphanoxid als Hydrolyseprodukt beobachtet. Eine

⁴⁰ L. Rius Reixach, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2005.

Verbesserung des Umsatzes konnte durch Einsatz von Lithiumborhydrid, welches aufgrund seiner besseren Löslichkeit eine höhere Reaktivität aufweist, erreicht werden. Dabei wurden bereits nach 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale zweier Hauptprodukte sowie weitere, weniger intensive Signale von Nebenprodukten beobachtet. Das Signal höchster Intensität (79 % nach Integration aller Signale) bei 80.2 ppm zeigt das für ein Diaminophosphan-Boran erwartete Kopplungsmuster in Form eines breiten Dubletts von Quartetts ($^1J_{\text{PH}} = 433 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PB}} = 74 \text{ Hz}$). Das zweite Signal mit einer chemischen Verschiebung von 134.8 ppm (9 % des Integrals über alle Signale) zeigt ebenfalls eine auf eine Phosphor-Bor-Kopplung zurückgehende Quartettstruktur ($^1J_{\text{PB}} = 67 \text{ Hz}$). Durch ein Kontrollexperiment lässt sich dieses Signal dem als Nebenprodukt entstandenen Bis(diethylamino)chlorphosphan-Boran zuordnen. Das Auftreten dieses Produkts kann durch die Annahme erklärt werden, dass das nach Hydridübertragung aus dem BH_4^- -Anion verbleibende BH_3 -Fragment sowohl durch das gebildete sekundäre Phosphan als auch durch nicht umgesetztes Chlorphosphan abgefangen werden kann, und dass eine nachfolgende Cl/H-Metathese zwischen einem weiteren Boranat und einmal gebildetem Diaminochlorphosphan-Boran offenbar kinetisch gehemmt ist.



Schema 18: Reduktion von Bisdiethylaminochlorphosphan mit Lithiumborhydrid.

Eine vollständige Umwandlung des unerwünschten Diaminochlorphosphan-Borans **21Cl** in das Produkt **21** gelingt durch Zusatz eines stärkeren Hydrid donors wie z. B. Lithiumaluminiumhydrid (**Schema 4**).

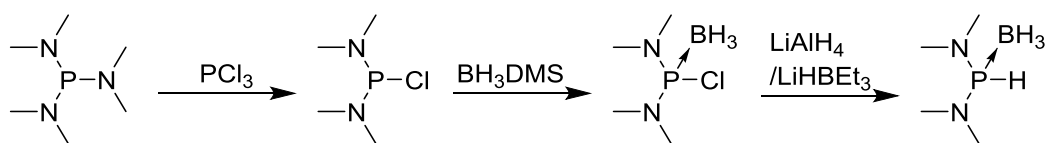
Im Reaktionsverlauf entstanden zudem wechselnde Mengen gelber, unlöslicher Feststoffe, die auch bei früheren Umsetzungen von Phosphanen mit komplexen Hydriden beobachtet wurden⁴¹. Bei dem in den hier beschriebenen Reaktionen auftretenden Nebenprodukt handelt es sich vermutlich um höhermolekulare Bor-Phosphor-Verbindungen unbekannter Zusammensetzung, die über unspezifische Neben- oder Folgereaktionen gebildet werden. Die Bildung eines gelben unlöslichen Feststoffes kann auch bei der Synthese von **29** und **30**

⁴¹ F. Hein, K. Issleib, H. Rabold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **287**, 1956, 208.

beobachtet werden. In diesen Fällen gelingt jedoch eine Abtrennung durch sorgfältige Filtration.

Der Befund, dass in den ^{11}B -NMR-Spektren von Reaktionslösungen und Rohprodukten auch ein dem Amin-Boran $\text{Et}_2\text{N}(\text{H})\text{BH}_3$ zuzuordnendes Signal⁴² auftritt, gibt zu der Vermutung Anlass, dass die Spaltung von P-N-Bindungen bei der Bildung der Zersetzungsprodukte eine wichtige Rolle spielt. Das als Verunreinigung enthaltene Aminboran kann jedoch durch Filtration des Rohprodukts über saures Kieselgel entfernt und **21** als reines Produkt erhalten werden.

Die Synthese von **29** erwies sich als besonders problematisch. Dies ist vermutlich auf die geringe sterische Abschirmung des Phosphoratoms durch die Stickstoffsubstituenten zurückzuführen. So verläuft die direkte Umsetzung von Bis-(dimethylamino)chlorphosphan mit Lithiumborhydrid unter der Bildung einer größeren Menge von Nebenprodukten. Die Entfernung dieser durch Filtration über saures Kieselgel gelingt in diesem Fall nicht, da dabei auch eine Zersetzung des Produktes erfolgt. Die Anteile an Nebenprodukten können durch Umkristallisation des Rohproduktes bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ verringert, jedoch nicht vollständig entfernt werden. Alternativ wurde eine vom Tris-(dimethylamino)phosphan ausgehende mehrstufige Reaktionsfolge entwickelt, bei der zunächst das Phosphoratom durch Boranokoordination geschützt und anschließend mit einem Hydridtransfereagenz (z.B. LiAlH_4 , LiHBEt_3) reduziert wurde. Um optimale Ergebnisse zu erzielen, war es notwendig, jeden Schritt dieser Reaktionssequenz individuell zu optimieren.



Schema 19: Zerlegung der Eintopfsynthese für **29** in Einzelreaktionen.

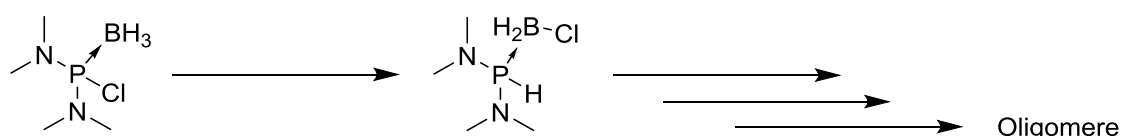
Zunächst sollte Bis(dimethylamino)chlorphosphan aus Tris-(dimethylamino)phosphan über einen Substituentenaustausch mit einem halben Äquivalent Phosphortrichlorid hergestellt werden. Die literaturbekannte Synthese⁴³ konnte reproduziert werden und das Produkt in reiner Form und sehr guter Ausbeute als rauchende farblose Flüssigkeit isoliert werden.

⁴² M. T. Mock, R. G. Potter, D. M. Camaioni, J. Li, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, B. Twamley, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, **2009**, 14454.

⁴³ U. Berens, U. Englert, S. Geysler, J. Runsink, A. Salzer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, **2006**, 2100.

Die zweite Stufe der Reaktionskaskade beinhaltet die Komplexierung von Bis(dimethylamino)chlorphosphan durch Boran-Dimethylsulfid. Das Produkt lässt sich in moderaten Ausbeuten isolieren, zersetzt sich aber schnell zu einem unlöslichen gelben Feststoff, welcher nicht näher charakterisiert werden konnte. Analoge Zersetzungsprozesse treten auch im Fall des Bis(diethylamino)-Derivats **21Cl** auf und sind auch unter Lichtausschluss und Lagerung bei niedrigen Temperaturen nicht zu verhindern, so dass genaues stöchiometrisches Arbeiten mit diesen Verbindungen erschwert wird.

Eine Möglichkeit, die Zersetzung einzuleiten, bietet ein Austausch der Chlor- und Hydridosubstituenten an den Phosphor- und Boratomen (**Schema 20**), welcher ein kinetisch azides Proton am Phosphorzentrum erzeugt und die Generierung von HCl begünstigt.



Schema 20: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung phosphorhaltiger Oligomere aus **29Cl**.

Dass auch bei der Darstellung von **29Cl** keine Bildung eines Aminborans beobachtet werden kann, lässt darauf schließen, dass dieses Nebenprodukt erst im nachfolgenden Schritt im Verlauf der Cl/H-Metathese erfolgt und somit die Wahl der Hydridquelle entscheidende Bedeutung zukommen könnte. Auf dieser Grundlage wurden Umsetzungen sowohl mit Lithiumaluminiumhydrid als auch mit Lithiumtriethylboranat durchgeführt. Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen belegen, dass bei Verwendung von Lithiumtriethylboranat weniger Dimethylamin-Boran gebildet wird, weshalb diese Route für die Synthese im Weiteren verwendet wurde.

Als weiteres phosphorhaltiges Nebenprodukt entsteht bei den zu **29** führenden Cl/H-Metathesereaktionen eine kleine Menge des entsprechenden Tris-(dimethylamino)phosphan-Boran. Die Bildung dieses Nebenproduktes erfolgt wahrscheinlich genau wie im Fall der Reaktion von Bis(dimethylamino)chlorphosphan mit Hydriden wie Lithiumaluminiumhydrid, bei der das entsprechende Triaminophosphan sogar das Hauptprodukt darstellt³⁹ und über eine intermolekulare Dismutation von Chlor und Amino-Substituenten verläuft. Diese Verunreinigung lässt sich auch durch Umkristallisation nicht entfernen. Da das als Verunreinigung vorhandene Tris-(dimethylamino)phosphan-

Boran auf die untersuchten Folgereaktionen ohne Einfluss blieb, wurde **29** in der Regel ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen eingesetzt.

Aufgrund der Zersetzungsreaktion von **29Cl** ist es notwendig, dieses schnell weiter umzusetzen. Deshalb wurden die einzelnen Reaktionsschritte (**Schema 19**) zu einer Eintopfsynthese zusammengefasst, um höhere Ausbeuten zu erzielen.

4.1.2 Spektroskopische Untersuchungen an Diaminophosphan-Boranen

Aufgrund der vielen NMR-aktiven Kerne im Molekül liefern Diaminophosphan-Borane charakteristische Signale, von denen zur Identifikation von Produkten während einer Reaktion oder in Produktgemischen vor allem die der Heterokerne ^{31}P und ^{11}B von Interesse sind.

Tabelle 2: Ausgewählte NMR-Daten der synthetisierten Diaminophosphan-borane (**21**, **29**, **30**, **31**, **32**, **33**, **29Cl**, **21Cl**) und vergleichbarer Diaminophosphane in C_6D_6 .

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]	$^1J_{\text{PB}}$ [Hz]
29	89.2	-40.2	433	72
21	80.2	-39.1	433	74
30	46.3	-35.6	407	72
31 ^{a)}	79.8	-40.2	344	50
32	75.3	-39.8	347	67
33 ^{b)}	81.8	-40.3	353	-
29Cl	139.7	-36.0		70
21Cl	132.7	-34.0		70
29H ^{*c)}	95	-	250	-
21H ^{*d)}	76.3	-	259	-
30H ^{**d)}	42.1	-	254	-
31H ^{e)}	64.1	-	137	-
32H ^{e)}	60.8	-	150	-
33H ^{e)}	70.3	-	141	-

^{*} Lösungsmittel unbekannt, ^{**} Lösungsmittel CDCl_3 , a) aus Literatur⁴⁰, b) aus Literatur³⁸, c) aus Literatur³⁹, d) aus Literatur⁴⁴, e) aus Literatur⁴⁵.

Mit Ausnahme von **29H/29** sind die Signale aller synthetisierten Diaminophosphan-Borane im Vergleich zu denen der freien Phosphane zu höheren Frequenzen verschoben. Die mit der Boran-Koordination einher gehende Entschirmung des Phosphoratoms ist im Einklang mit dem von Dornhaus *et al.*⁴⁶ bestimmten Daten für Diphenylphosphan und dessen Boran-Addukt. Die Verschiebungsunterschiede der Phosphane gegenüber der Phosphan-Borane fallen hierbei für die azyklischen Verbindungen kleiner aus als für die zyklischen Derivate, sind aber in beiden Fällen kleiner als die für das Diphenylphosphan ($\delta^{31}\text{P} = -39.5$ ppm) und dessen Boran-Addukts ($\delta^{31}\text{P} = 1.7$ ppm) gefundenen⁴⁶ mit über 40 ppm. Dass dieser Effekt auf Konformationsunterschiede in den Phosphanen und Phosphan-Boranen zurückzuführen ist, lässt sich aufgrund der schwer zugänglichen strukturellen Daten vor allem der flüssigen Derivate nicht näher beleuchten.

⁴⁴ R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **49**, **1984**, 1784.

⁴⁵ O. Puntigam, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2018**.

⁴⁶ F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **2006**, 1777.

Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Kerne der acyclischen Diaminophosphan-Borane **29** bis **30** zeigen eine Verschiebung zu höherem Feld mit zunehmender Länge und Verzweigung der Alkylketten an den Stickstoffsubstituenten, was im Einklang mit den für Phosphane üblichen Trends⁸ als Folge des abschirmenden Effekts einer steigenden Zahl von γ -Kohlenstoffatomen interpretiert werden kann.

Die ^{31}P NMR-Signale aller untersuchten Diaminophosphan-Borane ($\delta^{31}\text{P} = 46.3$ -89.2 ppm) sind aufgrund der Spinkopplung mit den benachbarten Wasserstoff- und Bor-Atomen in Dublett von Quartetts aufgespalten.

Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten liegen mit 353 bis 433 Hz deutlich über den für Diaminophosphane charakteristischen Werten zwischen 141 bis 250 Hz und haben damit eine ähnliche Größe wie im Fall von Arylphosphan-Boranen⁴⁶. Dieser Effekt ist direkt auf die Ausbildung der dativen Phosphor-Bor-Bindung zurückzuführen, die den s-Charakter im bindenden Orbital der Phosphor-Wasserstoff-Bindung erhöht, und damit eine Zunahme des Fermi-Kontakt-Terms induziert⁴⁷.

Die durch skalare Kopplung mit den benachbarten Boratomen hervorgerufene Aufspaltung wird durch die Wechselwirkung mit den Kernspins des häufigeren ^{11}B -Isotops (80.1 % nat. Häufigkeit, $I = 3/2$) zuzuordnende 1:1:1:1-Quartett dominiert. Durch die Wirkung des Quadropolmoments der ^{11}B -Kerne hervorgerufene Signalverbreiterungen sind außer im Fall von **33** wenig ausgeprägt. Auffällig ist, dass die Kopplungskonstanten im Fall der azyklischen Vertreter **21**, **29**, **30** ($^1J_{\text{B,P}}^1 = 72$ bis 74 Hz) allgemein größer sind als in den zyklischen Verbindungen **31** und **32** ($^1J_{\text{B,P}}^1 = 50$ bis 62 Hz). Dass alle Kopplungskonstanten über dem für Diphenylphosphan-Boran bestimmten Wert von 42 Hz⁴⁶ liegen, kann auf die höhere Elektronegativität der Amino- im Vergleich zu den Phenylsubstituenten, welche die ausgehenden Kopplungen am Phosphoratom zu den Nachbaratomen erhöhen⁴⁷, zurückgeführt werden.

Im Falle von Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (**30**) konnten Einkristalle für eine röntgenkristallographische Untersuchung erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert orthorombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Alle Atome mit Ausnahme der Stickstoffatome und des Bors sind fehlgeordnet. Die Fehlordnung konnte durch Annahme von zwei Domänen mit einem Besetzungsverhältnis von 7:1 beschrieben werden. Die der

⁴⁷ V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 1989, 409.

vorherrschenden Domäne A zuzuordnende Molekülstruktur ist gekennzeichnet durch Bindungswinkel von N1-P1A-N2 112.1(1) °, N1-P1A-B1 115.5(1) °, N2-P1A-B1 113.1(1) ° und B1-P1A-H01A 108.1(8) ° sowie eine verzerrt tetraedrische Umgebung des zentralen Phosphoratoms mit leicht unterschiedlichen Phosphor-Stickstoffabständen (P1A-N1 1.681(2) Å und P1A-N2 1.649(1) Å). Der Phosphor-Bor-Abstand ist mit P1A-B1 1.922(2) Å länger als in **33** mit 1.884(4) Å⁴⁵.

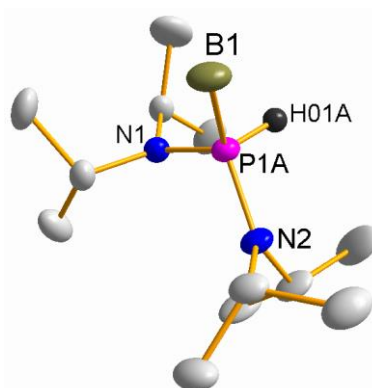


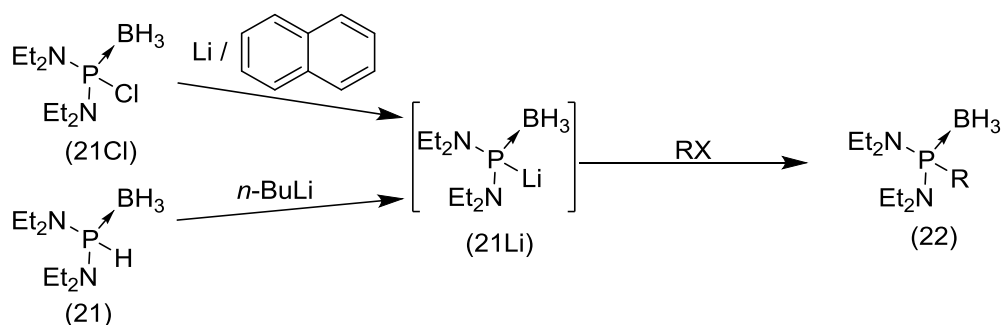
Abbildung 8: Molekülstruktur von **30**; Der Kristall (Raumgruppe P212121) weist eine Fehlordnung in zwei Domänen mit einer Verteilung 7:1 auf. Die abgebildeten Atompositionen sind der vorherrschende Domäne A zuzuordnen. Wasserstoffatome wurden mit Ausnahmen von P2HA aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die dargestellten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.; Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°): P1AH01A 1.251(17), P1AB1 1.922(2), P1AN1 1.681(2), P1AN2 1.649(1), N1P1AN2 112.1(1), N1P1AB1 115.8(1), N2P1AB1 113.1(1), B1P1AH01A 108.1(8).

4.1.3 Metallierung von Diaminophosphan-Boranen

Die eingangs beschriebenen Untersuchungen der Gruppe von Cowley zeigen, dass die Deprotonierung der PH-Bindung von Diaminophosphanen mit sterisch anspruchsvollen N-Substituenten nicht ohne weiteres möglich ist²⁴. Um zu überprüfen, inwieweit diese Reaktionsträgheit durch eine sterisch induzierte kinetische Hemmung²⁴ bedingt ist, wurde das sterisch wenig anspruchsvolle Bisdiethylaminophosphan mit *n*-Buthyllithium umgesetzt.

Der Befund, dass auch nach der Zugabe von *n*-Buthyllithium im Überschuss nur das Edukt **21H** im ³¹P-NMR-Spektrum nachgewiesen werden kann, lässt darauf schließen, dass das beobachtete Reaktionsverhalten nicht allein durch sterische Einflüsse bestimmt wird, sondern dass die eingangs erwähnte, durch den elektronischen Einfluss der Aminosubstituenten induzierte Änderung der Polarität der PH-Bindung augenscheinlich auch eine signifikante Rolle spielt.

In grundlegenden Arbeiten von Hurtado *et al.* wurde gezeigt, dass die PH-Acidität primärer und sekundärer Dialkyl- und Diarylphosphane durch Boran-Komplexierung um mehrere Größenordnungen gesteigert werden kann⁴⁸. Die eingangs erwähnten Arbeiten von A. Longeau³³, in denen die nukleophile Phosphanierung organischer Elektrophiler ausgehend von sekundären Diaminophosphan-Boranen mit *n*-Buthyllithium beschrieben wird, legen nahe, dass ein ähnlicher Effekt auch für Diaminophosphane zu erwarten ist.

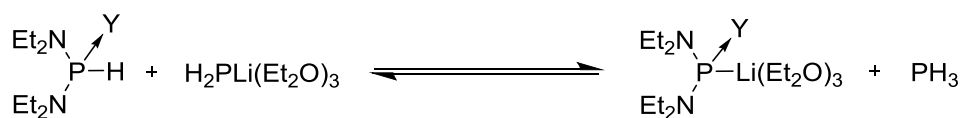


Schema 21: Routen zur Metallierung von **21** und Umsetzung mit elektrophilen nach A. Longeau³³.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden zunächst DFT-Studien zu der als isodesmische Reaktion verlaufenden Deprotonierung von Bis(diethylamino)phosphans und seines Boranaddukts **21** mit Lithiumphosphanid (**Abbildung 9**) durchgeführt. Reaktionen wurden auf RI-BP86-D3BJ/def2-TZVP Niveau unter Berücksichtigung von Solvation durch das COSMO-Modell mit Lösungsmittelparametern von Diethylether untersucht. Berechnete elektronische Energien (inkl. Korrektur für Nullpunktsschwingungsenergie) und Freie Enthalpien (oder Gibbs-Enthalpien) sind in **Abbildung 9** aufgeführt.

Die Borankomplexierung senkt sowohl die Enthalpie als auch die freie Enthalpie für die Deprotonierung um ca. 70 kJ/mol. Zusätzlich impliziert der Übergang von positiver zu negativer freier Enthalpie eine Verschiebung des Gleichgewichts von links nach rechts. Dies gibt einen starken Hinweis darauf, dass eine Borankoordination auch bei Diaminophosphanen genügen sollte, um eine Deprotonierung induzieren zu können.

⁴⁸ M. Hurtado, M. Yáñez, R. Herrero, A. Guerrero, J. Z. Dávalos, J.-L. M. Abboud, B. Khater, J.-C. Guillemin, *Chemistry*, **15**, **2009**, 4622.



Y =	Lp	BH ₃
ΔE_{zpe}	44.1 kJ·mol ⁻¹	-35.9 kJ·mol ⁻¹
ΔG^0	60.2 kJ·mol ⁻¹	-9.1 kJ·mol ⁻¹

Abbildung 9: Im Sinn isodesmischer Reaktionen verlaufende Deprotonierung von Bisdiethylaminophosphan und Bisdiethylaminophosphan-Boran mit Lithiumphosphanid in Diethylether und auf dem COSMO-RI-BP86-D3BJ/def2-TZVP-Niveau berechnete elektronische Energien (inkl. Nullpunktsschwingungskorrektur) und freie Enthalpien.

Um nun die Existenz von Lithium-bis-(diethylamino)phosphanid-Boran **21Li** experimentell nachzuweisen, wurde eine Lösung von **21** in Diethylether mit *n*-Buthyllithium umgesetzt und NMR-spektroskopisch untersucht.

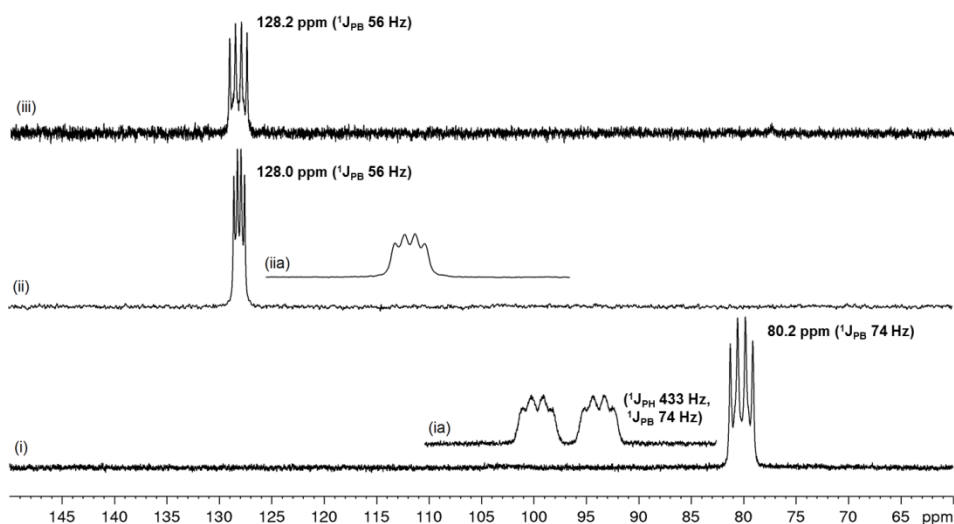
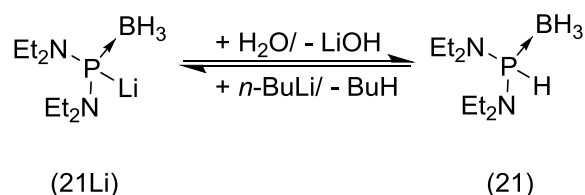


Abbildung 10: ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (400MHz) von **21** (i) vor und (ii) nach der Reaktion mit 1.2 Äquivalenten *n*-BuLi. Abbildung (ia) und (iia) zeigen Spreizungen der Signale im ³¹P-Spektrum. Zum Vergleich ist das Spektrum (250 MHz) der Reaktion von **21** mit Lithiumnaphthalenid(iv) dargestellt.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Signal, das gegenüber dem eingesetzten Phosphan-Boran zu höheren Frequenzen verschoben ist und durch Kopplung mit dem benachbarten Boratom in ein Quartett aufgespalten ist, allerdings keine charakteristische ¹J_{PH}-Kopplung mehr zeigt.

Die Identifikation als das erwartete Phosphanid-Boran wird dadurch erhärtet, dass bei Reaktion mit einer H⁺-Quelle das Phosphan-Boran **21** zurückgebildet wird, und dass dasselbe Produkt durch Reduktion von **21Cl** mit Lithiumnaphthalenid zugänglich ist (eine genauere

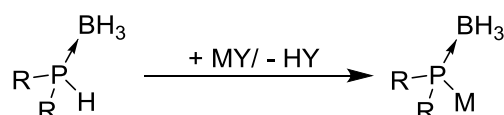
Diskussion dieser Reaktion erfolgt in Kapitel 4.1.4). Einen weiteren Identitätsbeweis stellen die in Kapitel 4.2 diskutierten Abfangreaktionen mit Elektrophilen dar.



Schema 22: Reaktion von **21Li** mit Wasser zu **21**.

Nachdem durch die Darstellung von **21Li** die Zugänglichkeit von Diaminophosphanid-Boranen durch Deprotonierung von Diaminophosphan-Boranen prinzipiell bewiesen war, wurde die synthetische Breite ausgelotet. Hierzu wurden sowohl die Aminosubstituenten als auch die eingesetzten Basen variiert.

Tabelle 3: Darstellung von Alkalimetall-Diaminophosphanid-Boranen durch Metallierung sekundärer Diaminophosphan-Borane.



Verbindung	R	Y	M
29Li	Me ₂ N	(Me ₃ Si) ₂ N ⁻	Li
29Na	Me ₂ N	(Me ₃ Si) ₂ N ⁻	Na
29K	Me ₂ N	(Me ₃ Si) ₂ N ⁻	K
29Mg	Me ₂ N	H ₃ C ⁻	MgCl
21Li	Et ₂ N	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁻	Li
21K	Et ₂ N	(Me ₃ Si) ₂ N ⁻	K
30Li	<i>i</i> -Pr ₂ N	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ⁻	Li
30K	<i>i</i> -Pr ₂ N	(Me ₃ Si) ₂ N ⁻	K
32K	½ ArN(CH ₂ CH ₂)NAr	(Me ₃ Si) ₂ N ⁻	K
31K	½ ArN(CHCH)NAr	(Me ₃ Si) ₂ N ⁻	K
33Li	½ Ar ^l N(CH ₂ CH ₂)NAr ^l	<i>i</i> -Pr ₂ N ⁻	Li
33K	½ Ar ^l N(CH ₂ CH ₂)NAr ^l	(Me ₃ Si) ₂ N ⁻	K

Ar = 2,6-Dimethylphenyl (DMP), Ar^l = 2,6-Diisopropylphenyl (Dipp).

Die Metallierung mit *n*-Buthyllithium konnte auch mit Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran **30** erfolgreich durchgeführt werden, verlief aber im Fall des zyklischen Derivats **33** selbst bei -78 °C unselektiv und wenig reproduzierbar. Ob dabei der bei der Reaktion von Haghverdi *et. al.*²⁵ beschriebene nukleophile Angriff des Buthyl-Carbanion am

Phosphoratom unter PN-Bindungsaktivierung und Fragmentierung des Ringsystems eine Rolle spielt, kann vermutet, aber nicht nachgewiesen werden.

Eine selektive Metallierung von **29-32** kann durch wenig nukleophile Alkalamide (LDA, LiHMDS, NaHMDS, KHMDS) erreicht werden. Die Reaktion von **33** mit LDA erlaubte auch die selektive Erzeugung von **33Li**, das NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden konnte. Alkalimetallamide erscheinen dabei als universell einsetzbare Basen. Das Alkalimetall kann dabei so gewählt werden, dass das bei Reaktion der metallierten Spezies mit einem Elektrophil ein möglichst leicht abzutrennendes Salz entsteht. Deshalb kommt der Deprotonierung mit Kaliumhexamethylsilazid(KHMDS) gesondertes Interesse zu. Zum einen da KHMDS in ausreichender Qualität kommerziell erhalten und in vielen Fällen direkt als Reagenz eingesetzt werden kann. Zum anderen da Kaliumchlorid im Gegensatz zu Lithiumchlorid eine deutlich schlechtere Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufweist, welches die Aufreinigung von Produkten erleichtert.

Stellvertretend für die Untersuchungen von Reaktionen mit Amiden schwerer Alkalimetalle werden im Folgenden die bei der Deprotonierung von Bis(diethylamino)phosphan-Boran **21** mit KHMDS erhaltenen Ergebnisse eingehender vorgestellt. ^{31}P -NMR-Studien geben Hinweise auf einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie bei der Deprotonierung mit *n*-Butyllithium. Das Signal des Edukts bei 80.2 ppm verschwindet und das dem metallierten Phosphan-Boran zugeordnete Signal bei 130.7 ppm wird sichtbar. Wird dieser Reaktion zusätzlich Dibenzo-18-Krone-6 zugesetzt, kann eine Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals zu höherer Frequenz beobachtet werden.

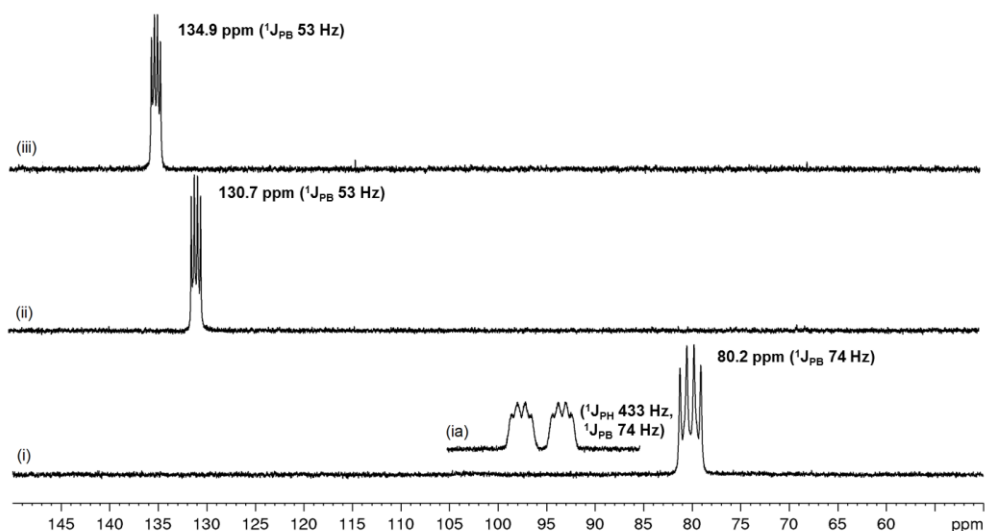


Abbildung 11: $^{51}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (400 MHz) von **21** (i) vor und (ii) nach der Reaktion mit 1.2 Äquivalenten KHMDS, sowie nach Zugabe von 1.0 Äquivalent Dibenzo-18-Krone-6. Abbildung (ia) zeigt eine Spreizung des Signals im ^{51}P -Spektrum.

Sekundäre Diazaphospholene zeigen aufgrund der speziellen elektronischen Struktur des Heterozyklus eine hydridische Reaktivität²⁶, die mit einer Umpolung der PH-Bindung im Vergleich zu Alkyl- und Arylphosphanen assoziiert wurde⁴⁹. Die Reaktion von **31** mit KHMDS zeigt, dass der Umpolungseffekt in Diazaphospholenen durch die Komplexbildung mit Boran soweit abgeschwächt wird, dass eine Deprotonierung ermöglicht wird. Die bei der Deprotonierung des Diazaphospholen-Borans **31** nachgewiesene Spezies **31K** ist hochreaktiv.

Die Reaktion des Phosphan-Borans **31** mit KHMDS verläuft aber weniger selektiv als im Fall der übrigen untersuchten Diaminophosphan-Borane, und das Reaktionsprodukt **31K** konnte wegen seiner erhöhten Labilität nur im Gemisch mit einem nicht näher untersuchten Nebenprodukt durch NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert werden. Ebenfalls verlief die Abfangreaktion mit einer Protonenquelle (Wasser), im Gegensatz zu **21Li** (Schema 22) unselektiv. Ob es hierbei zu einer Fragmentierung des Ringsystems kommt, kann vermutet, aber nicht bewiesen werden.

Die Nutzung von Grignardreagenzien als Basen⁵⁰ zur Deprotonierung von Diaminophosphanboranen wurde am Beispiel von **21** und **29** untersucht. Reaktion von **21** und **29** mit Lösungen von MeMgCl verliefen unter Bildung von **21Mg** und **29Mg**, von denen

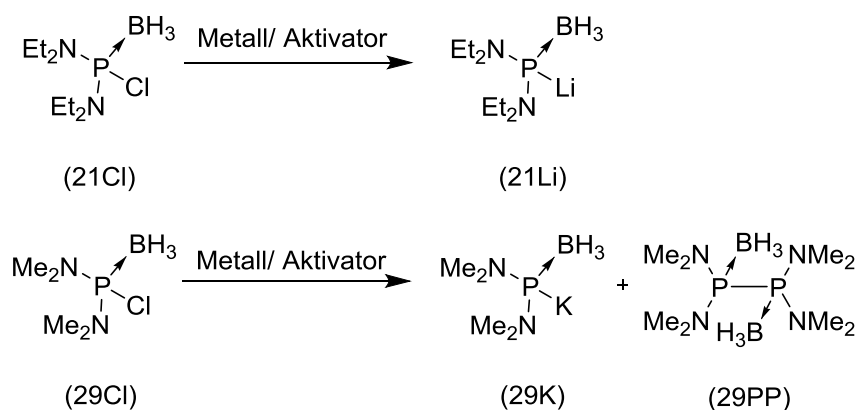
⁴⁹ K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92**, 1959, 1118.

⁵⁰ G. S. Silverman, P. E. Rakita, *Handbook of Grignard Reagents*, Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, 1996.

letzteres durch multinukleare NMR-Daten umfassend charakterisiert werden konnte. Im Gegensatz dazu blieb eine Reaktion von **21** mit EtMgBr aus.

4.1.4 Reduktion von Chlorodiaminophosphan-Boranen

Wie von A. Longeau³³ berichtet, liefern die Deprotonierung sekundärer Diaminophosphan-Borane und die Reduktion von Diaminochlorphosphan-Boranen mit Alkalimetallen gleiche Produkte. Damit könnten auch die letztgenannten Reaktionen einen praktischen Einstieg in Darstellung persistenter und eventuell isolierbarer Metaldiaminophosphanid-Borane liefern. Um dies zu verifizieren, wurde **21Cl** direkt mit den Alkalimetallen Lithium, Natrium und Kalium im Überschuss umgesetzt.



Schema 23: Reaktionen von Chlorodiaminophosphan-Boranen mit Alkalimetallen und Aktivatoren.

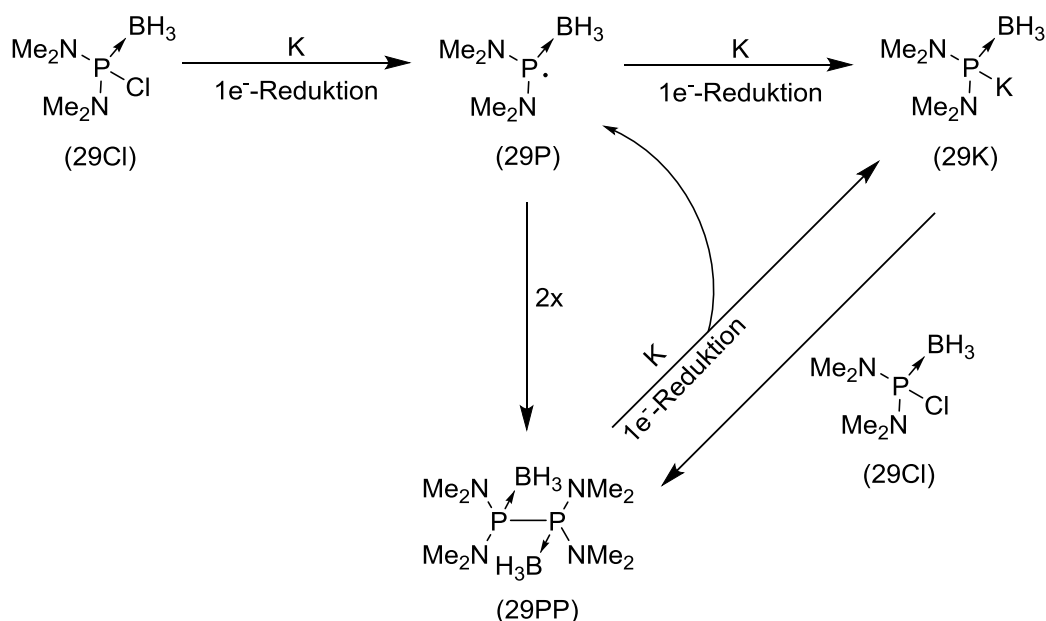
Tabelle 4: Ergebnisse der Reduktion von Chlorodiaminophosphan-Boranen mit Alkalimetallen.

Edukt	Metall	Aktivator	Lösungsmittel	Temperatur	Produkt (Umsatz*)
21Cl	Li	-	THF-d ₈	RT	-
21Cl	Li	Naphthalin	Diethylether	- 78°C bis RT	21Li (100 %)
21Cl	Na	-	THF-d ₈	RT	-
21Cl	K	-	THF-d ₈	RT	-
29Cl	Li	-	THF-d ₈	RT	-
29Cl	Li	Naphthalin	THF	RT	29K (21 %) 29PP (25 %)
29Cl	Na	-	THF-d ₈	RT	-
29Cl	K	-	THF-d ₈	RT	29K (18 %) 29PP (63 %)
29Cl	K	Naphthalin	THF	RT	29K (11 %) 29PP (25 %)

*Umsatz nach Integration aller Signale im ³¹P{¹H}-NMR.

Selektive Reaktionen von Diaminophosphan-Boranen mit Alkalimetallen in Abwesenheit einer aktivierenden Spezies blieben in der Regel aus. Die einzige Ausnahme stellt die Reaktion von **29Cl** mit Kalium dar. Hier wurde nach 10 min die Bildung eines Gemisches aus **29K** (ca. 16 %) und **29PP** (ca. 61 %) zusammen mit geringeren Anteilen weiterer Nebenprodukte spektroskopisch nachgewiesen. Die Identität der Hauptprodukte **29K,PP** konnte später durch unabhängige Synthesen verifiziert werden. Wird das Alkalimetall durch Naphthalin als Elektronenübertragungsreagenz aktiviert so kann auch eine Reduktion mit Lithium beobachtet werden. Allerdings verlaufen sowohl die Reduktionen von **29Cl** mit Lithiumnaphthalenid als auch mit Kaliumnaphthalenid unter Erhalt von Produktgemischen, welche unterschiedliche Mengen an **29K** und **29PP** sowie eine größere Menge an nicht identifizierten Nebenprodukten enthalten.

Um die Bildung des Produktgemisches von **29K** und **29PP** zu erklären, kann der im Folgenden vorgestellte Mechanismus postuliert werden.



Schema 24: Mechanistischer Vorschlag für die Bildung von **29e** bei der Reaktion von **29Cl** mit Kalium.

Die Reduktion wird durch eine Einelektronenreduktion an der Metalloberfläche eingeleitet wobei das Radikal **29P** entsteht. Dieses kann mit einem zweiten Äquivalent zu **29PP** rekombinieren oder eine weitere Einelektronenreduktion eingehen, welche in der Bildung von **29K** resultiert. Des Weiteren kann gebildetes **29K** mit sich in der Lösung befindendem Edukt (**29Cl**) unter Salzeleminierung zu **29PP** reagieren. Ähnliche Reaktionen können als

Nebenreaktionen bei der Umsetzung von **29K** mit Elektrophilen beobachtet werden (s. **4.2.3**). Denkbar ist auch eine Bildung von **29K** aus **29PP** über eine Einelektronenreduktion, in der neben dem initial gebildeten Radikal auch ein Äquivalent **29K** erhalten wird.

Die hier gegenübergestellten Reaktionen zeigen eine Abhängigkeit des Resultats der reduktiven Metallierung von Diaminophosphan-Boranen sowohl vom gewählten Reduktionsmittel als auch vom Substitutionsmuster des Eduktes. Aufgrund letzterem ist diese Syntheseroute nicht als universeller Zugang zu metallierten Diaminophosphan-Boranen anwendbar, kann aber im Einzelfall vorteilhaft sein. Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Versuche wurden aufgrund ihrer universellen Anwendbarkeit mit Reagenzien durchgeführt, welche über die Deprotonierung der Diaminophosphan-Borane erhalten werden können.

4.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen an metallierten Diaminophosphan-Boranen

Um weitere Informationen über die Struktur von metallierten Diaminophosphan-Boranen in Lösung zu erhalten, wurden NMR-spektroskopische Studien beispielhaft an **21Li** durchgeführt. In diesen Studien standen zwei Aspekte im Mittelpunkt: erstens die Ermittlung der Konstitution der dargestellten Verbindung in Lösung, unter Einbezug der Frage nach Kationen-Anionen-Wechselwirkung und der Aggregation, und zweitens eine Reflexion über Trends in den beobachteten Daten und die Korrelation mit bereits bekannten Strukturelementen.

Nach der erfolgreich durchgeführten quantitativen Deprotonierung von **21** (s. **4.1.3**) mit *n*-Buthyllithium kann die räumliche Nähe des Lithiumatoms und des Phosphanidfragments durch ein, zur Unterdrückung dynamischer intermolekularer Austauschvorgänge bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommenes, ^7Li -HOESY-Spektrum gezeigt werden.

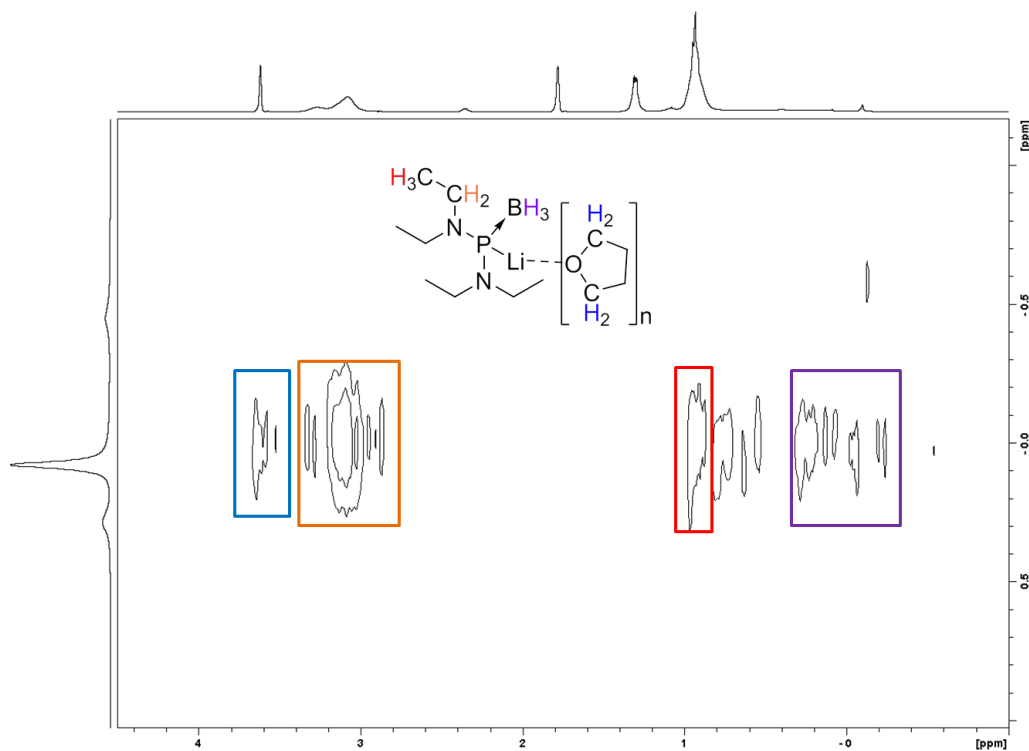


Abbildung 12: ^7Li -HOESY-Spektrum von **21Li** in THF- d_8 bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$, mit Darstellung der ^1H - und ^7Li -NMR-Spektren als horizontale bzw. vertikale Projektionen.

Im gezeigten Spektrum sind Korrelationen zwischen dem ^7Li -Signal und den ^1H -Signalen der OCH_2 -Protonen des Lösungsmittels (THF) sowie den Protonen der $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ - und BH_3 -Fragmente von **21Li** sichtbar.

Dieser Befund belegt eine Assoziation des Lithiumkations und des Phosphanid-Boran-Anions, aber auch eine Solvataion der Lithiumkationen durch das Lösungsmittel. Diese Ergebnisse sprechen für das Vorliegen eines Kontaktionenpaares in Lösung.

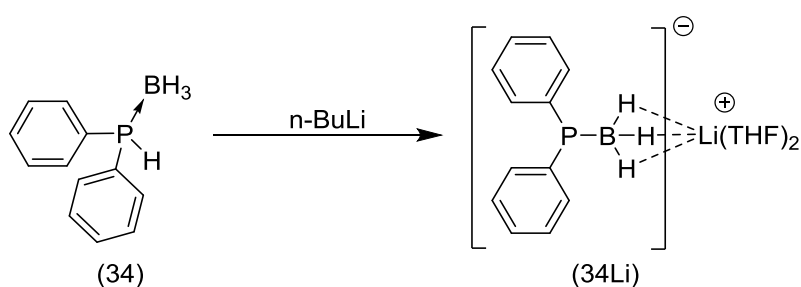
Diese Untersuchungen stellen den ersten spektroskopischen Beweis für die Existenz von metallierten Diaminophosphan-Boranen dar und bestätigten damit den von Knochel *et. al.* postulierten Mechanismus⁵⁴.

Um der Fragestellung nach möglicher Aggregation⁵¹ nachzugehen, wurde ein ^1H -DOSY-NMR-Experiment beispielhaft an einer Lösung durchgeführt, welche sowohl **21** als auch **21Li** enthielt. Da zwischen den beiden Spezies chemischer Austausch zu erwarten war, wurde das Spektrum in THF- d_8 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Da die Untersuchungen an einer Probe

⁵¹ R. Luisi, V. Capriati, *Lithium compounds in organic synthesis. From fundamentals to applications*, Wiley, Weinheim, 2014.

vorgenommen wurden, die neben Lösungsmittel und Analyt noch weitere Komponenten (insbesondere einen Überschuss des zur Metallierung eingesetzten LDA und des freigesetzten Amins) enthielten und somit für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten notwendigen Parameter wie Viskosität nicht zugänglich waren, wurde auf die Ermittlung absoluter Werte verzichtet. Die relevanten Informationen zu relativen hydrodynamischen Radien konnten unabhängig davon sehr gut durch die Auswertung relativer Diffusionskoeffizienten erhalten werden, die im Vergleich zu Referenzsubstanzen bestimmt wurden, welche sich in der gleichen Probe befanden⁵². Im vorliegenden Fall wurden als Referenz keine organischen Lösungsmittel oder explizit zugesetzte Standardsubstanzen verwendet, sondern **21**, für das eine monomere Struktur als gegeben vorausgesetzt werden kann. Aus dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $D(\mathbf{21Li}):D(\mathbf{21}) = 0.91$ ergibt sich, dass **21Li** etwas größeren hydrodynamischen Radius besitzt, was im Einklang mit der Bildung eines Ionenpaars ist und ebenfalls für eine monomere Struktur spricht.

Dieser Befund deckt sich mit den Untersuchungen, die Consiglio *et. al.* für Lithiumdiphenylphosphan-Boran beschreiben⁵³. Ebenso konnten sie anhand von ⁶Li-¹H-HOESY-Experimenten zeigen, dass das Lithiumion in diesem Fall ausschließlich von den Wasserstoffatomen des Borans koordiniert wird⁵³, während die analogen Experimente im Fall von **21Li** eindeutig die Ausbildung enger Kontakte zwischen Li⁺ und den Et₂N-Substituenten im Anion belegen.



Schema 25: Bildung von Lithium-diphenylphosphan-Boran und dessen angenommene Struktur in Lösung nach Consiglio *et. al.*⁵³.

Um die experimentellen Ergebnisse abzusichern und zu eruieren, ob für **21Li** ebenfalls eine alternative Struktur mit Lithium-Boran-Kontakten (oder das Vorliegen eines dynamischen

⁵² R. Neufeld, M. John, D. Stalke, *Angew. Chem.*, **127**, **2015**, 7100.

⁵³ G. Barozzino Consiglio, P. Queval, A. Harrison-Marchand, A. Mordini, J.-F. Lohier, O. Delacroix, A.-C. Gaumont, H. Gérard, J. Maddaluno, H. Oulyadi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, **2011**, 6472.

Gleichgewichts aus isomeren Ionenpaaren) möglich sind, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, welche an den Ergebnissen von Consiglio *et. al.*⁵⁵ angelehnt waren.

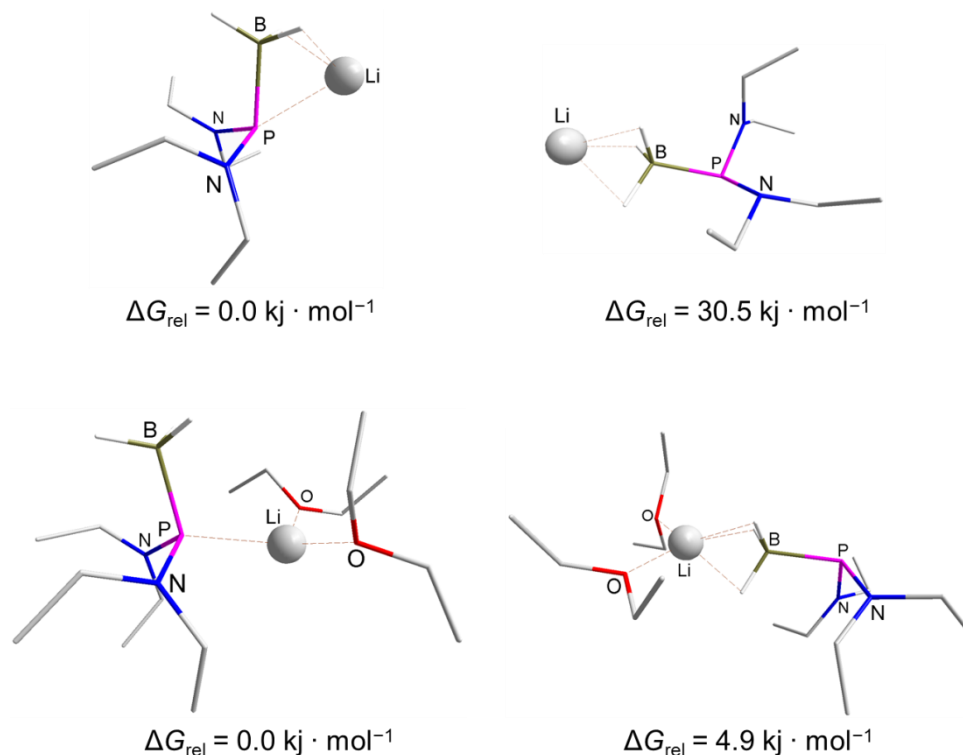


Abbildung 13: Auf COSMO-RI-BP86-D3BJ/def2-TZVP-Niveau berechnete Molekülstrukturen und relative Gibbs-freie-Enthalpien (ΔG_{rel}) für die Konstitutionsisomere von $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Li}(\text{OEt})_n$ ($n = 0, 2$).

Hierzu wurden zunächst Geometrien von Modellsystemen der Zusammensetzung $[\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Li}(\text{THF})_n]$ mit $n = 0, 2$ optimiert. Rechnungen wurden auf RI-BP86-D3BJ/def2-TZVP-Niveau durchgeführt. Solvatationseffekte wurden mit Hilfe des COSMO-Modells (COSMO = conductor-like-screening-model) mit den Lösungsmittel-Parametern für Diethylether durchgeführt. Bei Gegenüberstellung der Gibbs'schen freien Enthalpien wird ersichtlich, dass Strukturen mit an das Phosphoratom koordinierten Lithiumkationen energetisch niedriger liegen als Ionenpaare mit Boran-koordinierten Lithiumkationen, und damit die bevorzugten Konstitutionsisomere darstellen. Zu beachten ist hierbei, dass der energetische Abstand zwischen den komplementären Strukturen von $30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $4.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ absinkt, wenn das Lithiumatom zusätzlich von zwei Diethylethermolekülen koordiniert wird. Da diese Differenz von ähnlicher Größenordnung ist wie die zu erwartende Fehlergrenze der quantenchemischen Methode, ist nicht auszuschließen, dass beide Konstitutionsisomere in einem Gleichgewicht vorliegen.

Obwohl im Falle des Kalium-Diaminophosphanid-Borans **21K** die Relaxationseigenschaften des ^{39}K -Isotops einen direkten Nachweis der Wechselwirkung der Metallionen mit ihrer Umgebung verhindern, konnten weitere Informationen aus Messungen von ^1H -NOESY-Spektren abgeleitet werden. Hier kann der Zusatz des Kronenethers genutzt werden, um mittels NOESY-Spektroskopie Kontakte zwischen den Protonen des Kronenethers und dem Phosphanidfragment nachzuweisen.

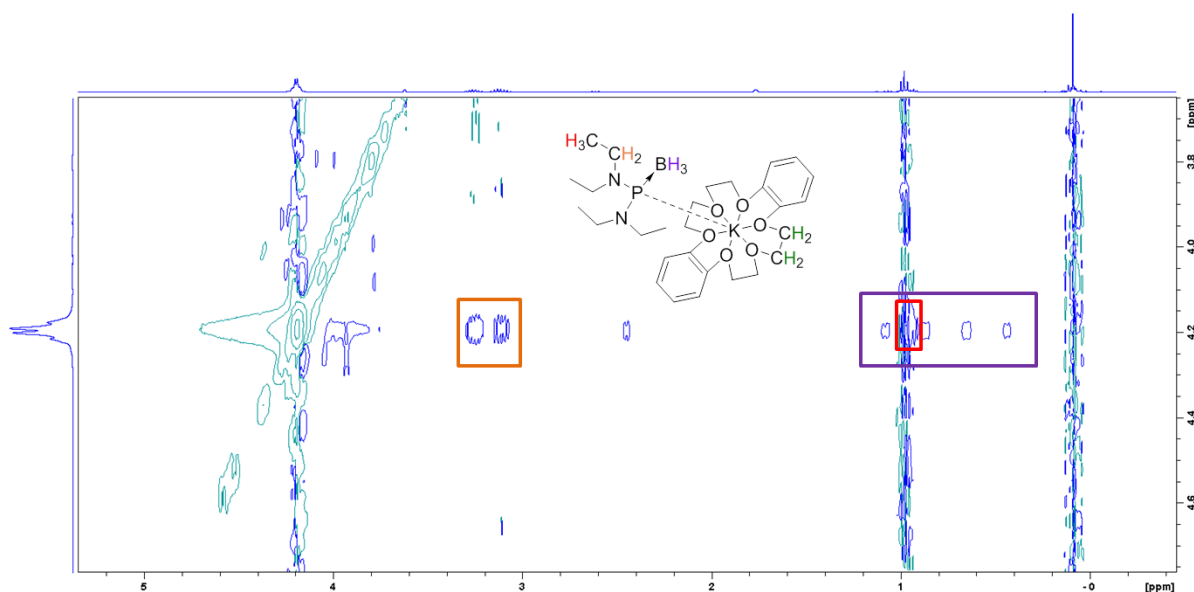
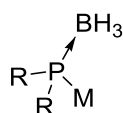


Abbildung 14: NOESY-Spektrum von **21K** nach Zugabe von Dibenzo-18-Krone-6 in THF-d_8 bei 303 K.

Neben den erwarteten, durch intramolekulare NOEs hervorgerufenen Kreuzsignalen sind zusätzliche Korrelationen zwischen dem Signal der OCH_2 -Protonen ($\delta^1\text{H} = 4.19$ ppm) im Kronenether und den Signalen der Protonen in den NCH_2 - ($\delta^1\text{H} = 3.25$ und 3.11 ppm) und BH_3 -Fragmenten ($\delta^1\text{H} = 1.08$ - 0.44 ppm) des Anions sichtbar. Das Auftreten dieser Kreuzsignale ist durch das Vorliegen einer Kontaktwechselwirkung zwischen einem anionischen Phosphanid-Boran und einem kationischen $[(18\text{-Krone-6})\text{K}^+]$ -Fragment zu erklären. Die Ergebnisse der geschilderten NMR-Studien implizieren, dass Metallierung des Phosphanborans zunächst ein Kontaktionenpaar (KIP) aus Phosphanid-Boran-Anion und Kaliumkation liefert. Zugesehter Kronenether bindet wie erwartet an das Kation, wobei der KIP-Charakter nicht völlig verloren geht, d. h. es liegt entweder nach wie vor ein stabiles KIP oder ein Gleichgewicht aus KIP und solvenssepariertem Ionenpaar (SSIP) vor.

Tabelle 5: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der metallierten Diaminophosphan-Borane in THF-d₈.



Verbindung	R	M	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J_{\text{PB}}$ [Hz]	$\Delta\delta^{31}\text{P}$ [ppm]*	$\Delta\delta^{11}\text{B}$ [ppm]*	Δ^1J_{PB} [Hz]*
29Li	Me ₂ N	Li	145.9	-34.6	32.0	56.7	5.6	-40.0
29Na	Me ₂ N	Na	145.0	-34.3	49.0	55.8	5.9	-23.0
29K	Me ₂ N	K	142.9	-32.9	49.0	53.7	7,3	-23.0
29Mg	Me ₂ N	MgCl	142.4	-33.0	49.0	53.2	7,2	-23.0
21Li	Et ₂ N	Li	128.0	-34.1	56.0	47.8	5.0	-18.0
21K	Et ₂ N	K	130.7	-32.4	53.0	50.5	6.7	-21.0
30Li	<i>i</i> -Pr ₂ N	Li	61.8	-32.9	62.0	15.5	2.7	-10.0
30K**	<i>i</i> -Pr ₂ N	K	53.4	-29.5	64.0	7.1	6.1	-8.0
32K***	$\frac{1}{2}$ ArN(CH ₂ CH ₂)NAr	K	170.6	-28.6	28.0	95.3	11.2	-39.0
31K	$\frac{1}{2}$ ArN(CHCH)NAr	K	201.6	-29.5	24.0	121.8	10.7	-26.0
33Li	$\frac{1}{2}$ Ar ^l N(CH ₂ CH ₂)NAr ^l	Li	185.7	-32.2	29.0	103.9	8.1	-
33K	$\frac{1}{2}$ Ar ^l N(CH ₂ CH ₂)NAr ^l	K	187.7	-29.9	26.0	105.9	10.4	-

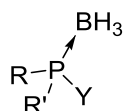
*Differenz zum korrespondierenden Diaminophosphan-Boran ($\Delta\delta > 0$ = Verschiebung zu höheren Frequenzen, $\Delta J < 0$ = Verkleinerung der Kopplung), ** Lösungsmittel C₆D₆, *** Lösungsmittel THF.

Im Vergleich zu den Signalen der Phosphan-Borane (Tabelle 5) zeigen ihre Metallierungsprodukte eine Verschiebung zu höheren Frequenzen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum. Diese Beobachtungen sind in gutem Einklang mit dem für Diphenylphosphan ($\delta^{31}\text{P} = -39.5$ ppm) und Kaliumdiphenylphosphanid ($\delta^{31}\text{P} = -9.8$ ppm) gefundenen Trend⁴⁶. Neben einer leichten Verschiebung der ¹¹B-NMR-Signale der deprotonierten Verbindungen zu höheren Frequenzen ist weiterhin in allen untersuchten Verbindungen eine Verkleinerung der ¹J_{PB}-Kopplungskonstanten zu beobachten. Dies kann auf eine Schwächung der dativen Bindung zwischen Phosphanfragment und Boran hindeuten⁴⁶.

Aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen des Bis(dimethylamino)phosphanid-Boran-anions mit verschiedenen Metallkationen zeigt sich, dass die Signale der Reihe Lithium, Natrium, Kalium zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Dies zeigt, dass eine simple Annahme, nach der sich die sinkende Kovalenz der Phosphor-Metall-Bindung in einem entschirmenden Effekt am Phosphoratom äußert, den Befunden nicht gerecht wird. Einzig die Verbindungen **21Li** und **21K** folgen diesem erwarteten Trend. Dies lässt den Schluss zu, dass die Aufklärung der Verschiebungen nicht alleinig auf die Art des Metallkations zurückzuführen ist, sondern weitere Effekte großen Einfluss auf die Signallage haben.

Ein Vergleich der Diaminophosphan-Borane mit Alkyl- und Arylphosphan-Boranen zeigt einen gegenläufigen Trend der Differenzen der ^{31}P -Signale zwischen den Phosphan-Boranen und deren Anionen. Während die Diaminophosphanid-Borane zu höheren Frequenzen verschoben sind (Tabelle 5), weisen die Alkyl- und Arylphosphanid-Borane eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen auf (Tabelle 6).

Tabelle 6: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von Alkyl- und Arylphosphan-Boranen und deren metallierten Derivate.



Verbindung	R	R'	Y	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J_{\text{PB}}$ [Hz]	$\Delta\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\Delta\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	Δ^1J_{PB} [Hz]
35 ^{a*****}	Me	Me	H	20.0	38.0	58	-	-	-
36 ^{b*}	Me	Me	Li(TMEDA)	-96.1	-24.2	42	-116.1	-62.2	-17
37 ^{c**}	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	H	49.2	-43.7	51			
38 ^{d***}	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	K	12.8	-34.7	34	-36.4	9.0	-17
39 ^{e**}	Ph	Ph	H	1.7	-40.0	42			
40 ^{d***}	Ph	Ph	K	-28.8	-30.1	32	-30.5	9.9	-10
41 ^{f**}	Ph	<i>t</i> -Bu	H	31.0	-	92			
42 ^{b*}	Ph	<i>t</i> -Bu	Li(Sparatin)	-7.3	-31.4	39	-38.3	-	-54
43 ^{g**}	(Me ₃ Si)CH	Ph	H	-8.6	-40.6	52	-	-	-
44 ^{g****}	(Me ₃ Si)CH	Ph	Li(THF) ₂	-56.8	-32.7	44	-48.2	7.9	-8
45 ^{g****}	(Me ₃ Si)CH	Ph	Na(12-Krone-4) ₂	-41.0	-32.4	26	-32.4	8.2	-26
46 ^{g****}	(Me ₃ Si)CH	Ph	K(pmdeta)	-50.6	-31.6	20	-42.0	9.0	-32

*THF-d₈, **CDCl₃, ***THF, ****Toluol-d₈, *****CH₃I, a)⁵⁴, b)⁵⁵, c)⁵⁶, d)⁵⁷, e)⁴⁶, f)⁵⁸, g)⁵⁹, $\Delta\delta > 0$ = Verschiebung zu höheren Frequenzen, $\Delta J < 0$ = Verkleinerung der Kopplung.

Gemeinsame Trends lassen sich, mit einzelnen Ausnahmen, sowohl bei der Verschiebung des ^{11}B -Signals zu höheren Frequenzen, als auch bei der Verkleinerung der $^1J_{\text{P}^{11}\text{B}}$ -Kopplungskonstanten der metallierten Spezies gegenüber der Phosphan-Borane erkennen. Die Ursache für die Trends und deren Ausnahmen kann aufgrund der strukturellen Problematik nicht genau erörtert werden.

⁵⁴ B. Rapp, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **12**, **1973**, 2868.

⁵⁵ G. Müller, J. Brand, *Organometallics*, **22**, **2003**, 1463.

⁵⁶ V. de La Fuente, M. Waugh, G. R. Eastham, J. A. Iggo, S. Castellón, C. Claver, *Chemistry*, **16**, **2010**, 6919.

⁵⁷ F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **2006**, 5138.

⁵⁸ D. Morales-Morales, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Journal of Organometallic Chemistry*, **654**, **2002**, 44.

⁵⁹ K. Izod, J. M. Watson, W. Clegg, R. W. Harrington, *Inorg. Chem.*, **52**, **2013**, 1466.

4.1.6 Strukturuntersuchungen an Alkalimetall-Diaminophosphanid-Boranen im Festkörper

Im Fall von **29Na** und **29K** konnten aus den Reaktionslösungen kristalline Produkte isoliert werden, die für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Um einen tiefergehenden Einblick in die Festkörperstruktur der Alkalimetall-diaminophosphan-Borane zu erhalten, wurden an den für **29Na** und **29K** erhaltenen Einkristallen Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.

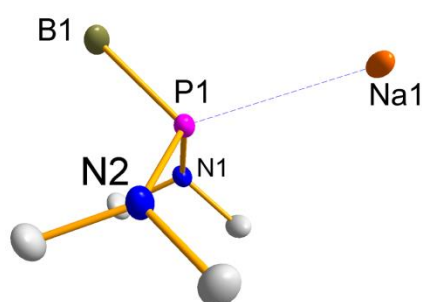


Abbildung 15: Molekulare Einheit in kristallinem **29Na**; Raumgruppe: P1; Wasserstoffatome und ein Molekül kokristallines THF wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Thermalellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1Na1 2.963(1), P1B1 1.937(2), P1N1 1.752(1), P1N2 1.699(1), N1P1N2 108.9(1), N1P1B1 103.1(1), N2P1B1 105.9(1), B1P1Na1 118.8(1).

Natrium-Bis(dimethylamino)phosphanid-Boran kristallisiert aus einem Diethylether-THF-Gemisch als farblose Nadeln (Raumgruppe P1) mit einem Äquivalent koordiniertes THF pro Formeleinheit. Im Kristall liegen, aus je zwei Natrium (THF)- bzw. Bis(dimethylamino)phosphanid-Boran-Fragmenten bestehende „dimere“ Einheiten vor, die über Boran-Natrium-Wechselwirkungen zu eindimensional unendlichen Strängen entlang einer kristallographischen a-Achse aggregiert sind.

Das Phosphorzentrum des Anions ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei der N1-P1-N2-Winkel mit 108.9(1)° nahezu dem optimalen Tetraederwinkel entspricht, während die beiden N1/2-P1-B1-Winkel mit 103.1(1)° und 105.9(1)° kleiner sind, und der B1-P1-Na1-Winkel mit 118.8(1)° deutlich größer ist. Der Bindungsabstand des Stickstoffsubstituenten P1-N1, welcher einen Kontakt zu einem Natriumion aufweist (N1-Na 2.520(1) Å) ist mit 1.752(1) Å etwas länger als der Bindungsabstand für P1-N2 mit 1.699(1) Å. Der Phosphor-Bor-Abstand ist mit 1.937(2) Å identisch mit dem für Kalium-18-Krone-6-diphenylphosphan-Boran (1.960(6) Å) gefundenen Wert⁵⁷. Der Phosphor-Natrium-Bindungsabstand innerhalb der dimeren Struktureinheiten liegt mit 2.963(1) Å über dem P-

Na-Kovalenzradius von 2.24 \AA ⁶⁰. Dies lässt auf einen hohen elektrostatischen Beitrag zur Bindung schließen und lässt die Bezeichnung dieser Verbindung als Salz zu⁶¹.

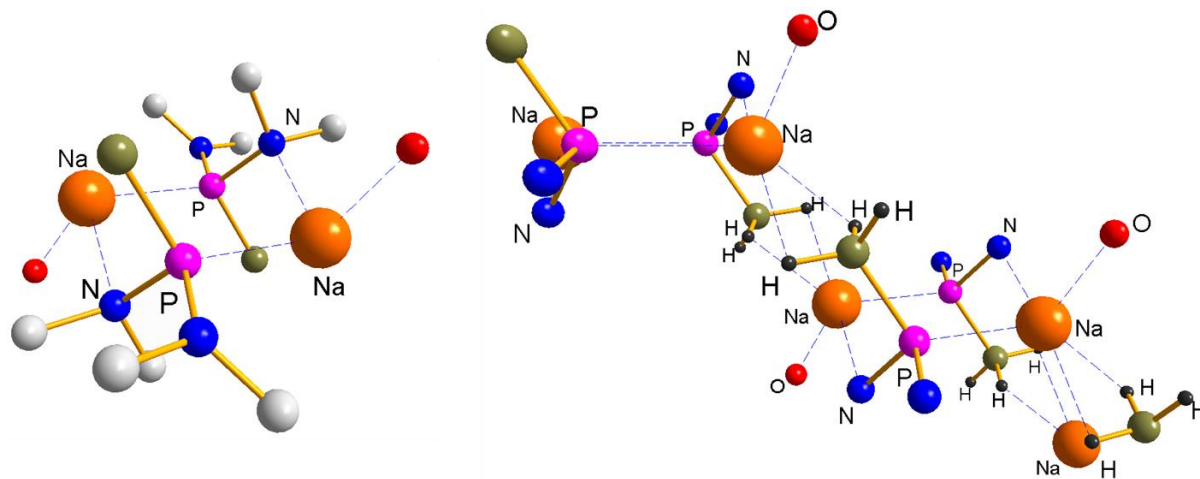


Abbildung 16: Darstellung von Ausschnitten aus der Kristallstruktur von **29Na** als Kugel-Stab-Modell; Rechts: Dimere Formeleinheit $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Na}(\text{THF})]_2$ mit Darstellung eines zentrosymmetrischen 6-Rings; Links: Darstellung der Verknüpfung der $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Na}(\text{THF})$ -Formeleinheiten über BH_3 -Na-Kontakte (HNa $2.389(2) \text{ \AA}$) zu einem eindimensionalen Strang. Einige Wasserstoffatome sowie ggf. Methylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

In den dimeren Einheiten aggregieren jeweils zwei Bis(dimethylamino)phosphan-Boraneinheiten und zwei Natriumionen über Na-P ($2.962(1) \text{ \AA}$) und Na-N-Kontakte ($2.521(1) \text{ \AA}$) zu zentrosymmetrischen Sechsringen. Die vorliegenden Sechsringe liegen in der Sesselform vor und stellen jeweils ein Boran zur Koordination weiterer Natriumionen zur Verfügung, welches in der Ausbildung der eingangs erwähnten eindimensional unendlichen Stränge entlang der kristallographischen a-Achse resultiert. Innerhalb dieser Stränge werden die Natriumionen zusätzlich von THF-Molekülen koordinativ abgesättigt und zeigen somit eine Koordinationszahl von fünf.

Blockförmige, farblose Kristalle von Kalium-Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (Raumgruppe $P2_1/c$) werden durch Kristallisation aus Diethylether-Lösung, welche Dibenzo-18-Krone-6 enthält, erhalten. Der Kronenether ist allerdings nicht in den Einkristallen enthalten.

⁶⁰ A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.

⁶¹ A. D. MacNaught, A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology. IUPAC recommendations*, 2. Aufl., Blackwell Science, Oxford, **1997**.

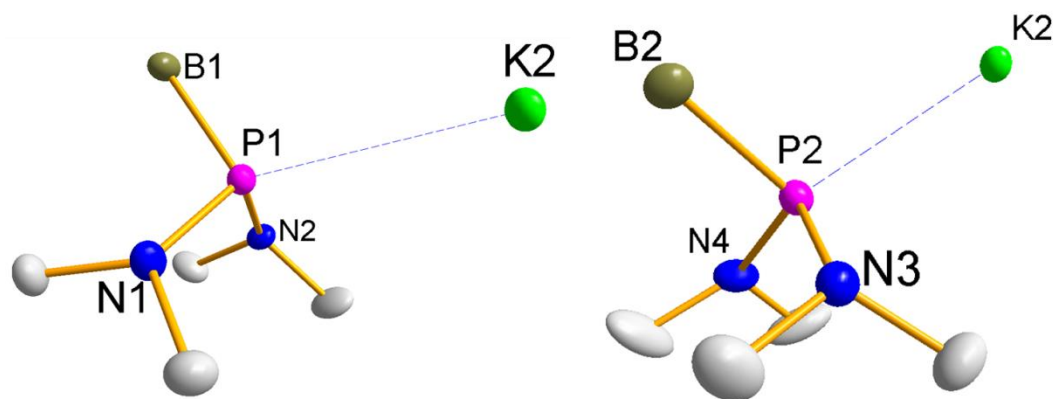


Abbildung 17: Molekulare Einheiten in kristallinem **29K**; Raumgruppe: $P2_1/c$; Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermalellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P1K2 3.301(1)[P2K2 3.352(1)], P1B1 1.947(3)[P2B2 1.935(4)], P1N1 1.697(2)[P2N3 1.736(2)], P1N2 1.741(2)[P2N4 1.725(2)], N1P1N2 109.3(1)[N3P2N4 110.7(1)], N1P1B1 105.8(1)[N3P2B2 103.4(1)], N2P1B1 102.0(1)[N4P2B2 103.5(1)], B1P1K2 115.3(1)[B2P2K2 109.5(1)].

Die Struktur zeigt je zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen für Kaliumkationen (K1 und K2) und Bis-(dimethylamino)phosphanid-Boran-Anionen (im Folgenden identifiziert an den zentralen Phosphoratomen P1 und P2) welche sich in ihrer Koordinationsumgebung unterscheiden. Im Falle der Anionen äußert sich dies in leicht unterschiedlichen Bindungsparametern, wobei in beiden Anionenfragmenten das Phosphoratom mit einem N1/2-P1-B1-Winkel von $102.0(1)^\circ$, $105.8(1)^\circ$, einem B1-P1-K2-Winkel von $115.3(1)^\circ$ und einem N1-P1-N2-Winkel von $109.3(1)^\circ$ bzw. einem N3/4-P2-B2-Winkel von $103.4(1)^\circ$, $103.5(1)^\circ$, einem B2-P2-K2-Winkel von $109.5(1)^\circ$ und einem N3-P2-N4-Winkel von $110.7(1)^\circ$ verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Phosphor-Bor-Abstände der beiden kristallographisch unterschiedlichen Anionen weisen mit B1-P1 1.947(3) Å und P2-B2 1.935(4) Å keine signifikanten Unterschiede auf. Der Phosphor-Kalium-Abstand P1-K2 ist mit 3.301(1) Å kürzer als der P2-K2-Abstand mit 3.352(1) Å, jedoch liegen beide Abstände über der Summe der Kovalenzradien von 2.7 Å⁶⁰. Eine Analogie zum entsprechenden Natriumsalz zeigt sich in den Bindungsabständen der Stickstoffsubstituenten. So ist der Phosphor-Stickstoff – Abstand P1-N1 mit 1.697(2) Å gegenüber P1-N2 1.741(2) Å (N2-K1 2.849 (2) Å), P2-N3 1.736(2) Å (N3-K2 2.961(2) Å) und P2-N4 1.725 (2) Å (N4-K1 2.932(2) Å) der kürzeste, welcher keinen Stickstoff-Kalium-Kontakt aufweist. Hierbei scheint die Verlängerung der Phosphor-Stickstoff-Bindung nicht mit Größe der Stickstoff-Kalium-Abstände zu korrelieren, da sich die Bindungen der Phosphorzentren und der Stickstoffsubstituenten nicht signifikant unterscheiden, obwohl der Kontakt zwischen N2-K1 mit 2.849 (2) Å gegenüber N3-K2 2.961(2) Å und N4-K1 2.932(2) Å deutlich kürzer ausfällt.

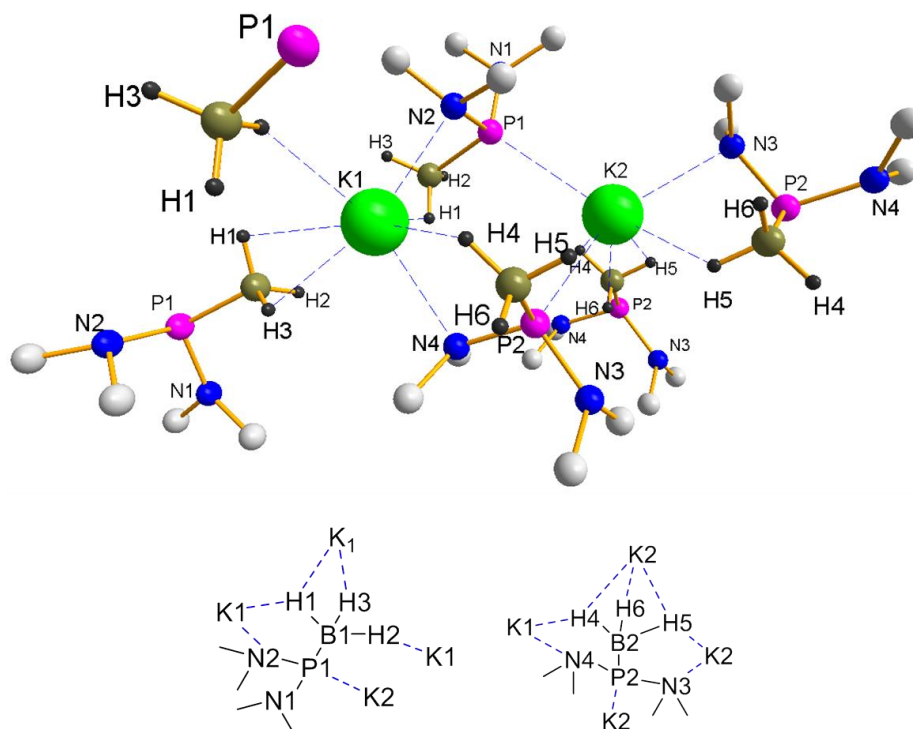


Abbildung 18: Oben: Darstellung eines Ausschnitts aus **29K** als Kugel-Stab-Modell; Unten: Schematische Darstellung der Kationen-Anionen-Wechselwirkungen. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Wechselwirkungsabstände (Å): P1K2 3.301(1), N2K1 2.849(2), H1K1 2.857(3) [2.921(2)], H2K1 2.901(3), H3K1 2.689(3), P2K2 3.352(1), N3K2 2.961(2), N4K1 2.932(2), H4K1 2.713(3), H4K2 2.731(3), H5K2 2.645(3) [2.615(3)].

Es zeigt sich, dass der kristallographische Aufbau des Kalium-Bis(dimethylamino)phosphan-Boran stark von dem des Natriumderivats abweicht. Die Kaliumionen besetzen zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen, die jeweils eine siebenfache Koordination ermöglichen, ohne dass Lösungsmittel im Kristall enthalten ist. Die erste Position K1 ist von vier Phosphanid-Boran-Anionen umgeben, von welchen drei zu einem Anion P1 gehören, wovon wiederum eines mit einem Wasserstoffatom (H2), eines mit zwei Wasserstoffatomen (H1, H3), und das letzte mit einem Wasserstoff- und einem Stickstoffatom (H1, N2) wechselwirkt. Die restlichen beiden freien Koordinationsstellen werden durch ein Wasserstoff- und ein Stickstoffatom (H4, N4) des Anionenfragments P2 besetzt. Die zweite Lage von Kationen K2 ist komplementär von drei Anionen P2 umgeben, von welchen eines über Wasserstoffatome (H4, H5, H6), eines über ein Wasserstoff- und ein Stickstoffatom (H5, N3) und eines über das Phosphoratom (P2) koordiniert. Die letzte freie Koordinationsstelle wird durch das Phosphoratom P1 besetzt. Diese Anordnung führt dazu, dass das Anion P1 drei K1- und ein K2-Kation und das Anion P2 ein K1- und drei K2-Kationen miteinander verbrücken.

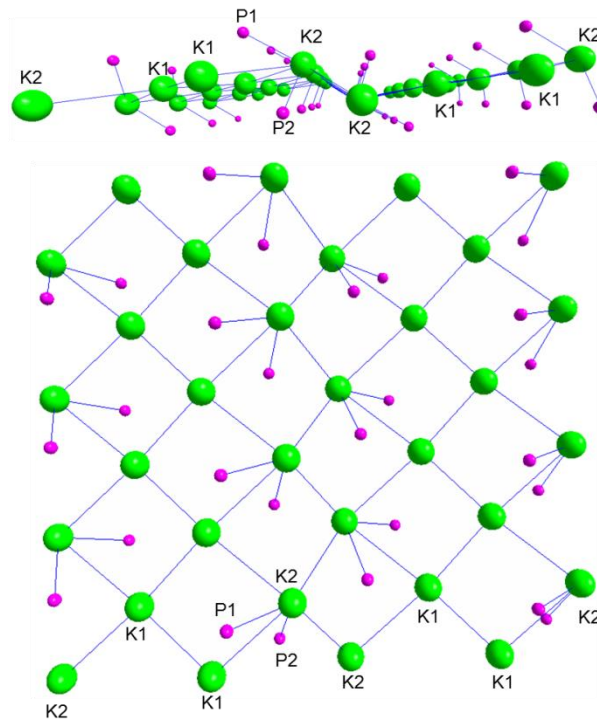
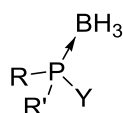


Abbildung 19: Darstellung von Ausschnitten der in der Kristallstruktur auftretenden Schichten von **29K** als Kugel-Stab-Modell; Oben: Blickrichtung entlang einer kristallographischen c-Achse; Unten Blickrichtung entlang einer kristallographischen b-Achse. Ausgewählte Winkel zwischen den Ionen (°): K2K2K1 107.3(1), P1K2P2 92.5(1).

Diese Koordinationsumgebung führt zur Ausbildung von Schichten, die sich schräg gestaffelt entlang einer kristallographischen b-Achse mit einem Winkel von K2-K2-K1 107.3(1) ° anordnen. Hierbei zeigen die verschiedenen Lagen der Kationen eine Abfolge von K2-K1-K1-K2, wobei immer zwischen zwei K2-Lagen eine Stufe auftritt (**Abbildung 19**). Die Anionen-Lagen (P1, P2) kommen sowohl über (P1) als auch unter (P2) diesen Schichten zum Erliegen und zeigen einen P1-K2-P2 Winkel von 92.5(1) °.

Tabelle 7: Ausgewählte Strukturparameter von Alkalimetallphosphanid-Boranen.



Verbindung	R	R'	Y	PY Å	PB Å	Y...B Å
36 ^b	Me	Me	Li(TMEDA)	2.620(4)	1.945(3)	2.372(4)
47 ^d	Ph	Ph	K(18-Krone-6)	3.320(2)	1.960(6)	3.162 ⁺
48 ^d	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	K(18-Krone-6)	4.92/ 4.94 ⁺	1.956(1)	3.029/ 3.133 ⁺
44 ^g	(Me ₃ Si)CH	Ph	Li(THF) ₂	2.741(3)	1.961(2)	2.440(3)
45 ^{g*}	(Me ₃ Si)CH	Ph	Na(12-Krone-4) ₂	-	1.969(2)	-
46 ^g	(Me ₃ Si)CH	Ph	K(pmdeta)	3.275(1)	1.969(3)	3.262(3)
29b	Me ₂ N	Me ₂ N	Na(THF)	2.963(1)	1.937(2)	2.682(2)
29c	Me ₂ N	Me ₂ N	K	3.301(1)/ 3.352(1)	1.947(3)/ 1.935(4)	3.044(3)/ 4.492(3)
						2.946(4)/ 3.537(4)

*Vollständig separiertes Ionenpaar, ⁺keine Fehler in der Quelle vorhanden, b)⁵⁵, d)⁵⁷, g)⁵⁹.

Beim Vergleich der Festkörperstrukturen von **29Na** und **29K** mit in der Literatur bekannten Strukturen von Alkyl- und Arylalkalimetallphosphanid-Boranen wird deutlich, dass eine starke Abhängigkeit von zusätzlich in der Struktur enthaltenen koordinierenden Substanzen gegeben ist. So neigen sowohl **44**⁵⁹ und **36**⁵⁵ wie auch **29Na** zur Ausbildung von Koordinationspolymeren, allerdings ohne, dass diese aus weiteren Untereinheiten (z.B. Dimeren) bestehen. Unter der Verwendung von drei zähniigen Aminliganden können Dimere (**46**)⁵⁹ oder bei der Verwendung von Kronenethern (**45**)⁵⁹ sogar vollständig separierte Ionenpaare erhalten werden, die isoliert im Kristall vorliegen. Eine Besonderheit stellt die Schichtstruktur von **29K** dar, da -obwohl in der Lösung Kronenether vorhanden war- sie diesen nicht enthält und alleinig die vorhandenen Anionen die Kaliumkationen koordinativ absättigen. Der Phosphor-Metall-Abstand in **29Na** (2.963(1) Å) liegt nahe dem Durchschnittswert für Phosphor-Natriumabstände in vergleichbaren Verbindungen mit 2.908 Å⁶², während der Phosphor-Kalium-Abstand von **29K** (3.301(1)/ 3.352(1) Å) vergleichbar mit dem der Kaliumphosphanide (3.332 Å⁶²) ist. Die Phosphor-Boran-Abstände der in Tabelle 7 aufgeführten Derivate liegen alle in einem engen Bereich von 1.935-1.969 Å, wobei die Abstände von **29Na** und **29K** vergleichbar mit dem ebenfalls weniger sterisch anspruchsvoll substituiertem **36** sind.

⁶² CSD-Datenbankrecherche zum Fragment R2PNa/K vom 26.06.2019.

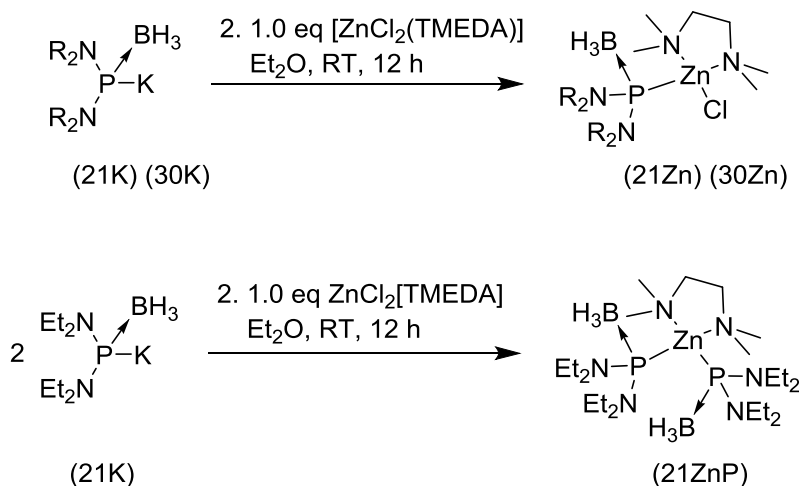
4.2 Umsetzung von Alkalimetall-Diaminophosphan-Boranen mit Elektrophilen

Umsetzungen der Alkalimetall-Diaminophosphan-Borane mit Elektrophilen eröffnet einen einfachen Zugang zu neuen funktionalisierten Phosphan-Boranen, welche, insofern eine Entschützung möglich ist, auch in funktionalisierte Phosphane umgewandelt werden können. Aufgrund der im Vorfeld angedeuteten Hydrolyseempfindlichkeit der metallierten Diaminophosphan-Borane wurden diese durch Deprotonierung der entsprechenden Diaminophosphan-Borane hergestellt und ohne Isolation und weitere Reinigung *in situ* mit einem Elektrophil zur Reaktion gebracht.

4.2.1 Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden

Die spektroskopische Charakterisierung des Magnesiumderivats **29Mg** (s. 4.1.3) belegt, dass auch Diaminophosphanid-Borane mit anderen als Alkalimetallkationen zugänglich sein sollten. Als möglicher Zugangsweg zu solchen Verbindungen bieten sich Metathesereaktionen der Alkalimetall-Phosphanid-Borane mit geeigneten Metallsalzen (z. B. Halogeniden) an. Dieser Weg erscheint besonders geeignet für die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit Diaminophosphanid-Boranen als Ligand. Als Einstieg wurde die Synthese entsprechender Zinkkomplexe angegangen, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften enge Analogien zu den Magnesiumderivaten zeigen sollten⁶⁵.

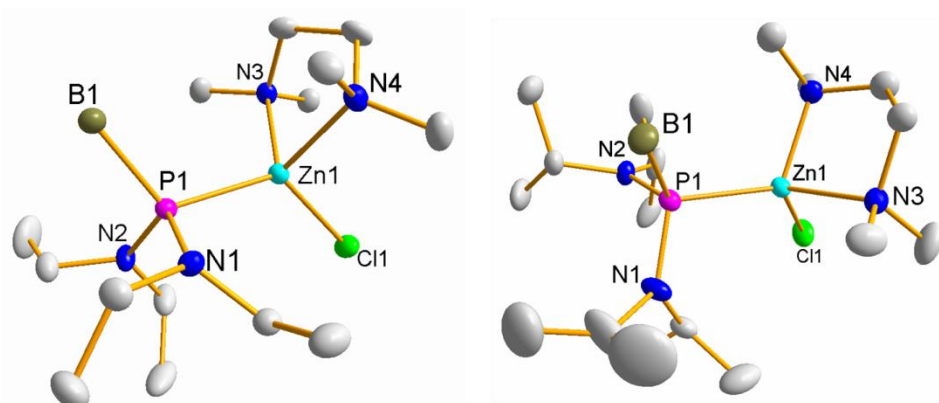
⁶⁵ C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2008.



Schema 26: Eintopfsynthese zur Darstellung von **29Zn** (R = Et) und **30Zn** (R = *i*-Pr), sowie Versuch zur Darstellung homoleptischen Zinkkomplexes mit dem postulierten Produkt **21ZnP**.

Zur Darstellung erschienen Umsetzungen von Alkalimetall-phosphanid-Boranen mit N,N'-Tetramethylethylendiamin-Zinkdichlorid vielversprechend. Das Zinksalz ist leicht in wasserfreier Form erhältlich und nicht hygroskopisch, was die Unterdrückung unerwünschter Hydrolysereaktionen erleichtern sollte. Zur Durchführung der Metathesen wurden die Kaliumsalze **21K** und **30K** aus den entsprechenden Phosphan-Boranen und überschüssigem (ca. 1.2 Äquivalenten) KHMDS erzeugt und *in situ* mit N,N'-Tetramethylethylendiamin-Zinkdichlorid umgesetzt. Die Reaktion kann per ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden und verläuft in beiden Fällen selektiv. Die erwarteten Metatheseprodukte lassen sich als farblose, hydrolyselabile Kristalle isolieren und wurden spektroskopisch charakterisiert. Zusätzlich konnten Einkristalle für röntgenkristallographische Untersuchungen erhalten werden.

Beide Produkte zeigen ein für an Boran koordinierte Phosphane typisches Quartett. Die $^1J_{\text{P}^{11}\text{B}}$ -Kopplungskonstante ist für **21Zn** mit 74 Hz identisch mit der von **21** ($^1J_{\text{P}^{11}\text{B}} = 74 \text{ Hz}$) und liegt für **30Zn** mit 62 Hz im Bereich der Alkalimetallverbindungen **30Li** ($^1J_{\text{P}^{11}\text{B}} = 62 \text{ Hz}$) und **30K** ($^1J_{\text{P}^{11}\text{B}} = 64 \text{ Hz}$). Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale liegen für **21Zn** ($\delta^{31}\text{P} = 94.2 \text{ ppm}$) zwischen und für **30Zn** (97.3 ppm) über denen der Phosphanborane (**21** $\delta^{31}\text{P} = 80.2 \text{ ppm}$, **30** $\delta^{31}\text{P} = 46.3 \text{ ppm}$) und der entsprechenden Alkalimetallphosphanid-Borane (**21K** $\delta^{31}\text{P} = 130.7 \text{ ppm}$, **30K** $\delta^{31}\text{P} = 46.3 \text{ ppm}$).



	21Zn	30Zn
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
P1Zn1	2.359(1)	2.359(1)
P1B1	1.947(4)	1.944(5)
P1N1	1.701(3)	1.703(3)
P1N2	1.683(3)	1.696(3)
N1P1N2	115.0(1)	111.6(2)
N1P1B1	107.8(1)	110.5(2)
N2P1B1	107.2(2)	109.4(2)
B1P1Zn1	116.0(1)	112.1(2)

Abbildung 20: Links Molekülstruktur von **21Zn**; Rechts Molekülstruktur von **30Zn**; Unten: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°). Thermal ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Molekülstrukturen beider Komplexe enthalten (verzerrt) tetraedrisch koordinierte Phosphor- und Zink-Atome mit transoider Lage der Bor- und Chloratome bezüglich der P-Zn-Achse. Die NPN-Winkel sind mit 114.989(134)° (**21Zn**) bzw. 111.559(150)° (**30Zn**) sowie die BPZn-Winkel mit 116.001(113)° bzw. 112.136(156)° aufgeweitet. Die Phosphor-Zink-Abstände sind mit 2.3589(8) Å (**21Zn**) bzw. 2.3590(11) Å (**30Zn**) identisch. Die Aminosubstituenten des Phosphan-Borans weisen wie schon die Verbindungen **29Na** und **29K** mit 1.7005(26) Å, 1.6826(27) Å (**21Zn**) bzw. 1.7027(30) Å, 1.6960(31) Å (**30Zn**) zwei unterschiedliche Abstände auf, die miteinander vergleichbar sind.

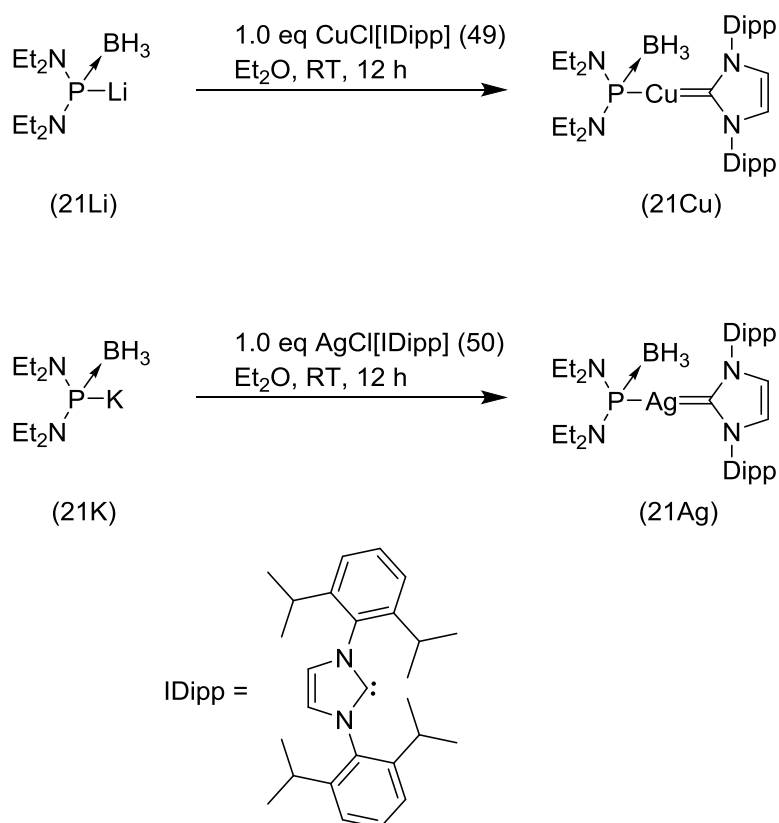
Anders als die von Noltes *et. al.* untersuchten Alkyl- und Arylphosphanide von Zink, welche als Polymere vorliegen und damit eine schlechte Löslichkeit aufweisen⁶⁴, stellen **21Zn** und **30Zn** nach bisherigem Kenntnisstand die ersten monomeren sowie die ersten diamino-substituierten Zinkphosphanide dar. Der monomere Charakter der Komplexe kann in diesem Fall darauf zurückgeführt werden, dass sowohl das Phosphor- als auch das Zink-Atom koordinativ abgesättigt sind.

⁶⁴ J. G. Noltes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **84**, **1965**, 782.

Zum Versuch der Darstellung eines homoleptischen Zinkkomplexes wurde N,N'-Tetramethylethyldiamin-Zinkdichlorid mit 2 Äquiv. **21K** umgesetzt.

Die Reaktion verläuft mäßig selektiv und liefert ein Hauptprodukt, welches, neben kleineren Mengen an Nebenprodukten, in einem Reaktionsgemisch erhalten werden kann. Die ^{31}P -NMR-Daten des Hauptprodukts ($\delta^{31}\text{P} = 124.5$ ppm, $^1J_{\text{P}^{11}\text{B}} = 74$ Hz) unterscheiden sich deutlich von denen des heteroleptischen Komplexes **21Zn** ($\delta^{31}\text{P} = 94.2$ ppm, $^1J_{\text{P}^{11}\text{B}} = 74$ Hz), zeigen aber große Ähnlichkeiten mit denen von **21K** ($\delta^{31}\text{P} = 130.7$ ppm, $^1J_{\text{P}^{11}\text{B}} = 53$ Hz). Durch Kristallisation aus der Reaktionslösung konnte ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden, der sich als extrem hydrolyselabil erwies, sich in dem zur Fixierung verwendeten perfluorierten Öl zersetzt und somit nicht für Einkristallröntgenstrukturanalyse präpariert werden konnte.

Reaktionen von **21Li** oder **21K** mit Imidazolycarbenkomplexen **49** bzw. **50** lieferten einen Zugang zu Diaminophosphanid-Boran-Komplexen von Kupfer(I) und Silber(I) (**Schema 27**).



Schema 27: Schema: Eintopfsynthesen zur Darstellung von **21Cu** und **21Ag**.

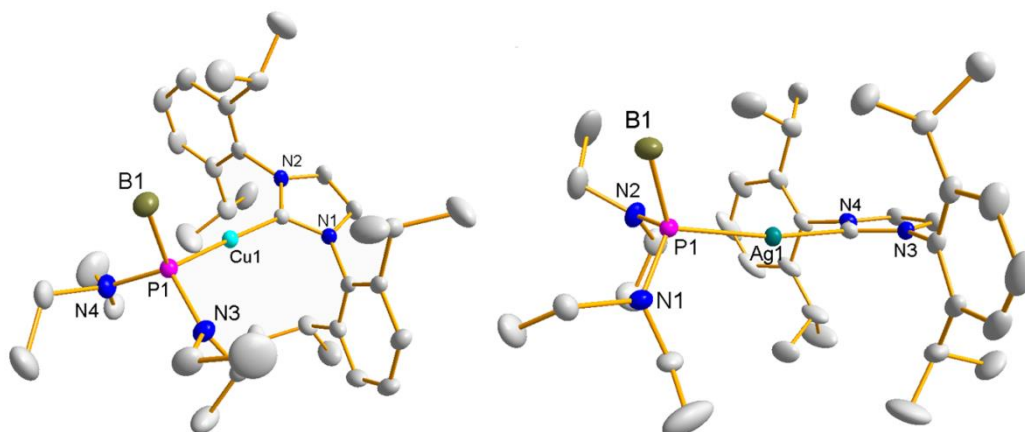
Beide Reaktionen erfolgen analog zu den Umsetzungen mit Zinkhalogeniden ausgehend von **21K** und **49** bzw. **50** in einer Eintopfsynthese. Die Bildung von **21Cu** verläuft selektiv und

kann anhand des charakteristischen ^{31}P -NMR-Signals bei einer chemischen Verschiebung von 123.8 ppm identifiziert werden. Die $^1J_{\text{P}^{11}\text{B}}$ -Kopplung ist wegen zu stark ausgeprägter Linienverbreiterung nicht aufgelöst, lässt sich allerdings aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum bestimmen und liegt mit 68 Hz zwischen den für **21** (74 Hz) und **21Zn** (62 Hz) gefundenen Werten. Der Komplex kann in Form farbloser Kristalle isoliert werden und wurde durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Da **21Ag** zu Zersetzung neigt, wurde die Synthese unter Kühlung und Lichtausschluss durchgeführt. Nach Aufarbeitung wurde auch hier ein farbloser Feststoff erhalten, welcher NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Umkristallisation lieferte neben einem braunen unlöslichen Produkt für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle.

Im Vergleich zu **21Cu** ist das ^{31}P -NMR-Signal von **21Ag** zu höheren Frequenzen verschoben ($\delta^{31}\text{P} = 132.8$ ppm). Das Signal erscheint infolge der Spinkopplung mit den benachbarten Silberatomen als ein breites Dublett mit einer Aufspaltung von ca. 590 Hz. Unterschiedliche Kopplungen mit den beiden Silberisotopen (^{109}Ag , $I = 1/2$, 48.2 %nat. Häufigkeit, ^{107}Ag , $I = 1/2$, 51.8 %nat. Häufigkeit) sind aufgrund großer Linienbreite ebenso wenig aufgelöst wie die $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplung, deren Größe allerdings aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum ($^1J_{\text{P}^{11}\text{B}} = 50$ Hz) bestimmt werden kann

Neben dem Hauptprodukt ist noch ein weiteres unbekanntes silberhaltiges Nebenprodukt im ^{31}P -NMR-Spektrum sichtbar ($\delta^{31}\text{P} = 123.3$ ppm, $^1J_{\text{PAg}} = 497$ Hz), was darauf hindeutet, dass bei Auflösung eine Reaktion unter Dismutation von Liganden oder partieller Solvolyse erfolgt. Dieser Verbindung können zwei Protonensignale zugeordnet werden. Das erste zeigt bei einer chemischen Verschiebung von 3.42 ppm aufgrund einer hohen Linienverbreiterung keine Feinstruktur. Das zweite Signal bei 1.20 ppm zeigt ebenfalls eine Verbreiterung, allerdings ist hier eine Multiplettstruktur erkennbar. Ob es sich hierbei um ein Isomer oder Oligomer handelt, konnte nicht genauer bestimmt werden. Allerdings liegt aufgrund der Signalverbreiterung die Vermutung nahe, dass es sich um eine Struktur handelt, die einer Dynamik unterliegt.



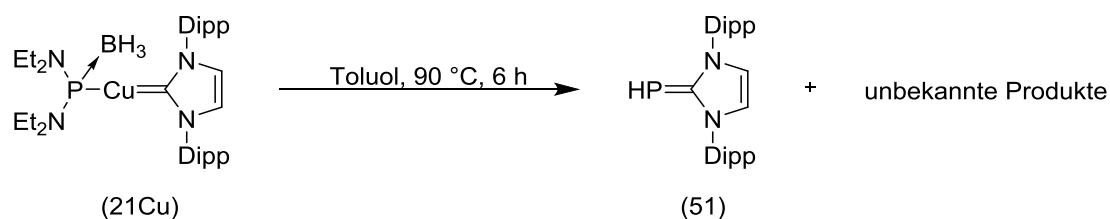
21Cu		21Ag	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Raumgruppe	P2 ₁ /c
P1Cu1	2.211(1)	P1Ag1	2.365(1)
P1B1	1.941(2)	P1B1	1.942(1)
P1N3	1.694(2)	P1N1	1.694(1)
P1N4	1.698(2)	P1N2	1.693(2)
N3P1N4	113.6(1)	N1P1N2	113.2(1)
N3P1B1	106.2(1)	N1P1B1	108.8(1)
N4P1B1	108.8(1)	N2P1B1	107.5(1)
N3P1Cu1	105.4(1)	N1P1Ag1	110.4(1)
N4P1Cu1	107.6(1)	N2P1Ag1	103.9(1)
B1P1Cu1	115.4(1)	B1P1Ag1	113.1(1)
P1Cu1C1	172.0(1)	P1Ag1C9	169.4(1)
B1P1Cu1C1	59.1(1)	B1P1Ag1C9	72.6(4)

Abbildung 21: Links Molekülstruktur von **21Cu**; Rechts Molekülstruktur von **21Ag**; Unten: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°). Thermal ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Molekülstrukturen beider Komplexe enthalten (verzerrt) tetraedrisch koordinierte Phosphor- sowie linear koordinierte Übergangsmetallatome. Ebenso wie schon der Zinkkomplex **21Zn** weisen beide Molekülstrukturen aufgeweitete N1/ 3-P1-N2/ 4-Winkel (113.6(1)° (**21Cu**) bzw. 113.2(1)° (**21Ag**)) und B1P1Cu1/Ag1-Winkel (115.4(1)° bzw. 113.1(1)°) auf. Die Winkel zwischen den Stickstoffatomen und der Phosphor-Übergangsmetall-Bindung N3/ 4-P1-Cu1 (105.4(1)° / 107.6(1)°) bzw. N1/ 2-P1-Ag1 (110.4(1)° / 103.9(1)°) zeigen eine leichte Verkippung der Substituenten entgegengesetzt zur Bindungsachse. Die Zunahme der Phosphor-Übergangsmetall-Abstände von **21Cu** (2.211(1) Å) zu **21Ag** (2.365(1) Å) reflektiert den zunehmenden Ionenradius von Cu(I) zu Ag(I)⁶⁰. Auffällig ist, dass im Unterschied zu **21Zn** und **30Zn** die PN-Abstände mit 1.694(2) Å, 1.698(2) Å (**21Cu**) und 1.694(2) Å, 1.693(2) Å (**21Ag**) ununterscheidbar sind. Sowohl in **21Cu** als auch in **21Ag** weicht der Winkel der Phosphan-Boran-Substituenten zur Normalen der Ringebene des N-

heterozyklischen Carbens, von dem für eine symmetrische Anordnung zu erwartenden Wert von 0° ab. Ob hierfür sterische Effekte oder, wie von Grubba *et. al.*⁶⁵ beschrieben, dispersive Effekte verantwortlich sind, wurde an dieser Stelle nicht genauer untersucht. Die Phosphor-Metall-Kohlenstoff-Winkel von $172.0(1)^\circ$ (**21Cu**) und $169.4(1)^\circ$ (**21Ag**) ähneln dem für das von Corrigan *et al.* synthetisierte {Bis(Trimethylsilyl)phosphanyl}-{1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene}-Kupfer(I), gefundenen Winkel⁶⁶ von 173.4° .

Der Kupferkomplex **21Cu** ist im Gegensatz zum Silberkomplex **21Ag** bis ca. 90°C thermisch stabil: Bei längerem Erhitzen in siedendem Toluol (110°C) wird überraschenderweise selektiv die Bildung des anhand seiner chemischen Verschiebung von -133.6 ppm und einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 165 Hz identifiziertem, von Cicač-Hudi *et. al.*⁶⁷ beschriebenen Phosphoralkens **51** als einziges detektierbares phosphorhaltiges Produkt nachgewiesen.



Schema 28: Thermolyse von **21Cu** in Toluol.

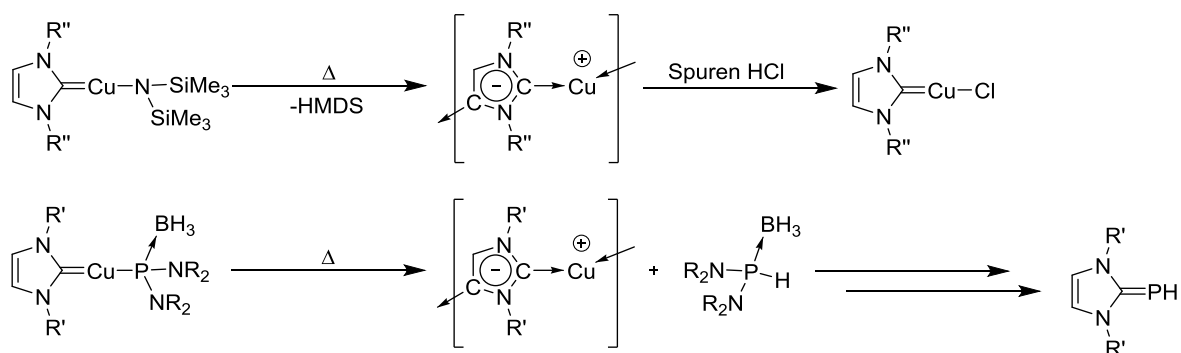
Der Bildungsmechanismus von **51** bleibt unklar. Eine naheliegende Vermutung ist, dass der erste Schritt der Thermolysereaktion analog zu der von Coyle *et al.* beschriebenen⁶⁸, thermisch induzierten intra- oder intermolekularen Deprotonierung carbenstabilisierter Kupfer(I)amide erfolgt. Hierbei wird ein Proton des N-Heterozyklus durch das Amid abstrahiert, und es bildet sich ein Koordinationspolymer aus, welches anschließend mit Spuren von HCl zu **49** reagiert (**Schema 29**). Analog könnte der Diaminophosphanid-Boran-Ligand als starke Base reagieren und einen ähnlichen Mechanismus induzieren, welcher in der Bildung von **51** resultiert.

⁶⁵ N. Szykiewicz, Ł. Ponikiewski, R. Grubba, *Dalton transactions*, **47**, **2018**, 16885.

⁶⁶ B. Khalili Najafabadi, J. F. Corrigan, *Dalton transactions*, **44**, **2015**, 14235.

⁶⁷ M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmaier, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, **2016**, 649.

⁶⁸ J. P. Coyle, E. R. Sirianni, I. Korobkov, G. P. A. Yap, G. Dey, S. T. Barry, *Organometallics*, **36**, **2017**, 2800.



Schema 29: Mechanismus zur Thermolysereaktion von carbenstabilisierten Kupfer(I)amiden und hypothetischer Mechanismus der Thermolysereaktion von **21Cu**. R = Et, R' = Dipp, R'' = *t*-Bu.

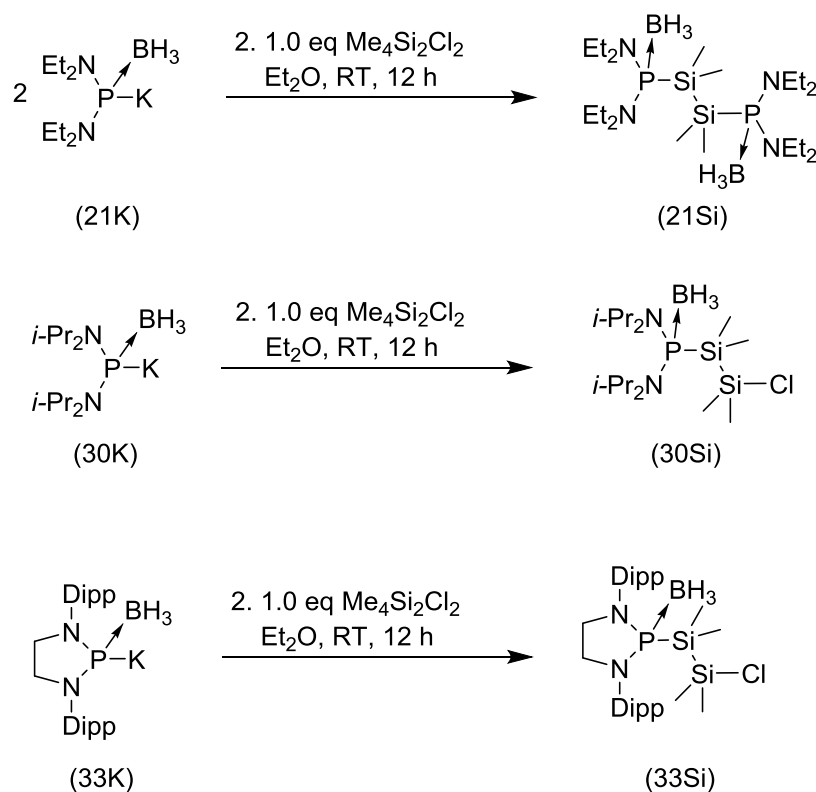
Zusammen mit **21Zn** und **30Zn** stellen **21Cu** und **21Ag** die ersten Vertreter der Übergangsmetallverbindungen von Diaminophosphan-Boranen dar. Versuche zur Darstellung weiterer Komplexe diesen Typs wurden anhand von Umsetzungen von **21K** mit Triphenylphosphan-Kupfer(I/II)halogeniden sowie Dimethoxyethannickel(II)chlorid unternommen. In beiden Fällen wurde die Bildung eines Metallspiegels beobachtet, und es konnten keine Komplexe isoliert werden. Die unterschiedlichen Befunde belegen, dass die chemische Stabilität der Übergangsmetallkomplexe mit Diaminophosphanid-Boran-Liganden entscheidend durch die Eigenschaften der Ko-Liganden beeinflusst wird. Ausschlaggebend für die Stabilität der NHC-Komplexe dürfte in erster Linie das kinetisch inerte Verhalten der NHC-Liganden sein.

4.2.2 Reaktionen mit Halogensilanen und Halogenstananen

Berichte über Diaminophosphane, welche als dritten Substituenten eine Trialkyl⁶⁹- oder Triarylsilyl⁷⁰ bzw. Trialkylstanylgruppe⁶⁹ tragen, sind auf wenige Beispiele beschränkt. Diaminophosphane mit anderen Silyl- oder Stanyl-Substituenten sind gänzlich unbekannt. Im Folgenden werden die Umsetzungen von Alkalimetall- Diaminophosphan-Boranen mit Dihalogendisilanen und Halogenstananen näher beleuchtet, die einen synthetisch vielseitigen Zugang zu neuen Diamino-Silyl- und -Stanylphosphanen eröffnen können. Hierbei wurden das kommerziell erhältliche Dichlorotetramethyldisilan (als bifunktionelles Silan) und Triphenylzinnchlorid eingesetzt.

⁶⁹ H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, **1994**, 1194.

⁷⁰ E. E. Nifantiev, N. S. Vyazankin, S. F. Sorokina, L. A. Vorobieva, O. A. Vyazankina, D. A. Bravo-Zhivotovsky, A. R. Bekker, *Journal of Organometallic Chemistry*, **277**, **1984**, 211.



Schema 30: Reaktion von **21K**, **30K** und **33K** mit Dichlorotetramethyldisilan.

Die Phosphanid-Borane **21K**, **30K** und **33K** reagieren mit Dihalogenetetramethyldisilan unter Salzmethatase zu den Diaminosilylphosphan-Boranen **21Si**, **30Si** und **33Si**. Eine Funktionalisierung der verbleibenden SiCl-Funktion in **30Si** und **33Si** durch im Überschuss eingesetztes Phosphanid-Boran erfolgt nicht, vermutlich als Folge des sterischen Anspruchs der Phosphan-Boran-Fragmente. Die erhaltenen Produkte können als farblose Kristalle (**21Si**, **33Si**) oder als gelbes Öl (**30Si**) isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und im Falle von **21Si** bzw. **33Si** mittels Elementaranalyse und röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden.

Tabelle 8: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Silylphosphane **21Si**, **30Si** und **33Si** in C₆D₆.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J_{\text{PB}}$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	$^nJ_{\text{PSi}}$ [Hz]
21Si	89.9	77	-36.4	-19.0	82**
30Si	94.3	70	-32.2	25.2/ -20.4	22(n = 1)/ 77 (n = 2)
33Si	119.6	-	-33.5	24.2*	23**

*Das ^{29}Si -Signal des Me_2SiCl -Fragments konnte nicht beobachtet werden,** Wert entspricht der Summe aus 1J und 2J -Kopplungskonstanten.

Die scheinbar einfache Aufspaltung des ^{29}Si -NMR-Signals von **21Si** (Dublett) und die Beobachtung nur eines anstelle von zwei ^{29}Si -NMR-Signalen für **33Si** erscheinen zunächst nicht mit, den vorgeschlagenen Molekülstrukturen vereinbar. Diese sind jedoch eindeutig

durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bzw. Röntgenstrukturanalyse belegt. Die Signalaufspaltung im Fall von **21Si** ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das erwartete Multiplett (X-Teil eines ABX-Spinsystems) zufällig zu einem scheinbar einfachen Dublett entartet. Im Fall von **33Si** ist davon auszugehen, dass das Signal der phosphorständigen SiMe_3 -Gruppe im ^1H - ^{29}Si -DEPT-Spektrum aufgrund einer ungünstigen Kombination von J_{HSi} und J_{HP} -Kopplungen stark abgeschwächt wurde.

Die Molekülstruktur von **21Si** im Kristall (**Abbildung 22**) zeigt keine Besonderheiten: einzelne Abstände und Winkel in den beiden Molekülhälften sind in guter Übereinstimmung miteinander und mit den entsprechenden Werten in **21Zn**, **21Cu**, **21Ag** und **21CS**.

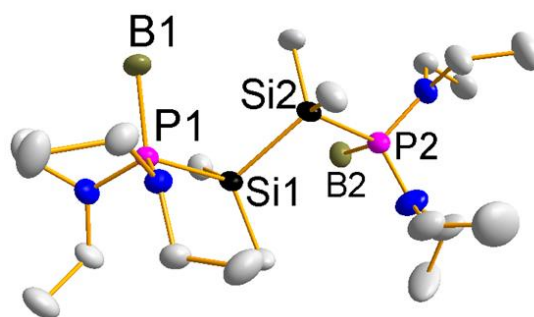


Abbildung 22: Molekülstruktur von **21Si**; Raumgruppe: $C2/c$, Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermalellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P1Si1 2.289(1), P1B1 1.924(4), P1N1 1.677(2), P1N2 1.677(2), N1P1N2 115.5(1), N1P1B1 110.2(1), N2P1B1 109.2(1), B1P1Si1 107.4(1), B1P1Si1Si2 44.8(1), P2Si2 2.299(1), P2B2 1.930(4), P2N3 1.677(2), P2N4 1.659(2), N3P2N4 110.6(1), N3P2B2 110.0(1), N4P2B2 111.1(1), B2P2Si2 106.5(1), B2P2Si2Si1 48.3(1), Si1Si2 2.363(1), P1Si1Si2P2 176.3(1).

Zusätzlich zeigen die Phosphorzentren bezüglich der Si-Si-Achse eine transoide Lage mit einem P1-Si1-Si2-P2-Torsionswinkel von $176.3(1)^\circ$. Entlang der jeweiligen P-Si-Bindungen stehen die Substituenten mit Diederwinkeln von $44.8(1)^\circ$ (B1-P1-Si1-Si2) bzw. $48.3(1)^\circ$ (B2-P2-Si2-Si1) verdrillt zur Si-Si-Bindung.

Die Festkörperstruktur von **33Si** beinhaltet zwei Konformere auf zwei kristallographisch unterschiedlichen Lagen. Während eine kristallographische Lage nur Konformer A enthält, sind auf der anderen Lage Konformer A und B im Verhältnis 64:36 fehlgeordnet. Aufgrund der Güte der vorliegenden Daten ist eine weitergehende Interpretation nicht sinnvoll.

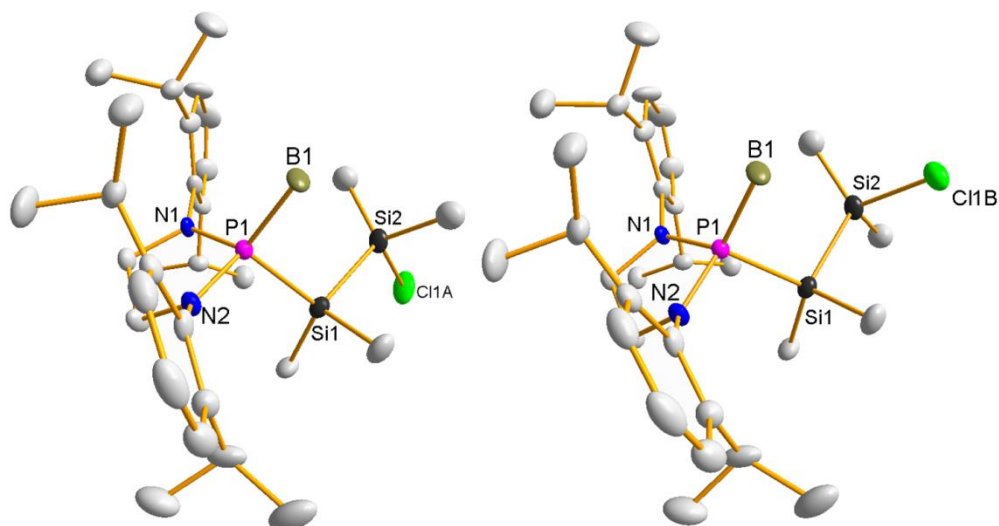


Abbildung 23: Kristallstruktur von **33Si**; Raumgruppe: $P2_1/c$, links: Konformer A, rechts: Konformer B. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Thermalellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bisphosphinotetraalkyldisilane könnten potenziell als höhere Homologe der Bisphosphinoethane betrachtet und eventuell als Chelatliganden eingesetzt werden. In der Literatur findet man als Beispiel für solch eine Koordination das von Stelzer *et. al.* dargestellte *cis*-Tetracarbonyl[1,2-bis(dimethylphosphino)-1,1,2,2-tetramethyldisilan-P,P]molybdän. Dieses wird allerdings nicht über die Komplexierung eines Bisphosphinotetraalkyldisilans an einen geeigneten Molybdäncarbonyl-Vorläufer dargestellt, sondern kann durch Umsetzung von Dichlorotetramethyldisilan mit *cis*-Tetracarbonylbis(lithiumdimethylphosphido)molybdän erhalten werden⁷¹.

Die Entschützung der beiden P-Donorfunktionen in **21Si** böte damit eine Möglichkeit, erstmals die Koordinationsschemie freier 1,2-Diphosphanyl-disilane untersuchen zu können. Als Weg dorthin wurden Umsetzungen des Addukts mit starken tertiären Aminbasen (DABCO) untersucht.

Die Reaktion von **21Si** mit DABCO bei 60 °C in Toluol verläuft unselektiv. ³¹P- und ¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigen sieben Signale im ³¹P-NMR- und drei Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum. Von den ³¹P-NMR-Signalen kann ein verbreitertes Signal bei ca. 89 ppm **21Si**, sowie ein Signal bei ca. 77 ppm, welches zusätzlich eine ¹J_{PH}-Kopplung mit 250 Hz zeigt, Bis(diethylamino)phosphan⁴⁴ zugeordnet werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum treten neben dem Signal für **21Si** ($\delta^{11}\text{B} = -36.4$ ppm, ¹J_{PB} = 56 Hz) zwei

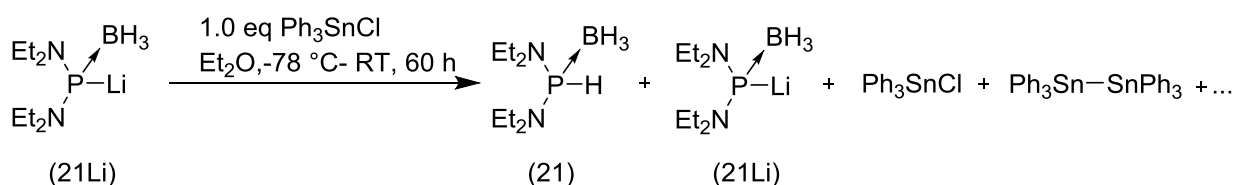
⁷¹ O. Stelzer, E. Unger, V. Wray, *Chem. Ber.*, **110**, **1977**, 3430.

weitere Signale auf, von denen eines als das DABCO-Bisboranaddukt ($\delta^{11}\text{B} = -10.9 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{BH}} = 99 \text{ Hz}$)⁷² identifiziert werden kann.

Ein einheitlicherer Reaktionsverlauf wurde beobachtet, wenn die Reaktion in Hexan durchgeführt wird. Hierbei wurde das Auftreten eines farblosen Niederschlags von DABCO-Bisboran beobachtet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Hauptsignal bei einer chemischen Verschiebung von 96.4 ppm (56 %), sowie zwei kleinere Signale bei 94.2 (9 %) und 94.5 ppm (16 %), und das erneute Auftreten von Bis(diethylamino)phosphan⁴⁴ ($\delta^{31}\text{P} = 78.6 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{PH}} = 250 \text{ Hz}$, 19 %). Alle unbekanntenen Signale zeigen ein Singulett, dessen Signalform nicht mehr die charakteristischen Merkmale einer Phosphor-Bor-Bindung aufweist. Das im Vergleich zum ^{31}P -NMR-Spektrum sensitivere ^{11}B NMR-Spektrum zeigt weiterhin auf, dass neben DABCO-Bisboranaddukt ebenfalls noch **21Si** im Produktgemisch vorliegt. Eine Isolation eines der entschützten Phosphane gelang nicht. Es wurde vermutet, dass die höhere Selektivität der in Hexan durchgeführten Reaktion darauf zurück zu führen ist, dass bei der Entschützung gebildetes DABCO-Bisboranaddukt gefällt wird und somit dieses nur in kleinerem Maße zu Nebenreaktionen zur Verfügung steht.

Die hier erstmals vorgestellten Verbindungen zeigen, dass eine selektive Phosphanierung von Halogensilanen mit Diaminophosphan-Boranen möglich ist und auch multifunktionelle Silane als Edukte eingesetzt werden können. Dass je nach sterischem Anspruch des Phosphanid-Boran-Fragments ein oder zwei Halogenatome substituiert werden können, bietet vielseitige Möglichkeiten, weitere funktionelle Moleküle aufzubauen.

Die Umsetzung von **21Li** mit Zinnhalogeniden erfolgt analog zu den vorher beschriebenen Reaktionen mit Halogensilanen.



Schema 31: Umsetzung von **21Li** mit Triphenylzinnchlorid.

Ein nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt Signale nicht umgesetzten Edukts bei 124.2 ppm (**21Li**), 81.1 ppm (**21**) und ein ebenfalls durch nicht aufgelöste Kopplung zu einem Boratom verbreitertes Signal einer unbekanntenen

⁷² H. C. Brown, B. Singaram, *Inorg. Chem.*, 19, 1980, 455.

Verbindung bei 102.6 ppm. Das Fehlen von $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten belegt, dass diesem Produkt nicht die erwartete Struktur eines Stannylphosphan-Borans zuzuordnen ist. Die Abwesenheit eines Stannylphosphans wird durch ein ^{119}Sn -Spektrum der Lösung weiter erhärtet. Das Spektrum enthält drei Singulets, von denen zwei dem eingesetzten Edukt Triphenylzinnchlorid ($\delta^{119}\text{Sn} = -98.3 \text{ ppm}$)⁷³ und dem ebenfalls bekannten Hexaphenyldistanan ($\delta^{119}\text{Sn} = -142.5 \text{ ppm}$)⁷⁴ zuzuordnen sind. Das dritte Singulett bei -71.0 ppm ist einem nicht bekannten Reaktionsprodukt zuzuordnen. Ob es sich hierbei um durch partielle Hydrolyse gebildetes Bis(triphenylzinn)oxid ($\delta^{119}\text{Sn} = -80.6 \text{ ppm}$)⁷⁵ handelt kann nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die Bildung von Hexaphenyldistanan kann als erster Hinweis darauf verstanden werden, dass, wie schon in Kapitel 4.1.4 beschrieben, die Alkalimetalldiaminophosphan-Borane nicht nur als Nukleophil, sondern auch als Reduktionsmittel reagieren können.

4.2.3 Reaktionen mit 1,2-Dibrombenzol

Phosphanierung organischer Verbindungen durch Einführung von P-Substituenten in aromatische Ringe ist von großem Interesse, da sich so zum Beispiel Liganden für die Übergangsmetallkatalyse⁷⁶ und frustrierte Lewis-säure/base-Addukte⁷⁷ aufbauen lassen. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Diphosphanierung von 1,2-Dihalogenaromaten, da die so zugänglichen Bisphosphane direkt als Chelatliganden eingesetzt werden können. Da Longeau *et al.* bereits gezeigt hatten, dass die Reaktion von 2,6-Dibrompyridin mit Phosphanid-Boranen eine Einführung von zwei Phosphanylfragmenten an einem aromatischen Ring auch in einem Schritt erlaubt,⁵⁴ wurde die Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol und Alkalimetall-Diaminophosphan-Boran mit dem Ziel der Darstellung von 1,2(Diaminophosphanyl-boran)benzol näher untersucht.

Als Reagenzien wurden sowohl Lithium- als auch Kalium-Diaminophosphanid-Boran verwendet. Umsetzung von 1,2-Dibrombenzol mit 2 bzw. 4 Äquivalenten **21Li** liefert eine Mischung des Phosphan-Borans **21** und 2-Brom-phenyl-bis(diethylamino)phosphan-Boran

⁷³ P. A. Chugunov, N. A. Troitskii, K. S. Nosov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *Russ Chem Bull*, **53**, **2004**, 2327.

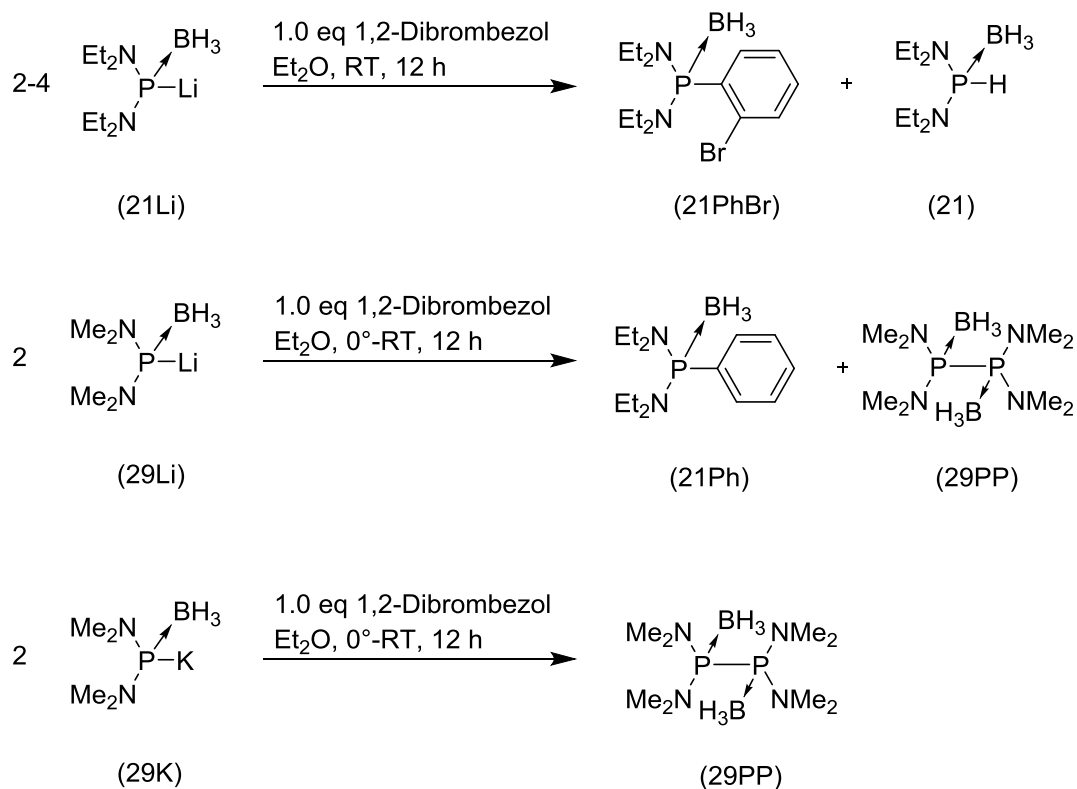
⁷⁴ B. M. Wile, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics*, **24**, **2005**, 1959.

⁷⁵ J. Holeček, M. Nádvorník, K. Handlří, A. Lyčka, *Journal of Organometallic Chemistry*, **241**, **1983**, 177.

⁷⁶ B. Zhao, X. Peng, Z. Wang, C. Xia, K. Ding, *Chem. Eur. J.*, **14**, **2008**, 7847.

⁷⁷ J. Bayardon, H. Laureano, V. Diemer, M. Dutartre, U. Das, Y. Rousselin, J.-C. Henry, F. Colobert, F. R. Leroux, S. Jugé, *J. Org. Chem.*, **77**, **2012**, 5759.

21PhBr. Die zu **21PhBr** homologe Iodverbindung war bereits von Knochel *et al.* als Produkt der Umsetzung von 1,2-Diodbenzol mit **21Li** beschrieben worden³⁴. **21PhBr** wurde nach Aufarbeitung in geringen Mengen erhalten und durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie charakterisiert.



Schema 32: Versuche zur nukleophilen Diphosphanierung von 1,2-Dibrombenzol.

Die Bildung von **21** ist möglicherweise durch eine Protonenübertragung von einer Komponente der Reaktionsmischung oder eingetragener Feuchtigkeit zu erklären. Die genaue Ursache bzw. Herkunft des Protons konnte bislang nicht geklärt werden. Das Ausbleiben der Disubstitution kann vermutlich auf sterische Hinderung zurückgeführt werden.

Die Molekülstruktur von **21PhBr** zeigt wie schon in **21K**, **21Cu** und **21Ag** eine verzerrt tetraedrische Koordination am Phosphorzentrum. Auffällig ist, dass der in Richtung des Br-Atoms geöffnete NPB-Winkel mit $116.8(1)^\circ$ am weitesten vom Tetraederwinkel mit 109.5° abweicht. Ob dies auf sterische Wechselwirkung mit dem Bromatom zurückzuführen ist, lässt sich vermuten, aber nicht beweisen. Die PN-Bindungsabstände sind mit $1.658(2) \text{ \AA}$ und $1.655(2) \text{ \AA}$ gleich groß, aber kürzer als im Fall von **21Cu** und **21Ag**.

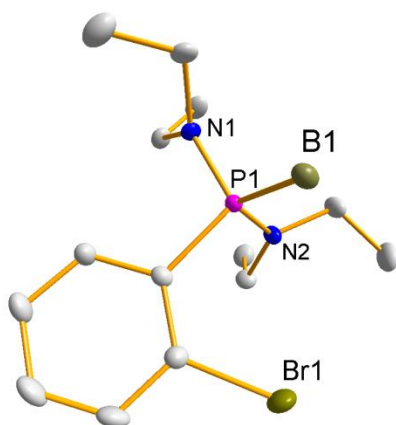
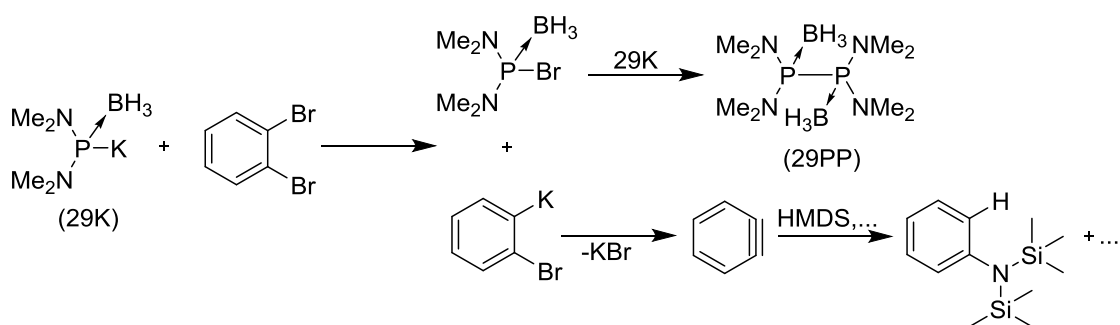


Abbildung 24: Molekülstruktur von **21PhBr**; Raumgruppe: $P2_1/c$; Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermalellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P1C1 1.832(2), P1B1 1.919(3), P1N1 1.658(2), P1N2 1.655(2), N1P1N2 108.5(1), N1P1B1 109.8(1), N2P1B1 116.8(1), B1P1C1 109.9(1), B1P1C1C2 63.4(2).

Ausgehend von der Annahme, dass sterische Hinderung durch Einsatz des dimethylamino-substituierten Phosphanid-Borans gemindert werden kann, wurde 1,2-Dibrombenzol mit **29K** umgesetzt. Überraschenderweise verläuft die Reaktion unter Bildung von **29PP**, welches erstmals von Nöth *et. al.* beschrieben⁷⁸ wurde. Nach Aufarbeitung kann Tetrakisdimethylaminodiphosphan-Diboran in Form farbloser Kristalle erhalten und mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

Das unerwartete Resultat kann durch einen Reaktionsverlauf erklärt werden, der an den von Jugé *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus⁷⁹ zur Bildung von (2-Borylphenyl)diphenylphosphan-Boran angelehnt ist und über Didehydrobenzol als Intermediat verläuft.



Schema 33: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **29PP**.

⁷⁸ H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **94**, **1961**, 1505.

⁷⁹ J. Bayardon, J. Bernard, E. Rémond, Y. Rousselin, R. Malacea-Kabbara, S. Jugé, *Organic letters*, **17**, **2015**, 1216.

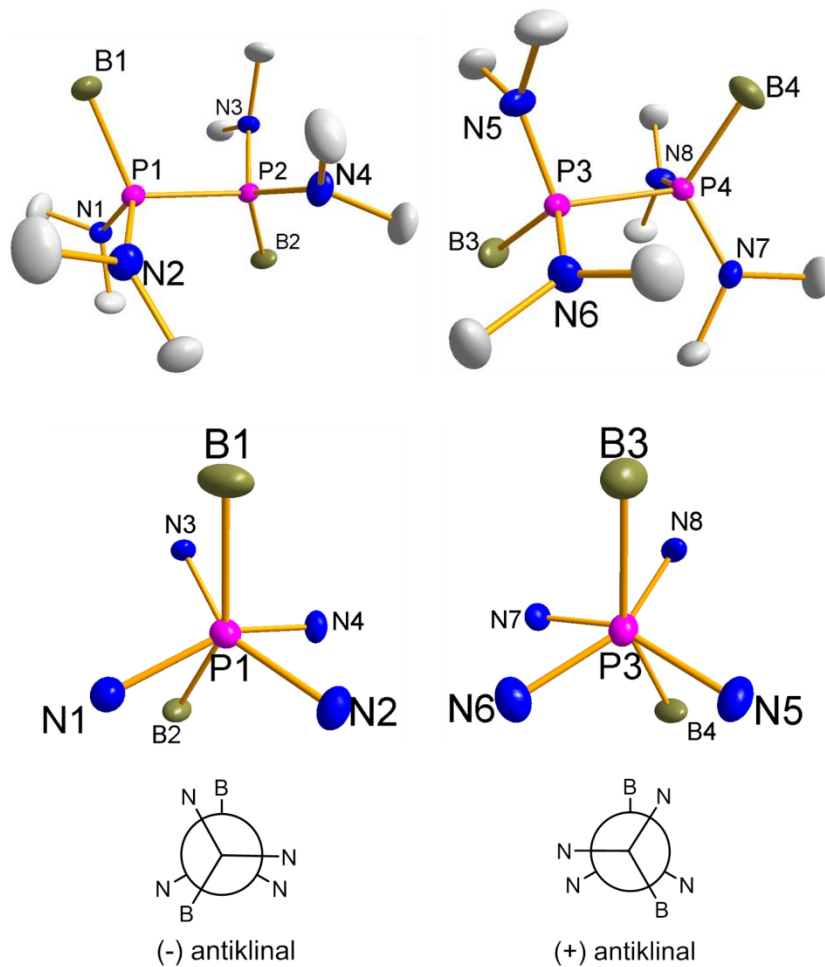
Danach reagiert das Phosphanid-Boran **29K** mit 1,2Dibrombenzol nicht wie erwartet unter Substitution, sondern unter Alkalimetall-Halogen-Austausch. Das dabei entstandene Halogenphosphan-Boran reagiert mit dem zweiten Äquivalent **29K** zu **29PP**, und das gleichzeitig entstandene 2-Bromphenyl-Kalium zerfällt unter Salzeliminierung und Bildung von transientem Didehydrobenzol, das über weitere Folgereaktionen abgefangen wird. Experimentelle Hinweise auf die Existenz eines Arins als Zwischenprodukt ergeben sich aus GC-MS-Spektrogrammen einer Reaktionslösung, in der sich N,N-bis(trimethylsilyl)anilin als Hydroaminierungsprodukt des Arins mit HMDS eindeutig identifizieren lässt. Die Identifizierung weiterer Nebenprodukte, die diesen hypothetischen Mechanismus stützen, gelang bisher nicht.

Die Kristallstruktur des erstmals von Nöth *et al.* beschriebenen Diphosphan-Diborans⁷⁸ war bislang unbekannt. Im Kristall liegen wie erwartet isolierte Moleküle ohne merkliche Wechselwirkungen zueinander vor. In der asymmetrischen Einheit finden sich zwei verschiedenen Rotamere, welche die von Grubba *et al.*⁶⁵ beschriebene typische antiklinale Konformation für sterisch anspruchsvoll substituierte Diphosphane einnehmen und sich nicht signifikant voneinander unterscheiden.

Die beiden Phosphoratome in einem Molekül besetzen kristallographisch unabhängige Positionen und sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Besonders auffällig ist, dass die Winkel zwischen den beiden P-B-Bindungen und der zentralen P-P-Achse deutlich ausgeprägte und jeweils unterschiedliche Abweichungen vom Tetraederwinkel aufweisen (P1-P2-P2 112.6(1)°, B2-P2-P1 116.7(9)°). Die Ursache für diese Winkeldeformation kann sehr wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Ob hierbei die dative Bindung leichter deformiert werden kann als die kovalenten PN- und PP-Bindungen kann vermutet werden. Der PP-Bindungsabstand ist mit 2.254(1) Å bzw. 2.256(1) Å nicht nur länger als der für Diphosphane gefundene Standardwert mit 2.214(22) Å⁸⁰, sondern auch länger als der für das von Carrell *et al.* beschriebene Teramethyldiphosphan-diboran mit 2.208(4) Å, liegt aber noch unterhalb der Werte, die für sterisch anspruchsvoll substituierte Diphosphane wie das Tetrakisdiisopropylaminodiphosphan (2.3013(13))⁸¹ gefunden werden.

⁸⁰ A. J. C. Wilson, V. Geist, *Cryst. Res. Technol.*, **28**, **1993**, 110.

⁸¹ R. Grubba, L. Ponikiewski, J. Chojnacki, J. Piekies, *Acta crystallographica. Section E*, **65**, **2009**, o2214.

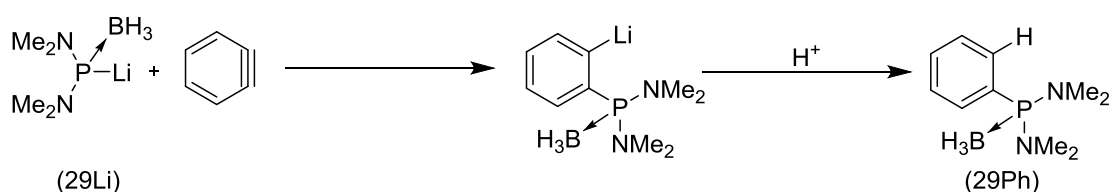


29PP			
Raumgruppe		P1	
P1P2	2.254(1)	P3P4	2.256(1)
P1B1	1.925(4)	P3B3	1.919(4)
P1N1	1.672(3)	P3N5	1.663(3)
P1N2	1.660(2)	P3N6	1.645(3)
N1P1N2	113.6(1)	N5P3N6	110.4(1)
N1P1B1	110.1(2)	N5P3B3	109.7(2)
N2P1B1	112.7(2)	N6P3B3	112.5(2)
B1P1P2	112.6(1)	B3P3P4	112.8(1)
B1P1P2N4	87.4(2)	B3P3P4N7	85.4(2)
P2B2	1.930(3)	P4B4	1.931(4)
P2N3	1.667(2)	P4N7	1.646(2)
P2N4	1.649(2)	P4N8	1.654(3)
N3P2N4	109.4(1)	N7P4N8	110.5(1)
N3P2B2	108.9(1)	N7P4B4	112.8(2)
N4P2B2	111.9(1)	N8P4B4	109.6(2)
B2P2P1	116.7(9)	B4P4P3	112.4(1)

Abbildung 25: Oben: Molekülstruktur beider Rotamere von **29PP**; Unten: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermalellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Da die Umsetzung von **29K** mit 1,2-Dibrombenzol zeigt, dass nicht nur simple sterische Effekte, sondern auch weitere Reaktionspfade (Alkalimetall-Halogen-Austausch) einen starken Einfluss auf die Bildung verschiedener Produkte haben, wurde weiterhin der Einfluss des verwendeten Alkalimetallkations auf die Produktverteilung untersucht. Die Umsetzung von **29Li** mit 1,2-Dibrombenzol wurde unter denselben Bedingungen wie die vorherig beschriebene Reaktion mit **29K** durchgeführt und liefert nach Isolation ein Produktgemisch, in dem **29PP** und **29Ph** kristallin nebeneinander vorliegen (**Schema 32**). **29Ph** konnte aus dem Gemisch NMR-spektroskopisch und mittels Einkristallröntgendiffraktometrie strukturell charakterisiert werden. Nach Abschätzung der Produktanteile im Gemisch aus ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten ergibt sich eine Zusammensetzung aus 35 % **29Ph** und 65 % **29PP**.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **29Ph** kann der vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung von **29PP** (**Schema 33**) liefern. Hierbei kann gebildetes Dedihydrobenzol in die Phosphor-Lithium-Bindung von nicht abreagiertem **29Li** insertieren, welches ein in ortho-Position lithiertes Phenylphosphan-Boran liefert, das durch Reaktion mit einer Protonenquelle (z.B. HMDS) zu **29Ph** abreagiert.



Schema 34: vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **29Ph**.

Die Molekülstruktur von **29Ph** zeigt ebenso wie diejenigen von **21Zn**, **21Cu**, **21Ag** und **21PhBr** eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung des Phosphoratoms. Die Bindungsparameter weisen hierbei eine starke Ähnlichkeit zu denen von **21PhBr** auf. Eine Ausnahme hiervon ist der mit 1.802(2) Å im Gegensatz zu 1.832(2) Å (**21PhBr**) kürzere P-C-Abstand. Ebenso kommt die Ringebene des Phenylsubstituenten anders als in **21PhBr** mit einem Torsionswinkel von B1P1C5C6 80.7(2) ° nahezu orthogonal zum Boransubstituenten zum Erliegen. Dass dies auf den geringeren sterischen Druck innerhalb des Moleküls, welcher sowohl durch weniger sterisch anspruchsvolle Stickstoffsubstituenten als auch das Fehlen des Bromsubstituenten in Orthoposition verringert wird, zurückzuführen ist, lässt sich vermuten.

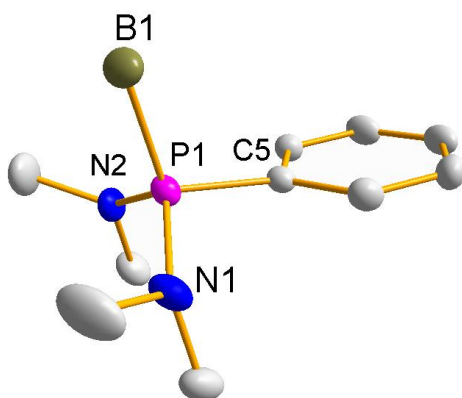


Abbildung 26: Molekülstruktur von **29Ph**; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermalellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1C5 1.802(2), P1B1 1.906(3), P1N1 1.658(2), P1N2 1.658(2), N1P1N2 115.4(1), N1P1B1 112.2(1), N2P1B1 111.8(1), B1P1C1 109.9(1), B1P1C5C6 80.7(2).

Die hier beschriebenen Reaktionen zeigen auf, dass auch mit den Edukten **29Li/K** und **21K** keine Doppelsubstitution an 1,2-Dihalogenbenzol möglich ist und dass sowohl die Sterik des Phosphanid-Borans als auch das eingesetzte Alkalimetall einen starken Einfluss auf die Bildung verschiedener Produkte und Produktgemische haben.

4.2.4 Nukleophile Addition an Kohlenstoffdisulfid

Reaktionen von Aminen und Phosphanen mit Heterokumulenen beschreiben ein vielseitiges Forschungsfeld mit vielen Anwendungen^{82,83,84,85}. Die am häufigsten eingesetzten Heterokumulene sind neben CO_2 und CS_2 besonders Carbodiimide und Iso(thio)cyanate^{86,87}. Es wurden Untersuchungen zur Reaktion von **21K** mit CO_2 und CS_2 durchgeführt. Da sich im ersten Fall nur ein schwerlöslicher farbloser Feststoff isolieren ließ, welcher nicht weiter charakterisiert werden konnte, wird an dieser Stelle nur auf die Reaktion von **21K** mit CS_2 näher eingegangen.

⁸² D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.*, **103**, **2003**, 3857.

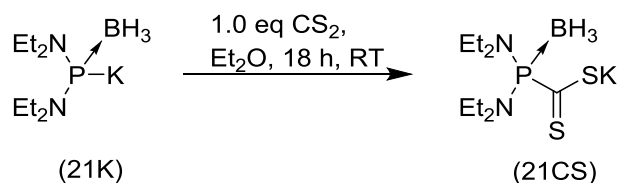
⁸³ S. Wang, C. Xi, *Chemical Society reviews*, **48**, **2019**, 382.

⁸⁴ W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2006**, 3812.

⁸⁵ W.-X. Zhang, L. Xu, Z. Xi, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **51**, **2015**, 254.

⁸⁶ A. Julián, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.*, **7**, **2017**, 1372.

⁸⁷ I. S. R. Karmel, M. Tamm, M. S. Eisen, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **54**, **2015**, 12422.



Schema 35: Umsetzung von **21K** mit CS₂ unter Ausbildung von **21CS**.

Die Reaktion von in situ gebildetem **21K** mit Kohlenstoffdisulfid läuft innerhalb von 18 h bei Raumtemperatur vollständig ab. Die gebildete Verbindung kann nach Abtrennen schwerlöslicher Nebenprodukte durch Filtration aus Diethylether und anschließendem Zusatz von Pentan durch Kristallisation bei -24 °C in Form von roter Kristalle erhalten werden und wurde durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und röntgenkristallographisch charakterisiert. Das Produkt ist luft- und feuchtigkeitsstabil und kann in normalen Apparaturen ohne Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet werden. Dies hat zur Folge, dass **21CS** in kristalliner Form 0.5 Kristallwasser enthält.

Kalium-bis(diethylamino)phosphan-boran-dithiocarboxylat-semi-hydrat besitzt im Festkörper eine salzartige Struktur. Die tetraedrische Koordinationsgeometrie des Phosphoratoms im Anion mit PN-Abständen von P1N1 = 1.653(3) Å, P1N2 = 1.662(4) Å und einem P1-B1-Abstand von 1.915(6) Å entsprechen den für **21Ag** gefundenen Strukturmerkmalen.

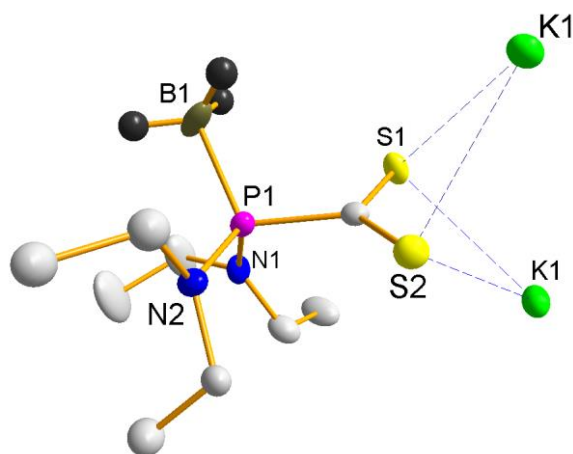


Abbildung 27: Molekülstruktur von **21CS**; Raumgruppe: C2/c; Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Thermal ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1C9 1.849(4), P1B1 1.915(6), P1N1 1.653(3), P1N2 1.662(4), C9S1 1.686(4), C9S2 1.680(5), S1K1 3.231(1)/ 3.279(2), S2K1 = 3.272(1)/ 3.435(2), N1P1N2 110.4(2), N1P1B1 112.1(3), N2P1B1 110.5(2), B1P1C9 108.9(2), S1C9S2 126.0(2), K1S1K1 84.0(1), K1S2K1 81.0(1).

Die identischen C-S-Abstände in der Dithiocarboxylat-Funktion (C9S1 = 1.6861(43), C9S2 = 1.6801(46)) deuten auf eine vollständige Delokalisation der negativen Ladung über das SCS-

Fragment hin. Die Dithiocarboxylatgruppe bindet als μ_2 -verbrückender Ligand an zwei Kaliumionen, wobei S1 mit S1-K1 von 3.231(1) Å und S1-K1* von 3.279(2) Å kürzere Abstände aufweist als S2 mit S2-K1 von 3.435(2) Å bzw. S2-K1* von 3.272(1) Å.

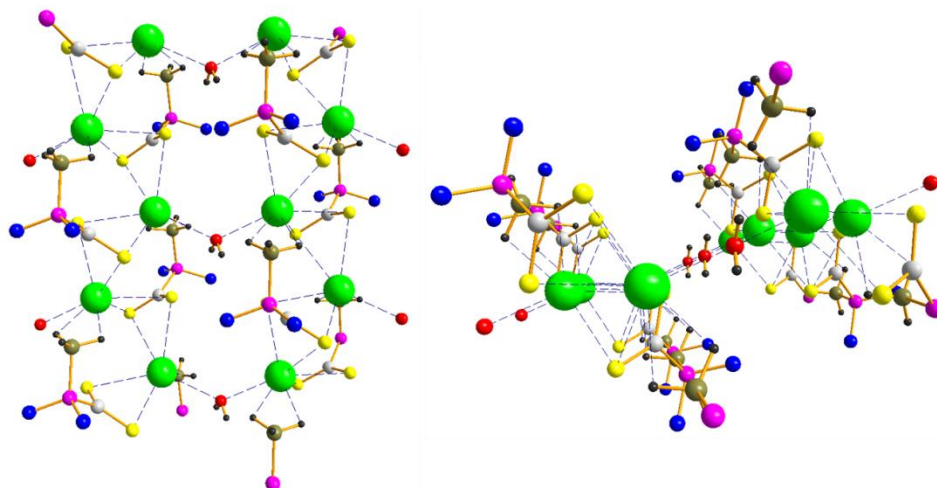


Abbildung 28: Ausschnitt der Kristallstruktur von **21CS**; Links: Blickrichtung entlang der c-Achse; Rechts: Blickrichtung entlang der b-Achse; Ausgewählte Bindungswinkel (°): K1K1K1 106.1(1), K1O1K1 130.0(2). Wasserstoffatome sowie Kohlenstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Darstellung als *Ball and Stick* Model.

Jedes Kaliumion wird durch die vier Schwefelatome der Dithiocarboxylationen zweier Anionen, die η^2 -gebundene BH_3 -Gruppe eines weiteren Anions sowie das O-Atom des im Kristall enthaltenen, ebenfalls als μ_2 -Ligand fungierenden H_2O -Moleküls koordiniert. Somit ergibt sich wie in **29K** für jedes Kaliumatom eine Koordinationszahl von sieben.

Die Kaliumkationen und die Dithiocarboxylationen bilden eindimensionale unendliche Stränge entlang der b-Achse, die durch eine Zick-Zack-Anordnung der Metallionen (K1-K1-K1-Winkel 106.07(4)°) gekennzeichnet sind. Diese Stränge werden durch die Sauerstoffatome der Wassermoleküle zu Schichten verknüpft (K1-O1-K1 = 130.0(2)°).

Abgesehen von Dialkyl- und Arylphosphadithiocarboxylaten⁸⁸, welche als Liganden Anwendung finden, und einem [Bis(dimethylamino)phosphadithiocarboxylato]molybdän-Komplex⁸⁹, welcher durch Insertion eines Kohlenstoffdisulfid-Moleküls in eine Phosphor-Molybdän-Doppelbindung entsteht, stellt **21CS**, nach bestem Wissen, das erste vollständig charakterisierte Alkalimetallsalz eines Diamino-substituierten Phosphanyl-dithiocarbonats dar.

⁸⁸ K.-H. Yih, Y.-C. Lin, M.-C. Cheng, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1305.

⁸⁹ E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.*, **96**, **1984**, 705.

4.2.5 Übersicht über Trends von Strukturparametern und NMR-Daten in Diaminophosphan-Boranen

Ein abschließender Vergleich der Struktur- und NMR-Daten aller synthetisierten Diaminophosphan offenbart Trends, die der Variation von P- (und N-)ständigen Substituenten zugeschrieben werden können.

Um die Einflüsse der PH-Funktionalisierung auf die spektroskopischen Daten und die Bindungslängen und -winkel des Diaminophosphan-Boran-Fragments zu untersuchen werden die erhaltenen Verbindungen im Folgenden gegenübergestellt.

Tabelle 9: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der untersuchten Diaminophosphan-Borane.

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J_{\text{PB}}$ [Hz]
29	C ₆ D ₆	89.2	-40.2	72
29Li	THF-d ₈	145.9	-34.6	32
29Na	THF-d ₈	145.0	-34.3	49
29K	THF-d ₈	142.9	-32.9	49
29Mg	THF-d ₈	142.4	-33.0	49
29PP	C ₆ D ₆	95.8	-35.4	*
21	C ₆ D ₆	80.2	-39.1	74
21Li	THF-d ₈	128.0	-34.1	56
21K	THF-d ₈	130.7	-32.4	53
21Zn	C ₆ D ₆	94.2	-33.7	74
21Cu	C ₆ D ₆	123.8	-33.6	68
21Ag	C ₆ D ₆	132.8	-32.6	56
21PhBr	C ₆ D ₆	91.5	-38.3	76
21CS	C ₆ D ₆	93.4	-34.0	*
21Si	C ₆ D ₆	89.9	-36.4	77
30	C ₆ D ₆	46.3	-35.6	72
30Li	THF-d ₈	61.8	-32.9	62
30K	C ₆ D ₆	53.4	-29.5	64
30Zn	C ₆ D ₆	97.3	-30.7	62
30Si	C ₆ D ₆	94.3	-32.2	70
32K	THF	170.6	-28.6	28
31K	THF-d ₈	201.6	-29.5	24
33 ⁴⁵	C ₆ D ₆	81.8	-40.3	*
33Li	THF-d ₈	185.7	-32.2	29
33K	THF-d ₈	187.7	-29.9	26
33Si	C ₆ D ₆	119.6	-33.5	*

*Nicht bestimmbar.

Im Allgemeinen lässt sich erkennen, dass P-metallierte Derivate im ³¹P-NMR-Spektrum die am weitesten zu höheren Frequenzen verschobenen Signale aufweisen. Eine Ausnahme

hiervon ist die zinkhaltige Verbindung **21Zn**. Ob hierbei erhöhte kovalente Bindungsanteile eine Rolle spielen, kann bislang nicht geklärt werden. Darüber hinaus ist bei den Verbindungen **30Li-Si** kein eindeutiger Trend ersichtlich.

Die ^{11}B -Signale weisen einen Einfluss sowohl der P- als auch N-ständigen Substituenten auf. So ist bei gleichem Stickstoffsubstituent immer das Signal des H-substituierten Phosphan-Borans am weitesten zu niedrigen Frequenzen verschoben. Hierbei muss beachtet werden, dass bei den Messungen der Alkalimetallverbindungen ein koordinierendes Lösungsmittel eingesetzt wurde und somit Lösungsmittelleffekte nicht ausgeschlossen werden können. Bei Variation der Stickstoffsubstituenten kann eine Verschiebung der Signale zu höheren Frequenzen mit zunehmender Größe der Substituenten beobachtet werden. Eine Ausnahme stellt hierbei das Phosphan-Boran **33** dar.

Wie bei den spektroskopischen Parametern heben sich auch die Strukturdaten der P-metallierten Phosphanid-Borane von denen der Derivate mit kovalent gebundenen Substituenten ab.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der einkristalin erhaltenen Verbindungen.

Verbindung	PX	P1B1 [Å]	P1N1 [Å]	P1N2 [Å]	NPN [°]
29Na	P-Na	1.937(2)	1.752(1)	1.699(1)	108.9(1)
29K	P-K	1.947(3)	1.697(2)	1.741(2)	109.3(1)
29PP	P-P	1.925(4)	1.672(3)	1.660(2)	113.6(1)
29Ph	P-C	1.906(2)	1.658(2)	1.658(2)	115.4(1)
21Zn	P-Zn	1.947(4)	1.701(3)	1.683(3)	115.0(1)
21Cu	P-Cu	1.941(2)	1.694(2)	1.698(2)	113.6(1)
21Ag	P-Ag	1.942(3)	1.694(2)	1.693(2)	113.2(1)
21PhBr	P-C	1.919(3)	1.658(2)	1.655(2)	108.5(1)
21CS	P-C	1.915(6)	1.653(3)	1.662(4)	110.4(2)
21Si	P-Si	1.924(4)	1.677(2)	1.677(2)	115.5(1)
30Zn	P-Zn	1.944(5)	1.703(3)	1.696(3)	111.6(2)

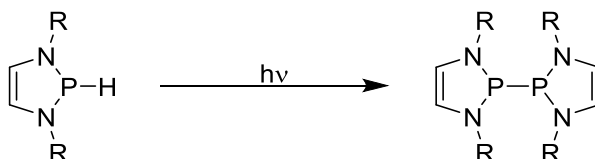
Metall-phosphanid-Borane weisen etwas größere P-B-Abstände (1.93 -1.94 Å) als die kovalenten sekundären bzw. silylierten Phosphan-Borane auf (P-B 1.92 -1.93 Å).

Für die Übergangsmetallkomplexe **21Cu**, **21Ag** und **30Zn** kann die größere PB-Bindungslänge über die Rückbindung der am Metallzentrum vorhandenen gefüllten d-Orbitale in das antibindene Orbital der PB-Bindung erklärt werden. In den Verbindungen **29Na** und **29K** könnte die Ausbildung agostischer Wechselwirkungen zwischen den Hydriden

des Boransubstituenten und dem Alkalimetalkation für die lange Bor-Phosphor-Bindung verantwortlich sein (s. 4.1.6). Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, dass der NPN-Winkel der Verbindungen mit 108° und 109° vergleichbar mit den Winkeln in den nichtmetallsubstituierten Verbindungen sind.

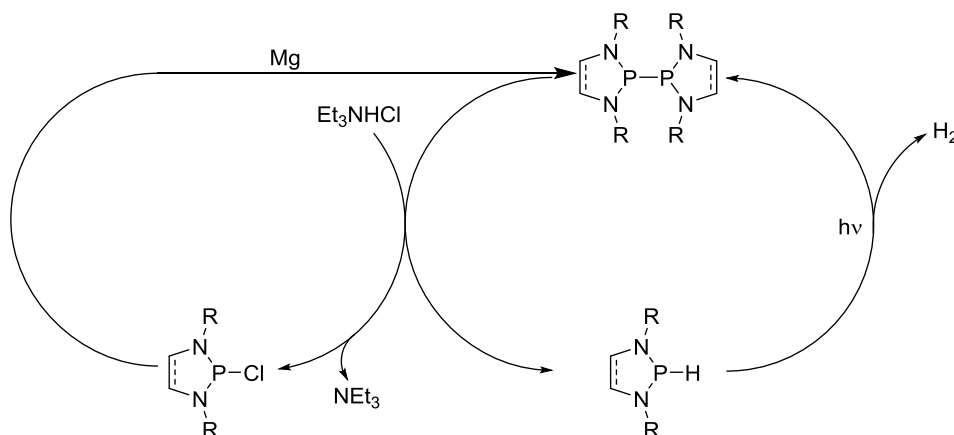
4.3 Neue Erkenntnisse zur PH-/PP-Aktivierung in sekundären Diaminophosphanen und Tetraaminodiphosphanen

Aufbauend auf Vorarbeiten von Haghverdi, der erstmals die Reaktion eines sekundären Diazaphospholens unter Ausbildung des korrespondierenden Diphosphan mit Sonnenlicht²⁵ beschrieb, konnten Puntigam *et al.* zeigen, dass diese Dehydrokupplung von UV-Licht induziert werden kann und Wasserstoff als Nebenprodukt liefert³⁶.



Schema 36: Lichtinduzierte Dehydrokupplung eines 1,3,2-Bisdiazaphospholens ($R = t\text{-Bu}$).

Zusätzlich kann diese Reaktivität ausgenutzt werden, um die in aprotischen Lösungsmitteln gehemmte Reduktion von Triethylaminhydrochlorid mit Magnesium zu Wasserstoff zu katalysieren. Das Diphosphan fungiert dabei als photochemisch an- und abschaltbarer Katalysator.



Schema 37: Durch UV-Licht gesteuerte Wasserstoff Erzeugung aus Triethylaminhydrochlorid ($R = \text{Dipp}$).

Theoretische Rechnungen geben Hinweise dass die Bildung von Wasserstoff und Diphosphan über ein bimolekulares Aggregat aus zwei sekundären Diazaphospholenen erfolgt.

Dass die zyklische Struktur der sekundären Diaminophosphane eine wichtige Voraussetzung für das Ablaufen der Reaktion ist, zeigen erfolglose Versuche der UV-Aktivierung azyklischer Diaminophosphane⁹⁰.

Von entscheidender Bedeutung für das Ablaufen des in Schema 37 dargestellten Katalysezyklus⁵⁶ sind zwei Elementarschritte, nämlich die photochemische Aktivierung der PH-Bindung im sekundären Diazaphospholen und die homolytische Spaltung der PP-Bindung im Diphosphan⁹¹. Da die photochemische Aktivierung sekundärer Phosphane nur für zyklische Derivate möglich zu sein scheint, soll nun der Einfluss der Ringgröße, sowie Ringsysteme mit höheren Homologen (z.B. Silizium) auf die Dehydrokupplung untersucht werden. Weiterhin sollen neben den sekundären Phosphanen auch die analog substituierten Diphosphane auf sowohl ihre thermische- als auch eine photolytische PP-Aktivierung untersucht werden. Letzteres ist von besonderem Interesse, da die thermische Homolyse von Diphosphanen auf sterisch anspruchsvoll substituierte Diphosphane beschränkt ist und weiterhin eine Alternative zur schaltbaren Radikalerzeugung darstellt, welches den Einsatz von (wenig sterisch anspruchsvoll substituierten) Diphosphanen als Photoinitiatoren ermöglichen könnte.

Im Folgenden werden erst die Synthesen der für das Studium der Aktivierungsreaktionen benötigten Substrate, und anschließend Untersuchungen zur thermisch und photolytisch induzierten Aktivierung von PP/PH-Bindungen beschrieben.

4.3.1 Synthese der Edukte

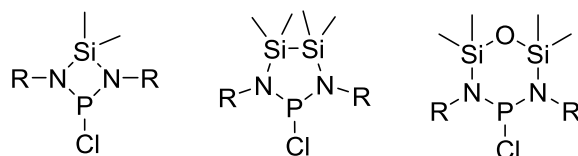
Um den Einfluss der Einbindung der Ringgröße näher zu beleuchten, werden N-Heterozyklische Diaminophosphane mit vier- bis sechsgliedrigen Ringen untersucht. Für die Heterozyklensynthese werden α,ω -Diamine benötigt. Da silylierte Vorstufen dieses Typs besonders leicht zugänglich sind^{92,93}, wurden die in Schema 38 abgebildeten Silaheterozyklen als Ausgangsmaterialien ausgesucht. Darüber hinaus wurden zwei azyklische Diaminophosphane dargestellt, von denen eines sterisch anspruchsvolle (**56PP**) und eines aromatische Stichstoffsubstituenten (**57PP**) trägt.

⁹⁰ M. Blum, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2014**.

⁹¹ D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, **2012**, 3989.

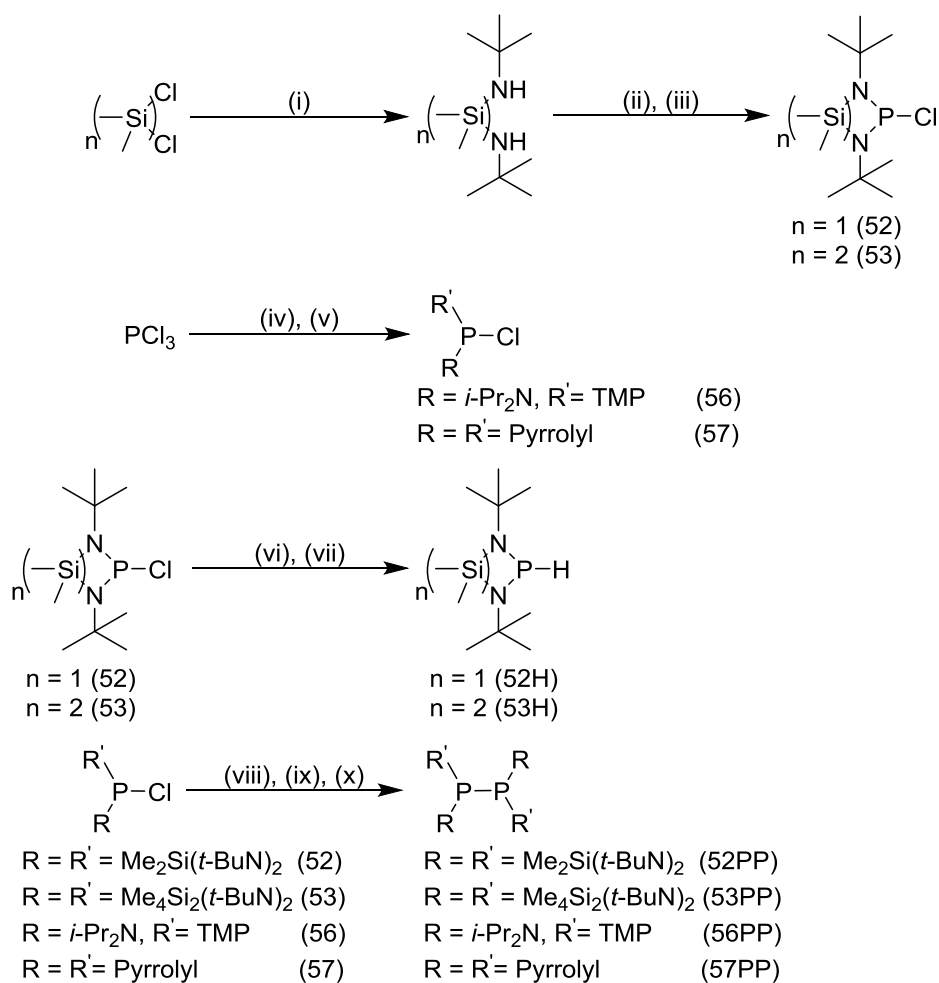
⁹² Antoine Baceiredo, Tsuyoshi Kato, Rodriguez, Amparo Prades, Sébastien Marrot, Saint-Jalmes, US 2016/0159830 A1, **2016**.

⁹³ B. Wrackmeyer, J. Schiller, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **47**, **1992**, 662.



Schema 38: Übersicht über verschiedene Siliziumheterozyklen.

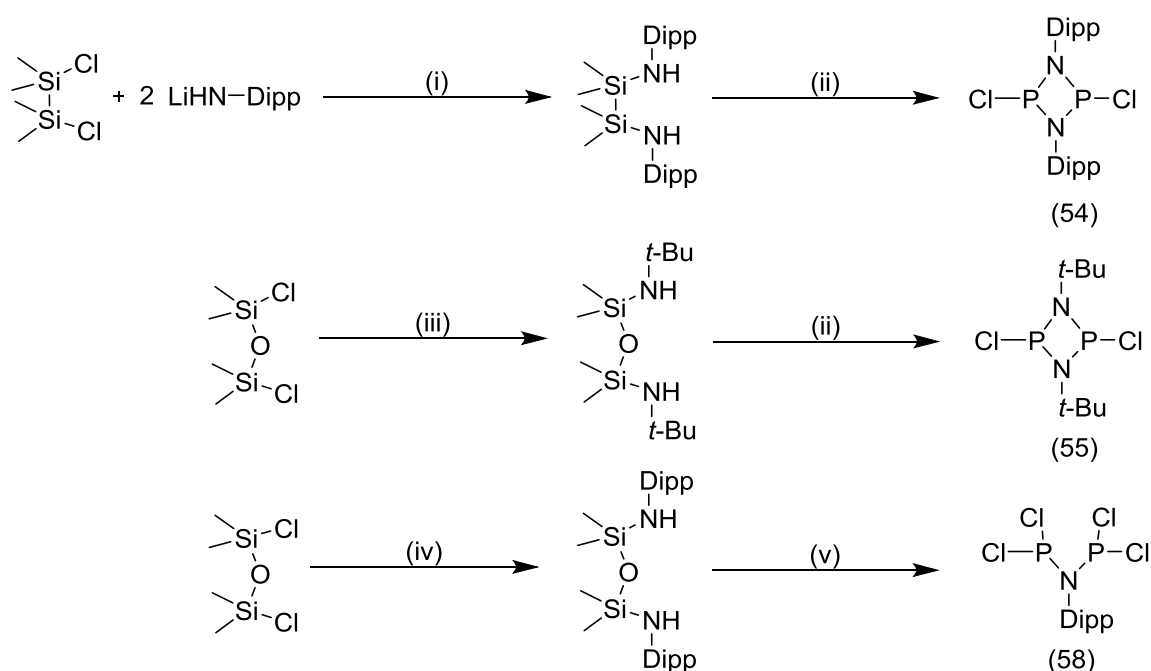
Die Synthese der bereits bekannten Verbindungen **52**⁹² und **53**⁹³ erfolgte in zwei Stufen durch doppelte Aminierung des jeweiligen Methylchlorosilans und anschließenden Ringschluss mit Phosphortrichlorid.



Schema 39: Syntheschema der Zielverbindungen. (i) *t*-BuNH₂, Hexan, -78 °C – RT, 12 h; (ii) *n* = 1, *n*-BuLi, PCl₃, THF, -78 °C – RT, 12 h; (iii) *n* = 2, *n*-BuLi, PCl₃, Et₂O, -78 °C – RT, 12 h; (iv) 1. *i*-Pr₂NH, THF, -78 °C – RT, 12 h, 2. *n*-BuLi, TMPH, THF -78 °C – RT, 12 h; (v) Pyrrol, NEt₃, Et₂O, -78 °C – RT, 12 h; (vi) *n* = 1, LiAlH₄, THF, 0 °C – RT, 1 h; (vii) *n* = 2, LiBEt₃H, Hexan, 0 °C – RT, 15 min; (viii) *n* = 1,2, Mg, I₂, THF, 2 h, Ultraschallbad; (ix) (42), Na, Hexan, 48 °C, 6 h, (x) (43), Mg, I₂, THF, 3.5 h, Ultraschallbad.

Beide Produkte lassen sich in moderaten Ausbeuten erhalten und spektroskopisch charakterisieren. Zusätzlich wurden von beiden Chlorphosphanen erstmals Kristalle für Einkristallröntgendiffraktometrie erhalten.

Versuche, ein Diazaphosphadisilolidin mit N-Arylsubstituenten (Dipp) analog zu **53** zu synthetisieren, resultierten in einem Produktgemisch mit dem Diazaphosphetidin **54** als Hauptkomponente (**Schema 40**), welches sich anhand des ^{31}P -NMR-Signals bei einer chemischen Verschiebung von 211 ppm identifizieren⁹⁴ lässt.



Schema 410: Darstellung von α,ω -Diaminodisilanen und -disiloxanen und Umsetzungen mit Phosphortrichlorid. (i) THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ – RT, 12 h; (ii) $n\text{-BuLi}$, PCl_3 , THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ – RT, 12 h; (iii) $t\text{-BuNH}_2$, THF $-78\text{ }^\circ\text{C}$ – RT, 12 h, (iv) Dipp-NHLi, Et_2O , $-78\text{ }^\circ\text{C}$ – RT, 4 h; (v) PCl_3 , NEt_3 , THF $-78\text{ }^\circ\text{C}$ – RT, 12 h.

Ein ähnliches Ergebnis konnte bei dem Versuch beobachtet werden, ausgehend von einem Dichlorotetramethyldisiloxan einen sechsgliedrigen Ring aufzubauen. Anders als bei **53** reagiert das Di-*tert*-butylamino-disiloxan mit PCl_3 nicht unter Ausbildung eines N-heterozyklischen Phosphans, sondern liefert als Hauptprodukt das Diazaphosphetidin **55**, welches an seiner charakteristischen chemischen Verschiebung von 207 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum identifizierbar ist⁹⁵. Umsetzung eines N-Dipp-substituierten Diaminodisiloxans, mit Phosphortrichlorid lieferte das Bis(dichlorophosphino)anilin (**58**), das und NMR-

⁹⁴ N. Burford, C. A. Dyker, A. D. Phillips, H. A. Spinney, A. Decken, R. McDonald, P. J. Ragona, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **43**, **2004**, 7502.

⁹⁵ A. Bashall, A. d. Bond, E. L. Doyle, F. García, S. Kidd, G. T. Lawson, M. C. Parry, M. McPartlin, A. d. Woods, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.*, **8**, **2002**, 3377.

spektroskopisch sowie mittels Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert werden konnte. Die erhaltenen Daten stimmen mit den in der Literatur⁹⁶ beschriebenen überein.

Die bevorzugte Bildung von Diazaphosphetiden und Bis(dichlorophosphino)anilinen lässt vermuten, dass der geringere induktive Effekt (+I) der Arylsubstituenten auf die Stickstoffatome in Reaktionen mit PCl_5 die Aktivierung der NSi-Bindung erleichtert. Im Gegensatz hierzu sind die analogen Heterozyklen der höheren Gruppe 15 Homologe sowohl für Arsen⁹⁷ und Antimon⁹⁸ wie auch für Bismut⁹⁹ bekannt. Aufgrund des Ausgangs der Synthesen beschränken sich die im Folgenden diskutierten Untersuchungen an zyklischen Systemen auf Verbindungen, welche von **52** und **53** abgeleitet sind. Daneben lassen sich die azyklischen Chlorphosphate **56**¹⁰⁰ und **57** in zwei bzw. einer Stufe aus den eingesetzten Aminen oder Amiden in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten. Hierbei konnte **57** als farbloses Öl und **56** erstmals als farblose Kristalle isoliert werden.

Die Synthese der sekundären Phosphate **52H** und **53H** kann durch Umsetzung der Chlorphosphate **52** und **53** mit einem Hydridübertragungsreagenz realisiert werden. Hierzu erwiesen sich LiAlH_4 bzw. LiHBet_3 für die Synthese von **52H** und **53H** als geeignet. Selektive Bildung von **52H** ist nach 1 h im ^{31}P NMR-Spektrum nachweisbar ($\delta^{31}\text{P} = 113$ ppm, $^1J_{\text{PH}} = 112$ Hz). Wird die Reaktionsmischung zur Vervollständigung des Umsatzes 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wird die Bildung eines roten, nicht phosphorhaltigen Nebenprodukts beobachtet. Nach bisherigem Kenntnisstand kann keine Aussage darüber getroffen werden ob es sich hierbei um eine Aluminiumspezies handelt. Ebenso konnte **52H** aufgrund der extremen Oxidations- und/ oder Feuchtigkeitsinstabilität bislang nicht isoliert werden.

Im Gegensatz dazu verläuft die Bildung von **53H** selektiv. Das Produkt kann nach Aufarbeitung isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Reduktion von **52** zum Diphosphan **52PP** ist bereits von Frank *et. al.* beschrieben, allerdings ist die Bildung von Nebenprodukten zu beobachten. Isolierung des Diphosphans

⁹⁶ N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.*, **80**, **2002**, 1404.

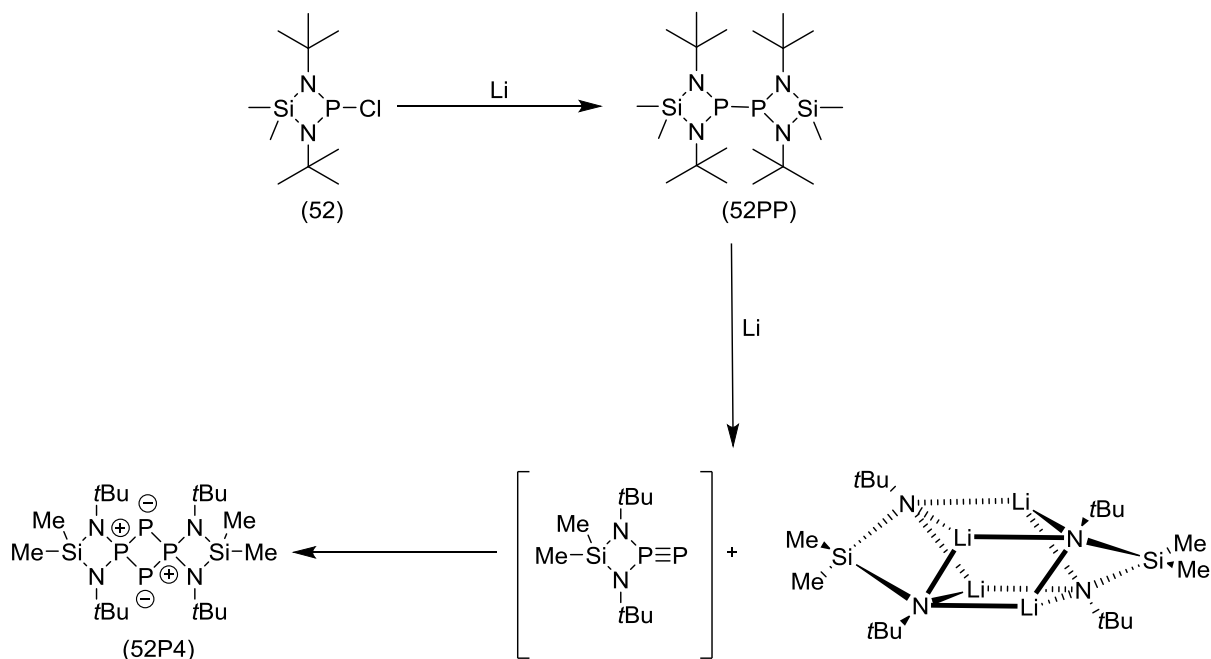
⁹⁷ U. Wannagat, F. Rabet, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **6**, **1970**, 155.

⁹⁸ R. J. Schwamm, A. J. Edwards, C. M. Fitchett, M. P. Coles, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **48**, **2019**, 2953.

⁹⁹ R. J. Schwamm, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **46**, **2017**, 4066.

¹⁰⁰ G. R. Gillette, A. Igau, A. Baceiredo, G. Bertrand, *New Journal of Chemistry*, **1991**, 393.

gelang dabei nicht, allerdings konnte das Abbauprodukt (**52P4**) als kristalliner Feststoff erhalten werden¹⁰¹.



Schema 421: Reduktion von **38** mit Lithium nach Frank *et. al.*¹⁰¹ und Folgereaktionen.

Da der Verdacht besteht, dass die unselektive Reaktion von **52** durch die harschen Reaktionsbedingungen (2 d Refluxieren in THF) bedingt ist, wurde nach einer Variante unter milderer Bedingungen gesucht. Da im Vorfeld dieser Arbeit durchgeführte Reduktionen von Chlorphosphanen mit Mg in Anwesenheit katalytischer Mengen Iod im Ultraschallbad zu sehr guten Ergebnissen geführt hatten^{45,90}, wurde auch **52** unter diesen Bedingungen umgesetzt. ³¹P-NMR-Untersuchungen zeigten, dass bereits nach 2 h eine selektive und quantitative Reaktion zum erwarteten Diphosphan **52PP** ($\delta^{31}\text{P} = 188 \text{ ppm}$) erfolgt war (**Schema 39**). Ein Rohprodukt wurde nach Extraktion des Reaktionsgemischs in Form eines gelben Öls erhalten, das durch NMR-Spektroskopie charakterisiert und für weitere Versuche eingesetzt werden konnte. Eine weitere Aufreinigung des Rohprodukts durch Kristallisation bei -24 und -78 °C sowie thermische Trennverfahren wie Destillation und Sublimation blieben ohne Erfolg oder lieferten aufgrund der thermischen Belastung quantitativ unidentifizierte Zersetzungsprodukte.

Dasselbe Syntheseprotokoll kann für die Darstellung von **53PP** und **57PP** verwendet werden. Die Produkte wurden in diesem Fall nach Extraktion aus der Reaktionsmischung und

¹⁰¹ W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1996, 1512.

Kristallisation aus Hexan bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ als farblose kristalline Feststoffe erhalten und spektroskopisch sowie mittels Elementaranalyse charakterisiert werden.

Die Darstellung von **56PP** erfolgt ebenfalls im Ultraschallbad mit Natrium als Reduktionsmittel, welches nach 6 h einen vollständigen Umsatz liefert. Die Isolation des Diphosphans gestaltete sich als schwierig, da das Diphosphan ab $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu Homolyse neigt und in einem Gleichgewicht mit dem Phosphanylradikal **56P** vorliegt⁹⁰. Einzelne Einkristalle von **56PP** konnten allerdings nach Vakuumsublimation aus dem öligen Rohprodukt erhalten werden.

4.3.2 Festkörperstrukturen der Chlor- und Diphosphane

Im Folgenden werden die aus den einkristallröntgendiffraktometrischen Daten erhaltenen Kristallstrukturen der synthetisierten Chlor- und Diphosphane beschrieben und im Zusammenhang mit bereits bekannten Referenzverbindungen diskutiert.

Tabelle 11: Ausgewählte Kristallstrukturdaten der Diaminochlorphosphane **52**, **53** und **56** (Abbildungen s. Anhang).

Verbindung	52	53	56
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
P1Cl1 [Å]	2.249(1)	2.219(1)	2.193(1)
P1N1 [Å]	1.679(1)	1.677(1)	1.718(1)
P1N2 [Å]	1.680(1)	1.682(1)	1.665(1)
Si1N1 [Å]	1.744(1)	1.767(1)	-
Si1/2N2 [Å]	1.746(1)	1.769(1)	-
N1P1N2 [°]	86.3(1)	103.9(1)	105.7(1)
N1P1Cl1 [°]	102.9(1)	100.4(1)	104.9(1)
N2P1Cl1 [°]	103.2(1)	100.5(1)	104.8(1)
N1Si1N2 [°]	82.3(1)	-	-
Si1N1P1 [°]	95.6(1)	-	-
Si2Si1N1P1 [°]	-	19.2(1)	-

Die Moleküle von **52** und **53** zeigen mit PCl-Abständen von 2.2487(5) Å bzw. 2.2190(4) Å und PN-Abständen von 1.6787(9) Å und 1.6796(8) Å bzw. 1.6765(9) Å und 1.6822(10) Å eine große Ähnlichkeit untereinander, wie auch zu den strukturell verwandten Diazaphospholidinen, für die PCl-Bindungslängen von 2.17-2.31 Å und PN-Bindungsabstände von 1.65 -1.67 Å gefunden werden⁴⁵. Die Geometrie der Heterozyklen ist gekennzeichnet durch Übergang von einem planaren 4-Ring mit einem kleinen N1-P1-N2-

Winkel von 86.267(45) ° in **52** zu einem gewellten 5-Ring mit *envelope*-Konformation und einem deutlich vergrößerten N1-P1-N2-Winkel von 103.904 ° in **53**. Dies steht in guter Übereinkunft mit der strukturellen Analogie des Chlordiazaphosphadisilolidins **53** zu den Diazaphospholidinen, welche ebenfalls eine *envelope*-Konformation im Heterozyklus zeigen⁴⁵.

Das Chlorphosphan **56** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c und enthält ein pyramidal koordiniertes Phosphorzentrum, wobei die Winkel zu den Substituenten mit N1P1N2 = 105.7(1), N1P1Cl1 = 104.9(1) und N2P1Cl1 = 104.8(1) größer als der optimale Winkel in Phosphan mit 90 ° ist¹⁰², jedoch im Bereich von Diaminochlorphosphanen liegt (NPN = 89.3 – 108.4 °, NPCl = 97.4 – 105.0 °)¹⁰⁵. Ebenso zeigen N-P-Abstände mit 1.665(1) Å und 1.718(1) Å für diese Verbindungen typische Werte (N-P = 1.629 – 1.738 Å)¹⁰⁵.

Tabelle 12: Kristallstrukturdaten der Tetraaminodiphosphane **53PP**, **56PP** und **57PP**. (Abbildungen s. Anhang)

Verbindung	53PP	56PP	57PP*
Raumgruppe	P1	P2 ₁ 2 ₁ 2	C2/c
P1/2P1'/2'	2.303(1)	2.356(1)	-
P1/2N1	1.736(1)	1.729(1)	-
P1/2N2	1.748(1)	1.727(2)	-
Si4Si5	2.317(1)	-	-
N1P1/2N2	104.3(1)	113.4(1)	-
N1P1P1'	-	116.0(1)	-
N2P1P1'	-	96.3(1)	-
N1P1/2P1'/2'N1'	170.1(1)	120.5(1)	-
N1Si5Si4N3	16.8(1)	-	-

*Aufgrund statistischer Verteilung zweier Rotamere auf zwei kristallographischen Lage sind Abstände und Winkel nicht diskutierbar.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **53PP** belegt das Vorliegen trikliner Kristalle (Raumgruppe P1), die isolierte Moleküle mit kristallographischer C_i-Symmetrie und transoider Konformation der beiden Ringe bezüglich der zentralen PP-Bindung enthalten. Die PP-Bindung (P2-P2' 2.3034(1) Å) ist länger als im N,N-Ditertbutyl-bis-diazaphospholidinyl (2.240(1) Å⁴⁵) und erreicht ähnliche Werte wie in Bis-diazaphospholenylen- oder Bis-diazaphospholidinylen (2.240(1) – 2.333(1) Å)⁴⁵. Der N1-P2-N2-Bindungswinkel ist mit 104.292(2)° im Gegensatz zu den 94.93(1)° des N,N-Ditertbutyl-bis-diazaphospholidindiphosphan⁴⁵ aufgeweitet. Dies ist eine direkte Auswirkung der geometrischen Verzerrung, die durch den formalen Ersatz einer CC-Bindung (1.509(1) Å) im

¹⁰² Declan G. Gilheany, *Chem. Rev.*, **1994**, 1339.

¹⁰⁵ CSD-Datenbankrecherche zum Fragment (R2N)2PCL vom 14.08.2019.

Rückgrat des Heterozyklus durch eine längere Si-Si-Bindung (2.3166(1) Å) induziert wird. Hierbei zeigen die Heterozyklen eine flache *twist*-Konformation ähnlich zu den Diazaphospholidinen⁴⁵.

Das Diphosphan **56PP** kristallisiert orthorombisch in der Raumgruppe $P 2_12_12$. Die PP-Bindungslänge ist mit 2.3564(2) Å länger als die der sterisch anspruchsvoll substituierten Diazaphospholen- und phospholidindiphosphane (2.240(1) - 2.333(1) Å), die von O. Puntigam⁴⁵ beschrieben werden. Ebenfalls ist im Gegensatz zu **56**, **53PP** und **57PP** sowohl der NPN-Winkel als auch der N1P1P1'-Winkel mit 113.398(6)° bzw. 116.025(5)° am stärksten aufgeweitet. Dies lässt sich durch den erhöhten sterischen Druck innerhalb des Moleküls erklären, welcher zusätzlich zur antiklinalen Anordnung der Substituenten entlang der PP-Bindungsachse führt. Dadurch stehen die 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-Substituenten gegenüber und die diisopropylamino-Substituenten weisen einen Diederwinkel von 120.5(1) ° auf. Dies deckt sich mit den von Grubba *et. al.* gefundenen Strukturen für sterisch anspruchsvolle Diphosphane⁶⁵ und weist einen Zusammenhang mit der erleichterten Homolyse der Verbindung auf⁹⁰.

Tetrakispyrrolyldiphosphan **57PP** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$. Hierbei sind alle Atome über zwei Lagen fehlgeordnet mit einer Besetzung von 46:54, und das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Vermutung liegt nahe, dass in der Elementarzelle zwei Moleküle vorliegen, die jeweils C_i -Symmetrie aufweisen und als transoide Rotamere statistisch verteilt sind. Die Abstände können aufgrund dieses Befundes nicht näher diskutiert werden.

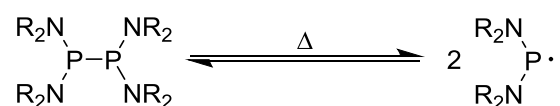
4.4 Thermisch induzierte Homolyse von Tetraaminodiphosphanen

Die thermische homolytische Bindungsspaltung von Tetraaminodiphosphanen resultiert in der Bildung von persistenten Phosphanylradikalen, welche im Gleichgewicht mit deren Diphosphanen vorliegen^{104,105}(**Schema 43**). Die Radikale lassen sich durch ihr charakteristisches ESR-Signal detektieren, das infolge der Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernspins der Phosphor- und Stickstoffatome ein spezifisches Kopplungsmuster zeigt⁹¹. In

¹⁰⁴ J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton transactions*, **2004**, 499.

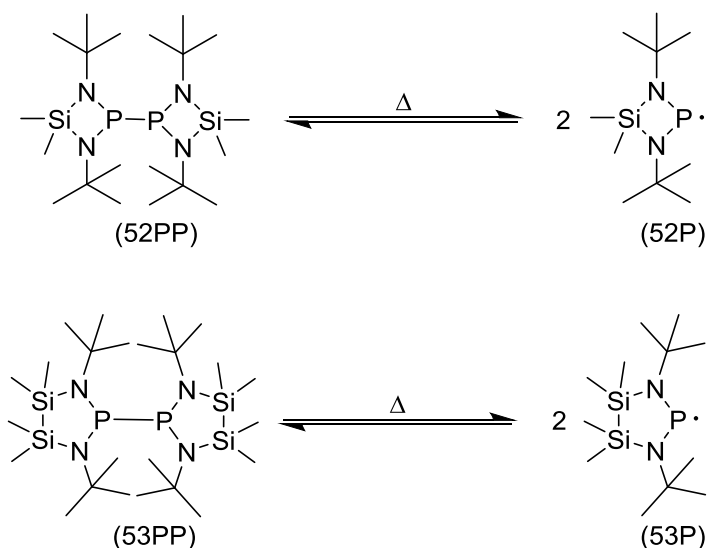
¹⁰⁵ R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2009**, 1691.

Anlehnung an frühere Arbeiten^{91,90} wurden Lösungen der Diphosphane **29PP**, **57PP**, **52PP** und **53PP** durch temperaturabhängige ESR-Spektroskopie charakterisiert, um den Verlauf der homolytischen Bindungsspaltung zu verfolgen und die gebildeten Radikale zu quantifizieren.



Schema 432: thermisch induzierte Homolyse von Tetraaminodiphosphanen.

In Lösungen der Diphosphane **29PP** und **57PP** in Toluol sind bis 100 °C keine Radikale nachweisbar. Die im Falle von **29PP** auftretende Bildung eines gelben Niederschlags lässt darauf schließen, dass bei dieser Temperatur eine thermische Zersetzung erfolgt, die entweder über extrem kurzlebige und spektroskopisch nicht nachweisbare Radikale oder über einen alternativen nichtradikalischen Mechanismus verläuft. Das Ausbleiben einer Homolyse von **57PP** im gewählten Temperaturfenster wird darauf zurückgeführt, dass in Abwesenheit eines hinreichenden sterisch induzierten "Drucks" eine Triebkraft für die Bindungsspaltung fehlt.



Schema 443: Thermisches Gleichgewicht der Diphosphane **52PP** und **53PP** mit deren Radikale **52P** und **53P**.

Im Gegensatz hierzu zeigen sowohl **52PP** als auch **53PP** schon bei 40 °C deutliche ESR-Signale, welche die für Diaminophosphanylradikale typische Hyperfeinstruktur aufweisen.

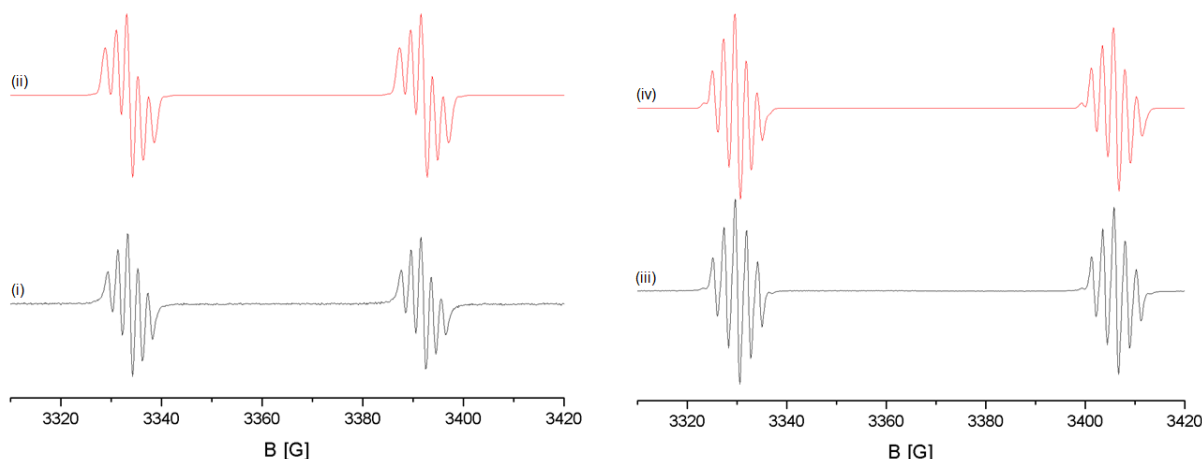


Abbildung 29: (i) ESR-Spektrum von **52P** bei 373 K in Toluol; (ii) Simulation des ESR-Signals von **52P**: $g = 2.0019$, $a(^{31}\text{P}) = 46.8$ G, $a(^{14}\text{N}) = 1.6$ G, $a(^{29}\text{Si}) = 2.8$ G; (iii) ESR-Spektrum von **53P** bei 360 K in Toluol; (iv) Simulation des ESR-Signals von **53P**: $g = 2.0043$, $a(^{31}\text{P}) = 76.2$ G, $a(^{14}\text{N}) = 2.2$ G, $a(^{29}\text{Si}) = 1.6$ G.

Die durch Spektrensimulation bestimmten g -Faktoren von 2.0019 für **52P** (i) und 2.0043 für **53P** (iii) liegen erwartungsgemäß nahe am g -Faktor für das freie Elektron mit 2.0022. Die Hyperfeinaufspaltung ist durch Wechselwirkung des Elektronenspins mit den Kernspins eines Phosphor- und zweier Stickstoffatome zu erklären. Die Beträge beider Hyperfeinkopplungen sind im Fall von **53P** ($a(^{31}\text{P}) = 76.2$ G, $a(^{14}\text{N}) = 2.2$ G) größer als im Fall von **52P** ($a(^{31}\text{P}) = 46.8$ G, $a(^{14}\text{N}) = 1.6$ G). Im Gegensatz dazu weist **52P** die größere ^{29}Si -Hyperfeinkopplung auf ($a(^{29}\text{Si}) = 3.8$ G (**52P**), 1.6 G (**53P**)). Die Phosphor und Stickstoffhyperfeinwechselwirkungskonstanten von **52P** liegen in vergleichbaren Größenordnungen mit denen von Diazaphospholenen ($a(^{31}\text{P}) = 40.0$ - 46.1 G, $a(^{14}\text{N}) = 5.0$ - 5.8 G)⁴⁵, während die von **53P** erwartungsgemäß denen von Diazaphospholidinen ($a(^{31}\text{P}) = 61.3$ - 63.8 G, $a(^{14}\text{N}) = 3.5$ - 4.3 G)⁴⁵ ähneln.

Um einen Einblick in die Spindichteverteilung im Radikal **53P** zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen auf dem $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$ Niveau durchgeführt.

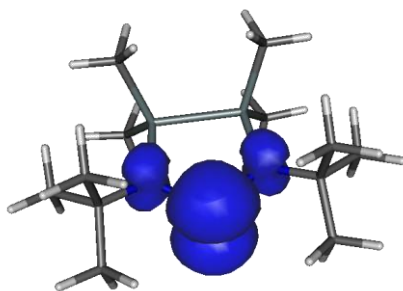


Abbildung 30: Auf $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$ Niveau berechnete Spindichteverteilung für **53P**. Beiträge: P 0.77, N 0.10, N 0.10, Si 0.00, Si 0.00.

Die erhaltenen Daten zeigen eine hohe Spindichte auf dem Phosphorzentrum, eine geringere auf den benachbarten Stickstoffsubstituenten, und nur eine sehr geringe Beteiligung der Siliziumzentren im Rückgrat des Heterozyklus.

Da **53P** in ausreichender Reinheit erhalten werden kann, können in diesem Fall Studien zur Bestimmung der Radikalkonzentration mittels Quantitativer ESR-Spektroskopie erfolgen. Wie Förster *et al.* gezeigt hatten⁹¹, können die Resultate dieser Messungen zur Ermittlung thermochemischer Parameter für die homolytische Bindungsspaltung herangezogen werden.

Die Quantifizierung der in einem Analyten vorhandenen Radikale erfolgt relativ zu einer kalibrierten Referenzprobe (Ultramarinblau Standard mit $3.03 \cdot 10^{16}$ Spins \cdot cm⁻³). Werden die Spektren beider Proben unter gleichen Messbedingungen aufgenommen, dann kann die Zahl der in der Probe enthaltenen Spins im aktiven Volumen des Resonators nach Gleichung 2⁹¹ aus den durch doppelte numerische Integration der ESR-Signale von Analyt und Referenzprobe bestimmten Doppelintegralen und der bekannten Zahl von Spins in der Referenzprobe ermittelt werden.

$$\frac{N_S^{\text{Probe}}}{N_S^{\text{Ref}}} = \frac{DI^{\text{Probe}} \cdot S^{\text{Ref}} (S^{\text{Ref}} + 1) \cdot n_B^{\text{Ref}}(T)}{DI^{\text{Ref}} \cdot S^{\text{Probe}} (S^{\text{Probe}} + 1) \cdot n_B^{\text{Probe}}(T)}$$

Gleichung 1: N_S^{Probe} = Spinanzahl der Probe in der Cavity, N_S^{Ref} = Spinanzahl der Referenz in der Cavity, DI = Doppelintegral, S = Gesamtspin des Radikals, $n_B(T)$ = Boltzmann-Faktor.

Aus der Zahl der Spins und dem Probenvolumen im Resonators kann anschließend die Konzentration von Radikalen in der Probe berechnet werden. Um gleiche Bedingungen für die Messung der ESR-Spektren von Analyt und Referenz herzustellen, können gleiche Volumina beider Proben z.B. in einem Doppelresonator vermessen werden. Einfluss unterschiedlicher Temperaturen kann durch Anpassung der Boltzmann-Faktoren gemäß Gleichung 3 berücksichtigt werden.

$$n_B = \frac{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

Gleichung 2: n_B = Populationsunterschied, h = Plank'sches Wirkungsquantum, ν = Mikrowellenfrequenz, k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur der Probe.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten nach dem Massenwirkungsgesetz wird die Konzentration der intakten Diphosphanmoleüle aus der Einwaagekonzentration des Diphosphans und der gemessenen Radikalkonzentration berechnet.

$$K_{\text{Diss}} = \frac{c_{\text{rad}}^2(T)}{c_0 - \frac{c_{\text{rad}}(T)}{2}}$$

Gleichung 3: K_{Diss} = Dissoziationskonstante, c_{rad} = Radikalkonzentration, c_0 = Konzentration des Diphosphans.

Aus den für verschiedene Temperaturen ermittelten Gleichgewichtskonstanten können über einen van't Hoff Plot ($R \cdot \ln K_{\text{Diss}}$ gegen T^{-1}) die Bindungsdissoziationsenthalpie ΔH_{Diss} und Bindungsdissoziationsentropie ΔS_{Diss} berechnet werden.

Die im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C gemessenen ESR-Spektren einer $10 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von **53PP** in Toluol (trocken und entgast) zeigen die erwartete Temperaturabhängigkeit der Signalintensität (**Abbildung 31**).

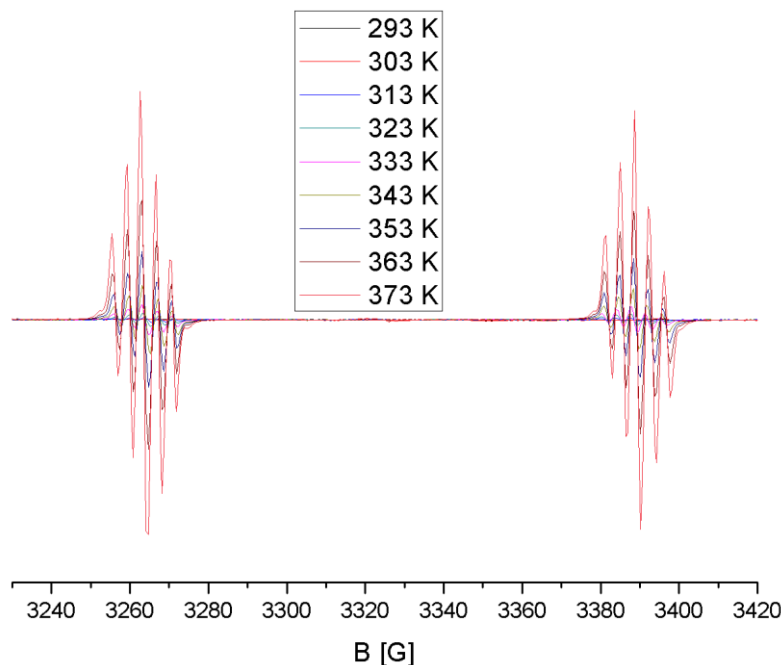


Abbildung 31: ESR-Spektren einer $10,42 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von **53PP** in Toluol (trocken und entgast) im Temperaturbereich 293 bis 373 K in 10 K Abständen.

Aus dem auf der Grundlage der für die verschiedene Messtemperaturen ermittelten Gleichgewichtskonstanten erstellten van't Hoff Plot (**Abbildung 32**) ergeben sich Werte für die Bindungsdissoziationsenthalpie (ΔH_{Diss}) von $135,2 \pm 2,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und die Bindungsdissoziationsentropie (ΔS_{Diss}) von $153,8 \pm 7,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

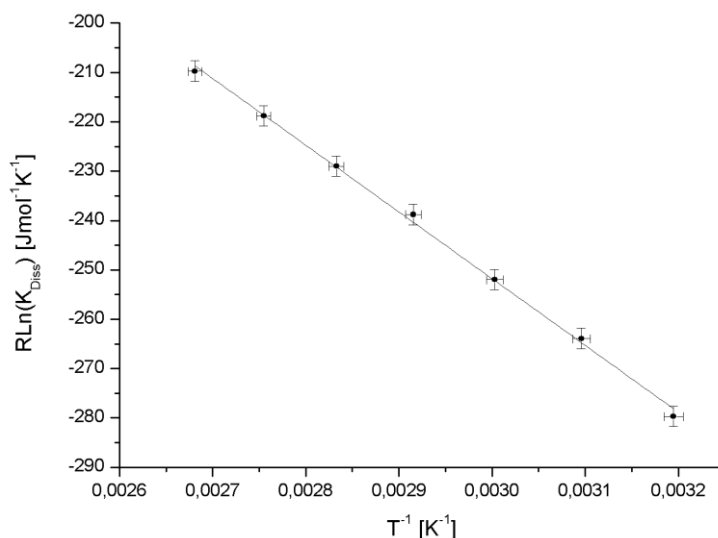


Abbildung 32: Van't Hoff Plot für die aus den Doppelintegralen für 59c erhaltenen Dissoziationskonstanten (K_{Diss}). $\Delta H_{\text{Diss}} = 135.2 \pm 2.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{Diss}} = 153.8 \pm 7.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $R^2 = 0.9977$. Angenommene Fehler: $\Delta T = \pm 1 \text{ K}$, $\Delta c = \pm 10 \%$.

Die gefundene Bindungsdissoziationsenthalpie ist im Vergleich zu den strukturell sehr ähnlichen diazaphospholen- bzw. diazaphospholidinbasierten Diphosphanen (**Tabelle 13**) größer. Dies weist auf eine erhöhte PP-Bindungsstabilität hin. Der Wert der Reaktionsentropie ΔS_{Diss} von $153.8 \pm 7.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ bewegt sich in einem ähnlichen Bereich wie im Fall der sterisch anspruchsvoll substituierten Diphosphane **56PP** ($\Delta S_{\text{Diss}} = 174.0 \pm 13 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) und **59** ($\Delta S_{\text{Diss}} = 176.0 \pm 15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Tabelle 13: Experimentell bestimmte thermodynamische Parameter ($\Delta G_{\text{Diss}}^{295}$, $\text{p}K_{\text{Diss}}^{295}$, $\Delta H_{\text{Diss}}^{295}$, $\Delta S_{\text{Diss}}^{295}$) der thermischen Homolyse von Tetraaminodiphosphanen.

Verbindung	R	R'	$\Delta G_{\text{Diss}}^{295}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\text{p}K_{\text{Diss}}^{295}$	$\Delta H_{\text{Diss}}^{295}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta S_{\text{Diss}}^{295}$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
59 ⁴⁵	DippN(CHCH)NDipp		26.8(8)	4.8(8)	78.8(8)	176(15)
60 ⁴⁵	DippN(CH ₂ CH ₂)NDipp		69.4(21)	12.3(22)	102.3(11)	112(4)
61 ⁴⁵	<i>o</i> - <i>t</i> -BuC ₆ H ₄ N(CH ₂ CH ₂)N- <i>o</i> - <i>t</i> -BuC ₆ H ₄		88.6(17)	15.7(28)	104.9(10)	55(3)
62 ⁹⁰	<i>i</i> -Pr ₂ N	<i>i</i> -Pr ₂ N	70.2(21)	12.4(4)	108.9(12)	131(4)
63 ⁹⁰	<i>i</i> -Pr ₂ N	(Me ₃ Si ₂)N	69.6(28)	12.3(5)	95.4(14)	87(5)
64 ⁹⁰	Et	TMP	66.9(23)	11.9(4)	99.5(12)	110(4)
56PP ⁹⁰	<i>i</i> -Pr ₂ N	TMP	13(7)	2.3(12)	64.2(30)	174(13)
53PP	<i>t</i> -BuN(SiMe ₂ SiMe ₂)N <i>t</i> -Bu		89.7(25)	-	135.2(26)	154 (8)

Um einen tieferen Einblick in den Prozess des Bindungsbruchs zu bekommen, wurden theoretische Rechnungen (DFT) auf ω B97X-D/cc-pVDZ Niveau durchgeführt. Hierbei wurde die Kristallstruktur von **53PP** als Startpunkt gewählt.

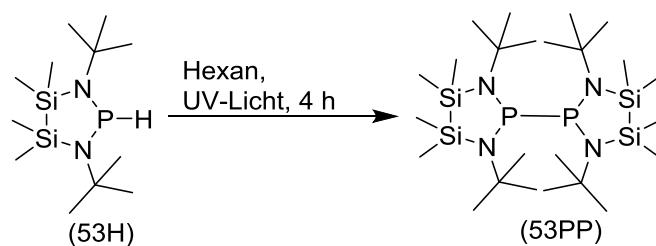
Tabelle 14: Auf ω B97X-D/cc-pVDZ Niveau berechnete Energien für die thermische Homolyse von Tetraaminodiphosphanen.

Verbindung	ΔE_{zpe} [kJ·mol ⁻¹]	ΔE_{relax} [kJ·mol ⁻¹]	ΔE_{frag} [kJ·mol ⁻¹]	E^D [kJ·mol ⁻¹]	ΔH^{298} [kJ·mol ⁻¹]	ΔG^{298} [kJ·mol ⁻¹]
59 ⁴⁵	120.5	59.5	196.4	153.3	129.9	5,9
60 ⁴⁵	155.3	41.2	208.9	147.1	158.4	66.4
61 ⁴⁵	156.8	51.4	219.2	100.9	157.4	79.7
62 ⁹⁰	119.0	79.9	214.8	79.8	123.3	39.0
63 ⁹⁰	98.6	106.4	234.8	102.2	105.6	9,5
64 ⁹⁰	85.5	121.7	223.2	75.8	19,9	0,4
56PP ⁹⁰	51.5	121.3	193.8	97.3	10,3	-9,4
53PP	158.3	41.3	215.8	97.4	163.2	72.2

Berechnet wurde die Energie (welche durch die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert wurde) ΔE_{zpe} und die freien Enthalpien ΔG^{298} , und ΔH^{298} . Zusätzlich wurde die Energie des Bindungsbruchs ΔE_{frag} sowie der Energiebeitrag der geometrischen Relaxation der entstandenen Radikale ΔE_{relax} bestimmt. Erwartungsgemäß zeigen die Energieparameter von **53PP** große Ähnlichkeit zu denen der strukturell Verwandten diazaphospholidinbasierten Diphosphane **60** und **61**. Eine Ausnahme stellt hierbei der Energiebeitrag der stabilisierenden Dispersionseffekte der Substituenten E^D dar, welcher eher mit den azyklischen Diphosphanen **62** – **56PP** vergleichbar ist. Diese Resultate sprechen dafür, dass die Alkyl-Substituenten an den Stickstoffatomen in **53PP** einen geringeren Beitrag zur Bindungsstabilität liefern als die Aryl-Substituenten in **60** und **61**. Der Bindungsbruch und die anschließende Relaxation der Radikale in eine Gleichgewichtsgeometrie liefern allerdings vergleichbare Energiebeiträge.

4.5 UV-Aktivierung von Diaminophosphanen und Teraaminodiphosphanen

Zur Untersuchung der photochemischen Reaktivität wurde eine verdünnte Lösung von **53H** in wasserfreiem, entgastem Hexan mit einer wassergekühlten Quecksilbermitteldruckdampfampe (Spektrum s. Anhang) in einem NMR-Rohr aus Quarzglas bestrahlt. Das NMR-Rohr wurde dabei direkt auf dem Kühlkörper der Lampe angebracht, um die Strahlungsintensität zu maximieren.



Schema 454: UV-Licht induzierte Dehydrokupplung von **53H** in Hexan.

Nach einer Bestrahlungsdauer von 15 min zeigt sich, dass die Intensität der Resonanz von **53H** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum geringfügig abgenommen hat, und dass daneben wie erwartet⁴⁵ das Signal des Diphosphans **53PP** beobachtet wird. Diese Reaktion kann über eine Gesamtbestrahlungsdauer von 11 h weiter beobachtet werden, bis das Signal von **53H** nur noch eine geringe Intensität aufweist. Neben diesen beiden Signalen sind auch Spuren von Nebenprodukten, welche als Verunreinigung in **53H** enthalten sind, sichtbar.

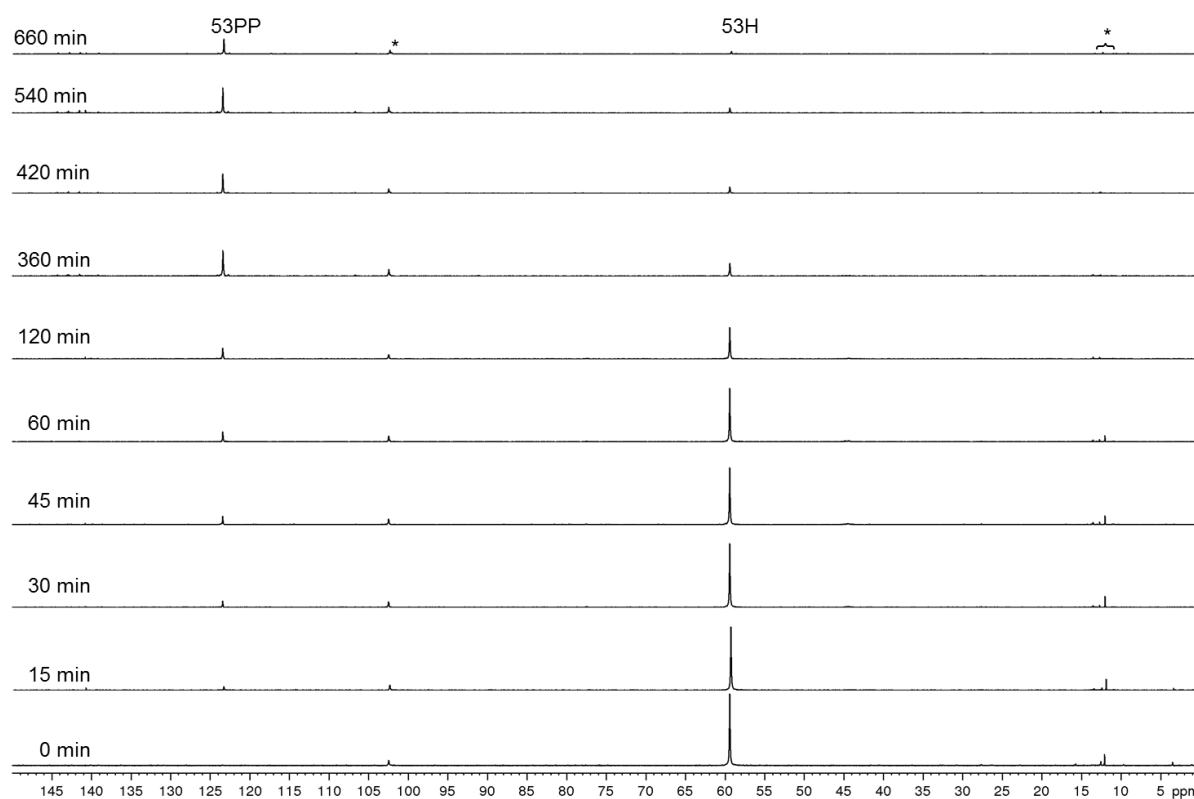


Abbildung 33: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Lösung von **53H** in Hexan nach bestimmten Bestrahlungsdauern an einer Quecksilbermitteldruckdampfampe. *nicht identifizierte Nebenprodukte.

Die erhaltenen Spektren belegen, dass das aus der erwarteten Dehydrokupplung resultierende Diphosphan **53PP** zwar nachweisbar ist, allerdings gibt die mit zunehmender Bestrahlungsdauer erfolgende Abnahme der Intensität des entsprechenden ^{31}P -NMR-Signals erste Hinweise, dass das Kupplungsprodukt **53PP** im Gegensatz zu den von Puntigam

untersuchten Diphosphanen mit N-heterozyklischen Gerüststrukturen unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.

Ähnliches kann für die enthaltenen Nebenprodukte beobachtet werden. Während eine der Verunreinigungen mit einem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signal von ca. 103 ppm über den Messzeitraum unter Bestrahlung inert bleibt, zeigen die Nebenprodukte mit Signalen zwischen ca. -6 – 16 ppm während des Experiments Veränderungen der Intensitäten, welche ebenfalls auf Zersetzung der Komponenten hindeuten könnte.

DFT-Studien der Dehydrokupplung sekundärer N-heterozyklischer Phosphane geben keinen Hinweis darauf, dass die Reaktion durch eine photochemisch induzierte Homolyse der PH-Bindung eingeleitet wird und nach einem Radikalmechanismus verläuft³⁶. Angesichts des unterschiedlichen Verlaufs der Photolyse von **53H** kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass radikalische Zwischenstufen in diesem Fall doch eine Rolle spielen. Um dieser Frage nachzugehen, wurden neben den NMR-Experimenten auch ESR-Experimente an derselben Probe durchgeführt.

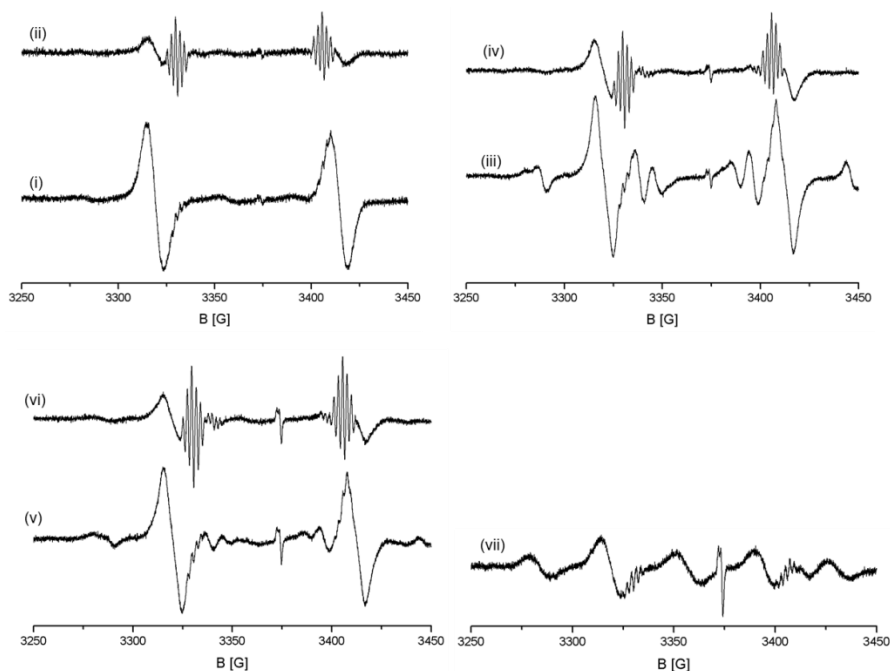


Abbildung 34: ESR-Spektren einer Lösung von **53H** in Hexan nach Bestrahlung an einer Quecksilbermitteldruckdampflampe ohne und unter *in situ* UV-Anregung mit einem Diodenarray (265 nm). (i) Bestrahlungszeit: 15 min; (ii) Bestrahlungszeit: 15 min + *in situ* UV-Anregung; (iii) Bestrahlungszeit: 120 min; (iv) Bestrahlungszeit: 120 min + *in situ* UV-Anregung; (v) Bestrahlungszeit: 240 min; (vi) Bestrahlungszeit: 240 min + *in situ* UV-Anregung; (vii) Bestrahlungszeit: 660 min. Alle Spektren wurden im Bereich von 3250 – 3460 G mit einer Modulation von 1 G über 1 min gemessen und zehnmals akkumuliert.

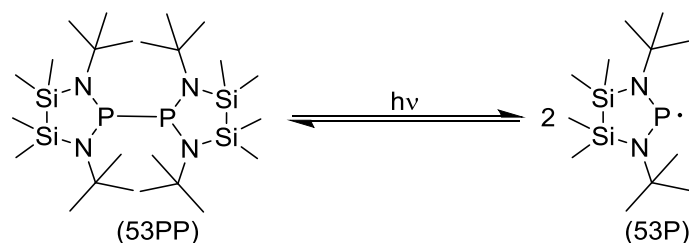
Es wurden nach definierten Bestrahlungszeiten (15 min, 120 min, 240 min) an der Quecksilbermitteldruckdampfampe ESR-Spektren sowohl ohne, wie auch mit zusätzlicher *in situ* UV-Anregung aufgenommen. Zusätzlich wurde nach Beendigung der Studie nach 660 min Bestrahlungszeit ein weiteres ESR-Spektrum gemessen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 34 dargestellt und zeigen verhältnismäßig schwache Signale.

Nach einer Bestrahlungszeit von 15 min kann das Auftreten eines Signals im ESR-Spektrum beobachtet werden, welches als Dublett mit einem g-Faktor von 2.006 und einer Hyperfeinaufspaltung von 93 G simuliert werden kann. Ein weiteres Signal, welches im Laufe zunehmender Bestrahlungsdauer an Intensität gewinnt, zeigt eine leichte Anisotropie ($g_{xx} = 2.003$, $g_{yy} = 2.002$ und $g_{zz} = 2.001$, $g_{iso} = 2.002$) und weist auf einen paramagnetischen Feststoff hin. Beide Signale treten in allen gemessenen Spektren, neben weiteren Signalgruppen auf. Über die weiteren auftretenden Signale ((iii), (v), (vii)) lässt sich aufgrund der Linienbreite und nichtaufgelöster Hyperfeinstruktur nur wenig Aussage treffen.

Werden nun die Proben nach derselben Bestrahlungsdauer zusätzlich im Spektrometer mit UV-Licht angeregt (265 nm), können interessante Beobachtungen gemacht werden. Eine Auffälligkeit ist, dass das anisotrope Signal mit einem g-Faktor von $g_{iso} = 2.002$ während des Experiments eine konstante Intensität aufweist, welches die Möglichkeit bietet, Intensitäten anderer Signale, mit und ohne zusätzlicher UV-Anregung, qualitativ abzuschätzen. Im Gegensatz hierzu scheint das omnipräsente Dublett bei einem g-Faktor von 2.006 während der *in situ* Anregung eine geringere Intensität aufzuweisen. Die kleineren Signalgruppen welche in Spektrum (iii) und (v) auftreten, sind in hierbei nicht mehr sichtbar. Allerdings tritt ein zusätzliches Signal bei $g = 2.0019$ auf, welches dem bereits bekannten **53P** zugeordnet werden kann ($a(^{31}\text{P}) = 46.8 \text{ G}$, $a(^{14}\text{N}) = 1.6 \text{ G}$, $a(^{29}\text{Si}) = 2.8 \text{ G}$) und mit zunehmender Bestrahlungsdauer an der externen Quecksilbermitteldruckdampfampe an Intensität gewinnt ((ii), (iv), (vi)).

Diese Beobachtungen zeigen, dass während der Bestrahlung von **53H** persistente paramagnetische Verbindungen gebildet werden, allerdings bleibt sowohl deren Struktur und der Grund des Einflusses der *in situ* Bestrahlung auf deren Signalintensität, und deren Bedeutung für den Mechanismus der Dehydrokupplung ungeklärt. Das auftretende Feststoffsignal kann nach Kontrollexperimenten auf Veränderungen im Glas des verwendeten Rohrs während der Bestrahlung zurückgeführt werden, da dieses im selben Rohr auch nach gründlicher Reinigung nachweisbar bleibt. Ein interessantes Phänomen ist

das Auftreten von **53P** während der Bestrahlung der Probe im ESR-Spektrometer. Da dieses nicht persistent zu sein scheint besteht die Möglichkeit, dass **53P** durch UV-Licht induzierte Homolyse aus **53PP** entsteht, welches bei der Dehydrokupplung als Produkt anfällt.



Schema 465: UV-Licht induzierte Homolyse des Diphosphans **53PP**.

Um die Hypothese, dass **53PP** nicht nur thermisch sondern auch photolytisch homolytisch dissoziiert, wird eine Probe von reinem **53PP** im gleichen Lösemittel und Probenrohr wie zuvor **53H** im ESR-Spektrometer vermessen.

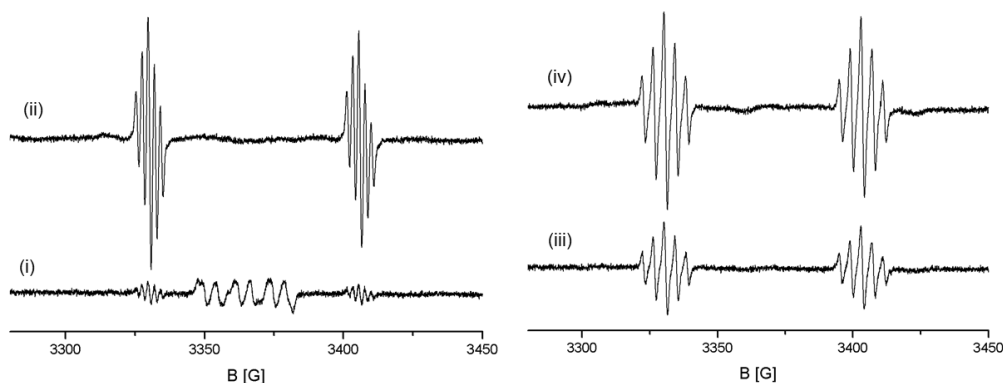


Abbildung 35: ESR-Spektren einer Lösung von **53PP** in Hexan (rechts) und einer Lösung von **62** in Hexan (links) vor (i), (iii) und während ((ii), (iv)) einer *in situ* UV-Anregung (265 nm). Alle Spektren wurden im Bereich von 3250 – 3460 G mit einer Modulation von 1 G über 1 min gemessen und zehnmals akkumuliert.

Im Referenzspektrum (i) wird ersichtlich, dass die Probe sowohl kleine Mengen paramagnetischer Verunreinigungen enthält, als auch dass die thermische Homolyse von **53PP** bereits bei Raumtemperatur geringste Mengen an **53P** liefert. Wird die Probe anschließend 10 min *in situ* bestrahlt, zeigt das akkumulierte Spektrum deutlich die Entstehung des Phosphanylradikals **53P** ((ii)). Somit kann gezeigt werden, dass **53PP** auch unter UV-Licht eine homolytische PP-Bindungsspaltung eingeht. Auch in diesem Fall sind die Signale der Verunreinigungen während der Bestrahlung im Spektrometer nicht sichtbar. Der Grund bleibt auch an dieser Stelle ungeklärt.

Um nun einen Einblick über die Kinetik der Homolyse von **53PP** zu erhalten, wurden zeitabhängige Messungen durchgeführt. Dazu wird die Signalintensität bei einer Magnetfeldstärke von 3330.2 G, bei der die maximale Intensität des dem Radikal **53P** zugeordneten Multipletts beobachtet wird, über eine Zeitspanne von 50 s verfolgt. Während dieser Zeit wird nach 10 s die Strahlungsquelle eingeschaltet und nach weiteren 30 s wieder ausgeschaltet (**Abbildung 36**).

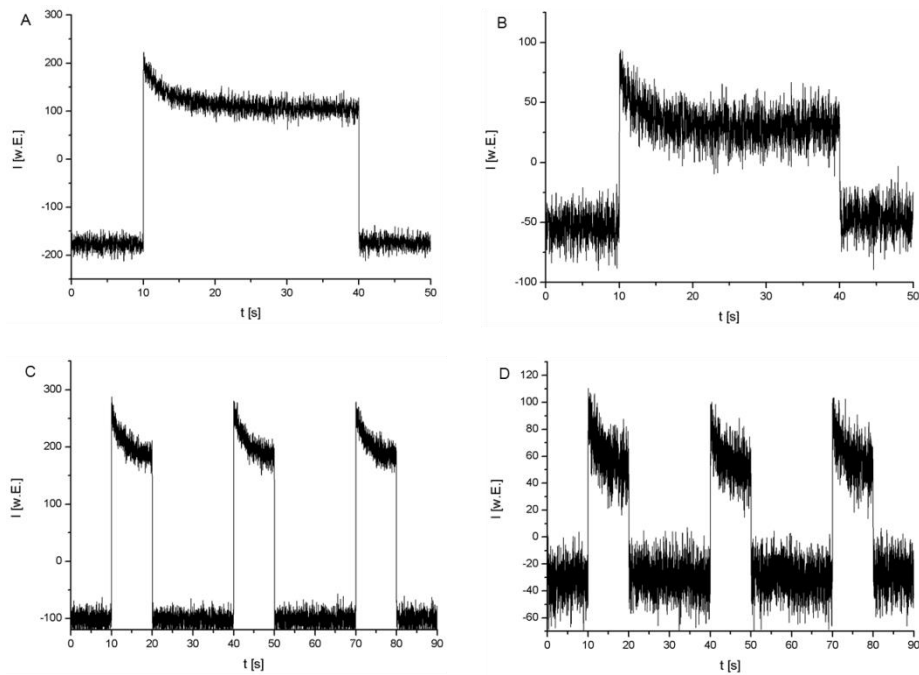
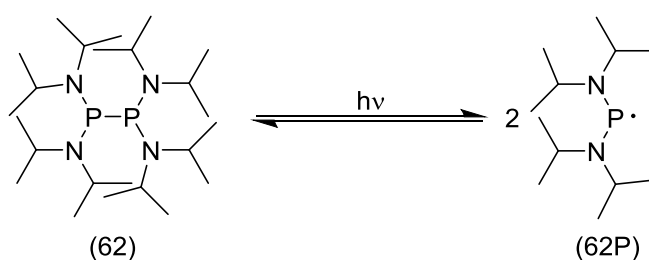


Abbildung 36: Kinetische ESR-Experimente an Hexanlösungen von **53PP** (links A, C) und **62** (rechts B, D) bei definiertem Feld (**53PP** B = 3330.2 G; **62** B = 3330.8 G) und UV-Anregung bei 265 nm.

Die beobachtete zeitliche Änderung der Signalintensität (**Abbildung 36 A**) belegt, dass die Radikalbildung photochemisch induziert ist und die Radikale nach Abschalten der Strahlungsquelle rekombinieren, so dass von einem dynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung nach einem Schaltvorgang belegt, dass sowohl Bildung als auch Rekombination der Radikale schnelle Reaktionen sind, die auf einer Millisekundenzeitskala ablaufen. Die Abnahme der Intensität während der Belichtungsdauer ist möglicherweise die Folge einer Erwärmung der Probe, die eine schnellere Rekombination gebildeter Radikale ermöglicht und damit deren Konzentration im photostationären Zustand verringert. Dass dieser Effekt nur kurzzeitig Auswirkung auf die Radikalkonzentration hat kann mit Experimenten mit kürzerer Belichtungsdauer (10 s), welche mehrmals hintereinander durchgeführt werden, belegt werden (**Abbildung 36 C**). Hierbei wird ersichtlich, dass der Schaltprozess abgesehen von der

Erwärmung der Probe keine dauerhafte Auswirkung auf die gebildete Radikalkonzentration hat.

Neue Arbeiten von Sato *et al.*¹⁰⁶ belegen, dass die für **53PP** nachgewiesene photochemische Aktivierung einer PP-Bindung auch in weiteren Fällen beobachtet werden kann und Möglichkeiten zur Nutzung von Diphosphanderivaten als Photoinitiator eröffnet. Damit liegt nahe, dass ein allgemein gültiger Reaktionsmechanismus vorliegt, der auch auf andere Tetraaminodiphosphane übertragbar sein sollte.



Schema 476: UV-Licht induzierte Homolyse des Diphosphans **62**.

Eine erste Bestätigung für diese Annahme konnte im Fall des synthetisch leicht zugänglichen Tetrakisdiisopropylaminodiphosphans **62** erhalten werden, dessen thermisch induzierte Homolyse bereits früher untersucht wurde¹⁰⁷. Die unter gleichen Bedingungen wie im Fall von **53PP** gemessenen ESR-Spektren einer Lösung von **62** belegen, dass infolge der thermisch induzierten homolytischen Spaltung der PP-Bindung bereits bei Raumtemperatur eine stationäre Radikalkonzentration nachweisbar ist (**Abbildung 35 (iii)**), diese aber im photostationären Zustand bei Einstrahlung von UV-Licht der Wellenlänge von 265 nm signifikant ansteigt (**Abbildung 35 (iv)**). Das Ergebnis einer zeitaufgelösten Verfolgung der ESR-Signalintensität bei einer Magnetfeldstärke von 3330.8 G zeigt, dass auch hier eine photochemisch induzierte Reaktion vorliegt.

Die in dieser Arbeit am sekundären Phosphan **53H** durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die photochemisch induzierte Dehydrokupplung von Phosphanen prinzipiell auf heterocyclische Derivate mit rein anorganischen Gerüststrukturen ausgeweitet werden kann, aber durch das Auftreten radikalischer Konkurrenzreaktionen verkompliziert wird. Die Untersuchungen an **53PP** und **62** belegen, dass die Aktivierung von PP-Bindungen sowohl thermisch als auch photochemisch induziert werden kann.

¹⁰⁶ Y. Sato, M. Nishimura, S.-I. Kawaguchi, A. Nomoto, A. Ogawa, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, **25**, **2019**, 6797.

¹⁰⁷ M. Blum, *Bachelorarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2012**.

5 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorgelegten Arbeit wurden grundlegende Konzepte zur PH-Funktionalisierung von Diaminophosphanen über elektrophile Substitution an Diaminophosphan-Boranen erarbeitet. Die Koordination des sekundären Diaminophosphans an Boran stellt sich hierbei als notwendig heraus, da vor allem die Deprotonierung von Diaminophosphanen durch ihre geringe Azidität gehemmt ist. In Verbindung mit den von Cowley *et. al.* durchgeführten Versuchen zur Deprotonierung sterisch anspruchsvoller Phosphate²⁴ legt das inerte Verhalten von Bis(diethylamino)phosphan gegenüber starken Basen nahe, dass die Säure/Base-Aktivität nicht allein durch sterische Effekte kontrolliert wird. Dies wird auch durch die Ergebnisse von DFT-Modellrechnungen untermauert. Diese Rechnungen zeigen auch, dass der von Knochel *et. al.* beschriebene Ansatz³⁴ zur elektrophilen Funktionalisierung von Diaminophosphan-Boranen eine signifikante Erhöhung der PH-Azidität bedingt und die Bildung präparativ fassbarer Metallierungsprodukte ermöglichen sollte. Diese Hypothese konnte durch die im Rahmen dieser Arbeit gelungene Synthese spektroskopisch nachweisbarer und in einigen Fällen sogar isolierbarer Metall-Diaminophosphanid-Borane experimentell verifiziert werden.

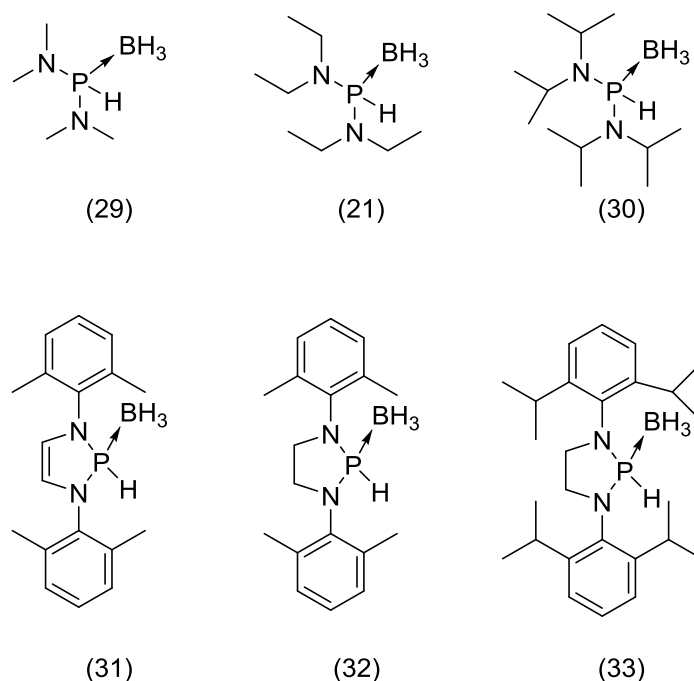


Abbildung 37: Übersicht über die verwendeten Diaminophosphan-Borane.

Als Ausgangsmaterialien für diese Untersuchungen wurden die in Abbildung 42 dargestellten Diaminophosphan-Borane **21** und **29** - **33** aus den entsprechenden Chlorphosphanen nach optimierten Syntheserouten (im Fall von **21** und **30** - **33** in einem Schritt durch Umsetzung mit Alkalimetallboranaten und im Fall von **29** durch sukzessive Komplexierung mit Boran und anschließender Reduktion mit einer Hydridquelle) dargestellt und umfassend charakterisiert.

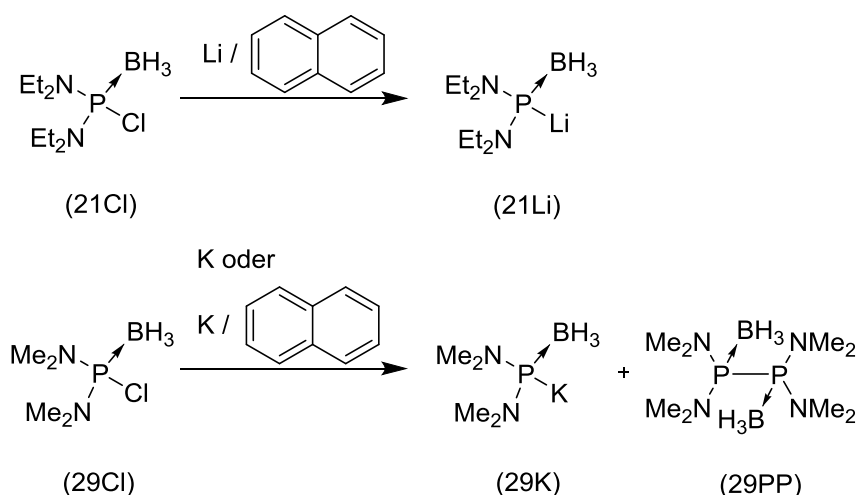
Durch umfangreiche NMR-Studien konnte das von Knochel *et al.* als Produkt der Metallierung des Diaminophosphan-Borans **21** bzw. der Reduktion des Chlordiaminophosphan-Borans **21Cl** postulierte Metallierungsprodukt **21Li**^{33,34} erstmals experimentell nachgewiesen und als in Lösung monomer vorliegendes Kontaktionenpaar identifiziert werden. Zentrale Informationen zur Molekularität und zu Kation-Anion-Wechselwirkungen wurden dabei aus ¹H-⁷Li-HOESY Spektren und ¹H-DOSY Messungen abgeleitet. Durch diese Ergebnisse kann der vorgeschlagene Mechanismus der PH-Funktionalisierung von Diaminophosphan-Boranen eindeutig bestätigt werden.

Durch Einsatz Natrium- und Kaliumbasierter Anionbasen und weiterer Diamophosphan-Borane konnten weiterhin erstmalig zu **21Li** homologe Phosphanid-Borane mit den schwereren Alkalimetallen Natrium und Kalium sowie Metall-Diaminophosphanid-Borane mit unterschiedlichen Phosphanfragmenten hergestellt werden. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei den Natrium- und Kaliumverbindungen **29Na** und **29K** zu, die als erste Alkalimetall-Diaminophosphanid-Borane in kristalliner Form isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten. Hierbei zeigt sich, dass beide Verbindungen salzartige Strukturen ausbilden, deren Kationen und Anionen im Fall des Natriumphosphanids **29Na** entlang der kristallographischen a-Achse ausgerichtete eindimensionale Stränge (Koordinationspolymere) bilden. Demgegenüber enthält die Kristallstruktur des Kaliumsalzes je zwei kristallographisch unabhängige Kationen und Anionen, die über verschiedene Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (K-P, K-N, K-H₃B) zu zweidimensional unendlichen, senkrecht zur kristallographischen c-Achse angeordneten Schichten verknüpft sind. Mit der unterschiedlichen Größe der Kationen steigt deren Koordinationszahl von fünf (Na) auf sieben (K).

Abgesehen von den aus den NMR-Studien an **21Li** ableitbaren, eher qualitativen Befunden sind Informationen über die Strukturen der Alkalimetallphosphanid-Borane in Lösung schwerer zugänglich. Allerdings legen DFT-Rechnungen nahe, dass im Gegensatz zu

Lithiumdiphenylphosphan-Boran, in denen das Lithiumkation mit dem Anion ausschließlich über agostische Lithium-Boran-Kontakte wechselwirkt, bei Diaminophosphan-Boranen auch direkte Wechselwirkungen des Kations mit dem Phosphoratom eine Rolle spielen. Ob ausschließlich über Lithium-Phosphor-Kontakte verbundene Ionenpaare oder ein Gleichgewicht beider möglichen Konstitutionsisomere vorliegt, kann bislang nicht beantwortet werden.

Bei näherer Untersuchung der Redoxreaktion von Chlordiaminophosphan-Boranen mit Alkalimetallen wird deutlich, dass sowohl der Einsatz von Naphthalin als Elektronentransferreagenz wie auch das Substitutionsmuster der Aminosubstituenten einen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion haben. Während **21Cl** mit Alkalimetallen in Abwesenheit von Naphthalin gar nicht und mit Lithiumnaphthalendid selektiv zum Lithiumdiaminophosphan-Boran **21Li** reagiert, zeigt sich für das sterisch weniger anspruchsvolle **29Cl** ein anderes Ergebnis. Wie **21Cl** reagiert auch **29Cl** weder mit metallischem Lithium noch Natrium. Allerdings kann bei der Umsetzung mit Kalium die Bildung des Diphosphans **29PP** als Hauptprodukt neben **29K** beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass bei diesen Reaktionen Einelektronentransferprozesse, welche über das intermediäre Auftreten von Radikalen zur Bildung von **29PP** führen, und ein Zweielektronentransferprozess bzw. zwei Einelektronentransferprozesse, welche **29K** als Produkt liefern, Konkurrenzreaktionen darstellen.



Schema 487: Unterschiedliche Produktselektivität bei der Reduktion der Chlordiaminophosphan-Borane **21Cl** und **29Cl**.

In ersten Reaktivitätsstudien konnte gezeigt werden, dass die Alkalimetallphosphanid-Borane **21K** und **30K** mit Übergangsmetallhalogeniden unter Metathese zu Übergangsmetall-Phosphanid-Boranen reagieren, von denen **21Zn**, **30Zn**, **21Cu** und **21Ag** als erste Derivate in Substanz isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten.

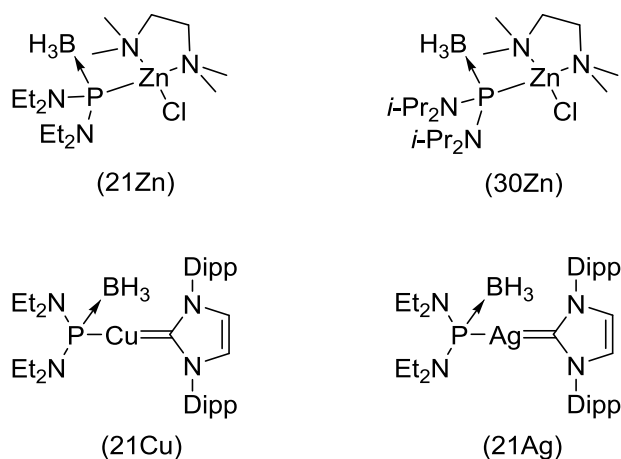
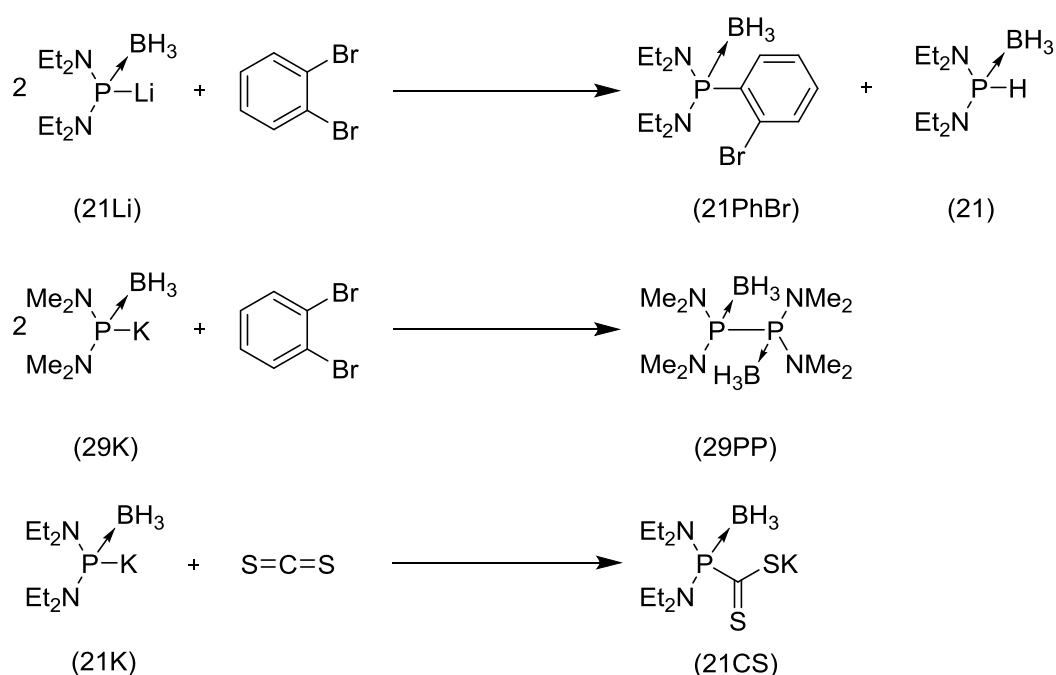


Abbildung 38: Übersicht über die vorgestellten Übergangsmetallverbindungen der Diaminophosphan-Borane.

Versuche zur Isolation des homoleptischen Bis(diethylamino)phosphanid-Boran-Zink-Komplexes **21ZnP** scheiterten bislang. Da die bis dato bekannten Zinkphosphanide als schwerlösliche Polymere vorliegen⁶⁴, stellen die hier genannten Verbindungen **21Zn** und **30Zn** sowohl die ersten monomeren wie auch die ersten diaminosubstituierten Zinkphosphanide dar. Ebenso sind die Gruppe 11 Verbindungen **21Cu** und **21Ag** die ersten bekannten Kupfer- und Silberskomplexe mit Diaminophosphan-Boran-Liganden. Obwohl beide Komplexe eine ähnliche Struktur aufweisen, unterscheiden sie sich in ihrer Stabilität. Während **21Cu** unter inerten Bedingungen einfach zu handhaben ist, neigt **21Ag** zu einer schnellen Zersetzung, die vermutlich sowohl durch Lichteinwirkung als auch thermisch induziert werden kann und unidentifizierbare Abbauprodukte liefert. Die Darstellung von Diaminophosphan-Boran-Kupfer-Komplexen mit Phosphan Co-Liganden sowie nickel- oder zinnhaltigen Diaminophosphanid-Boran-Komplexen schlug bislang aufgrund von Redoxreaktionen fehl.

Versuche zur doppelten Phosphanierung von 1,2-Dibrombenzol mit **21Li** zeigen, dass unabhängig von der Stöchiometrie nur das monosubstituierte Produkt **21PhBr** erhalten wird. Ausgehend von der Vermutung, dass die Zweitsubstitution durch einen zu großen sterischen Anspruch des Phosphanid-Borans **21Li** unterbunden wird, wurde die analoge Reaktion mit dem weniger gehinderten Phosphanid-Boran **29Li** bzw. **29K** untersucht. In diesem Fall wurde

jedoch ausschließlich ein Alkalimetall-Halogen-Austausch unter Bildung von **29Ph**, **29PP** beobachtet. Hingegen verläuft die Addition des Kalium-Diethylaminophosphanid-Borans **21K** an Kohlenstoffdisulfid wie erwartet unter Bildung eines Phosphadithiocarboxylates, welches als Hydrat mit einem halben Äquivalent Kristallwasser pro Formeleinheit kristallisiert. Analog zum Kaliumsalz **29K** verbrücken auch hier die Anionen mehrere Kationen unter Ausbildung einer Koordinationszahl von sieben für das Kaliumion.



Schema 498: Reaktionen der metallierten Diaminophosphan-Borane **21Li**, **21K**, **29K** mit 1,2-Dibrombenzol und CS_2 .

Die Funktionalisierung von Halogen-Silizium-Bindungen mit Diaminophosphan-Boranen wird beispielhaft unter Verwendung von Dichlorotetramethyldisilan als bifunktionellem Silan demonstriert. Auch in diesen Reaktionen erweisen sich sterische Effekte als entscheidend dafür, ob nur ein Chloratom gegen ein Phosphan-Boran substituiert wird oder beide. So kann durch formalen Ersatz der Et_2N -Substituenten von **21K** durch Diisopropylamino- oder Diisopropylphenylgruppen die Zweitsubstitution am Siliziumgerüst unterbunden werden und es können auf einfache Weise Diaminosilylphosphanderivate wie **30Si** und **33Si** mit einer weiteren Funktionalisierung zugänglichen SiCl -Bindungen aufgebaut werden.

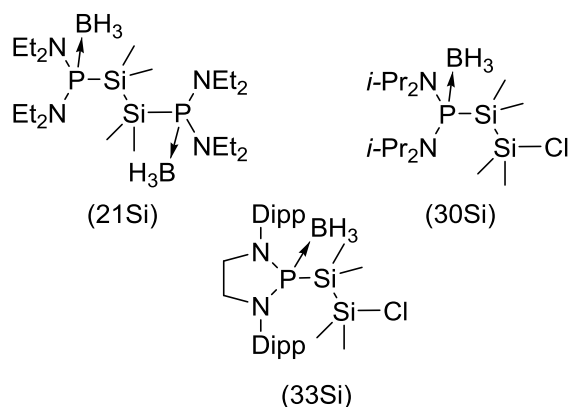


Abbildung 39: Übersicht über die dargestellten Diaminophosphanyl-Boran-Disilane.

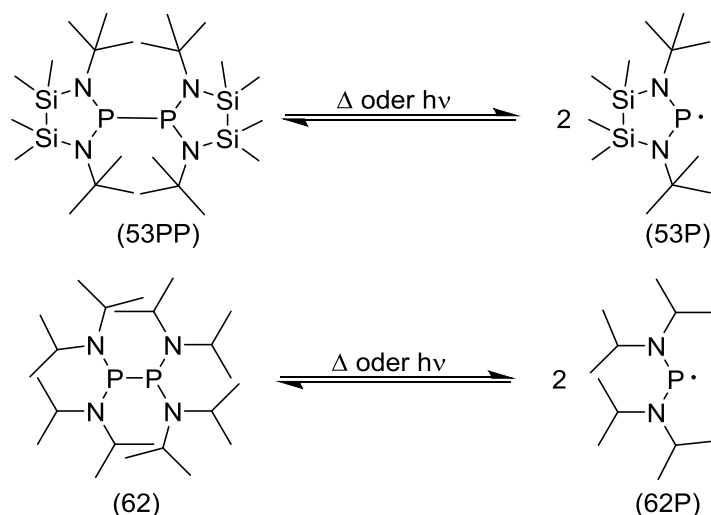
Anhand des Disilans **21Si** wurde beispielhaft eine Reaktion zur Entfernung der Borangruppen mit einem tertiären Amin getestet. NMR-Untersuchungen zeigen, dass die Entschützung gelingt. Allerdings verläuft die Reaktion unselektiv und liefert ein Gemisch zweier phosphorhaltiger Produkte. Es wird vermutet, dass es sich bei dem Hauptprodukt um das gesuchte entschützte Diphosphanylidisilan handelt. Eine Trennung und Isolation der einzelnen Komponenten konnte bis dato nicht erfolgreich realisiert werden.

Die in dieser Abhandlung vorgestellten Arbeiten sollen und können als eine fundierte Grundlage für die Weiterentwicklung synthetischer Anwendungen diaminosubstituierter phosphorzentrierter Nucleophile dienen, die das synthetische Repertoire in der Organophosphorchemie entscheidend erweitern. Voraussetzung ist, dass es gelingt, nach erfolgter P-Funktionalisierung auch gangbare Wege zur Entfernung der Boraneinheit zu finden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die von O Puntigam⁴⁵ begonnenen Studien zur photochemisch induzierten PH-Aktivierung von sekundären Diazaphospholenen und Diazaphospholidinen auf weitere Diaminophosphate übertragen. Als Beispielverbindungen sollten Sila-Analoga N-heterozyklischer Phosphate synthetisiert werden. Hierbei zeigte sich, dass das 1,3-Diaza-4-sila-2-phosphetidin **52H** und das 1,3-diaza-4,5-disila-2-phospholidin **53H** aus den litaturbekannten Halogen- Diazaphosphasilolidinen **52**⁹² und **53**⁹³ durch Reduktion mit Hydridquellen zugänglich sind. Versuche zur Darstellung N-arylierter Diazadisilaphospholidine und Diaza-disila-oxa-phosphinane mit sechsgliedrigen Ringsystemen blieben ohne Erfolg, da anstelle der erwarteten Zielverbindungen unter N-Si-Bindungsaktivierung die Phosphazane **54** und **55** gebildet wurden.

Da **52H** aufgrund seiner begrenzten chemischen Stabilität bislang nicht in reiner Form isoliert werden konnte, wurden die Versuche zur UV-Aktivierung nur an **53H** durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass in der Tat unter UV-Einwirkung die erwartete Dehydrokupplung beobachtbar ist. Allerdings liefern die erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren Hinweise darauf, dass sowohl das Edukt als auch das gebildete Diphosphan unter langer Bestrahlungsdauer zu Zersetzung neigen.

Durch Aufnahme von ESR-Spektren derselben Probe wurden Hinweise erhalten, dass während der Reaktion radikalische Spezies nachweisbar werden. Werden die Proben zusätzlich *in situ* photochemisch angeregt, kann das Signal von **53P** identifiziert werden. Dasselbe Radikal war auch in einer reversiblen Reaktion über eine thermisch oder photolytisch induzierbare Spaltung der PP-Bindung des Diphosphan **53PP** zugänglich. Photochemisch induzierte PP-Bindungsspaltung konnte auch für das Tetrakisdiisopropylaminodiphosphan nachgewiesen werden.



Schema49: Thermisch oder UV-Licht induzierte Homolyse von Tetraaminodiphosphanen.

Angesichts von Berichten über analoge Reaktionen eines Beispiels¹⁰⁶ ist davon auszugehen, dass die photolytische Aktivierung auf weitere Di- und Polyphosphorverbindungen übertragbar ist. Erste Studien¹⁰⁶ zur Nutzung in der photochemisch initiierten Diphosphanierung von Mehrfachbindungen lassen erwarten, dass sich aus dieser Reaktivität weitere interessante synthetische Anwendungen (z.B. als Photoinitiator) ergeben.

6 Conclusion

In the first part of this work, basic concepts for PH-functionalization of diaminophosphines via electrophilic substitution of diaminophosphine-boranes were established. Low acidity of secondary diaminophosphines makes the coordination to borane necessary to enable deprotonation at the phosphorous center. In addition to unsuccessful deprotonation experiments of sterically strained secondary diaminophosphines²⁴ described by Cowley *et. al.*, also the failed attempts to deprotonate bis(diethylamino)phosphine with strong bases indicates that not only steric effects but rather electronic effects prevent the reaction. This hypothesis could also be strengthened by DFT-calculations. The DFT-models show further that the electrophilic functionalization of diaminophosphine-boranes, described by Knochel *et. al.*³⁴, should increase the PH-acidity and give a synthetic approach to isolable metallated species. As part of this work the synthesis and characterization, and in special cases even the isolation, of metalated diaminophosphine-boranes could be achieved to prove this hypothesis.

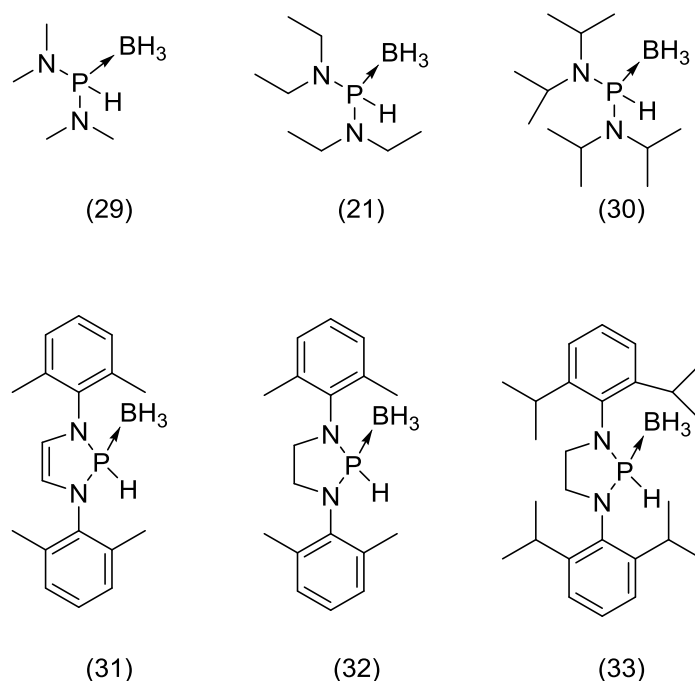


Figure 1: Diaminophosphine-boranes used as starting material.

The diaminophosphine-boranes **21** and **29-33** could be obtained through reduction and complexation either in one step (**21** and **30-33**) with alkaline metal boranates or in two steps (**29**) with a hydride donor and borane under optimized conditions. All synthesized compounds could be completely characterized.

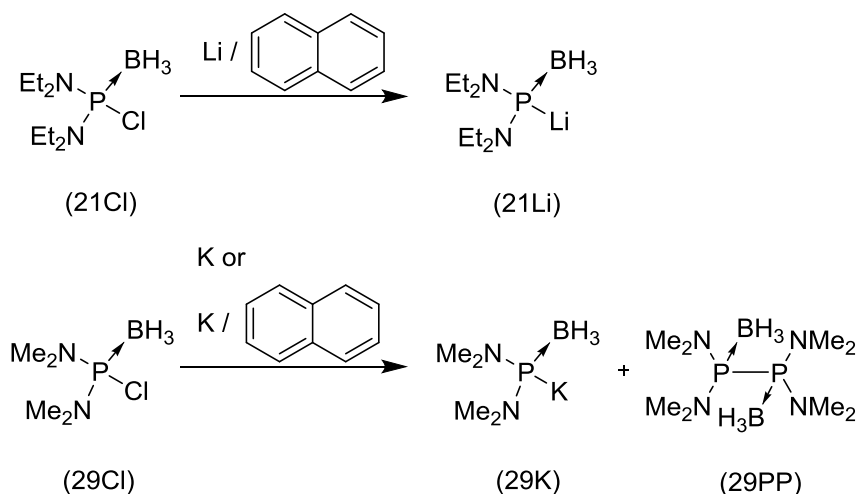
The metalation reactions of diaminophosphine-boranes postulated by Knochel *et. al.*³⁴ could be monitored by NMR-spectroscopy and showed in case of the deprotonation reaction of **21** with *n*-buthyllithium and in the reduction of **21Cl** with lithium naphthalenide the formation of the metallated phosphine-borane **21Li** as product. The compound exists as a monomeric contact ion pair in solution, which was proven by ⁷Li-HOESY- and DOSY-experiments. Through these results, the postulated mechanism for the functionalization of diaminophosphine-boranes could be confirmed.

Using sodium and potassium anionic bases and a variety of diaminophosphine-boranes, different metalated phosphine-boranes could be obtained. The sodium and potassium compounds **29Na** and **29K** are the first alkaline metal diaminophosphine-boranes isolated as single crystalline material and could be characterized via x-ray diffraction. In the solid state the compound forms salt like structures, which strongly depend on the used alkaline metal. For sodium a higher order is shown, which results in the formation of strands (coordination polymers) of six membered rings along a spatial a-axis. In case of potassium the structure is less ordered and exhibits two different crystallographic positions for the anions and cations, which are forming vertical planes alongside the spartial c-axes. The coordination number of the cation in the two compounds correlates thereby by size, to give a number of five for sodium and seven for potassium.

Besides the NMR-studies of **21Li**, which give more qualitative information on the structure in solution, gaining more inside is difficult. However theoretical calculations of **21Li** as a model compound, indicate that unlike for lithiumdiphenylphosphine-borane, that only has contacts between the hydrides at boron and the lithium ion, alkalimetalldiaminophosphine-boranes also show significant contacts between the phosphorus atom and the lithium cation. If only lithium-phosphorus-contacts are relevant or if an equilibrium between two conformers is present could not be answered yet.

The results of redoxreactions between chlordinaminophosphnie-boranes and alkaline metals reveal a strong effect of the substitution pattern as well as if electrontransfer reagents (e.g. naphthalene) are used. While **21Cl** shows no reaction with alkaline metals and the selective formation of **21Li** with lithium naphthalenide, **29Cl** has a different behavior. **29Cl** same as **21Cl** does not react with lithium or sodium but if potassium is used, **29PP** can be obtained as major and **29K** as minor product. This indicates that the one electron reduction which leads

to the formation of **29PP** and the two electron reduction (or two one electron reductions), which lead to the formation of **29K**, are competitive reactions.



Scheme 1: Redox reactions of **21Cl** and **29Cl**.

First reactivity studies showed that the alkaline metal phosphine-boranes **21K** and **30K** react with transition metal halides under salt metathesis to give transition metal phosphanide-boranes, from which **21Zn**, **30Zn**, **21Cu** and **21Ag** could be isolated and characterized.

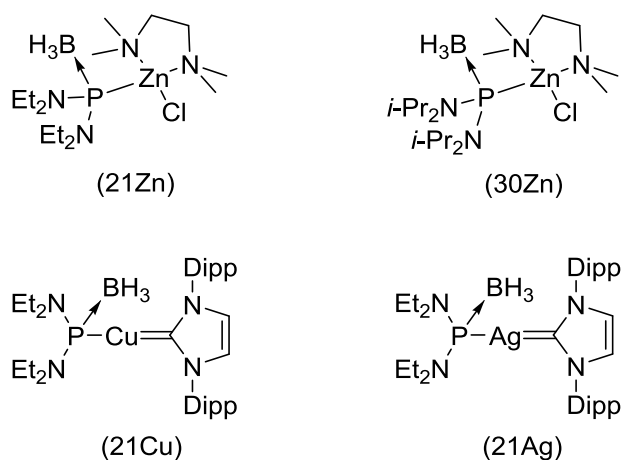
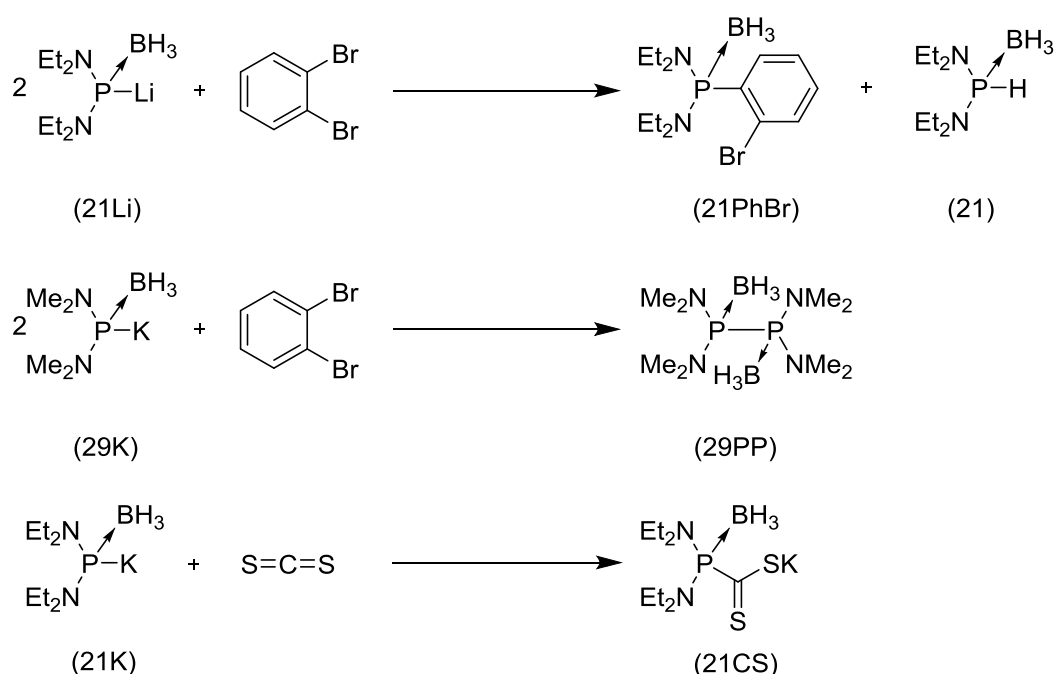


Figure 2: Obtained transition metal compounds.

Attempts to isolate the homoleptic complex **21ZnP** failed due to the instability of the species. However, **21Zn** and **21Zn** are until now the first monomeric zinc phosphanides and the first diaminosubstituted zinc phosphanides described. Furthermore, the group 11 compounds **21Cu** and **21Ag** are the first copper and silver species that have a diaminophosphine-borane as ligands. Both compounds show similar structures but different stability. While **21Cu** is stable under inert conditions, **21Ag** decomposes fast, even if carefully handled. A reasonable explanation could be light or thermal induced

decomposition, which leads to unidentified products. And the synthesis of copper complexes with phosphine co-ligands as well as nickel or tin compounds failed due to redox processes.

The substitution reaction of 1,2-dibromobenzene showed that even with large excess of **21Li** only the mono substituted compound **21PhBr** could be isolated. To reduce steric bulk **29Li** or **29K** was used under the same conditions but in this case an alkaline metal halogen exchange reaction occurred, leading to **29Ph** or **29PP** as the main product. However, the nucleophilic addition of **21K** to carbon disulfide gives the phosphadithiacarboxylat as expected, which could be isolated as single crystalline material with a half equivalent of water. Similar to **29K** the phosphine-borane unit functions as bridging ligand between the cations in the crystal structure, which also results in a coordination number of seven for the potassium cations.



Scheme 2: Reactions between metallated Diaminophosphine-boranes and carbon centered electrophiles.

The functionalization of halogen-silicon-bonds were studied using dichlorotetraamethyldisilane as bifunctional silane. It could be shown that the steric bulk of the phosphine-borane has a large influence on one or two fold substitution on the silane chain. It demonstrates that the increase of the steric bulk from diethylamino substituents to diisopropylamino- or diisopropylphenyl groups are providing enough steric bulk to prevent the double substitution and provides a simple way to diaminosilylphosphine derivatives with a SiCl-bond, which can be further functionalized.

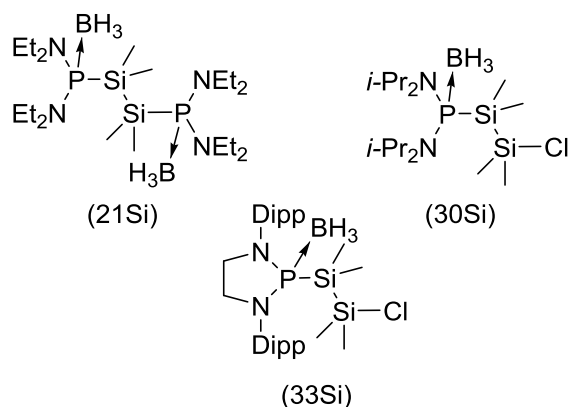


Figure 3: Synthesized diaminophospanyl-boran-disilanes.

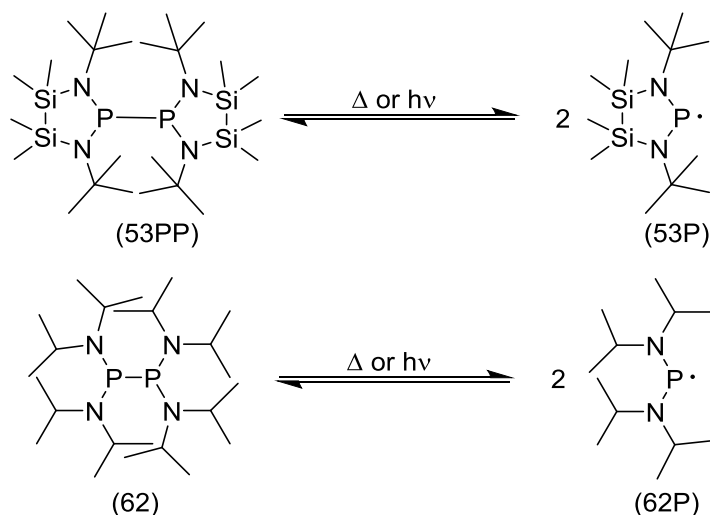
The double substituted disilane **21i** was used to study the deprotection of the phosphines with a tertiary amino base, which led to a product mixture. NMR-studies indicate that the main product could be indeed the desired unprotected bisphosphine, but isolation of the compound could not be realized until now.

The results described in this thesis should provide fundamentals for developing synthetic applications for diamino substituted phosphorous based nucleophiles, which enlarges the scope of phosphine-borane chemistry significantly. Therefore, selective ways to deprotect the phosphine after the functionalization need to be developed.

In the second part of the thesis the UV-light induced PH-bond, activation of secondary diazaphospholenes and diazaphospholidines, first studied by O. Puntigam⁴⁵, was further investigated and experiments were carried out to transfer this reactivity on to other cyclic diaminophosphines. Therefore silicon analogues of N-heterocyclic phosphines were chosen to study the effect of the size of the ring system on the PH-activation. The 1,3-Diaza-4-sila-2-phosphetidine **52H** and the 1,3-diaza-4,5-disila-2-phospholidine **53H** could be synthesized from reactions of the literature known compounds **52**⁹² and **53**⁹³ with hydride donors. Attempts to obtain diazadisilaphospholidines and Diaza-disila-oxa-phosphinanes with aryl substituents at the nitrogen atoms as well as six membered rings based on siloxanes failed due to NSi-bond activation and resulted in the formation of the phosphazanes **54** and **55**.

52H could not be isolated because of limited chemical stability. Therefore, UV-activation was studied only on **53H**. The compound showed indeed UV-light induced dehydrocoupling, but NMR-studies indicate that the starting material as well as the product decomposes during the process of irradiation.

EPR-Spectra recorded during the irradiation experiment gave hints on the presence of radical species during the reaction. Additional UV-irradiation during the measurements gave rise to a new signal, which could be identified as **53P**. The same radical could be observed by the thermal or photolytic homolysis of the diphosphine **53PP**. Photochemically induced PP-bond cleavage could also be observed for diphosphine **62**.



Scheme 3: Thermal and light induced homolysis of tetraaminodiphosphines.

With latest reports about a similar reactivity of another example¹⁰⁶, it seems that the photolytically activation can be transferred to other di- and polyphosphorus compounds and can give rise to a rich and interesting research field.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Da die meisten der hergestellten Produkte sowie Reaktionsintermediate instabil gegenüber Wasser und/oder Luftsauerstoff sind, wurden die Reaktionen (sofern nicht anders ausgewiesen) in trockenen, zuvor ausgeheizten Glasgeräten unter Argon bzw. Stickstoffatmosphäre mithilfe von Schlenk-Technik bzw. Gloveboxtechnik durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel und ggf. Chemikalien wurden (sofern nicht anders ausgewiesen) nach gängigen Verfahren¹⁰⁸ gereinigt und getrocknet.

Folgende Verbindungen wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt:

Bis(diethylamino)phosphan⁴⁴

Bis(diethylamino)chlorophosphan¹⁰⁹

Bis(dimethylamino)chlorophosphan⁴³

Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolyl-Kupfer(I)chlorid¹¹⁰ (**49**)

Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolyl-Silber(I)chlorid¹¹¹ (**50**)

2-Chlor-1,3-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-bis-diazaphospholidin⁴⁵

2-Chlor-1,3-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-bis-diazaphospholidin⁴⁵

2-Chlor- N,N-di-tert-butyl-3,3-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasilolidin (**52**)⁹²

Diisopropylamino-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)chlorophosphan (**56**)⁹⁰

Bis(diisopropylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)diphosphan (**56PP**)⁹⁰

Tetrakisdiisopropylaminodiphosphan¹⁰⁷ (**62**)

¹⁰⁸ W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6. Aufl., Elsevier/BH, Oxford, **2009**.

¹⁰⁹ B. Punji, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Inorg. Chem.*, **46**, **2007**, 11316.

¹¹⁰ R. Marion, F. Sguerra, F. Di Meo, E. Sauvageot, J.-F. Lohier, R. Daniellou, J.-L. Renaud, M. Linares, M. Hamel, S. Gaillard, *Inorg. Chem.*, **53**, **2014**, 9181.

¹¹¹ P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics*, **24**, **2005**, 6301.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden auf Bruker Avance AV 400 oder AV 250 Spektrometern von Herrn Prof. Dr. D. Gudat, Frau M. Benzinger oder Herrn B. Rau aufgenommen. Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Messungen bei 303 K (AV 400) oder 293 K (AV 250) durchgeführt. Chemische Verschiebungen in ^1H NMR-Spektren wurden unter Verwendung der Signale der residualen Protonen deuterierter Lösungsmittel (z.B. $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}) = 7.15$, $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.27$ usw.) als sekundärer Referenz gegen TMS ($\delta = 0.00$) als externem Standard kalibriert. NMR Spektren von Heterokernen wurden mit Hilfe der Ξ -Skala¹¹² kalibriert. Die als sekundäre Referenz verwendeten Proben und die entsprechenden Referenzfrequenzen Ξ sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen.

^1H -NMR: 400.1/250.0 MHz, ext. Standard: TMS, $\delta = 0.0$.

^{13}C -NMR: 100.5/62.9 MHz, ext. Standard: TMS, $\delta = 0.0$.

^{31}P -NMR: 161.9/101.2 MHz, ext. Standard: H_3PO_4 , $\delta = 0.0$.

^{29}Si -NMR: 49.7/79.5 MHz, ext. Standard: TMS, $\delta = 0.0$.

^{11}B -NMR: 128.4/80.3 MHz, ext. Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\delta = 0.0$.

^7Li -NMR: 155.5/x MHz, ext. Standard: LiCl (9.7M in D_2O), $\delta = 0.0$.

^{109}Ag -NMR: 18.6/x MHz, ext. Standard: AgNO_3 (ges. in D_2O), $\delta = 0.0$.

Kopplungskonstanten sind als absolute Größen in Hertz angegeben. Spektrensimulationen wurden von Herrn Prof. Dr. D. Gudat mit dem Programm Daisy durchgeführt.

7.2.2 ESR-Spektroskopie

Die temperaturabhängigen ESR-Spektren wurden auf einem Bruker EMX X-Band-Spektrometer von Frau Dr. Alexa Paretzki oder Frau Dr. Brigitte Schwederski aufgenommen. ESR-Spektren unter UV-Bestrahlung wurden auf einem Magnetech MiniScope MS5000 mit einer MS5000 Bestrahlungseinheit mit einer Wellenlänge von 265 nm bei 298 K gemessen.

¹¹² R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 2001, 1795.

Die Auswertung erfolgte durch Simulation der Signale mit Easyspin¹¹³ oder wurde von Frau Dr. Brigitte Schwederski mit Simfonia von Bruker durchgeführt. Für die quantitativen Bestimmungen wurde ein Ultramarinblau Standard mit $3.03 \cdot 10^{16}$ Spins \cdot cm⁻³ (referenziert durch SQUID-Messungen) verwendet. Das hierfür verwendete Verfahren ist in der Literatur beschrieben⁹¹.

7.2.3 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden von Herrn J. Trinkner an einem Bruker Daltronics Mikrotof-Q-Massenspektrometer mittels Elektronenspray-Ionisation (ESI) aufgenommen.

7.2.4 Elementaranalyse

Die CHN bzw. CHNS-Elementaranalysen wurden von Frau B. Förtsch an einem Thermo Micro Cube CHN Analyzer gemessen.

7.2.5 Einkristall-Strukturanalysen

Geeignete Einkristalle wurden in Formblin Y perfluorierten Öl oder in entgastem dickflüssigem Paraffin (entgast durch 24-stündiges Rühren vermindertem Druck) selektiert, auf eine Nylon-Schleife aufgebracht und in einem gekühlten Stickstoffstrom von Herrn Dr. W. Frey auf einem Bruker AXS Nanostar C Diffraktometer mit einem Kappa Apex II Duo CCD-Detektor und einer KRYO-FLEX Kühlung bei 100(2) K oder 150(2) K unter Verwendung von Cu-K_α($\lambda = 1.54178$ Å)- oder Mo-K_α($\lambda = 0.71703$ Å)- Strahlungsquellen oder auf einem Bruker D8 VENTURE diffractometer mit Photon100 detector und Mo-K_α($\lambda = 0.71703$ Å)- Strahlungsquelle vermessen. Die Messungen aller kristallographischen Datensätze wurden von Herrn Dr. W. Frey (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart) oder Herrn Dr. M. Nieger (Department of Chemistry, University of Helsinki) durchgeführt. Die Strukturen wurden von Herrn J. Bender, Herrn Dr. S. H. Schindwein, Herrn C. Feil und Herrn Dr. M. Nieger mit den Programmen SHELXS 2014/2016 und SHELXL 2014/2016 gelöst und verfeinert¹¹⁴.

¹¹³ S. Stoll, A. Schweiger, *Journal of magnetic resonance*, 178, 2006, 42.

¹¹⁴ G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A*, 64, 2008, 112.

7.2.6 Theoretische Rechnungen

Für RI-DFT-Rechnungen wurden das Turbomole^{115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127} Programmpaket (v. 7.1) in Kombination mit dem graphischen Interface TmoleX¹²⁸ (v. 4.2) verwendet. Die Energieoptimierungen wurden mit dem BP86¹²⁷ bzw. B3LYP¹²⁷-Funktional und dem def2-TZVP¹²⁹ Basissatz unter Berücksichtigung von Dispersionseffekten (Grimme D3BJ Formalismus¹³⁰) und Lösungsmittelleffekten (COSMO-Modell¹³¹) durchgeführt. Lokale Minima der Energiehyperfläche wurden durch harmonische Frequenzanalysen bestimmt. NBO-Analysen wurden mit dem im Turbomole-Programmpaket implementierten Algorithmus berechnet.

7.2.7 UV-Lampen

Bestrahlungsexperimente wurden mit einer wassergekühlten Quecksilbermitteldruckdampfampe (Spektrum s. Anhang) durchgeführt.

¹¹⁵ R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, **2004**, 5119.

¹¹⁶ R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters*, **162**, **1989**, 165.

¹¹⁷ R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters*, **162**, **1989**, 165.

¹¹⁸ R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **264**, **1997**, 573.

¹¹⁹ R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **264**, **1997**, 573.

¹²⁰ R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **264**, **1997**, 573.

¹²¹ P. Deglmann, F. Furche, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **2002**, 9535.

¹²² P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **384**, **2004**, 103.

¹²³ P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **384**, **2004**, 103.

¹²⁴ C. Hättig, A. Köhn, K. Hald, *The Journal of Chemical Physics*, **116**, **2002**, 5401.

¹²⁵ A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics*, **97**, **1992**, 2571.

¹²⁶ M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics*, **118**, **2003**, 9136.

¹²⁷ O. Treutler, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics*, **102**, **1995**, 346.

¹²⁸ C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *Journal of computational chemistry*, **31**, **2010**, 2967.

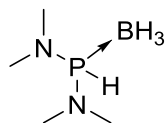
¹²⁹ D. Rappoport, F. Furche, *The Journal of Chemical Physics*, **133**, **2010**, 134105.

¹³⁰ S. Grimme, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **361**, **2002**, 321.

¹³¹ A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, **99**, **1995**, 2224.

7.3 Synthesevorschriften

7.3.1 Synthese von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29**) mit Lithiumborhydrid:



Tris(dimethylamino)phosphan (2.26 mL, 13.2 mmol) wurde in 50 mL Diethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit PCl_3 (0.6 mL, 6.6 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nach Entfernen des Kältebades weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit einer 4M Lösung von Lithiumborhydrid in THF (5.94 mL, 23.6 mmol) versetzt und unter Rühren über 12 h langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 200 mL Pentan an Luft extrahiert und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Nach Abdekantieren des Lösemittels bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte das Produkt bei Raumtemperatur als farbloses Öl erhalten werden (Ausbeute: 0.635 g; 23 %).

7.3.2 Synthese von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29**) mit Borandimethylsulfid und Lithiumaluminiumhydrid:

Tris(dimethylamino)phosphan (0.42 mL 2.29 mmol) wurde in 50 mL Diethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit PCl_3 (0.1 mL 1.14 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nach Entfernen des Kältebades 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, mit Borandimethylsulfid (0.33 mL, 3.34 mmol, 3.0 eq) versetzt und 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nach Entfernen des Kältebades 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Kühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine 1 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in THF (3.43 mL, 3.43 mmol, 3 eq) zugegeben. Danach wurde 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nach Entfernen des Kältebades 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 0.5 mL Wasser zugegeben und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 20 mL Hexan extrahiert, das Extrakt über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde als bei Raumtemperatur schmelzender, farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 0.266 g, 58 %).

7.3.3 Synthese von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (29) mit Borandimethylsulfid und Lithiumtriethylborhydrid:

Tris(dimethylamino)phosphan (2.00 mL, 11.2 mmol) wurde in 30 mL Diethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit PCl_5 (0.49 mL 5.6 mmol) versetzt. Nach Entfernen des Kältebades wurde das Reaktionsgemisch 40 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit Borandimethylsulfid (1.59 mL, 16.8 mmol) versetzt und nach Entfernen des Kältebades 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Kühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden eine 1 M Lösung von Lithiumtriethylborhydrid in THF (16.8 mL, 16.8 mmol) zugegeben. Danach wurde 18 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 150 mL Pentan zugegeben und die Lösung an Luft über eine Säule mit Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten (Ausbeute: 1.137 g, 51 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 89.2$ (q; $^1J_{\text{PB}} = 72$ Hz) ppm

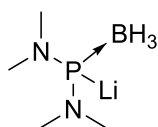
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -40.2$ (d; $^1J_{\text{PB}} = 73$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 5.96$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 433$ Hz, 1 H, PH); 2.27 (d, $^3J_{\text{PH}} = 9.7$ Hz, 12 H, CH_3N); 1.42 (dq, $^1J_{\text{BH}} = 97$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 16$ Hz, 3 H, BH) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 38.5$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 4 C, CH_3N) ppm

MS(ESI): $m/z = 119.08$ [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{BH}_3$]

7.3.4 Metallierung von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29Li**) mit Lithiumhexamethylsilazid



Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (0.041 g, 0.30 mmol) wurde in 2 mL THF- d_8 gelöst. Die Lösung wurde mit Lithiumhexamethylsilazid (0.056 g, 0.33 mmol) versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde direkt aus der Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

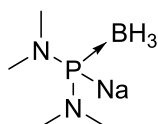
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 145.9$ (sb) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -34.6$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 32$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 2.73$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 8$ Hz, 12 H, CH_3N); 0.64 (qb, $^1J_{\text{BH}} = 87$ Hz, 3 H, BH) ppm

$^{13}\text{C}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 43.8$ (sb, CH_3N) ppm

7.3.5 Metallierung von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29Na**) mit Natriumhexamethylsilazid



Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (0.049 g, 0.36 mmol) wurde in 2 mL THF- d^8 gelöst. Die Lösung wurde mit Natriumhexamethylsilazid (0.080 g, 0.43 mmol) versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde direkt aus der Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

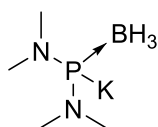
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 145.0$ (sb) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -34.3$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 49$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 2.76$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 8$ Hz, 12 H, CH_3N); 0.66 (dq, $^1J_{\text{BH}} = 87$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 8.7$ Hz, 3 H, BH) ppm

$^{13}\text{C}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 44.9$ (sb, CH_3N) ppm

7.3.6 Metallierung von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29K**) mit Kaliumhexamethylsilazid



Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (0.096 g, 0.72 mmol) wurde in 2 mL THF- d^8 gelöst. Die Lösung wurde mit Kaliumhexamethylsilazid (0.173 g, 0.87 mmol) versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde direkt aus der Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 142.9$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 49$ Hz) ppm

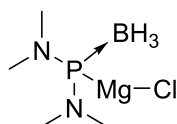
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -32.9$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 49$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 2.7$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 6$ Hz, 12 H, CH_3N); 0.70 (qb, $^1J_{\text{BH}} = 86$ Hz, 3 H, BH) ppm

$^{13}\text{C}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 44.3$ (sb, 4 C, CH_3N) ppm

Kristalle für Einkristallröntgendiffraktometrie wurden erhalten, indem 0.081 g (0.6 mmol) Bis(dimethylamino)phosphan-Boran in 3 mL Diethylether und 7 mL THF gelöst und mit 0.133 g (0.66 mmol) Kaliumhexamethylsilazid in Anwesenheit von 0.216 g (0.6 mmol) Dibenzo-18-krone-6 zur Reaktion gebracht wurden. Die Kristallisation erfolgte bei -24 °C, der Kronenether ist dabei nicht im kristallinen Material enthalten.

7.3.7 Metallierung von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29Mg**) mit Methylmagnesiumchlorid



Eine 3 M Lösung von Methylmagnesiumchlorid in THF (0.06 mL, 0.18 mmol) wurde vorgelegt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und anschließend mit einer Lösung von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (0.02 g, 0.15 mmol) in 1 mL THF- d^8

versetzt. Es wurde 5 min bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Produkt wurde direkt aus der Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

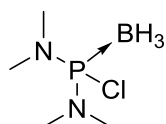
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 142.4$ (sb) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -33.0$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 49$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 2.58$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 8$ Hz, 12 H, CH_3N); 0.45 (qb, $^1J_{\text{BH}} = 89$ Hz, 3 H, BH) ppm

$^{13}\text{C}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 43.4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 5$ Hz, 4 C, CH_3N) ppm

7.3.8 Synthese von Chloro-bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29Cl**)



Chloro-bis(dimethylamino)phosphan (2 mL, 13.6 mmol) wurde in 10 mL Diethylether gelöst auf 0 °C abgekühlt und mit Borandimethylsulfid (1.3 mL, 13.6 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach 30 min Rühren bei 0 °C auf Raumtemperatur gebracht und 18 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Hexan aufgenommen. Nach Reaktionskontrolle (^{31}P -NMR) wurden nochmals Borandimethylsulfid (0.18 mL, 1.9 mmol) und 10 mL Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als sich zersetzendes gelbes Öl erhalten (Ausbeute: 1.521 g, 66 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 139.7$ (q; $^1J_{\text{PB}} = 70$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -36.0$ (d; $^1J_{\text{PB}} = 67$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 2.27$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 12$ Hz, 12 H, CH_3N); 1.59 (dq, $^1J_{\text{BH}} = 99$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 14$ Hz, 3 H, BH) ppm

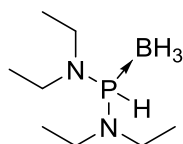
$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 36.7$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 4$ Hz, 4 C, CH_3N) ppm

7.3.9 Metallierung von Chloro-bis(dimethylamino)phosphan-Boran mit Kalium

Chloro-bis(dimethylamino)phosphan-Boran (0.058 g, 0.34 mmol) wurde in 2 mL THF- d^8 gelöst, mit 0.067 g (1.7 mmol) Kalium zur Reaktion gebracht und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Produktgemisch wurde direkt aus der Reaktionslösung mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Hauptprodukt: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 95.9$ (mb) ppm

7.3.10 Synthese von Bis(diethylamino)phosphan-Boran (**21**)



Tris(diethylamino)phosphan (5.79 g, 23.4 mmol) wurde in 100 mL Diethylether gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit PCl_3 (1.0 mL, 11.7 mmol) versetzt. Unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 18 h gerührt, anschließend erneut auf 0 °C abgekühlt und eine 4 M Lösung von Lithiumborhydrid (10.5 mL, 42.12 mmol) verdünnt in 20 mL THF tropfenweise zugegeben. Im Anschluss wurde 18 h unter langsamen erwärmen auf Raumtemperatur gerührt, auf 0 °C abgekühlt und eine 1 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid (5.2 mL, 5.2 mmol) in THF zugegeben. Nach Rühren über 18 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 300 mL Pentan an Laboratmosphäre extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde über Celite filtriert, auf 60 mL eingeeengt und über Kieselgel (60 Dm 0.04-0.06mm) filtriert. Nach entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten (Ausbeute: 4.54 g; 68 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 80.2$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 74$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -39.1$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 72$ Hz) ppm

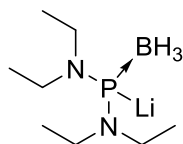
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 6.26$ (dq, $^1J_{\text{PH}} = 433$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1 H, PH); 3.93-2.62 (m, 8 H, CH_2N); 1.50 (q, $^1J_{\text{BH}} = 99$ Hz, 3 H, BH); 0.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_2CH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 41.4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 4 C, CH_2N); 13.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 4 C, CH_2CH_3) ppm

Elementaranalyse C₈H₂₄BN₂P (190.08 g/mol): ber. C 50.55 H 12.73 N 14.74, gef. C 50.75 H 12.95 N 14.51

MS(ESI): m/z = 190.18 [M⁺]

7.3.11 Metallierung von Bis(diethylamino)phosphan-Boran mit n-Butyllithium (**21Li**)



Bis(diethylamino)phosphan (0.04 g, 0.21 mmol) wurde in 10 mL Diethylether gelöst und mit einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (0.10 mL, 0.25 mmol) tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 0.5 mL THF-d⁸ aufgenommen und direkt mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

³¹P{¹H}(THF-d⁸): δ = 128.0 (q, ¹J_{PB} = 56 Hz) ppm

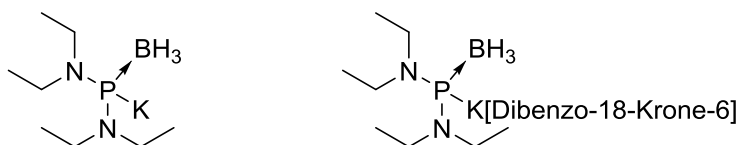
¹¹B{¹H}(THF-d⁸): δ = -34.1 (d, ¹J_{PB} = 56 Hz) ppm

¹H(THF-d⁸): δ = 3.15 (ddq, ²J_{HH} = 13 Hz, ³J_{PH} = 6 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz, 4 H, CH₂N); 3.01 (ddq, ²J_{HH} = 13 Hz, ³J_{PH} = 7 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz, 4 H, CH₂N); 0.93 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 12 H, CH₂CH₃); 0.29 (qd, ¹J_{BH} = 85 Hz, ²J_{PH} = 10 Hz, 3 H, BH) ppm

¹³C(THF-d⁸): δ = 45.3 (sb, 4 C, CH₂N); 14.8 (d, ³J_{PC} = 4 Hz, 4 C, CH₂CH₃) ppm

⁷Li(THF-d⁸): δ = -0.30 (s)

7.3.12 Metallierung von Bis(diethylamino)phosphan-Boran (**21K**) mit Kaliumhexamethylsilazid



Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (0.023 g, 0.12 mmol) wurde in 5 mL Diethylether gelöst und mit Kaliumhexamethylsilazid (0.096 g, 0.48 mmol) zur Reaktion gebracht und 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in THF- d^8 aufgenommen. Diese Lösung wurde zu NMR-Studien verwendet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 130.7$ (qb, $^1J_{\text{PB}} = 52$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -32.4$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 53$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 3.17$ (ddq, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, CH_2N); 3.02 (ddq, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, CH_2N); 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_2CH_3); 0.43 (qd, $^1J_{\text{BH}} = 86$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10$ Hz, 3 H, BH) ppm

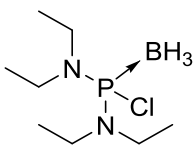
Zur Reaktionslösung wurden 0.051 g (0.14 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 gegeben und erneut eine Probe vermessen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 134.9$ (qb, $^1J_{\text{PB}} = 52$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -31.8$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 52$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 6.94$ -6.88 (m, 4 H, C_6H_4); 6.86-6.80 (m, 4 H, C_6H_4), 4.15 (m, 16 H, OCH_2) 3.22 (ddq, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, CH_2N); 3.01 (ddq, $^2J_{\text{HH}} = 13$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H, CH_2N); 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_2CH_3); 0.72 (qd, $^1J_{\text{BH}} = 86$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10$ Hz, 3 H, BH) ppm

7.3.13 Synthese von Chloro-bisdiethylaminophosphan-Boran (**21Cl**)



Chloro-bisdiethylaminophosphan (0.94 g, 4.5 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit Borandimethylsulfid (0.43 mL, 4.5 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 18 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt. Es wurde nochmals Borandimethylsulfid (0.05 mL) zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 mL Pentan aufgenommen und über Celite filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als sich zersetzendes gelbes Öl erhalten (Ausbeute: 0.55 g, 54 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 132.7$ (q; $^1J_{\text{PB}} = 70$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -34.0$ (d; $^1J_{\text{PB}} = 73$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 2.97$ (m, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = -0.5$ Hz, 4 H, CH_2); 2.92 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12$ Hz, 4 H, CH_2); 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_3); 1.55 (qb, $^1J_{\text{BH}} = 98$ Hz, 3 H, BH) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 39.7$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 5$ Hz, 4 C, CH_2); 13.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 4 C, CH_3) ppm

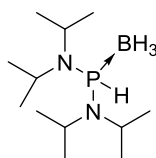
7.3.14 Metallierung von Chloro-bisdiethylaminophosphan-Boran mit Lithiumnaphthalid

Lithium (0.008 g, 1.27 mmol) und Naphthalin (0.163 g, 0.127 mmol) wurden in 5 mL THF gelöst und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit einer zuvor präparierten Lösung aus Chloro-bisdiethylaminophosphan-Boran in 5 mL THF versetzt. Es wurde 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend das Kühlbad entfernt. Es wurde bei Raumtemperatur weitere 18 h gerührt und das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 128.2$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 56$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -33.7$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 55$ Hz) ppm

7.3.15 Synthese von Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (**30**)



Chloro-bis(diisopropylamino)phosphan (0.50 g, 1.8 mmol) wurde in 25 mL Diethylether gelöst und mit einer 1 M Lösung von Lithiumborhydrid in THF (0.53 mL, 2.1 mmol; 1.2 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde unter Luftatmosphäre viermal mit 20 mL Hexan extrahiert und filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde das Produkt bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert (Ausbeute: 0.37 g; 77 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 46.3$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 72$ Hz) ppm

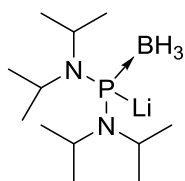
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -35.6$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 73$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 6.70$ (dq, $^1J_{\text{PH}} = 407$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, 1 H, PH); 3.43 (dsept, $^3J_{\text{PH}} = 14$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, CHN); 1.61 (q, $^1J_{\text{BH}} = 107$ Hz, 3 H, BH); 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 46.4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 4 C, CHN); 22.6 (m, 8 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm

MS(ESI): $m/z = 246.2$ [M^+]

7.3.16 Synthese von Lithium-bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (**30Li**)



Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (0.02 g, 0.08 mmol) wurde in 25 mL Diethylether vorgelegt und mit n-Butyllithium 2.5 M in Hexan (0.05 mL, 1.3 mmol) versetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF-d⁸ aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P{¹H}(THF-d⁸): $\delta = 61.8$ (q, $^1J_{PB} = 62$ Hz) ppm

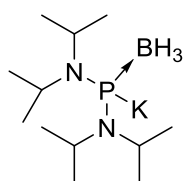
¹¹B{¹H}(THF-d⁸): $\delta = -32.9$ (d, $^1J_{PB} = 62$ Hz) ppm

¹H(THF-d⁸): $\delta = 3.56$ (sept, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 4 H, CHN); 1.12 (d, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 12 H, CH(CH₃)₂); 1.02 (d, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 12 H, CH(CH₃)₂) 0.33 (q, $^1J_{BH} = 83$ Hz, 3 H, BH); ppm

¹³C(THF-d⁸): $\delta = 47.3$ (sb, CHN); 23.9 (s, 8 C, CH(CH₃)₂) ppm

⁷Li(THF-d⁸): $\delta = -0.39$ (s) ppm

7.3.17 Synthese von Kalium-bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (**30K**)



Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (0.030 g, 0.12 mmol) wurde in 20 mL Diethyether gelöst, mit Kaliumhexamethylsilazid (0.029 g, 0.14 mmol, 1.2 eg) versetzt, 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in C_6D_6 aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

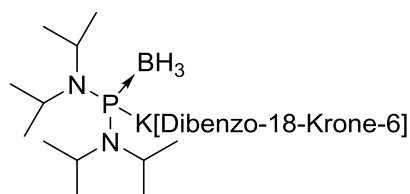
$^{31}P\{^1H\}(C_6D_6)$: $\delta = 53.4$ (q, $^1J_{PB} = 64$ Hz) ppm

$^{11}B\{^1H\}(C_6D_6)$: $\delta = -29.5$ (d, $^1J_{PB} = 64$ Hz) ppm

$^1H(C_6D_6)$: $\delta = 3.75$ (sept, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 4 H, CHN); 1.43 (d, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$); 1.23 (d, $^3J_{HH} = 7$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$) 0.47 (q, $^1J_{BH} = 84$ Hz, 3 H, BH); ppm

$^{13}C(C_6D_6)$: $\delta = 47.9$ (sb, 4 C, CHN); 24.7 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, 4 C, $CH(CH_3)_2$); 24.2 (d, $^3J_{PC} = 5$ Hz, 4 C, $CH(CH_3)_2$) ppm

7.3.18 Synthese von Kalium[Dibenzo-18-Krone-6]-bis(diisopropylamino)phosphan-Boran



Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (0.040 g, 0.16 mmol) wurde in 25 mL Diethylether gelöst, mit Kaliumhexamethylsilazid (0.039 g, 0.19 mmol, 1.2 eq) in Anwesenheit von Dibenzo-18-Krone-6 (0.059 g, 0.16 mmol) versetzt, 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF- d^8 aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

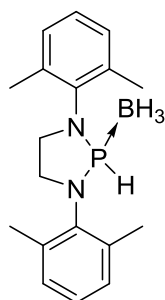
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 68.5$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 53$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -30.4$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 53$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 6.97$ - 6.84 (m, 8 H, arom); 4.22 - 4.14 (m, 16 H, OCH_2); 3.61 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, CH); 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_3); 1.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_3); 0.76 (m, $^1J_{\text{BH}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 9$ Hz 3 H, BH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 120.7$ (s, 4 C, arom); 110.7 (s, 4 C, arom); 68.6 (s, 4 C, OCH_2); 67.3 (s, 4 C, OCH_2); 47.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5$ Hz, 4 C, CHN); 24.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 8 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm

7.3.19 Synthese von 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**32**)



Chloro-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin (0.546 g, 1.6 mmol) wurde in 10 mL Acetonitril gelöst und nach Abkühlen auf 0 °C mit Natriumborhydrid (0.084 g, 1.9 mmol, 1.3 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt. Im Anschluss wurden 0.5 mL Wasser zugegeben, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 75 mL Toluol extrahiert. Die resultierende Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das Produkt als gelben Feststoff (Ausbeute: 0.512 g, quantitativ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 75.3$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 67$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -39.8$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 67$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 7.35$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 347$ Hz, 1 H, PH); 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Hz, 4 H, m-arom); 6.91 (pseudoq, 4 Hz, 2 H, p-arom); 3.21-2.88 (m, 4 H, CH₂); 2.48 (s, 6 H, CH₃); 2.10 (s, 6 H, CH₃) ppm

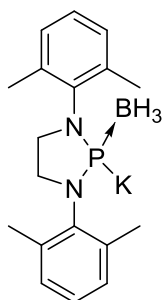
$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 139.3$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CN); 138.0 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 4 C, CCH₃); 129.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 4 C, m-arom); 128.6 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, p-arom); 49.1 (s, 2 C, CH₂); 18.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH₃); 18.5 (s, 2 C, CH₃) ppm

MS(ESI): $m/z = 337.14$ [$\text{M}^+ + \text{K}^+ - \text{BH}_3$]

Elementaranalyse C₁₈H₂₆BN₂P (312.19 g/mol): ber. C 69.25 H 8.39 N 8.97, gef. C 63.00 H 8.51 N 8.68

Die Abweichung der Ergebnisse der Elementaranalyse von den theoretisch berechneten Werten kann anhand der vorliegenden Daten nicht erklärt werden. Die Reinheit des Produktes kann durch die vorliegenden NMR-spektroskopischen Daten gestützt werden.

7.3.20 Synthese von Kalium-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**32K**)

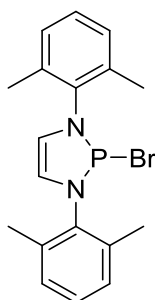


1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (0.020 g, 0.065 mmol) wurde in 1 mL THF mit Kaliumhexamethylsilazid (0.015 g, 0.15 mmol, 1.2 eq.) zur Reaktion gebracht und anschließend mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF})$: $\delta = 170.6$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 28$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF})$: $\delta = -28.6$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 28$ Hz) ppm

7.3.21 Synthese von Bromo-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholen



Bis(2,6-dimethylphenyl)diazabutadien (1.5 g, 5.6 mmol) wurde zusammen mit Cyclohexen (5.6 mL, 56 mmol, 10 eq.) in 20 mL Dichlormethan vorgelegt und tropfenweise mit Phosphortribromid (0.58 mL, 6.1 mmol, 1.1 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Diethylether aufgeschlämmt, filtriert und im Vakuum getrocknet (Ausbeute: 1.85 g, 88 %).

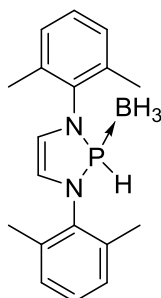
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 172.6$ (s) ppm

$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.29\text{-}7.14$ (m, 6 H, arom); 6.69 (s, 2 H, CH); 2.48 (s, 12 H, CH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 136.0$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 5$ Hz, 4 C, CCH_3); 135.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8$ Hz, 2 C, CN); 129.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 4C, m-arom); 128.8 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, p-arom); 123.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8$ Hz, 2 C, CH); 19.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 4C, CH_3) ppm

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PBr}$ (375.25 g/mol): ber. C 57.61 H 5.37 N 7.47, gef. C 57.44 H 5.47 N 7.44

7.3.22 Synthese von 1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholen-Boran (**31**)



Bromo-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholen (0.746 g, 1.98 mmol) wurde in 50 mL Acetonitril suspendiert und mit Natriumborhydrid (0.113 g, 2.98 mmol 1.5 eq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur nachgerührt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde mit Pentan gewaschen und unter Vakuum getrocknet (Ausbeute: 0.477 g, 77 %). Zur Verbesserung der Reinheit konnte das Produkt in Benzol aufgenommen, filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 79.8$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 50$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -40.2$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 54$ Hz) ppm

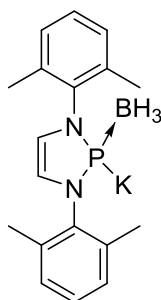
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 8.1$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 344$ Hz, 1 H, PH); 7.01-6.82 (m, 6 H, arom); 5.37 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10$ Hz, 2 H, CH); 2.43 (s, 6 H, CH₃); 2.10 (s, 6 H, CH₃) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 138.7$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CCH₃); 137.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CCH₃); 136.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 2 C, CN); 129.0 (s, 2 C, p-arom); 128.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, m-arom); 127.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, m-arom); 118.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH); 19.3 (s, 2 C, CH₃); 18.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH₃) ppm

MS(ESI): $m/z = 310.19$ [M⁺]; 311.19 [M + H⁺]; 312.19 [M + 2H⁺]

Elementaranalyse C₁₈H₂₄BN₂P (310.19 g/mol): ber. C 69.70 H 7.80 N 9.03, gef. C 67.45 H 7.88 N 9.06

7.3.23 Darstellung einer Lösung von Kalium-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholen-Boran in THF-d₈ (**31K**)



1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholen-Boran (0.020 g, 0.064 mmol) wurde in 1 mL THF-d⁸ gelöst, mit Kaliumhexamethylsilazid (0.015 g, 0.077 mmol, 1.2 eq.) zur Reaktion gebracht und 5 min bei RT gerührt.

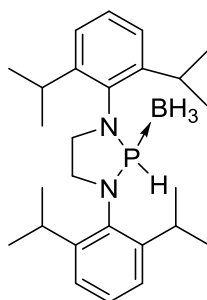
³¹P{¹H}(THF-d⁸): δ = 201.6 (q, ¹J_{PB} = 24 Hz) ppm

¹¹B{¹H}(THF-d⁸): δ = -29.5 (d, ¹J_{PB} = 24 Hz) ppm

¹H(THF-d⁸): δ = 7.00-6.63 (m, 6 H, arom); 5.54 (s, 2 H, CH); 2.46 (s, 12 H, CH₃) ppm

¹³C(THF-d⁸): δ = 127.6 (s, arom); 121.9 (s, arom); 127.8 (d, ⁴J_{PC} = 1 Hz, 2 C, m-arom); 117.6 (d, ³J_{PC} = 6 Hz, 2 C, CH); 19.5 (s, 2 C, CH₃) ppm

7.3.24 Synthese von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran
(33)



2-chloro-1,3-bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin (1.85 g, 4.15 mmol) wurden in 25 mL Diethylether vorgelegt und mit einer 4 M Lösung von Lithiumborhydrid in Hexan (1.24 mL, 4.97 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Luft sechsmal mit 20 mL Hexan extrahiert, über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 1.65 g, 93 %).

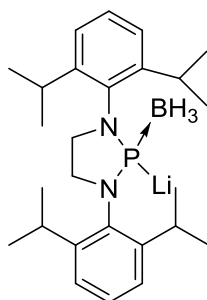
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 81.8$ (mb) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -40.3$ (mb) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 7.50$ (db, $^1J_{\text{PH}} = 353$ Hz, 1 H, PH); 7.24-6.99 (m, 6 H, arom); 3.75 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.39-3.16 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4 H, NCH_2); 1.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H, CH_3); 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H, CH_3); 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H, CH_3); 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H, CH_3) ppm

Elementaranalyse $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{P}$ (424.42 g/mol): ber. C 73.58 H 9.98 N 6.06, gef. C 72.78 H 9.98 N 6.50

7.3.25 Synthese von Lithium-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**33Li**)



1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (0.04 g, 0.09 mmol) wurde in 20 mL Diethylether mit Lithiumdiisopropylamid (0.012 g, 0.11 mmol, 1.2 eq) versetzt. Es wurde 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF- d^8 aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

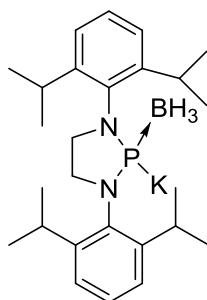
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 185.7$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 29$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -32.2$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 29$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 6.97$ (sb, 6 H, arom); 4.26-3.88 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4 H, NCH_2); 3.28-3.19 (m, 2 H, NCH_2); 1.27-1.15 (m, 24 H, CH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 150.6$ (s, arom); 149.1 (s, arom); 143.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, ipsoCN); 124.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 4 C, ipsoCCH); 54.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, NCH_2); 27.4 (sb, 4 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23.7 (s, 8 C, CH_3) ppm

7.3.26 Synthese von Kalium-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**33K**)



1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (0.039 g, 0.09 mmol) wurde in 20 mL Diethylether mit Kaliumhexamethylsilazid (0.022 g, 0.11 mmol, 1.2 eq) versetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF- d^8 aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

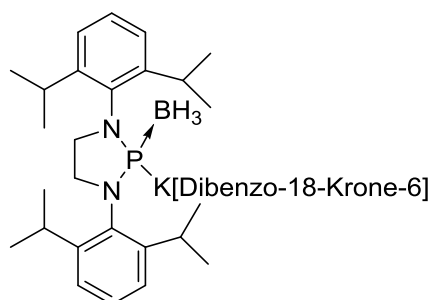
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 187.7$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 26$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -29.9$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 26$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 6.94$ (sb, 6 H, arom); 4.22-3.80 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4 H, NCH_2); 3.16 (m, 2 H, NCH_2); 1.25-1.12 (m, 24 H, CH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 150.5$ (s, 2 C, ipsoCCH); 149.4 (s, 2 C, ipsoCCH); 143.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2 C, ipsoCN); 124.3 (s, 2 C, p-arom); 123.1 (sb, 2 C, m-arom); 122.7 (sb, 2 C, m-arom); 54.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, NCH_2); 27.3 (sb, 4 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25.5 (sb, 2 C, CH_3); 25.2 (sb, 2 C, CH_3); 24.1 (sb, 2 C, CH_3); 23.1 (sb, 2 C, CH_3) ppm

7.3.27 Synthese von Kalium[Dibenzo-18-Krone-6]-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran



1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (0.034 g, 0.08 mmol) wurden in 20 mL Diethylether gelöst, mit Kaliumhexamethylsilazid (0.032 g, 0.16 mmol, 2.0 eq) in Anwesenheit von Dibenzo-18-Krone-6 (0.029 g, 0.08 mmol) versetzt, 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in THF- d^8 aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

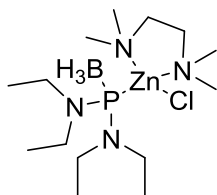
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 197.3$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 23$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = -29.8$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 23$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 6.95$ (m, 6 H, arom); 6.82 (sb, 8 H, arom); 4.27-4.04 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4 H, NCH_2); 3.98 (m, 8 H, OCH_2); 3.84 (m, 8 H, OCH_2); 3.22 (m, 2 H, NCH_2); 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_3); 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_3); 0.67 (qb, $^1J_{\text{BH}} = 83$ Hz, 3 H, BH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{THF-}d^8)$: $\delta = 142.2$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2 C, ipsoCN); 122.1 (s, 6 C, arom); 118.8 (s, 4 C, arom); 108.8 (s, 4 C, arom); 66.6 (s, 4 C, OCH_2); 65.3 (s, 4 C, OCH_2); 52.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, NCH_2); 25.6 (sb, 4 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23.1 (sb, 4 C, CH_3); 22.9 (sb, 2 C, CH_3); 22.7 (sb, 2 C, CH_3) ppm

7.3.28 Synthese von {Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-N,N'-tetramethylethyldiamin-Zinkchlorid (**21Zn**)



Bis(diethylamino)phosphan-Boran (0.389 g, 2.00 mmol) wurde in 10 mL Diethylether gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von Kaliumhexamethylsilazid (0.398 g, 2.00 mmol) gegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde N,N'-Tetramethylethyldiamin-Zinkdichlorid (0.504 g, 2.00 mmol) zugegeben und 18 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 10 mL Hexan aufgeschlämmt und über Celite filtriert. Der zurückgebliebene, farblose Feststoff wurde in 10 mL Diethylether aufgenommen, eingengt und bei 8 °C kristallisiert (Ausbeute: 0.320 g, 39 %).

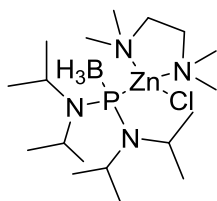
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 94.2$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 74$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -33.7$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 70$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 3.47$ (m, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H, NCH₂); 3.45 (m, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4 H, NCH₂); 2.34 (s, 6 H, TMEDA-CH₃); 2.04 (s, 6 H, TMEDA-CH₃); 1.85 (m, 2 H, TMEDA-CH₂); 1.63 (m, 2 H, TMEDA-CH₂); 1.47 (qb, $^1J_{\text{BH}} = 93$ Hz, 3 H, BH₃); 1.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 12 H, CH₃) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 56.4$ (s, TMEDA-CH₂); 47.9 (s, TMEDA-CH₃); 47.5 (s, TMEDA-CH₃); 43.8 (s, NCH₂); 14.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, CH₃) ppm

7.3.29 Synthese von {Bis(diisopropylamino)phosphan-boranyl}-N,N'-tetramethylethyldiamin-Zinkchlorid (**30Zn**)



Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (0.230 g, 0.93 mmol) wurde in 25 mL Diethylether gelöst und zu Kaliumhexamethylsilazid (0.223 g, 1.16 mmol, 1.2 eq.) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde N,N'-Tetramethylethyldiamin-Zinkdichlorid (0.259 g, 1.03 mmol, 1.1 eq.) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 40 mL Hexan aufgeschlämmt und über Celite filtriert. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Rekrystallisation aus Hexan bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert das Produkt als farblose Kristalle (Ausbeute: 0.072 g, 17 %).

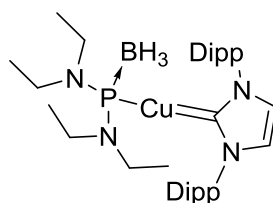
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 97.3$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 62$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -30.7$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 62$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 4.29$ (dsep, $^3J_{\text{PH}} = 11$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, NCH); 2.42 (s, 6 H, TMEDA-CH₃); 2.13 (s, 6 H, TMEDA-CH₃); 1.86 (m, 2 H, TMEDA-CH₂); 1.72 (m, 2 H, TMEDA-CH₂); 1.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH₃); 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH₃) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 56.7$ (s, 2 C, TMEDA-CH₂); 51.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 4 C, NCH); 48.3 (s, 2 C, TMEDA-CH₃); 47.9 (s, 2 C, TMEDA-CH₃); 25.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH₃); 25.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH₃) ppm

7.3.30 Synthese von {Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-{1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene}-Kupfer(I) (**21Cu**)



Bis(diethylamino)phosphan-Boran (0.15 g, 0.79 mmol) wurde in 10 mL Diethylether gelöst und mit einer 2.5 M Lösung von n-Buthyllithium in Hexan (0.31 mL, 0.79 mmol) tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend mit Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolyl-Kupfer(I)chlorid (0.384 g, 0.79 mmol) versetzt. Im Anschluss wurde 4 h bei Raumtemperatur nachgerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan aufgeschlämmt und über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 10 mL Diethylether extrahiert und das Produkt bei 8 °C kristallisiert (Ausbeute: 0.10 g, 20%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 123.8$ (b) ppm

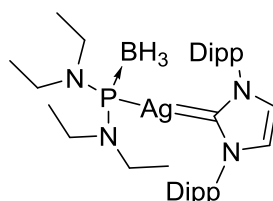
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -33.6$ (bd; $^1J_{\text{PB}} = 68$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 7.19$ (m, 2 H, C_6H_3); 7.05 (m, 4 H, C_6H_3); 6.26 (s, 2 H, NCH); 3.23-3.00 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, 8 H); 2.54 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, CH); 1.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CCH_3); 1.40 (bq, $^1J_{\text{BH}} \approx 95$ Hz, 3 H, BH_3); 1.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CCH_3); 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 145.5$ (ipso C_6H_3); 130.4 (p- C_6H_3); 124.0 (m- C_6H_3); 122.4 (NCH); 44.8 (NCH₂); 28.7 (CHMe_2); 24.8 (CH_3), 23.7 (CH_3); 15.1 (CH_3) ppm

Elementaranalyse $\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{BCuN}_4\text{P}$ (641.21 g/mol): ber. C 65.56 H 9.27 N 8.74, gef. C 65.57 H 9.35 N 8.56

7.3.31 Synthese von {Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-{1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene}-Silber(I) (**21Ag**)



Bis(diethylamino)phosphan-Boran (0.11 g, 0.58 mmol) wurde in 15 mL Diethylether gelöst und mit Kaliumhexamethylsilazid (0.14 g, 0.70 mmol) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend auf 0 °C unter Lichtausschluss mit Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-Silber(I)chlorid (0.308 g, 0.58 mmol) versetzt. Im Anschluss wurde 2.5 h unter Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan aufgeschlämmt und unter Lichtausschluss über Celite filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 15 mL Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte quantitativ erhalten werden. Einkristalle für röntgenkristallographische Untersuchungen konnten aus Diethylether bei 8 °C neben Zersetzungsprodukten erhalten werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 132.8$ (d, $^1J_{\text{PAg}} = 591$ Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -32.6$ (bd; $^1J_{\text{PB}} = 56$ Hz) ppm

$^{109}\text{Ag}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 622.0$ (d, $^1J_{\text{AgP}}^{109} = 623$ Hz) ppm

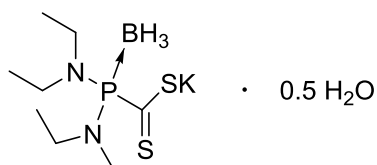
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 7.20$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 2H, C_6H_5); 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 4 H, C_6H_5); 6.52 (s, 2 H, NCH); 3.23-3.00 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, 8 H); 2.53 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, CH); 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CCH_3); 1.40 (bq, $^1J_{\text{BH}} \approx 95$ Hz, 3 H, BH_3); 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CCH_3); 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 191.1$ (dd, $^1J_{\text{AgC}}^{109} = 168$ Hz, $^1J_{\text{AgC}}^{107} = 146$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 75$ Hz); 147.6 (CN), 136.7 (CCH); 132.4 (p- C_6H_5); 126.0 (m- C_6H_5); 125.0 (dd, $^4J_{\text{CAg}} = 5$ Hz, $^5J_{\text{CP}} = 2$ Hz, NCH); 46.8 (pseudot, 8 Hz, NCH₂); 30.7 (CHMe_2); 26.7 (CH_3); 25.7 (CH_3); 17.1 (CH_3) ppm

7.3.32 Umsetzung von Bis(diethylamino)phosphan-Boran mit Triphenylzinnchlorid

Bis(diethylamino)phosphan-Boran (0.14 g, 0.74 mmol) wurde in 10 mL Diethylether gelöst und nach Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer 2.5 M Lösung von n-Buthyllithium in Hexan (0.32 mL, 0.81 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 18 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt, anschließend wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und Triphenylzinnchlorid (0.285 g, 0.74 mmol) zugegeben. Es wurde 3 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene farblose Rückstand enthält ein Produktgemisch.

7.3.33 Synthese von Kalium-bis(diethylamino)phosphan-boran-dithiocarboxylat-semi-hydrat (**21CS**)



Bis(diethylamino)phosphan-Boran (0.203 g, 1.06 mmol) wurde in 15 mL Diethylether gelöst und zu Kaliumhexamethylsilazid (0.256 g, 1.28 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Kohlenstoffdisulfid (0.06 mL, 1.06 mmol) zugegeben und 18 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand unter Laboratmosphäre in 10 mL Diethylether aufgenommen, über Celite filtriert und mit 10 mL Pentan versetzt. Aus dieser Lösung konnte das Produkt bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ als roter, kristalliner Feststoff erhalten werden (Ausbeute: 0.211 g, 60 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 93.4$ (sb) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -34.0$ (sb) ppm

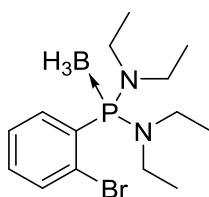
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 3.49\text{-}3.11$ (m, 8 H, CH_2N); 1.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH_2CH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 42.0$ (sb); 14.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 4 C, CH_2CH_3) ppm

Elementaranalyse $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{PS}_2\text{K}(0.5 \text{H}_2\text{O})$ (313.3 g/mol): ber. C 34.50, H 7.72, N 8.94; S 20.47
gef. C 33.85, H 7.49, N 8.67; S 19.93

MS(ESI): $m/z = 265.11$ [M^-]

7.3.34 Umsetzung von Bis(diethylamino)phosphan-Boran mit 1,2-Dibrombenzol (21PhBr)



Bis(diethylamino)phosphan-Boran (0.170 g, 0.89 mmol) wurde in 10 mL Diethylether gelöst, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (0.35 mL, 0.89 mmol) versetzt. Es wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h nachgerührt, nach anschließendem Abkühlen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 1,2-Dibrombenzol (0.05 mL, 0.44 mmol) zugegeben und nochmals 4 h unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Reaktionsgemisch an Laboratmosphäre gebracht, in wenig Ethylacetat gelöst und säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel 60 Dm 0.04-0.06mm; deaktiviert mit 10 % Triethylamin; 4:1 PE:EA). Das Produkt eluiert als erste Phase und kann nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Kristallisation aus Benzol bei $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ als farblose Kristalle erhalten werden (0.006 g, 4 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 91.5$ (q, $^1J_{\text{PB}} = 76$ Hz) ppm

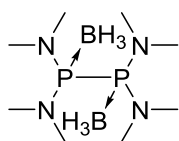
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -38.3$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 85$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 7.56$ (pseudoqd, 9 Hz, 1 Hz, 1 H, 6-arom); 7.44 (pseudotd, 9 Hz, 2 Hz, 1 H, 3-arom); 7.26 (pseudott, 7 Hz, 1 Hz, 1 H, 4-arom), 7.16 (pseudo, 8 Hz, 1 H, 5-arom); 3.08 (m, $^3J_{\text{PH}} = 11$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, HCH₂); 3.07 (m, $^3J_{\text{PH}} = 10$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, HCH₂) 1.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, CH₂CH₃) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 41.1$, (d, $^2J_{\text{PC}} = 4$ Hz, 4 C, NCH₂); 14.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 4 C, CH₂CH₃) ppm

MS(ESI): $m/z = 330.1, 332.1$ [M⁺]

7.3.35 Synthese von Tetrakisdimethylaminodiphosphan-Biboran (**29PP**)



Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (0.163 g, 1.2 mmol) wurde in 15 mL Diethylether gelöst und zu Kaliumhexamethylsilazid (0.291 g, 1.4 mmol, 1.2 eq.) gegeben und 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und mit 1,2-Dibrombenzol (0.072 mL, 0.6 mmol, 0.5 eq.) versetzt. Es wurde 18 h nachgerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 15 mL Hexan extrahiert und über Celite filtriert. Lagerung der Lösung bei -24 °C lieferte das Produkt als farblose Kristalle (Ausbeute: 0.018 g, 6 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 95.8$ (mb) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -35.4$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 61$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 2.62$ (d, $^3J_{\text{PH}} = 5$ Hz, 12 H, CH_3); 2.60 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5$ Hz, 12 H, CH_3); 1.46 (q, $^1J_{\text{BH}} = 98$ Hz, 3 H, BH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 39.0$ (sb, 8 C, CH_3) ppm

Elementaranalyse $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{P}$ (265.92 g/mol): ber. C 36.13 H 11.37 N 21.07, gef. C 35.91 H 11.36 N 21.08

7.3.36 Umsetzung von Bis(dimethylamino)phosphan-Boran mit 1,2-Dibrombenzol (29Ph)

Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (0.260 g, 1.9 mmol) wurde in 20 mL Diethylether gelöst und zu Lithiumhexamethylsilazid (0.390 g, 2.3 mmol, 1.2 eq.) gegeben und 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und mit 1,2-Dibrombenzol (0.114 mL, 0.95 mmol, 0.5 eq.) versetzt. Es wurde 18 h nachgerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 50 mL Pentan an Laboratmosphäre extrahiert, über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 2 mL Hexan aufgenommen; Lagerung der Lösung bei -24 °C lieferte ein kristallines Produktgemisch aus **29e** und **29Ph**.

29Ph:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 94.9 - 97.0$ (mb) ppm

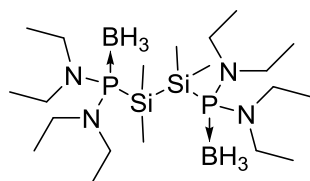
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -39.0$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 80$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 7.67 - 7.60$ (m, 2H, arom H); 7.13 - 7.08 (m, 3H, arom H); 2.40(d, $^3J_{\text{PH}} = 10$ Hz, 12 H, CH_3), 1.42* (q, $^1J_{\text{BH}} = 98$ Hz, 3 H, BH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 132.3$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, arom C); 131.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 1 C, arom C); 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2 C, arom C); 38.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 4 C, CH_3) ppm

*Bestimmt aus ^{31}P - ^1H -HMQC

7.3.37 Synthese von 1,2-Bis{Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-tetramethyldisilan
(21Si)



Bis(diethylamino)phosphan-Boran (0.082 g, 0.43 mmol) wurde in 10 mL Diethylether gelöst, zu Kaliumhexamethylsilazid (0.103 g, 0.52 mmol, 1.2 eq.) gegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetramethyldisilan (0.04 mL, 0.21 mmol, 0.5 eq.) zugegeben und 18 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert und über Celite filtriert. Lagerung der Lösung bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte das Produkt als farblose Kristalle (Ausbeute: 0.04 g, 38 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 89.9$ (pseudod, 77 Hz) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -36.4$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 56$ Hz) ppm

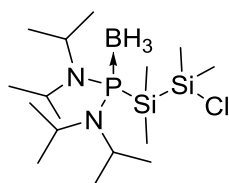
$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 3.14\text{-}3.02$ (m, 16 H, CH_2); 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 24 H, CH_2CH_3); 0.80 (m, 12 H, SiCH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 42.3$ (sb, 8 C, CH_2CH_3); 14.0 (pseudot, 2 Hz, 8 C, CH_2CH_3); -1.1 (m, $J = 5$ Hz, 4 C, SiCH_3) ppm

$^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -19.0$ (d, $^1J_{\text{PSi}} = 82$ Hz, 2 Si) ppm

Elementaranalyse $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{P}$ (494.45 g/mol): ber. C 48.58 H 11.82 N 11.33, gef. C 48.33 H 11.78 N 10.96

7.3.38 Synthese von 1-{Bis(diisopropylamino)phosphan-boranyl}-2-chloro-tetramethyldisilan (**30Si**)



Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (0.090 g 0.36 mmol) wurde in 25 mL Diethylether gelöst, zu Kaliumhexamethylsilazid (0.087 g, 0.44 mmol, 1.2 eq.) gegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetramethyldisilan (0.07 mL, 0.36 mmol) zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit 20 mL Hexan extrahiert und über Celite filtriert. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das Produkt als gelbes Öl (Ausbeute: 0.112 g, 71 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 94.3$ (q, 70 Hz) ppm

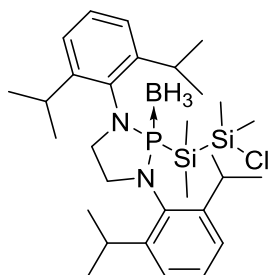
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -32.2$ (d, $^1J_{\text{PB}} = 70$ Hz) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 3.70$ (dsept, $^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4 H, NCH); 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.66 (s, 6 H, SiCH_3); 0.56 (d, $^3J_{\text{PH}} = 7$ Hz, 6 H, SiCH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 51.4$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 4C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 8C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 8 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, PSiCH_3); -2.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, ClSiCH_3) ppm

$^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 25.2$ (d, $^2J_{\text{PSi}} = 22$ Hz, SiCl); -20.4 (d, $^1J_{\text{PSi}} = 77$ Hz, SiP) ppm

7.3.39 Synthese von 1-{1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-boranyl}-2-chloro-tetramethyldisilan (**33Si**)



1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-Boran (0.101 g, 0.23 mmol) wurde in 25 mL Diethylether gelöst, zu Kaliumhexamethylsilazid (0.057 g, 0.29 mmol, 1.2 eq.) gegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetramethyldisilan (0.022 mL, 0.23 mmol) zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit 20 mL Hexan extrahiert und über Celite filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde das Produkt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert (Ausbeute: 0.062 g, 44 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 119.6$ (mb) ppm

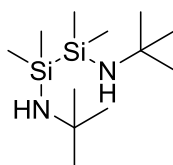
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -33.5$ (sb) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 7.18$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 2 H, m-arom); 7.16 (m, 2 H, m-arom); 7.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 1 H, p-arom); 7.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz, 1 H, p-arom); 4.03 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.51 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6$ Hz, 6 H, SiCH_3); 0.30 (s, 6 H, SiCH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 150.4$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.5$ Hz, 2 C, CCH); 148.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CCH); 137.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 2 C NC); 128.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, m-arom); 124.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, m-arom); 123.8 (s, 2 C, p-arom); 53.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, NCH_2); 28.9 (s, 2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 28.6 (s, 2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 27.2 (s, 2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 27.0 (s, 2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23.3 (s, 2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23.2 (s, 2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); -2.72 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4$ Hz, 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$) ppm

$^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 24.2$ (d, $^2J_{\text{PSi}} = 23$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$) ppm

7.3.40 Synthese von 1,2-Di-tert-butylamino-1,1,2,2-tertramethyldisilan



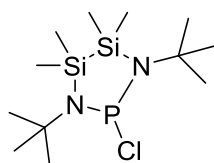
1,2-Dichlorotetramethyldisilan (6.15 mL, 33 mmol) wurde in 200 mL Hexan gelöst, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und tropfenweise mit frisch destilliertem Tertbutylamin (15 mL, 142.5 mmol) versetzt. Anschließend wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h nachgerührt, vom entstandenen Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. 1,2-Di-tert-butylamino-1,1,2,2-tertramethyldisilan wurde als farbloses Öl erhalten (Ausbeute: 6.29 g 73 %).

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 1.16$ (s, 18 H, CCH_3); 0.29 (s, 12 H, SiCH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 49.7$ (s, 2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 33.7 (s, 9 C, CH_3); 1.9 (s, 4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm

$^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -15.3$ (s, 2 Si) ppm

7.3.41 Synthese von Chloro-N,N'-di-tert-butyl-3,3,4,4-tertramethyl-1,3,2,4,5-diazaphosphadisilolidin (**53**)



1,2-Di-tert-butylamino-1,1,2,2-tertramethyldisilan (1.80 g, 6.9 mmol) wurde in 50 mL Et₂O gelöst, auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise mit einer 2.5 M-Lösung von Butyllithium in Hexan (6.0 mL, 15.0 mmol) versetzt. Anschließend wurde 30 min unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde auf -78 °C abgekühlt und tropfenweise mit Phosphortrichlorid (0.60 mL, 6.9 mmol) versetzt. Es wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 18 h nachgerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Filtration über Celite wurde die Lösung eingeeengt und das Produkt bei -78 °C kristallisiert. Das Produkt wurde als gelblich öliges Feststoff erhalten (Ausbeute: 1.321 g, 59 %). Kristalle für röntgenkristallografische Untersuchungen konnten durch langsame Kristallisation aus Hexanlösung bei -78 °C erhalten werden.

³¹P{¹H}(CDCl₃): δ = 213.4 (s) ppm

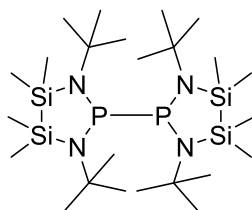
¹H(CDCl₃): δ = 1.45 (d, ⁴J_{PH} = 1 Hz, 18 H, C(CH₃)₅); 0.52 (s, 6 H, SiCH₃); 0.38 (s, 6 H, SiCH₃) ppm

¹³C(CDCl₃): δ = 58.3 (d, ²J_{PC} = 28 Hz, 2 C, NC); 33.0 (d, ³J_{PC} = 14 Hz, 6 C, C(CH₃)₅); 3.3 (sb, SiCH₃); 2.6 (sb, SiCH₃) ppm

²⁹Si(CDCl₃): δ = -2.29 (d, ²J_{SiP} = 9 Hz, NSi) ppm

Elementaranalyse C₁₂H₃₀N₂PSi₂ (324.98 g/mol): ber. C 44.35 H 9.31 N 8.62, gef. C 44.16 H 9.39 N 8.50.

7.3.42 Synthese von Bis-N,N-di-tert-butyl-3,3,4,4-tertramethyl-1,3,2,4,5-diazadiphosphadisilolidin (**53PP**)



Chloro-N,N'-di-tert-butyl-3,3,4,4-tertramethyl-1,3,2,4,5-diazaphosphadisilolidin (1.321 g, 4.0 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst, mit einem Überschuss an Magnesium-Spänen versetzt und 2 h im Ultraschallbad auf 48 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 20 mL Hexan extrahiert und über Celite filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde das Produkt bei -24 °C kristallisiert (Ausbeute: 0.465 g, 40 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 122.3$ (s) ppm

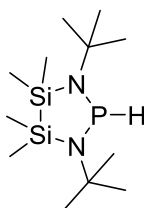
$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.44$ (s, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.55 (s, 12 H, SiCH_3); 0.42 (s, 12 H, SiCH_3) ppm

$^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 56.1$ (pseudot, 15 Hz, 4 C, NC); 34.0 (pseudot, 6 Hz, 12 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 5.1 (sb, SiCH_3); 4.4 (pseudot, 4 Hz, SiCH_3) ppm

$^{29}\text{Si}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = -3.6$ (pseudot, 4 Hz, NSi) ppm

Elementaranalyse $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (579.06 g/mol): ber. C 49.78 H 10.44 N 9.68, gef. C 49.71 H 10.45 N 9.65.

7.3.43 Synthese von Hydrido-N,N'-di-tert-butyl-3,3,4,4-tertramethyl-1,3,2,4,5-diazaphosphadisilolidin (**53H**)



Chloro-N,N'-di-tert-butyl-3,3,4,4-tertramethyl-1,3,2,4,5-diazaphosphadisilolidin (0.27 g, 0.83 mmol) wurden in 15 mL Hexan gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer 1 M Lösung von Lithiumtriethylborhydrid in THF (0.83 mL, 0.83 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 15 min unter Erwärmen auf Raumtemperatur nachgerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, in 10 mL Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Rohprodukt wurde bei -24 °C kristallisiert, die überstehende Lösung abdekantiert, der kristalline Feststoff in wenig Hexan gelöst und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (Ausbeute: 0.072 g, 30 %).

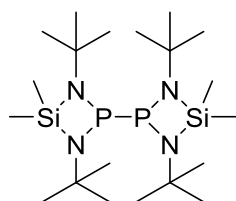
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 59.0$ (s) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 6.13$ (d, $^1J_{\text{PH}} = 202$ Hz, 1 H, PH); 1.32 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1$ Hz, 18 H, C(CH₃)₃); 0.35 (s, 6 H, SiCH₃); 0.29 (s, 6H, SiCH₃) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 55.5$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 26$ Hz, 2 C, NC); 32.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13$ Hz, 6 C, C(CH₃)₃); 3.7 (d, $^2J_{\text{PSi}} = 1$ Hz SiCH₃); -2.7 (sb, SiCH₃) ppm

$^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = -2.5$ (d, $^2J_{\text{SiP}} = 10$ Hz, NSi) ppm

7.3.44 Synthese von Bis-N,N-di-tert-butyl-3,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphasilolidin (**52PP**)



Chloro-bis-N,N-di-tert-butyl-3,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphasilolidin (1.03 g, 3.8 mmol) wurde in 20 mL THF gelöst, mit einem Überschuss von angerauten Magnesiumspänen und einem Kristall Iod für 2 h im Ultraschallbad auf 48 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 20 mL Hexan extrahiert und über Celte filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten (Ausbeute: 0.161 g, 25 %).

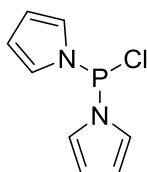
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 188.0$ (s) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 1.35$ (s, 32 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.43 (d, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 0.33 (d, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 49.8$ (pseudot, 5 Hz, 4 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 33.3 (pseudot, 4 Hz, 12 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7.7 (pseudot, 2 Hz, 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 6.3 (pseudot, 2 Hz, 2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)$) ppm

$^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 10.3$ (pseudot, 1 Hz, 2 Si, NSi) ppm

7.3.45 Synthese von Chloro-bis-pyrrolylphosphan (**57**)

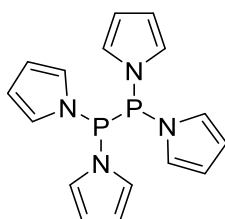


Phosphortrichlorid (3.0 mL, 34.5 mmol) wurde zusammen mit Triethylamin (11.5 mL, 83.0 mmol) in 150 mL Diethylether vorgelegt, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und tropfenweise mit frisch destilliertem Pyrrol (4.64 g 69.1 mmol) versetzt. Es wurde unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur vier Tage nachgerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend im Vakuum destilliert ($99\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-3} mbar). Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (Ausbeute: 2.71 g, 40 %).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 104.3$ (s) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 6.79$ (pseudoqn, 2 Hz, 4 H, NCH); 6.18 (pseudot, 2 Hz, 4 H, CHCH) ppm

7.3.46 Synthese von Tetrakispyrrolyldiphosphan (**57PP**)



Chloro-bis-pyrrolylphosphan (1.473 g, 7.4 mmol) wurden in 15 mL THF gelöst und mit einem Überschuss an Magnesium und einem Kristall Iod für 3.5 h im Ultraschallbad auf 48 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 20 mL Hexan extrahiert und über Celite filtriert. Lagerung der Hexanlösung bei -24 °C lieferte das Produkt als farblosen Feststoff (Ausbeute: 0.200 g, 16 %). Zur Erhöhung der Reinheit konnte das Produkt aus Hexan umkristallisiert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 52.3$ (s) ppm

$^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 6.88$ (pseudoq, 2 Hz, 8 H, NCH); 6.14 (pseudot, 2 Hz, 8 H, CHCH) ppm

$^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 124.7$ (pseudot, 10 Hz, 8 C, NCH); 113.3 (pseudot, 3 Hz, 8 C, CHCH) ppm

8 Literaturverzeichnis

- [1] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 2753.
- [2] R. Noyori, *Science*, **1990**, *248*, 1194.
- [3] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
- [4] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
- [5] G. Pacchioni, P. S. Bagus, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4391.
- [6] D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4064.
- [7] A. G. Orpen, N. G. Connelly, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1206.
- [8] L. D. Quin, G. S. Quin, *A guide to organophosphorus chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- [9] D. W. Allen, D. Loakes, J. C. Tebby, *Organophosphorus Chemistry: Volume 44*, National Book Network International, **2015**.
- [10] M. Antberg, C. Prengel, L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 4170.
- [11] V. Iaroshenko, *Organophosphorus Chemistry. From Molecules to Applications*, John Wiley & Sons Incorporated, Newark, **2019**.
- [12] D. Cai, J. F. Payack, D. R. Bender, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 7180.
- [13] L. Ackermann, H. K. Potukuchi, A. Althammer, R. Born, P. Mayer, *Organic letters*, **2010**, *12*, 1004.
- [14] T. Nemoto, T. Matsumoto, T. Masuda, T. Hitomi, K. Hatano, Y. Hamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3690.
- [15] C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2014**, *53*, 3342.
- [16] C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, *54*, 190.
- [17] S. Miaskiewicz, J. H. Reed, P. A. Donets, C. C. Oliveira, N. Cramer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2018**, *57*, 4039.
- [18] J. Gopalakrishnan, *Appl. Organometal. Chem.*, **2009**, *23*, 291.
- [19] K. Utvary, V. Gutmann, C. Kemenater, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **1965**, *1*, 75.
- [20] J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. Macdonald, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4377.
- [21] R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, **1983**, *18*, 125.
- [22] R. B. King, N. D. Sadanani, P. M. Sundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 477.
- [23] K. D. Troev, *Reactivity of P-H Group of Phosphorus Based Compounds*, Elsevier Ltd, **2017**.
- [24] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 547.
- [25] A. Haghverdi, *Dissertation*, Universität Bonn, Bonn, **2000**.
- [26] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, *39*, 3084.
- [27] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 3414.
- [28] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, *1998*, 1087.
- [29] S. Burck, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2006**.
- [30] D. Gudat, *Comprehensive Inorganic Chemistry II. Low-Coordinate Main Group Compounds - Group 15*, Elsevier Ltd, **2013**.
- [31] D. Gudat, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2016**, *45*, 5896.
- [32] D. Gudat, *Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry. Diazaphospholene Chemistry*, Wiley, **2012**.
- [33] A. Longeau, *Dissertation*, Phillips-Universität Marburg, Marburg, **1997**.
- [34] A. Longeau, P. Knochel, *Tetrahedron Letters*, **1996**, *37*, 6099.

- [35] J. P. Ferris, R. Benson, *Nature*, **1980**, *285*, 156.
- [36] O. Puntigam, L. Könczöl, L. Nyulászi, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, *54*, 11567.
- [37] J. M. Brunel, B. Faure, M. Maffei, *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, *178-180*, 665.
- [38] O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *2013*, 2041.
- [39] S. S. Snow, D. X. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1460.
- [40] L. Rius Reixach, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2005**.
- [41] F. Hein, K. Issleib, H. Rabold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1956**, *287*, 208.
- [42] M. T. Mock, R. G. Potter, D. M. Camaioni, J. Li, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, B. Twamley, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14454.
- [43] U. Berens, U. Englert, S. Geysler, J. Runsink, A. Salzer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, *2006*, 2100.
- [44] R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 1784.
- [45] O. Puntigam, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2018**.
- [46] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *2006*, 1777.
- [47] V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.*, **1989**, *27*, 409.
- [48] M. Hurtado, M. Yáñez, R. Herrero, A. Guerrero, J. Z. Dávalos, J.-L. M. Abboud, B. Khater, J.-C. Guillemin, *Chemistry*, **2009**, *15*, 4622.
- [49] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **1959**, *92*, 1118.
- [50] G. S. Silverman, P. E. Rakita, *Handbook of Grignard Reagents*, Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, **1996**.
- [51] R. Luisi, V. Capriati, *Lithium compounds in organic synthesis. From fundamentals to applications*, Wiley, Weinheim, **2014**.
- [52] R. Neufeld, M. John, D. Stalke, *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 7100.
- [53] G. Barozzino Consiglio, P. Queval, A. Harrison-Marchand, A. Mordini, J.-F. Lohier, O. Delacroix, A.-C. Gaumont, H. Gérard, J. Maddaluno, H. Oulyadi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6472.
- [54] B. Rapp, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2868.
- [55] G. Müller, J. Brand, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1463.
- [56] V. de La Fuente, M. Waugh, G. R. Eastham, J. A. Iggo, S. Castellón, C. Claver, *Chemistry*, **2010**, *16*, 6919.
- [57] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *2006*, 5138.
- [58] D. Morales-Morales, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, *654*, 44.
- [59] K. Izod, J. M. Watson, W. Clegg, R. W. Harrington, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 1466.
- [60] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [61] A. D. MacNaught, A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology. IUPAC recommendations*, 2. Aufl., Blackwell Science, Oxford, **1997**.
- [62] CSD-Datenbankrecherche zum Fragment R2PNa/K vom 26.06.2019.
- [63] C. Elschenbroich, *Organometallicchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [64] J. G. Noltes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1965**, *84*, 782.
- [65] N. Szykiewicz, Ł. Ponikiewski, R. Grubba, *Dalton transactions*, **2018**, *47*, 16885.
- [66] B. Khalili Najafabadi, J. F. Corrigan, *Dalton transactions*, **2015**, *44*, 14235.

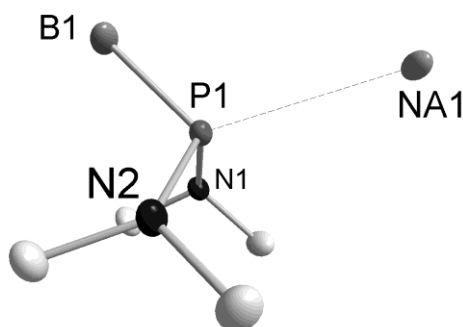
- [67] M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmacher, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, 649.
- [68] J. P. Coyle, E. R. Sirianni, I. Korobkov, G. P. A. Yap, G. Dey, S. T. Barry, *Organometallics*, **2017**, *36*, 2800.
- [69] H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 1194.
- [70] E. E. Nifantiev, N. S. Vyazankin, S. F. Sorokina, L. A. Vorobieva, O. A. Vyazankina, D. A. Bravo-Zhivotovsky, A. R. Bekker, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1984**, *277*, 211.
- [71] O. Stelzer, E. Unger, V. Wray, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 3430.
- [72] H. C. Brown, B. Singaram, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 455.
- [73] P. A. Chugunov, N. A. Troitskii, K. S. Nosov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *Russ Chem Bull*, **2004**, *53*, 2327.
- [74] B. M. Wile, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1959.
- [75] J. Holeček, M. Nádvorník, K. Handlíř, A. Lyčka, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1983**, *241*, 177.
- [76] B. Zhao, X. Peng, Z. Wang, C. Xia, K. Ding, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 7847.
- [77] J. Bayardon, H. Laureano, V. Diemer, M. Dutartre, U. Das, Y. Rousselin, J.-C. Henry, F. Colobert, F. R. Leroux, S. Jugé, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 5759.
- [78] H. Nöth, H.-J. Vetter, *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 1505.
- [79] J. Bayardon, J. Bernard, E. Rémond, Y. Rousselin, R. Malacea-Kabbara, S. Jugé, *Organic Letters*, **2015**, *17*, 1216.
- [80] A. J. C. Wilson, V. Geist, *Cryst. Res. Technol.*, **1993**, *28*, 110.
- [81] R. Grubba, L. Ponikiewski, J. Chojnacki, J. Pikies, *Acta crystallographica. Section E*, **2009**, *65*, o2214.
- [82] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3857.
- [83] S. Wang, C. Xi, *Chemical Society reviews*, **2019**, *48*, 382.
- [84] W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2006**, 3812.
- [85] W.-X. Zhang, L. Xu, Z. Xi, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2015**, *51*, 254.
- [86] A. Julián, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, 1372.
- [87] I. S. R. Karmel, M. Tamm, M. S. Eisen, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2015**, *54*, 12422.
- [88] K.-H. Yih, Y.-C. Lin, M.-C. Cheng, Y. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1305.
- [89] E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 705.
- [90] M. Blum, *Masterarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2014**.
- [91] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *2012*, 3989.
- [92] Antoine Baceiredo, Tsuyoshi Kato, Rodriguez, Amparo Prades, Sébastien Marrot, Saint-Jalmes, US 2016/0159830 A1, **2016**.
- [93] B. Wrackmeyer, J. Schiller, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1992**, *47*, 662.
- [94] N. Burford, C. A. Dyker, A. D. Phillips, H. A. Spinney, A. Decken, R. McDonald, P. J. Ragona, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7502.

- [95] A. Bashall, A. d. Bond, E. L. Doyle, F. García, S. Kidd, G. T. Lawson, M. C. Parry, M. McPartlin, A. d. Woods, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3377.
- [96] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.*, **2002**, *80*, 1404.
- [97] U. Wannagat, F. Rabet, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, **1970**, *6*, 155.
- [98] R. J. Schwamm, A. J. Edwards, C. M. Fitchett, M. P. Coles, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2019**, *48*, 2953.
- [99] R. J. Schwamm, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, **2017**, *46*, 4066.
- [100] G. R. Gillette, A. Igau, A. Baceiredo, G. Bertrand, *New Journal of Chemistry*, **1991**, 393.
- [101] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1512.
- [102] Declan G. Gilheany, *Chem. Rev.*, **1994**, 1339.
- [103] CSD-Datenbankrecherche zum Fragment (R2N)2PCl vom 14.08.2019.
- [104] J.-P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nycz, *Dalton transactions*, **2004**, 499.
- [105] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **2009**, 1691.
- [106] Y. Sato, M. Nishimura, S.-I. Kawaguchi, A. Nomoto, A. Ogawa, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, **2019**, *25*, 6797.
- [107] M. Blum, *Bachelorarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2012**.
- [108] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6. Aufl., Elsevier/BH, Oxford, **2009**.
- [109] B. Punji, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 11316.
- [110] R. Marion, F. Sguerra, F. Di Meo, E. Sauvageot, J.-F. Lohier, R. Daniellou, J.-L. Renaud, M. Linares, M. Hamel, S. Gaillard, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 9181.
- [111] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6301.
- [112] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry*, **2001**, *73*, 1795.
- [113] S. Stoll, A. Schweiger, *Journal of magnetic resonance*, **2006**, *178*, 42.
- [114] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A*, **2008**, *64*, 112.
- [115] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 5119.
- [116] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters*, **1989**, *162*, 165.
- [117] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **1997**, *264*, 573.
- [118] P. Deglmann, F. Furche, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *117*, 9535.
- [119] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **2004**, *384*, 103.
- [120] C. Hättig, A. Köhn, K. Hald, *The Journal of Chemical Physics*, **2002**, *116*, 5401.
- [121] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics*, **1992**, *97*, 2571.
- [122] M. Sierka, A. Hogeamp, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics*, **2003**, *118*, 9136.
- [123] O. Treutler, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics*, **1995**, *102*, 346.
- [124] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *Journal of computational chemistry*, **2010**, *31*, 2967.
- [125] D. Rappoport, F. Furche, *The Journal of Chemical Physics*, **2010**, *133*, 134105.
- [126] S. Grimme, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters*, **2002**, *361*, 321.
- [127] A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 2224.

9 Anhang

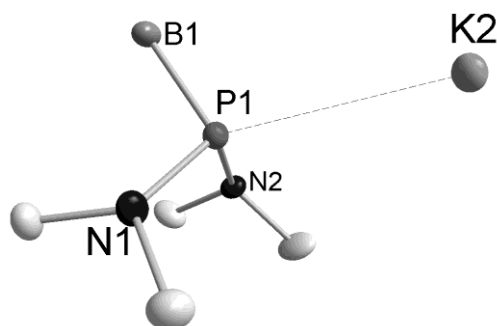
9.1 Kristallographische Daten

Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29Na**) mit Natriumhexamethylsilazid



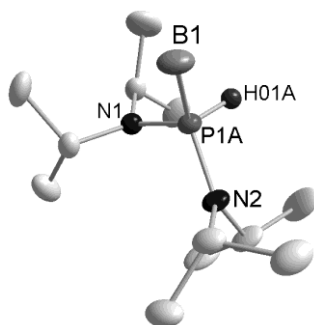
Identification code	gud521	
Empirical formula	C ₈ H ₂₃ B N ₂ Na O P	
Formula weight	228.05	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.5164(3) Å	a = 84.200(3)°
	b = 9.6363(5) Å	b = 81.077(3)°
	c = 10.7572(6) Å	g = 83.606(2)°
Volume	660.74(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.146 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.215 mm ⁻¹	
F(000)	248	
Crystal size	0.798 x 0.172 x 0.168 mm ³	
Theta range for data collection	1.923 to 28.269°	
Index ranges	-7<=h<=8, -12<=k<=12, -14<=l<=13	
Reflections collected	11273	
Independent reflections	3149 [R(int) = 0.0203]	
Completeness to theta = 25.242°	98.0 %	
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	3149 / 0 / 136	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0729	
R indices (all data)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0794	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.393 and -0.269 e.Å ⁻³	

Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29K**) mit Kaliumhexamethylsililazid



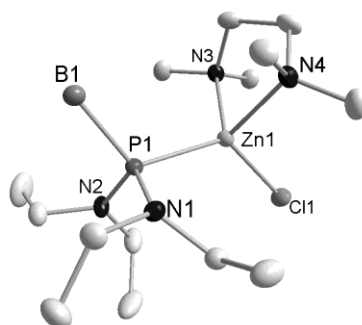
Identification code	gud499	
Empirical formula	C ₈ H ₃₀ B ₂ K ₂ N ₄ P ₂	
Formula weight	344.12	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 13.6145(14) Å	a = 90°.
	b = 6.5681(9) Å	b = 91.773(6)°.
	c = 21.682(3) Å	g = 90°.
Volume	1937.9(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.179 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.644 mm ⁻¹	
F(000)	736	
Crystal size	0.234 x 0.152 x 0.048 mm ³	
Theta range for data collection	1.879 to 28.458°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 12, -8 ≤ k ≤ 8, -29 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	18035	
Independent reflections	4830 [R(int) = 0.0948]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6896	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4830 / 0 / 208	
Goodness-of-fit on F ²	0.950	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0499, wR ₂ = 0.0743	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1244, wR ₂ = 0.0902	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.383 and -0.371 e.Å ⁻³	

Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (**30**)



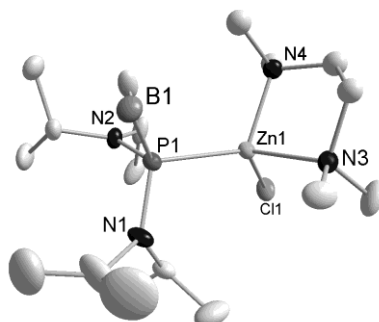
Identification code	gud455	
Empirical formula	C ₁₂ H ₃₂ B N ₂ P	
Formula weight	246.17	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 7.8069(4) Å	a = 90°.
	b = 12.8845(8) Å	b = 90°.
	c = 16.2564(8) Å	g = 90°.
Volume	1635.20(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.000 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.150 mm ⁻¹	
F(000)	552	
Crystal size	0.474 x 0.283 x 0.214 mm ³	
Theta range for data collection	2.017 to 28.339°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	28446	
Independent reflections	4045 [R(int) = 0.0332]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7205	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4045 / 86 / 283	
Goodness-of-fit on F ²	1.060	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0832	
R indices (all data)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0880	
Absolute structure parameter	0.01(2)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.218 and -0.135 e.Å ⁻³	

{Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-N,N'-tetramethylethylenediamin-Zinkchlorid
(21Zn)



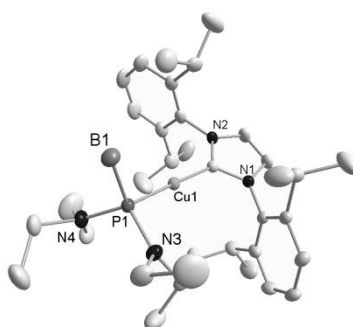
Identification code	gud390	
Empirical formula	C ₁₄ H ₃₉ B Cl N ₄ P Zn	
Formula weight	406.09	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 7.7586(8) Å	a = 90°
	b = 29.766(3) Å	b = 96.393(4)°
	c = 9.2778(8) Å	g = 90°
Volume	2129.3(4) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.267 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.356 mm ⁻¹	
F(000)	872	
Crystal size	0.176 x 0.084 x 0.057 mm	
Theta range for data collection	1.368 to 26.482°	
Limiting indices	-9<=h<=9, -37<=k<=26, -11<=l<=10	
Reflections collected / unique	16122 / 4359 [R(int) = 0.0538]	
Completeness to theta =	25.242 99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9322 and 0.7681	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4359 / 0 / 199	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0826	
R indices (all data)	R1 = 0.0779, wR2 = 0.0924	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.922 and -0.396 e.Å ⁻³	

{Bis(diisopropylamino)phosphan-boranyl}-N,N'-tetramethylethylenediamin-Zinkchlorid
(30Zn)



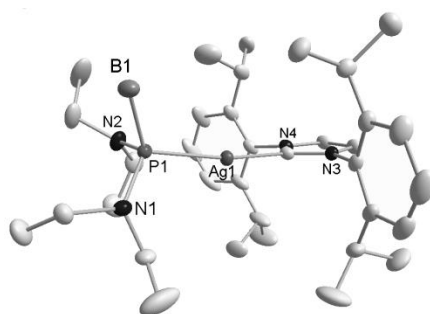
Identification code	gud462	
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₇ B Cl N ₄ P Zn	
Formula weight	462.19	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.0721(6) Å	a = 90°.
	b = 15.2334(7) Å	b = 92.245(2)°.
	c = 17.1990(9) Å	g = 90°.
Volume	2636.9(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.164 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.103 mm ⁻¹	
F(000)	1000	
Crystal size	0.162 x 0.137 x 0.064 mm ³	
Theta range for data collection	1.786 to 25.380°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	19257	
Independent reflections	4826 [R(int) = 0.0775]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.7027	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4826 / 20 / 231	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0453, wR ₂ = 0.0865	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0939, wR ₂ = 0.1006	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.580 and -0.500 e.Å ⁻³	

{Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-{1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene}-Kupfer(I) (**21Cu**)



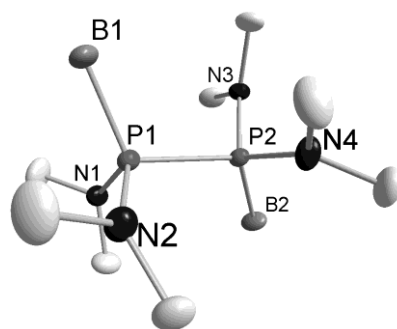
Identification code	gud405	
Empirical formula	C ₃₉ H ₆₉ B Cu N ₄ O P	
Formula weight	715.30	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.4854(9) Å	a = 90°
	b = 16.7096(12) Å	b = 90.058(7)°
	c = 20.7813(17) Å	g = 90°
Volume	4335.5(6) Å ³	
Z, Calculated density 4,	1.096 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.572 mm ⁻¹	
F(000)	1552	
Crystal size	0.628 x 0.403 x 0.383 mm	
Theta range for data collection	1.631 to 30.497°	
Limiting indices	-17 ≤ h ≤ 16, -19 ≤ k ≤ 23, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected / unique	53586 / 13162 [R(int) = 0.0478]	
Completeness to theta =	25.242 100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6813	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13162 / 0 / 443	
Goodness-of-fit on F ²	1.022	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0918	
R indices (all data)	R1 = 0.0811, wR2 = 0.1057	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.446 and -0.348 e.Å ⁻³	

{Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-{1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene}-Silber(I) (**21Ag**)



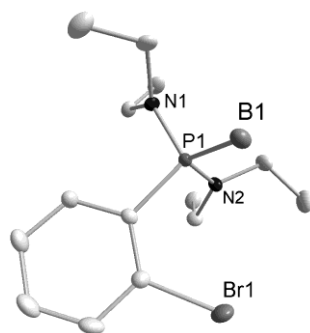
Identification code	gud456	
Empirical formula	C ₃₉ H ₆₉ Ag B N ₄ O P	
Formula weight	759.63	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.6597(6) Å	a = 90°.
	b = 16.6256(8) Å	b = 91.918(2)°.
	c = 20.6488(9) Å	g = 90°.
Volume	4343.6(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.162 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.532 mm ⁻¹	
F(000)	1624	
Crystal size	0.443 x 0.374 x 0.310 mm ³	
Theta range for data collection	1.573 to 33.196°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -25 ≤ k ≤ 25, -30 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	89094	
Independent reflections	16468 [R(int) = 0.0402]	
Completeness to theta = 25.242°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7465 and 0.6805	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16468 / 0 / 474	
Goodness-of-fit on F ²	1.135	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.0971	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0713, wR ₂ = 0.1098	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.882 and -0.976 e.Å ⁻³	

Tetrakisdimethylaminodiphosphan-Biboran (**29PP**)



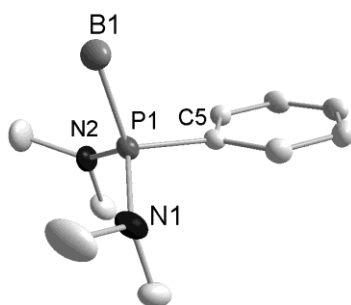
Identification code	gud490	
Empirical formula	C ₈ H ₃₀ B ₂ N ₄ P ₂	
Formula weight	265.92	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.3968(6) Å	a = 88.596(3)°.
	b = 13.0211(8) Å	b = 88.199(3)°.
	c = 13.3034(9) Å	g = 87.926(4)°.
Volume	1625.45(18) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.087 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.252 mm ⁻¹	
F(000)	584	
Crystal size	0.341 x 0.313 x 0.066 mm ³	
Theta range for data collection	1.565 to 28.382°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	34692	
Independent reflections	8048 [R(int) = 0.0465]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6963	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8048 / 0 / 305	
Goodness-of-fit on F ²	1.134	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1298	
R indices (all data)	R1 = 0.0867, wR2 = 0.1401	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.911 and -0.347 e.Å ⁻³	

Bis(diethylamino)phosphan-Boran mit 1,2-Dibrombenzol (**21PhBr**)



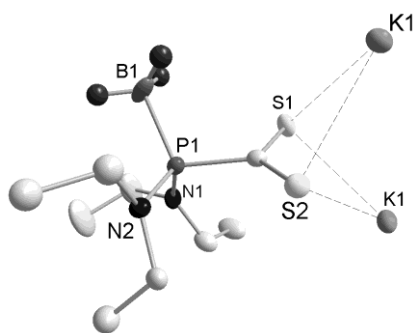
Identification code	gud401
Empirical formula	C ₁₄ H ₂₇ B Br N ₂ P
Formula weight	345.06
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 15.0034(13) Å a = 90° b = 7.4005(6) Å b = 115.002(3)° c = 16.9557(14) Å g = 90°
Volume	1706.2(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.343 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.493 mm ⁻¹
F(000)	720
Crystal size	0.336 x 0.202 x 0.184 mm
Theta range for data collection	2.432 to 28.320°
Limiting indices	-19 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 12
Reflections collected / unique	15718 / 4232 [R(int) = 0.0324]
Completeness to theta =	25.242 100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.64
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4232 / 0 / 172
Goodness-of-fit on	F ² 1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0695
R indices (all data)	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0740
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.415 and -0.452 e.Å ⁻³

Bis(dimethylamino)phenylphosphan-Boran (**29Ph**)



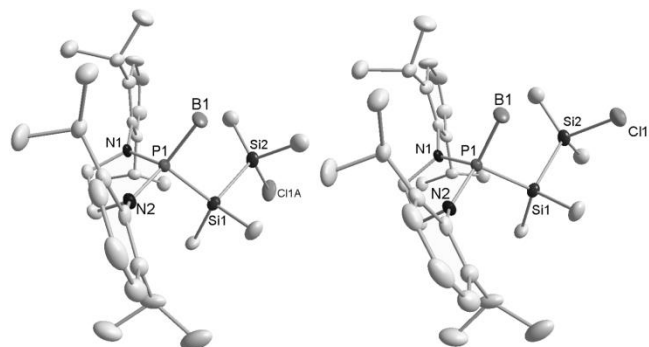
Identification code	gud574b	
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₀ B N ₂ P	
Formula weight	210.06	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 6.5756(4) Å	a = 90°.
	b = 15.6201(8) Å	b = 90°.
	c = 36.9459(18) Å	g = 90°.
Volume	3794.8(4) Å ³	
Z	12	
Density (calculated)	1.103 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.184 mm ⁻¹	
F(000)	1368	
Crystal size	0.393 x 0.261 x 0.230 mm ³	
Theta range for data collection	1.415 to 28.326°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 7, -19 ≤ k ≤ 20, -49 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	38016	
Independent reflections	9440 [R(int) = 0.0300]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7127	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9440 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F ²	1.140	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0394, wR ₂ = 0.0907	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0426, wR ₂ = 0.0921	
Absolute structure parameter	0.034(19)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.321 and -0.268 e.Å ⁻³	

Kalium-bis(diethylamino)phosphan-boran-dithiocarboxylat-semi-hydrat (**21CS**)



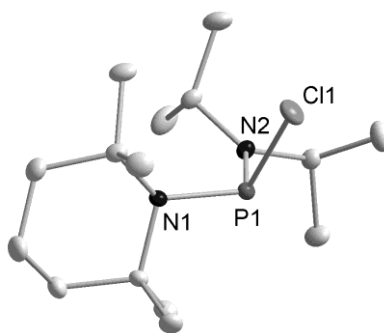
Identification code	gud496	
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₈ B ₂ K ₂ N ₄ O ₂ S ₄	
Formula weight	626.60	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.2110(15) Å	a = 90°.
	b = 6.9623(7) Å	b = 96.189(5)°.
	c = 31.889(3) Å	g = 90°.
Volume	3357.5(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.240 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.644 mm ⁻¹	
F(000)	1336	
Crystal size	0.302 x 0.301 x 0.180 mm ³	
Theta range for data collection	2.570 to 28.404°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 9, -42 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	14809	
Independent reflections	4176 [R(int) = 0.0507]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.5959	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4176 / 60 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	1.175	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0758, wR ₂ = 0.1402	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0967, wR ₂ = 0.1467	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.489 and -0.675 e.Å ⁻³	

1-{1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-boranyl}-2-chloro-tetramethyldisilan (**33Si**)



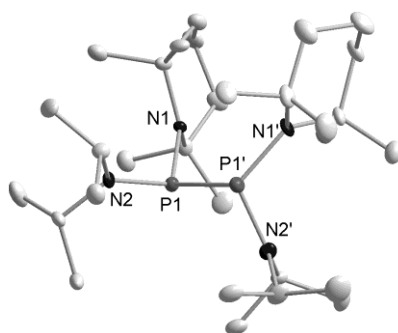
Identification code	gud467_tw	
Empirical formula	C ₃₀ H ₅₃ B Cl N ₂ P Si ₂	
Formula weight	575.15	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.2996(16) Å	α = 90°.
	b = 20.752(2) Å	β = 100.832(5)°.
	c = 22.267(2) Å	γ = 90°.
Volume	6943.8(12) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.100 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.246 mm ⁻¹	
F(000)	2496	
Crystal size	0.588 x 0.274 x 0.269 mm ³	
Theta range for data collection	1.673 to 28.458°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -27 ≤ k ≤ 27, -10 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	17317	
Independent reflections	17317 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7350 and 0.5991	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17317 / 7 / 673	
Goodness-of-fit on F ²	1.143	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1565, wR2 = 0.3821	
R indices (all data)	R1 = 0.1660, wR2 = 0.3864	
Extinction coefficient	0.00102(15)	
Largest diff. peak and hole	1.296 and -1.543 e.Å ⁻³	

Diisopropylamino-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)chlorophosphan (**56**)



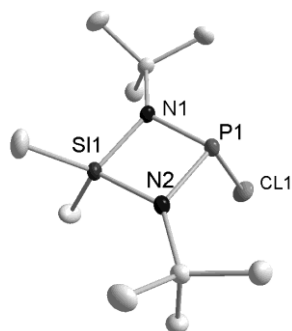
Identification code	gud266	
Empirical formula	C ₁₅ H ₃₂ Cl N ₂ P	
Formula weight	306.85	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.3991(5) Å	alpha = 90°
	b = 12.2633(6) Å	beta = 97.325(2)°
	c = 13.9503(8) Å	gamma = 90°
Volume	1764.52(16) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.155 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.299 mm ⁻¹	
F(000)	672	
Crystal size	0.74 x 0.51 x 0.36 mm	
Theta range for data collection	1.97 to 30.53°	
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected / unique	20206 / 5379 [R(int) = 0.0290]	
Completeness to theta =	30.53 99.7 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9981 and 0.9272	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5379 / 0 / 172	
Goodness-of-fit on	F ² 1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0812	
R indices (all data)	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0876	
Largest diff. peak and hole	0.437 and -0.300 e.Å ⁻³	

Bis(diisopropylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)diphosphan (**56PP**)



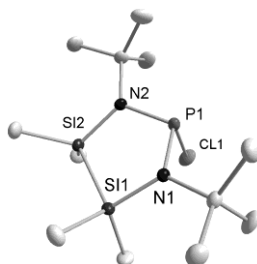
Identification code	gud265	
Empirical formula	C ₃₀ H ₆₄ N ₄ P ₂	
Formula weight	542.79	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 2	
Unit cell dimensions	a = 16.522(2) Å	a = 90°
	b = 17.526(2) Å	b = 90°
	c = 11.2185(15) Å	g = 90°
Volume	3248.5(7) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.110 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.158 mm ⁻¹	
F(000)	1208	
Crystal size	0.12 x 0.11 x 0.10 mm	
Theta range for data collection	1.69 to 25.03°	
Limiting indices	-19 ≤ h ≤ 19, -15 ≤ k ≤ 20, -12 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected / unique	20756 / 5756 [R(int) = 0.1279]	

2-Chlor-4-dimethyl-1,3-(tertbutyl)-1,3,2- bis-diazaphosphasilolidin (**52**)



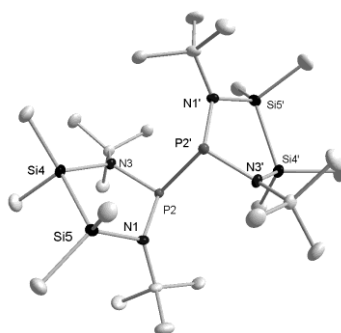
Identification code	gud536	
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₄ Cl N ₂ P Si	
Formula weight	266.82	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 9.0636(3) Å	a = 90°.
	b = 14.2302(5) Å	b = 107.679(2)°.
	c = 12.1169(4) Å	g = 90°.
Volume	1488.99(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.190 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.421 mm ⁻¹	
F(000)	576	
Crystal size	0.529 x 0.434 x 0.394 mm ³	
Theta range for data collection	2.272 to 30.544°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	17062	
Independent reflections	4555 [R(int) = 0.0231]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.7041	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4555 / 0 / 137	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0278, wR ₂ = 0.0754	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0339, wR ₂ = 0.0789	
Extinction coefficient	0.0134(11)	
Largest diff. peak and hole	0.424 and -0.403 e.Å ⁻³	

Chloro-N,N'-di-tert-butyl-3,3,4,4-tertramethyl-1,3,2,4,5-diazaphosphadisilolidin (**53**)



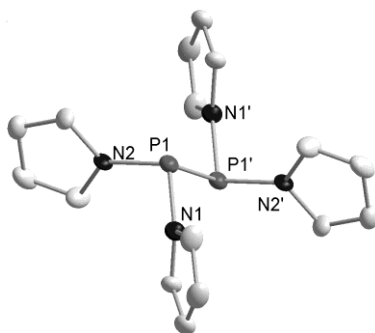
Identification code	gud537	
Empirical formula	C ₁₂ H ₃₀ Cl N ₂ P Si ₂	
Formula weight	324.98	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.0726(3) Å	a = 90°.
	b = 12.4486(5) Å	b = 93.375(2)°.
	c = 18.0760(7) Å	g = 90°.
Volume	1813.35(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.190 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.420 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Crystal size	0.704 x 0.564 x 0.384 mm ³	
Theta range for data collection	1.987 to 33.208°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	25714	
Independent reflections	6922 [R(int) = 0.0219]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7465 and 0.6805	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6922 / 0 / 164	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0323, wR ₂ = 0.0862	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0422, wR ₂ = 0.0930	
Extinction coefficient	0.0077(8)	
Largest diff. peak and hole	0.545 and -0.455 e.Å ⁻³	

Bis-N,N-di-tert-butyl-3,3,4,4-terramethyl-1,3,2,4,5-diazadiphosphadisilolidin (**53PP**)



Identification code	DG137_HY	
Empirical formula	C ₂₄ H ₆₀ N ₄ P ₂ Si ₄	
Formula weight	579.06	
Temperature	123 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.4167 (5) Å	a = 1714.61 (15)°.
	b = 12.9106 (6) Å	b = 101.564 (2)°.
	c = 13.4622 (7) Å	g = 90.711 (2)°.
Volume	1714.61 (15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.122 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.29 mm ⁻¹	
F(000)	636	
Crystal size	0.40 × 0.20 × 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.3° to 27.6°	
Index ranges	h = -13=>13, k = -16=>16, l = -17=>17	
Reflections collected	62615	
Independent reflections	7888	
Completeness to theta =	%	
Absorption correction	multi-scan SADABS (Sheldrick, 2014)	
Max. and min. transmission	0.905, 0.942	
Refinement method	F ²	
Data / restraints / parameters	7888/0/308	
Goodness-of-fit on F ²	0.070	
Final R indices [I>2sigma(I)]	n/a	
R indices (all data)	0.027	
Extinction coefficient	0.0030 (5)	
Largest diff. peak and hole	n/a	

Tetrakispyrrolyldiphosphan (**57PP**)



Identification code	gud283	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ P ₂	
Formula weight	326.27	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 17.8470(14) Å	a = 90°
	b = 5.8330(4) Å	b = 96.694(6)°
	c = 15.7533(10) Å	g = 90°
Volume	1628.8(2) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.331 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.268 mm ⁻¹	
F(000)	680	
Crystal size	0.37 x 0.15 x 0.14 mm	
Theta range for data collection	2.30 to 28.47°	
Limiting indices	-23 ≤ h ≤ 23, -7 ≤ k ≤ 7, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected / unique	15310 / 2040 [R(int) = 0.0363]	
Completeness to theta =	28.47 99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7438 and 0.7243	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2040 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0728	
R indices (all data)	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0818	
Largest diff. peak and hole	0.298 and -0.229 e.Å ⁻³	

9.2 DFT-Daten

Isodesmische Reaktionen:



Verbindung	koordinierter Ether	Lösemittel	Funktional	Gibbs-Energie ΔG [kJ/mol]
Et2NPH	0	Et2O	BP86	-2017409,83
PH2Li	3	Et2O	BP86	-2759886,53
Et2NPLi	3	Et2O	BP86	-3876169,06
PH3	0	Et2O	BP86	-901067,11

Verbindung	ΔG Edukte [kJ/mol]	ΔG Produkte [kJ/mol]	$\Delta\Delta G$ [kJ/mol]	EZPE [kJ/mol]
Et2NPH	-4777296,37		60,19	-2017298,18
PH2Li				-2759715,53
Et2NPLi		-4777236,17		-3875957,92
PH3				-901011,73

Verbindung	EZPE Edukte [kJ/mol]	EZPE Produkte [kJ/mol]	$\Delta EZPE$ [kJ/mol]
Et2NPH	-4777013,72		44,06
PH2Li			
Et2NPLi		-4776969,65	
PH3			



Verbindung	koordinierter Ether	Lösemittel	Funktional	Gibbs-Energie ΔG [kJ/mol]
PH	0	Et2O	BP86	-2087391,33
PH2Li	3,00	Et2O	BP86	-2759886,53
PLi	3,00	Et2O	BP86	-3946219,87
PH3	0,00	Et2O	BP86	-901067,11

Verbindung	ΔG Edukte [kJ/mol]	ΔG Produkte [kJ/mol]	$\Delta\Delta G$ [kJ/mol]	EZPE [kJ/mol]
PH	-4847277,86		-9,12	-2087270,65
PH2Li				-2759715,53
PLi		-4847286,98		-3946010,30
PH3				-901011,73

Verbindung	EZPE Edukte [kJ/mol]	EZPE Produkte [kJ/mol]	$\Delta EZPE$ [kJ/mol]
PH	-4846986,18		-35,85
PH2Li			
PLi		-4847022,03	
PH3			

Struktur in Lösung:

Verbindung	koordinierter Ether	Lösemittel	Funktional	E + OC [Eh]	E + OC [kJ/mol]
PLi	0	Et2O	BP86	-802,272	-2106364,996
PLi	1	Et2O	BP86	-1036,072	-2720206,182
PLi	2	Et2O	BP86	-1269,864	-3334027,634
PLi	3	Et2O	BP86	-1503,660	-3947860,642
PBLi	0	Et2O	BP86	-802,259	-2106332,290
PBLi	2	Et2O	BP86	-1269,858	-3334012,997
Et2NPLi	3	Et2O	BP86	-1476,947	-3877725,713
Et2NPH	0	Et2O	BP86	-768,628	-2018033,844
PH2Li	3	Et2O	BP86	-1051,538	-2760812,164
PH3	0	Et2O	BP86	-343,200	-901072,471
PH	0	Et2O	BP86	-795,310	-2088087,020
Et2O	0	Et2O	BP86	-233,77	-613773,743
Li(Et2O)4	0	Et2O	BP86	-942,59	-2474778,546
P-	0	Et2O	BP86	-794,80	-2086739,440

Temperatur 298,15 K
 Druck 0,1 Mpa
 Frequency scale 1
 Sigma 1
 Symetrie C1

Verbindung	koordinierter Ether	Lösemittel	Funktional	Innere Energie U [kJ/mol]
PLi	0	Et2O	BP86	842,80
PLi	1	Et2O	BP86	1217,83
PLi	2	Et2O	BP86	1591,18
PLi	3	Et2O	BP86	1966,11
PBLi	0	Et2O	BP86	841,90
PBLi	2	Et2O	BP86	1592,30
Et2NPLi	3	Et2O	BP86	1878,31
Et2NPH	0	Et2O	BP86	776,51
PH2Li	3	Et2O	BP86	1172,98
PH3	0	Et2O	BP86	68,43
PH	0	Et2O	BP86	863,56
Et2O	0	Et2O	BP86	365,09
Li(Et2O)4	0	Et2O	BP86	1501,38
P-	0	Et2O	BP86	829,60

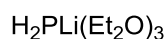
Verbindung	Entropie S [kJ/molK]	Enthalpie H [kJ/mol]	ZPE [kJ/mol]	μ [kJ/mol]
PLi	0,60	845,28	792,33	667,29
PLi	0,75	1220,31	1146,60	995,96
PLi	0,95	1593,66	1496,49	1310,64
PLi	1,10	1968,59	1850,34	1640,77
PBLi	0,60	844,38	791,00	665,12
PBLi	0,99	1594,78	1496,82	1300,89
Et2NPLi	1,09	1880,79	1767,79	1556,65
Et2NPH	0,52	778,99	735,66	624,01
PH2Li	0,84	1175,46	1096,63	925,63
PH3	0,22	70,91	60,74	5,36
PH	0,57	866,04	816,37	695,69
Et2O	0,34	367,57	346,89	266,83
Li(Et2O)4	0,89	1503,86	1413,92	1237,61
P-	0,55	832,08	783,63	667,92

Verbindung	EZPE [kJ/mol]	Gibbs-Energie ΔG [kJ/mol]
PLi	-2105572,67	-2105697,71
PLi	-2719059,58	-2719210,22
PLi	-3332531,14	-3332716,99
PLi	-3946010,30	-3946219,87
PBLi	-2105541,29	-2105667,17
PBLi	-3332516,18	-3332712,11
Et2NPLi	-3875957,92	-3876169,06
Et2NPH	-2017298,18	-2017409,83
PH2Li	-2759715,53	-2759886,53
PH3	-901011,73	-901067,11
PH	-2087270,65	-2087391,33
Et2O	-613426,85	-613506,91
Li(Et2O)4	-2473364,63	-2473540,94
P-	-2085955,81	-2086071,52

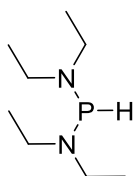
Koordinaten der optimierten Geometrien

PH₃

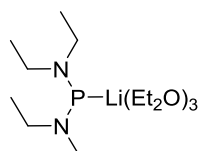
Atom	x	y	z
P	-3,70645	1,67500	-0,01376
H	-2,31781	2,00869	0,00665
H	-4,01171	2,66993	-0,99194
H	-4,01179	2,54300	1,07869



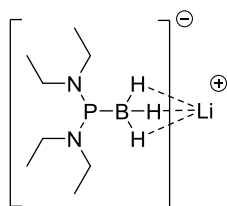
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P	-1,34813	1,76122	-2,99205	H	-4,76906	4,01970	-0,34938
Li	-0,83987	2,37785	-0,62706	C	-2,11664	3,88998	1,65724
H	-1,66406	3,06071	-3,51874	C	-3,51087	3,83904	2,26450
H	-2,73711	1,42447	-2,84395	H	-1,64099	4,86791	1,85394
O	-2,08995	3,62901	0,24518	H	-1,48147	3,10673	2,09396
O	0,96193	3,15217	-0,51732	H	-4,15205	4,64610	1,88416
O	-0,88967	0,91032	0,69991	H	-3,44006	3,95383	3,35595
C	-2,15893	0,22110	0,61303	H	-3,99565	2,87724	2,04704
C	-2,70662	-0,13846	1,98430				
H	-2,05137	-0,67037	-0,02538				
H	-2,82911	0,91811	0,09087				
H	-2,04545	-0,83544	2,51835				
H	-3,68755	-0,62382	1,87718				
H	-2,83228	0,76245	2,60019				
C	0,24900	0,03455	0,85575				
C	0,74047	-0,52295	-0,47017				
H	-0,00768	-0,77159	1,56141				
H	1,02483	0,65170	1,32991				
H	-0,02539	-1,13823	-0,96140				
H	1,62650	-1,15248	-0,30121				
H	1,01076	0,29231	-1,15364				
C	1,54298	3,58058	0,72426				
C	2,96657	3,08433	0,92801				
H	1,49807	4,68242	0,78631				
H	0,88014	3,17628	1,50233				
H	3,32141	3,37954	1,92609				
H	3,65509	3,51222	0,18672				
H	3,01211	1,98886	0,85254				
C	1,51822	3,76906	-1,70470				
C	2,30950	2,77100	-2,53081				
H	2,13593	4,62954	-1,40198				
H	0,66481	4,14905	-2,28651				
H	3,16216	2,36677	-1,96839				
H	2,69089	3,25951	-3,43969				
H	1,65649	1,94224	-2,83822				
C	-2,69490	4,64481	-0,58928				
C	-4,03184	4,18782	-1,14558				
H	-1,98904	4,82149	-1,41512				
H	-2,78405	5,57793	-0,00950				
H	-3,89005	3,25400	-1,70727				
H	-4,42899	4,94840	-1,83444				



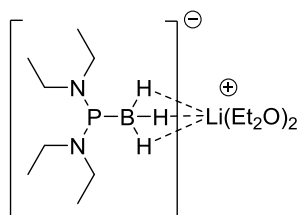
Atom	x	y	z
P	-0,11192	0,98384	-5,74765
N	-0,89173	2,38324	-6,35362
N	-1,11147	-0,07864	-4,86157
C	-1,10068	3,62231	-5,60378
C	-1,34804	2,35857	-7,74206
C	-2,86655	2,27731	-7,93168
H	-3,36663	3,19054	-7,58150
H	-3,28164	1,42492	-7,37654
H	-3,11041	2,15075	-8,99726
H	-0,87651	1,48413	-8,21921
H	-0,96360	3,25460	-8,26474
C	-2,39795	3,73184	-4,79563
H	-2,45708	4,72101	-4,31653
H	-2,43241	2,97305	-4,00339
H	-3,28585	3,60335	-5,42728
H	-1,04893	4,45604	-6,32601
H	-0,24847	3,75287	-4,91708
C	-1,38645	-1,39239	-5,45777
C	-1,79151	0,23012	-3,60556
C	-3,31764	0,33255	-3,69668
H	-3,61761	1,04835	-4,47359
H	-3,73470	0,66566	-2,73446
H	-3,76843	-0,64076	-3,93511
H	-1,53038	-0,54228	-2,85727
H	-1,37634	1,17854	-3,23503
C	-2,47206	-1,40899	-6,53800
H	-2,17020	-0,78115	-7,38855
H	-3,43065	-1,03024	-6,16047
H	-2,62668	-2,43307	-6,91088
H	-1,65689	-2,07848	-4,63824
H	-0,45118	-1,77825	-5,89415
H	0,42574	-1,67697	4,61622



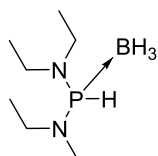
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P	-0,53413	1,47390	-4,61369	C	-3,35938	4,23835	0,19874
Li	-0,82218	1,83372	-2,15124	H	-2,44786	4,97419	-1,63205
O	-2,43632	2,89786	-1,66688	H	-1,32088	4,14751	-0,53467
O	0,71659	2,85293	-1,41636	H	-4,38919	4,27006	-0,18219
O	-0,88481	0,26557	-0,89971	H	-3,18251	5,16437	0,76535
C	-1,98175	0,07228	0,01273	H	-3,26710	3,38826	0,88897
C	-1,56372	0,03840	1,47571	N	-1,63858	2,62573	-5,49504
H	-2,51224	-0,85643	-0,26484	N	-1,18668	-0,09508	-4,93648
H	-2,65155	0,91963	-0,17515	C	-1,45461	3,97401	-4,97242
H	-0,91662	-0,81823	1,70528	C	-1,55348	2,56755	-6,96133
H	-2,46065	-0,04061	2,10680	C	-2,91423	2,41735	-7,64456
H	-1,03387	0,96063	1,75337	H	-3,57894	3,26202	-7,41661
C	-0,01254	-0,87875	-0,99803	H	-3,40843	1,49944	-7,29705
C	0,94242	-0,68765	-2,15676	H	-2,79831	2,35668	-8,73889
H	-0,63603	-1,77901	-1,14539	H	-0,92347	1,70523	-7,23302
H	0,53686	-0,99918	-0,04905	H	-1,02827	3,46299	-7,35813
H	0,39969	-0,60661	-3,11001	C	-2,54451	4,96466	-5,38223
H	1,62765	-1,54540	-2,21028	H	-2,38407	5,93605	-4,88863
H	1,54288	0,22328	-2,02689	H	-3,53875	-4,58849	5,10156
C	1,07631	2,85973	-0,02558	H	-2,54235	-5,14138	6,46761
C	2,44066	2,25434	0,26697	H	-0,46683	-4,40195	5,27495
H	1,02093	3,89559	0,35521	H	-1,42519	-3,89563	3,87258
H	0,28929	2,27324	0,46751	C	-0,59315	-0,99656	-5,91960
H	2,59898	2,21951	1,35486	C	-2,35142	-0,61441	-4,22677
H	3,25347	2,84884	-0,17115	C	-3,70531	-0,20751	-4,82206
H	2,50459	1,23049	-0,12504	H	-3,75457	-0,88601	4,90282
C	1,44329	3,78741	-2,25162	H	-4,53524	-0,55943	-4,18895
C	2,49840	3,10023	-3,09993	H	-3,84319	-0,62273	-5,82963
H	1,87525	4,57064	-1,60713	H	-2,28364	-1,71962	-4,18459
H	0,69172	4,26056	-2,90116	H	-2,30199	-0,25157	-3,18561
H	3,26790	2,61769	-2,48308	C	-1,44922	-1,31895	-7,15145
H	2,98903	3,84292	-3,74739	H	-1,74920	-0,39816	-7,67165
H	2,02024	2,34741	-3,74562	H	-2,36171	-1,86894	-6,87990
C	-3,57490	2,80444	-2,56359	H	-0,88027	-1,94672	-7,85542
C	-4,63093	1,84358	-2,04769	H	-0,32562	-1,95472	-5,42458
H	-3,17031	2,46239	-3,52900	H	-0,34690	-0,52565	6,24041
H	-3,99158	3,81446	-2,70464				
H	-4,21878	0,83067	-1,94947				
H	-5,46336	1,79518	-2,76500				
H	-5,03113	2,15579	-1,07378				
C	-2,34507	4,12886	-0,92938				



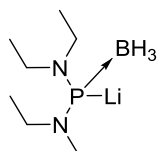
Atom	x	y	z
P	-5,98938	1,83116	1,59160
N	-6,26938	3,34902	0,84288
N	-6,73838	0,75512	0,39714
C	-5,76541	3,67205	-0,48502
C	-6,79855	4,44753	1,64948
C	-8,32811	4,51722	1,70350
H	-8,76030	4,61752	0,69831
H	-8,65937	5,37309	2,31269
H	-8,73048	3,59979	2,15723
H	-6,39407	5,39192	1,24637
H	-6,41346	4,36383	2,67935
C	-6,84224	4,15662	-1,45959
H	-6,40531	4,34087	-2,45325
H	-7,30603	5,09431	-1,12076
H	-7,63336	3,40056	-1,56124
H	-5,30935	2,75726	-0,88637
H	-4,96315	4,43665	-0,41948
C	-8,19550	0,87176	0,34033
C	-6,25496	-0,63298	0,40374
C	-8,76523	0,45116	-1,01373
H	-9,85665	0,59167	-1,03295
H	-8,56148	-0,60792	-1,22958
H	-8,31832	1,05211	-1,81888
H	-8,44272	1,92794	0,51867
H	-8,68611	0,28603	1,14906
C	-5,45730	-0,98701	-0,85155
H	-6,06945	-0,84528	-1,75332
H	-5,11636	-2,03475	-0,82055
H	-4,57851	-0,33393	-0,93173
H	-7,11918	-1,31301	0,49878
H	-5,62999	-0,82267	1,29385
B	-4,09379	1,48014	1,31869
H	-3,69664	1,54214	0,14776
H	-3,75074	0,38398	1,77622
H	-3,48860	2,34297	1,96996
Li	-2,07274	1,21325	1,18120



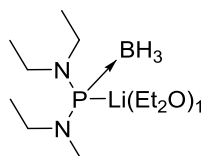
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P	-3,98503	1,98415	0,28682	H	-1,77245	7,11634	-0,58843
N	-4,66484	3,53827	0,64125	H	-0,05093	6,66125	-0,50169
N	-4,96475	1,14946	-0,87029	H	-1,31784	5,46703	-0,10439
C	-4,55342	4,71845	-0,20520	H	-2,15118	5,54037	-2,46760
C	-5,58964	3,63227	1,76748	H	-0,85935	6,68362	-2,90653
C	-7,02415	3,15042	1,50427	C	1,97052	5,78730	-2,44280
H	-7,50539	3,71744	0,69662	H	2,22254	5,25609	-1,51439
H	-7,63740	3,25415	2,41332	H	1,62403	6,79713	-2,18495
H	-7,02058	2,09063	1,21371	H	2,88642	5,88969	-3,04268
H	-5,61100	4,68402	2,10673	H	0,65017	5,56213	-4,15763
H	-5,17445	3,03594	2,59781	H	1,31510	4,03112	-3,53065
C	-5,78278	5,07832	-1,05192	C	1,18757	0,87776	-1,73733
H	-5,54464	5,91344	-1,72976	C	1,67808	1,75382	-0,60266
H	-6,63069	5,39023	-0,42631	H	0,83856	2,19536	-0,04440
H	-6,10338	4,22095	-1,65940	H	2,32382	2,55944	-0,97919
H	-3,69648	4,55479	-0,87225	H	2,26226	1,15115	0,10544
H	-4,30073	5,59012	0,43070	H	2,03110	0,39023	-2,24982
C	-5,12304	1,56098	-2,25621	H	0,50104	0,09544	-1,36883
C	-5,76725	0,01797	-0,42215	C	-0,19080	0,97037	-3,72793
C	-4,44828	0,64269	-3,28247	C	0,77061	0,40931	-4,76169
H	-4,54000	1,06130	-4,29770	H	1,38531	1,20960	-5,19632
H	-4,90043	-0,35903	-3,28884	H	-0,19674	-0,06347	5,57129
H	-3,38173	0,53883	-3,03907	H	-1,43477	-0,35450	4,33561
H	-4,69552	2,56769	-2,35876	H	-0,87847	-1,69097	4,19345
H	-6,20151	1,65025	-2,49731	H	-0,79825	-0,17371	3,26556
C	-5,02011	-1,32178	-0,40470	H	-2,62937	-2,97415	1,83245
H	-4,65856	-1,59259	-1,40613	H	-1,82363	-1,35817	0,99116
H	-5,67142	-2,13182	-0,03886	H	-1,65145	-3,14018	0,09736
H	-4,14818	-1,24985	0,26189				
H	-6,66189	-0,05963	-1,06634				
H	-6,13453	0,22020	0,59898				
B	-2,40699	2,41201	-0,75068				
L	i -0,717354	3,00081	-1,85133				
O	-0,27089	4,73069	-2,49266				
O	0,47314	1,71143	-2,67750				
C	-1,13023	5,86716	-2,21926				
C	0,92944	5,01769	-3,23975				
C	-1,05408	6,30289	-0,76650				



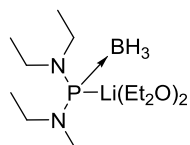
Atom	x	y	z
P	-1,54739	0,94154	0,75479
B	-1,52662	0,44665	2,60012
H	-0,38922	0,72754	2,93737
H	-2,34935	1,20174	3,09634
H	-1,80007	-0,72396	2,76052
N	-3,02926	0,69651	0,01930
N	-0,32568	0,42183	-0,28342
C	-3,24577	1,16288	-1,35681
C	-4,15764	0,08391	0,72779
C	-3,46451	2,67121	-1,49113
H	-4,34685	2,99946	-0,92654
H	-3,60711	2,94055	-2,54761
H	-2,59618	3,23266	-1,11766
H	-4,11246	0,61387	-1,75488
H	-2,38022	0,86351	-1,97021
C	-5,26325	1,06479	1,11674
H	-5,72437	1,52763	0,23304
H	-4,86256	1,86240	1,75812
H	-6,05490	0,53980	1,67108
H	-4,56884	-0,71596	0,08771
H	-3,75750	-0,39850	1,62859
C	-0,30454	-0,96844	-0,76784
C	0,36250	1,36968	-1,17455
C	-0,59841	-2,01814	0,29523
H	-1,62329	-1,93985	0,67940
H	0,08884	-1,92401	1,14614
H	-0,47963	-3,01790	-0,14492
H	0,70007	-1,14671	-1,17929
H	-1,01531	-1,08182	-1,61034
C	1,87224	1,39686	-0,94744
H	2,31827	0,40250	-1,09157
H	2,09933	1,72855	0,07482
H	2,35317	2,08673	-1,65615
H	0,13764	1,10762	-2,22493
H	-0,04958	2,37484	-1,00557
H	-1,24640	2,32635	0,65620



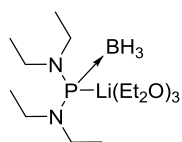
Atom	x	y	z
P	-1,404903	1,676425	-0,50585
B	-0,873425	2,986181	0,860358
H	-1,79041	3,821405	0,846736
H	-0,679524	2,599669	1,993683
H	0,14178	3,533019	0,404513
N	-2,835653	0,966642	0,101402
N	-0,095762	0,577968	-0,63336
C	-3,872543	0,526978	-0,833866
C	-2,980084	0,526569	1,486106
C	-4,826772	1,645517	-1,257861
H	-5,345886	2,072361	-0,389107
H	-5,580116	1,274269	-1,970376
H	-4,26091	2,452858	-1,746382
H	-4,439707	-0,294483	-0,364527
H	-3,40378	0,098398	-1,7357
C	-4,161768	1,16886	2,21587
H	-5,119026	0,912525	1,738806
H	-4,058141	2,262842	2,214651
H	-4,204574	0,821057	3,259247
H	-3,07891	-0,576881	1,525288
H	-2,051933	0,780866	2,014692
C	0,17671	-0,062559	-1,919548
C	0,648653	0,085729	0,524313
C	-0,696773	-1,270561	-2,279052
H	-1,75449	-0,976018	-2,333097
H	-0,60901	-2,076459	-1,538935
H	-0,406038	-1,672618	-3,262002
H	1,239359	-0,36276	-1,924085
H	0,056841	0,698535	-2,708701
C	0,248823	-1,299181	1,048643
H	0,495631	-2,094205	0,331849
H	-0,830277	-1,343342	1,251091
H	0,784117	-1,516961	1,985836
H	1,724694	0,074478	0,26826
H	0,52157	0,826145	1,326706
Li	-1,172624	4,013019	-1,00316



Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P	-1,10935	1,36748	-1,61248	Li	-0,43908	2,65569	-3,53536
B	-0,55600	3,24518	-1,44036	O	-1,60435	2,51293	-5,04457
H	-1,27529	3,87896	-2,22565	C	-2,73880	3,41543	-5,07994
H	-0,58644	3,76263	-0,34274	C	-1,90989	1,17357	-5,49734
H	0,59540	3,25117	-1,89628	C	-3,85528	3,02838	-4,12346
N	-2,75836	1,37211	-1,12870	C	-0,62025	0,38279	-5,56437
N	-0,08659	0,47349	-0,57067	H	-0,82438	-0,62508	-5,95125
C	-3,36352	2,40287	-0,28707	H	-0,18917	0,27102	-4,55734
C	-3,63500	0,29106	-1,55980	H	0,10995	0,86743	-6,22750
C	-3,14071	2,25713	1,22062	H	-2,39547	1,24599	-6,48560
H	-3,50402	1,29108	1,59587	H	-2,61247	0,70190	-4,79177
H	-3,66596	3,05909	1,76256	H	-4,38455	2,12378	-4,45111
H	-2,07157	2,33488	1,45545	H	-4,58890	3,84574	-4,07620
H	-4,44680	2,40943	-0,50212	H	-3,10013	3,46914	-6,12102
H	-2,97414	3,38387	-0,60123	H	-2,31956	4,39475	-4,81194
C	-4,09830	-0,65702	-0,44872	H	-3,45744	2,85326	-3,11390
H	-4,73342	-0,13587	0,28152				
H	-3,23588	-1,07667	0,08611				
H	-4,68693	-1,48659	-0,87046				
H	-4,52808	0,71788	-2,05891				
H	-3,08529	-0,27855	-2,32574				
C	0,40465	-0,82746	-1,02737				
C	0,32287	0,89503	0,76476				
C	-0,57762	-1,99419	-0,88546				
H	-1,47530	-1,80670	-1,49149				
H	-0,89458	-2,13244	0,15661				
H	-0,11918	-2,93176	-1,23720				
H	1,33216	-1,05059	-0,47162				
H	0,68898	-0,74115	-2,08944				
C	-0,24409	0,04944	1,91032				
H	0,14113	-0,97953	1,87827				
H	-1,33998	0,00733	1,85413				
H	0,03886	0,48098	2,88295				
H	1,42908	0,88753	0,82873				
H	0,01291	1,94216	0,88409				

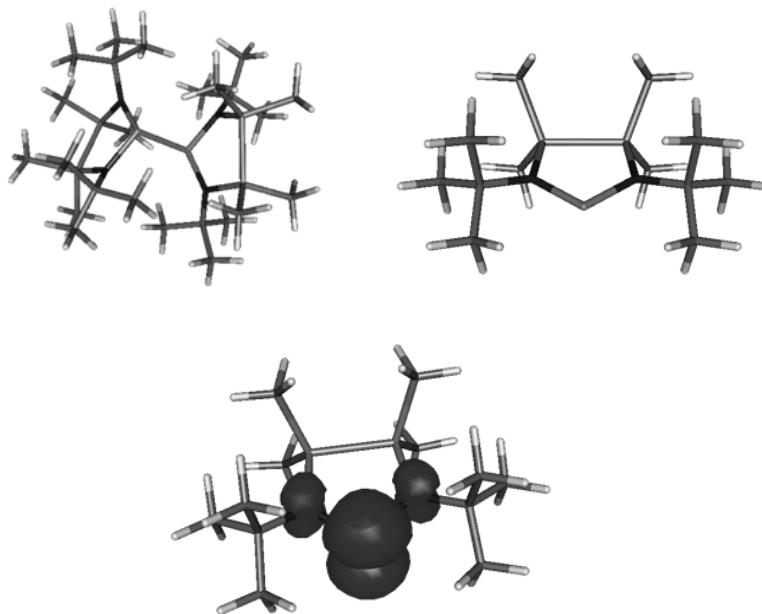


Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P	-0,88194	0,29807	-1,57830	Li	-0,96219	-0,86840	-3,71106
B	-0,13938	2,08907	-1,77993	O	-2,03440	-0,08246	-5,05454
H	-0,86817	2,68682	-2,56768	C	-2,39302	1,32105	-4,92075
H	-0,04836	2,71217	-0,72897	C	-2,40619	-0,67961	-6,31264
H	0,96921	1,90921	-2,27895	C	-3,71755	1,48128	-4,20052
N	-2,46024	0,53239	-0,91847	C	-1,39396	-0,38100	-7,40740
N	0,16205	-0,54829	-0,49690	H	-1,68766	-0,88628	-8,33890
C	-2,87787	1,76824	-0,25919	H	-0,39606	-0,73691	-7,11709
C	-3,43627	-0,54535	-0,94697	H	-1,32939	0,69633	-7,61274
C	-2,45376	1,92313	1,20454	H	-3,41499	-0,33464	-6,59149
H	-2,83098	1,10449	1,83162	H	-2,46889	-1,76101	-6,12204
H	-2,83209	2,87390	1,61191	H	-4,53343	0,97074	-4,73221
H	-1,35856	1,93593	1,27861	H	-3,97131	2,54874	-4,12643
H	-3,97851	1,82961	-0,33652	H	-2,40785	1,77798	-5,92170
H	-2,47092	2,61691	-0,82916	H	-1,58592	1,78912	-4,33973
C	-3,77585	-1,16765	0,41281	O	0,71914	-1,56561	-4,26675
H	-4,29346	-0,44690	1,06120	C	1,00976	-2,61891	-5,20743
H	-2,86364	-1,49731	0,92710	C	1,85393	-0,72072	-3,93311
H	-4,43983	-2,03650	0,28342	C	1,58912	-3,84550	-4,52150
H	-4,37741	-0,18521	-1,41204	H	1,77934	-4,63414	-5,26362
H	-3,03535	-1,32505	-1,61583	H	0,88792	-4,23457	-3,77072
C	0,44134	-1,96487	-0,71793	H	2,54042	-3,61469	-4,02259
C	0,81598	0,06866	0,65029	H	1,68827	-2,23490	-5,98661
C	-0,59697	-2,95436	-0,17682	H	0,05252	-2,86130	-5,69149
H	-1,56594	-2,79925	-0,67188	C	1,99913	0,42724	-4,91434
H	-0,74776	-2,83785	0,90423	H	2,15653	0,06826	-5,94176
H	-0,27821	-3,99059	-0,37258	H	2,86301	1,04663	-4,63401
H	1,42713	-2,18699	-0,27155	H	1,10574	1,06508	-4,89046
H	0,54904	-2,14163	-1,80079	H	-2,76066	-1,34332	3,89127
C	0,34047	-0,43864	2,01720	H	-1,64779	-0,34153	2,92176
H	0,59986	-1,49645	2,16950	H	-3,63401	-1,07890	3,18210
H	-0,74951	-0,33650	2,10857				
H	0,81326	0,13957	2,82617				
H	1,91191	-0,08248	0,57505				
H	0,64595	1,15138	0,57508				



Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P	-2,71032	0,87843	-0,68657	H	-6,26231	0,91123	-3,63680
B	-3,95115	2,09542	0,19458	H	-4,77449	-0,02653	-3,37074
H	-3,30941	3,11362	0,42581	H	-5,23326	0,49140	-5,02371
H	-4,84542	2,34035	-0,61251	H	-4,91036	2,91771	-4,26597
H	-4,42015	1,62776	1,22706	H	-4,44394	2,31002	-2,65544
N	-3,64997	-0,54577	-1,01727	H	-2,52209	3,65123	-7,01308
N	-1,49563	0,54637	0,50904	H	-1,85762	4,05374	-5,41038
C	-4,97851	-0,80832	-0,47195	H	-3,62857	1,61632	-6,08685
C	-3,10746	-1,54860	-1,91759	H	-1,89050	1,57902	-5,73096
C	-5,04504	-1,61028	0,83370	O	-0,17795	0,99649	-3,78103
H	-4,57654	-2,59903	0,73945	C	-0,34563	-0,31253	-4,37066
H	-6,09529	-1,75655	1,13269	C	0,85967	1,80775	-4,36838
H	-4,53735	-1,06852	1,64273	C	0,32177	-1,42063	-3,57249
H	-5,55803	-1,33880	-1,25092	H	0,08642	-2,39172	-4,03237
H	-5,47245	0,15968	-0,30903	H	-0,05266	-1,43429	-2,54145
C	-2,53499	-2,81720	-1,27069	H	1,41217	-1,30739	-3,54388
H	-3,31937	-3,41492	-0,78736	H	0,03051	-0,28367	-5,40673
H	-1,78467	-2,56099	-0,50957	H	-1,43254	-0,48163	-4,41603
H	-2,05348	-3,44992	-2,03276	C	2,26597	1,39951	-3,95645
H	-3,88761	-1,85160	-2,64479	H	2,34993	1,35282	-2,86189
H	-2,31026	-1,05544	-2,49575	H	2,98467	2,14553	-4,32597
C	-1,85319	0,27195	1,90462	H	2,55162	0,42424	-4,37203
C	-0,26466	-0,08870	0,05559	H	0,63832	2,82661	-4,02580
C	-1,54784	1,43267	2,85285	H	0,74865	1,78310	-5,46670
H	-2,11003	2,32096	2,53533	O	-0,82144	-3,57933	2,26583
H	-0,47849	1,68445	2,85390	C	-1,28976	-4,91763	2,54988
H	-1,84678	1,18090	3,88277	C	0,23064	3,51124	-1,27805
H	-1,33268	-0,64396	2,24066	C	-0,23230	3,88960	0,11646
H	-2,92931	0,05602	1,95819	H	-0,57974	4,93125	0,16141
C	0,99475	0,35012	0,80427	H	0,60733	3,78927	0,81997
H	0,95680	0,06184	1,86405	H	-1,04123	3,22295	0,44009
H	1,12471	1,43976	0,75615	H	1,07272	4,14187	-1,61448
H	1,88109	-0,12915	0,36160	H	0,56470	2,46455	-1,29859
H	-0,33382	-1,19754	0,12263	C	-2,77015	-5,04839	2,24861
H	-0,15815	0,14997	-1,01422	H	-2,98403	-4,77158	1,20798
Li	-1,66360	1,85339	-2,74806	H	-3,35745	-4,38795	2,89802
O	-3,06166	1,95900	-4,11227	H	-3,09810	-6,08318	2,42558
C	-2,82501	2,11751	-5,52445	H	-1,07996	-5,12033	3,61321
C	-4,45486	2,07016	-3,72759	H	-0,70182	-5,63373	1,95747
C	-2,69991	3,57787	-5,93026	H	-3,61433	-4,14183	5,70033
C	-5,22057	0,78118	-3,96343				

DFT-Rechnungen zu 53PP und 53P



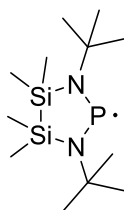
	Molekül	F1	F1(D)	F2	F2(D)	Ecorr.	BSSE
Counterpoise-Radikale	3010,307184	1505,107782	1505,112525	1505,107794	1505,112535	3010,297700	0,009484
$\Delta E(\text{rel})$							5,95
empirical dispersion term			-41,90		-41,90		

	Radikal	Diphosphan
E(wB97xD)	-1505,115648	-3010,307184
E+zero	-1504,708324	-3009,486365
H298	-1504,682031	-3009,435668
G298	-1504,762080	-3009,561139
DE(def) [kcal/mol]	4,93	
empirical dispersion term	-28,51	-80,32

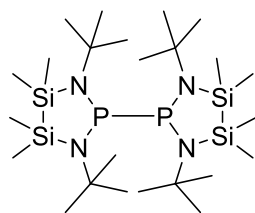
Dissoziation	R-R <==> 2 R	
DE _{uncorr} [kcal/mol]	47,62	199,38 kJ/mol
DE _{corr} [kcal/mol]	41,67	174,46 kJ/mol
DE _{int,corr} [kcal/mol]	51,53	215,77 kJ/mol
S(DE _{Def}) [kcal/mol]	9,87	41,30 kJ/mol
DE_{zero}=S(E+zero)+BSSE [kcal/mol]	37,80	158,25 kJ/mol
DH ²⁹⁸ =S(H ²⁹⁸)+BSSE [kcal/mol]	38,98	163,21 kJ/mol
DG²⁹⁸=S(G²⁹⁸)+BSSE [kcal/mol]	17,25	72,24 kJ/mol
emp. dispersion correction [kcal/mol]	23,30	97,54 kJ/mol

Radical Properties					
g-tensor	g(xx)	g(yy)	g(zz)	g(iso)	
	2,0020888	2,0030992	2,0074997	2,004229233	
a(31P) [Gauss]	85,7				
a(14N) [Gauss]	3,5	3,5			
NPA results					
Atom	P	N	N	Si	Si
NPA charge	0,80	-1,21	-1,21	1,44	1,44
spin density	0,77222	0,09943	0,09945	0,00074	0,00073

Koordinaten der optimierten Geometrien

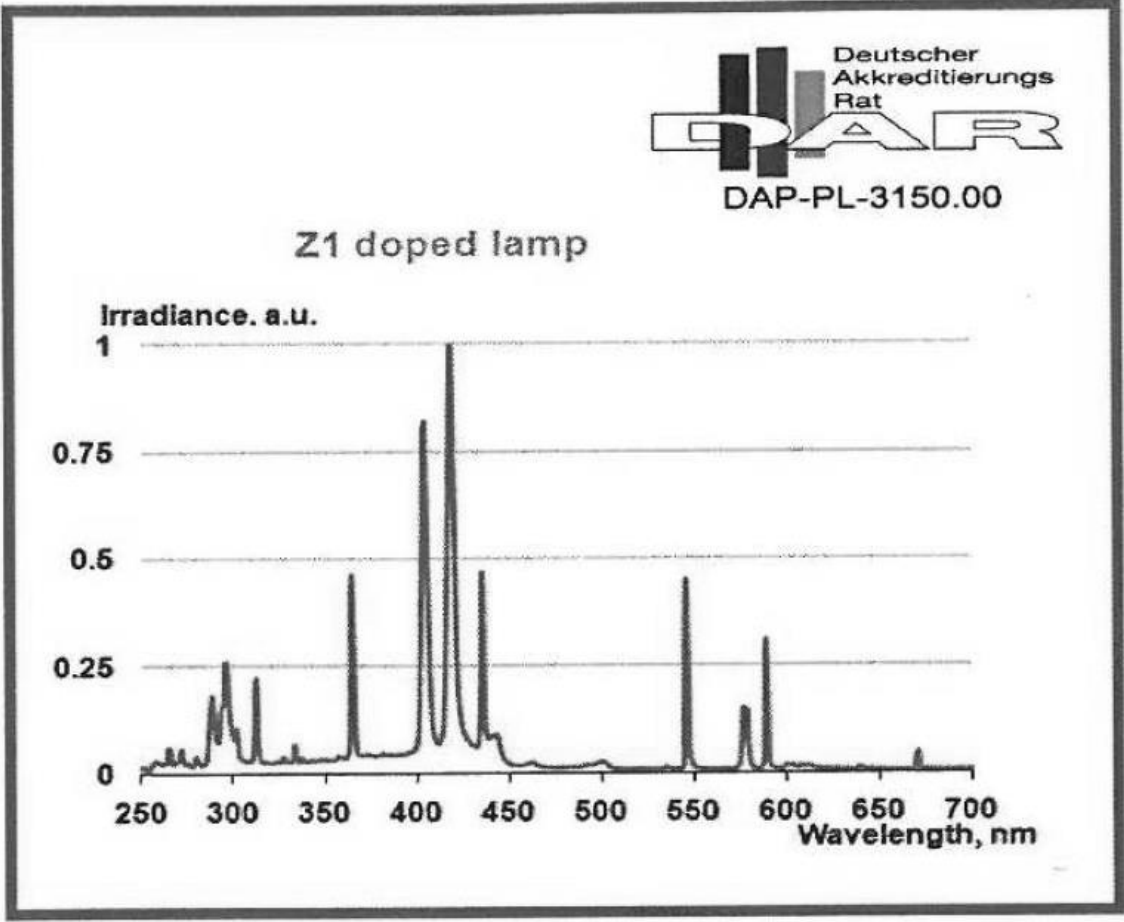


Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	-2,07154	1,39594	0,45071	H	-5,01164	-2,98208	0,20686
C	-1,84637	2,79163	0,93631	H	-5,35585	-1,34044	0,81582
P	-1,31074	0,15455	1,41901	H	-2,75614	-3,27249	3,65684
Si	-3,19838	0,96877	-0,86209	H	-2,80888	-1,49305	3,50643
C	-2,86880	3,12356	2,03510	H	-3,93384	-2,50156	2,56115
C	-0,42318	2,97172	1,49408	H	-0,31288	-3,42460	2,97723
C	-1,99853	3,77937	-0,22720	H	0,29425	-2,46600	1,59785
N	-2,09017	-1,32186	0,89916	H	-0,28498	-1,65342	3,07564
Si	-3,21355	-1,32414	-0,48422	H	-1,89301	-4,65540	1,69350
C	-2,57038	1,42637	-2,58703	H	-3,05724	-3,90231	0,59533
C	-4,93547	1,68929	-0,63127	H	-1,31427	-3,86089	0,20646
H	-2,70484	4,13705	2,43532				
H	-3,89544	3,07105	1,64287				
H	-2,78138	2,40430	2,86375				
H	-0,26166	4,03101	1,74659				
H	-0,25653	2,38501	2,40859				
H	0,32924	2,67232	0,74908				
H	-1,82949	4,80518	0,13336				
H	-1,26472	3,56802	-1,01902				
H	-3,00603	3,75459	-0,66701				
C	-1,88245	-2,49060	1,80765				
C	-2,59435	-2,31892	-1,96956				
C	-4,95947	-1,91024	-0,03910				
H	-3,16398	0,88988	-3,34632				
H	-2,64760	2,50338	-2,79894				
H	-1,51830	1,12293	-2,70492				
H	-5,60870	1,25466	-1,38936				
H	-5,33598	1,43081	0,36143				
H	-4,97358	2,78376	-0,74427				
C	-2,90729	-2,43895	2,95215				
C	-0,46084	-2,50050	2,39751				
C	-2,04940	-3,79750	1,02237				
H	-3,18176	-2,04617	-2,86246				
H	-1,53842	-2,08342	-2,17543				
H	-2,68660	-3,40590	-1,82537				
H	-5,62770	-1,73512	-0,89912				



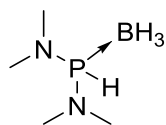
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	-1,78736	1,41876	0,18044	Si	2,82499	0,96147	1,22277	H	5,60447	-1,05157	0,33866
C	-2,07140	2,56800	1,09862	H	-4,17716	-2,37360	-2,46366	H	5,01961	-2,23319	-0,85204
P	-0,79218	0,12338	0,83146	H	-2,41002	-2,51743	-2,60129	H	4,81840	-0,48712	-1,15612
Si	-2,82494	0,96028	-1,22321	H	-3,31069	-3,58452	-1,49109	H	0,98443	3,88247	-2,44130
C	-3,24933	2,23893	2,02955	H	-5,60431	-1,05236	-0,33809	H	0,69205	2,15765	-2,75633
C	-0,84817	2,89877	1,96537	H	-5,01954	-2,23338	0,85328	H	-0,06498	2,92547	-1,34805
C	-2,38046	3,81813	0,26427	H	-4,81824	-0,48715	1,15642	H	2,59310	4,66957	-0,92834
N	-1,73463	-1,34048	0,56749	H	-2,31884	-2,57818	3,74680	H	1,51757	4,08732	0,36570
P	0,79254	0,12345	-0,83185	H	-2,00607	-0,89256	3,26277	H	3,25332	3,68611	0,38471
Si	-3,13117	-1,24325	-0,54568	H	-3,48474	-1,72080	2,70664	H	3,41368	3,05338	-2,75723
C	-2,04803	1,26260	-2,91448	H	-0,12057	-3,41033	2,79470	H	4,18007	2,09320	-1,46991
C	-4,54379	1,76251	-1,33247	H	0,39689	-2,86476	1,16637	H	3,03511	1,31849	-2,59305
H	-3,41736	3,04992	2,75647	H	0,26938	-1,69993	2,49878	H	2,74253	0,89449	3,68684
H	-4,18222	2,09080	1,46751	H	-2,14590	-4,42767	2,00666	H	1,88756	2,34185	3,08940
H	-3,03809	1,31531	2,59091	H	-3,30155	-3,60710	0,94762	H	1,08703	0,74575	3,02066
H	-0,98864	3,88053	2,44393	H	-1,68970	-4,05630	0,32544	H	5,12418	1,14522	2,03849
H	-0,69556	2,15560	2,75780	C	2,23668	-3,67960	-1,20391	H	5,09691	1,77564	0,38104
H	0,06262	2,92519	1,35107	C	2,41630	-1,85542	-2,92007	H	4,52017	2,78365	1,74142
H	-2,59661	4,66796	0,92974	C	0,19028	-2,59661	-2,05565				
H	-1,51803	4,08813	-0,36285	C	3,25104	-2,56250	1,89596				
H	-3,25332	3,68529	-0,38569	C	4,79327	-1,26575	-0,37728				
C	-1,65261	-2,34267	1,67750	C	0,84510	2,90021	-1,96342				
N	1,73514	-1,34016	-0,56734	C	2,37905	3,81882	-0,26339				
N	1,78744	1,41905	-0,18102	C	3,24660	2,24161	-2,03096				
C	-3,25032	-2,56312	-1,89558	C	2,04874	1,26621	2,91388				
C	-4,79315	-1,26620	0,37800	C	4,54427	1,76285	1,33066				
H	-2,74141	0,88934	-3,68705	H	2,14790	-4,42721	-2,00648				
H	-1,88713	2,33799	-3,09177	H	3,30321	-3,60623	-0,94739				
H	-1,08612	0,74225	-3,01997	H	1,69151	-4,05606	-0,32528				
H	-5,12383	1,14431	-2,03970	H	2,32030	-2,57784	-3,74655				
H	-5,09679	1,77698	-0,38311	H	2,00716	-0,89225	-3,26265				
H	-4,51878	2,78273	-1,74464	H	3,48593	-1,72018	-2,70632				
C	-2,41505	-1,85584	2,92029	H	0,12204	-3,41074	-2,79436				
C	-0,18898	-2,59640	2,05578	H	-0,39558	-2,86485	-1,16619				
C	-2,23497	-3,68007	1,20411	H	-0,26826	-1,70036	-2,49891				
C	1,65383	-2,34242	-1,67734	H	4,17742	-2,37202	2,46447				
Si	3,13123	-1,24248	0,54628	H	2,41043	-2,51833	2,60137				
C	2,06958	2,56932	-1,09847	H	3,31302	-3,58362	1,49097				

Spektrum der verwendeten Quecksilbermitteldruckdampfampe:

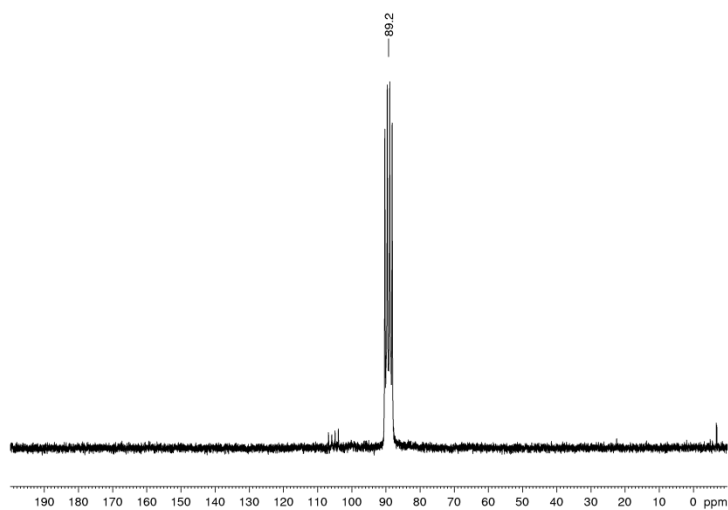


9.3 NMR-Spektroskopische Daten

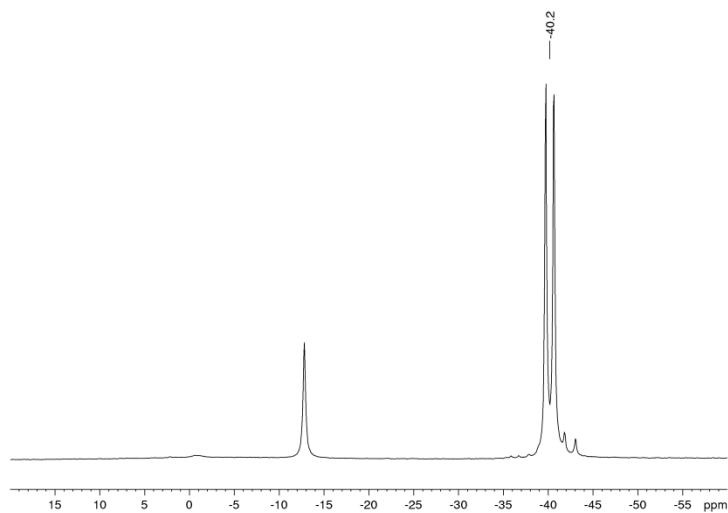
Bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29**)



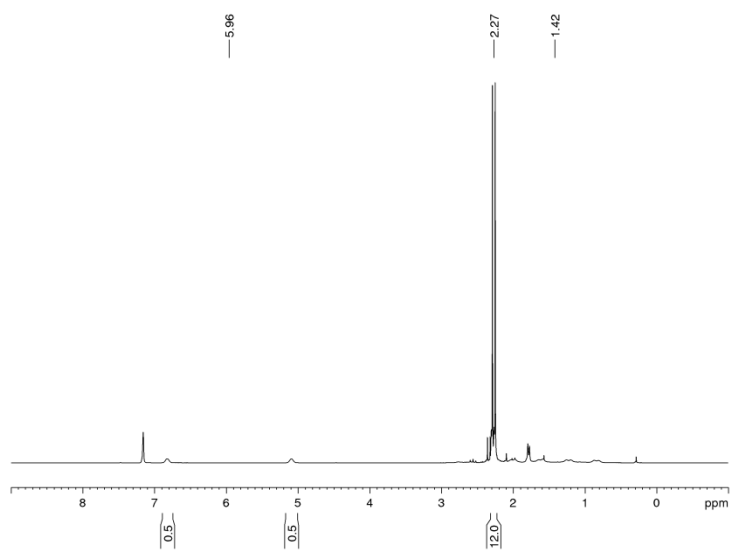
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



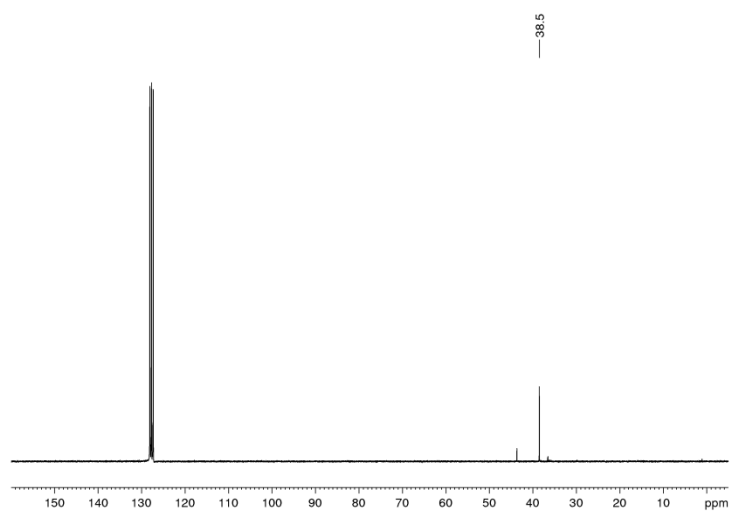
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



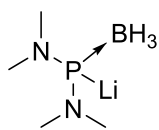
$^1\text{H-NMR}$:



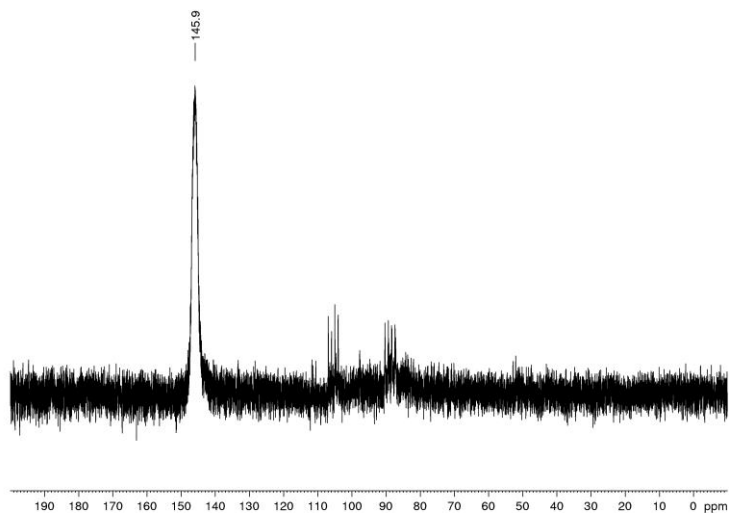
$^{13}\text{C-NMR}$:



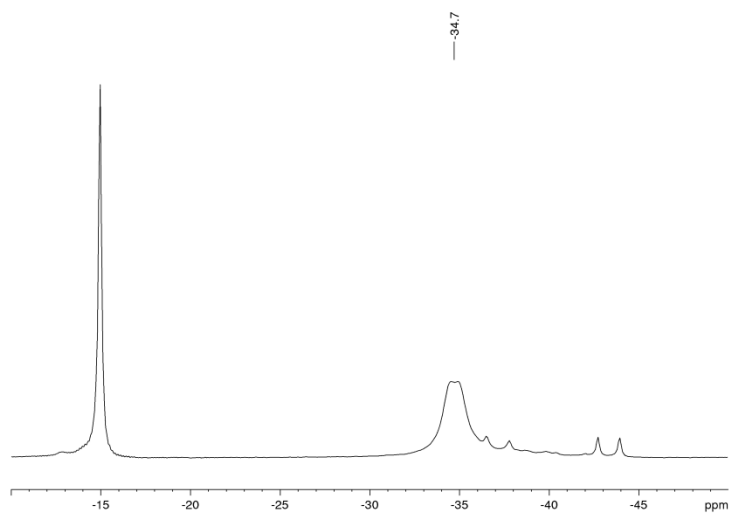
Lithium-bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29Li**)



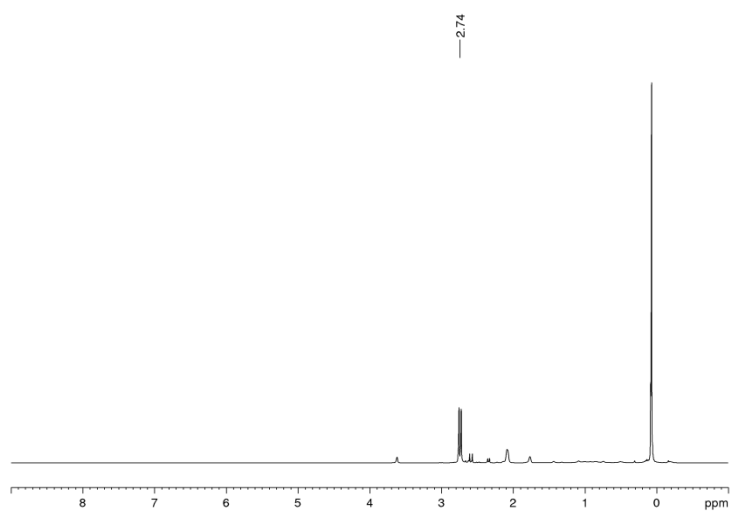
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



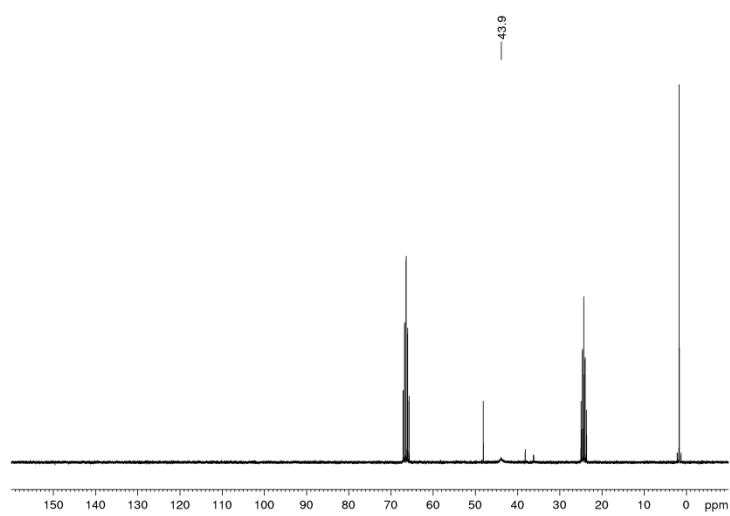
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



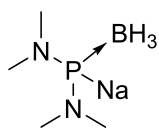
$^1\text{H-NMR}$:



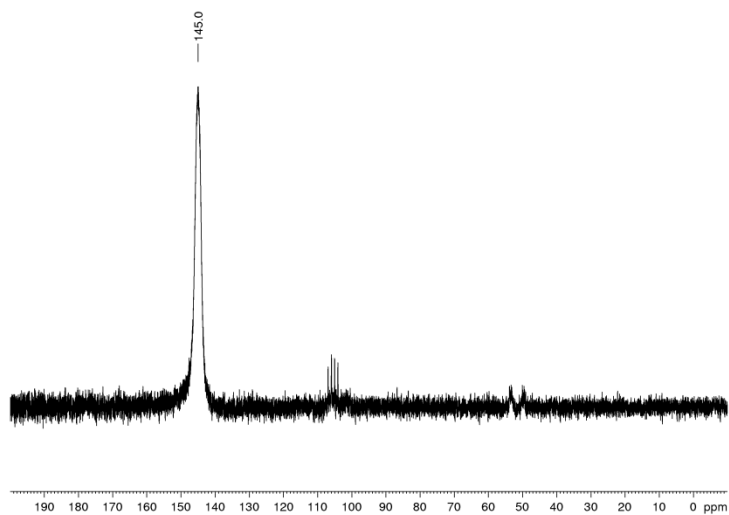
$^{13}\text{C-NMR}$:



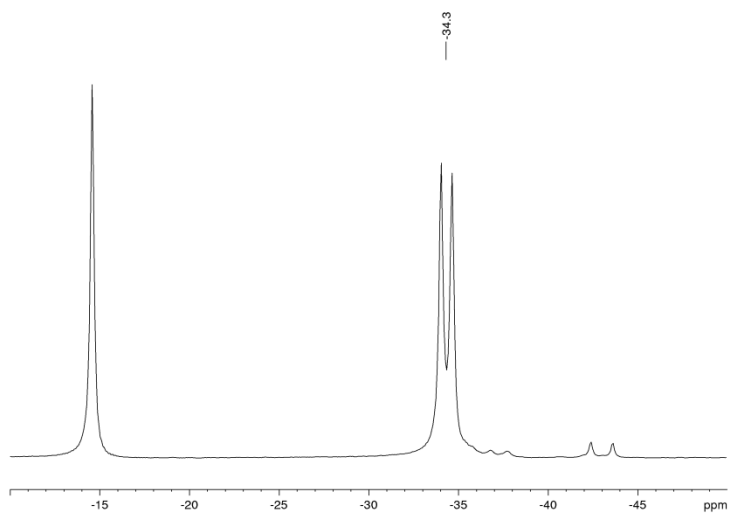
Natrium-bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29Na**)



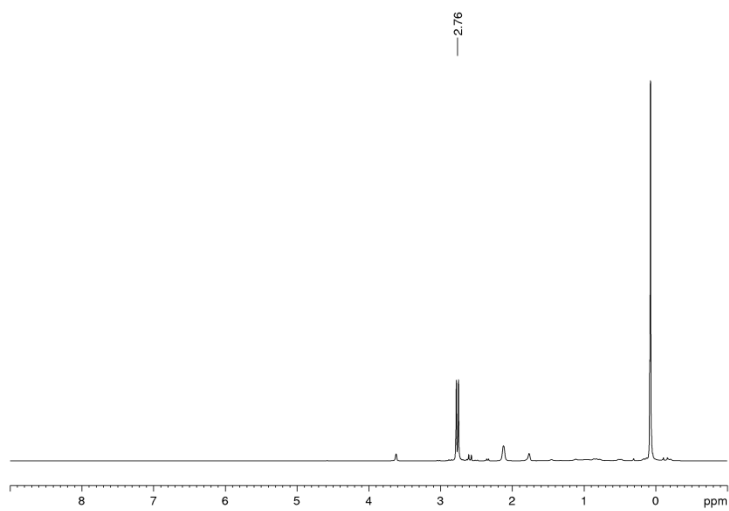
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



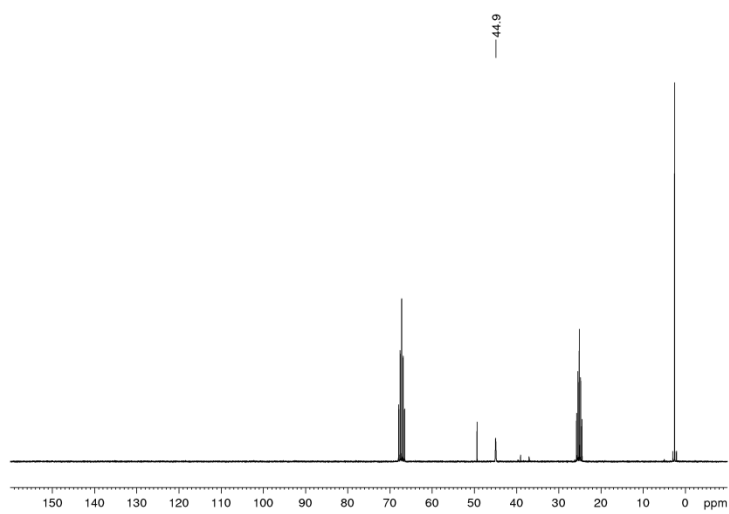
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



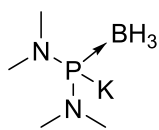
$^1\text{H-NMR}$:



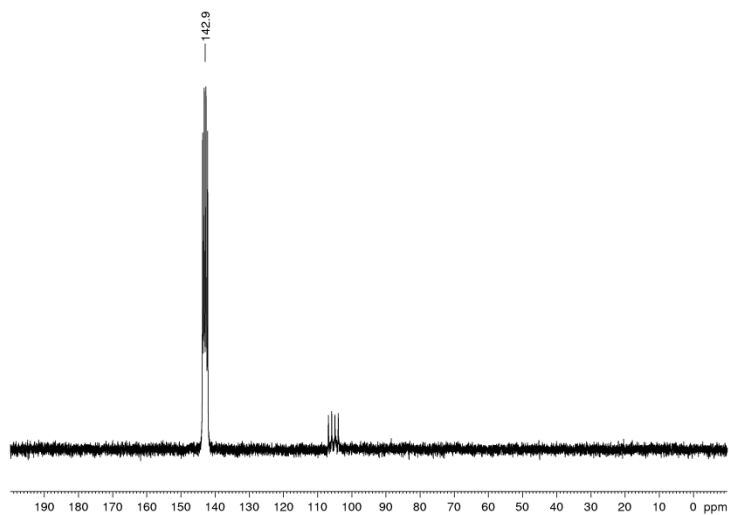
$^{13}\text{C-NMR}$:



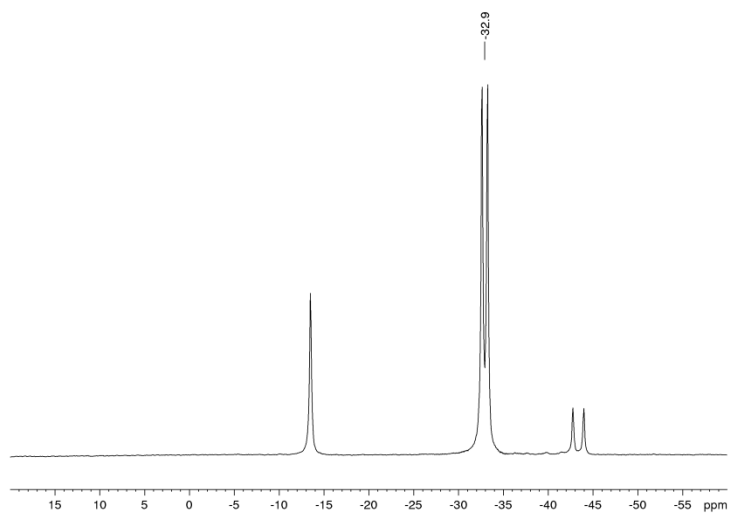
Kalium-bis(dimethylamino)phosphan-Boran (**29K**)



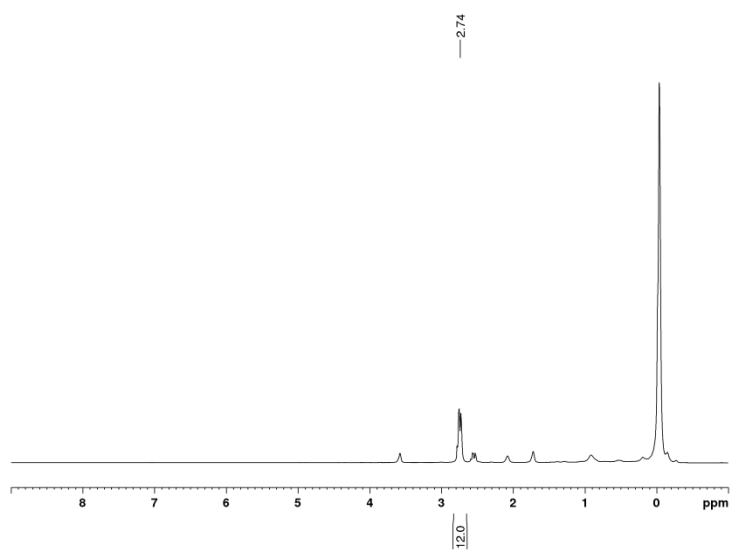
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



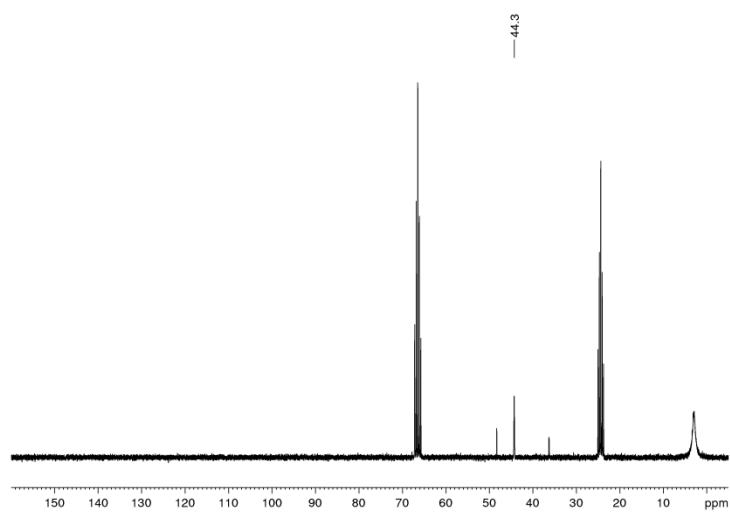
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



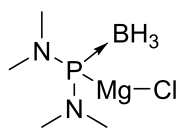
$^1\text{H-NMR}$:



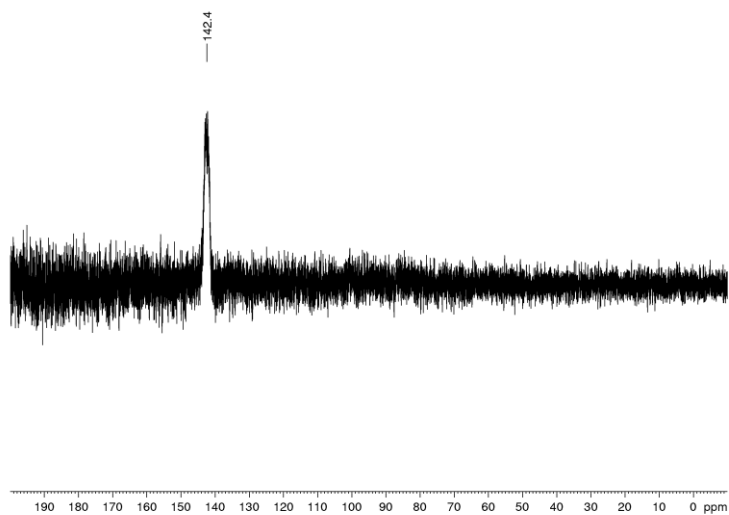
$^{13}\text{C-NMR}$:



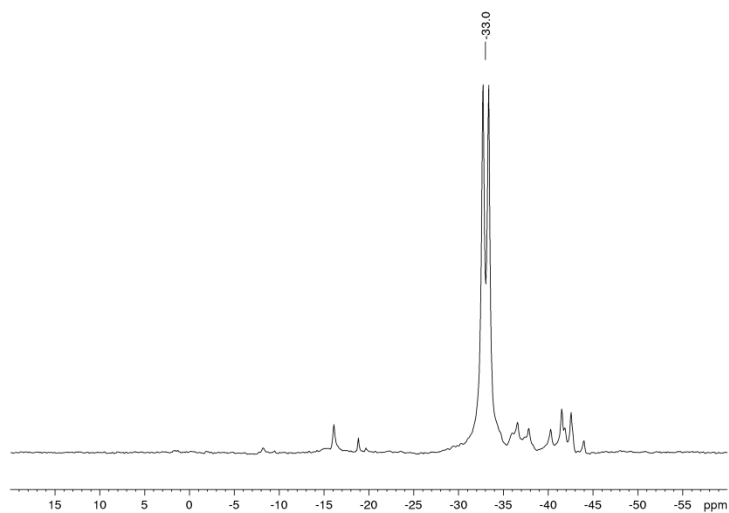
Bis(dimethylamino)phosphan-boran-magnesiumchlorid (**29Mg**)



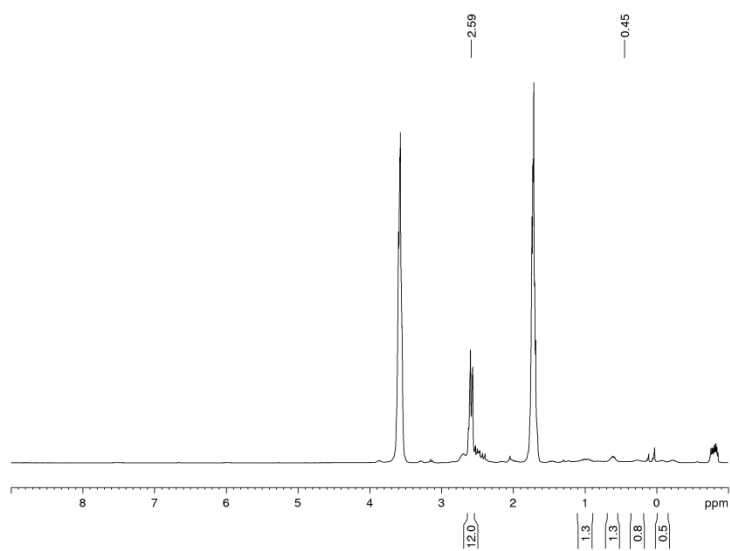
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



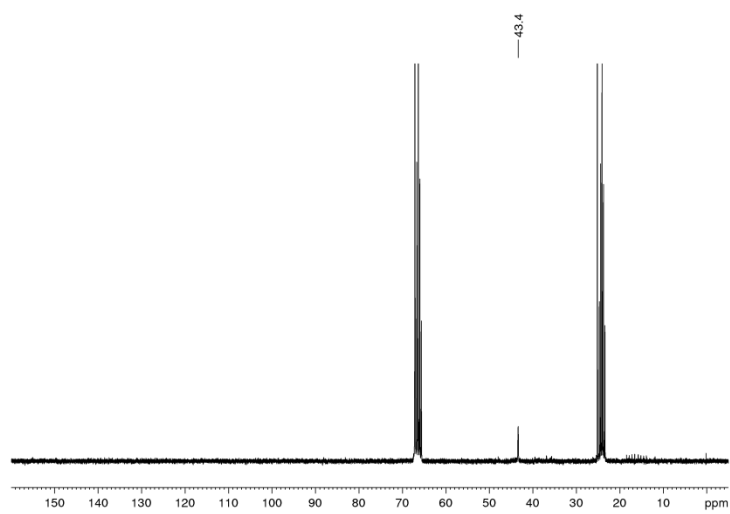
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



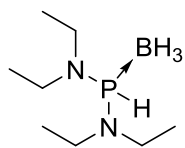
$^1\text{H-NMR}$:



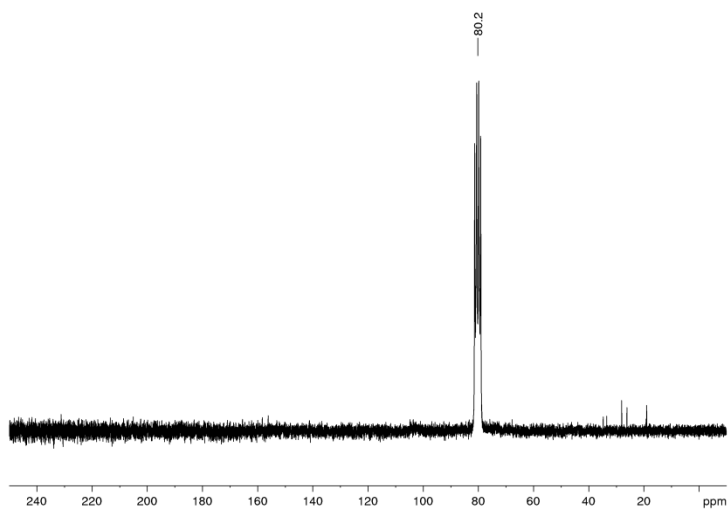
$^{13}\text{C-NMR}$:



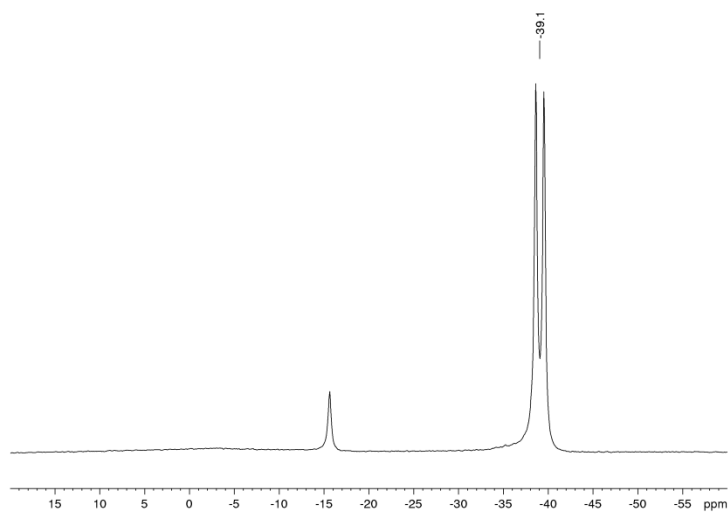
Bis(diethylamino)phosphan-Boran (**21**)



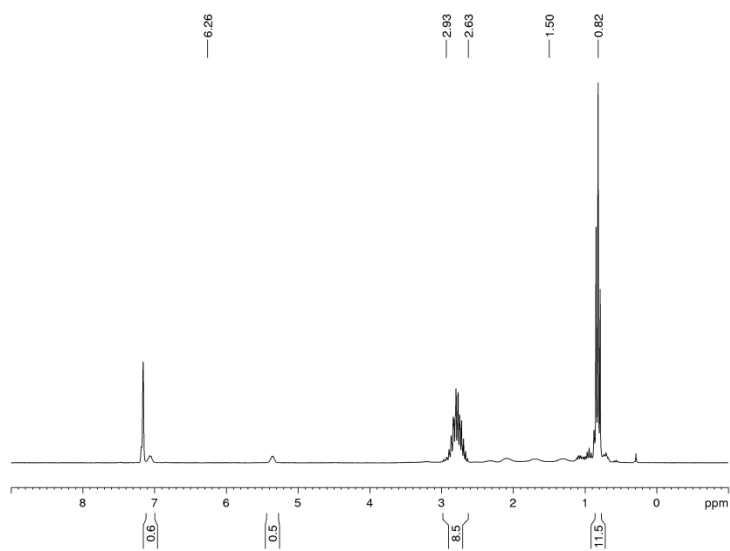
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



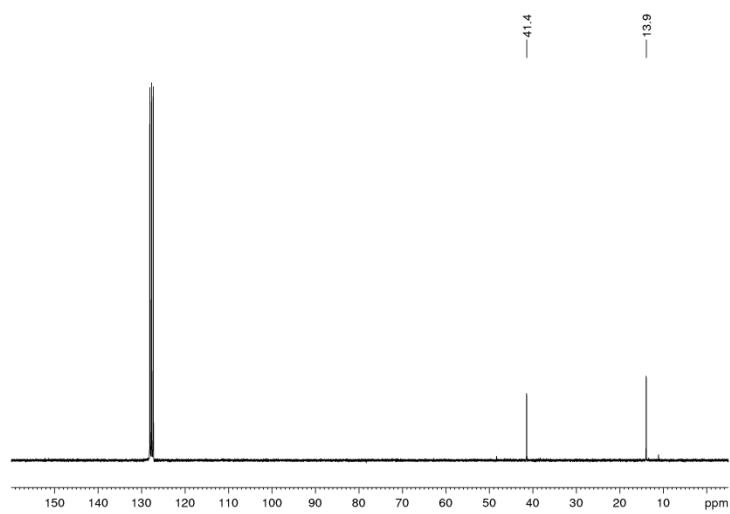
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



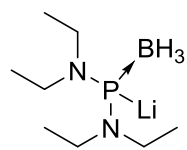
$^1\text{H-NMR}$:



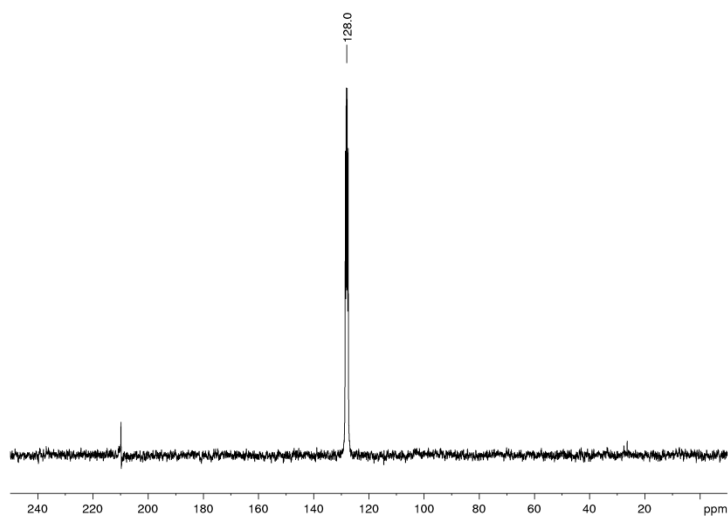
$^{13}\text{C-NMR}$:



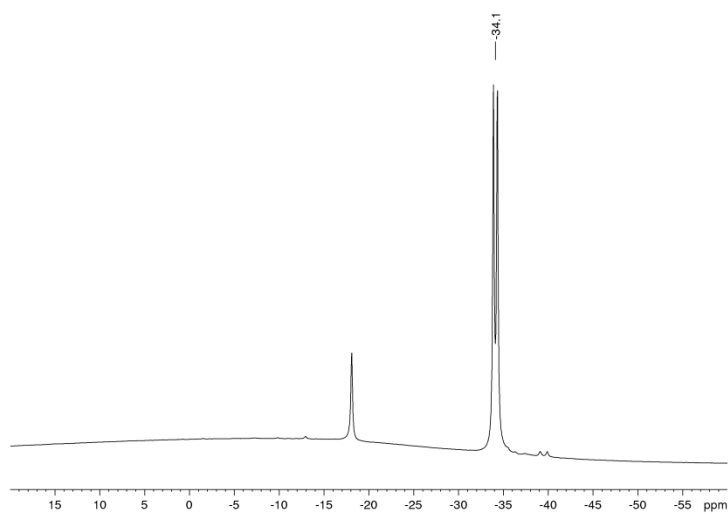
Lithium-bis(diethylamino)phosphan-Boran (**21Li**)



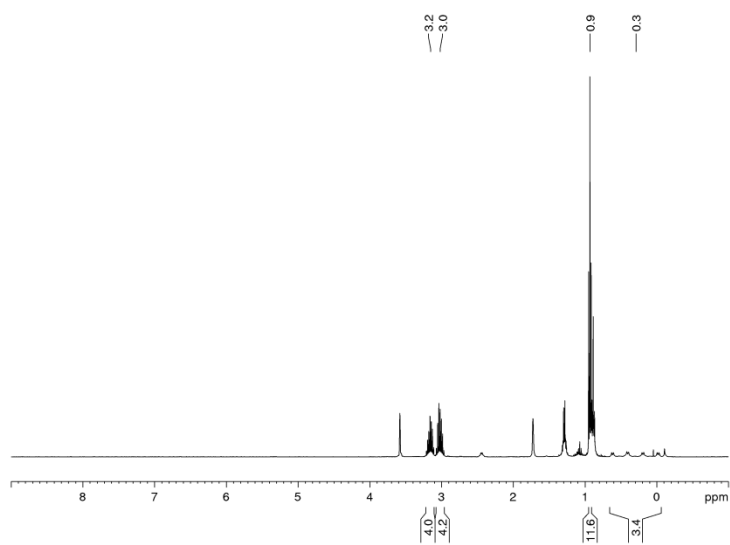
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



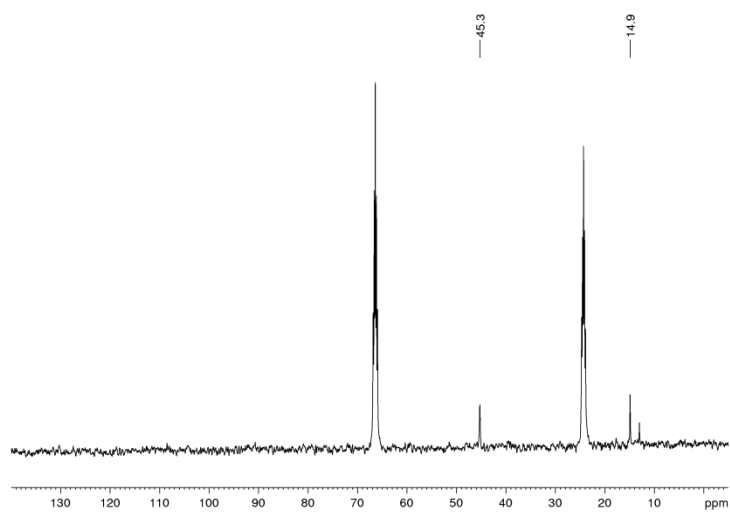
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



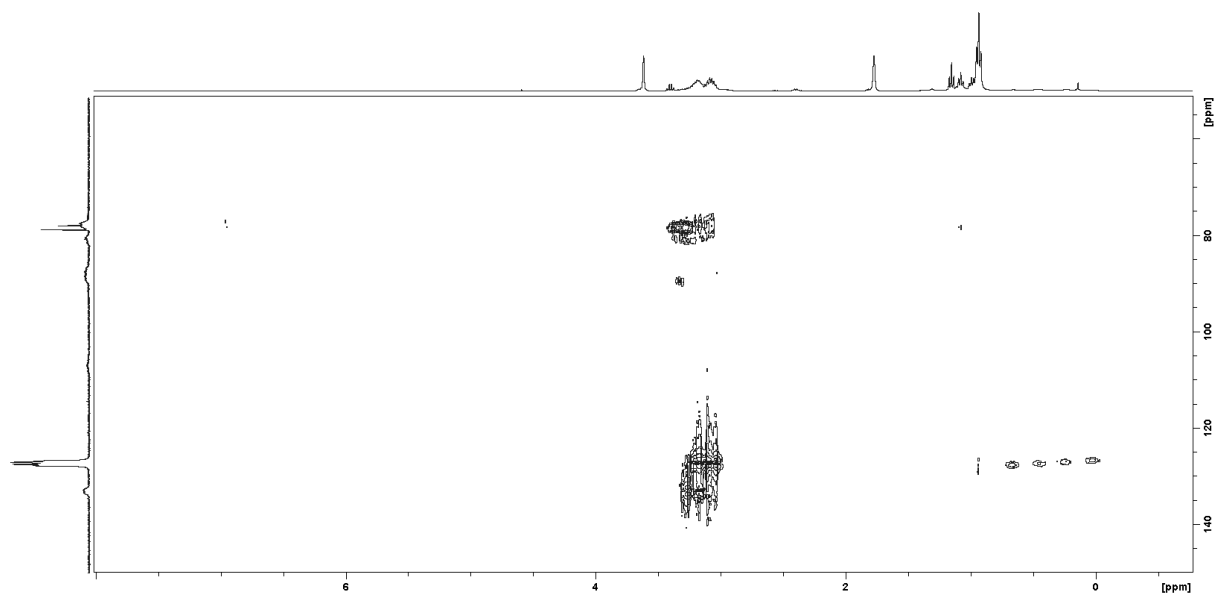
$^1\text{H-NMR}$:



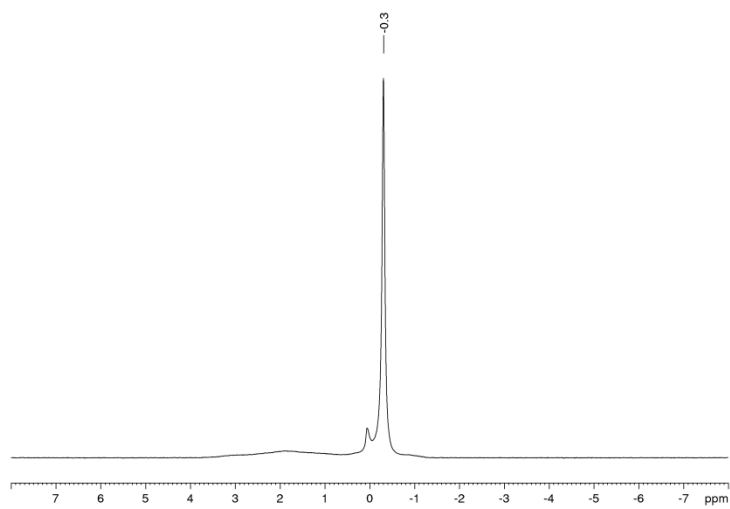
$^{13}\text{C-NMR}$:



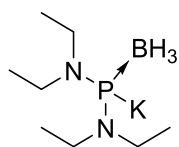
^1H - ^{31}P -HMQC:



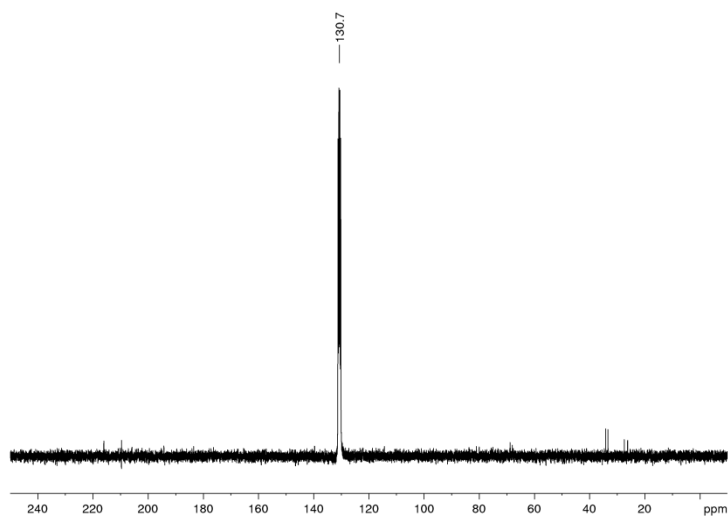
^7Li -NMR:



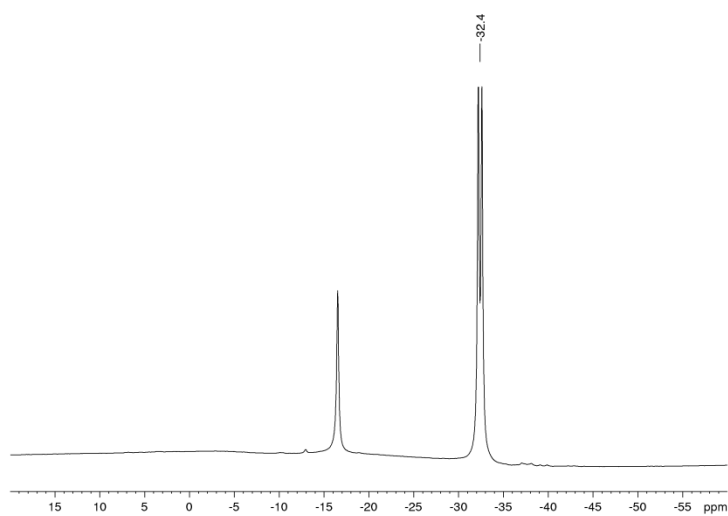
Kalium-bis(diethylamino)phosphan-Boran (**21K**)



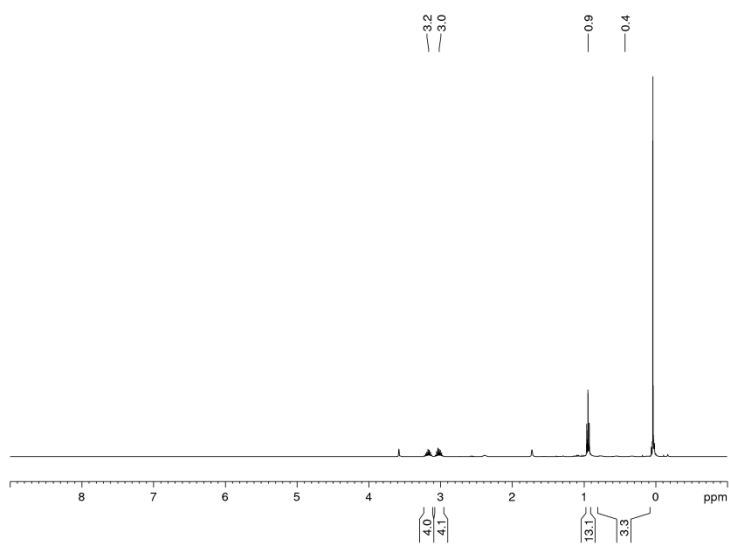
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



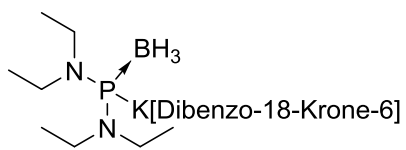
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



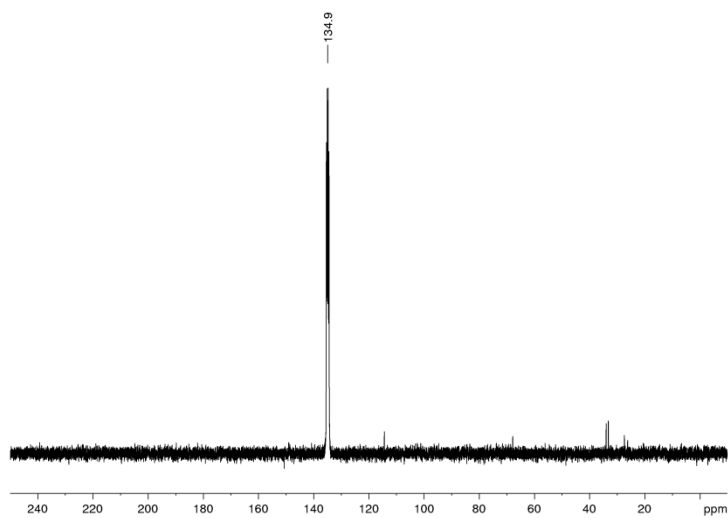
$^1\text{H-NMR}$:



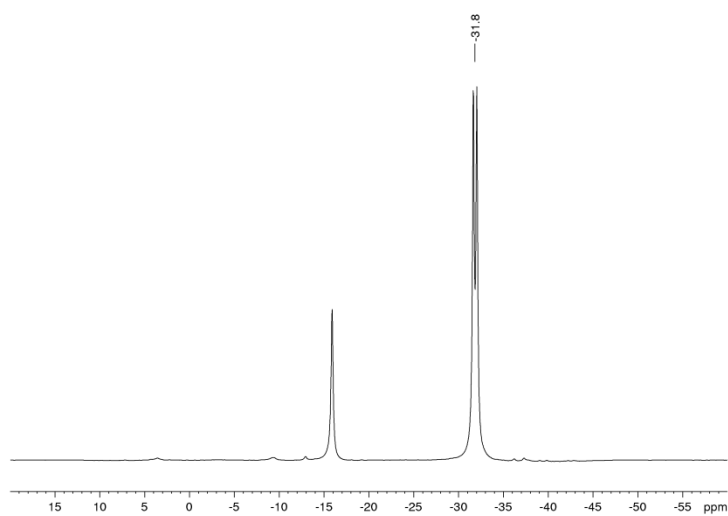
Kalium[dibenzo-18krone-6]-bis(diethylamino)phosphan-Boran (**21K**)



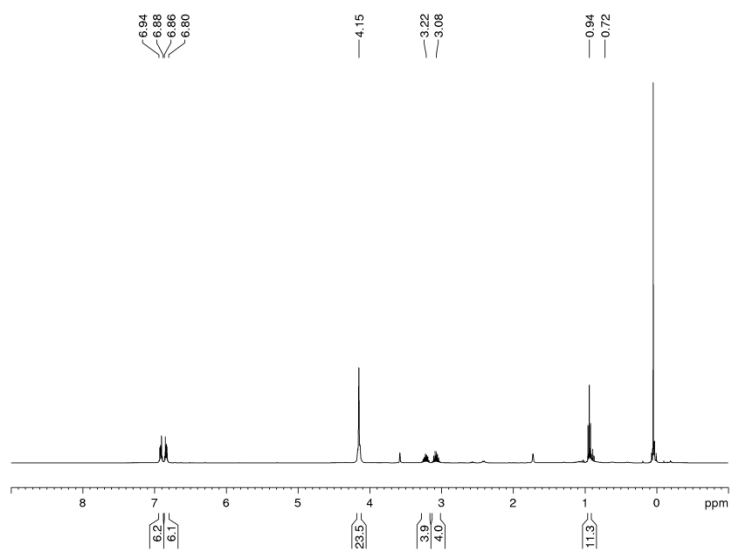
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



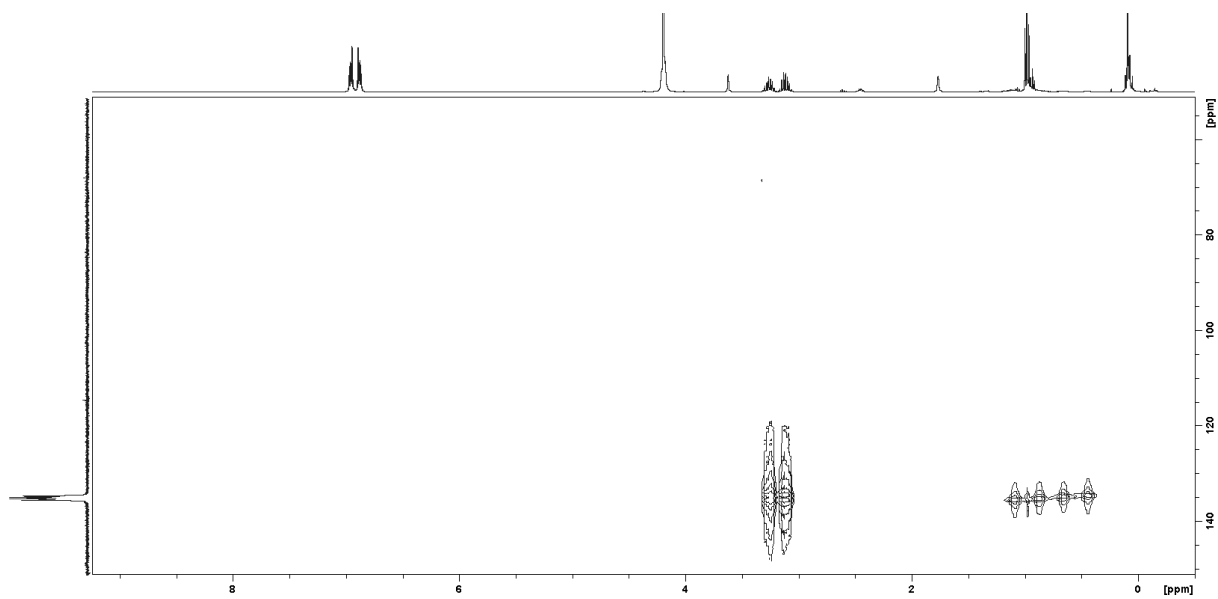
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



$^1\text{H-NMR}$:

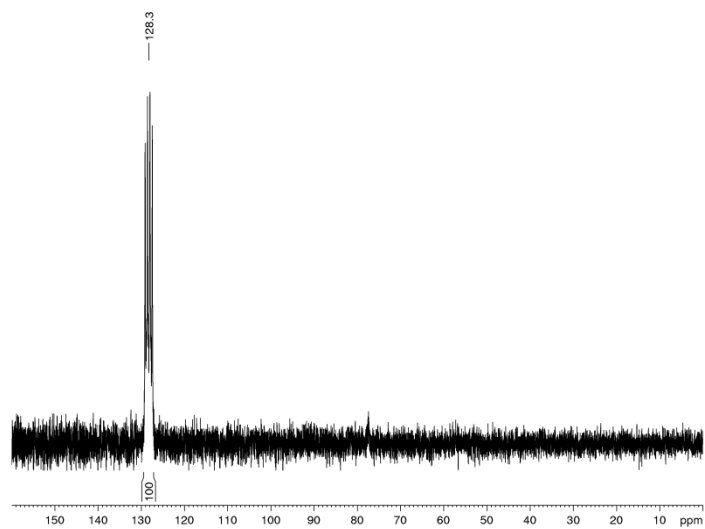


$^1\text{H-}^{31}\text{P-HMQC}$:



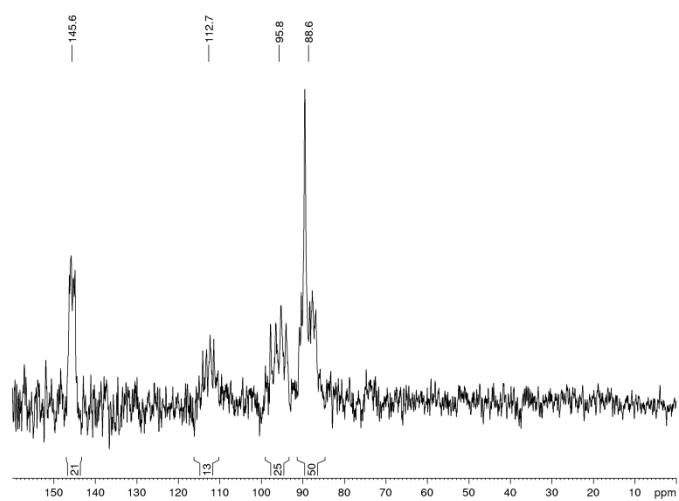
Umsetzung von **21Cl** mit Lithiumnaphthalenid

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



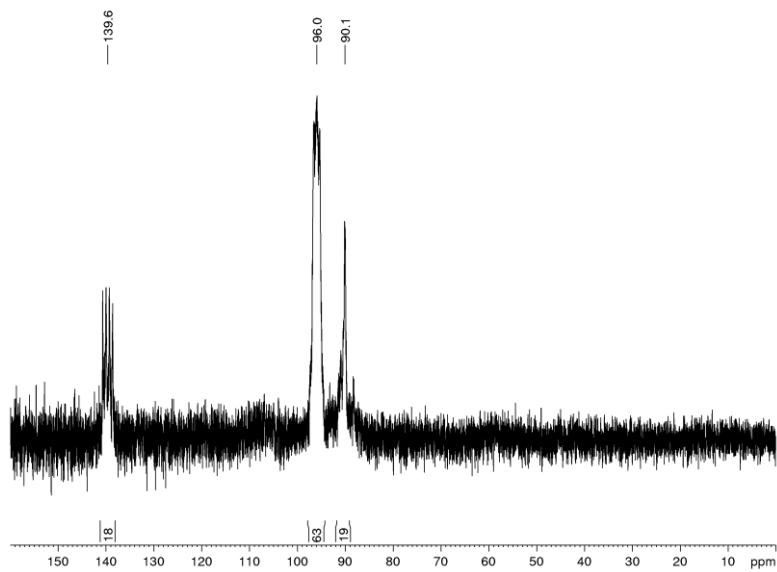
Umsetzung von **29Cl** mit Lithiumnaphthalenid

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



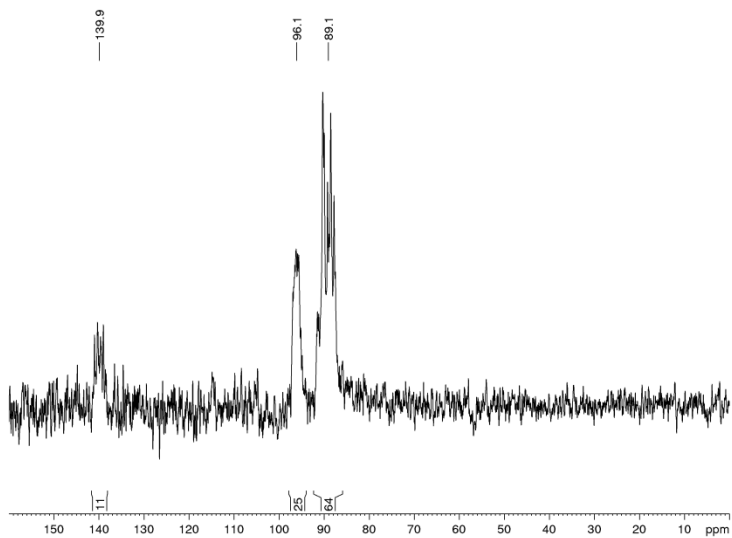
Umsetzung von **29Cl** mit Kalium

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:

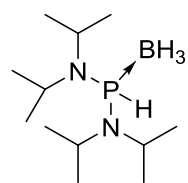


Umsetzung von **29Cl** mit Kaliumnaphthalenid

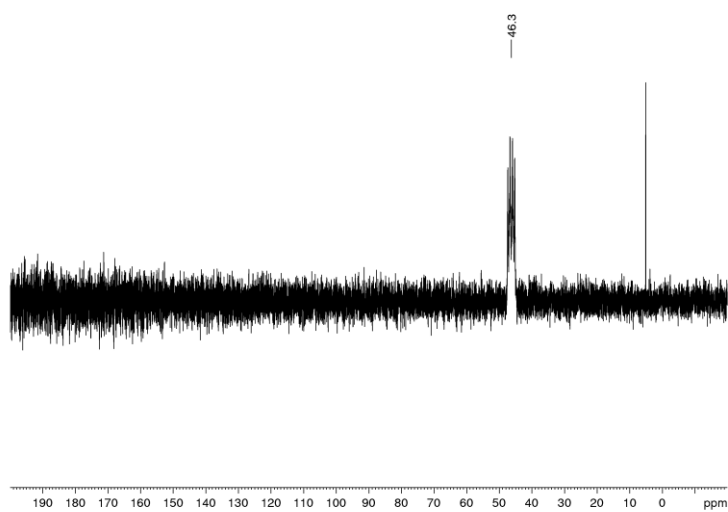
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



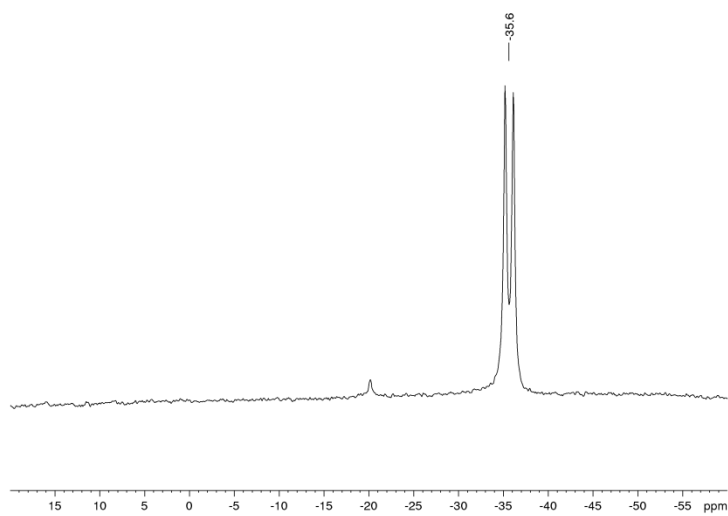
Bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (**30**)



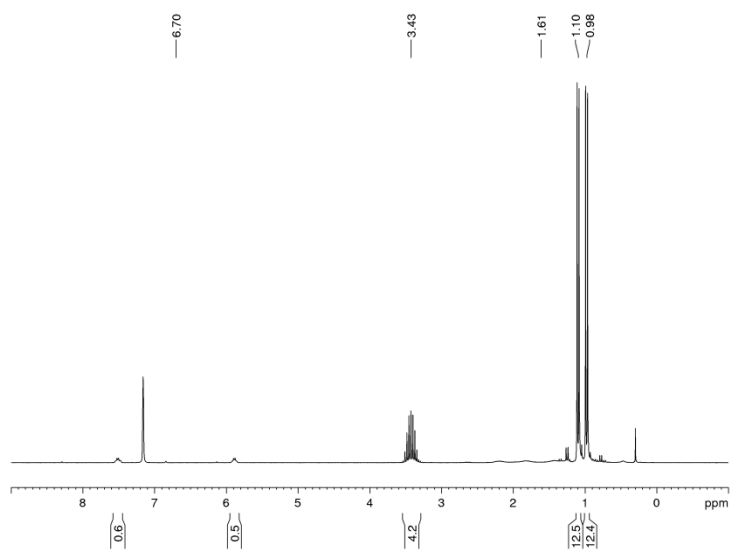
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



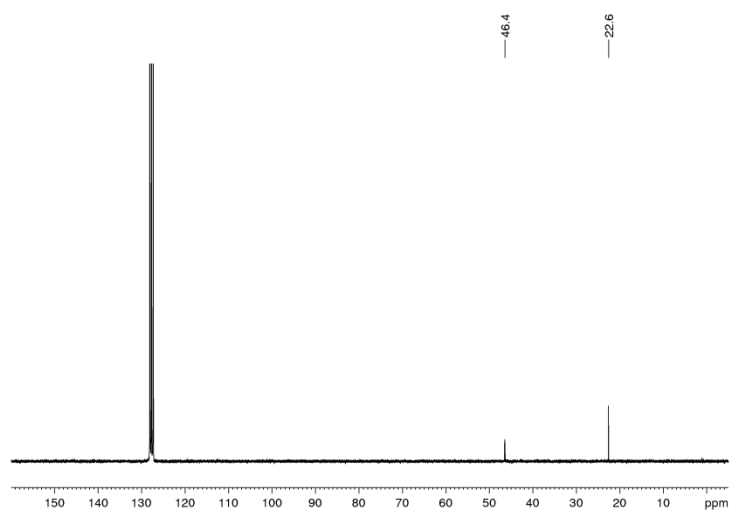
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



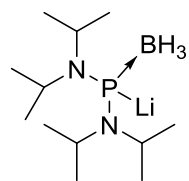
$^1\text{H-NMR}$:



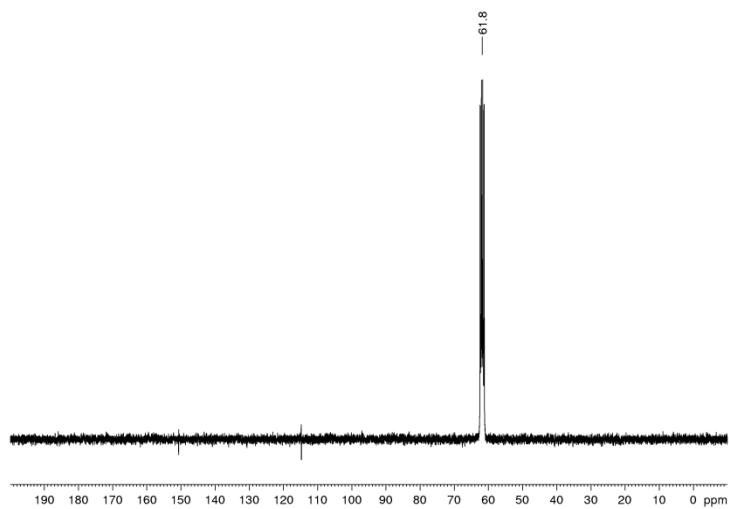
$^{13}\text{C-NMR}$:



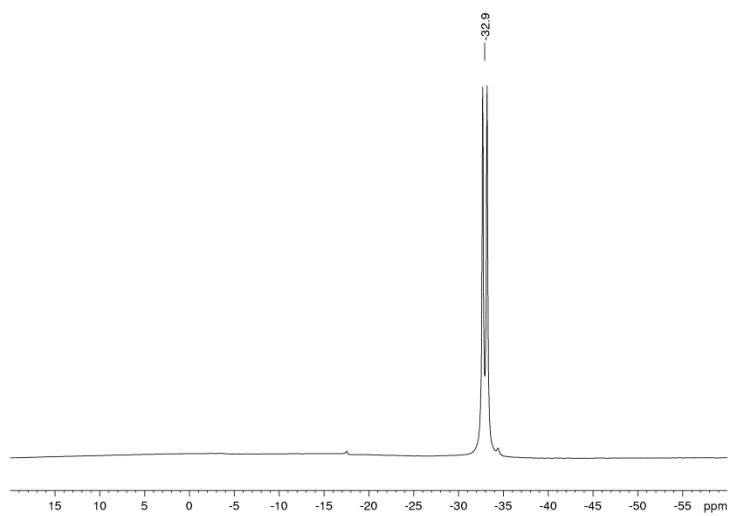
Lithium-bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (**30Li**)



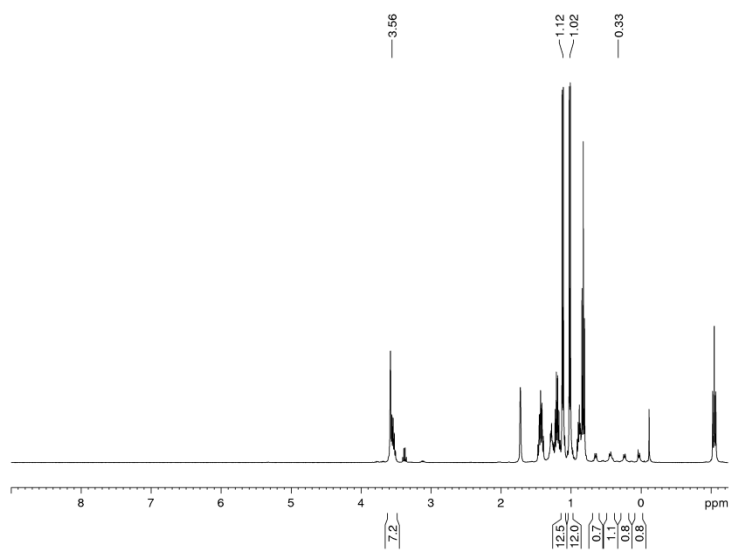
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



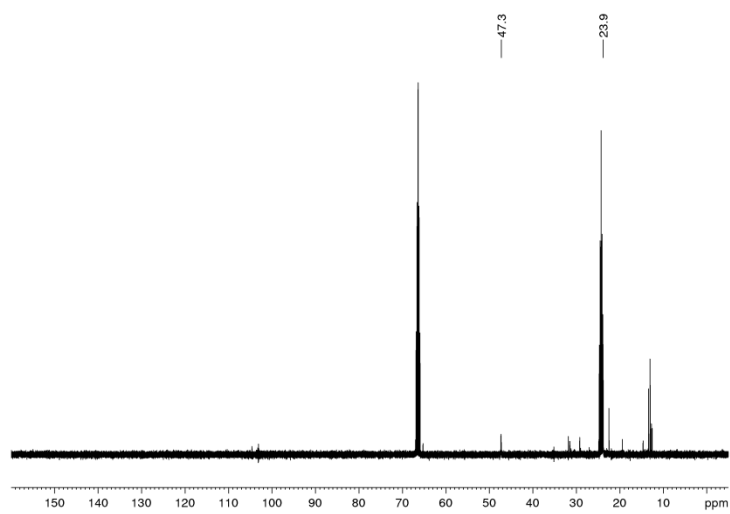
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



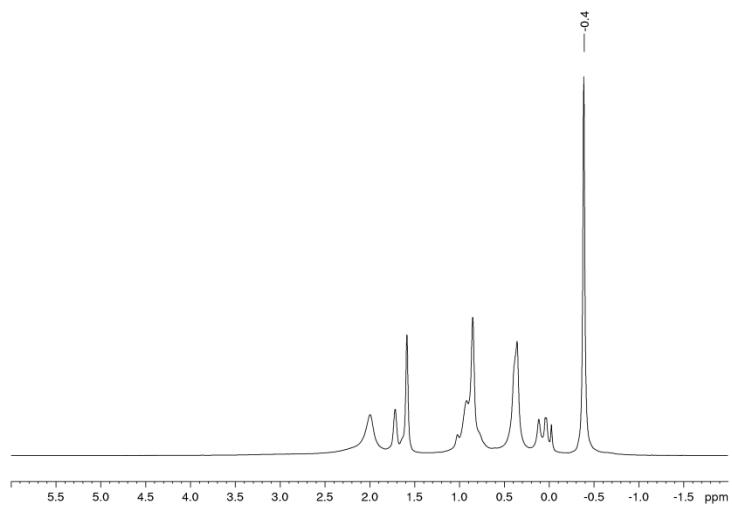
$^1\text{H-NMR}$:



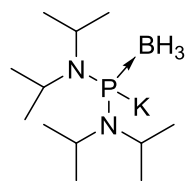
$^{13}\text{C-NMR}$:



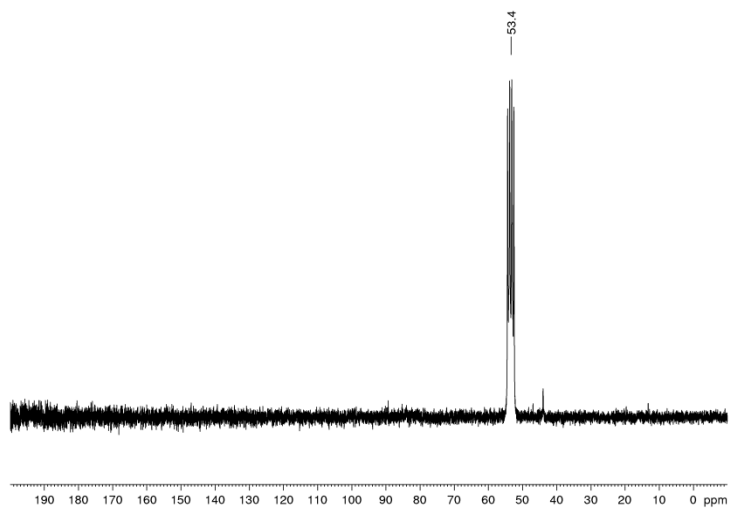
^7Li -NMR:



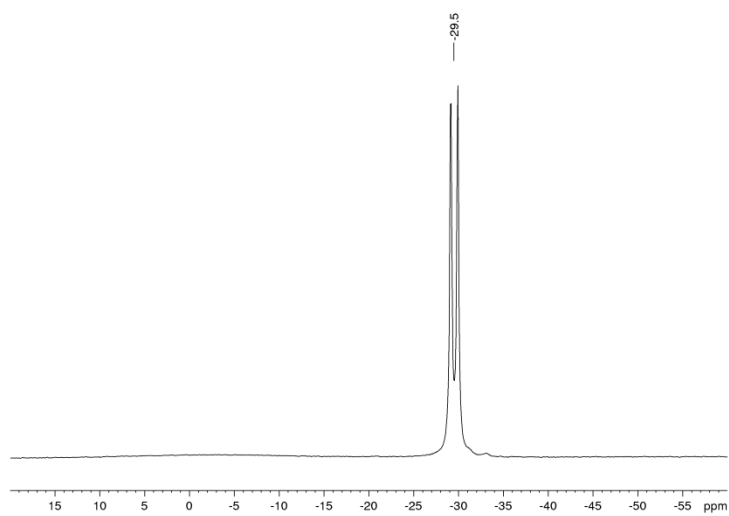
Kalium-bis(diisopropylamino)phosphan-Boran (**30K**)



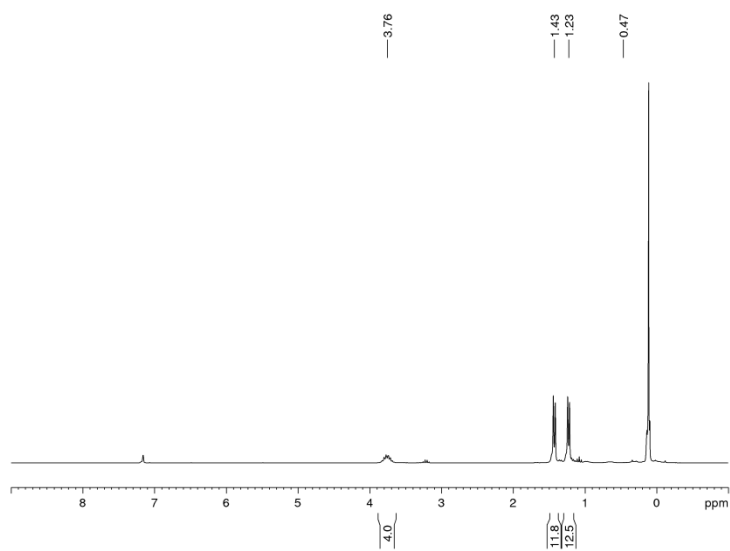
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



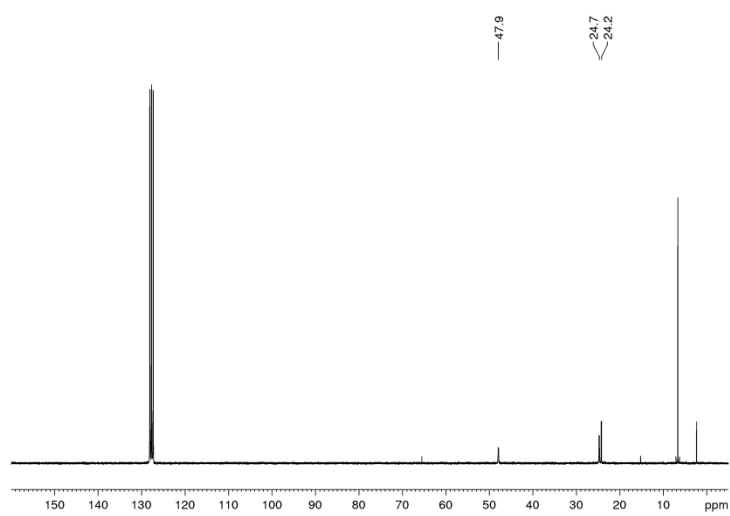
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



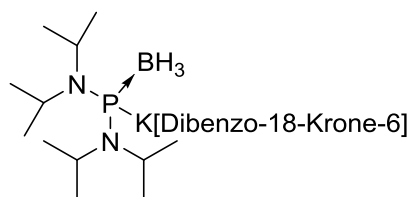
$^1\text{H-NMR}$:



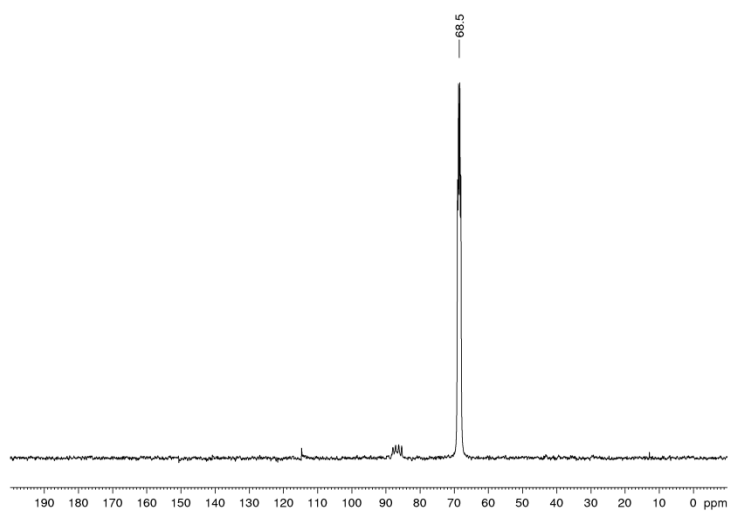
$^{13}\text{C-NMR}$:



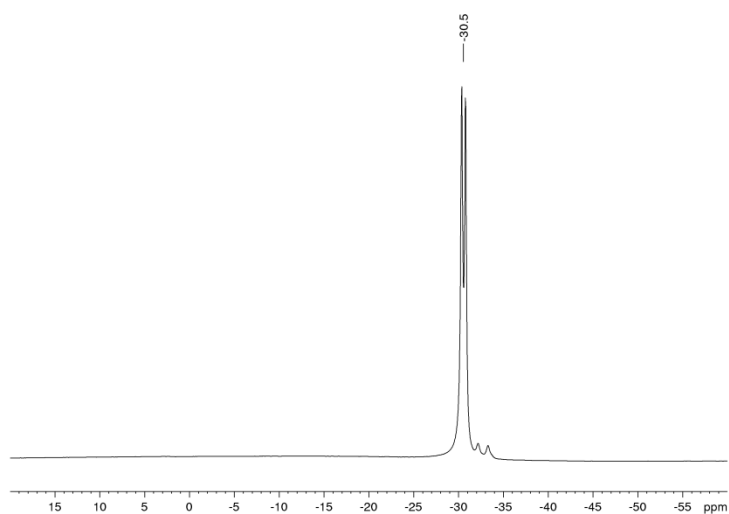
Kalium[dibenzo-18-krone-6]-bis(diisopropylamino)phosphan-Boran



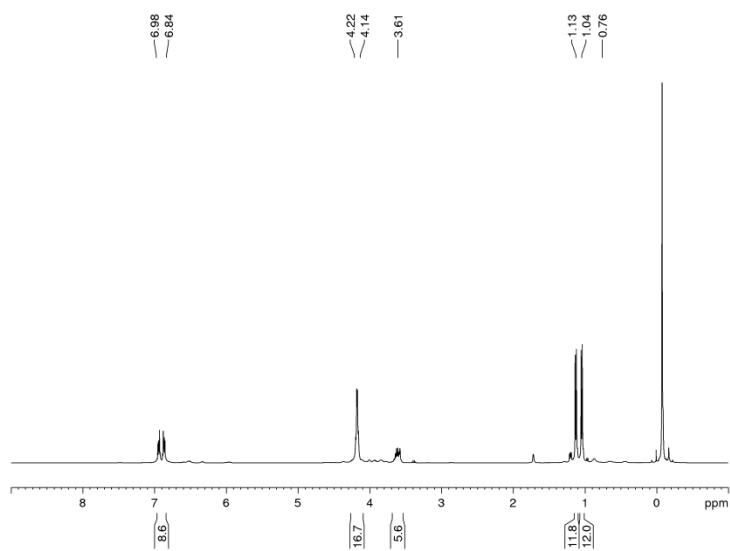
³¹P{¹H}NMR:



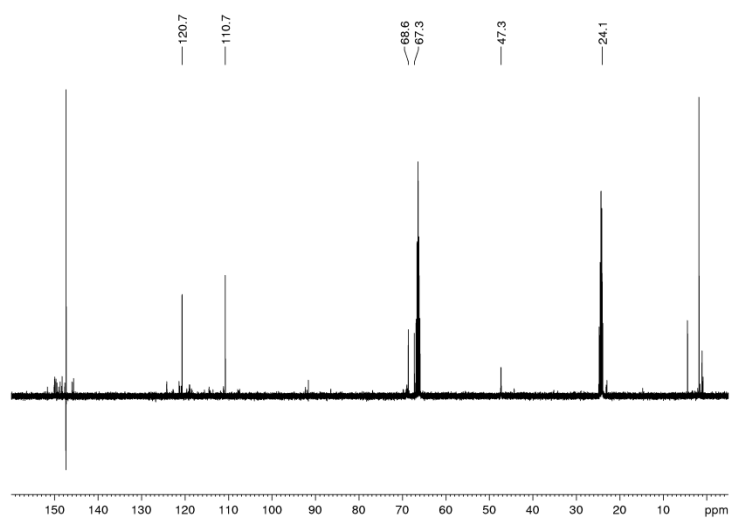
¹¹B{¹H}NMR:



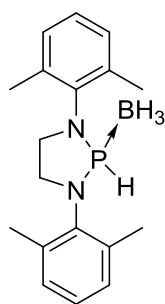
$^1\text{H-NMR}$:



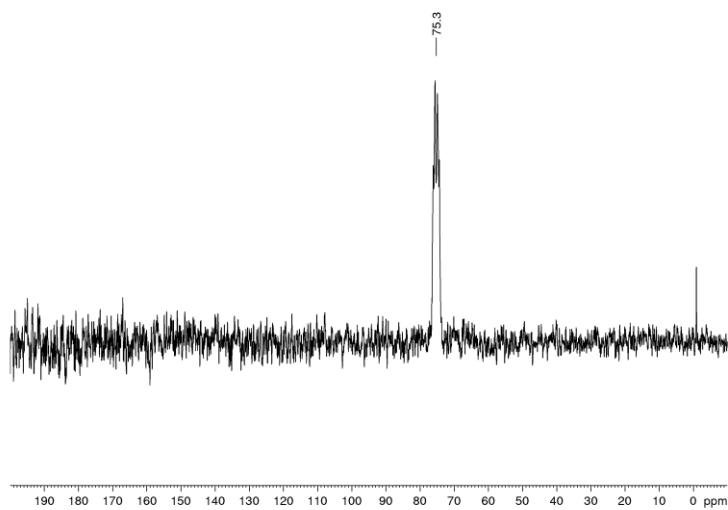
$^{13}\text{C-NMR}$:



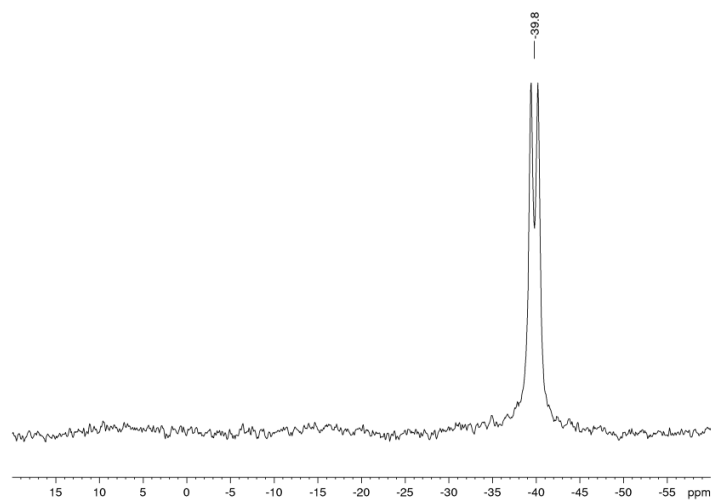
1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**32**)



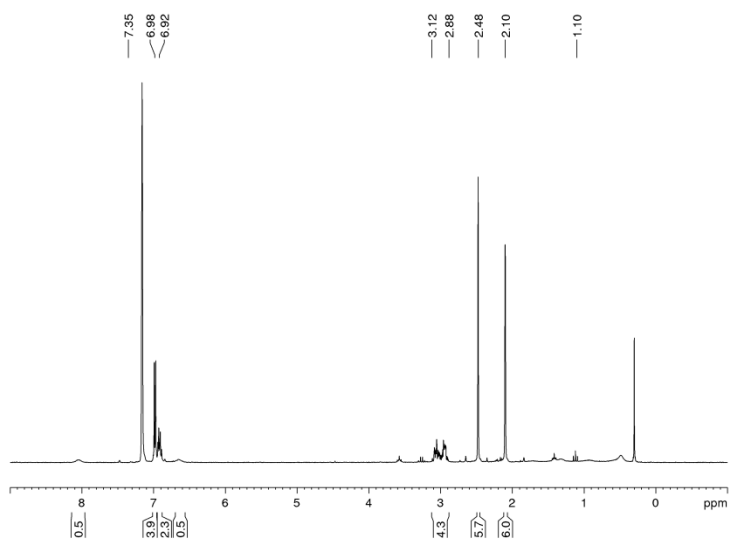
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



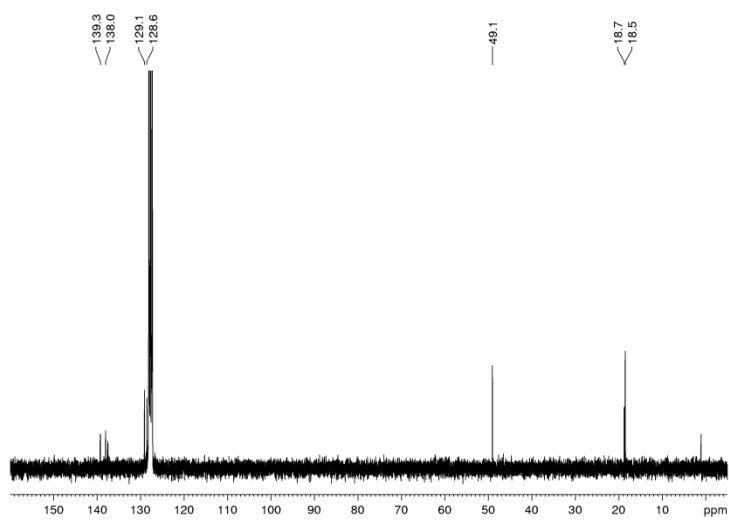
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



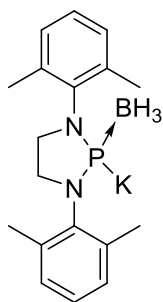
$^1\text{H-NMR}$:



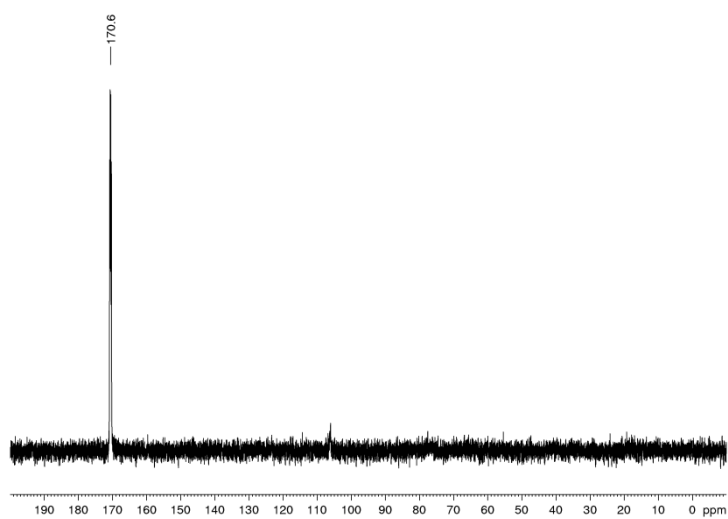
$^{13}\text{C-NMR}$:



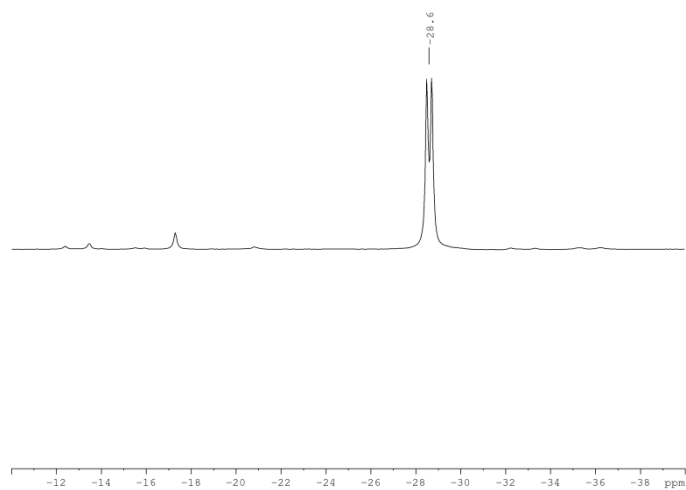
Kalium-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**32K**)



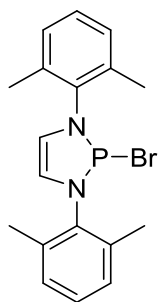
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



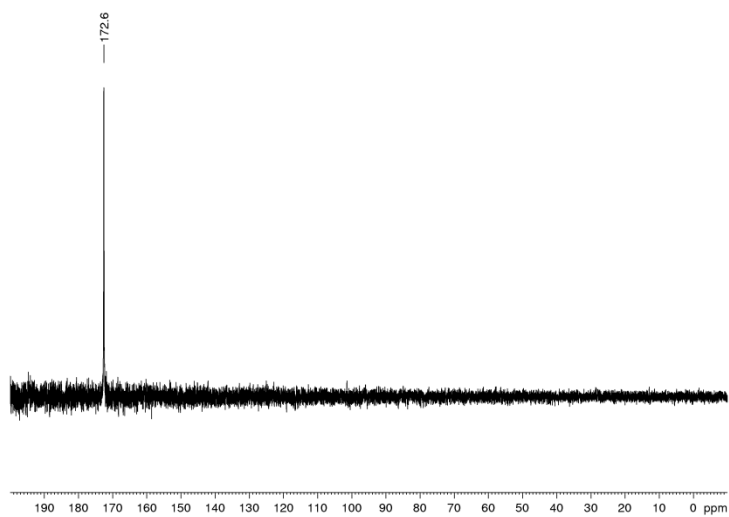
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



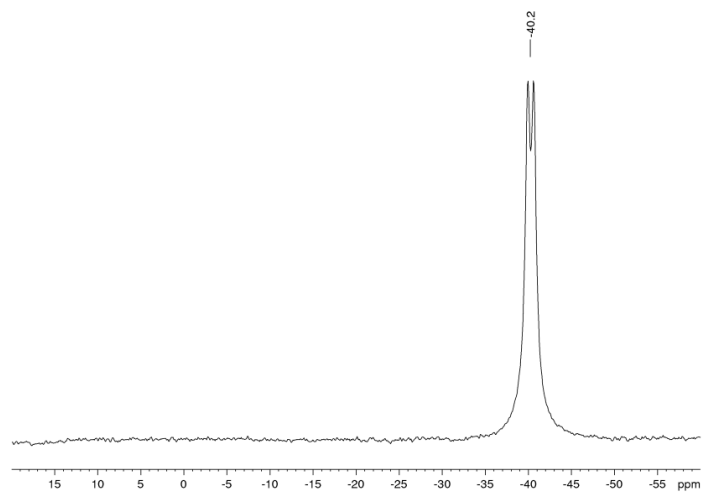
Bromo-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholen



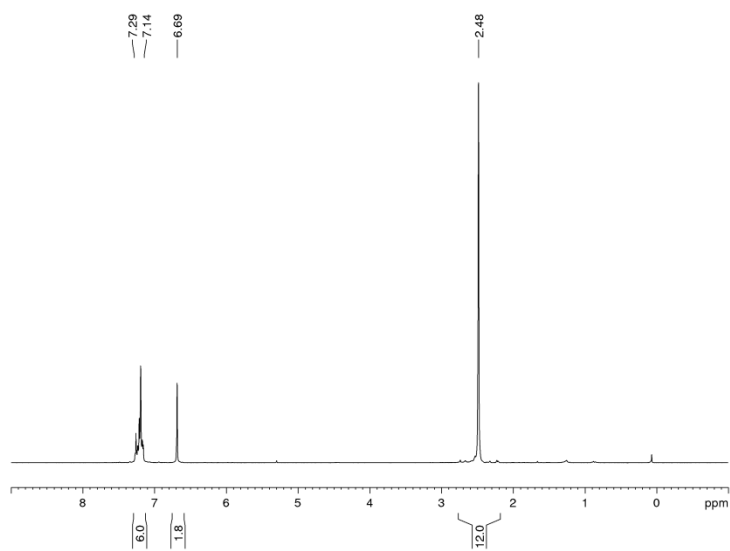
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



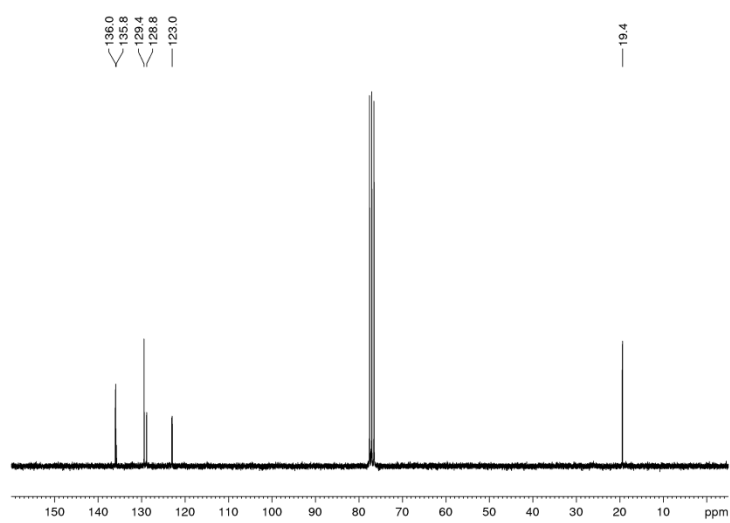
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



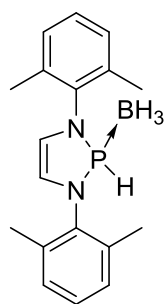
$^1\text{H-NMR}$:



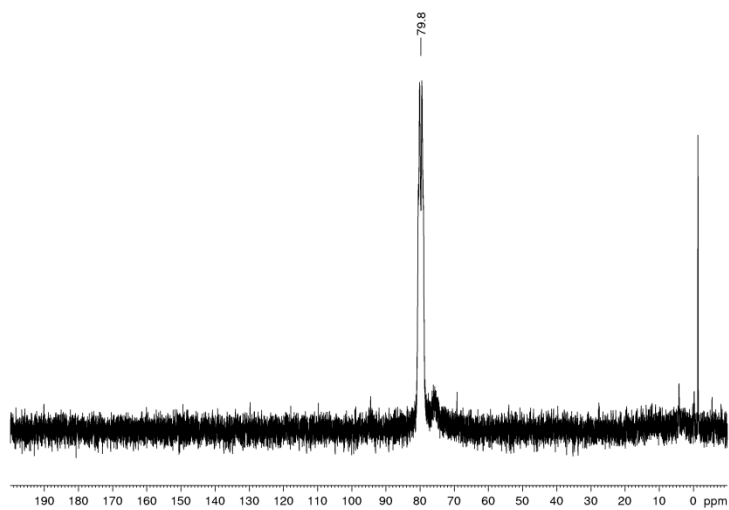
$^{13}\text{C-NMR}$:



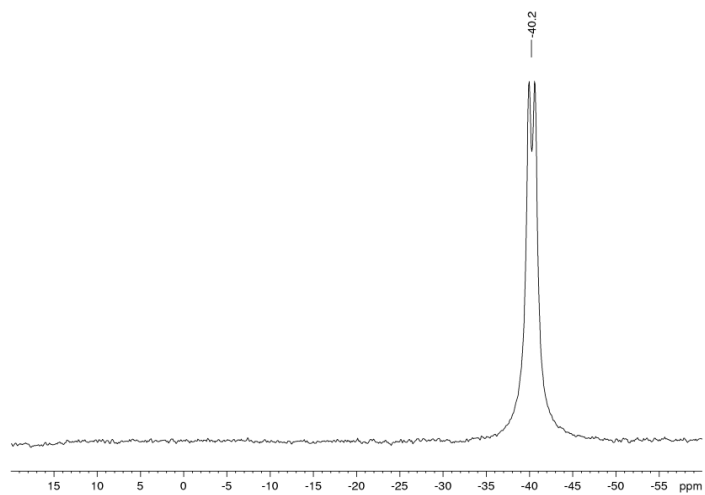
1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholen-Boran (**31**)



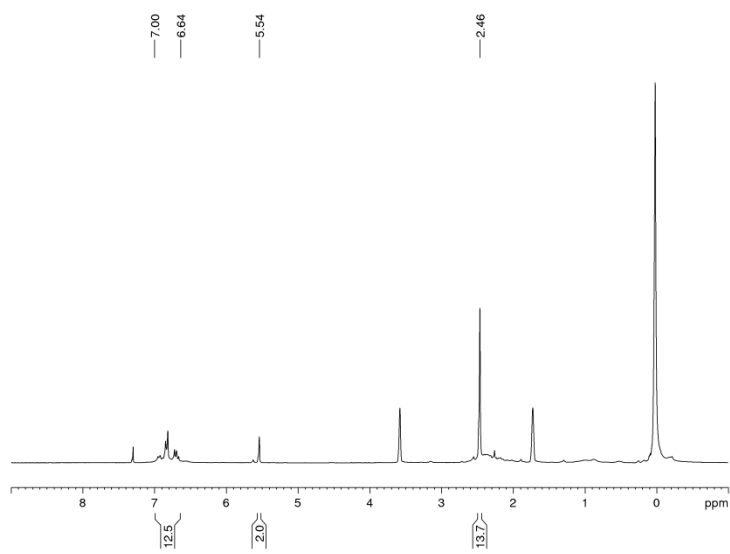
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



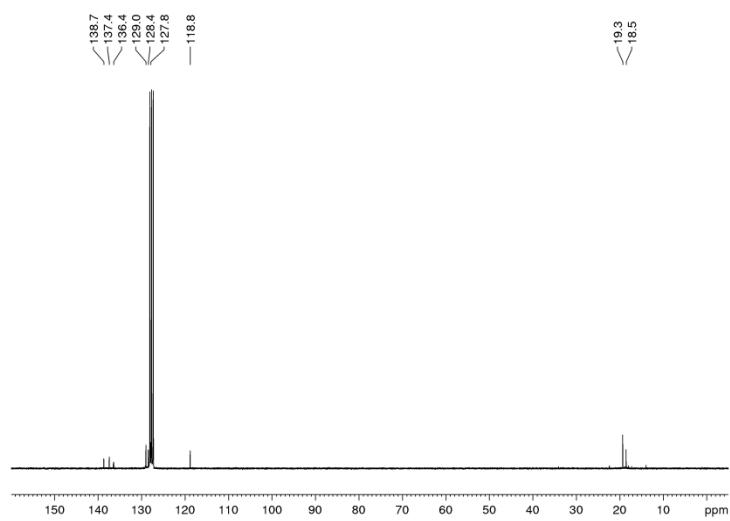
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



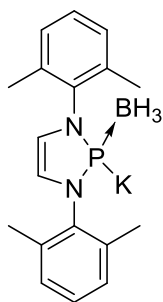
$^1\text{H-NMR}$:



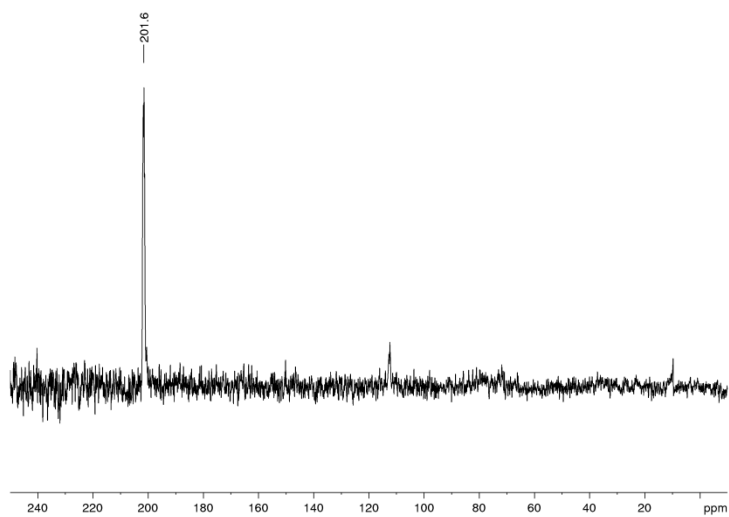
$^{13}\text{C-NMR}$:



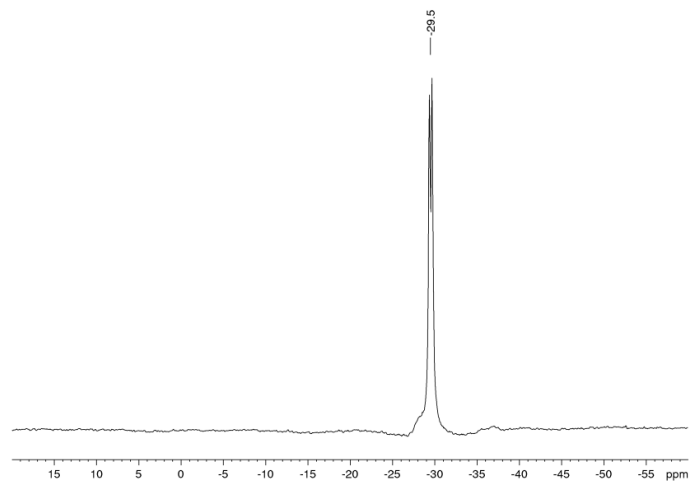
Kalium-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)1,3,2-diazaphospholen-Boran (**31K**)



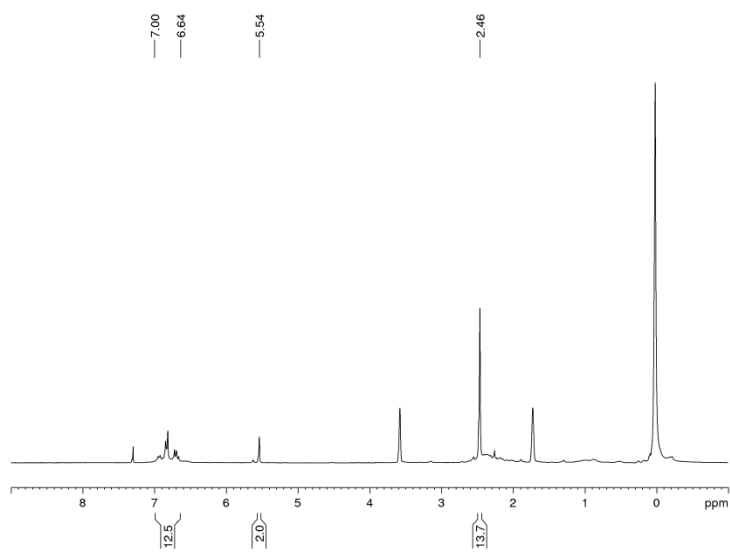
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



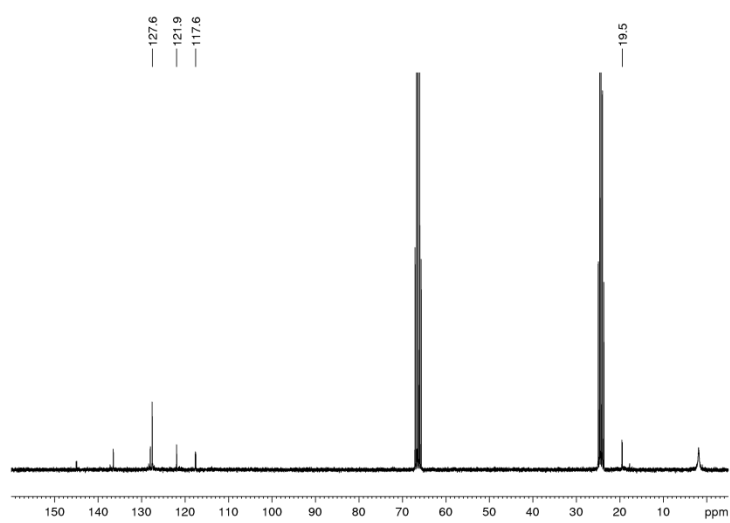
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



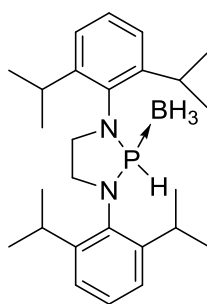
$^1\text{H-NMR}$:



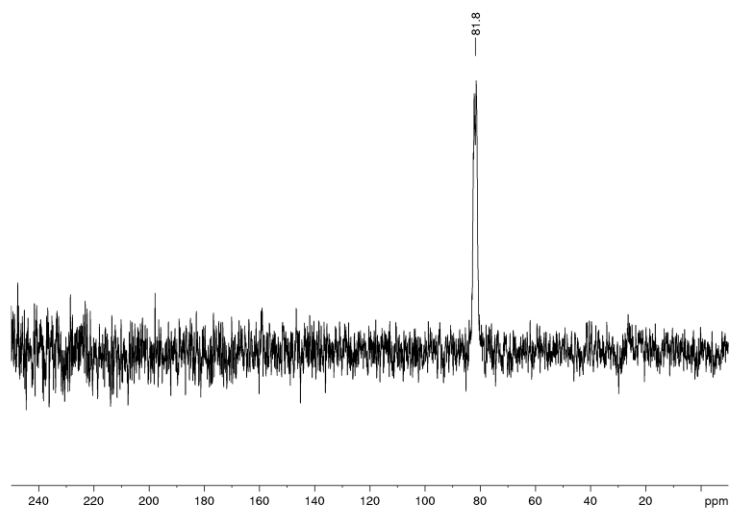
$^{13}\text{C-NMR}$:



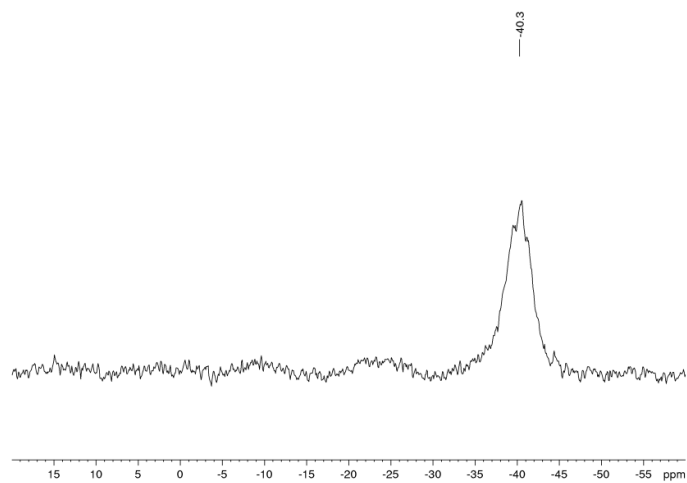
1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**33**)



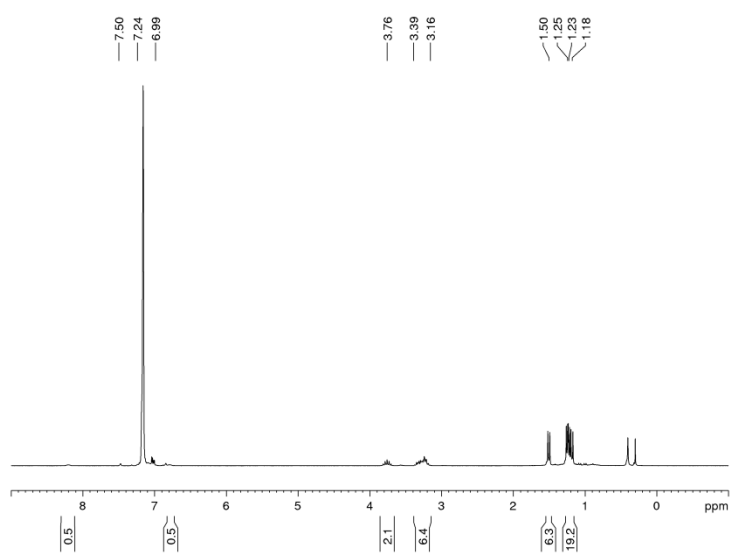
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



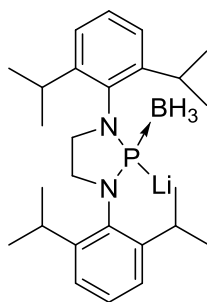
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



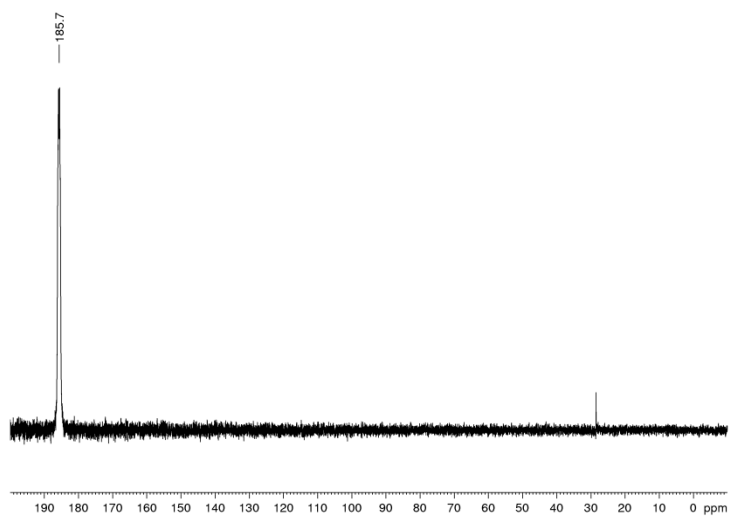
$^1\text{H-NMR}$:



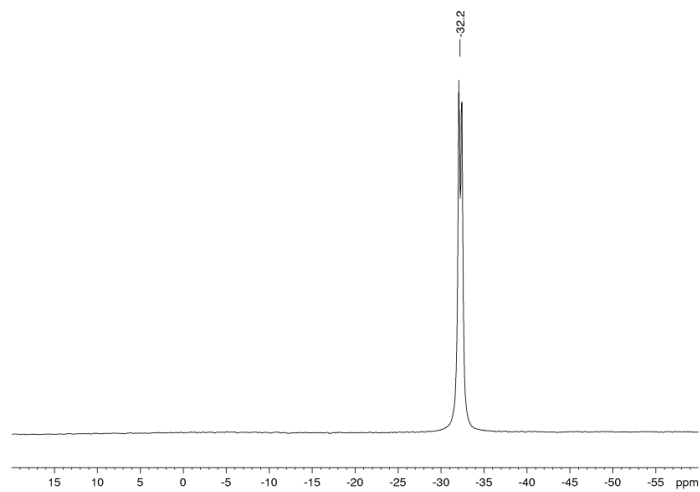
Lithium-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**33K**)



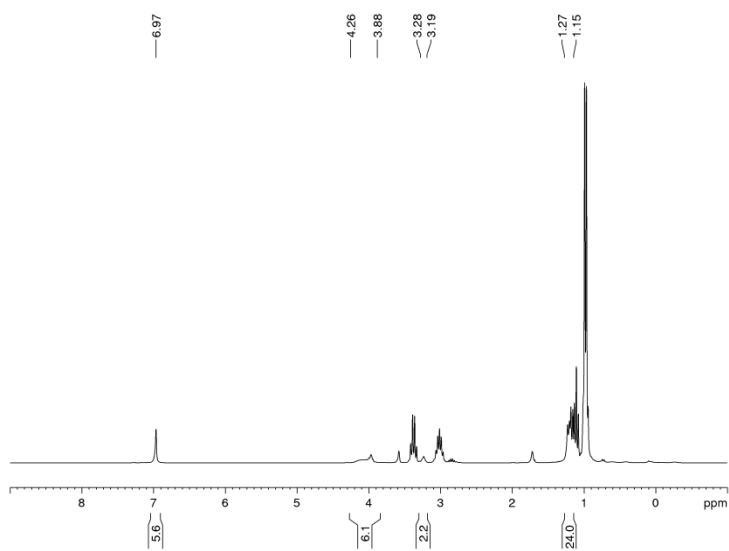
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



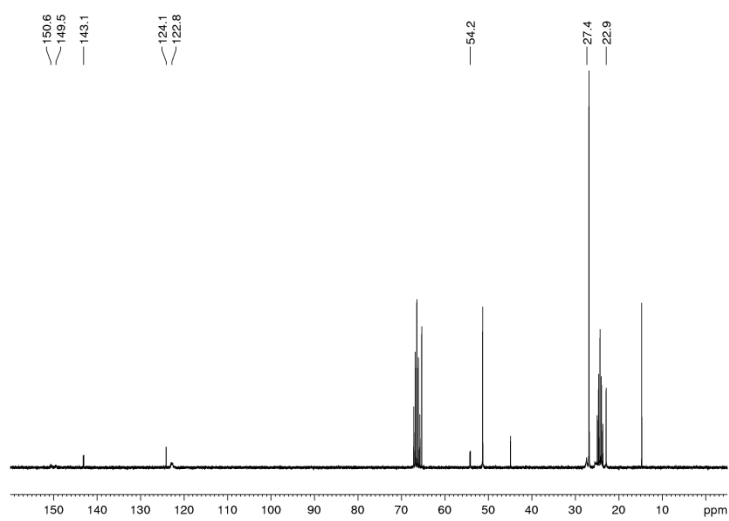
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



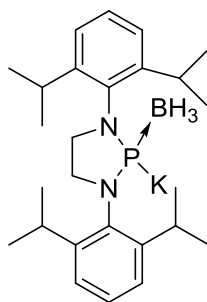
$^1\text{H-NMR}$:



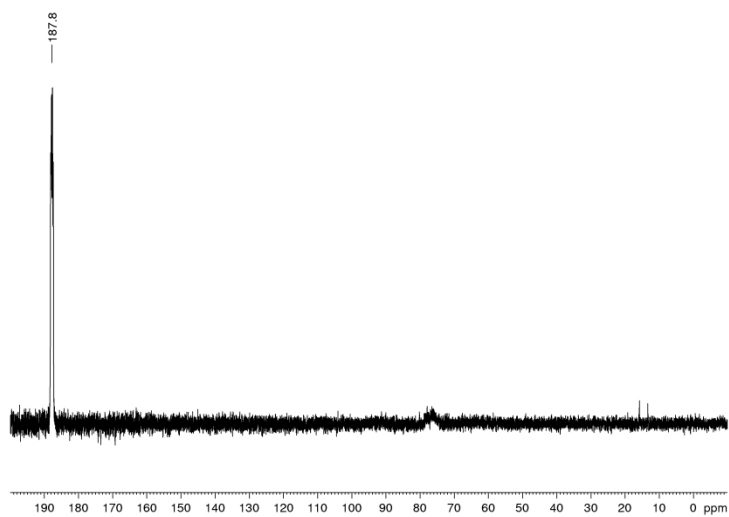
$^{13}\text{C-NMR}$:



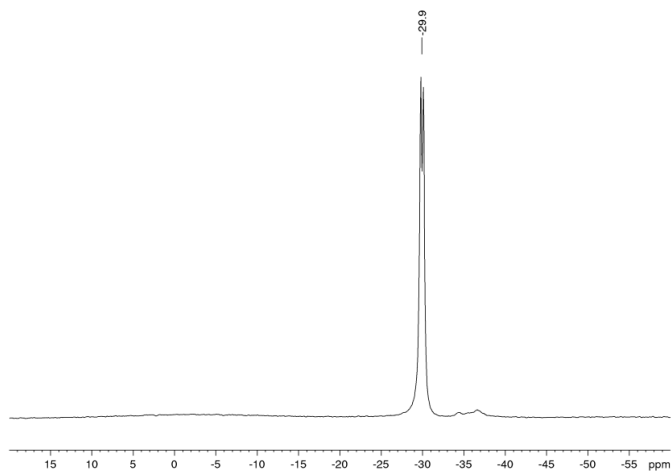
Kalium-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran (**33K**)



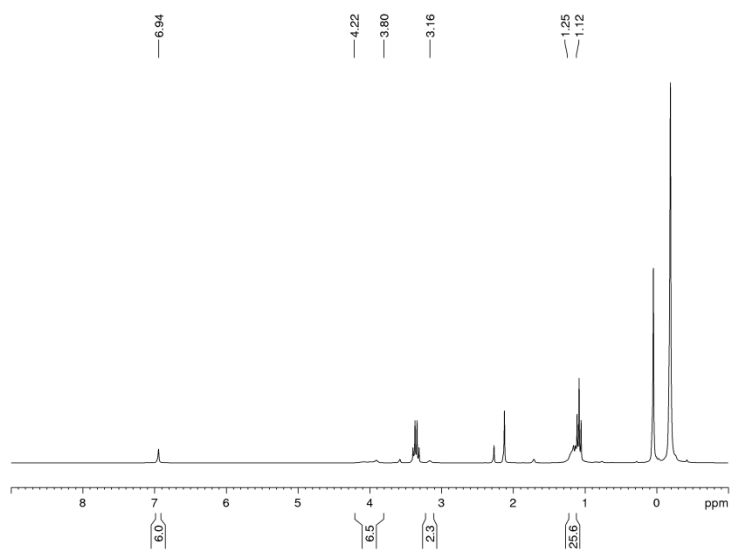
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



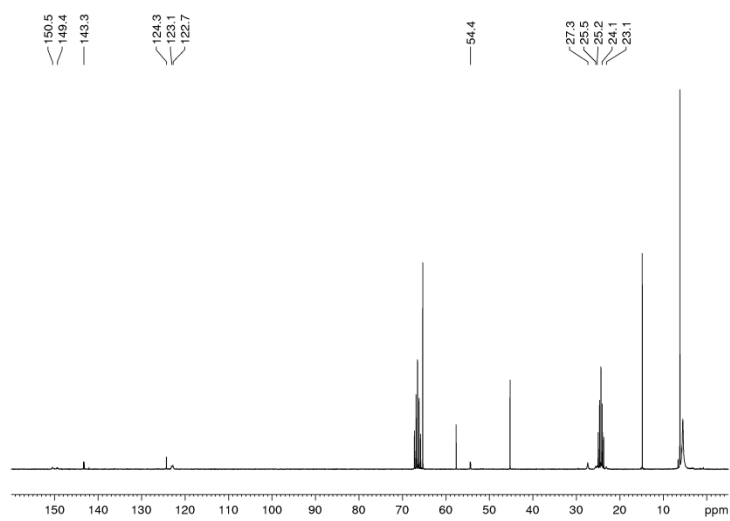
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



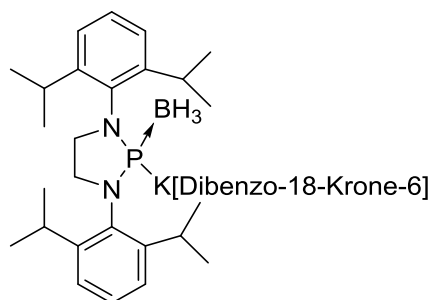
$^1\text{H-NMR}$:



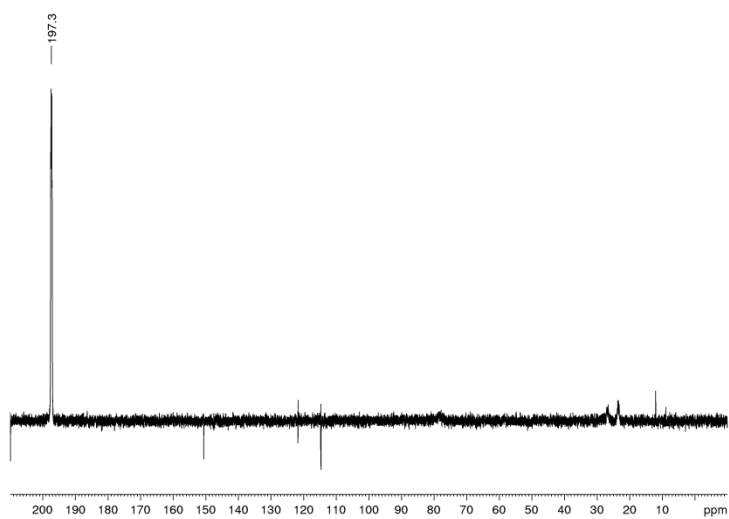
$^{13}\text{C-NMR}$:



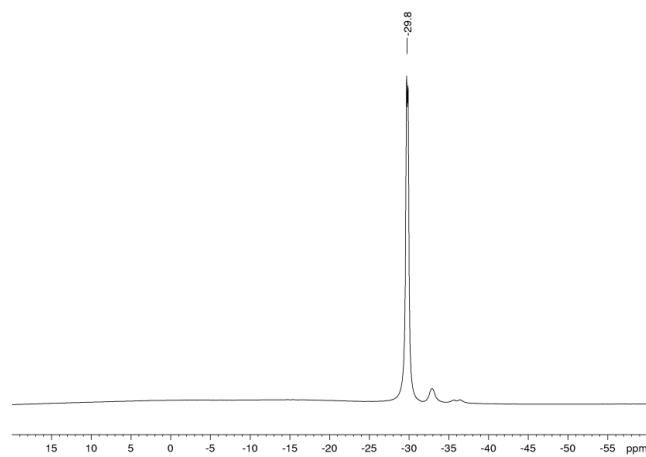
Kalium[dibenzo-18-krone-6]-1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)1,3,2-diazaphospholidin-Boran



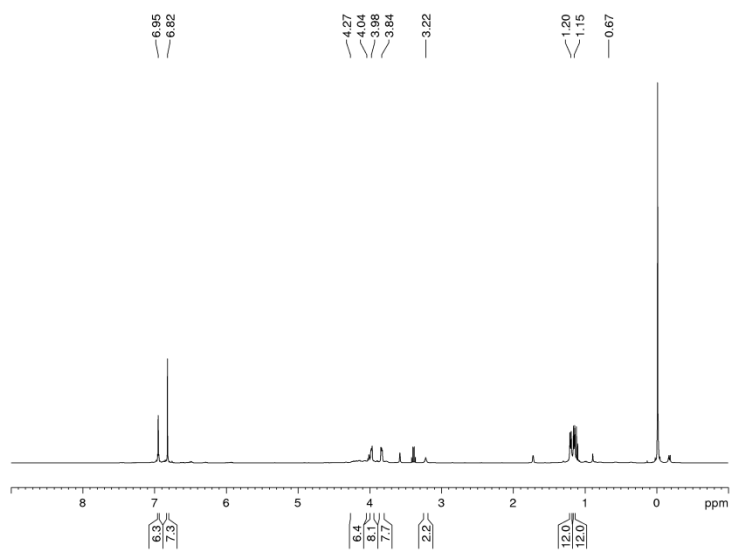
³¹P{¹H}NMR:



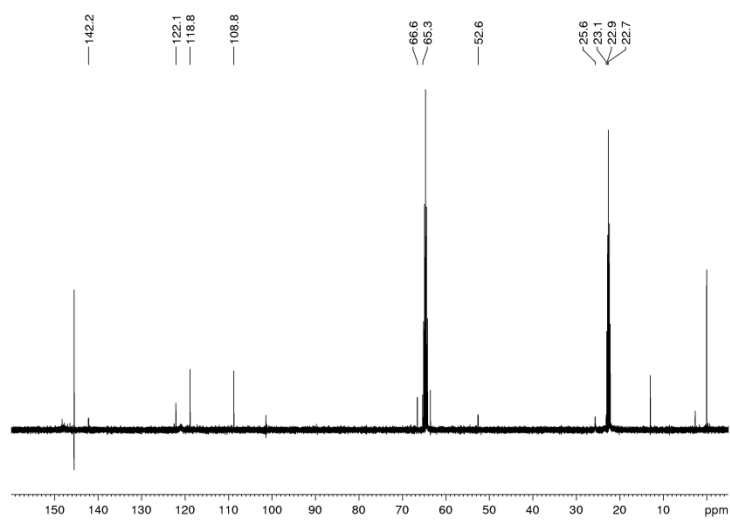
¹¹B{¹H}NMR:



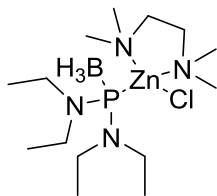
$^1\text{H-NMR}$:



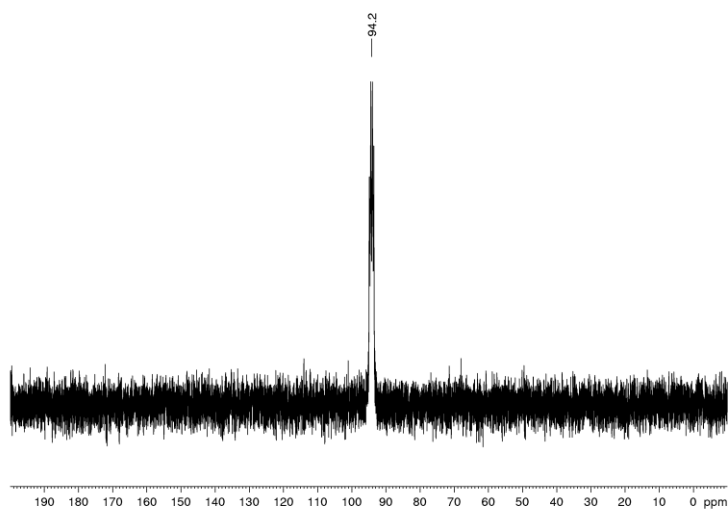
$^{13}\text{C-NMR}$:



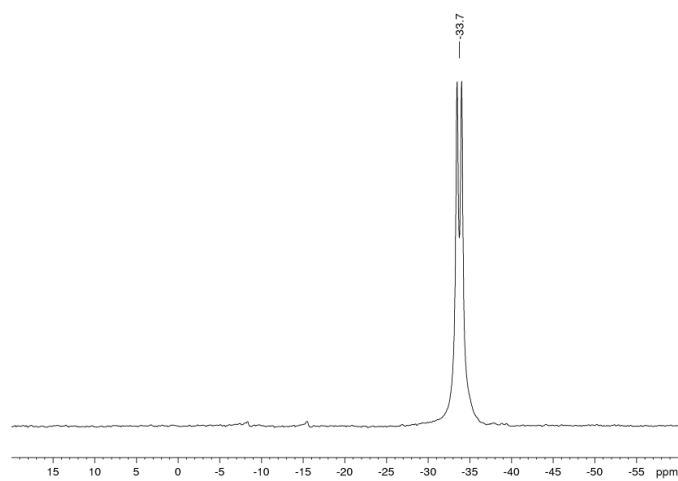
{Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-N,N'-tetramethylethylenediamin-Zinkchlorid
(21Zn)



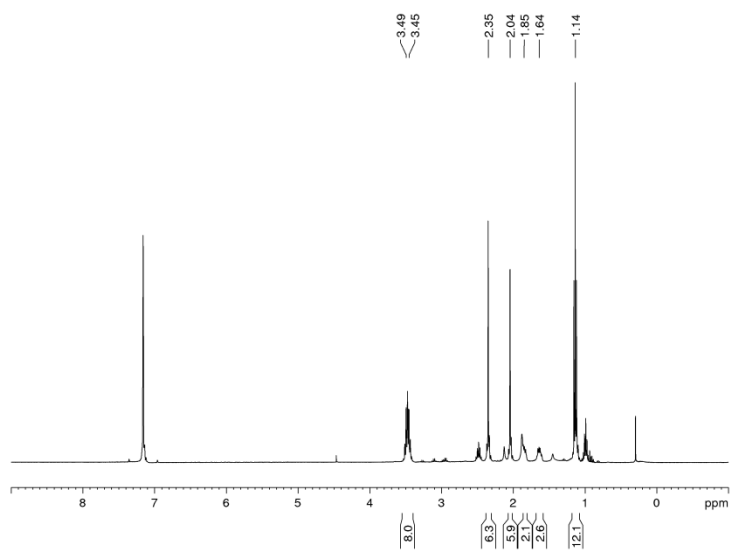
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



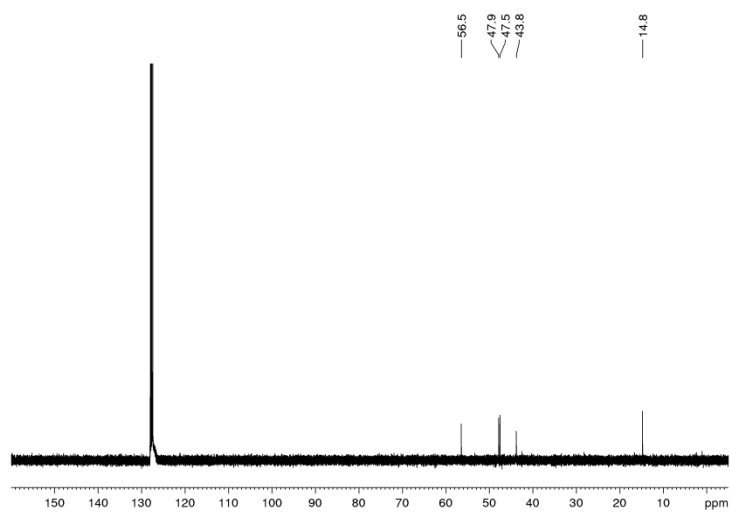
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



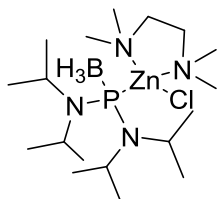
$^1\text{H-NMR}$:



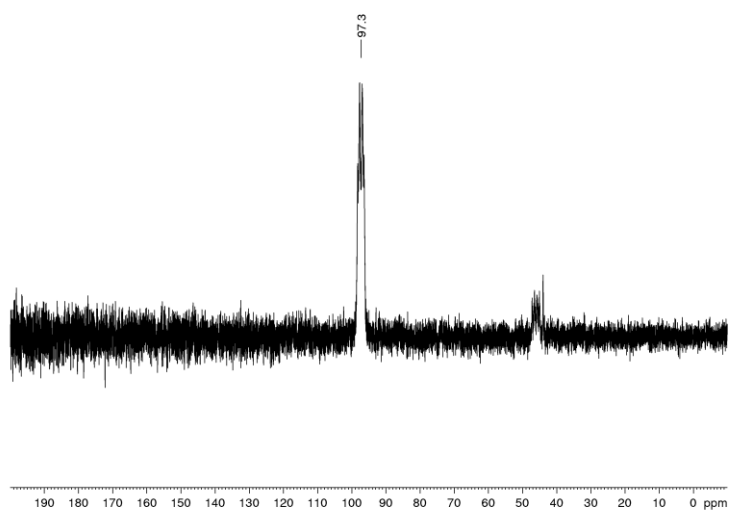
$^{13}\text{C-NMR}$:



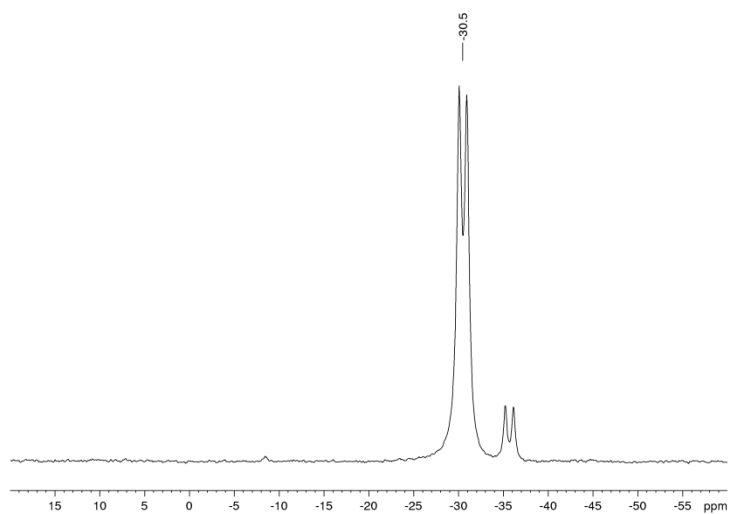
{Bis(diisopropylamino)phosphan-boranyl}-N,N'-tetramethylethyldiamin-Zinkchlorid
(30c)



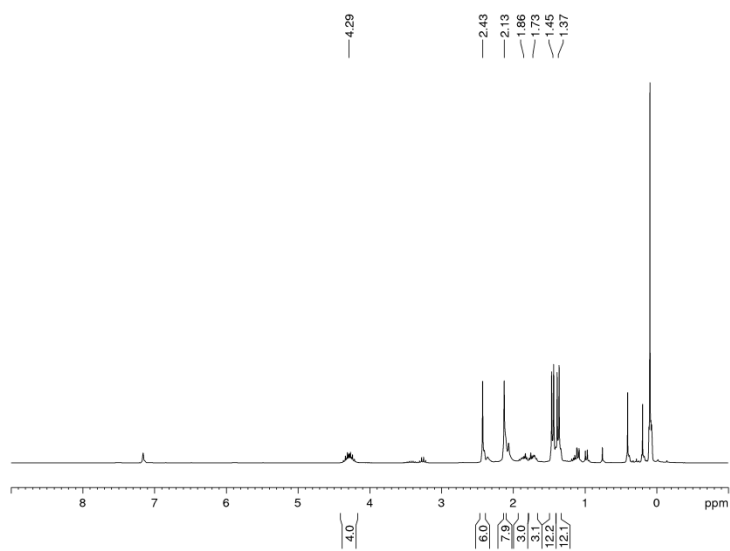
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



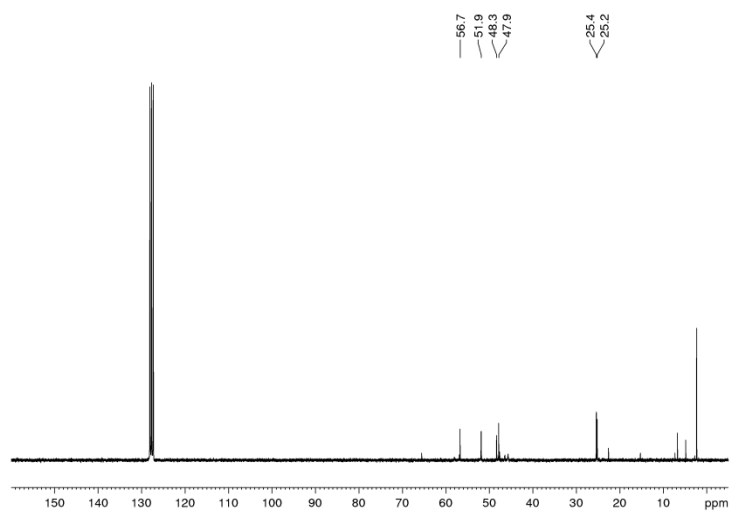
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



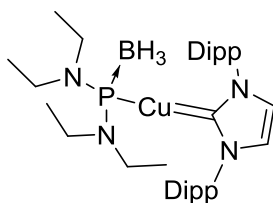
$^1\text{H-NMR}$:



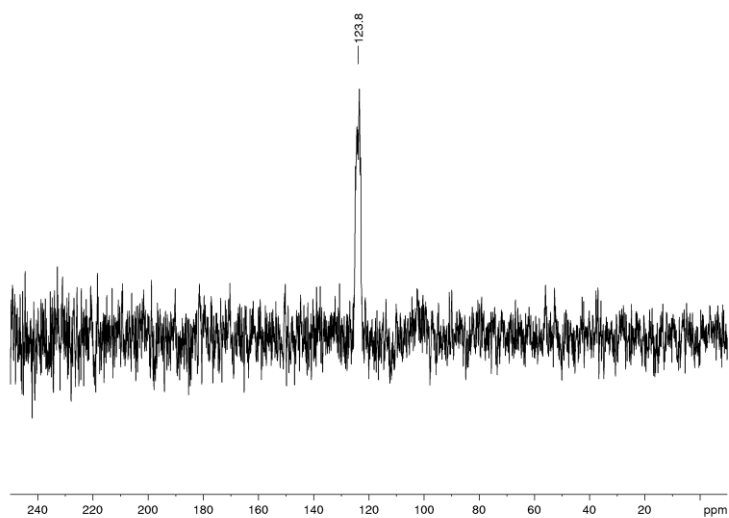
$^{13}\text{C-NMR}$:



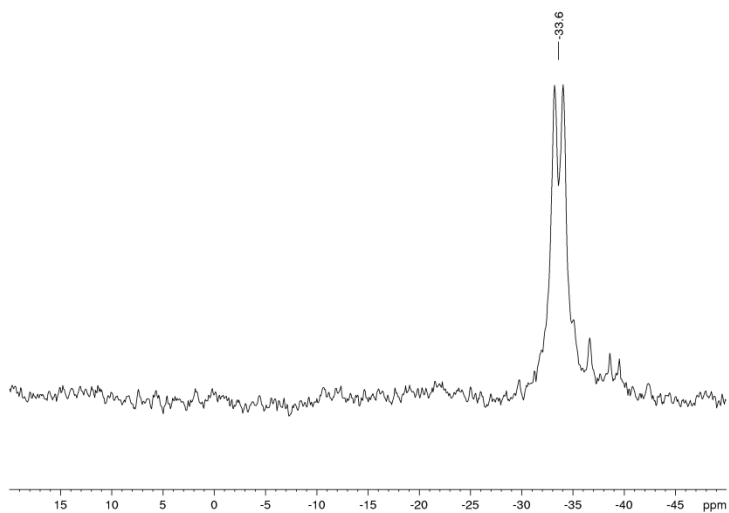
{Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-{1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene}-Kupfer(I) (**21Cu**)



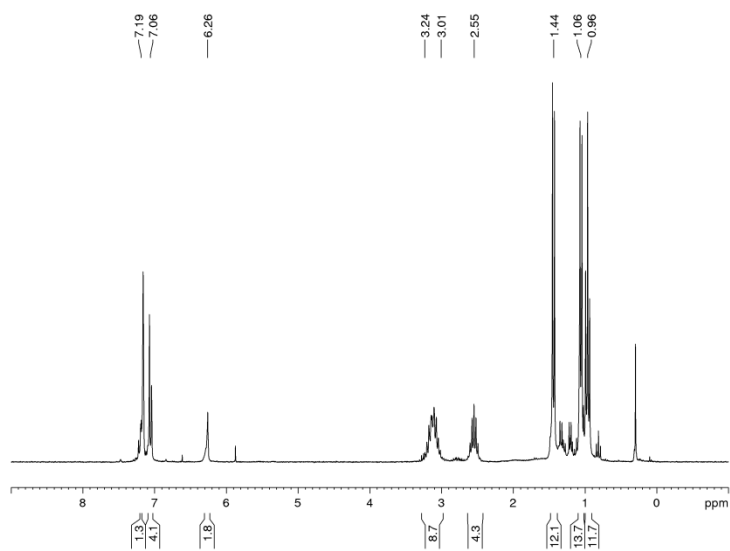
³¹P{¹H}NMR:



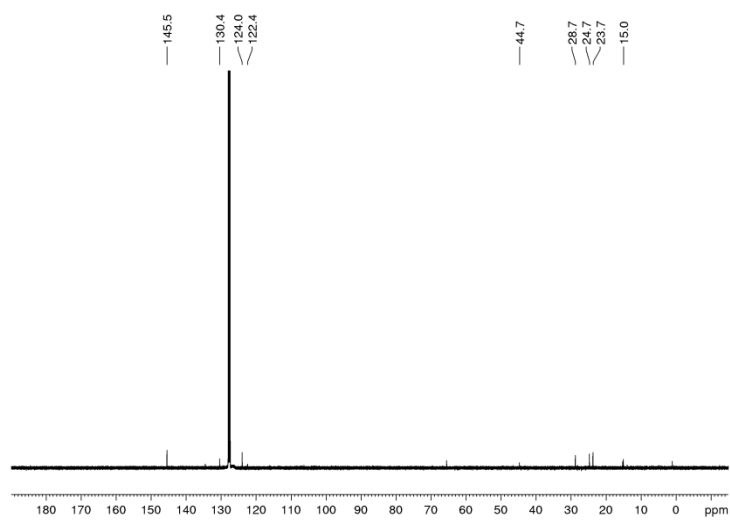
¹¹B{¹H}NMR:



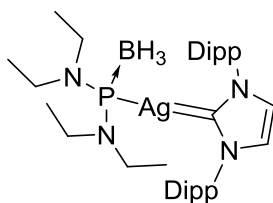
$^1\text{H-NMR}$:



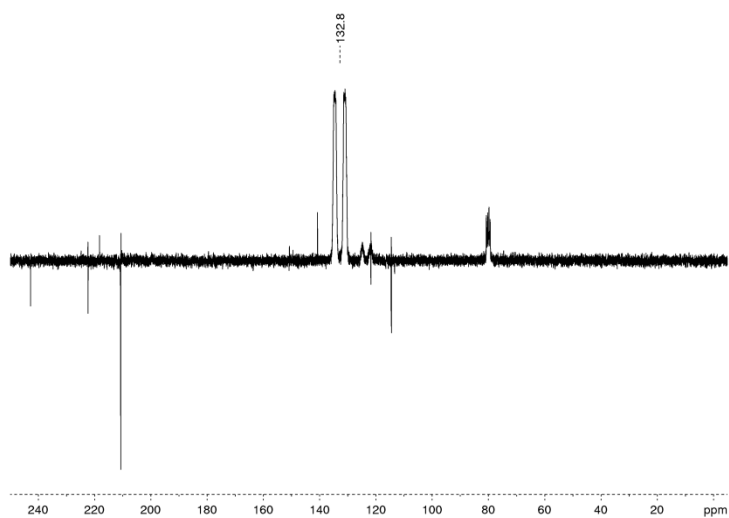
$^{13}\text{C-NMR}$:



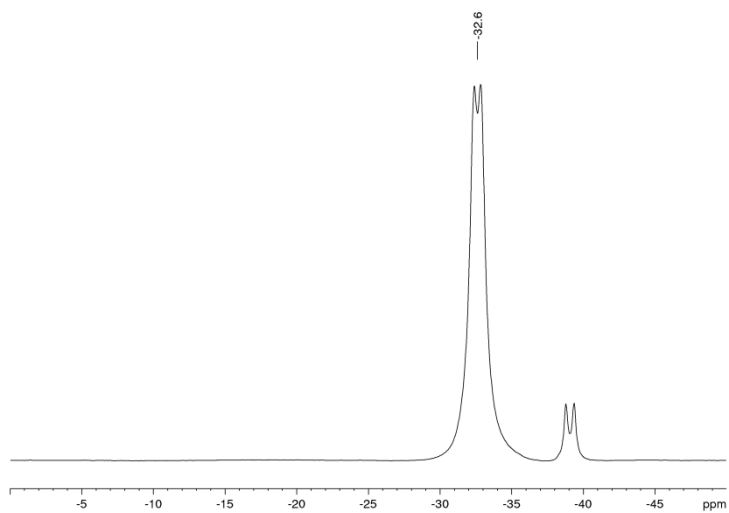
{Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-{1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene}-Silber(I) (**21Ag**)



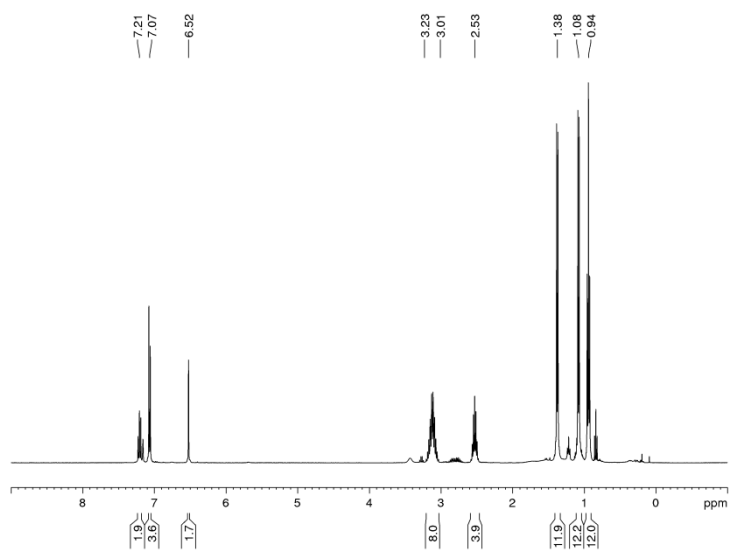
³¹P{¹H}NMR:



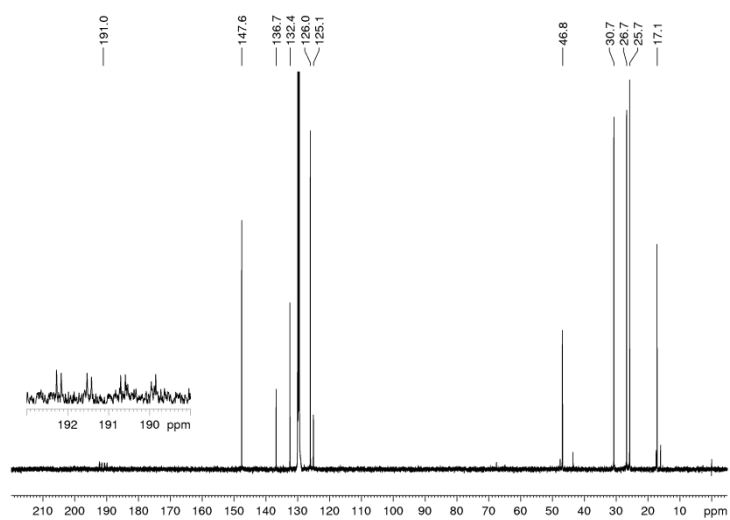
¹¹B{¹H}NMR:



$^1\text{H-NMR}$:

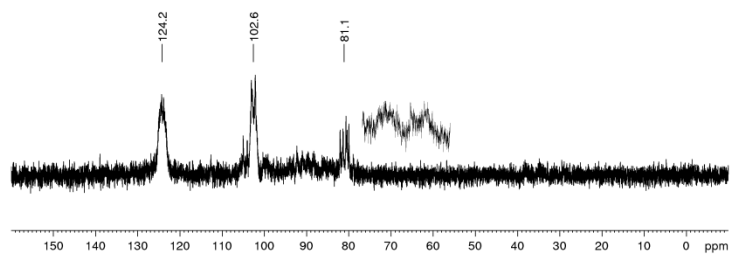


$^{13}\text{C-NMR}$:

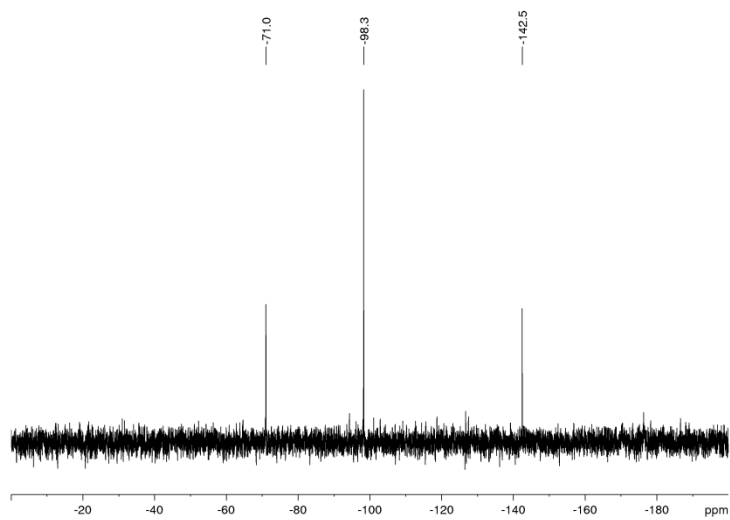


Umsetzung von Bis(diethylamino)phosphan-Boran mit Triphenylzinnchlorid

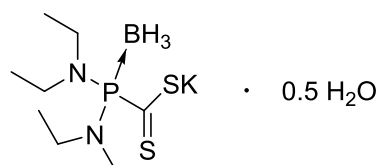
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



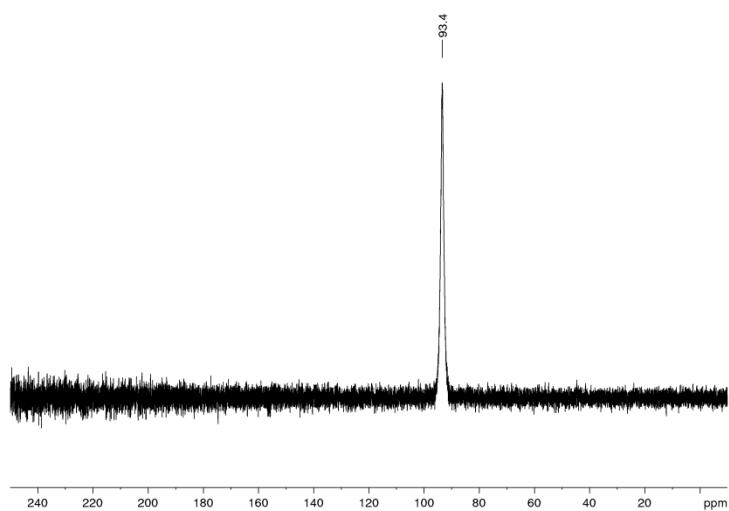
^{119}Sn -NMR:



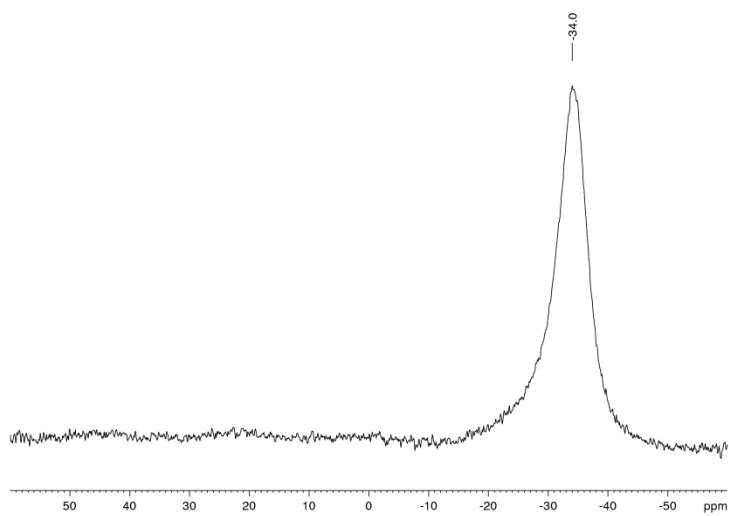
Synthese von Kalium-bis(diethylamino)phosphan-boran-dithiocarboxylat-semi-hydrat
(21CS)



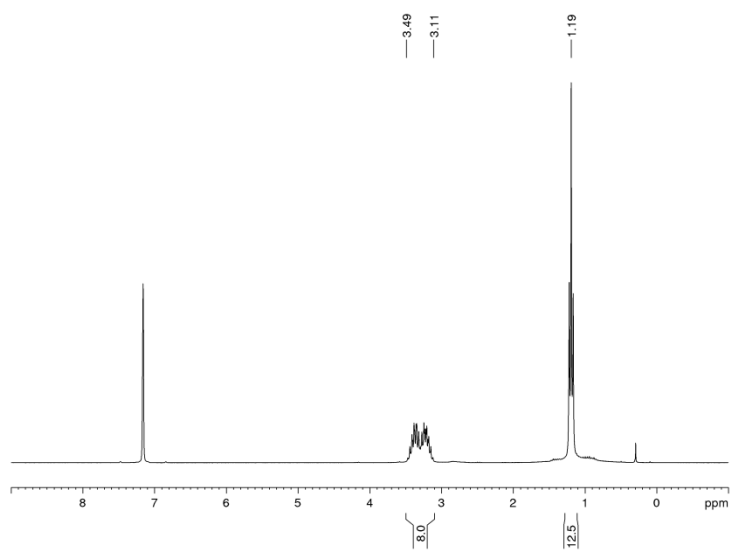
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



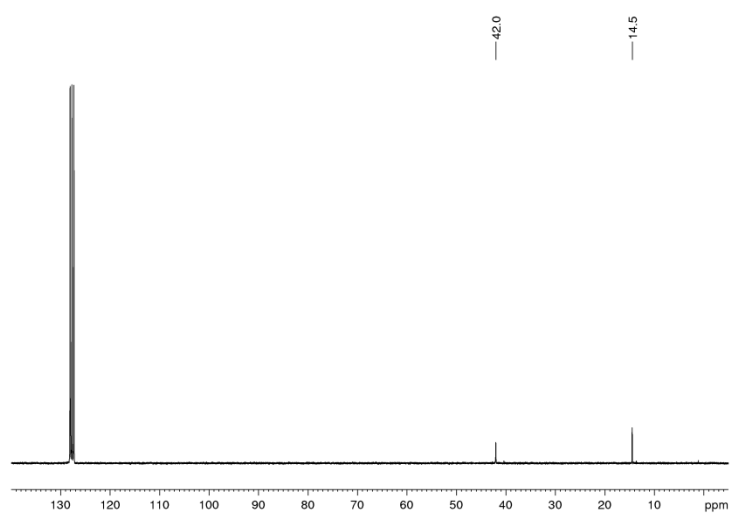
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



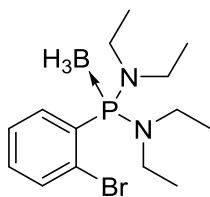
$^1\text{H-NMR}$:



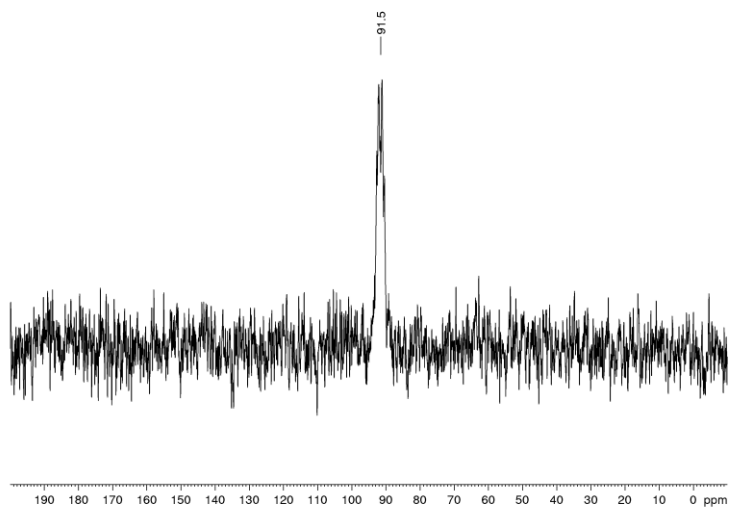
$^{13}\text{C-NMR}$:



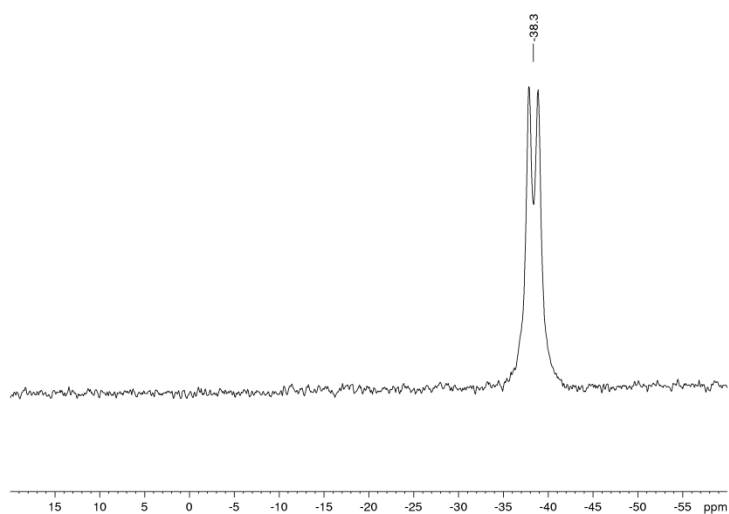
2-Bromophenyl-bis(diethylamino)phosphan-Boran (**21PhBr**)



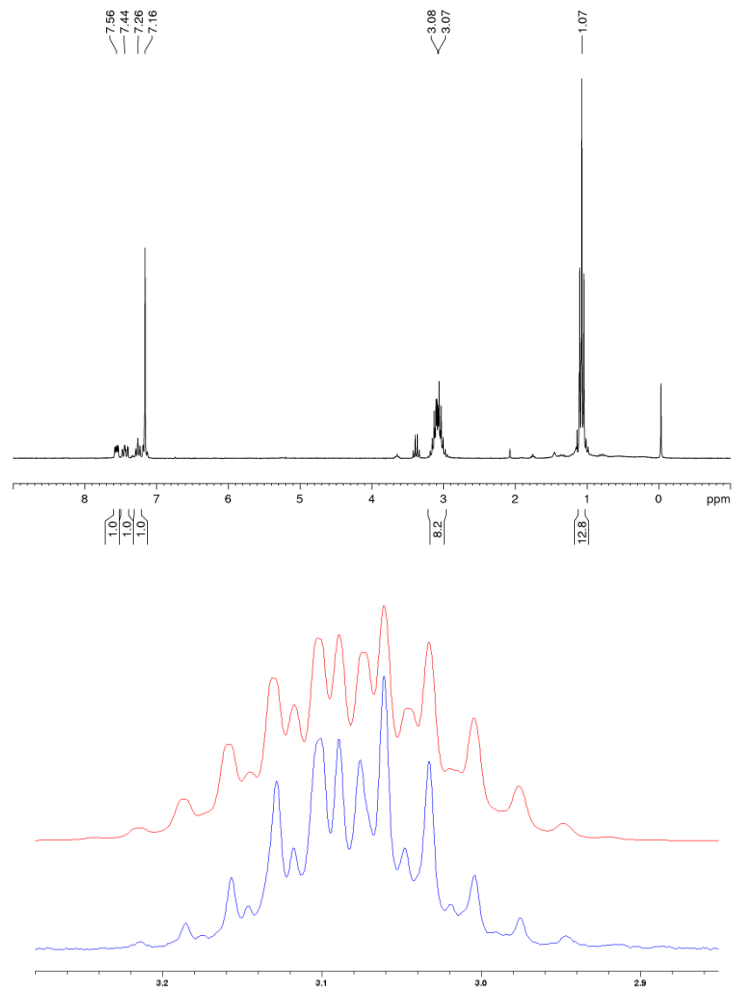
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:

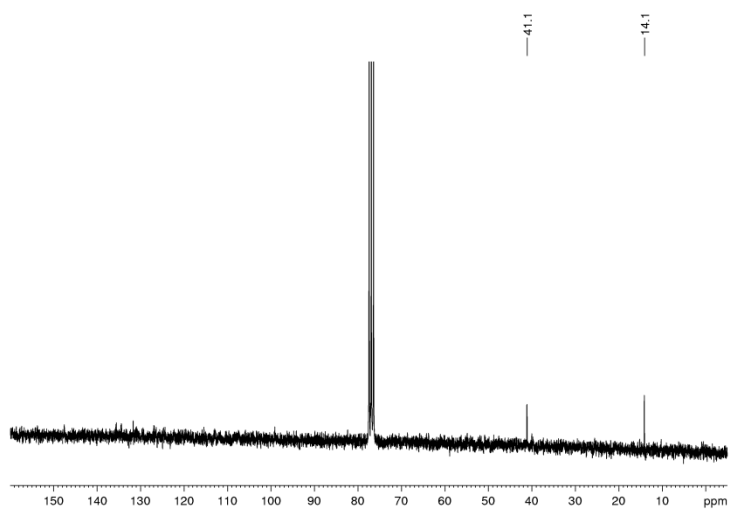


$^1\text{H-NMR}$:

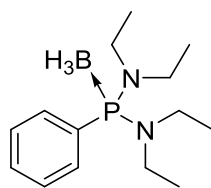


Unten: Multiplett 3.07-3.09 ppm; Oben: Simulation mit Daisy (in Topspin enthaltene Simulationssoftware)

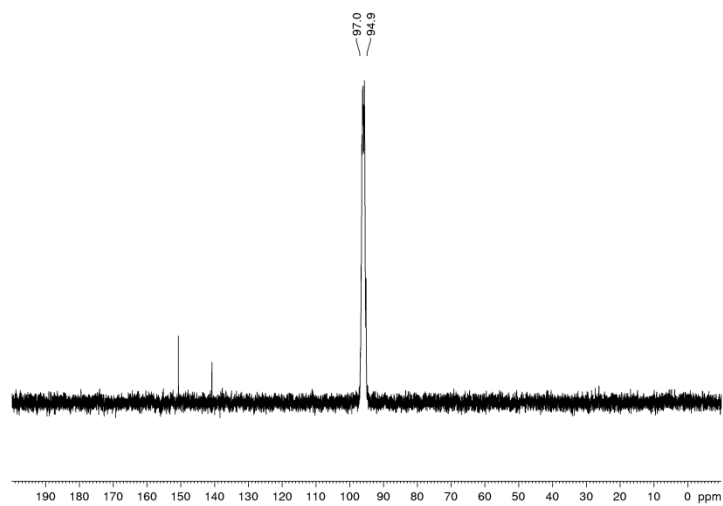
^{13}C -NMR:



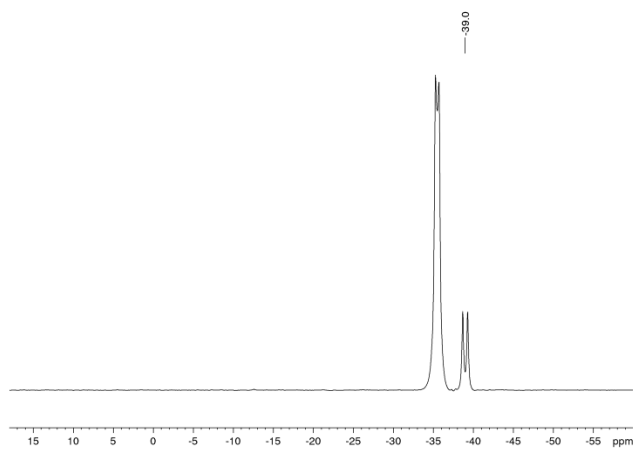
Di(dimethylamino)phenylphosphan-Boran (**29Ph**)



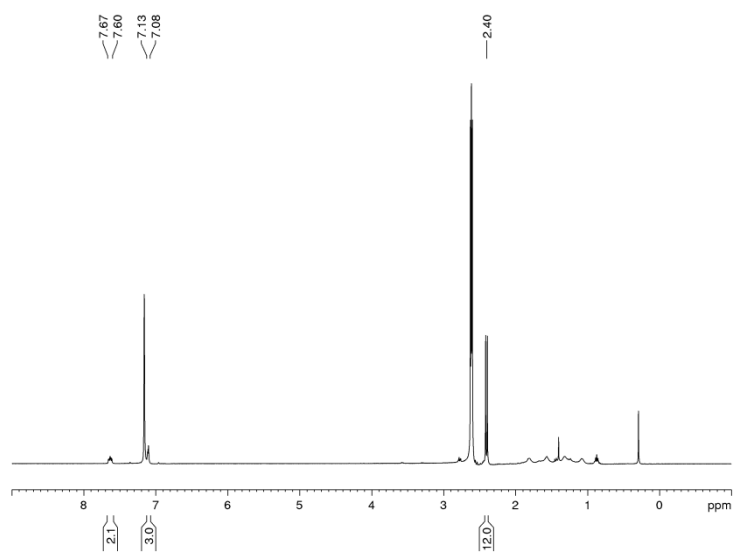
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



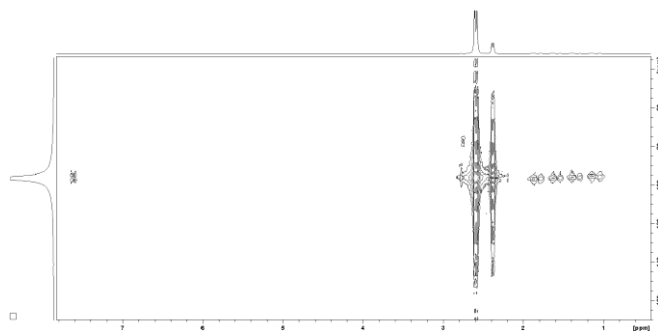
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



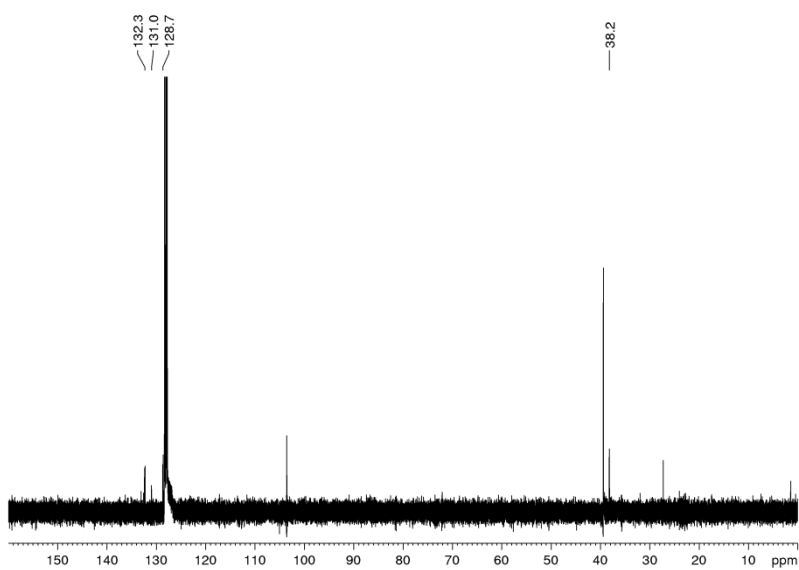
$^1\text{H-NMR}$:



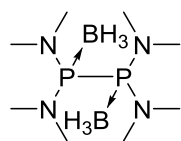
$^{31}\text{P-}^1\text{H-HMQC}$:



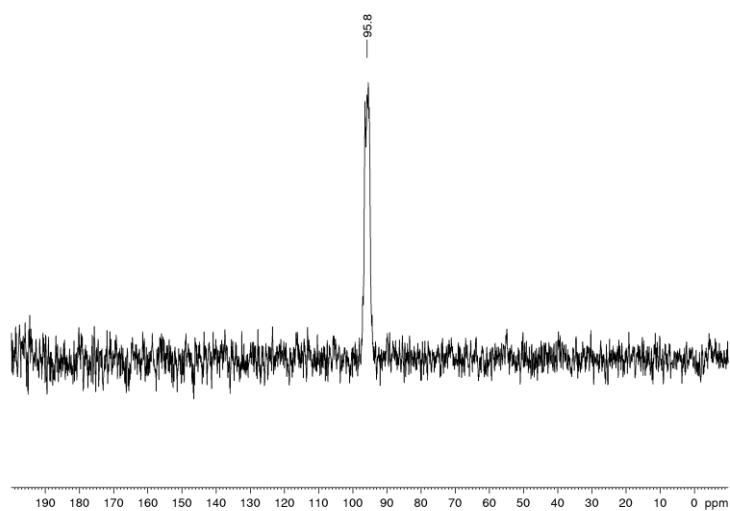
$^{13}\text{C-NMR}$:



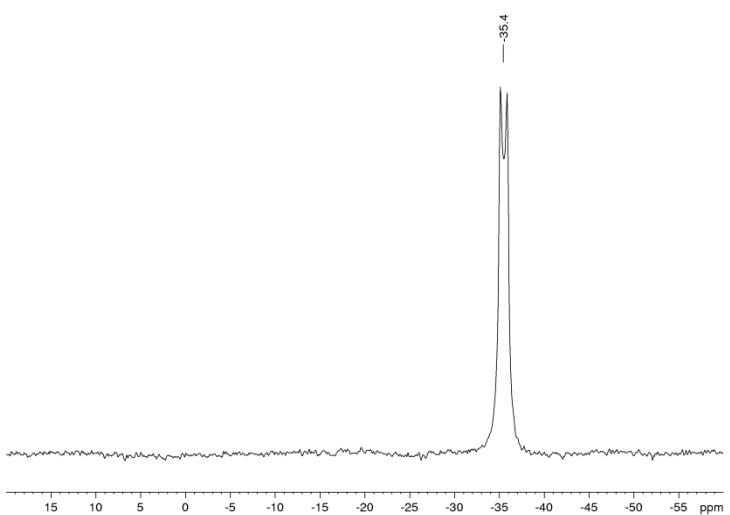
Tetrakisdimethylaminodiphosphan-Biboran (**29PP**)



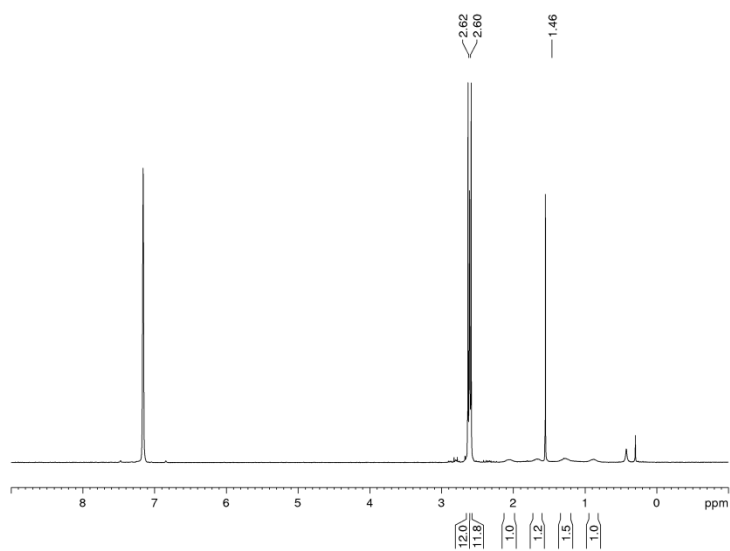
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



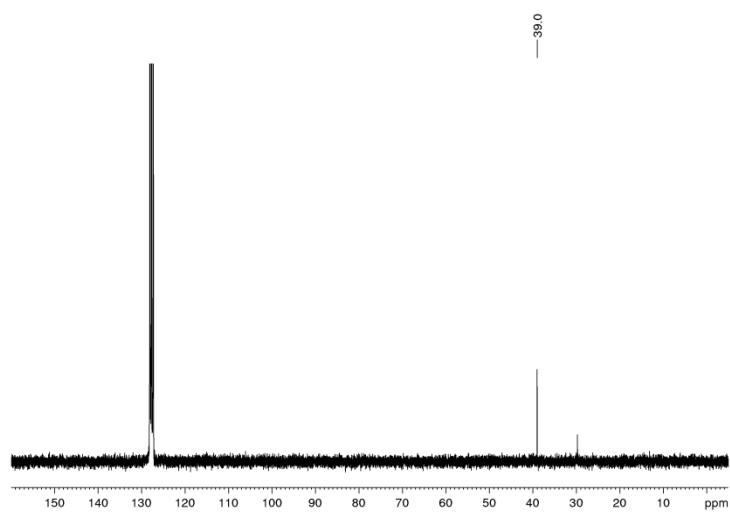
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



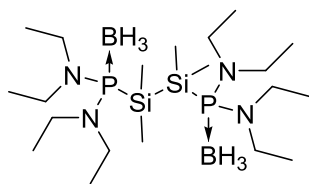
$^1\text{H-NMR}$:



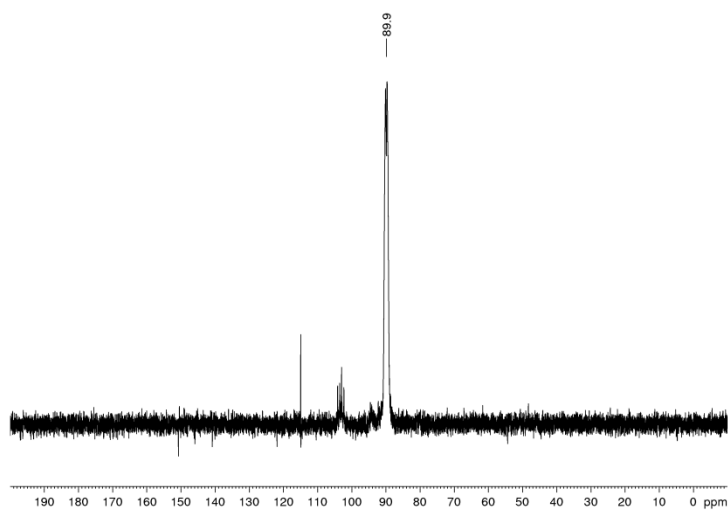
$^{13}\text{C-NMR}$:



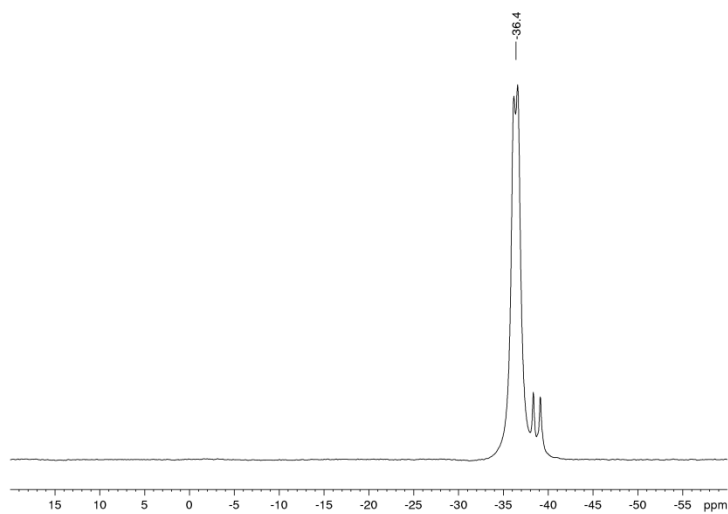
1,2-Bis{Bis(diethylamino)phosphan-boranyl}-tetramethyldisilan (**21Si**)



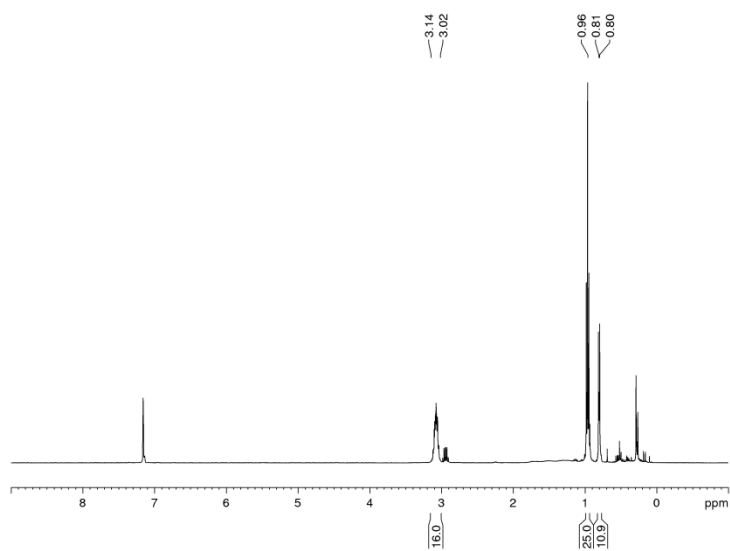
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



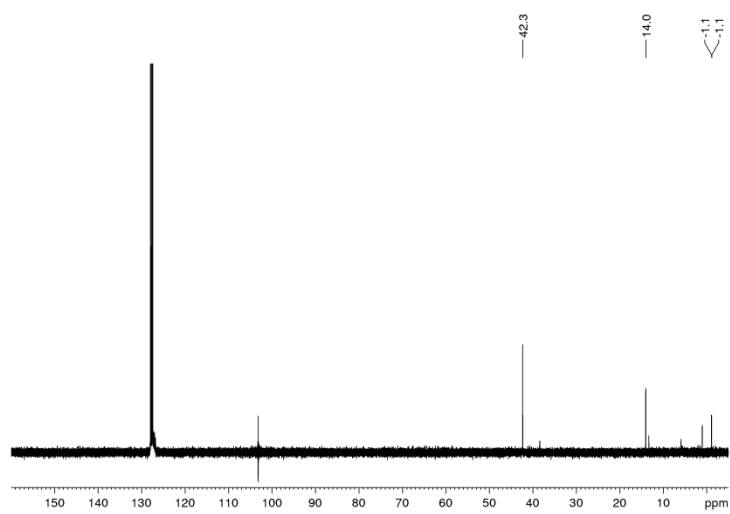
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



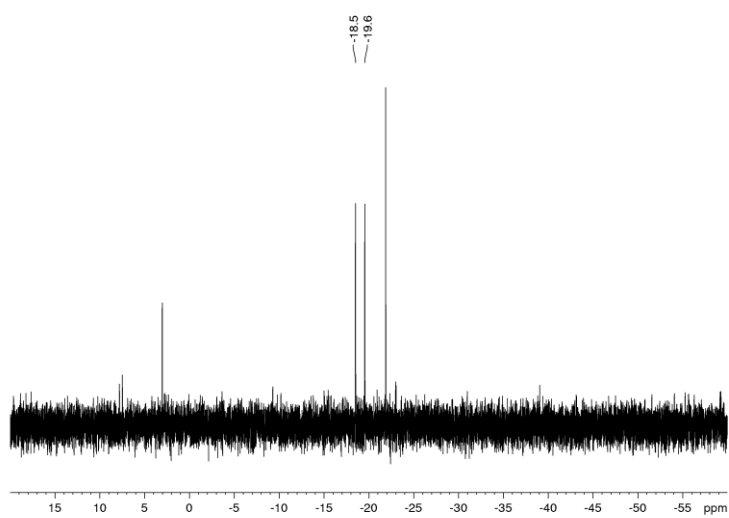
$^1\text{H-NMR}$:



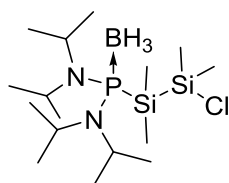
$^{13}\text{C-NMR}$:



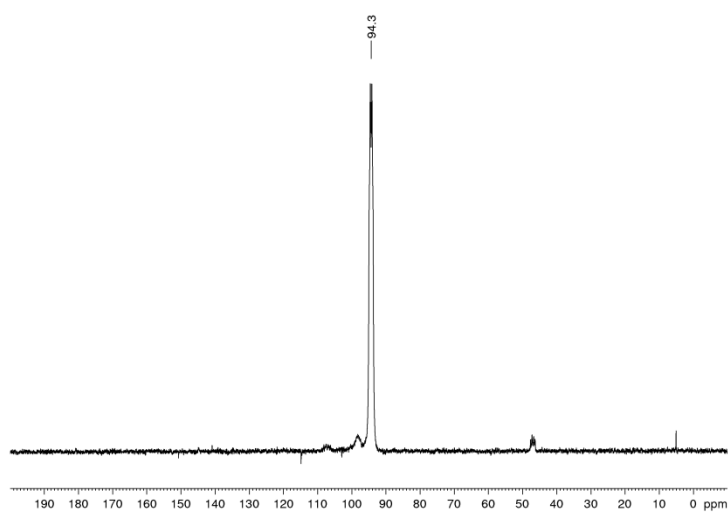
^{29}Si -NMR:



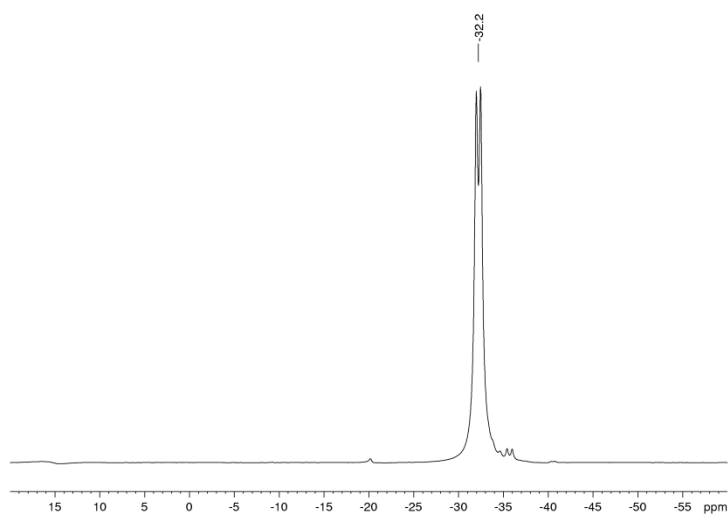
1-{Bis(diisopropylamino)phosphan-boranyl}-2-chloro-tetramethyldisilan (**30Si**)



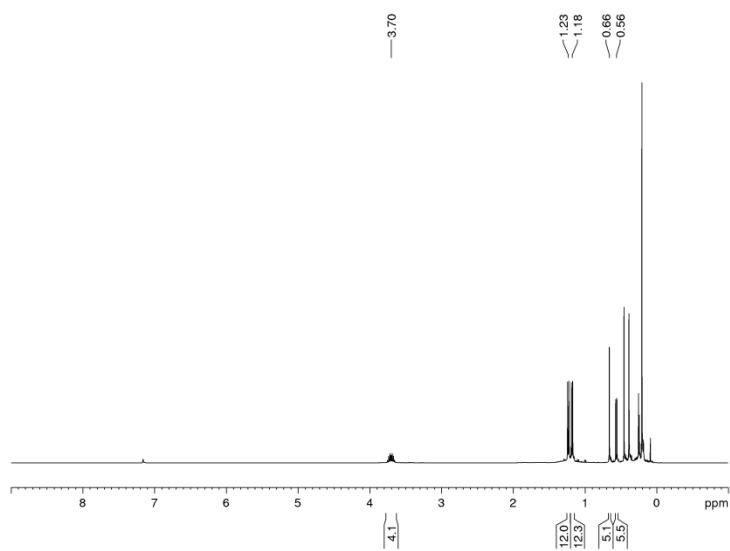
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



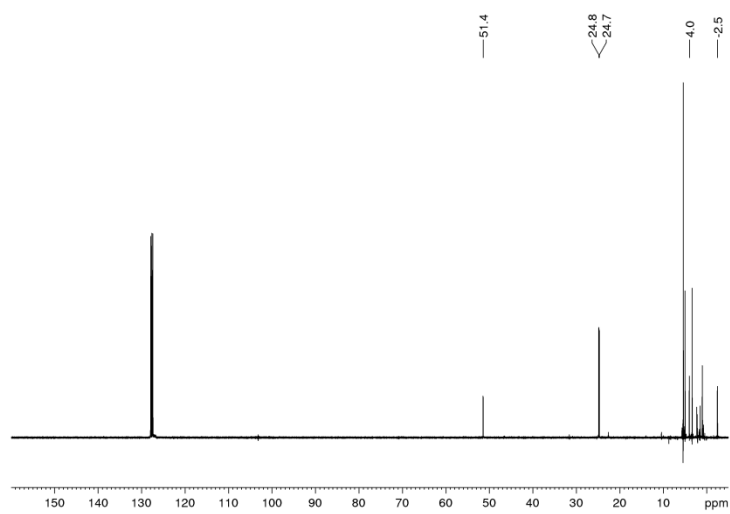
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



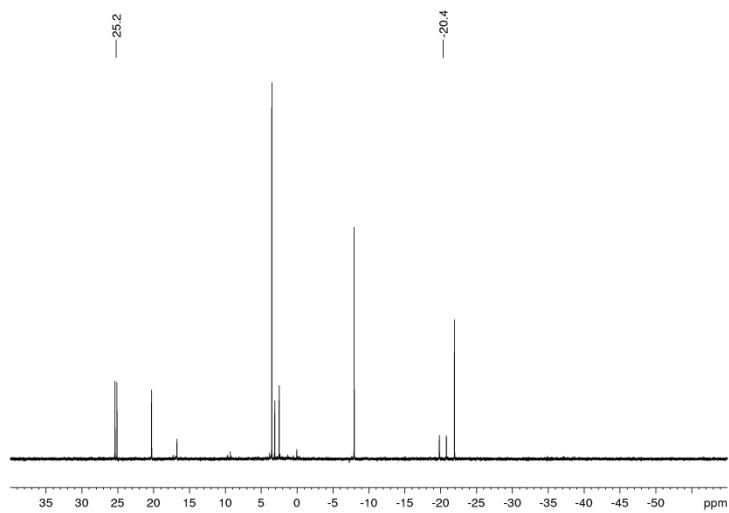
$^1\text{H-NMR}$:



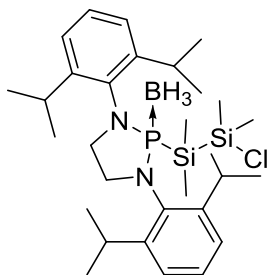
$^{13}\text{C-NMR}$:



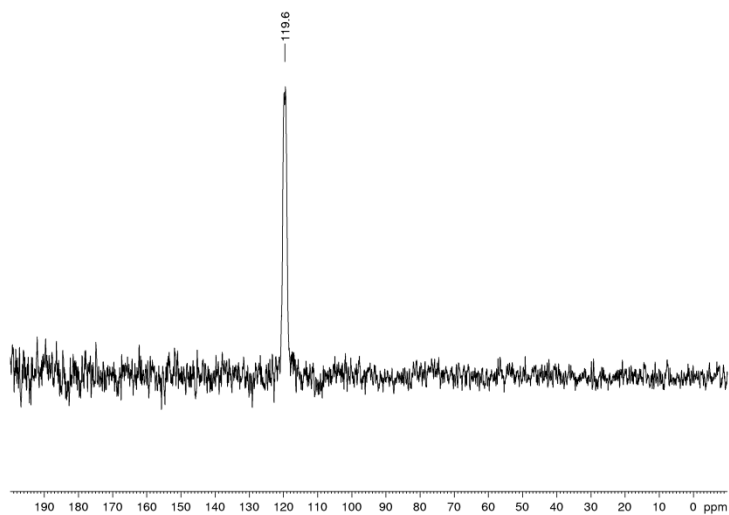
^{29}Si -NMR:



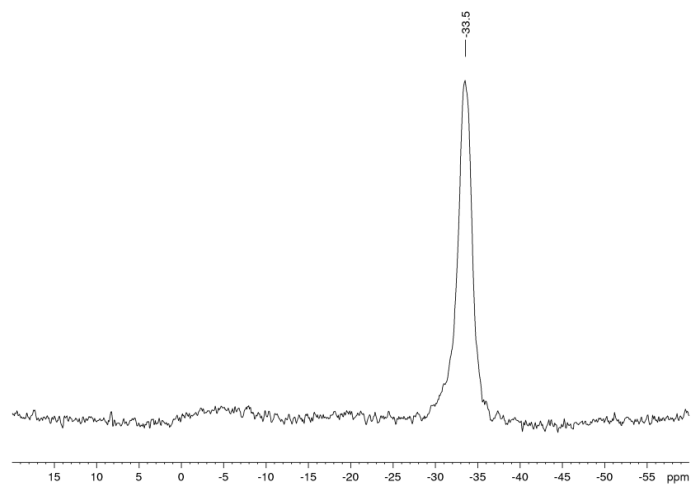
1-{1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-boranyl}-2-chloro-tetramethyldisilan (**33Si**)



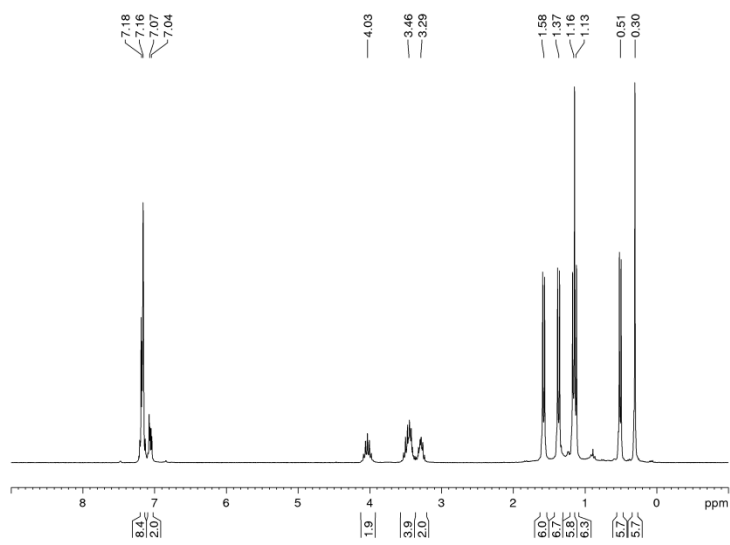
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



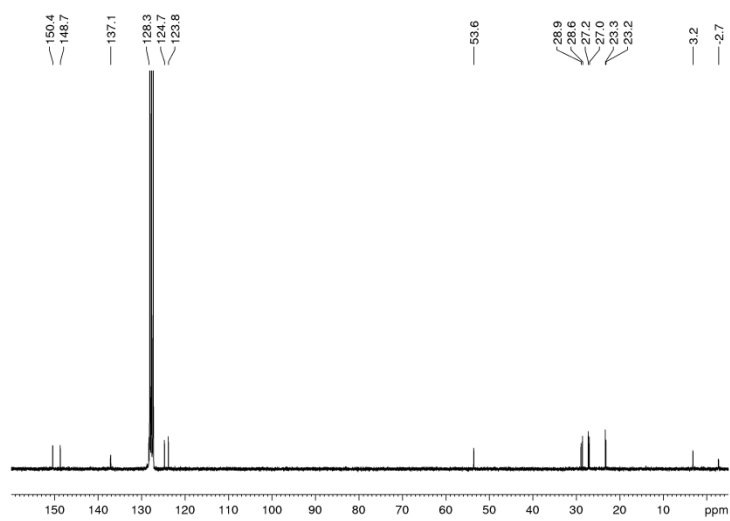
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR:



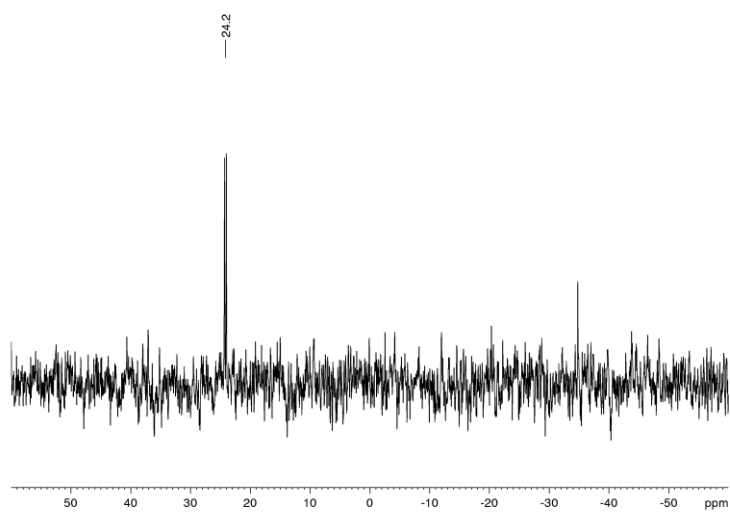
$^1\text{H-NMR}$:



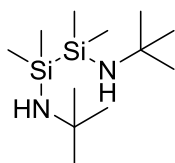
$^{13}\text{C-NMR}$:



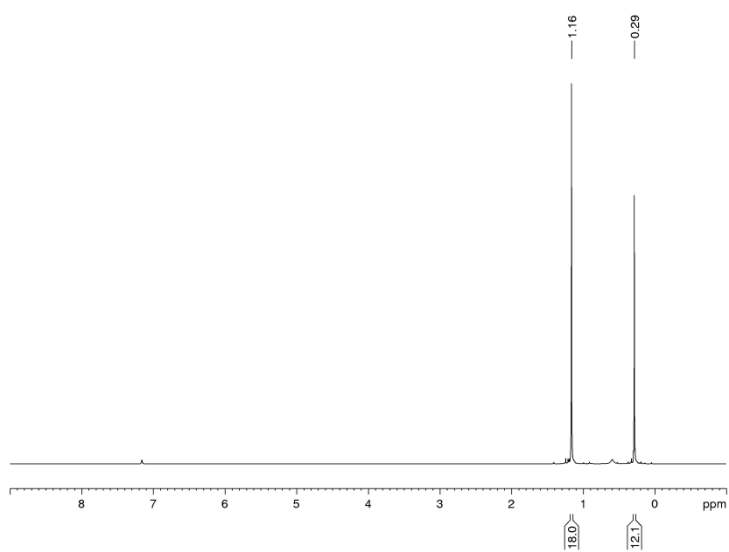
^{29}Si -NMR:



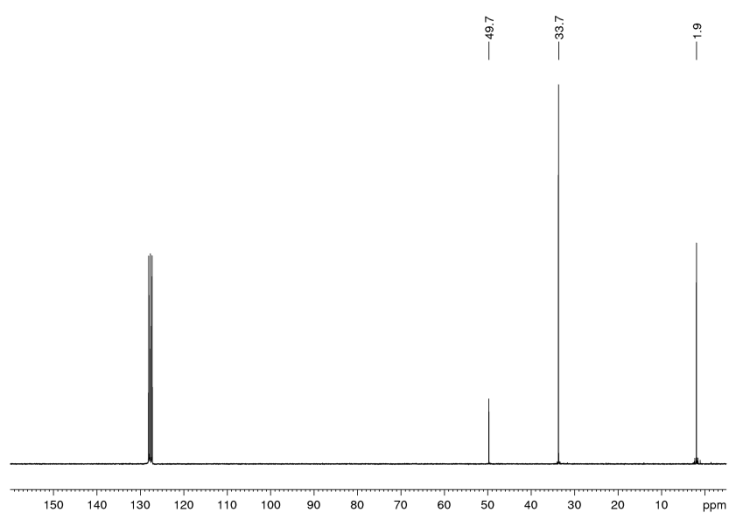
1,2-Di-tert-butylamino-1,1,2,2-tetramethyldisilan



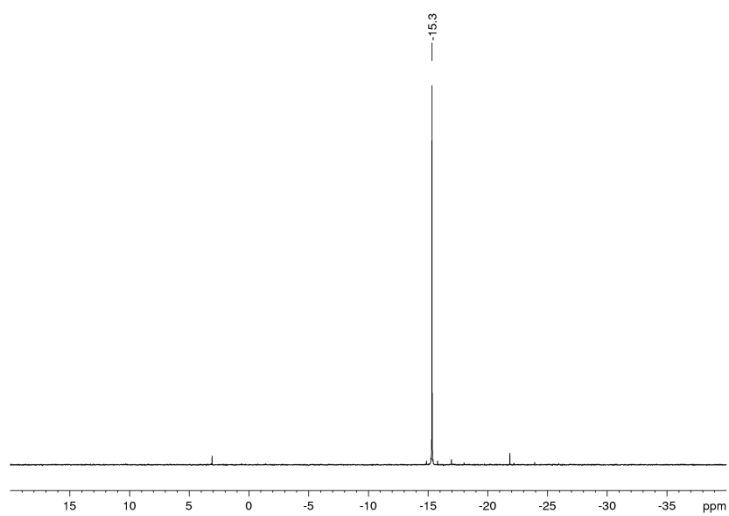
$^1\text{H-NMR}$:



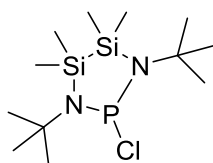
$^{13}\text{C-NMR}$:



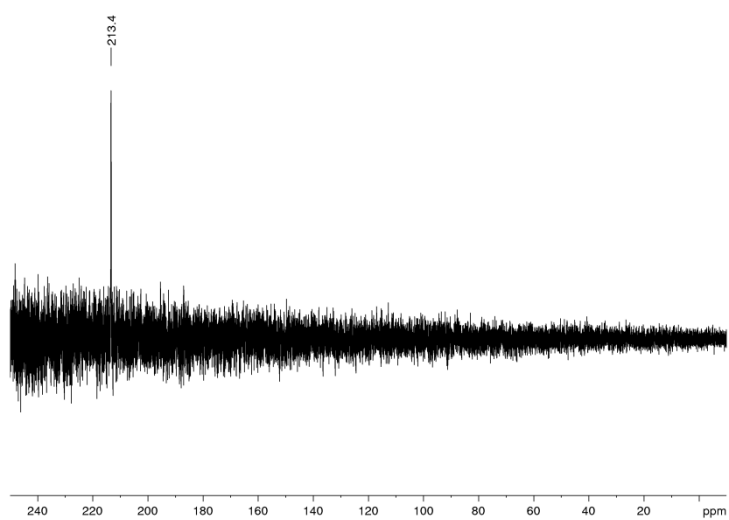
^{29}Si -NMR:



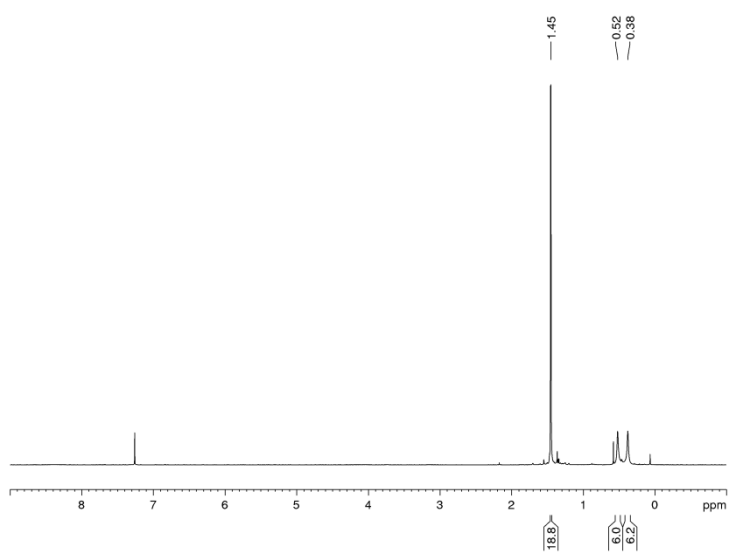
Chloro-N,N'-di-tert-butyl-3,3,4,4-tetramethyl-1,3,2,4,5-diazaphosphadisilolidin (**53**)



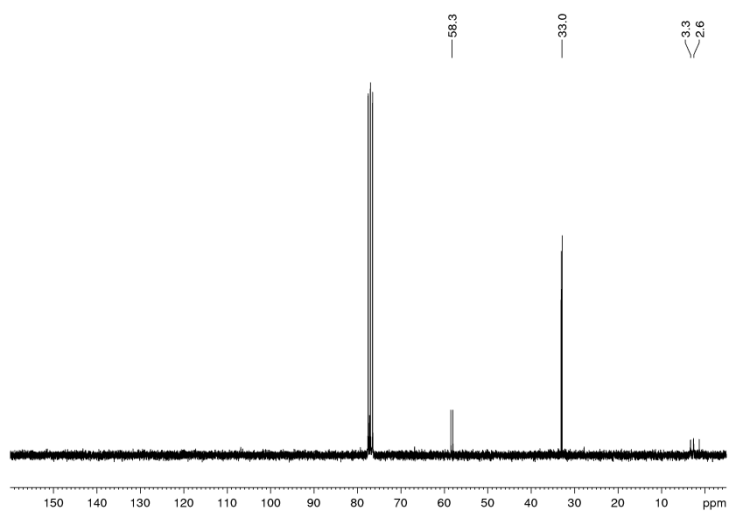
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



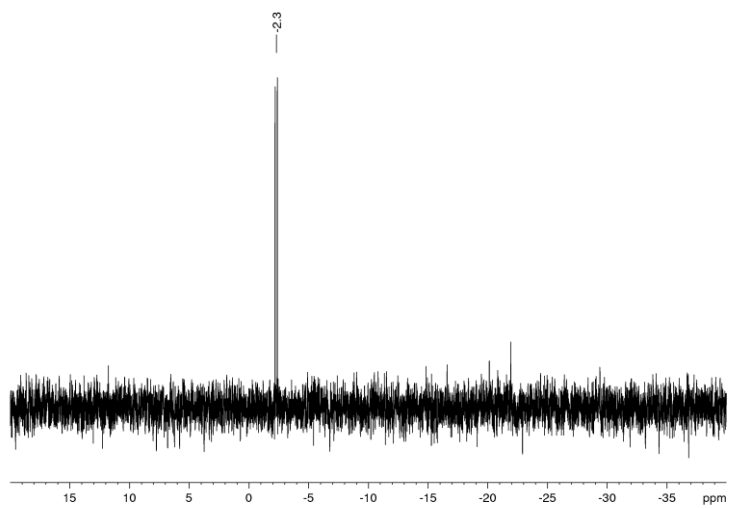
^1H -NMR:



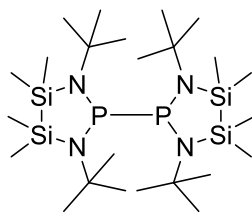
^{13}C -NMR:



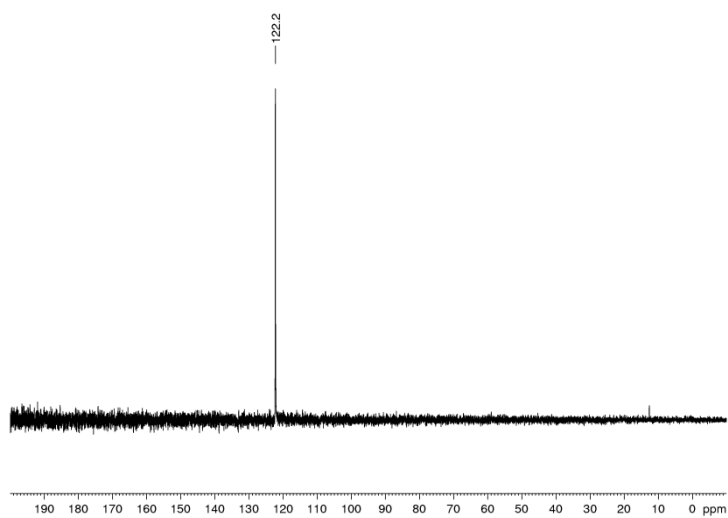
^{29}Si -NMR:



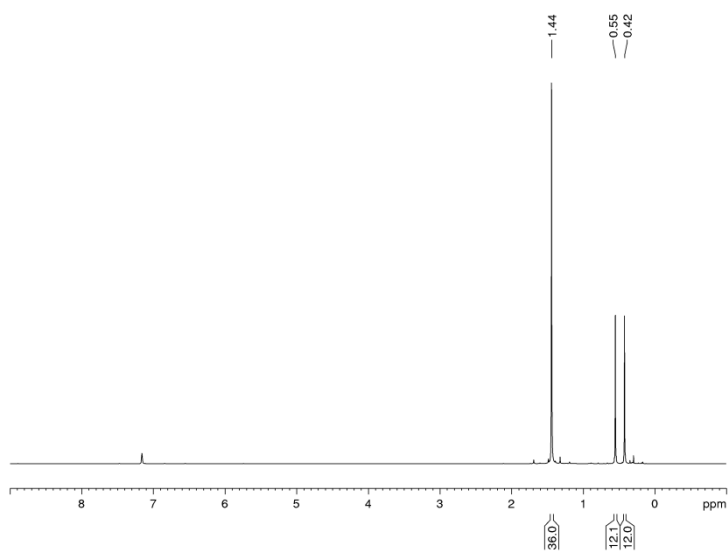
Bis-N,N-di-tert-butyl-3,3,4,4-tetramethyl-1,3,2,4,5-diazadiphosphadisilolidin (**53PP**)



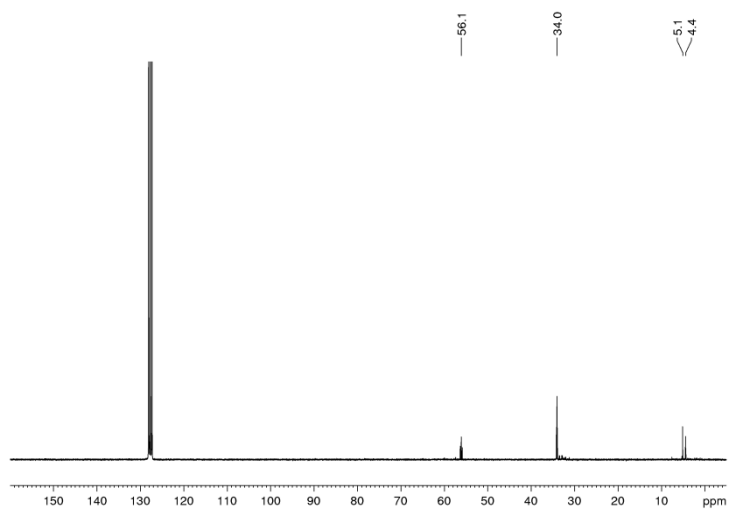
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



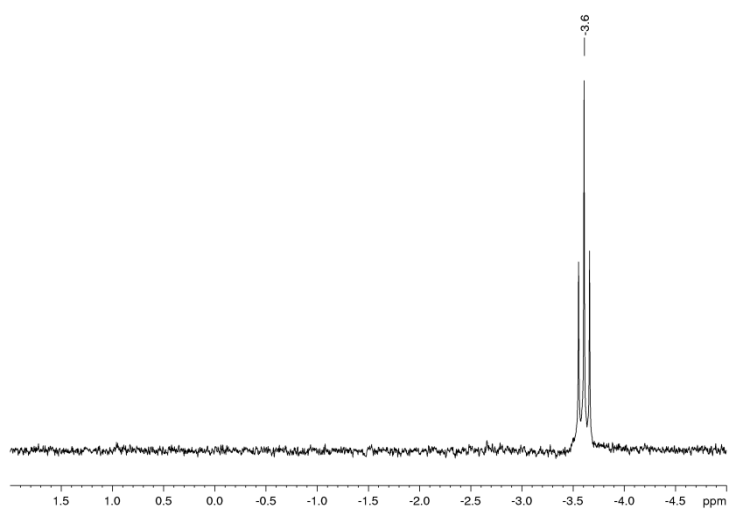
^1H -NMR:



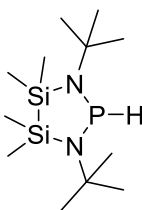
^{13}C -NMR:



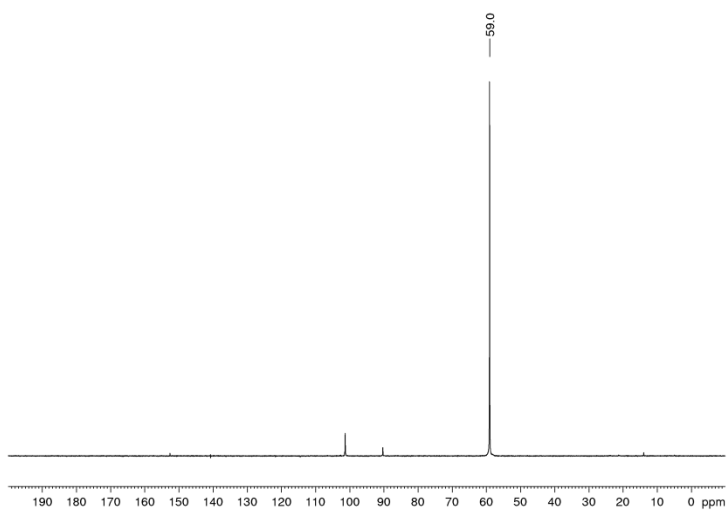
^{29}Si -NMR:



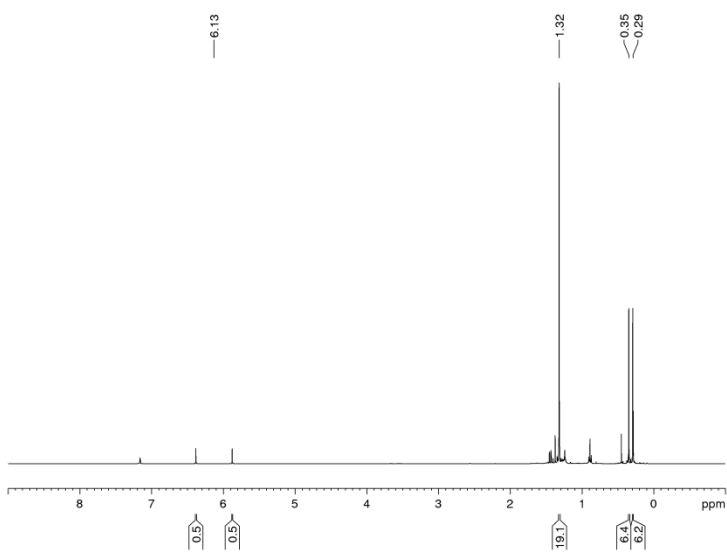
Hydrido-N,N'-di-tert-butyl-3,3,4,4-tertramethyl-1,3,2,4,5-diazaphosphadisilolidin (**53H**)



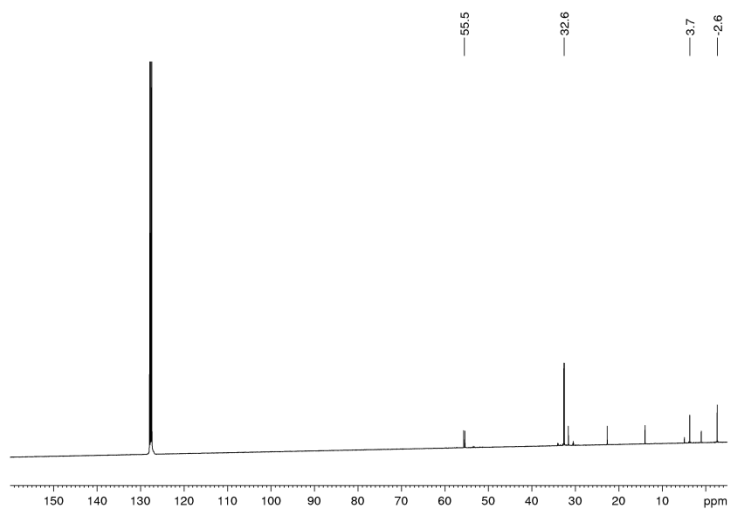
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



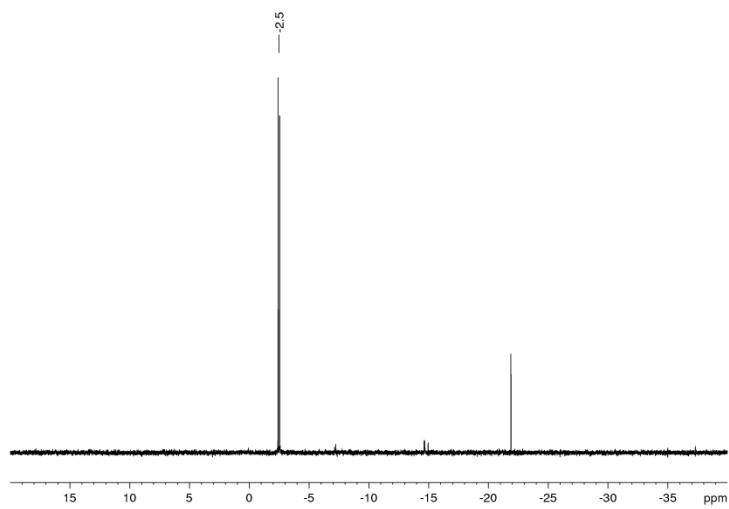
^1H -NMR:



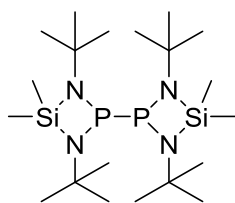
^{13}C -NMR:



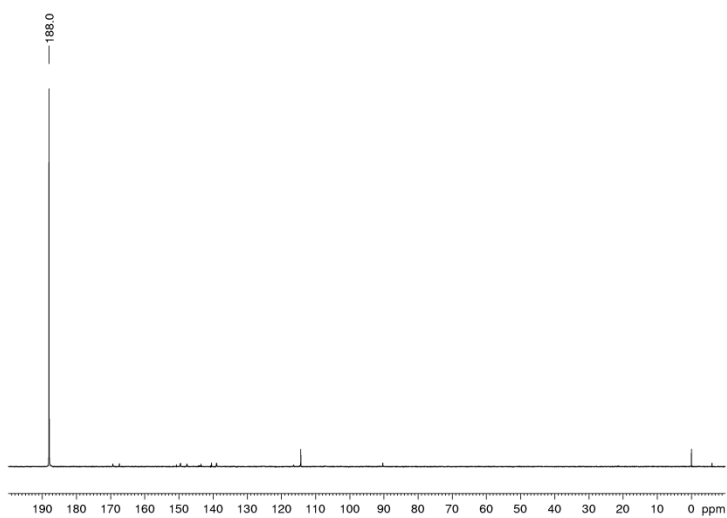
^{29}Si -NMR:



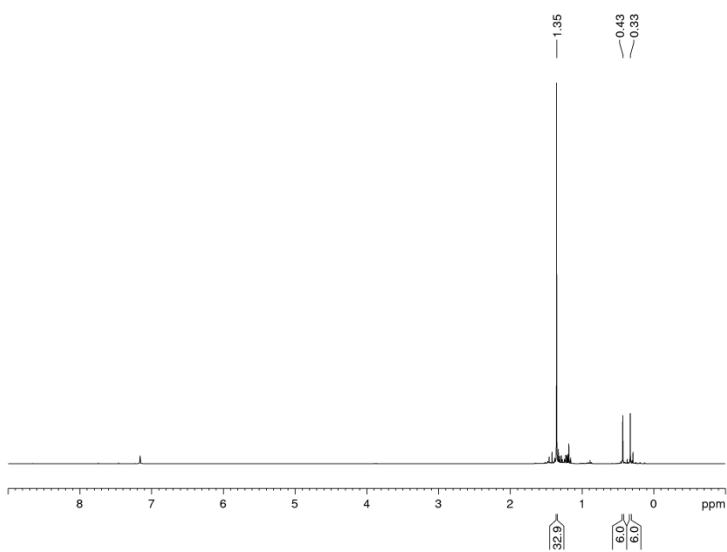
Bis-N,N-di-tert-butyl-3,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosasilolidin (**52PP**)



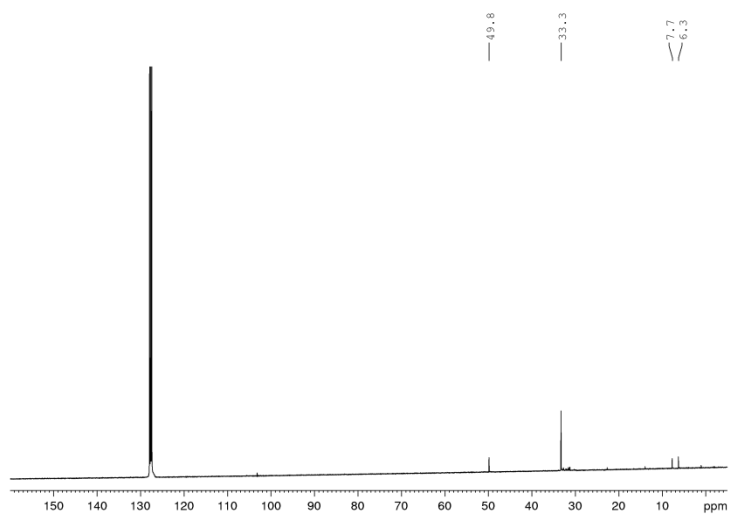
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



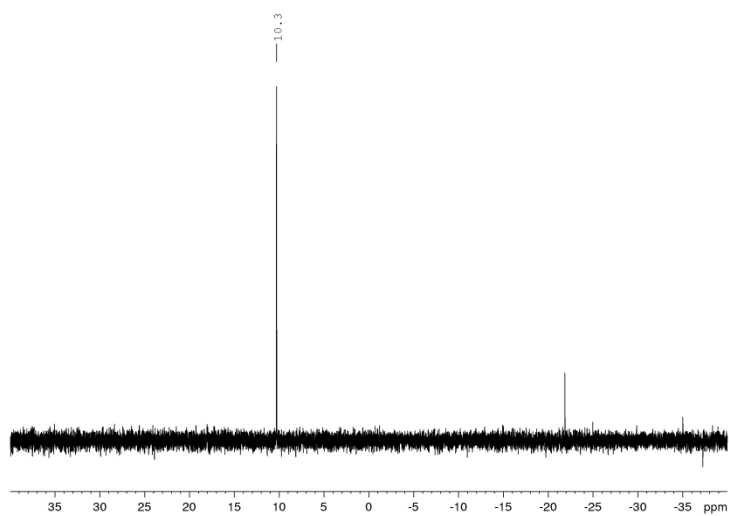
^1H -NMR:



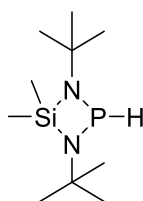
^{13}C -NMR:



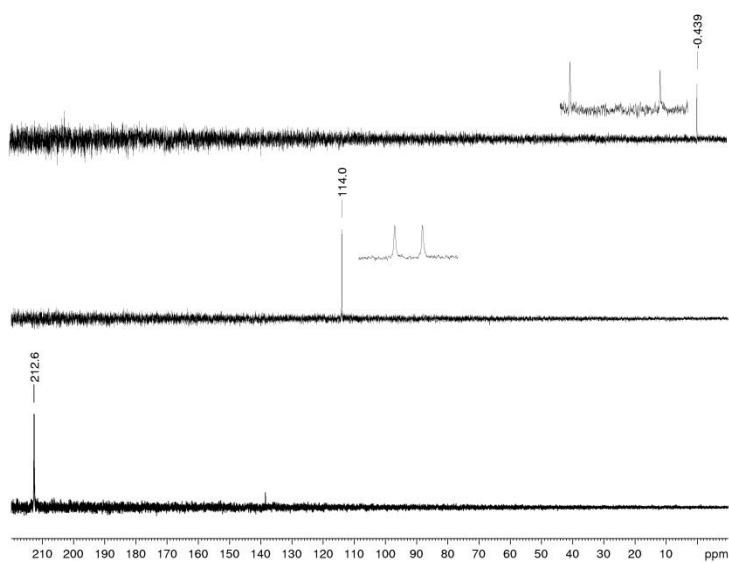
^{29}Si -NMR:



Hydrido-N,N-di-tert-butyl-3,3-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosasilolidin (**52H**)

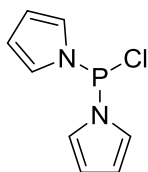


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:

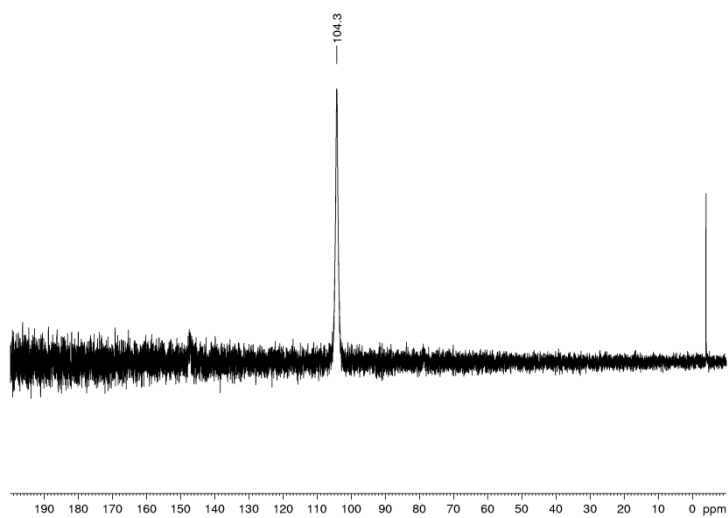


Unten: Spektrum von 2-Chlor-N,N-di-tert-butyl-3,3-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosasilolidin; Mitte: Spektrum nach Reduktion; Oben Spektrum nach Lagerung und Hydrolyse.

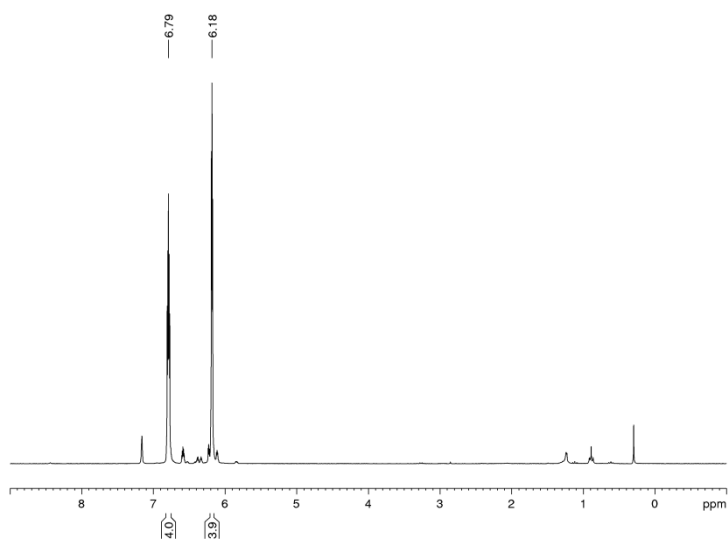
Chloro-bis-pyrrolylphosphan (**57**)



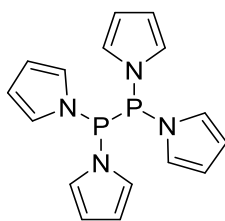
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



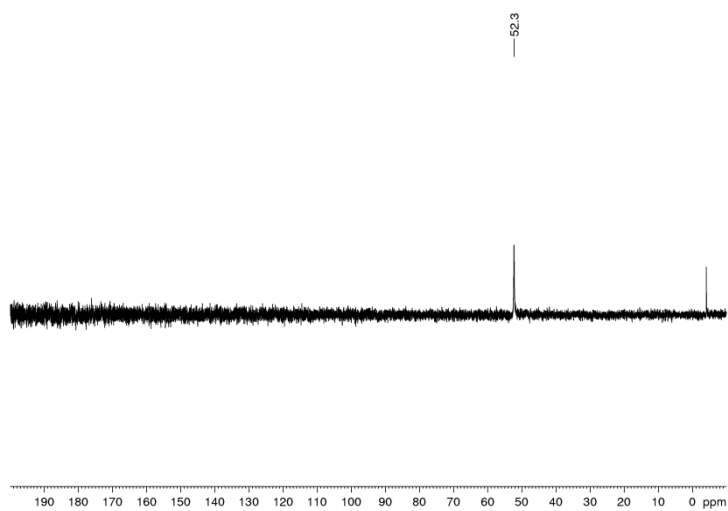
^1H -NMR:



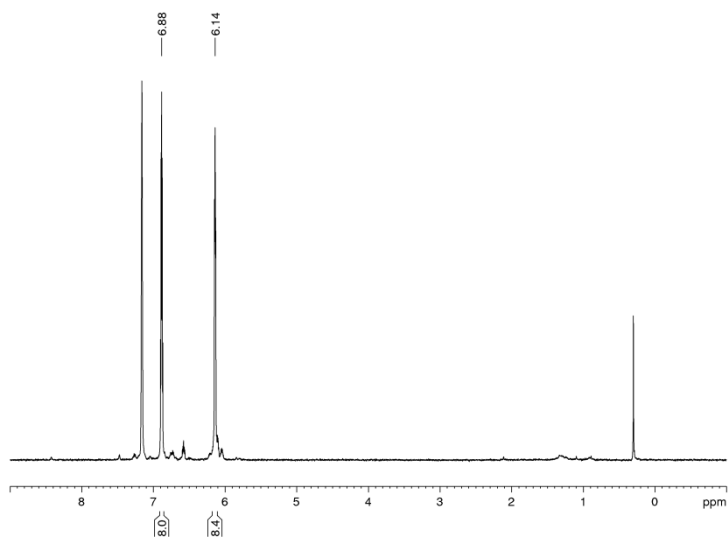
Tetrakispyrrolyldiphosphan (**57PP**)



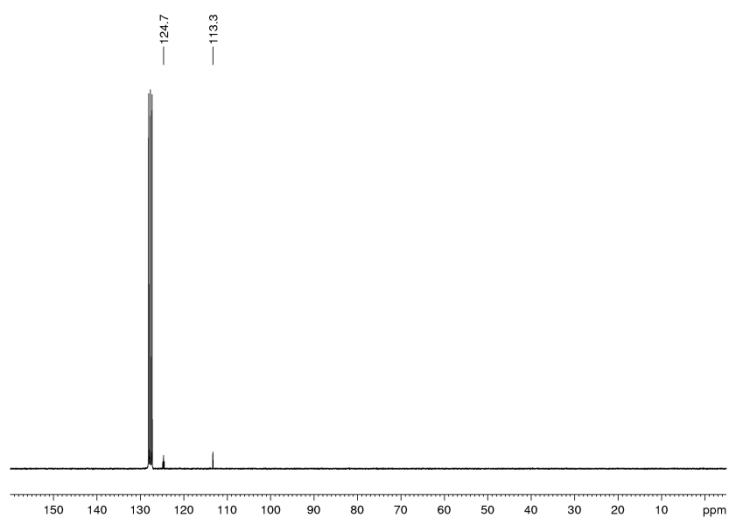
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



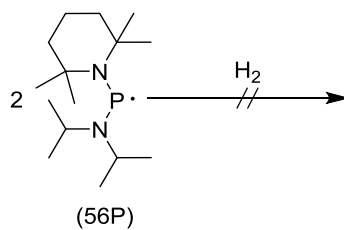
^1H -NMR:



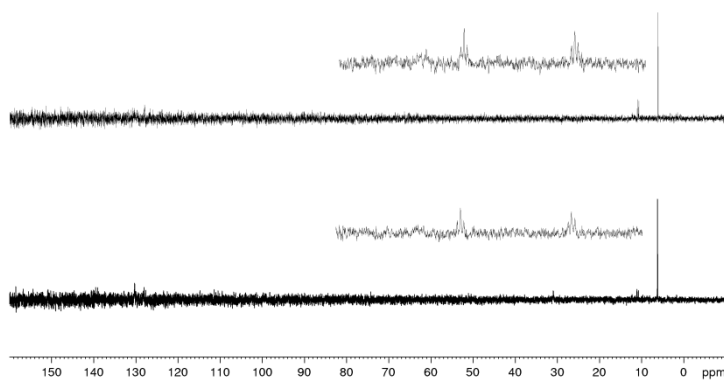
^{13}C -NMR:



Reaktion von **56P** mit elementarem Wasserstoff

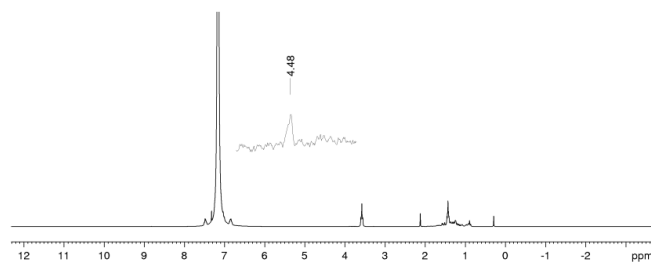


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:

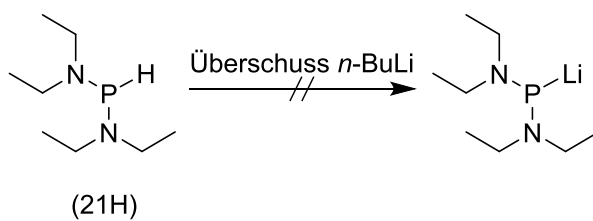


Unten: Vor Begasung mit H_2 ; Oben: Nach Begasung mit H_2 ; Sichtbar Hydrolyse

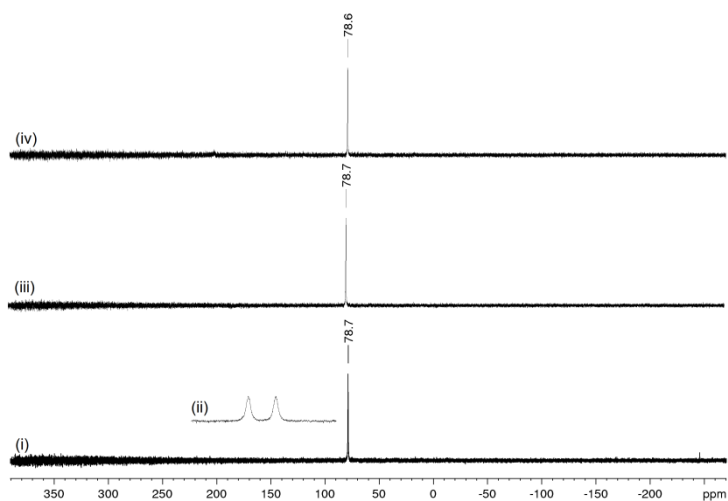
^1H -NMR:



Reaktion von Bisdiethylaminophosphan mit *n*-Buthyllithium



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR:



(i): Spektrum vor Zugabe von *n*-Buthyllithium; (ii): ^1H gekoppeltes Signal; (iii): Spektrum nach Zugabe von *n*-Buthyllithium bei 0 °C; (iv) Spektrum nach zusätzlicher Zugabe von *n*-Buthyllithium bei Raumtemperatur.

