

# **Darstellung und Reaktivität N- heterozyklischer Phosphenium- Carbonylkomplexe des Eisens und Chroms**

Von der Fakultät 3 Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung.

## **DISSERTATION**

**Christoph Matthias Feil**

Institut für Anorganische Chemie Universität Stuttgart

2020







# **Darstellung und Reaktivität N-heterozyklischer Phosphenium-Carbonylkomplexe des Eisens und Chroms**

Von der Fakultät 3 Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung.

Vorgelegt von

**Christoph Matthias Feil**

geboren am 02.02.1990 in Aalen.

Hauptberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Mitberichter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2020

Institut für Anorganische Chemie Universität Stuttgart

**2020**



## **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Ich versichere, dass die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Darstellung und Reaktivität N-heterozyklischer Phosphenium-Carbonylkomplexe des Eisens und Chroms“ selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken wurden als solche kenntlich gemacht.

## **Declaration of Authorship**

I certify that the following dissertation entitled as „Darstellung und Reaktivität N-heterozyklischer Phosphenium-Carbonylkomplexe des Eisens und Chroms“ is entirely based on my own effort except otherwise declared. Ideas and passages from other sources were clearly labeled.



---

**Christoph Matthias Feil**

Teile der vorliegenden Arbeit wurden vorab in folgender Publikation bereits veröffentlicht:

„Comparing the Ligand Behavior of N-Heterocyclic Phosphenium and Nitrosyl Units in Iron and Chromium Complexes“

C. M. Feil, T. D. Hettich, K. Beyer, C. Sondermann, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat,  
*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6517–6528



*„Wer kein Bier hat, hat nichts zu trinken.“ – Martin Luther*

*„Arbeit ist der Umweg zu allen Genüssen.“ – Willy Brandt*



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dietrich Gudat für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit auf dem spannenden und interessanten Arbeitsgebiet, für die Durchführung diverser DFT-Rechnungen und nicht zuletzt für die stetige Unterstützung und die unzähligen Ratschläge sowie eine äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre.

Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Biprajit Sarkar für die Übernahme des Koreferats danken.

Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Außerdem möchte ich Dr. Wolfgang Frey für das Messen nicht immer ganz perfekt kristalliner Einkristalle und ihm sowie Dr. Simon H. Schlindwein und Dr. Martin Nieger für zahlreiche Ratschläge und Hilfestellungen beim Lösen und Verfeinern der Strukturen danken.

Katharina Beyer, Dr. Christina Sondermann und Dr. Sonja Bauer danke ich für die Durchführung von CV-Messungen, IR-spektroelektrochemischen Untersuchungen und der Aufnahme von UV/VIS-Spektren.

Außerdem danke ich Benjamin Rau und Barbara Förtsch für die Messung von NMR-Spektren und Barbara Förtsch zusätzlich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ein weiterer Dank gilt meinen Forschungspraktikanten Thomas Hettich, Florian Goerigk, Yannick Stöckl und Adrian Bürstner für eine motivierte und engagierte Mitarbeit.

Katharina Beyer, Yannick Stöckl und Florian Goerigk danke ich außerdem für das Korrekturlesen der Arbeit.

Meinen Bacheloranden Marcel Christ, Pia P. Lange und Moritz „Schorschle“ Haak danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit.

Ein weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern des IAC für die Unterstützung.

Der GDCh danke ich für Reisestipendien.

Ein besonderer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Gudats sowie allen Mitgliedern der Arbeitskreise Kaim und Sarkar für die angenehme Stimmung und Atmosphäre. Ganz besonders möchte ich an dieser Stelle Kathy, Chrissy und Markus danken, die die Zeit im Institut auch in schwierigen Zeiten immer erträglich gemacht haben.

Ein weiterer besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, sowie allen die es immer noch mit den „Blauen“ halten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 N-Heterozyklische Phospheniumionen (NHP) .....	1
1.2 NHP-Übergangsmetallkomplexe .....	3
1.3 Übergangsmetall-Nitrosyl-Komplexe und Carbonyl-Nitrosyl-Metallate .....	7
1.4 Reaktivität von NHP-Komplexen .....	10
<b>2. Zielsetzung</b> .....	<b>15</b>
<b>3. NHP-Nitrosyl-Carbonylkomplexe des Eisens und Chroms</b> .....	<b>17</b>
3.1 Synthese und Charakterisierung .....	17
3.2 Untersuchungen der Reaktivität der NHP-Nitrosyl Komplexe des Eisens und Chroms ...	35
3.3 Versuche zur Dehydrogenierung von Amin-Boranen <sup>[115]</sup> .....	47
3.4 Untersuchungen zur Aktivität von <b>PPh<sub>4</sub>[40]</b> in der nukleophilen Übergangsmetall-Katalyse .....	51
<b>4. Darstellung und Reaktivität eines kationischen NHP-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexes</b> .....	<b>55</b>
4.1 Synthese und Charakterisierung .....	55
4.2 Versuche zur C <sub>4</sub> -Deprotonierung von <b>[78]OTf</b> .....	59
4.3 Umsetzung von <b>[78]OTf</b> mit Halogeniden und Pseudohalogeniden .....	72
4.4 Synthese und mechanistische Untersuchungen zur Bildung eines Bisphosphenium-Dieisenkomplexes .....	80
<b>5. NHP-Cyclopentadienylkomplexe des Eisens und Nickels</b> .....	<b>88</b>
<b>6. Zusammenfassung</b> .....	<b>95</b>
<b>7. Conclusion</b> .....	<b>102</b>
<b>8. Experimentalteil</b> .....	<b>109</b>
8.1 Allgemeine Arbeitstechniken .....	109
8.2 Analytische Methoden .....	109
8.3 Synthesen .....	113
<b>9. Referenzen</b> .....	<b>144</b>
<b>10. Anhang</b> .....	<b>156</b>



## Abkürzungsverzeichnis

B	Base
BDA	Benzylidenaceton
Bipy	2,2'-Bipyridin
BS	Brønstedsäure
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie/Cyclovoltammogramm
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAB	N,N-Dimethylamin-Boran
DME	Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
E	Elektrophil
EPR	Electron paramagnetic resonance
Et	Ethyl
Fc	Ferrocen
FT	Fourier Transformation
HMDS	Hexamethyldisilazid
HMQC	Heteronuclear multiple quantum coherence
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
HOMO	Highest occupied molecular orbital

<sup>i</sup> Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LS	Lewis-Säure
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MLCT	Metall-Ligand Charge Transfer
NBO	Natural Bond Orbitals
NHC	N-heterozyklisches Carben
NHP	N-heterozyklisches Phospheniumion
NMR	Nuclear magnetic resonance
Nu	Nukleophil
OTf/Triflat	Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
PPN	Bis(triphenyl)phosphaniminium
q	Quartett
R	organischer Substituent (meist alkyl oder aryl)
RHF	Restricted Hartree-Fock
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
<sup>t</sup> Bu	tert-Butyl
TBA	Tetrabutylammonium



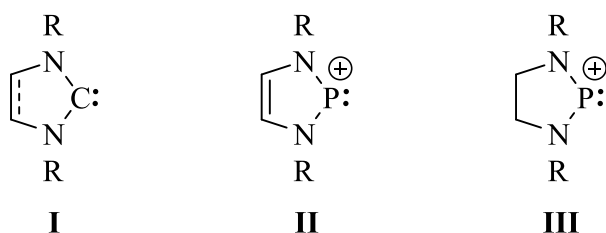
TBAFe	Tetrabutylammonium-Tricarbonyl-Nitrosyl-Ferrat
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
Tms	Trimethylsilyl
TON	Turnover number
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
UV	ultaviolett
WBI	Wiberg Bond Index
WCA	weakly coordinatong anion



# 1. Einleitung

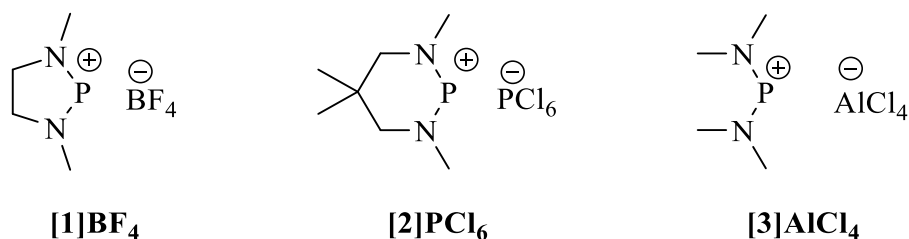
## 1.1 N-Heterozyklische Phospheniumionen (NHP)

Nach der erfolgreichen Isolierung des ersten N-heterozyklischen Carbens durch Arduengo im Jahre 1991<sup>[1]</sup> hat diese Verbindungsklasse in vielerlei Hinsicht an Beachtung gewonnen. So finden NHCs heutzutage Anwendung in der metallorganischen Synthese,<sup>[2]</sup> der homogenen Katalyse,<sup>[3,4]</sup> als Organokatalysatoren<sup>[5]</sup> und zur Stabilisierung niedervalenter und somit hochreaktiver Spezies.<sup>[6]</sup> Im Gegensatz dazu stellen N-heterozyklische Phospheniumionen als deren isoelektronische Analoga eine weitaus weniger beachtete, aber bei weitem nicht ununtersuchte Verbindungsklasse dar.<sup>[7,8]</sup> Obwohl isoelektronisch zu NHCs, weisen NHPs zu diesen komplementäres Koordinationsverhalten auf.<sup>[8,9]</sup> Während sich NHCs als starke  $\sigma$ -Donoren und moderate  $\pi$ -Akzeptoren auszeichnen, sind NHPs Liganden mit schwachen  $\sigma$ -Donor- und starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften,<sup>[10,11]</sup> was sie besonders dafür eignet Übergangsmetalle in sehr niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren.<sup>[12,13]</sup>



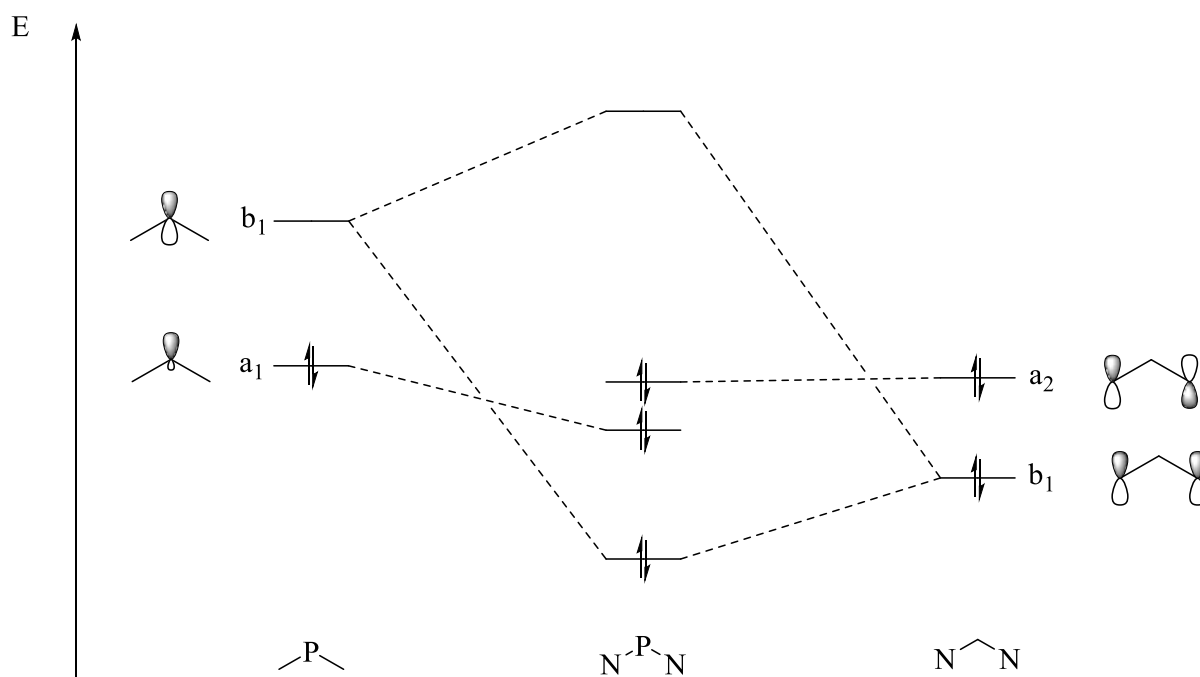
**Abbildung 1:** Allgemeine Struktur eines NHCs des Arduengo-Typs (**I**) sowie dazu isoelektronischer Diazaphosphenium-(**II**) und Diazaphospholidinium-Ionen(**III**).

Die ersten NHPs konnten bereits in den 1970er Jahren von Fleming<sup>[14]</sup> (**[1]BF<sub>4</sub>**) und Maryanoff<sup>[15]</sup> (**[2]PCl<sub>6</sub>**) isoliert werden. Dabei wurde beobachtet, dass analog zu NHCs die Stickstoffsubstituenten für die Ausbildung stabiler Phospheniumionen essentiell sind. Auf Grundlage dessen wurde von Kopp 1976 ein erstes azyklischen Diaminophospheniumsalz **[3]AlCl<sub>4</sub>** isoliert.<sup>[16]</sup> Allgemein können Diaminophospheniumionen durch Halogenidabstraktion mittels einer Lewis-Säure<sup>[7]</sup> oder durch eine Salzmetathese<sup>[17,18]</sup> aus einem entsprechenden Diaminohalogenophosphan dargestellt werden.



**Abbildung 2:** Strukturen der ersten isolierten zyklischen und azyklischen Diaminophospheniumionen.<sup>[14-16]</sup>

Die hohe chemische und thermische Stabilität sowie der Singulett-Grundzustand der Diaminphospheniumionen lässt sich wie auch in den NHCs<sup>[19]</sup> auf einen großen HOMO-LUMO Abstand zurückführen. Den Grund dafür liefern Wechselwirkungen P- und N-zentrierter Atomorbitale, die im folgenden Grenzorbital-Korrelationsdiagramm dargestellt werden (Abbildung 3).<sup>[20-22]</sup>



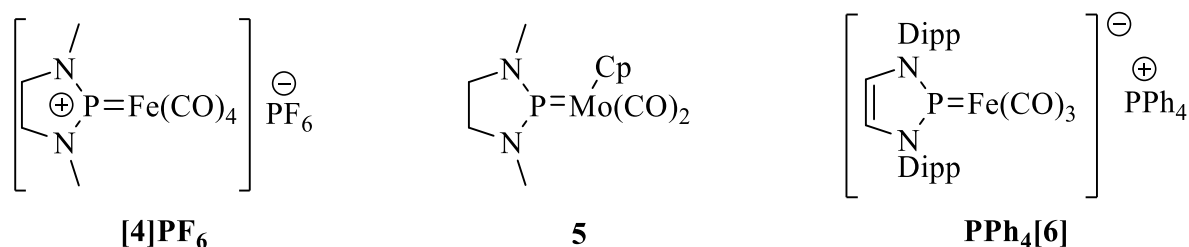
**Abbildung 3:** Qualitatives Grenzorbital-Korrelationsdiagramm eines Diaminophospheniumkations.

In der Referenzverbindung  $\text{PH}_2^+$  stellen das freie Elektronenpaar des Phosphors mit  $a_1$ -Symmetrie das HOMO und das freie p-Orbital mit  $b_1$ -Symmetrie das LUMO dar. Durch die Wechselwirkung des  $b_1$ -Orbitals mit einem Ligandengruppenorbital der Aminosubstituenten mit passender  $b_1$ -Symmetrie wird das LUMO destabilisiert.<sup>[23]</sup> Gleichzeitig wird durch den induktiven  $-I$ -Effekt der Stickstoffsubstituenten das freie Elektronenpaar am Phosphor ( $a_1$ -Orbital) stabilisiert. Beide Effekte erhöhen insgesamt die HOMO-LUMO Aufspaltung. Im Falle von Diazaphospholenium- und Diazaphospholidiniumionen (Abbildung 1), treten noch weitere stabilisierende Effekte auf.<sup>[24]</sup> In beiden Substanzklassen werden die freien

Elektronenpaare des Stickstoffs durch den Einbau in den fünfgliedrigen Ring geometrisch fixiert, was eine optimale Konformation zur Ausbildung von Hyperkonjugation ermöglicht und gleichzeitig aufgrund eines kleinen N-P-N Winkels eine weitere Stabilisierung bedingt.<sup>[24]</sup> Im Falle der ungesättigten Diazaphospheniumionen ermöglicht die Wechselwirkung der NPN-Einheit des Fünfrings zusätzlich eine Wechselwirkung mit der C-C Doppelbindung. Dies führt zur Ausbildung eines delokalisierten  $6\pi$ -Elektronen-Systems mit aromatischem Charakter. Als Folge dieser Effekte wird das  $a_1$ -Orbital energetisch unter das aus der antisymmetrischen Linearkombination der beiden Stickstoffsubstituenten resultierende  $a_2$ -Orbital abgesenkt.<sup>[20,25]</sup> Zwar besitzen NHCs eine analoge elektronische Struktur und weisen eine ähnliche Form der Grenzorbitale auf, jedoch werden sämtliche Orbitale in NHPs aufgrund der positiven Ladung deutlich abgesenkt. Diese Absenkung erklärt das zuvor erwähnte stärkere  $\pi$ -Akzeptorvermögen und die schlechteren  $\sigma$ -Donoreigenschaften von NHPs im Vergleich mit NHCs.<sup>[8]</sup>

## 1.2 NHP-Übergangsmetallkomplexe

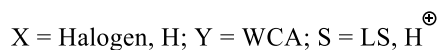
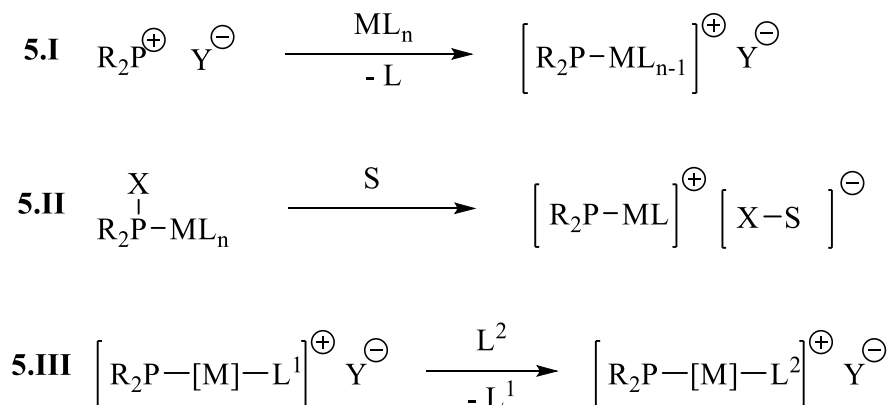
Übergangsmetallkomplexe mit NHP-Liganden können bezüglich ihrer Gesamtladung sowie des Koordinationsmodus und des Ladungszustands des NHP-Liganden unterschieden werden. In der Literatur sind vor allem kationische und neutrale NHP-Komplexe wie **[4]PF<sub>6</sub>** und **5** (Abbildung 4) besonders gut untersucht.<sup>[8,26–28]</sup> Dem gegenüber ist erst ein anionischer NHP-Komplex **PPh<sub>4</sub>[6]** bekannt.<sup>[29]</sup>



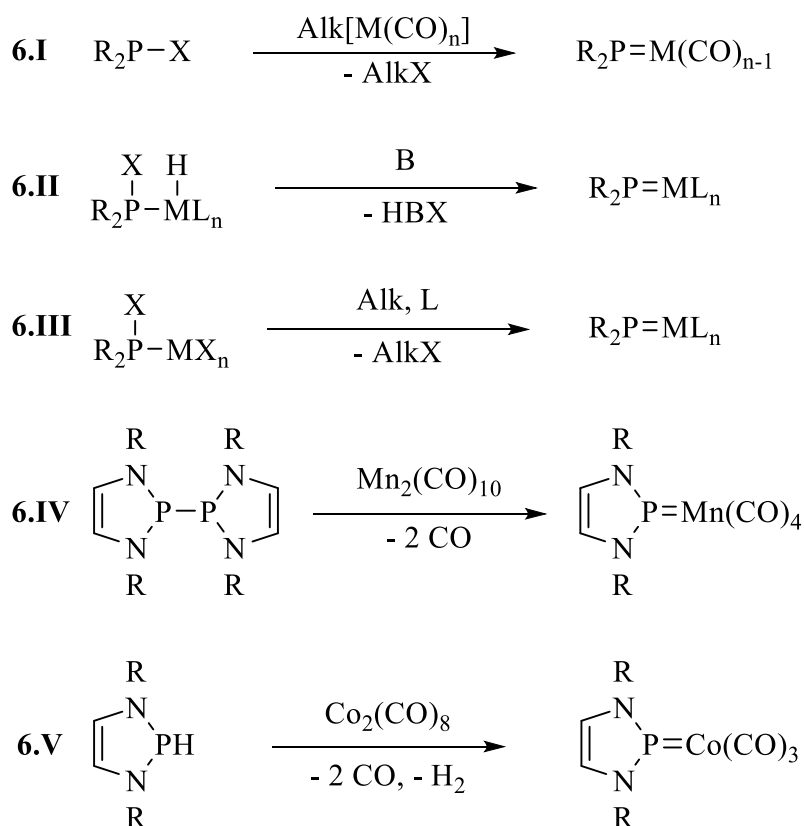
**Abbildung 4:** Strukturen des ersten isolierten kationischen,<sup>[30]</sup> neutralen<sup>[31,32]</sup> und anionischen<sup>[29]</sup> NHP-Komplexes.

Die Reaktionen zur Darstellung kationischer Phospheniumkomplexe können prinzipiell in drei grundlegende Kategorien unterteilt werden:<sup>[8]</sup> Bei der direkten Synthese (**5.I**, Abbildung 5) wird in einem Komplex ein Ligand durch ein neu eintretendes Phospheniumkation substituiert.<sup>[30]</sup> Der zweite Ansatz (**5.II**, Abbildung 5) beinhaltet die Abspaltung eines anionischen Substituenten von einem bereits im Komplex vorhandenen trivalenten Phosphorliganden mit Hilfe einer Lewis-<sup>[33,34]</sup> oder Brønstedsäure.<sup>[35]</sup> Beim dritten Reaktionstyp wird ein Ligand in

einem bestehenden Phospheniumkomplex unter Erhalt der Phospheniumeinheit substituiert (5.III, Abbildung 5).<sup>[36]</sup>

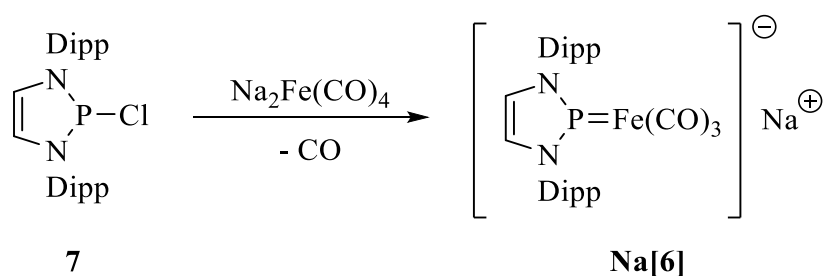


**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der drei grundlegenden Kategorien zur Synthese kationischer Phospheniumkomplexe (direkte Synthese **5.I**,<sup>[30]</sup> Abspaltung eines anionischen Substituenten an einem Phosphankomplex mittels Lewis oder Brønsted-Säure **5.II**,<sup>[33–35]</sup> Substitution eines Liganden an einem bestehenden Phospheniumkomplex **5.III**)<sup>[36]</sup>.



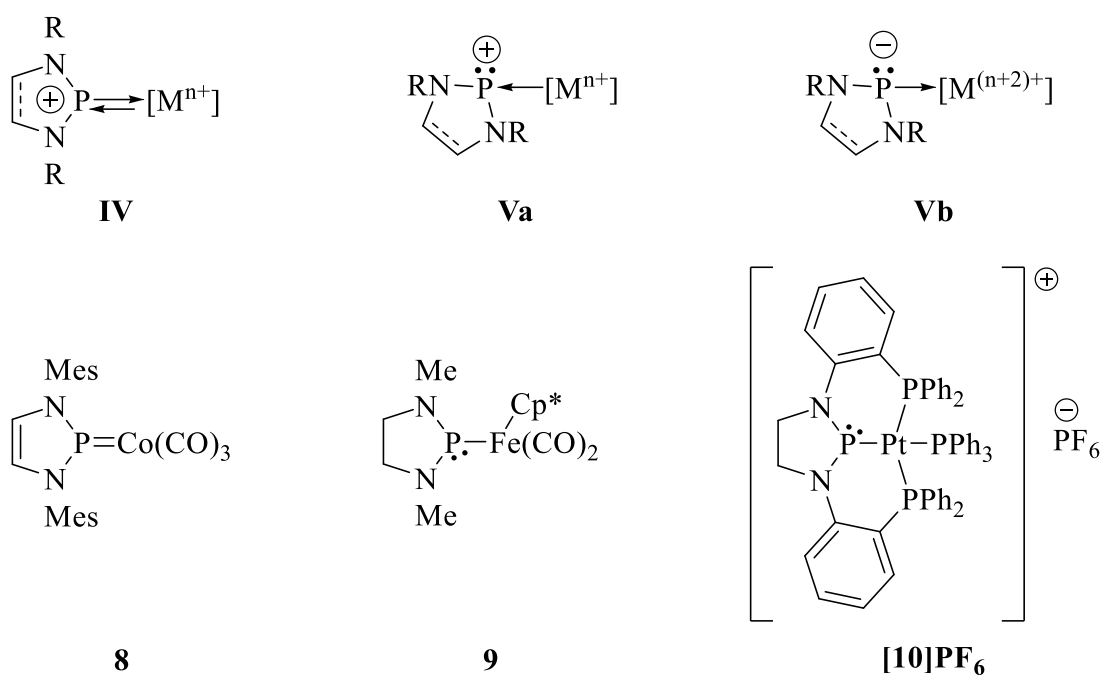
**Abbildung 6:** Synthetische Ansätze zur Darstellung neutraler Phospheniumkomplexe.<sup>[13,31,32,37–39]</sup>

Für die Darstellung neutraler Phospheniumkomplexe hat sich insbesondere der Salzmetathese etabliert, bei dem ein Halogenphosphan mit einem entsprechenden Alkalimetall-Carbonylmetallat unter Alkalimetall-Halogenid-Eliminierung zum neutralen Phospheniumkomplex reagiert (**6.I**, Abbildung 6).<sup>[31,32]</sup> Alternativen dazu stellen die baseninduzierte HX-Eliminierung an einem Halogenophosphan-Metallhydrid-Komplex (**6.II**, Abbildung 6),<sup>[37]</sup> die Reduktion eines Halogenphosphan-Metallhalogenid-Komplexes (**6.III**, Abbildung 6)<sup>[38]</sup> oder die direkte Umsetzung eines zweikernigen Metallcarbonyls mit einem Diphosphan<sup>[39]</sup> oder sekundärem Phosphan<sup>[13]</sup> dar (**6.IV**, **6.V** Abbildung 6).



**Abbildung 7:** Synthese des ersten anionischen Phospheniumkomplexes nach Stadelmann.<sup>[29]</sup>

Für die Darstellung des bisher einzigen bekannten anionischen Phospheniumkomplexes nach Stadelmann<sup>[29]</sup> wurde ebenfalls auf den von Paine etablierten Salmetathese-Ansatz<sup>[31]</sup> ausgehend von einem dianionischen Carbonyl-Ferrat und einem entsprechenden Chlorphosphan zurückgegriffen (Abbildung 7).



**Abbildung 8:** Darstellung der verschiedenen Bindungsmodi von NHPs in Übergangsmetallkomplexen<sup>[26]</sup> sowie Beispiele für den jeweiligen Modus (**8**,<sup>[40]</sup> **9**,<sup>[41]</sup> **[10]PF<sub>6</sub>**,<sup>[42]</sup>).

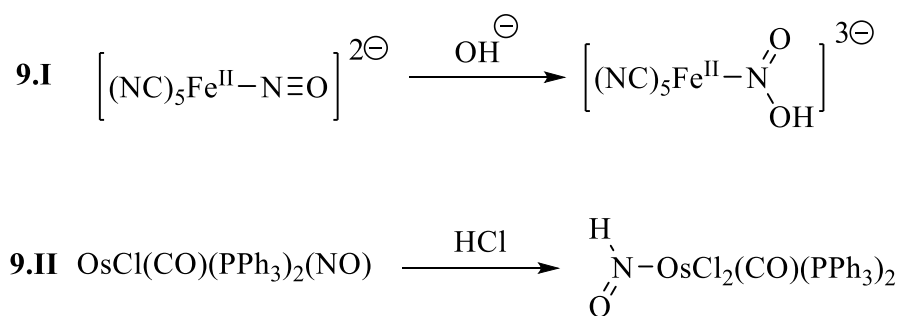
Aufgrund ihrer Eigenschaften als schwache  $\sigma$ -Donor- und starke  $\pi$ -Akzeptorliganden weisen NHPs analog zu CO und  $\text{NO}^+$  in der Mehrheit der Komplexe kurze Metall-Phosphor-Bindungen und eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie am Phosphor auf.<sup>[7,8,26–28]</sup> Das freie Elektronenpaar am NHP-Phosphor bildet eine  $\sigma$ -Bindung mit dem Metall aus, während dieses in einer retrodativen  $\pi$ -Rückbindung mit dem LUMO des NHP-Liganden interagiert. Die Summe beider Wechselwirkungen resultiert in einem substantiellen Doppelbindungscharakter der P-M Bindung (**IVa**, Abbildung 8) ähnlich zur M-C Bindung in Carbonyl- und Fischer-Carben-Komplexen.<sup>[7,8,26,28,36]</sup> In wenigen Fällen sind auch NHP-Komplexe bekannt, in denen sich der Koordinationsmodus des NHP-Liganden von diesem Motiv unterscheidet und eine aufgeweitete Metall-Phosphor-Bindung sowie eine pyramidale Umgebung am Phosphor vorliegen.<sup>[41,43]</sup> Ein derartiges Strukturmotiv wurde zuerst in Komplexen mit elektronenreichen Metallfragmenten beobachtet (**9**, Abbildung 8).<sup>[41]</sup> Zur Erklärung dieses unüblichen Koordinationsmodus wurde postuliert, dass die  $\sigma$ -P-M-Bindung vernachlässigt werden kann. Der NHP-Ligand kann dann formal als reiner Akzeptorligand des Z-Typs<sup>[44]</sup> beschrieben und die P-M Wechselwirkung als dative M-P- $\sigma$ -Bindung aufgefasst werden (**Va** Abbildung 8).<sup>[41]</sup> Diese Betrachtungsweise stellt allerdings nur eine von zwei möglichen Grenzfällen dar. Im Zuge ihrer Untersuchungen an NHP-Komplexen mit chelatisierenden NHP-Pincer-Liganden wiesen Thomas et al. darauf hin,<sup>[42]</sup> dass die pyramidale Geometrie am Phosphor und die Aufweitung der P-M-Bindung auch auf die Wechselwirkung eines negativ geladenem Phosphido-Liganden (X-Ligand)<sup>[44]</sup> mit einem formal oxidiertem Metallzentrum zurückgeführt werden kann (**Vb**, Abbildung 8). Die Möglichkeit des NHP-Liganden in verschiedenen Koordinationsgeometrien sowohl als kationischer Phosphenium- sowie als anionischer Phosphidoligand aufzutreten, wurde als Analogie zum Nitrosylliganden aufgefasst. Aufgrund dieser Analogie wurde ein potentieller „non-innocent“ Charakter<sup>[45]</sup> Übergangsmetallkoordinierter NHP-Liganden proklamiert.<sup>[42]</sup> Auf die Bedeutung des Begriffs „non-innocence“ und seine Anwendung auf NO-Komplexe soll im folgenden Abschnitt kurz eingegangen werden.



### 1.3 Übergangsmetall-Nitrosyl-Komplexe und Carbonyl-Nitrosyl-Metallate

Liganden werden allgemein als „non-innocent“ bezeichnet, wenn aufgrund der Möglichkeit des Liganden in verschiedenen Ladungszuständen aufzutreten eine einfache Bestimmung der Oxidationsstufe nicht möglich ist.<sup>[45]</sup> Als einfachster Vertreter eines „non-innocent“ Liganden gilt der Nitrosyl-Ligand,<sup>[45]</sup> da er in Koordinationsverbindungen als  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^\bullet$  oder  $\text{NO}^-$  vorliegen kann.<sup>[46]</sup>

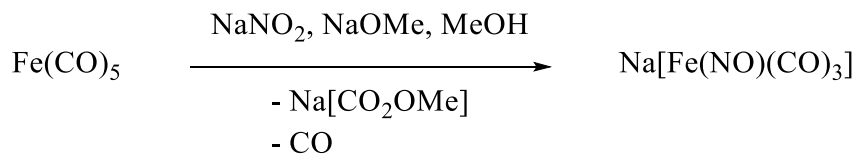
Zur Charakterisierung des NO-Ladungszustandes wurde eine Vielzahl an spektroskopischen und strukturellen Untersuchungen an Übergangsmetall-Komplexen durchgeführt.<sup>[47–49]</sup> Hierbei wurde früh die Hypothese aufgestellt, dass ein Zusammenhang zwischen dem Ladungszustand und der Koordinationsgeometrie des NO-Liganden besteht und die Zuordnung der Oxidationsstufe aus strukturanalytischen Untersuchungen abgeleitet werden kann.<sup>[50]</sup> Es zeigte sich allerdings, dass keine einfache Korrelation zwischen den beiden Größen besteht.<sup>[51]</sup> Eine lineare MNO-Einheit bedeutet nicht zwangsläufig, dass der NO-Ligand Nitrosoniumcharakter ( $\text{NO}^+$ ) besitzt, da auch Komplexe bekannt sind, für die das Vorliegen linear koordinierter neutraler Nitrosyl- ( $\text{NO}^\bullet$ )<sup>[52]</sup> oder sogar anionischer Nitroxyliganden ( $\text{NO}^-$ )<sup>[53,54]</sup> angenommen wurde. Wegen hoher kovalenter Bindungsanteile<sup>[55]</sup> in der FeNO-Einheit ist die Anwendung des Konzepts der Oxidationsstufen für NO-Komplexe häufig problematisch. Selbst in der vermeintlich einfachen und aus der braunen Ringprobe lange bekannten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  ist die Zuordnung einer formalen Oxidationsstufe für das Eisenatom und NO-Liganden nicht eindeutig möglich.<sup>[56]</sup> Aufgrund dieses Dilemmas wurde eine Klassifizierung von Nitrosylkomplexen durch die Enemark-Feltham-Notation eingeführt, die komplett auf die Zuordnung des Ladungszustandes von NO-Liganden verzichtet.<sup>[51]</sup> Das MNO-Fragment wird hierbei als von anderen Liganden unabhängiges dreiatomiges Molekül behandelt, welches lediglich durch das Ligandenfeld der übrigen Liganden beeinflusst wird. Für Mononitrosylkomplexe lautet die allgemeine Schreibweise  $\{\text{MNO}\}^n$ , wobei  $n$  der Summe der Anzahl an Valenzelektronen am Metall und der Elektronen in antibindenden Orbitalen der MNO-Einheit entspricht. Für eine gegebene Komplex-Geometrie kann so die Geometrie der MNO-Einheit direkt abgeleitet werden.



**Abbildung 9:** Typische Reaktivität eines NO-Komplexes mit elektrophilem Nitrosonium- (**9.I**)<sup>[57]</sup> und mit nukleophilem Nitroxidliganden (**9.II**)<sup>[58]</sup>.

Das beschriebene Dilemma bezüglich einer Bestimmung des NO-Ladungszustandes tritt nicht nur bei Mononitrosylkomplexen sondern auch bei Übergangsmetallkomplexen mit mehr als einem NO-Liganden auf.<sup>[51]</sup> Die Fragestellung des Ladungszustands ist hierbei nicht nur in konzeptioneller und theoretischer Hinsicht von Bedeutung, sondern auch in Bezug auf die Reaktivität des NO-Liganden. Aufgrund dessen wird zur Klassifizierung von Nitrosylkomplexen zwar häufig die Enemark-Feltham-Notation verwendet, aber zusätzlich versucht anhand spektroskopischer Eigenschaften und der Reaktivität zu differenzieren, ob der NO-Ligand einen partiell positiven oder negativen Ladungszustand annimmt und folglich als Nukleophil oder Elektrophil reagiert (Abbildung 9).<sup>[49,59–61]</sup>

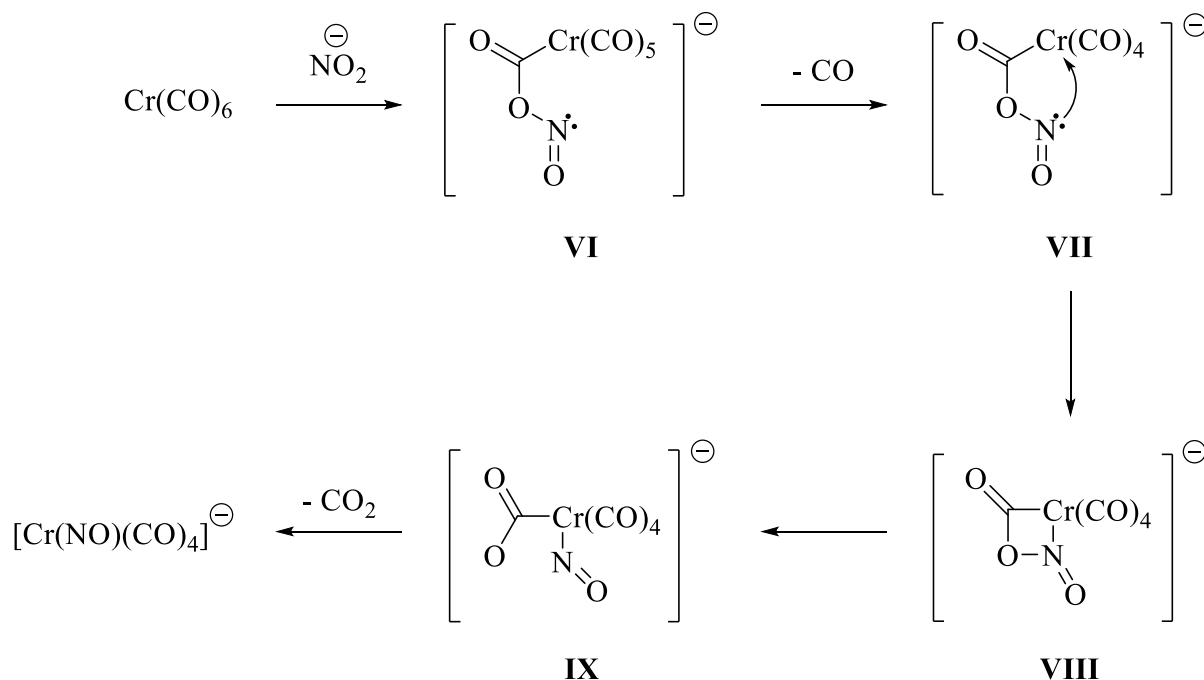
Innerhalb der Übergangsmetall-NO-Komplexe sind Carbonyl-Nitrosyl-Metallate eine interessante Verbindungsklasse, da diese in Analogie zu den homoleptischen Carbonyl-Metallaten<sup>[31]</sup> mögliche Edukte für die Synthese heteroleptischer NHP-Carbonyl-NO-Komplexe darstellen. Mit Na[Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>] konnten Hieber und Beutner<sup>[62,63]</sup> das erste Carbonyl-Nitrosyl-Metallat synthetisieren und isolieren. Die Darstellung erfolgte durch die Umsetzung von Fe(CO)<sub>5</sub> mit NaNO<sub>2</sub> und NaOMe in Methanol (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Darstellung von Na[Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>].<sup>[63]</sup>

Die Bindungssituation im Tricarbonyl-Nitrosyl-Ferrat-Anion wurde lange Zeit so interpretiert, dass das NO als Nitrosoniumion an ein Eisenatom der formalen Oxidationsstufe -2 koordiniert. Jedoch konnten Klein et al.<sup>[54]</sup> mit Hilfe spektroskopischer und quantenchemischer Untersuchungen zeigen, dass das NO besser als anionischer Nitroxidligand an einem Eisen(0)-Zentrum beschrieben wird.

Die Nitrosylierung eines Metallcarbonyls mit  $\text{NaNO}_2$  konnte bisher allerdings nicht auf die Synthese von Carbonyl-Nitrosyl-Metallaten mit anderen Metallen außer Eisen übertragen werden, was auf die zu geringe Nucleophilie des Nitritanions in  $\text{NaNO}_2$  bedingt durch die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Die Gruppe um Gladfelder konnte zeigen, dass das Nitritanion mit dem schwach koordinierenden PPN-Kation in  $[\text{PPN}]\text{NO}_2$  eine deutlich erhöhte Reaktivität aufweist. Daher kann die Reaktion zu  $\text{PPN}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  aufgrund der besseren Löslichkeiten unter deutlich mildereren Bedingungen und in einem weniger polaren Lösungsmittel als Methanol durchgeführt werden.<sup>[64]</sup> Darüber hinaus konnte auch die Nitrosylierung weiterer Metallcarbonyle beobachtet werden.<sup>[65]</sup> Bei der Umsetzung eines kationischen  $\text{Mn}(\text{CO})_6$ -Komplexes mit  $[\text{PPN}]\text{NO}_2$  (1 Äquivalent) konnte die Bildung von neutralem  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})$  und bei der Reaktion mit einem weiteren Äquivalent  $[\text{PPN}]\text{NO}_2$  die Bildung von  $\text{PPN}[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CO})_2]$  erreicht werden. Außerdem wurde die Bildung dreikerniger Ruthenium- und Osmium-Nitrosyl-Metallate bei der Umsetzung von  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) mit  $[\text{PPN}]\text{NO}_2$  nachgewiesen.<sup>[65]</sup> Als einziges isoelektronisches Mononitrosylmetallat analog zum Ferrat konnte  $\text{PPN}[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CO})_4]$  durch Umsetzung von  $[\text{PPN}]\text{NO}_2$  mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  isoliert werden.<sup>[66]</sup> Dabei wurden mechanistische Untersuchungen zur Bildung des Produkts durchgeführt (Abbildung 11).

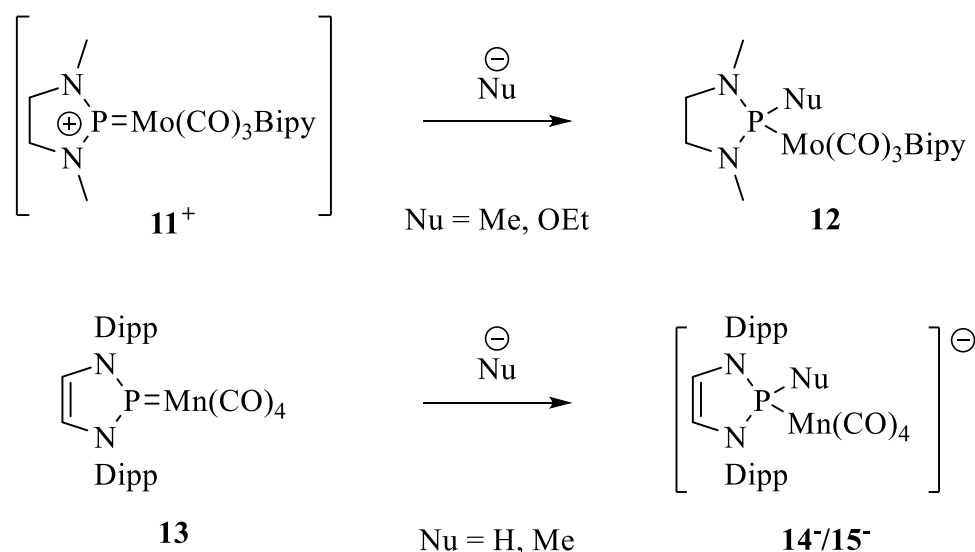


**Abbildung 11:** Mechanismus zur Bildung von  $\text{PPN}[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CO})_4]$  bei der Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit  $[\text{PPN}]\text{NO}_2$ .<sup>[66]</sup>

Den initialen Schritt stellt hierbei ein nukleophiler Angriff des Nitritanions an einem Carbonylkohlenstoffatom dar, der zur Bildung eines Acylnitritkomplexes **VI** führt. Unter Decarbonylierung kommt es zur Ausbildung eines viergliedrigen Metallazyklus **VIII**, der anschließend nach Bildung von **IX** unter CO<sub>2</sub>-Eliminierung das Carbonyl-Nitrosyl-Chromat liefert.<sup>[66]</sup>

#### 1.4 Reaktivität von NHP-Komplexen

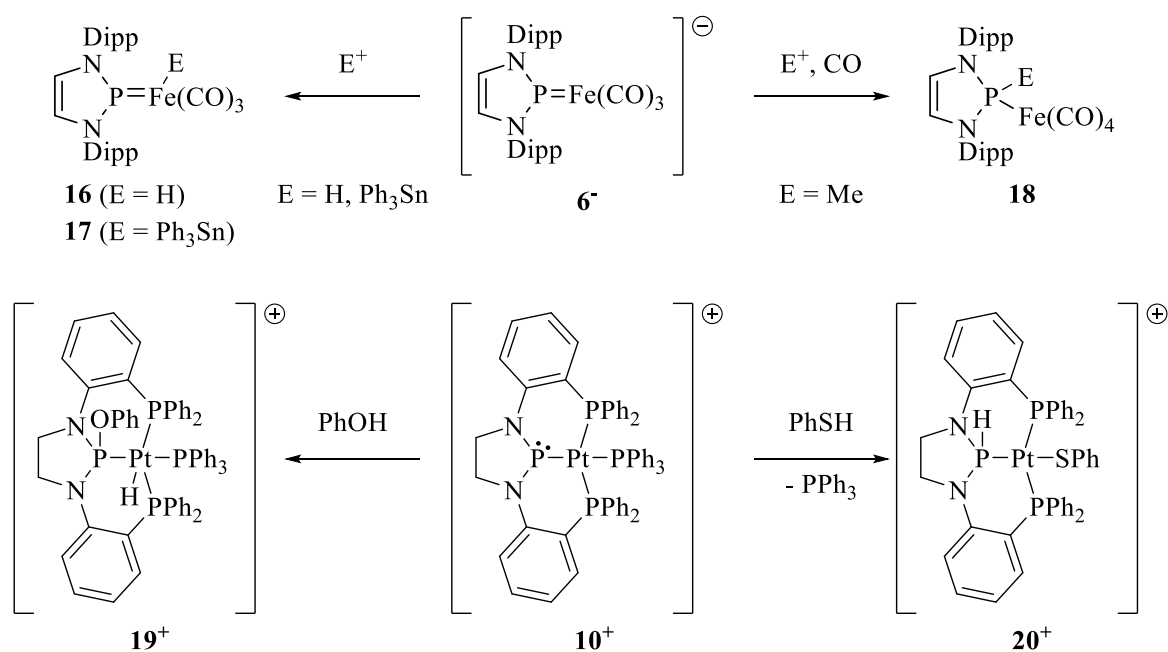
In Analogie zum NO-Liganden kann auch eine amphiphile Reaktivität bei NHP-Komplexen beobachtet werden, die als ein erster Hinweis für das „non-innocent“ Verhalten Metallgebundener NHPs gelten könnte. Üblicherweise zeigen sowohl kationische als auch neutrale Phospheniumkomplexe (Struktur **IV**, Abbildung 8) analog zu Fischer-Carbenen<sup>[67]</sup> und Carbonylkomplexen<sup>[68]</sup> elektrophilen Charakter am NHP-Phosphor. Repräsentativ sind die in Abbildung 12 dargestellten kationischen<sup>[69]</sup> und neutralen NHP-Komplexe,<sup>[70,71]</sup> deren Reaktion mit Nucleophilen neutrale respektive anionische Phosphankomplexe ergeben.



**Abbildung 12:** Beispiele für die Umsetzung eines kationischen<sup>[69]</sup> und eines neutralen<sup>[70,71]</sup> NHP-Komplexes mit Nucleophilen.

In Übereinstimmung mit dieser Analogie konnte Stadelmann aufzeigen, dass der anionische Phospheniumkomplex **6**<sup>-</sup> sowohl in Reaktion mit Brønstedtsäuren als auch mit Zinnelektrophilen einen nukleophilen Charakter am Metall offenbart (Abbildung 13).<sup>[29]</sup> Diese Reaktionen sind im Einklang mit spektroskopischen Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen, die einen Phospheniumcharakter des NHP-Liganden analog zu **13**<sup>[29]</sup> indizieren. Unerwarteter Weise wird aber bei der Reaktion mit MeI eine elektrophile Methylierung des

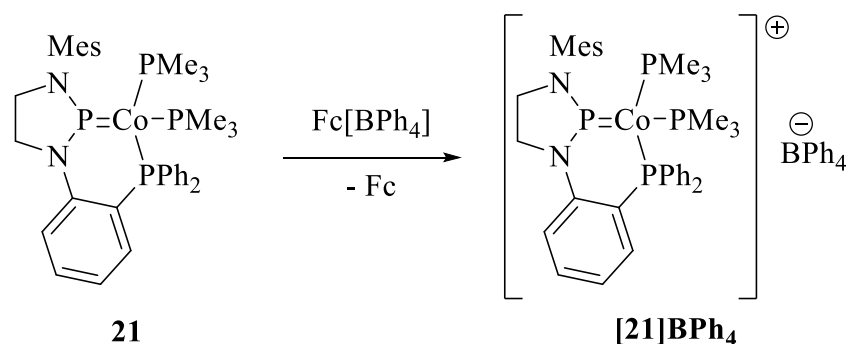
Phosphors beobachtet, was auch einen nukleophilen Charakter am NHP nahelegt. Eine ähnliche ambiphile Reaktivität konnte für den kationischen NHP-Pt-Komplex **10**<sup>+</sup>, beobachtet werden, der mit Phenol unter nukleophilem Angriff am NHP-Phosphor und Protonierung des Pt-Zentrums reagiert (**18**<sup>+</sup>). Stattdessen wird mit Thiophenol ein Produkt entgegengesetzter Regioselektivität (**19**<sup>+</sup>) gebildet (Abbildung 13).<sup>[72]</sup> Diese Befunde deuten darauf hin, dass die formale Einteilung in Phosphenium- und Phosphidoliganden lediglich Grenzfallbetrachtungen darstellen und es fließende Übergänge bezüglich der Reaktivität geben dürfte. Diese teils uneindeutige Zuordnung formaler Ladungen in NHP-Komplexen und die fließenden Übergänge zwischen beiden Grenzfallbetrachtungen zeigen ebenfalls eine weitere Parallele zu anderen „non-innocent“ Liganden auf.



**Abbildung 13:** Beispiele für die zweiseitige Reaktivität von NHP-Liganden (Metall-zentriertes Nukleophil oder NHP-zentriertes Nukleophil).<sup>[29,72]</sup>

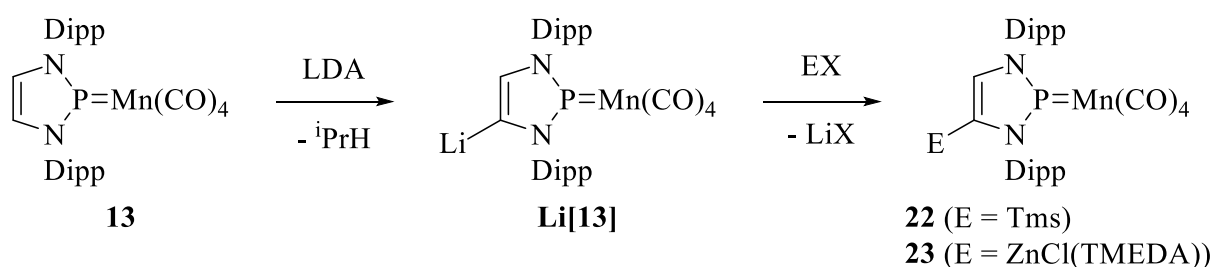
Neben der Untersuchung der Reaktivität bezüglich Nukleophilen und Elektrophilen stellt das Redoxverhalten von NHP-Komplexen ein deutlich weniger untersuchtes Feld dar. Von der Gruppe um Paine wurde die Umsetzung azyklischer Mo- und W-Phospheniumkomplexe mit Oxidationsmitteln wie Schwefel und Selen durchgeführt und deren Folgeprodukte charakterisiert.<sup>[73]</sup> Jedoch sind bisher wenige elektrochemische Untersuchungen an zyklischen Aminophosphenium- und NHP-Komplexen bekannt. Eine Ausnahme stellen die parallel zu den Arbeiten an dieser Dissertation veröffentlichten Studien an dem Cobalt-NHP-Pincer-Komplex **21** dar.<sup>[74]</sup> Anhand dieser konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Reduktion zwar chemisch irreversibel ist, aber hauptsächlich einen NHP-zentrierten Vorgang darstellt.

Demgegenüber stellt die Oxidation einen chemisch reversiblen Prozess dar, deren Produkt **[21]BPh<sub>4</sub>** durch die Reaktion von **21** mit [Fc]BPh<sub>4</sub> isoliert werden konnte (Abbildung 14). EPR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen offenbarten eine starke Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf dem NHP-Liganden und dem Cobaltzentrum. Dies stellt ein konkretes Beispiel für die postulierte<sup>[42]</sup> „non-innocence“ Metall-gebundener NHP-Liganden dar.



**Abbildung 14:** Oxidation des Co-NHP-Pincer Komplexes **21**.<sup>[74]</sup>

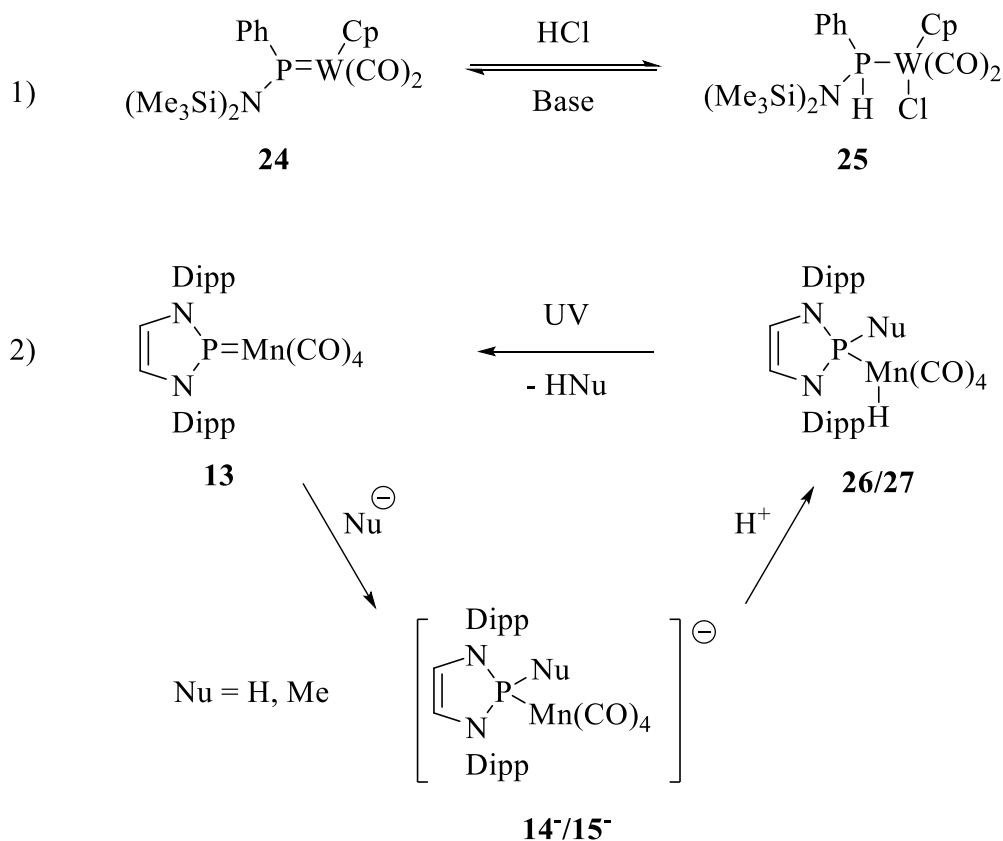
Eine weitere besondere Reaktivität weisen einige Diazaphospholeniumkomplexe auf, die bei Umsetzung mit sterisch anspruchsvollen Basen eine C4-Deprotonierung aufzeigen.<sup>[71]</sup> Wichtige Voraussetzung für eine solche Deprotonierung ist die sterische Abschirmung des NHP-Phosphoratoms, durch die ein nukleophiler Angriff am NHP-Phosphoratom, welches das elektrophile Zentrum des Komplexes darstellt, unterdrückt wird.<sup>[71]</sup> Die erhaltene C4-deprotonierte Spezies **Li[13]** konnte spektroskopisch nachgewiesen und die Folgeprodukte **22** und **23** aus der Abfangreaktion mit Elektrophilen isoliert werden (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** C4-Deprotonierung von **13** und anschließende Umsetzung mit Elektrophilen.<sup>[71]</sup>

Die Möglichkeit zur C4/C5-Funktionalisierung ist auch für die zu den NHP-Liganden isoelektronischen NHCs<sup>[75]</sup> und Triazoleniumsalze<sup>[76]</sup> bekannt. Hierbei gibt es allerdings einige grundlegende Unterschiede. Während für die C4-Funktionalisierung an einem NHC die C2-Position in einem Imidazoliumsalz durch einen geeigneten Substituenten blockiert sein muss,<sup>[77]</sup> können Triazoleniumsalze mit Amidbasen zum Triazolyliden deprotoniert werden.<sup>[78]</sup> Im Gegensatz dazu ist eine C4-Deprotonierung an freien Diazaphospholeniumsalzen bisher nicht beobachtet worden, da auch sterisch anspruchsvolle Amide mit

Halogenodiazaphospholenen unter nukleophilem Angriff am Phosphor reagieren.<sup>[79]</sup> Dies ist auf die starke Elektrophilie des NHP-Phosphoratoms zurückzuführen. Sämtliche Untersuchungen zur C4-Deprotonierung an NHP-Komplexen beschränkt sich bislang außerdem ausschließlich auf neutrale Mono- und Bisphospheniumkomplexe.<sup>[13]</sup>



**Abbildung 16:** Beispiele für die kooperative Reaktivität der P-M-Bindung in Phospheniumkomplexen: 1) Die reversible Anlagerung von HCl an **24**.<sup>[80]</sup> 2) Die schrittweise Anlagerung von H<sub>2</sub> und Methan an **13** sowie deren Freisetzung unter UV-Licht.<sup>[70,71]</sup>

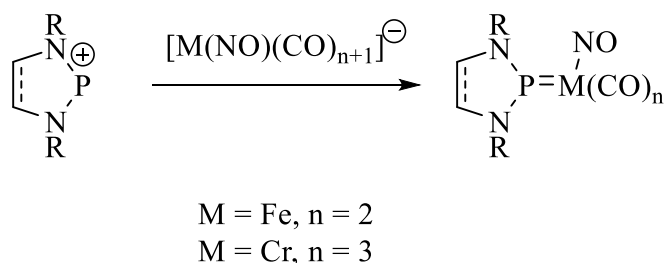
Ein Forschungsgebiet auf dem Übergangsmetallkomplexe mit Redox-aktiven Liganden immer mehr zum Einsatz kommen stellt die kooperative Hydrierung dar.<sup>[81]</sup> Der Begriff „kooperatives Verhalten“ bedeutet hierbei, dass das Metall und der Ligand direkt in den Aktivierungsprozess des Substrates involviert sind.<sup>[82]</sup> Prominente Beispiele für eine solche Metall-Ligandkooperation sind die katalytischen Hydrierungen mit Noyoris Ru-Amin/Amidokomplex<sup>[83]</sup> sowie mit Milsteins Pyridin-basierten Pincerkomplexen<sup>[84]</sup>. Da die P-M-Bindung in Übergangsmetallphospheniumkomplexen eine entgegengesetzte Partialladung vermuten lässt, könnte diese ebenfalls eine Einheit mit der Befähigung zur Metall-Ligandkooperation in Form einer Aktivierung von Nukleophil und Elektrophil darstellen. Als

erster Beleg für diese Hypothese kann die von der Gruppe um Paine für den azyklischen Wolfram-Phospheniumkomplex **24** beschriebene reversible Anlagerung von HCl an die P-W-Doppelbindung angesehen werden (Abbildung 16).<sup>[80]</sup> Aufbauend auf diesen Ergebnissen stellte Gediga eine Reaktion vor, bei der H<sub>2</sub> beziehungsweise CH<sub>4</sub> in zweistufigen Prozessen an die P-M-Doppelbindung in **13** angelagert werden können.<sup>[70,71]</sup> Dieser Prozess entspricht formal einer Anlagerung von H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> ist unter photolytischen Bedingungen umkehrbar, sodass formal von einer kooperativen Aktivierung ausgegangen werden kann. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass **13** als homogener Katalysator in der Dehydrogenierung von Amin-Boranen fungiert und ein erstes Beispiel für die Anwendung eines terminalen NHP-Komplexes in der Katalyse darstellt.<sup>[70]</sup>



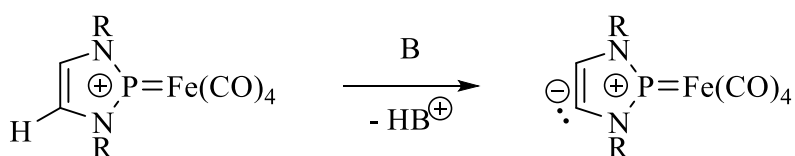
## 2. Zielsetzung

Aufbauend auf ersten Vorarbeiten zur Synthese und chemischen Charakterisierung eines NHP-NO-Eisen-Komplexes<sup>[85]</sup> sollte im ersten Teil dieser Arbeit die Eigenschaften und Reaktivität solcher Komplexe mit den Metallen Fe und Cr eingehender untersucht werden.



**Abbildung 17:** Synthetischer Ansatz zur Darstellung gemischter NHP-CO-NO-Komplexe des Eisens und Chroms.

Die auf diese Weise synthetisierten Komplexe ermöglichen den direkten Vergleich des Verhaltens des NHP- und des NO-Liganden in einem Komplex und damit eine Überprüfung der proklamierten Analogie zwischen NHP- und NO-Liganden.<sup>[42]</sup> Hauptziel ist, auf Grundlage röntgenstruktureller, NMR-, IR- und UV/VIS-spektroskopischer, elektrochemischer und quantenchemischer Untersuchungen, die Donor-/Akzeptoreigenschaften und den Ladungszustand der beiden Liganden zu evaluieren. Zusätzlich sollten die hieraus abgeleiteten Ladungszustände durch die Umsetzung mit Nucleophilen und Elektrophilen verifiziert werden.



**Abbildung 18:** C4-Deprotonierung eines kationischen NHP-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexes.

Nachdem die C4-Deprotonierung Übergangsmetall-gebundener NHPs bisher lediglich an neutralen Diazaphospholeniumkomplexen untersucht wurde und die im Zuge der Deprotonierung gebildeten anionischen Primärprodukte nicht isoliert werden konnten,<sup>[71]</sup> sollte im zweiten Teil der Arbeit die C4-Deprotonierung an einem kationischen Diazaphospholenium-Eisen-Komplex untersucht werden (Abbildung 18). Es wird erwartet, dass der neutrale Ladungszustand die Stabilität des Produktes erhöhen und seine Isolierung erleichtern könnte. Zum Erreichen des angestrebten Ziels sollte zunächst eine Synthese des kationischen Ausgangskomplexes ausgearbeitet werden, um anschließend dessen Reaktivität gegenüber Basen zu evaluieren. Hierbei ist es vordringlich zu klären, inwieweit eine Konkurrenz zwischen der C4-Deprotonierung und dem nukleophilen Angriff der Base am P-

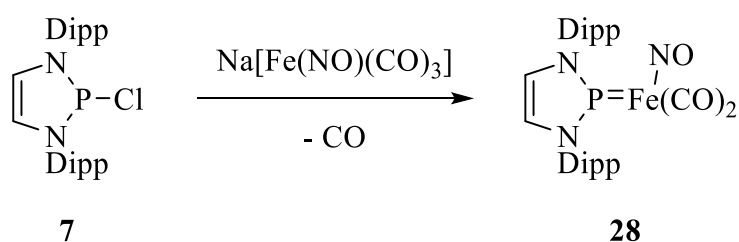
Atom besteht und wie eine unerwünschte P-Substitution gegebenenfalls unterdrückt werden kann.

Auf Grundlage der ersten beiden Teile der Arbeit soll im dritten Teil die Synthese von NHP-Eisen-Komplexen mit zusätzlichem Cyclopentadienid-Liganden genauer beleuchtet werden.

### 3. NHP-Nitrosyl-Carbonylkomplexe des Eisens und Chroms

#### 3.1 Synthese und Charakterisierung

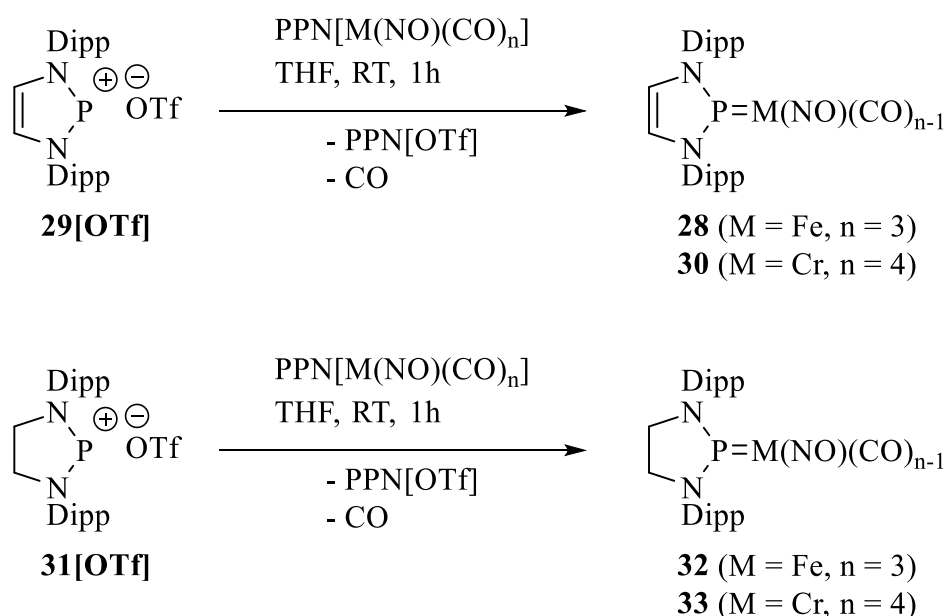
Die Darstellung neutraler NHP-Übergangsmetall-Carbonylkomplexe erfolgt üblicherweise durch die Umsetzung eines Carbonylmetallats mit einem entsprechenden zyklischen Diaminohalogenphosphan.<sup>[29,41,70,86–88]</sup> Nach dieser Synthesestrategie wurde in Vorarbeiten ein erster NHP-NO-Carbonyl-Eisen-Komplex ausgehend von  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  und einem Chlorodiazaphospholen **7** erhalten (Abbildung 19).<sup>[85]</sup> Hierbei wurde das  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  wie von Hieber et al.<sup>[63]</sup> beschrieben synthetisiert und aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Oxidation und UV-Licht in situ als etherische Lösung mit **7** umgesetzt. Entscheidende Nachteile dieser Vorgehensweise sind, dass die Synthese lediglich für Eisenkomplexe anwendbar ist und dass die unvermeidbare partielle Methanolyse des Chlorodiazaphospholens niedrige Ausbeuten bedingt und die Aufarbeitung der entstandenen Produkte erschwert.<sup>[85]</sup>



**Abbildung 19:** Darstellung von **28** durch eine Salzmetathese von  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  mit **7**.<sup>[85]</sup>

Um diese Nachteile zu umgehen, wurden als Nukleophile die bereits in den 1980er Jahren von der Gruppe um Gladfelter<sup>[65,66]</sup> synthetisierten PPN-Nitrosylferrate und -chromate eingesetzt, die aufgrund der Anwesenheit des weniger stark polarisierenden PPN-Kations eine erhöhte Stabilität aufweisen und als isolierte Reagenzien mit definierter stöchiometrischer Zusammensetzung eingesetzt werden können. Bei Umsetzungen mit **7** in Analogie zu der in Abbildung 19 beschriebenen Reaktion konnte bei RT allerdings keine Umsetzung des Chlorodiazaphospholens beobachtet werden, während bei erhöhter Temperatur eine unselektive Zersetzung der Edukte erfolgt. Ausgehend von der Annahme, dass das Ausbleiben der Reaktion auf eine unzureichende Elektrophilie des Phosphoratoms zurückgeht, wurde anstelle von **7** das stärker elektrophile Diazaphospholeniumtriflat **29[OTf]** eingesetzt.<sup>[89]</sup> Unter diesen Bedingungen konnte bereits bei RT und nach 30 min eine selektive Reaktion zu **28** beobachtet werden (Abbildung 20). Das Produkt konnte analog zur in Abbildung 19 beschriebenen Darstellung durch Umkristallisation aus Hexan isoliert werden. Durch eine analoge Reaktionsführung konnten der NHP-NO-Chrom-Komplex **30** und die entsprechenden Diazaphospholidinium-Komplexe **32** und **33** synthetisiert werden (Abbildung 20). Die

Diazaphospholenium-Komplexe wurden in moderaten Ausbeuten (**28**: 44 %, **30**: 47 %) erhalten. Die Isolierung der Diazaphospholidinium-Komplexe gelang nur in deutlich geringeren Ausbeuten (**32**: 9 %, **33**: 14 %) aufgrund einer unselektiveren Reaktion und höherer Verluste beim Umkristallisieren. Während sich die Eisenkomplexe im Festkörper stabil gegen Luftsauerstoff und -feuchtigkeit zeigten und sich in Lösung nur langsam zersetzten, wiesen die Chromkomplexe im Festkörper und in Lösung eine höhere Empfindlichkeit auf. Alle erhaltenen Komplexe konnten mittels NMR-, und IR-Spektroskopie (Tabelle 1) sowie durch Röntgenstrukturanalysen (Tabelle 2) charakterisiert werden.



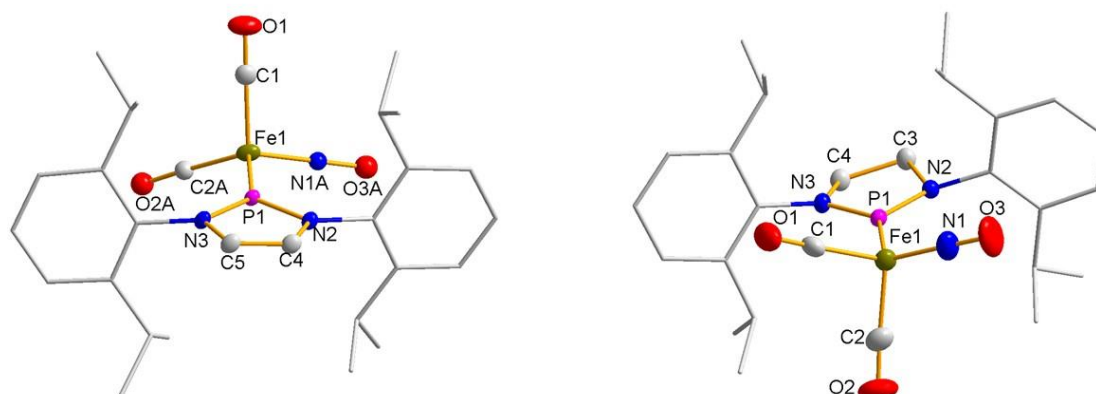
**Abbildung 20:** Darstellung der ungesättigten und gesättigten NHP-NO-Carbonyl-Eisen- (**28**, **32**) und Chrom-Komplexe (**30**, **33**).

**Tabelle 1:** Ausgewählte spektroskopischen Daten der Eisen- und Chrom-NHP-NO-Komplexe **28**, **30**, **32** und **33** sowie den Referenzverbindungen Na[Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>] und PPN[Cr(NO)(CO)<sub>4</sub>].

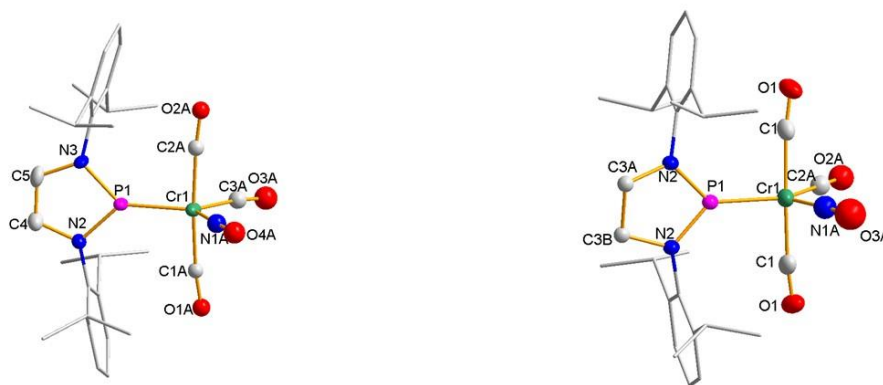
Komplex	$\delta^{31}\text{P}$ (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) [ppm]	$\tilde{\nu}_{\text{NO}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>28</b>	239.1	1735 <sup>a)</sup>	2000, 1951 <sup>a)</sup>
<b>32</b>	281.4	1724 <sup>b)</sup>	1994, 1940 <sup>b)</sup>
<b>30</b>	269.8	1688 <sup>a)</sup>	2025, 1968 <sup>a)</sup>
<b>33</b>	303.3	1678 <sup>b)</sup>	2029, 1966 <sup>b)</sup>
Na[Fe(NO)(CO) <sub>3</sub> ] <sup>c)</sup>	-	1646	1978, 1875
PPN[Cr(NO)(CO) <sub>4</sub> ] <sup>d)</sup>	-	1608	1993, 1895, 1850

a) in Hexan, b) in THF, c) aus Referenz [90], d) aus Referenz [66].

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der Komplexe **28**, **30**, **32** und **33** (Tabelle 1) ähneln denen bekannter NHP-Komplexe des Eisens<sup>[29,30]</sup> und des Chroms.<sup>[36,71]</sup>



**Abbildung 21:** Molekülstrukturen von **28** (links) und **32** (rechts) im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Der NO- und ein CO-Ligand in **28** weist eine Positionsfehlordnung auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur eine der beiden möglichen Orientierungen dargestellt. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 2 aufgelistet.



**Abbildung 22:** Molekülstrukturen von **30** (links) und **33** (rechts) im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Im Fall von **30** sind alle CO-Liganden, der NO-Ligand und ein NDipp-Substituent fehlgeordnet. Im Fall von **33** sind ein NO- und ein CO-Ligand sowie die Methylenkohlenstoffatome im NHP-Ring fehlgeordnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in beiden Fällen nur eine der beiden möglichen Orientierungen dargestellt. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

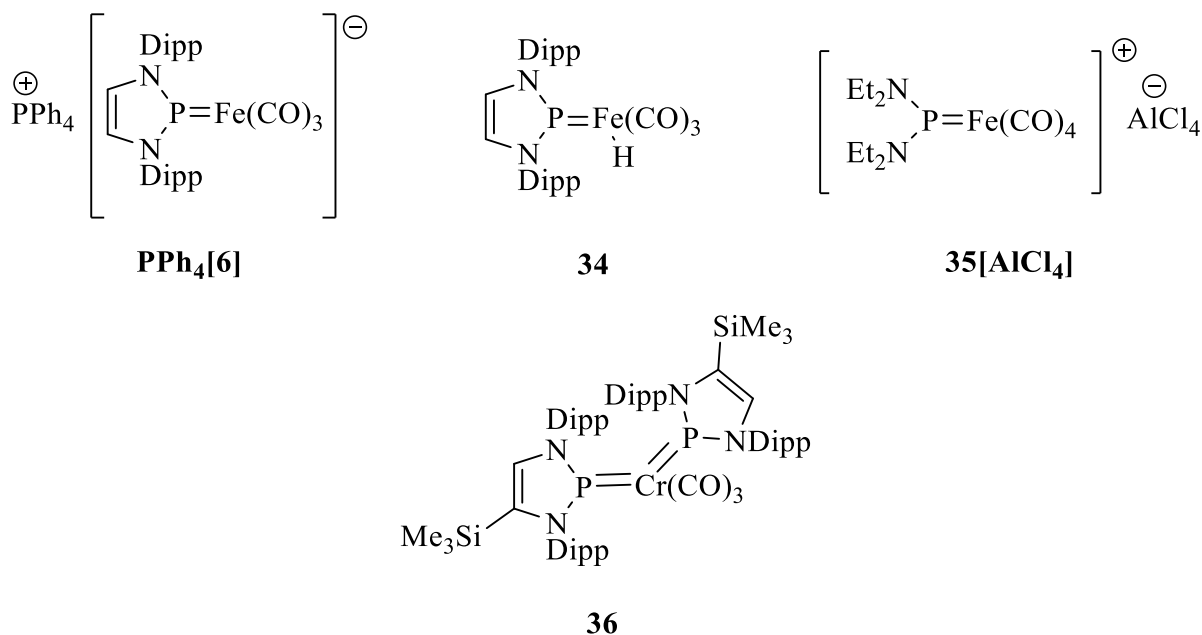
**Tabelle 2:** Ausgewählte Abstände und Winkel der Eisen- und Chrom-NHP-NO-Komplexe.

<b>Komplex</b>	<b>28</b>	<b>32</b>	<b>30</b>	<b>33</b>
$d$ (M-P1) [Å]	2.0331(5)	2.0291(6)	2.1360(16)	2.1345(14)
$d$ (M-N1) [Å]	-	1.665(2)	-	-
$d$ (N1-O3) [Å]	-	1.174(3)	-	-
$d$ (M-C1) [Å]	1.801(2)	1.788(2)	-	1.909(4)
$d$ (M-C2) [Å]	-	1.795(3)	-	-
$d$ (C1-O1) [Å]	1.147(3)	1.143(3)	-	1.143(4)
$d$ (C2-O2) [Å]	-	1.145(3)	-	-
$d$ (P1-N2) [Å]	1.6671(16)	1.6550(17)	-	1.647(3)
$d$ (P1-N3) [Å]	1.6778(15)	1.6778(15)	-	1.6443(18)
M-N1-O3 [°]	-	178.6(2)	-	-
M-C1-O1 [°]	177.77(19)	178.0(2)	-	173.7(3)
M-C2-O2 [°]	-	177.3(3)	-	-
$\Sigma \angle \text{P1}$ [°] <sup>a)</sup>	359.91(23)	359.69(20)	-	359.58(36)

a) Summe der Bindungswinkel um P1; alle nicht angegebenen Daten sind entweder aufgrund von Fehlordnung und/oder schlechter Datenqualität nicht diskutierbar.

Die Diskussion der Molekülstrukturen wird durch eine partielle Fehlordnung von NO und CO-Liganden erschwert (Abbildung 21, Abbildung 22), die allerdings ohne Einfluss auf die strukturellen Eigenheiten der NHP-Fragmente ist. Die beiden Eisenkomplexe weisen beinahe identische Fe-P-Abstände auf, wobei die Bindung in **32** (P-Fe: 2.0291(6) Å) etwas kürzer als in **28** (P-Fe: 2.0331(5) Å) ist. Diese Abstände liegen ziemlich genau zwischen den Werten für die von Stadelmann<sup>[29]</sup> beschriebenen anionischen Phospheniumkomplex **PPh<sub>4</sub>[6]** (P-Fe: 1.989(1) Å) beziehungsweise dem entsprechenden Hydridkomplex **34** (P-Fe: 2.011(1) Å) und dem von Cowley<sup>[91]</sup> beschriebenen kationischen azyklischen Diaminophospheniumkomplex **35[AlCl<sub>4</sub>]** (P-Fe: 2.10(5) Å) (Abbildung 23). Die P-Cr Abstände von **30** (P-Cr: 2.1360(16) Å) sowie **33** (P-Cr: 2.1345(14) Å) sind im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch und etwas länger als im einzigen bisher strukturell charakterisierten NHP-Chromkomplex **36** (P-Cr: 2.1130(4) Å, 2.1179(4) Å, Abbildung 23).<sup>[71]</sup> Anhand der generell kurzen Metall-Phosphor-Abstände in den Komplexen kann der P-M Bindung substantieller Doppelbindungscharakter zugewiesen werden. Dies, zusammen mit der trigonal-planaren Koordinationsumgebung an den P-Atomen (Winkelsummen am P-Atom: ca. 360 °, Tabelle 2), entspricht typischen

Eigenschaften eines Fischer-Carben analogen Phospheniumkomplexes und legt damit auch für die Komplexe **28**, **30**, **32** und **33** eine entsprechende Beschreibung nahe.<sup>[26,28]</sup>



**Abbildung 23:** Strukturen bekannter Diaminophospheniumkomplexe des Eisens und Chroms.<sup>[29,71,91]</sup>

Während die Eisenatome in **28** und **32** verzerrt tetraedrisch koordiniert sind, weisen die Chromatome in **30** und **33** eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf. Der NO- und ein CO-Ligand sind in **28** über zwei Positionen fehlgeordnet. Die dritte Position (senkrecht zur NHP-Ringebene) ist ausschließlich durch einen Carbonylliganden besetzt. Eine ähnliche Fehlordnung bezüglich des Nitrosyl- und eines Carbonylliganden tritt in den Chromkomplexen auf, wobei diese neben dem NHP-Liganden die beiden äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide besetzen und die axialen Positionen ausschließlich durch Carbonylliganden besetzt sind. Auch wenn eine detaillierte strukturelle Analyse der fehlgeordneten Liganden nicht möglich ist, kann das Vorliegen eines gewinkelten Nitrosylliganden in den Komplexen ausgeschlossen werden. Probleme mit der Unbestimmbarkeit von CO- und NO-Positionen in gemischten CO/NO-Komplexen sind durchaus üblich,<sup>[90]</sup> jedoch sind auch Fälle mit geordneten Strukturen bekannt.<sup>[92]</sup> Einen solchen Fall stellt **32** dar, bei dessen Molekülstruktur die Linearität der M-N-O Einheit (M-N1-O3: 178.6(2) °) aufgrund der nicht vorhandenen Positionsfehlordnung eindeutig belegt werden kann.

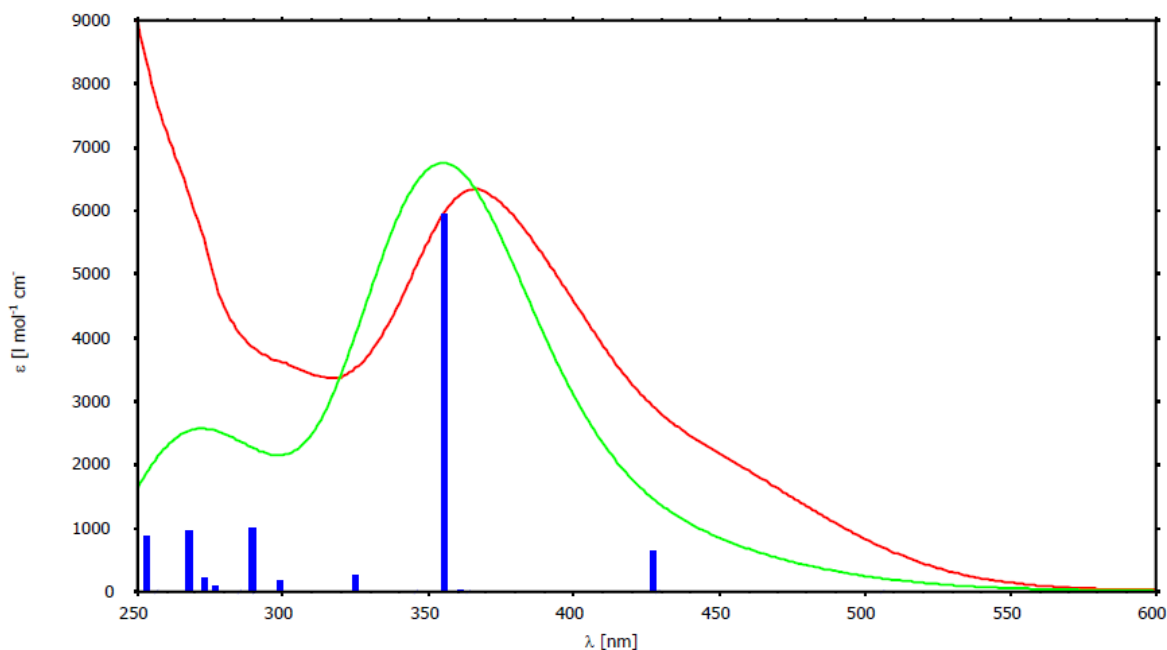
Die lineare Geometrie der M-N-O-Einheiten ist hierbei in Übereinstimmung mit dem Enemark-Feltham-Modell,<sup>[51]</sup> da die erhaltenen Komplexe als {FeNO}<sup>10</sup>- beziehungsweise {CrNO}<sup>8</sup>-Einheiten gemäß der Enemark-Feltham-Notation zu beschreiben sind. Außerdem sagt das

Modell korrekt die Besetzung einer äquatorialen Position der trigonalen Bipyramide in den beiden Chromkomplexen **30** und **33** durch den NO-Liganden voraus.

Aufgrund der Möglichkeit, den NO-Liganden in der Molekülstruktur von **32** eindeutig zu lokalisieren, kann die Bindungssituation in der Fe-N-O-Einheit anhand der strukturellen Daten tiefergehend analysiert werden. Im Vergleich zum Komplex  $\text{Ti}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  (Fe-N: 1.659(11) Å, N-O: 1.174(3) Å)<sup>[92]</sup> weist **32** eine ähnliche Fe-N-Bindungslänge (Fe-N: 1.665(2) Å) und einen kürzeren N-O-Abstand (N-O: 1.174(3) Å) auf. Die N-O-Bindung ist damit außerdem immer noch länger als in freiem NO (N-O: 1.154 Å)<sup>[55]</sup>. Dies weist darauf hin, dass die Bindungsordnung näher an einer Zweifach- als an einer Dreifachbindung liegt. Ausgehend von dieser Beschreibung kann **32** wie das Hieber-Anion  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]^-$  als Nitroxid-(NO<sup>-</sup>)Komplex<sup>[54]</sup> beschrieben werden. Ausgehend von dieser Annahme ist die Verkürzung der N-O-Bindung darauf zurückzuführen, dass durch die formale Substitution eines neutralen Carbonyl- durch einen kationischen NHP-Liganden, der einen stärkeren  $\pi$ -Akzeptorliganden darstellt,<sup>[26-28]</sup> die negative Ladung am Nitroxidliganden reduziert und die N-O-Bindung gestärkt wird.

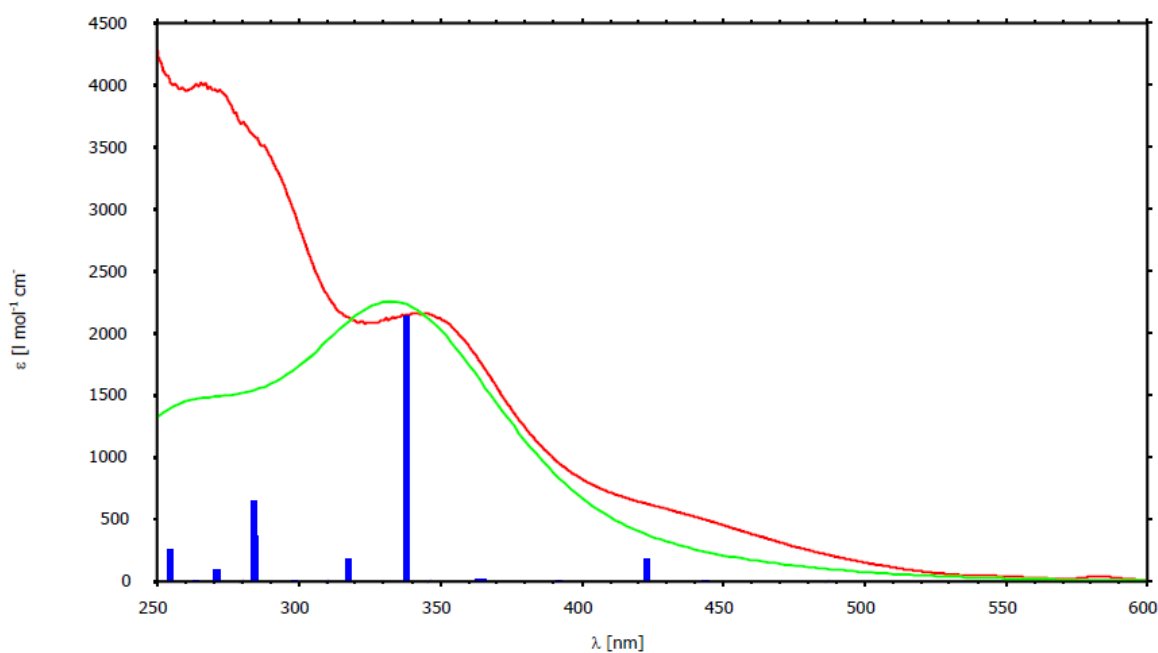
Einen weiteren Einblick in die Wechselwirkung von NHP- und NO-Liganden liefern die IR-Spektren der Komplexe **28**, **32**, **30** und **33** (Tabelle 1). Die NO-Schwingungsbanden sind im Vergleich zu  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ <sup>[54,90]</sup> und  $\text{PPN}[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CO})_4]$ <sup>[66]</sup> in **28** und **30** um 80-90 cm<sup>-1</sup> und in **32** und **33** um 70-80 cm<sup>-1</sup> blauverschoben. Alle Werte liegen unterhalb der Schwelle von 100 cm<sup>-1</sup>, die als typische Verschiebung bei der Erhöhung der Ladung des Gesamt-Komplexes um eine Einheit zu erwarten wäre.<sup>[48]</sup> Gleichzeitig liegt der Anstieg oberhalb von 10 cm<sup>-1</sup>, die bei der Substitution eines Carbonylliganden durch einen neutralen Akzeptor-Phosphanliganden wie etwa PF<sub>3</sub> typisch sind.<sup>[47]</sup> Darüber hinaus sind die Wellenzahlen der  $\nu\text{NO}$ -Moden niedriger als die Mittelwerte in den entsprechenden neutralen „Referenz“-Verbindungen Fe(NO)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (1796 cm<sup>-1</sup>) und Cr(NO)<sub>4</sub> (ca. 1750 cm<sup>-1</sup>)<sup>[47]</sup> und außerdem deutlich niedriger als in freiem NO (1875 cm<sup>-1</sup>) oder NO<sup>+</sup> (2377 cm<sup>-1</sup>).<sup>[48]</sup> Diese Daten erhärten die aus den kristallographischen Daten abgeleitete Hypothese, dass der NHP-Ligand den Nitroxidcharakter am NO-Liganden reduziert, dieser aber nach wie vor wie im Hieber-Anion als solcher vorliegt. Die in den ungesättigten NHP-Komplexen **28** und **30** gegenüber den gesättigten Vertretern **32** und **33** beobachtete stärkere Blauverschiebung der NO-Banden ist im Rahmen des Erklärungsmodells darauf zurückzuführen, dass die ungesättigten Diazaphospholeniumliganden eine leicht erhöhte  $\pi$ -Acidität im Vergleich zu den Diazaphospholidiniumliganden aufweisen.<sup>[11]</sup>



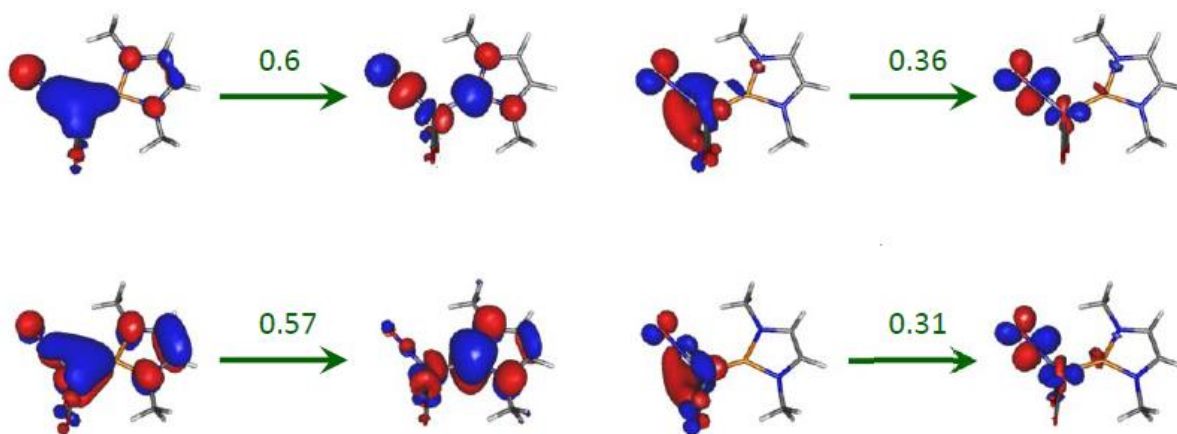


**Abbildung 24:** Überlagerung des UV/VIS-Spektrums von **28** ( $c = 4.0 \cdot 10^{-5}$  M in MeCN, in rot) mit dem simulierten Spektrum von **Me-28** (TD-RCAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ//U $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ-Niveau, in grün). Die blauen Balken repräsentieren die Wellenlängen und die Oszillatorstärke der einzelnen berechneten Übergänge. Das berechnete Spektrum und die Oszillatorstärke wurden bezüglich der Intensität dem experimentellen Spektrum angepasst.

Die UV/VIS-Spektren von **28** (Abbildung 24) und **32** (Abbildung 25) zeigen breite Absorptionsbanden mit je einem Maximum bei 366 nm (**28**) beziehungsweise bei 345 nm (**32**) und Schultern bei 450 nm (**28**) und 420 nm (**32**) im sichtbaren Bereich. Die UV/VIS-Spektren der Chromkomplexe (**30** und **33**) ergaben keine verwertbaren Resultate, was aller Voraussicht nach auf Zersetzung der Proben zurückzuführen ist. Die beiden Banden in den Spektren der Eisenkomplexe werden zwei elektronischen Anregungen zugeordnet. Diese beiden Absorptionen werden beim Wechsel von einem ungesättigten zu einem gesättigten NHP-Liganden rotverschoben. Dies bedeutet, dass der NHP-Ligand in beiden Übergängen involviert sein muss.



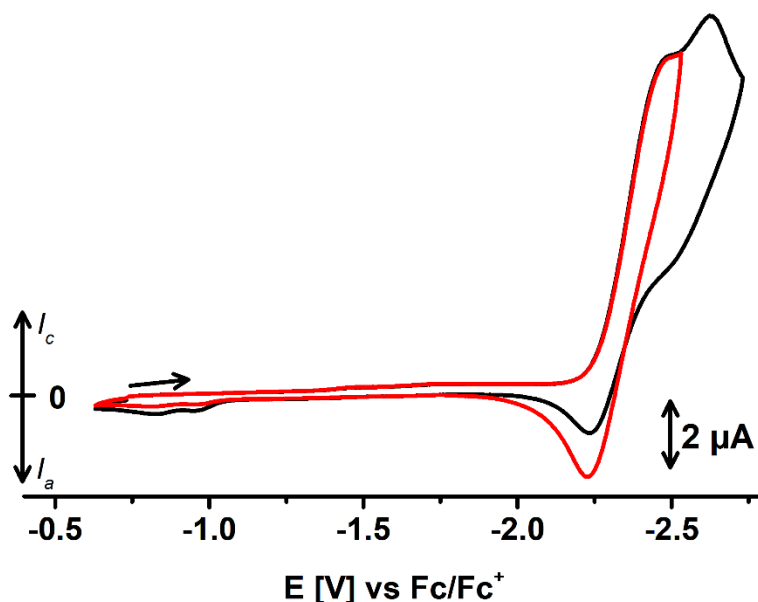
**Abbildung 25:** Überlagerung des UV/VIS-Spektrums von **32** ( $c = 1.9 \cdot 10^{-4}$  M in MeCN in rot) mit dem simulierten Spektrum von **Me-32** (TD-RCAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ//U $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ-Niveau, in grün). Die blauen Balken repräsentieren die Wellenlängen und die Oszillatorstärke der einzelnen berechneten Übergänge. Das berechnete Spektrum und die Oszillatorstärke wurden bezüglich der Intensität dem experimentellen Spektrum angepasst.



**Abbildung 26:** Darstellung der dominierenden Beiträge zu den *Natural Transition Orbitals*<sup>[93]</sup> der ersten beiden elektronischen Übergänge für **Me-32** (TD-RCAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ//U $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ-Niveau). Berechnete Übergangswellenlängen und Oszillatorstärken:  $\lambda = 427.2$  nm,  $f = 0.0260$  (Übergang 1, oben),  $\lambda = 353.3$  nm,  $f = 0.2377$  (Übergang 2, unten).

Um diese Hypothese zu belegen wurden zeitabhängige TD-DFT-Rechnungen an den Modellverbindungen **Me-28** und **Me-32** (mit NMe- anstelle von mit hohem Rechenaufwand verbundenen NDipp-Substituenten) durchgeführt. Die Analyse der *Natural Transition*

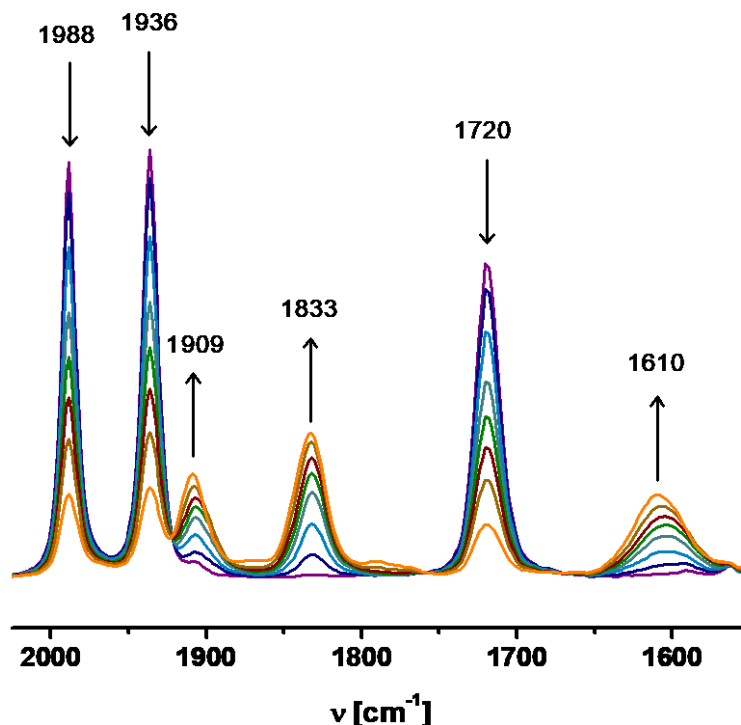
*Orbitals*<sup>[93]</sup> (Abbildung 26) bestätigt zunächst die Hypothese, dass die beiden Banden zwei elektronischen Übergängen zuzuordnen sind. Beide Übergänge sind auf die Anregung eines Elektrons aus einem Orbital mit ausgeprägtem 3d(Fe)- beziehungsweise Fe-(NO,CO)- Bindungscharakter vorzugsweise in ein virtuelles  $\pi^*$ -Orbital des NO oder des NHP-Fragments zurückzuführen und weisen demzufolge starken MLCT-Charakter auf. Wie bereits für einige NHP-Pt- und Pd-Komplexe beschrieben,<sup>[94]</sup> weist die NHP-Einheit hauptsächlich Akzeptoreigenschaften auf, während der NO-Ligand eher ausgeglichene Donor-Akzeptoreigenschaften zeigt.



**Abbildung 27:** Darstellung eines Cyclovoltammogramms einer Lösung von **28** in THF (Scanrate: 15 mV/s, Leitsalz:  $n\text{Bu}_4\text{NOTf}$ ). Die rote Linie zeigt ein Cyclovoltammogramm, das bei reduziertem Potentialbereich erhalten wurde. Aufgrund des Überlapps der beiden Reduktionsprozesse bei -2.33 und -2.68 V wurden keine quantitative Bestimmung des Peakstromverhältnisses ( $I_c/I_a$ ) vorgenommen.

Um einen zusätzlichen vertiefenden Einblick in die elektronische Struktur der NHP-NO-Komplexe zu gewinnen und die Zuordnung der formalen Ladungszustände ( $\text{NHP}^+/\text{Fe}^0/\text{NO}^-$ ) zu erhärten, wurde das Elektronentransferverhalten der Komplexe untersucht. Hierbei wurden lediglich für **28** aussagekräftige Resultate erhalten. Das CV einer THF-Lösung von **28** zeigt zwei Reduktionen bei -2.33 und -2.68 V (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Der erste Prozess liefert eine Reoxidationswelle bei Umkehr der Scanrichtung. Das Peakstromverhältnis liegt zwar deutlich unter 1, vergrößert sich jedoch, wenn die Scanrichtung direkt nach dem ersten

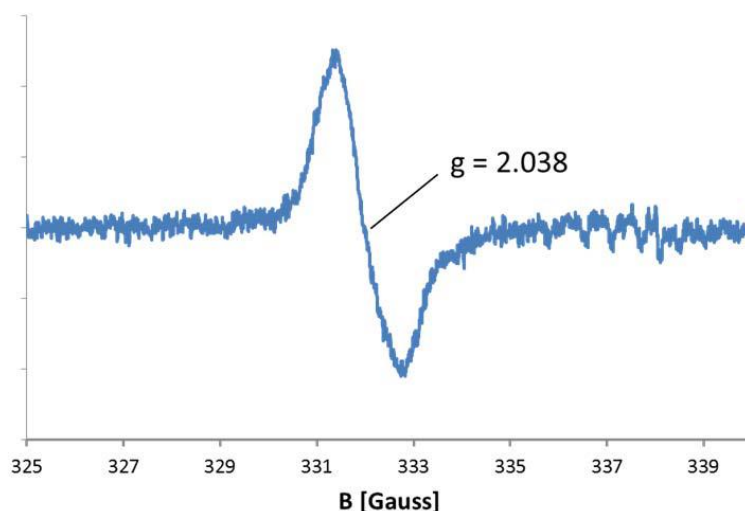
Reduktionsprozess umgekehrt wird (rote Linie Abbildung 27). Diese Befunde lassen sich so interpretieren, dass der zweite Prozess aufgrund von chemischen Folgereaktionen irreversibel ist, wohingegen der erste Prozess chemische Reversibilität zeigt.



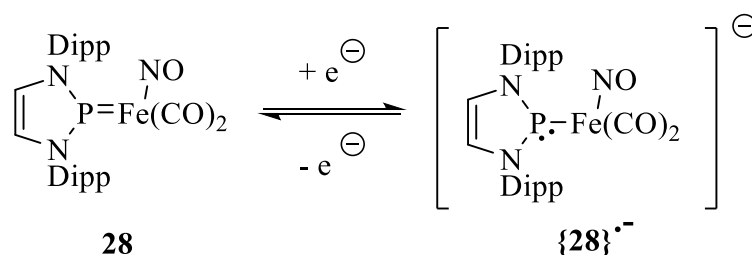
**Abbildung 28:** IR-spektroelektrochemische Untersuchung der ersten Reduktion von **28** in THF (Leitsalz:  $n\text{Bu}_4\text{NOTf}$ ).

Diese Interpretation konnte durch IR-spektroelektrochemische Untersuchungen (Abbildung 28) erhärtet werden. Die elektrochemische Reduktion von **28** führt initial zur Bildung eines Produkts, das wie **28** drei  $\nu\text{CO/NO}$ -Schwingungsmoden aufweist, die im Vergleich mit **28** allesamt rotverschoben sind. Längere Elektrolyse bei konstantem Potential führte zum Auftreten zusätzlicher Banden, die auf Folgeprodukte zurückzuführen sind. Bei Umkehr der Scanrichtung konnte jedoch 70 % an **28** zurückerhalten werden. Ein EPR-Spektrum, welches während der elektrochemischen Reduktion von **28** aufgenommen wurde, zeigt ein einziges breites isotropes Signal ( $g = 2.038$ , Abbildung 29), das die Bildung einer EPR-aktiven Spezies bestätigt. Aufgrund nicht aufgelöster Hyperfeinstruktur konnte keine weitergehende strukturelle Information über die Spezies erhalten werden. Darüber hinaus ist nicht ersichtlich, ob das Signal dem Primärprodukt der Reduktion oder weiteren Folgeprodukten zuzuordnen ist. Auf Basis der vorliegenden Erkenntnisse wird das Produkt der Reduktion als Radikalanion  $\{\mathbf{28}\}^{\cdot-}$  formuliert (Abbildung 30). Strukturell lässt sich anhand der NO-Schwingungsmode in  $\{\mathbf{28}\}^{\cdot-}$  ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ) und der Rotverschiebung von  $110\text{ cm}^{-1}$  (bei

Einführung einer zusätzlichen negativen Ladung wären theoretisch  $145\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten)<sup>[47]</sup> im Vergleich zu **28** ableiten, dass die zusätzliche negative Ladung zu einem beträchtlichen Anteil auf dem NHP-Liganden lokalisiert ist. Eine ähnliche Schlussfolgerung wurde bereits für Cobalt-Komplexe mit chelatisierenden NHP-Liganden gezogen.<sup>[74]</sup>



**Abbildung 29:** X-Band EPR-Spektrum einer 0.02 M Lösung von **28** in THF/0.2 M NBu<sub>4</sub>OTf aufgenommen während der Elektrolyse der Lösung bei einer konstanten Spannung von 2.5 V.



**Abbildung 30:** Chemische Interpretation des ersten Reduktionsprozesses von **28**.

Zur Überprüfung der Interpretation von Molekülstrukturen, IR- und elektrochemischen Daten der NHP-NO-Komplexe wurden DFT-Rechnungen an N-Methyl-substituierten Modellverbindungen (**Me-28**, **Me-32**, **Me-30**, **Me-33**) durchgeführt. Die Energieoptimierung der molekularen Strukturen erfolgte mit den Funktionalen B3LYP<sup>[95]</sup> und  $\omega$ B97xD<sup>[96]</sup> mit einem aug-cc-pVDZ-Basissatz.<sup>[97-99]</sup> Die Resultate, die für **Me-28** und **Me-32** auf dem R $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ Niveau erhalten wurden, zeigten eine RHF/UHF-Instabilität. Durch die Reoptimierung unter Verwendung eines *unrestricted* U $\omega$ B97xD/aug-ccVDZ Ansatzes wurden elektronisch stabile Minimumstrukturen erhalten, die minimal unterschiedliche Atomkoordination und eine leicht niedrigere Energie aufweisen (( $\Delta E = -0.3$  (**Me-28**),  $-0.6$  (**Me-32**) kcal mol<sup>-1</sup>). Die folgende Diskussion soll allerdings auf Grundlage der  $\omega$ B97xD-Daten

geführt werden, da diese eine leicht bessere Übereinstimmung mit den verfügbaren kristallographischen Daten der Komplexe aufzeigen.

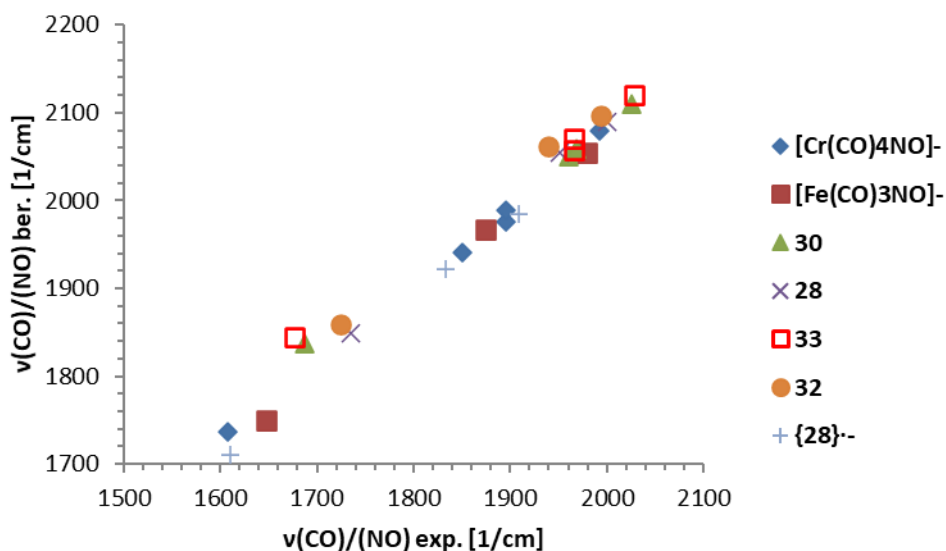
Die optimierten Strukturen geben die P-M, P-N und N-O Abstände sowie die trigonal-planare Geometrie am Phosphor beziehungsweise die Linearität der NO-Einheit wieder (Tabelle 3). Nach den Rechnungen ist im Falle der Chromkomplexe die äquatoriale Position der trigonalen Bipyramide für den NO-Liganden begünstigt ( $\Delta G_0 = -7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Vergleich zu dem Isomer mit NO in axialer Position). Im Falle der Eisenkomplexe zeigt sich außerdem, dass die Anordnung des NO-Liganden senkrecht zur NHP-Ringebene nicht bevorzugt wird, was sich ebenfalls mit den strukturellen Daten deckt (Abbildung 21). Der größte strukturelle Unterschied zwischen Rechnung und Experiment ist, dass im Falle der Chromkomplexe in **Me-30** und **Me-33** der NHP-Ring in Bezug zur Achse des Metall-Koordinationspolyeders leicht gekippt ist, während in den Molekülstrukturen von **30** und **33** die NHP-Ringe annähernd coplanar zu dieser vorliegen (Abbildung 22). Dieser Effekt wurde bereits in anderen Fällen beobachtet<sup>[87]</sup> und ist auf die unterschiedliche Form der N-Substituenten zurückzuführen. Konformationsuntersuchungen zeigen zusätzlich, dass Rotamere mit NO senkrecht zur NHP-Ringebene (**Me-28**) beziehungsweise parallel zu dieser (**Me-30**) keine Minima aber energetisch niedrig liegende Übergangszustände ( $\Delta G_0^\ddagger = 3.2$  (**Me-28**),  $5.0$  (**Me-30**)  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) bezüglich der Rotation des Metall-Fragments entlang der M-P Bindung darstellen. Zusätzlich zu den gefundenen strukturellen Übereinstimmung konnte die Validität der berechneten Modellverbindungen durch eine enge Korrelation der berechneten und experimentell bestimmten  $\nu\text{CO/NO}$ -Schwingungsmoden für **28**, **32**, **30** und **33** sowie die Anionen  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-/[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NO})]^-$  (Abbildung 31) aufgezeigt werden. Hieraus kann abgeleitet werden, dass das theoretische Modell eine qualitativ korrekte Darstellung der Veränderung in der elektronischen Struktur innerhalb der untersuchten Verbindungen liefert.

Für eine tiefer gehende Analyse der Bindungssituationen wurden NBO-Analysen<sup>[100]</sup> an den berechneten Strukturen durchgeführt. Trotz der Tatsache, dass WBIs, wie bereits in früher untersuchten NHP-Komplexen festgestellt,<sup>[29,70,71,87,94]</sup> einen substantiellen kovalenten Charakter der Metall-Ligand-Wechselwirkung andeuten, was eine strikte Aufteilung von Elektronendichte zwischen Metall und Liganden und eine präzise Zuordnung von Oxidationsstufen strittig macht, erlaubt die Betrachtung atomarer Populationen und Besetzungen ausgewählter Kohn-Sham-Orbitale und NBOs zumindest eine qualitative Interpretation.

**Tabelle 3:** Vergleich ausgewählter struktureller Daten in **28**, **32**, **30** und **33** mit den berechneten Daten von **(Me,H)-28**, **Me-32**, **Me-30**, **Me-33** und **(H,Me)-{28}<sup>-</sup>**. Die Energieoptimierung erfolgte auf dem U $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ (Fe) beziehungsweise auf dem R $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ Niveau (Cr). Alle Abstände sind in Å und alle Winkel in ° angegeben.

Verbindung <sup>a)</sup>		M	M-P	M-N	M-C	N-O	P-N	M-N-O	$\Sigma$ (XPY)
<b>28</b>	exp	Fe	2.0331(5)	-	-	-	1.667(2) 1.678(2)	-	359.7(2)
<b>Me-28</b> ( $C_s$ )	ber	Fe	2.035	1.654	1.803 1.803	1.174	1.695 1.695	179.6	360.0
<b>H-28</b> ( $C_s$ )	ber	Fe	2.026	1.653	1.806 1.806	1.171	1.697 1.695	180.0	360.0
<b>32</b>	exp	Fe	2.0291(6)	1.665(2)	1.788(2) 1.795(3)	1.174(3)	1.644(2) 1.655(2)	178.6(2)	359.9(2)
<b>Me-32</b>	ber	Fe	2.028	1.652	1.799 1.801	1.172	1.678 1.678	179.4	360.0
<b>Me-{28}<sup>-</sup></b>	ber	Fe	2.187	1.693	1.755 1.779	1.203	1.762 1.766	175.9	322.3
<b>H-{28}<sup>a-b)</sup></b>	ber	Fe	2.149	1.634	1.752 1.752	1.193	1.765 1.765	176.2	331.9
<b>30</b>	exp	Cr	2.136(2)	-	-	-	1.676(4) 1.686(4)	-	360.0(5)
<b>Me-30</b>	ber	Cr	2.126	1.709	1.866 1.871 1.935	1.169	1.699 1.700	178.2	360.0
<b>33</b>	exp	Cr	2.135(2)	-	-	-	1.647(3) 1.647(3)	-	359.6(4)
<b>Me-33</b>	ber	Cr	2.132	1.682	1.892 1.900 1.901	1.168	1.687 1.687	177.9	359.8

a) Sofern nicht anderweitig angegeben erfolgte die Energieoptimierung in  $C_1$ -Symmetrie; b) optimiert in  $C_s$ -Symmetrie auf dem R $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ-Niveau.



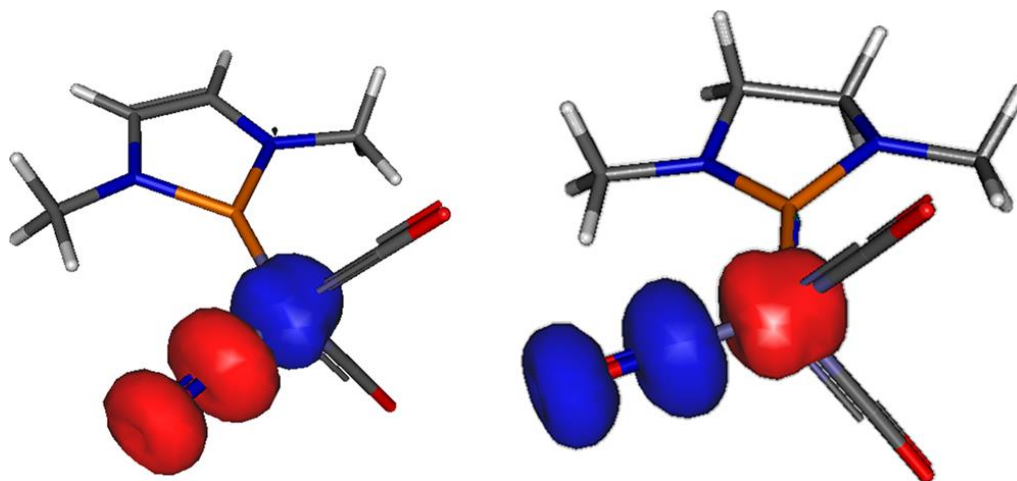
**Abbildung 31:** Vergleich der erhaltenen experimentellen Wellenzahlen der  $\nu_{\text{CO/NO}}$ -Schwingungsmoden der Komplexe **28**, **32**, **30**, **33**, **{28}**<sup>-</sup>, PPN[Fe(CO)<sub>3</sub>(NO)] und PPN[Cr(CO)<sub>4</sub>(NO)] mit den berechneten Werten für die Modellverbindungen **Me-28**, **Me-32**, **Me-30**, **Me-33**, **Me-{28}**<sup>-</sup> und der Metallatanionen [Fe(CO)<sub>3</sub>(NO)]<sup>-</sup> und [Cr(CO)<sub>4</sub>(NO)]<sup>-</sup>, die alle im Zuge einer U $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ (Eisenkomplexe) oder R $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ (Chromkomplexe) harmonischen Frequenzrechnung erhalten wurde. Als lineare Regression wurde folgende Abhängigkeit erhalten:  $\nu_{\text{ber}} = 0.8887 \nu_{\text{exp}} + 306.4$  ( $R^2 = 0.990$ ).

Populations-Analysen an den Chrom-Komplexen **Me-30** und **Me-33** sagen für den NO-Liganden eine leicht negative Partialladung und für den NHP-Liganden eine deutlich positive Partialladung voraus ((**Me-30**:  $q(\text{NO}) = -0.07$ ,  $q(\text{NHP}) = 0.56$ ; **Me-33**:  $q(\text{NO}) = -0.06$ ,  $q(\text{NHP}) = 0.63$ ). Die Analyse der NBOs zeigt, dass die Atome in der NO-Einheit via Doppelbindung verbunden sind und dass sowohl der NHP- als auch der NO-Ligand mit dem Metall durch eine Kombination einer dativen P-Cr beziehungsweise N-Cr  $\sigma$ -Bindung und kovalenten  $\pi$ -Bindungen interagieren. Diese Wechselwirkungen sind darauf zurückzuführen, dass Elektronendichte auf das Metallcarbonylfragment und von dort auf die NHP-Einheit verschoben wird. Aufgrund der Tatsache, dass der zweite Effekt weniger stark ausgeprägt ist, kommt es zum Aufbau einer leichten negativen Überschuss-Ladung am Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment und einer erhöhten Population der Metall d-Orbitale ( $d^{6.38/6.36}$  für **Me-30/Me-33** gegenüber  $d^6$  eines Chromatoms in formaler Oxidationsstufe 0), während der NHP-Ligand eine positive Partialladung behält und dessen elektrophiler Charakter somit aufrecht erhalten bleibt. Insgesamt lässt sich die Metall-Ligand-Bindungssituation als Wechselwirkung eines neutralen Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragments mit einem anionischen Nitroxid als  $\sigma$ -/ $\pi$ -Donor- und einem kationischen NHP als  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorligand darstellen. Der geringfügige Unterschied in den Partialladungen des NHP ( $q(\text{NHP}) = 0.56/0.63$  für **Me-30/Me-33**) weist wie bereits anhand der



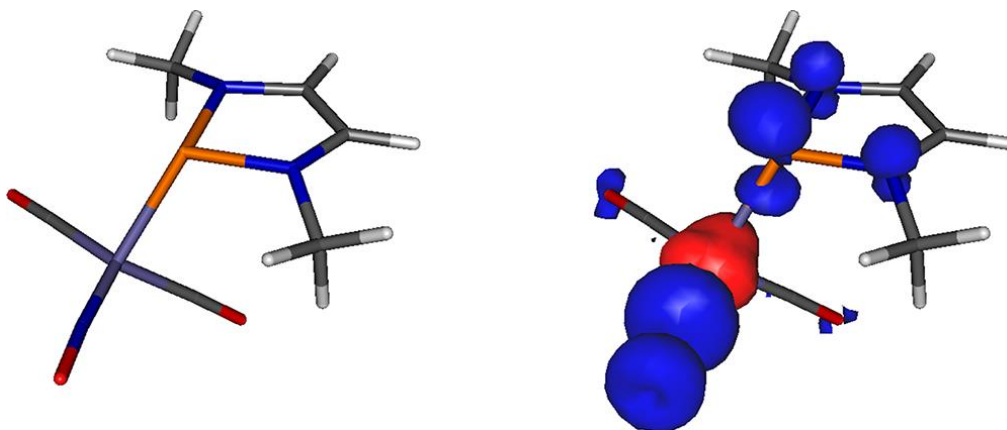
IR-Spektren zeigen darauf hin, dass der ungesättigte NHP-Ligand einen stärkeren  $\pi$ -Akzeptorliganden darstellt. Die Beobachtung einer 4-Elektronen-3-Zentren-Wechselwirkung, die einerseits die Cr-N Bindung stärkt ( $\text{WBI}(\text{Cr-N}) = 1.29/1.30$  gegenüber  $\text{WBI}(\text{Cr-P}) = 0.82/0.87$  für **Me-30/Me-33**) und andererseits die N-O Bindung schwächt ( $\text{WBI}(\text{N-O}) = 1.77$  für **Me-30/Me-33**), sowie die partielle Besetzung antibindender  $\pi^*(\text{Cr-N})$  und  $\pi^*(\text{Cr-P})$  NBOs weist darauf hin, dass die elektronische Struktur stark delokalisiert ist. Für eine korrekte Beschreibung wäre deshalb die Betrachtung mehrerer Resonanzstrukturen notwendig.

Die Populationsanalysen der mittels U $\omega$ B97xD/augccVDZ für die Eisenkomplexe **Me-28** und **Me-32** erhaltenen Elektronendichte weisen auf einen stärkeren Fluss von Ladungsdichte in Richtung des NO-Liganden hin, während die Partialladung der NHP-Liganden ähnlich zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Chromkomplexen ist (**Me-28**:  $q(\text{NO}) = -0.26$ ,  $q(\text{NHP}) = 0.60$ ; **Me-32**:  $q(\text{NO}) = -0.24$ ,  $q(\text{NHP}) = 0.54$ ). Die negative Partialladung auf dem  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragment ( $-0.34/-0.30$  für **Me-28/Me-32**) sowie die Metall d-Elektronenpopulation ( $d^{7.81}$  in beiden Spezies) deutet an, dass die formale Oxidationsstufe bei 0 liegt. Generell zeigt sich im Vergleich zu den Chromkomplexen eine geringere Abweichung von der „idealisierten“ Situation ( $\text{NHP}^+/\text{Fe}^0/\text{NO}^-$ ). Die WBIs, die die kovalente P-Fe ( $0.71/0.75$  für **Me-28/Me-32**) beziehungsweise Fe-N ( $1.06$  für beide Spezies) repräsentieren, weisen niedrigere Werte als in den entsprechenden Chrom-Komplexen auf, wohingegen der WBI der N-O Bindung (jeweils  $1.79$ ) unberührt bleibt. Eine weitere Interpretation der NBOs stellt sich als schwierig dar, da sich die Bindungen in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spindomäne beträchtlich unterscheiden. Ein gewisser Einblick kann jedoch bei Betrachtung der Spindichtevertelung erhalten werden. Hierbei kann festgestellt werden, dass ein erhebliches Maß an  $\alpha$ -Spindichte im  $\pi$ -System des NO-Liganden ( $n_\alpha = 0.73/0.67$  **Me-28/Me32**) und ein erhöhter Anteil der  $\beta$ -Spindichte in den d-Orbitalen des Eisens ( $n_\beta = 0.78/0.71$  für **Me-28/Me32**) vorliegt (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** Graphische Darstellung der Spindichteverteilung in den beiden Eisenkomplexen **Me-28** (links) und **Me-32** (rechts) berechnet auf dem U $\omega$ B97xD/aug-ccVDZ Niveau. Blaue und rote Isoflächen repräsentieren  $\alpha$ - beziehungsweise  $\beta$ -Spindichte.

Die beobachtete Spindichteverteilung legt nahe, dass die Bindungssituation in **Me-28** und **Me-32** nicht mit einer einzelnen Elektronenkonfiguration beschrieben werden kann, sondern dass wie für das Hieber Anion  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]^-$  berichtet<sup>[54]</sup> eine vernünftige Interpretation lediglich auf Basis eines Multikonfigurationsansatzes erfolgen kann. Diese Hypothese wird durch eine CASPT2(4,4) Rechnung an der Modellverbindung **H-28** (mit N-H anstelle von N-Me Substituenten) belegt. Diese wurde ausgehend von der DFT-optimierten Geometrie und unter Verwendung des  $\pi^*(\text{NO})$  sowie von zwei Eisen d-Orbitale als *Active Space* durchgeführt. In Anbetracht der erhaltenen Wellenfunktion konnte eine dominierende Konfiguration als antiferromagnetisch gekoppelte Kombination eines  $^3\{(\text{NHP})\text{Fe}(\text{CO})_2\}^+$ - und eines  $^3\{\text{NO}\}^-$  Fragments (34 %) identifiziert werden. Weitere Beiträge liefern Konfigurationen, die sich aus  $^1\{(\text{NHP})\text{Fe}(\text{CO})_2\}^+ / ^1\{\text{NO}\}^-$  (36%), antiferromagnetisch gekoppelten  $^2\{(\text{NHP})\text{Fe}(\text{CO})_2\}^+ / ^2\{\text{NO}\}^{\bullet}$  (18%) und  $^2\{(\text{NHP})\text{Fe}(\text{CO})_2\}^{2+} / ^2\{\text{NO}\}^{2-}$  (12%) Fragmenten zusammensetzen. Diese Beschreibung der Bindungssituation lässt sich qualitativ mit der für  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]^-$ <sup>[54]</sup> vergleichen, auch wenn die formale Substitution eines neutralen CO-Liganden durch einen kationischen NHP-Liganden den anionischen Charakter des NO-Liganden reduziert und die P-M  $\pi$ -Bindung stärkt.



**Abbildung 33:** Graphische Darstellung der energieoptimierten molekularen Struktur (links) und der Spindichteverteilung (rechts; blaue und rote Isoflächen repräsentieren  $\alpha$ - beziehungsweise  $\beta$ -Spindichte) von **Me-{28}**<sup>-</sup> berechnet auf dem U $\omega$ B97xD/aug-ccVDZ-Niveau.

Zur Bestätigung der Identität der im Zuge der Reduktion von **28** gebildeten Spezies wurden ebenfalls DFT-Rechnungen an dem Modell-Radikalanion **Me-{28}**<sup>-</sup> durchgeführt. Die Energieoptimierung auf U $\omega$ B97xD/aug-ccVDZ-Niveau lieferte einen Dublett-Zustand mit einer molekularen Struktur, die sich durch eine quasilineare M-N-O Einheit (Fe-N-O 175.9°) und eine pyramidale Koordinationsgeometrie am P-Atom (Summe der Bindungswinkel am Phosphor: 322.3°) auszeichnet (Abbildung 33). Der Fe-P (Fe-P: 2.187 Å), der Fe-N (Fe-N: 1.693 Å) und der N-O Abstand (N-O: 1.203 Å) sind allesamt länger als in **Me-28** (Fe-P/Fe-N/N-O 2.035/1.654/1.174 Å). Die berechneten  $\nu_{\text{CO}}$  und  $\nu_{\text{NO}}$  Schwingungsmoden von **Me-{28}**<sup>-</sup> passen ebenfalls zur Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Daten für die anderen in diesem Kapitel diskutierten (Modell)-Verbindungen (Abbildung 31), was einen verstärkenden Hinweis auf die korrekte Identifikation des Reduktionsprodukts gibt.

Eine Populationsanalyse zeigt, dass in etwa die Hälfte der im Zuge der Reduktion aufgenommenen zusätzlichen negativen Ladung am NHP-Liganden lokalisiert ist ( $q(\text{NHP}) = 0.05$ ;  $\Delta q = -0.49$  im Vergleich zu **Me-28**), während die verbleibende Elektronendichte zu gleichen Teilen auf die Fe(CO)<sub>2</sub>-Einheit ( $q = -0.56$ ;  $\Delta q = -0.22$ ) sowie den NO-Liganden ( $q = -0.49$ ,  $\Delta q = -0.23$ ) verteilt ist. Die Metall d-Elektronenpopulation bleibt unterdessen annähernd unverändert ( $d^{7.72}$  gegenüber  $d^{7.81}$  in **Me-28**). Die berechnete Spindichteverteilung von **Me-{28}**<sup>-</sup> weist einen Überschuss an  $\alpha$ -Spindichte im Bereich des NO-Liganden ( $n_{\alpha} = 1.13$ ) und an  $\beta$ -Spindichte im Fe(CO)<sub>2</sub>-Fragment ( $n_{\beta} = 0.84$ ), was einer ähnlichen Situation wie der für **Me-28** berechneten entspricht, sowie zusätzliche  $\alpha$ -Spindichte ( $n_{\alpha} = 0.71$ ) in einem  $\pi^*$ -Orbital, welches an der NPN-Einheit des NHP-Liganden lokalisiert ist, auf. In Übereinstimmung mit diesen Befunden können bei einer CASPT2(5,5)/cc-pVDZ

Wellenfunktion des Radikalanions **H-28**<sup>-</sup> als Hauptbeitrag Konfigurationen beobachtet werden, die durch Verschmelzung von Kombinationen aus  $^3\{\text{Fe}(\text{CO})_2\}/^3\{\text{NO}\}^-$ ,  $^1\{\text{Fe}(\text{CO})_2\}/^1\{\text{NO}\}^-$  und  $^2\{\text{Fe}(\text{CO})_2\}^-/^2\{\text{NO}\}$  Fragmenten, wie sie auch in **H-28** auftreten, mit einem zusätzlichen  $^2\{\text{NHP}^*\}$  Fragment zustande kommen. Hieraus lässt sich ableiten, dass ein Großteil der durch die Aufnahme eines Elektrons eingeführten zusätzlichen Spindichte am NHP-Liganden lokalisiert ist. Der aus den DFT- und CASPT2-Rechnungen abgeleitete hohe Radikalcharakter des NHP-Liganden ist in guter Übereinstimmung mit Befunden für Komplexe der Zusammensetzung  $[(\text{Ph}_2\text{P}^*)-\text{M}(\text{CO})_5]$  (M = Cr, Mo, W).<sup>[101]</sup> Anhand des Vergleichs der berechneten Ladungs- und Spindichteverteilung von **Me/H-28** und **Me/H-28**<sup>-</sup> kann die Reduktion als hauptsächlich aber nicht ausschließlich NHP-zentrierter Vorgang beschrieben werden. Dieses Verhalten weist Parallelen zu bereits untersuchten Cobalt-NHP-Komplexen auf<sup>[74]</sup> und manifestiert die postulierte<sup>[42]</sup> „non-innocence“ Metall-gebundener NHP-Liganden.

Anhand der für die gemischten NHP-Nitrosyl-Komplexe des Eisens und Chroms erhaltenen spektroskopischen, strukturellen und theoretischen Daten lässt sich eine Bindungssituation ableiten, bei der der NHP-Ligand als Fischer-Carben analoger Phospheniumligand mit schwachem  $\sigma$ -Donor- und ausgeprägten  $\pi$ -Akzeptorcharakter vorliegt. Die NO-Einheit liegt als formal anionischer Nitroxidligand und die Metalle in Oxidationsstufe 0 vor. Das Verhalten des NHP- und des NO-Liganden lässt sich weniger als kompetitiv im Sinne zweier konkurrierender  $\pi$ -Akzeptoreinheiten, sondern als kooperativ beschreiben. Aufgrund der komplementären Eigenschaften der beiden Liganden wird eine „push-pull“ Situation erzeugt, bei der die formalen Ladungen beider Liganden durch  $\pi$ -Wechselwirkungen ausgeglichen werden. Diese Verschiebung von Elektronendichte reicht allerdings nicht aus um den ursprünglichen Ladungsgradienten, der durch die formalen Ladungszustände  $\text{NHP}^+/\text{M}^0/\text{NO}^-$  repräsentiert wird, auszugleichen oder sogar umzukehren. Die berechneten Daten für die Eisen-Komplexe **28** und **32** deuten eine ähnliche elektronische Struktur wie im Hierber-Anion<sup>[54]</sup> an, was die Auffassung des NHP-Ligands als isoelektronisches Analogon zum CO-Liganden mit verstärkter  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit betont und außerdem andeutet, dass die Präferenz des NO-Liganden einen anionischen Ladungszustand anzunehmen von größerer Wichtigkeit in der Chemie niedervalenter Übergangsmetallkomplexe sein könnte. Durch die elektrochemische Reduktion von **28** konnte ein transientes Radikalanion erhalten werden. Durch Vergleich der beobachteten und berechneten IR-Daten sowie durch den Abgleich der berechneten Spindichteverteilung in **28** und **28**<sup>-</sup> kann der Vorgang als hauptsächlich aber nicht ausschließlich Phosphenium-zentriert dargestellt werden und stellt damit ein weiteres Beispiel für „non-innocent“ Verhalten Metall-koordinierter NHP-Liganden dar.

### 3.2 Untersuchungen der Reaktivität der NHP-Nitrosyl Komplexe des Eisens und Chroms

Die Bewertung des formalen Ladungszustandes und die daraus abgeleitete Donor-Akzeptoreigenschaften der Liganden kann nicht nur aufgrund der spektroskopischen, analytischen und theoretischen Daten erfolgen, sondern auch anhand der Reaktivität gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen. So konnte im Falle des NHP-Mangankomplexes **13** (Abbildung 34) die Elektrophilie des NHP-Liganden durch die Anlagerung eines Hydrid-beziehungsweise Methylanions am NHP-Phosphor nachgewiesen werden.<sup>[70,71]</sup> Dem gegenüber zeigte der NHP-Cobaltkomplex **37**, bei dem der NHP-Ligand einen ausgewiesenen Phosphido- und damit nucleophilen Charakter besitzt, keinerlei Reaktivität gegenüber Hydridquellen.<sup>[38]</sup> Zusätzlich konnte mit Hilfe der Reaktion eines dikationischen Nitrosyl-Rutheniumkomplexes **38**<sup>2+</sup> mit Azid der Ladungszustand des NO-Liganden bestimmt werden.<sup>[102]</sup> Der nucleophile Angriff des Azidanions erfolgt hierbei am NO-Stickstoff unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Intermediats, welches sich unter Freisetzung von N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O zersetzt, wenn der Nitrosylligand als Nitrosoniumion vorliegt und somit elektrophilen Charakter besitzt.

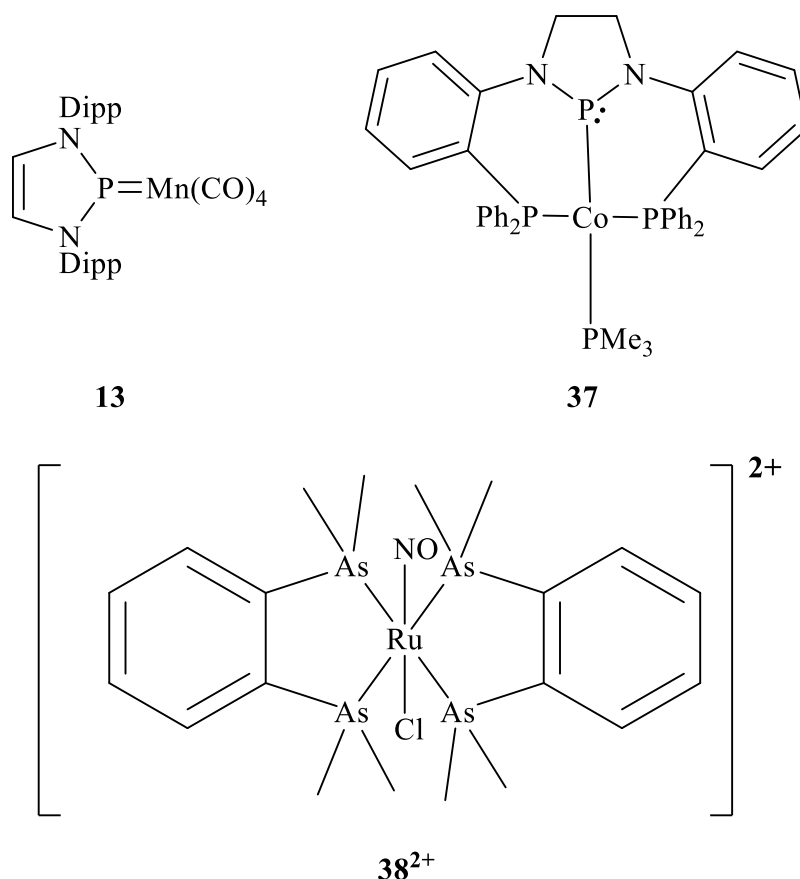
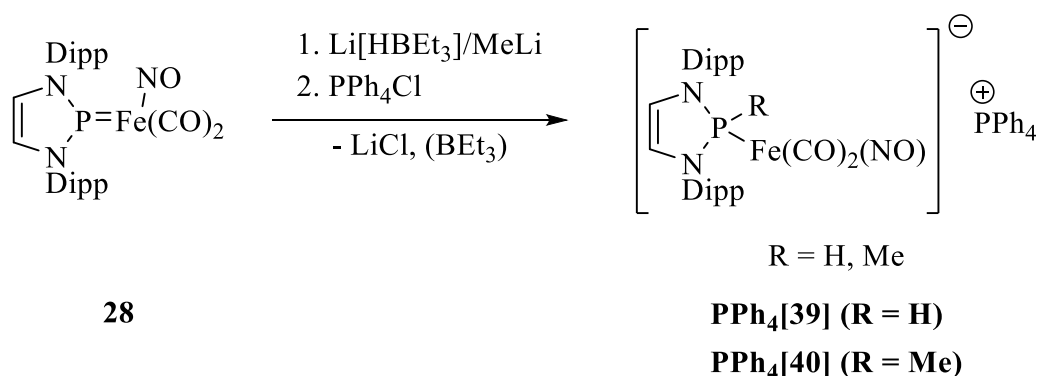


Abbildung 34: Strukturen von **13**, **37** und **38**<sup>2+</sup>.<sup>[38,70,102]</sup>

Bereits in vorangegangenen Arbeiten<sup>[85]</sup> wurde die Reaktivität von **28** gegenüber Nucleophilen untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass wie im Falle von **13**<sup>[70,71]</sup> die Umsetzung des

Komplexes mit Li[HB<sub>3</sub>Et<sub>3</sub>] und MeLi zur Bildung der entsprechenden anionischen Phosphan-Ferrat-Komplexe **39<sup>-</sup>** und **40<sup>-</sup>** (Abbildung 35) führt, welche als PPh<sub>4</sub>-Salz isoliert und charakterisiert werden konnten.<sup>[85]</sup> Analog zu dieser Reaktionsführung wurden der Diazaphospholidinium-NO-Eisen Komplex **32** sowie die NHP-Nitrosyl-Chrom Komplexe **30** und **33** mit Li[HB<sub>3</sub>Et<sub>3</sub>] umgesetzt. Die erhaltenen Spezies konnten NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Sie weisen wie **39<sup>-</sup>** im Vergleich zu den neutralen Vorläuferverbindungen niedrigere <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen ( $\delta$  <sup>31</sup>P: **39<sup>-</sup>**: 139.6 ppm, **41<sup>-</sup>**: 132.3 ppm, **42<sup>-</sup>**: 155.6 ppm, **43<sup>-</sup>**: 147.4 ppm, Abbildung 36) und für Metall-koordinierte H-substituierte Phosphane typische <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungen auf<sup>[103]</sup> (<sup>1</sup>J<sub>PH</sub>: **39<sup>-</sup>**: 286 Hz, **41<sup>-</sup>**: 296 Hz, **42<sup>-</sup>**: 301 Hz, **43<sup>-</sup>**: 298 Hz). Außerdem zeigen die Phosphan-Wasserstoffatome im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Resonanzen bei tiefem Feld ( $\delta$  <sup>1</sup>H: **39<sup>-</sup>** 9.32 ppm, **41<sup>-</sup>**: 8.66 ppm, **42<sup>-</sup>**: 9.58 ppm, **43<sup>-</sup>**: 9.17 ppm), welche weit entfernt von für Metallhydride erwarteten Resonanzen bei negativen Verschiebungen liegen. Anhand dieser aufgezeigten Parallelen in den NMR-spektroskopischen Eigenschaften können die im Zuge der Umsetzung mit Li[HB<sub>3</sub>Et<sub>3</sub>] erhaltenen Produkte als **Li[41]**, **Li[42]** und **Li[43]** identifiziert werden (Abbildung 36), die in situ generierten Spezies aber nicht isoliert werden.



**Abbildung 35:** Umsetzung von **28** mit Li[HB<sub>3</sub>Et<sub>3</sub>] und MeLi unter Ausbildung der anionischen Phosphan-Ferrat-Komplexe **PPh<sub>4</sub>[39]** und **PPh<sub>4</sub>[40]**.<sup>[85]</sup>

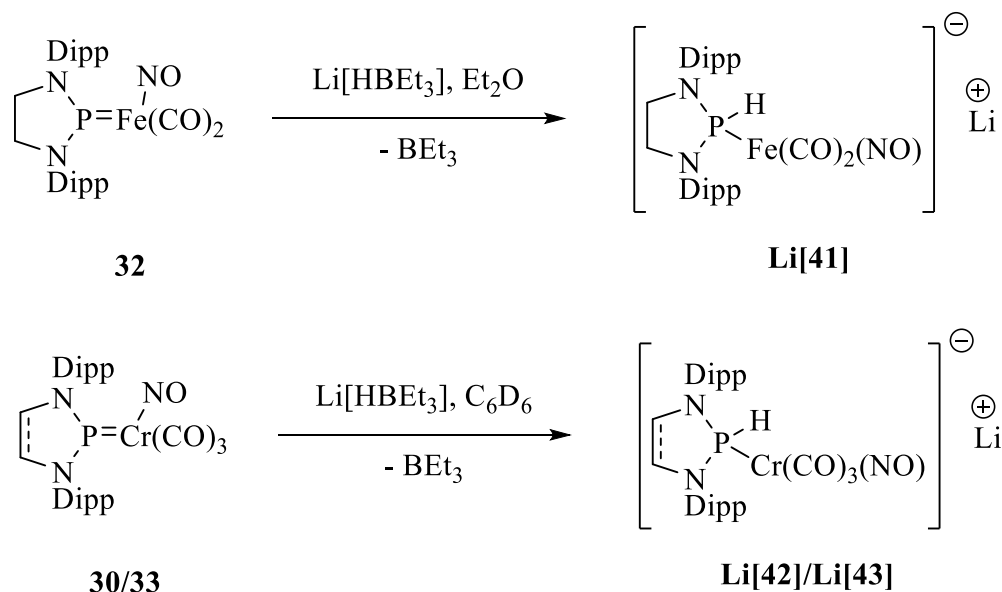


Abbildung 36: Umsetzung von **32**, **30** und **33** mit Li[HBEt<sub>3</sub>].

Die durchgeführten Umsetzungen der NHP-Nitrosyl Komplexe **28**, **30**, **32** und **33** mit Nukleophilen bestätigen erwartungsgemäß den elektrophilen Charakter des NHP-Liganden. Bezüglich der Zuordnung des NO-Liganden war bereits in vorangegangenen Arbeiten gezeigt worden, dass die Umsetzung von **28** mit Azid bei erhöhter Temperatur zur Bildung des freien 2-Azidodiazaphospholens **44**<sup>[104]</sup> und von sekundärem Diazaphospholenoxid **45**<sup>[105]</sup> (gebildet durch partielle Hydrolyse) als phosphorhaltige Hauptprodukte führt (Abbildung 37).<sup>[85]</sup> Auch wenn der Verbleib des Eisenfragments ungeklärt blieb, können die Ergebnisse so interpretiert werden, dass analog zur Umsetzung mit Li[HBEt<sub>3</sub>] und MeLi initial ein nukleophiler Angriff am NHP-Phosphor erfolgt und sich das Produkt anschließend zersetzt. Diese Resultate zeigen, dass entgegen den Beobachtungen von Douglas und Feltham<sup>[102]</sup> an Komplex **[38]**<sup>2+</sup> kein nukleophiler Angriff am Nitrosyl-Stickstoff erfolgt und der NO-Ligand folglich keinen elektrophilen Charakter besitzt.

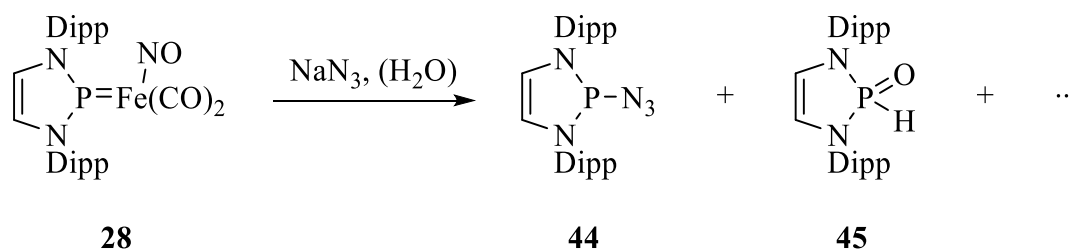


Abbildung 37: Umsetzung von **28** mit NaN<sub>3</sub>.<sup>[85]</sup>

Da die Umsetzung von **28** mit Hydrid und einem C-Nukleophil isolierbare Phosphan-Ferrat-Komplexe lieferte, wurde der Einsatz weiterer Heteroatom-zentrierter Nukleophile untersucht. Die Reaktion von **28** mit NaOMe in THF und der anschließende Kationenaustausch mit PPh<sub>4</sub>Cl

lieferte hierbei einen zu **PPh<sub>4</sub>[39]** und **PPh<sub>4</sub>[40]** analogen Methoxydiazaphospholen-Nitrosyl-Ferrat-Komplex **PPh<sub>4</sub>[46]** (Abbildung 38). Aufgrund von hohen Verlusten bei der Umkristallisation konnte der Komplex nur in mäßigen Ausbeuten (17 %) isoliert und NMR- und IR-spektroskopisch sowie mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

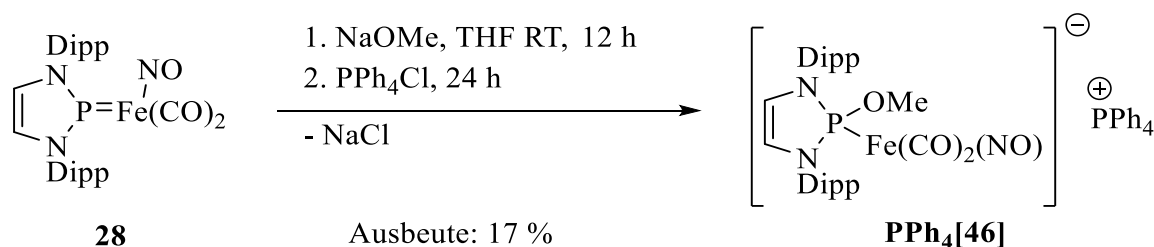


Abbildung 38: Darstellung von **PPh<sub>4</sub>[46]**.

**Tabelle 4:** Ausgewählte spektroskopische Daten der Phosphan-Nitrosyl-Ferrat-Komplexe **PPh<sub>4</sub>[39]**, **PPh<sub>4</sub>[40]** und **PPh<sub>4</sub>[46]** sowie von **28** und **{28}<sup>-</sup>**.

Komplex	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{\text{NO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>PPh<sub>4</sub>[39]</b> <sup>a)</sup>	139.6 <sup>b)</sup>	1897, 1820	1622
<b>PPh<sub>4</sub>[40]</b> <sup>a)</sup>	168.9 <sup>c)</sup>	1888, 1810	1604
<b>PPh<sub>4</sub>[46]</b>	184.3 <sup>b)</sup>	1904, 1826	1605
<b>28</b>	239.1 <sup>b)</sup>	2000, 1951	1735
<b>{28}<sup>-</sup></b>	-	1909, 1833	1610

a) aus Referenz [85], b) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, c) in THF-d<sub>8</sub>.

Die <sup>31</sup>P-NMR Verschiebung von **PPh<sub>4</sub>[46]** zeigt wie für die anderen Phosphan-Ferrate beschrieben eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Phospheniumkomplex **28**. Im Vergleich untereinander weist der Ferratkomplex **39<sup>-</sup>** mit sekundärem Phosphanliganden die niedrigste Verschiebung und der Methoxyphosphan Komplex **46<sup>-</sup>** eine leicht höhere Verschiebung als der Methylphosphan Komplex **40<sup>-</sup>** auf. Dieser Trend deckt sich mit dem in den <sup>31</sup>P-NMR Verschiebungen der freien 2-Hydrido, 2-Methyl und 2-Methoxydiazaphospholene,<sup>[29,106,107]</sup> wobei aufgrund der Koordination zum Metall alle Werte um 70 bis 90 ppm zu tieferem Feld verschoben sind.

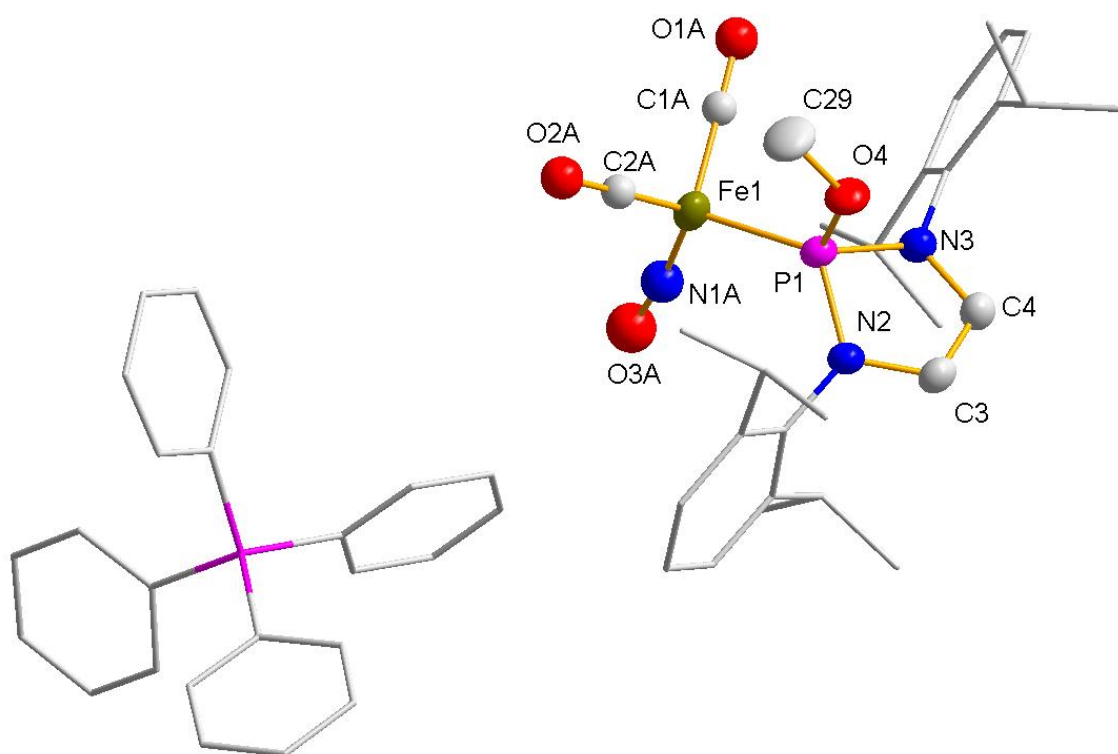
Bei Betrachtung der IR-Daten ist in den  $\nu_{\text{CO}}$ - und  $\nu_{\text{NO}}$ -Schwingungsmoden der Phosphan Komplexe (Tabelle 4) eine Rotverschiebung von 100 bis 130  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zu **28** zu beobachten. Ursache hierfür liegt in der Substitution eines kationischen Phospheniumliganden, welcher einen starken  $\pi$ -Akzeptor darstellt, durch einen neutralen Phosphanliganden, der ein stärkerer  $\sigma$ -Donor ist. In den IR-Spektren der Phosphan Komplexe treten bei den  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungsmoden Rotverschiebungen zwischen **PPh<sub>4</sub>[40]** und **PPh<sub>4</sub>[46]**



auf. Die  $\nu$ NO-Schwingungsmoden der Komplexe **PPh<sub>4</sub>[40]** und **PPh<sub>4</sub>[46]** bei 1604 respektive 1605  $\text{cm}^{-1}$  sind nahezu identisch, während die von **PPh<sub>4</sub>[39]** mit 1622  $\text{cm}^{-1}$  etwas blauverschoben ist. Diese Befunde zeigen keinen eindeutigen Trend innerhalb der CO und NO-Schwingungen der drei Komplexe, was auf die verschiedenen  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Phosphanliganden zurückzuführen ist.

Eine weiterer interessanter Vergleich ergibt sich aus den Schwingungsmoden der Phosphan-Ferrat-Komplexe und dem durch elektrochemische Reduktion erzeugten Radikalanion **{28}**<sup>-</sup>. Hierbei ist zu erkennen, dass dessen  $\nu$ CO- und  $\nu$ NO-Schwingungsmoden in einem ähnlichen Bereich wie die von **PPh<sub>4</sub>[40]** und **PPh<sub>4</sub>[46]** liegen, was der Beschreibung der Reduktion als hauptsächlich NHP-zentriertem Vorgang unter Bildung eines Phosphanylradikals zusätzliche Validität verleiht. Dieser Befund deutet außerdem darauf hin, dass die Donor-Akzeptoreigenschaften des radikalischen Liganden vergleichbar mit denen eines N-heterozyklischen Phosphans sind.

In **PPh<sub>4</sub>[46]** liegen sowohl das Eisen- als auch das Phosphoratom in verzerrt tetraedrischer Geometrie vor. Während in **PPh<sub>4</sub>[39]** und **PPh<sub>4</sub>[40]** keine Fehlordnung der Fe-N-O-Einheit vorliegt und die N-Fe- und die P-X-Bindung (X = H, C) in transoider Anordnung zueinander stehen,<sup>[85,108]</sup> sind in **PPh<sub>4</sub>[46]** beide Carbonyl- und der Nitrosylligand fehlgeordnet. Deshalb können die strukturellen Daten dieser Einheiten nicht eingehender interpretiert werden. Der P-Fe-Abstand von **PPh<sub>4</sub>[46]** liegt im typischen Bereich für Alkoxy-Diaminophosphan-Eisen-Carbonyl-Komplexe (P-Fe: 2.156-2.194 Å)<sup>[109]</sup> und ist etwas länger als in **PPh<sub>4</sub>[39]** und im Rahmen der Fehlergrenze ununterscheidbar von der in **PPh<sub>4</sub>[40]** (Tabelle 5). Die starke Elongation der P-Fe-Bindung im Vergleich zu **28** ist auf das geringere  $\pi$ -Rückbindungsvermögen eines Phosphan- im Vergleich zu einem Phospheniumliganden und der daraus resultierenden Reduktion der Bindungsordnung zurückzuführen. Der kürzere P-Fe-Abstand in **PPh<sub>4</sub>[39]** gegenüber **PPh<sub>4</sub>[40]** und **PPh<sub>4</sub>[46]** könnte sowohl auf Unterschiede in der Stärke der  $\pi$ -Rückbindung als auch auf einer geringeren sterischen Abstoßung des H- im Vergleich zum Me- oder OMe-Substituenten zurückzuführen sein. Eine genauere Erklärung ist auf Grundlage der vorhandenen Daten nicht möglich. Die P-O Bindung in **PPh<sub>4</sub>[46]** liegt mit 1.636(3) Å ebenfalls im erwartbaren Bereich (P-O: 1.615-1.632 Å für Alkoxy-Diaminophosphan-Eisen-Carbonyl-Komplexe).<sup>[110]</sup>



**Abbildung 39:** Molekulare Struktur von **PPh<sub>4</sub>[46]**. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten sowie das PPh<sub>4</sub>-Kation mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Eisen-gebundenen CO- und NO-Liganden weisen eine Fehlordnung auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur eine der beiden möglichen Orientierungen dargestellt. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 5 aufgeführt.

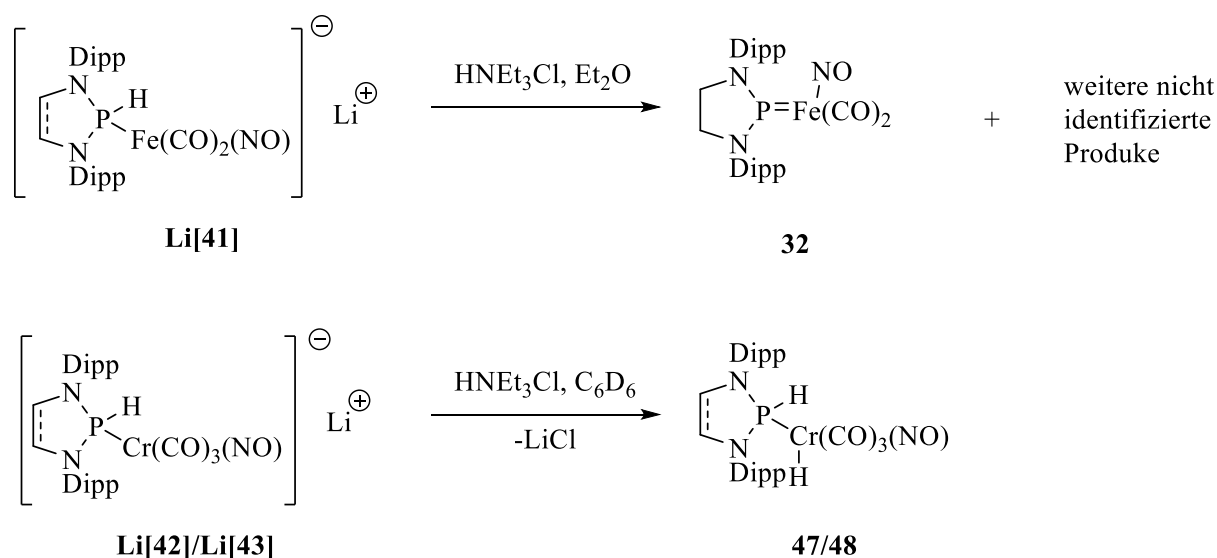
**Tabelle 5:** Ausgewählte strukturelle Daten von **28**, **PPh<sub>4</sub>[39]**, **PPh<sub>4</sub>[40]** und **PPh<sub>4</sub>[46]**.

Komplex	<b>28</b>	<b>PPh<sub>4</sub>[39]<sup>a)</sup></b>	<b>PPh<sub>4</sub>[40]<sup>a)</sup></b>	<b>PPh<sub>4</sub>[46]</b>
$d(\text{Fe1-P1}) [\text{\AA}]$	2.0331(5)	2.1339(9)	2.174(2)	2.1721(11)
$d(\text{P1-X}) [\text{\AA}]$	-	1.40(2) <sup>b)</sup>	1.834(7) <sup>c)</sup>	1.636(3) <sup>d)</sup>
$d(\text{P1-N2}) [\text{\AA}]$	1.6671(16)	1.706(3)	1.720(6)	1.706(3)
$d(\text{P1-N3}) [\text{\AA}]$	1.6778(15)	1.707(2)	1.733(6)	1.703(3)

a) aus Referenz [108], b) X = H, c) X = Me, d) X = OMe;

Nachdem Gediga<sup>[70]</sup> die Protonierung eines durch Anlagerung von Hydrid an den NHP-Komplex **13** erhaltenen Phosphan-Manganat-Komplexes **14<sup>-</sup>** unter Bildung des formalen Hydrogenierungsproduktes **26** demonstrieren konnte (Abbildung 16), wurde dieser Synthesansatz auch für die gemischten NHP-NO-Komplexe des Chroms und Eisens untersucht. Bereits in früheren Arbeiten<sup>[85]</sup> war gezeigt worden, dass in situ gebildetes **Li[39]**

mit Triethylammoniumchlorid unter Freisetzung von Wasserstoff den Phospheniumkomplex **28** zurückbildet. Außerdem wurde demonstriert, dass isoliertes **PPh<sub>4</sub>[39]** mit schwachen Säuren wie Triethylammoniumchlorid oder Essigsäure gar nicht und mit der starken Säure H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[TRISPHAT]<sup>[111]</sup> in unselektiver Weise und unter partieller Rückbildung des Phospheniumkomplexes **28** reagiert.<sup>[85]</sup> Im Falle des gesättigten **Li[41]** konnte nun bei der Umsetzung mit Triethylammoniumchlorid in ähnlicher Weise wie für **Li[39]** die Rückbildung des neutralen Komplexes **32** als Hauptprodukt der Reaktion und nicht die Bildung eines Hydridkomplexes beobachtet werden. Im Falle der Chromkomplexe **Li[42]** und **Li[43]** wurde dagegen bei der Umsetzung mit Triethylammoniumchlorid eine Protonierung am Metallzentrum NMR-spektroskopisch beobachtet, die erhaltenen Produkte **47** und **48** (Abbildung 40) konnten allerdings nicht isoliert werden. Die <sup>31</sup>P-NMR Signale zeigen wie im Fall von **13**<sup>[70]</sup> kleinere chemische Verschiebungen als die entsprechenden Phosphanmetallate und in Folge der Kopplung mit dem benachbarten Proton eine charakteristische Dublettaufspaltung auf (**47**: 134.0 ppm, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 312 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 55 Hz; **48**: 127.9 ppm, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 310 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 52 Hz). Zusätzliche Bestätigung der Identifizierung liefern die Signale der miteinander koppelnden Phosphor- beziehungsweise Chrom-gebundenen Wasserstoffatome (**47**: δ <sup>1</sup>H: 8.84, dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 312 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, PH; -5.40 ppm, dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 55 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz; **48**: δ <sup>1</sup>H: 8.27, bd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 310 Hz, PH; -5.23 ppm, dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 52 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz).



**Abbildung 40:** Protonierung von **Li[41]**, **Li[42]** und **Li[43]** sowie die erhaltenen Hauptprodukte.

Bei der Untersuchung der Reaktivität von **PPh<sub>4</sub>[39]** gegenüber weiteren Elektrophilen wurde beobachtet, dass mit MeI und TmsCl wie bei der Umsetzung mit Brønstedsäuren eine Reaktion ausblieb. Allerdings konnte bei der Umsetzung mit Ph<sub>3</sub>SnCl eine glatte Reaktion zum

entsprechenden Stannyl-Eisen-Komplex **49** erfolgen (Abbildung 41). In einer leicht abgewandelten Reaktionsführung konnte durch direkte Umsetzung von in situ generiertem **PPh<sub>4</sub>[40]** auch der entsprechende Komplex **50** erhalten werden. Beide Komplexe wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

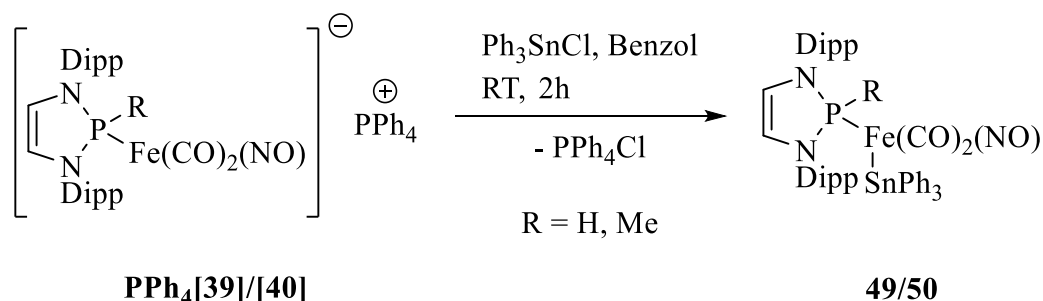
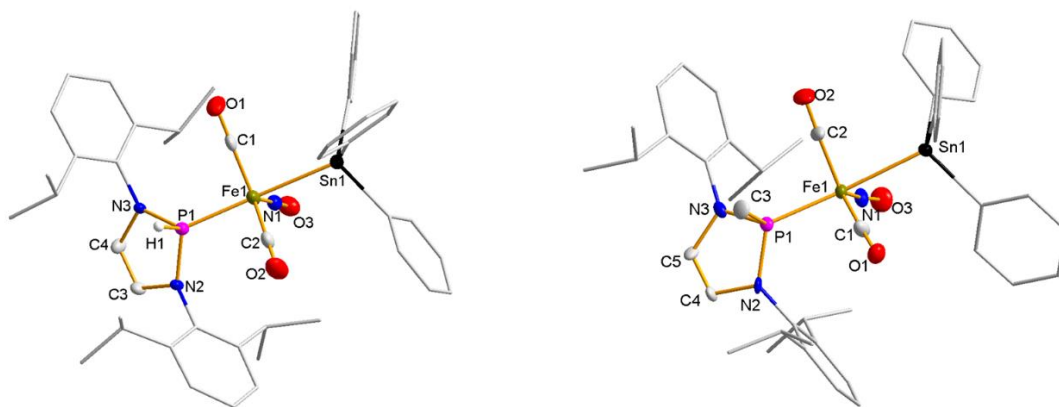


Abbildung 41: Darstellung von **49** und **50**.

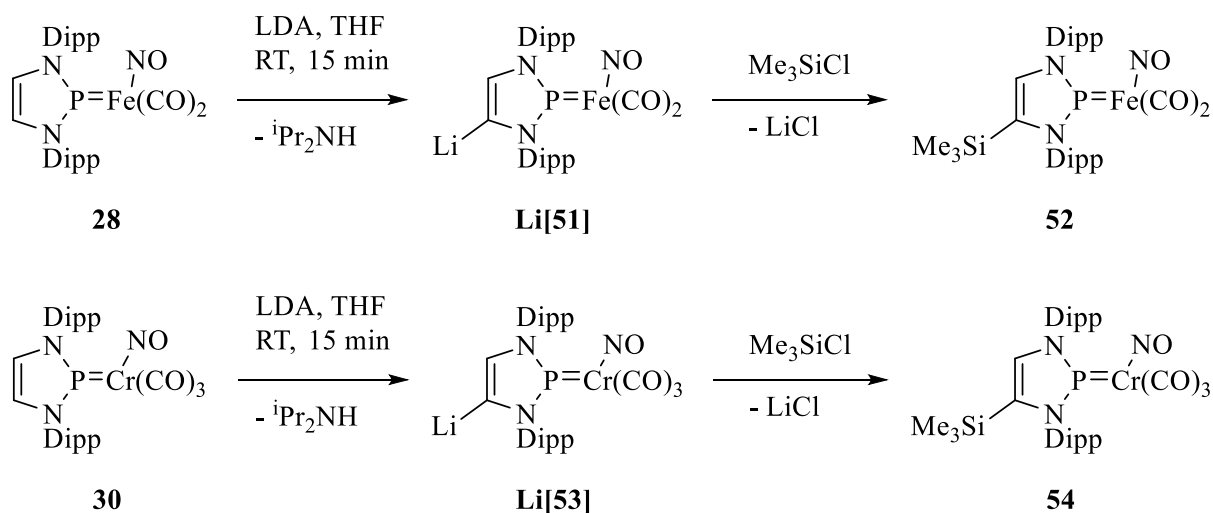
Die beiden Komplexe weisen im <sup>31</sup>P-NMR ähnliche, aber leicht ins Hochfeld verschobene Resonanzen im Vergleich zu den entsprechenden anionischen Phosphan-Ferrat-Komplexen auf (**49**: 133.6 ppm, **50**: 163.5 ppm). Das Signal von **49** weist ebenfalls eine für koordinierte sekundäre Phosphane typische <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplung (335 Hz) auf.<sup>[12,13]</sup> Beide Komplexe zeigen außerdem eine charakteristische <sup>31</sup>P-<sup>119</sup>Sn-Kopplung (**49**: 98 Hz, **50**: 81 Hz), die deutlich kleiner ist als typische <sup>1</sup>J<sub>PSn</sub>-Kopplungen<sup>[112]</sup> und außerdem kleiner ist als in dem von Stadelmann beschriebenen (NHP)Fe(CO)<sub>3</sub>SnPh<sub>3</sub>-Komplex (<sup>2</sup>J<sub>P119Sn</sub> = 221 Hz).<sup>[29]</sup> Die Unterschiede in den Kopplungskonstanten können durch die unterschiedliche Beschaffenheit der Phosphor-Eisen-Bindung begründet werden. In dem von Stadelmann beschriebenen Komplex liegt ein Fischer-Carben analoger Phospheniumligand mit ausgeprägtem Doppelbindungscharakter in der P-Fe-Bindung vor,<sup>[29]</sup> was zu einer größeren P-Sn-Kopplung führt. Dem gegenüber enthalten **49** und **50** Phosphanliganden mit einer aufgeweiteten P-Fe-Bindung, was die P-Sn-Kopplung verkleinert. Im Infrarot-Spektrum offenbaren beide Komplexe beinahe identische NO- und CO-Schwingungsmoden (**49**:  $\tilde{\nu} = 1987 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1932 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ),  $1731 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NO}$ ); **50**:  $\tilde{\nu} = 1983 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ),  $1729 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NO}$ )). Die Banden sind damit gegenüber den Phosphan-Ferrat-Komplexen **PPh<sub>4</sub>[39]** und **PPh<sub>4</sub>[40]** (Tabelle 4) um 90-125 cm<sup>-1</sup> blauverschoben, was auf eine starke Reduzierung der Elektronendichte am Eisen durch die Einführung des elektrophilen Stannyl-Substituenten und der daraus resultierenden Stärkung der CO- beziehungsweise NO-Bindung hindeutet.



**Abbildung 42:** Molekulare Strukturen von **49** (links) und **50** (rechts) im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp- und die SnPh-Substituenten mit einem Drahtgittermodell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Im Falle von **50** wurde nur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Zahlen in Klammern beziehen sich auf die zweite nicht abgebildete kristallographisch unabhängige Einheit): **49**: Fe1-P1 2.1755(12), Fe1-Sn1 2.5902(6), Fe1-N1 1.673(4), N1-O3 1.182(4), Fe1-C1 1.777(4), C1-O1 1.152(4), Fe1-C2 1.788(4), C2-O2 1.151(4), P1-H1 1.35(3), P1-N2 1.686(3), P1-N3 1.689(3), P1-Fe1-Sn1 172.71(4), Fe1-C1-O1 177.4(4), Fe1-C2-O2 177.8(4), Fe1-N1-O3 179.2(3); **50**: Fe1-P1 2.202(5) [2.225(5)], Fe1-Sn1 2.565(2) [2.579(3)].

Die Moleküle in Einkristallen von **49** und **50** weisen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie am Eisen auf. Der Phosphan- und der Stannylligand besetzen die jeweiligen axialen Positionen der trigonalen Bipyramide und die Nitrosyl- und die beiden Carbonylliganden die äquatorialen Positionen. Kristalle von **50** konnten nur als nicht-merohedrales Zwilling erhalten werden und lieferten eine schlechte Qualität der Röntgenbeugungsdaten. Das Ergebnis der Strukturlösung liefert damit einen qualitativen Strukturbeweis, erlaubt aber keine weitere detaillierte Diskussion einzelner Strukturparameter. Im Falle von **49** konnte wie bei **PPh<sub>4</sub>[39]** das Phosphan-Wasserstoffatom lokalisiert und frei verfeinert werden. Als weiterer Parallele zu den Strukturen von **PPh<sub>4</sub>[39]** und **PPh<sub>4</sub>[40]** weisen die Carbonyl- und Nitrosylliganden keine Positionsfehlordnung auf. Wie in den beiden anionischen Vorläuferverbindungen ist die P-H-Bindung in einer transoiden Position zur Fe-N-Bindung des linear koordinierten NO-Liganden (Fe1-N1-O3 179.2(3) °) angeordnet. Die Fe-Sn-Bindung liegt mit 2.5902(6) Å geringfügig über dem Wert bekannter Komplexe des Typs (R<sub>3</sub>P)Fe(CO)<sub>3</sub>(SnR'<sub>3</sub>) (Fe-Sn 2.524-2.574 Å).<sup>[12,113,114]</sup> Die P-Fe-Bindung ist mit 2.1755(12) Å signifikant länger als in **PPh<sub>4</sub>[39]** (2.1339(9) Å).<sup>[108]</sup> Diese Befunde bestätigen die aus den IR-Daten abgeleiteten Trends und die daraus abgeleitete Schwächung der P-Fe-Bindung.

Als Alternative zu der durch Nucleophile induzierten Funktionalisierung der P-Metall-Bindung konnte im Mn-Komplex **13** erstmals die C4-Deprotonierung eines Diazaphospheniumkomplexes nachgewiesen und das erhaltene Transmetallierungsprodukt isoliert und charakterisiert werden.<sup>[71]</sup> Bei der auf analoger Weise durchgeführten Umsetzung von **28** mit LDA konnte im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum ein Produkt mit einer Resonanz bei 266.8 ppm (in THF) beobachtet werden, welches im Vergleich zu **28** (240.3 ppm) zu tiefem Feld verschoben ist. Diese Entschirmung des Phosphoratoms spricht recht deutlich für eine C4-Deprotonierung und gegen einen nukleophilen Angriff an diesem, welcher eine Verschiebung zu höherem Feld bedingt hätte. Die erhaltene Spezies **Li[51]** konnte allerdings aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und ihrer geringen Stabilität nicht isoliert werden. Direktes Abfagen dieses Produktes mit Me<sub>3</sub>SiCl lieferte jedoch den C4-silylierten NHP-Komplex **52**, der in reiner Form isoliert und charakterisiert werden konnte. Analoge Umsetzung von **30** lieferte über das spektroskopisch nachweisbare Intermediat **Li[53]** ( $\delta^{31}\text{P}$ : 292.5 ppm in THF) den isolierbaren Komplex **54** (Abbildung 43).



**Abbildung 43:** C4-Deprotonierung von **28** und **30** und anschließende Umsetzung mit Me<sub>3</sub>SiCl unter Bildung von **52** und **54**.

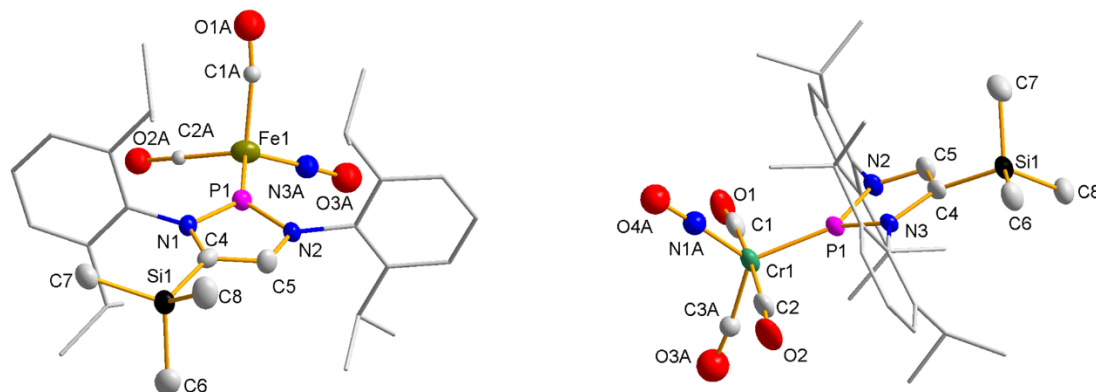
Die silylierten Komplexe **52** und **54** zeigen im Vergleich zu den protonierten Ausgangsverbindungen um etwa 10 ppm ins Tieffeld verschobene <sup>31</sup>P-Resonanzen. Außerdem weisen die <sup>1</sup>H-NMR Spektren Signale zweier unterscheidbarer Dipp-Substituenten auf, und das Signal des Protons am NHP-Ring entspricht nur noch einem einzelnen H-Atom. Die IR-Spektren zeigen nur geringfügige Unterschiede in den  $\nu\text{CO}$  und  $\nu\text{NO}$ -Schwingungsmoden im Vergleich zu **28** und **30** auf (Tabelle 6), was darauf hindeutet, dass die Substitution eines C4-

Protons durch eine Me<sub>3</sub>Si-Gruppe keinen bedeutenden Einfluss auf die Donor-Akzeptoreigenschaften des NHP-Liganden besitzt.

**Tabelle 6:** Ausgewählte spektroskopische Daten von **52** und **54** im Vergleich mit **28** und **30**.

Komplex	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] <sup>a)</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>	$\tilde{\nu}_{\text{NO}}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>
<b>52</b>	250.2	1980, 1926	1704
<b>54</b>	278.8	2007, 1934	1665
<b>28</b>	239.1	1981, 1921	1698
<b>30</b>	269.8	2016, 1951, 1931	1664

a) aufgenommen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; b) Messung in Substanz.



**Abbildung 44:** Molekulare Strukturen von **52** (links) und **54** (rechts) im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. In **52** sind die beiden Carbonyl- und der Nitrosylligand sowie eine <sup>i</sup>Pr-Gruppe fehlgeordnet. In **54** sind ein NO- und ein CO-Ligand über zwei äquatoriale Positionen der trigonalen Bipyramide fehlgeordnet. In beiden Fällen wurde nur eine der möglichen Orientierungen abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **52**: Fe1-P1 2.0440(12), P1-N1 1.671(3), P1-N2 1.682(3), C4-Si1 1.896(4),  $\Sigma \sphericalangle$  P1 360.0(5); **54**: Cr1-P1 2.1464(9), Cr1-C1 1.909(4), C1-O1 1.141(4), Cr1-C2 1.910(4), C2-O2 1.142(4), P1-N2 1.686(3), P1-N3 1.682(3), C4-Si1 1.885(3), Cr1-C1-O1 174.2(3), Cr1-C2-O2 175.5(3), C1-Cr1-C2 171.74(16),  $\Sigma \sphericalangle$  P1 359.8(4).

Die strukturellen Daten der C4-silylierten Komplexe **52** und **54** weisen erwartungsgemäß enge Parallelen zu denen der H-substituierten Komplexen **28** und **30** auf. Wie in den Referenzverbindungen weisen die CO- und NO-Liganden eine Fehlordnung auf. Im Fe-Komplex **52** besetzt der NO-Ligand nur die beiden Positionen, die annähernd parallel zur NPN-Ringebene liegen, nicht aber die Position, die senkrecht zur NPN-Ringebene steht. Dieser Befund deutet darauf hin, dass diese Konformation analog zu **28** einen Übergangszustand

bezüglich der Rotation des Metallfragments entlang der P-Fe Bindung darstellen dürfte. Im Cr-Komplex **54** zeigen der NO-Ligand und ein CO-Ligand eine Positionsfehlordnung über die restlichen beiden äquatorialen Positionen, während die axialen Positionen wie in **30** und **33** ausschließlich von CO-Liganden besetzt sind. Die Fe-P Bindung in **52** ist mit 2.0440(12) Å im Rahmen der Standardabweichung identisch mit der in **28** und **32** (2.0331(5) bzw. 2.0291(6) Å), während sich der P-Cr Abstand mit 2.1464(9) Å in **54** nicht signifikant von dem in **30** und **33** unterscheidet (2.1360(16) bzw. 2.1345(14) Å).

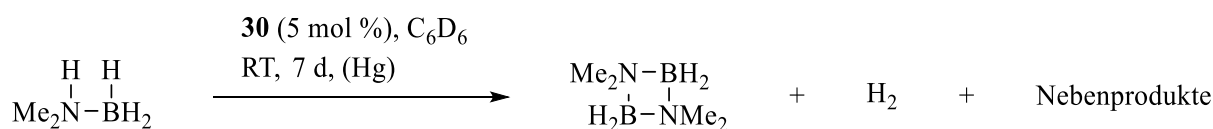
Durch die Reaktivitätsstudien an den gemischten NHP-NO-Komplexen des Eisens und des Chroms konnte insgesamt die aus den strukturellen, spektroskopischen und theoretischen Daten abgeleitete Beschreibung der Komplexe bestätigt werden. Die Isolierung der anionischen Phosphan-Ferrat- beziehungsweise der spektroskopischen Nachweis der Bildung der Phosphan-Chromat Komplexe bei der Umsetzung mit Nukleophilen belegt klar den elektrophilen Charakter des NHP-Liganden anhand eines konkreten Reaktivitätsmusters. Die Bildung formaler H<sub>2</sub>-Additionsprodukte von **30** und **33** durch schrittweise Anlagerung von H<sup>-</sup>/H<sup>+</sup> zeigt Parallelen zum isoelektronischen Mangankomplex **13**<sup>[70]</sup> auf. Bei der analogen Umsetzung der Eisenkomplexe führte dieser Ansatz zwar nicht zur Bildung analoger Produkte, sondern zu einer unselektiven Reaktion, doch konnten im Zuge der Umsetzung der Phosphan-Ferrate **39**<sup>-</sup> und **40**<sup>-</sup> mit einem Zinnelektrophil selektiv die entsprechenden Stannyl-Eisenkomplexe dargestellt werden. In den Umsetzungen von **28** und **30** mit LDA konnte analog zu Mn-Komplex **13**<sup>[71]</sup> die Möglichkeit zur C4-Deprotonierung spektroskopisch nachgewiesen werden und das reaktive Intermediat durch anschließende elektrophile Silylierung isoliert werden. Wichtige Voraussetzung für diesen alternativen Reaktionskanal stellt die Verwendung einer sterisch anspruchsvollen Base wie LDA dar, um einen nukleophilen Angriff am elektrophilen Zentrum des Moleküls (dem Phosphoratom) zu unterdrücken und somit den Angriff am aciden und sterisch zugänglichen C4-Proton des NHP-Rings zu ermöglichen.



### 3.3 Versuche zur Dehydrogenierung von Amin-Boranen<sup>[115]</sup>

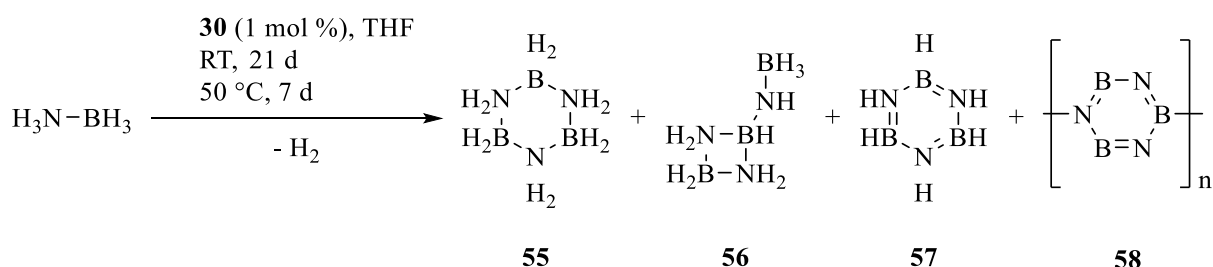
Aufgrund der Nutzung als potentieller Speicher<sup>[116]</sup> sowie zur Übertragung<sup>[117]</sup> von Wasserstoff rückten Untersuchungen zur Dehydrogenierung von Amin-Boranen in den Fokus aktueller Forschung. Die Dehydrogenierung kann thermisch,<sup>[118]</sup> durch Säuren<sup>[56]</sup> und Basen<sup>[119]</sup> induziert werden sowie durch Übergangsmetall-<sup>[120–126]</sup> und Hauptgruppenverbindungen<sup>[127–129]</sup> katalysiert erfolgen. Im Fall des NHP-Mn-Komplexes **13** konnte erstmals die Aktivität eines Übergangsmetallphospheniumkomplexes in der katalytischen Dehydrogenierung von DMAB<sup>[13]</sup> und Ammin-Boran<sup>[70]</sup> nachgewiesen werden. Demgegenüber konnte in vorangegangenen Arbeiten für **28** keine katalytische Dehydrogenierung von Ammin-Boran sondern eine undefinierte Zersetzung des Komplexes beobachtet werden.<sup>[85]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit dem Ziel vorgenommen, diese Studien auf den Cr-Komplex **30** auszuweiten. Im Zuge dessen konnte bei der Umsetzung von **30** (5 mol %) mit einem Überschuss DMAB optisch (Gasentwicklung) und durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie die Bildung von H<sub>2</sub> (Signal bei  $\delta$  <sup>1</sup>H = 4.47 ppm in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub><sup>[130]</sup>) beobachtet werden. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum konnte nach 7 Tagen Reaktionszeit bei RT der vollständige Abbau von DMAB unter der Bildung von [Me<sub>2</sub>NBH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> als Hauptprodukt ( $\delta$  <sup>11</sup>B = 5.4 ppm, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 112 Hz)<sup>[129]</sup> identifiziert werden (Abbildung 45). Dieses Produkt stellt das typische Reaktionsprodukt einer Dehydrogenierung von DMAB dar.<sup>[13,126,129]</sup> Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum blieb zunächst das Signal von **30** unverändert sichtbar, mit zunehmender Reaktionszeit wurde allerdings dessen Zersetzung unter Bildung von zwei nicht identifizierten Produkten mit sehr ähnlicher Verschiebung bei 13.4 und 12.4 ppm beobachtet. Diese Befunde sprechen für das Vorliegen einer katalytischen Dehydrogenierung von DMAB, die entweder von **30** als aktivem molekularem (Prä-)Katalysator oder durch dessen Zersetzung entstandene Nanopartikel<sup>[131]</sup> vermittelt werden könnte. Eine Unterscheidung zwischen beiden denkbaren Reaktionsmechanismen kann bei Nutzung amalgambildender Metalle durch Zugabe von Quecksilber erfolgen, da die Amalgambildung die katalytische Aktivität der Nanopartikel inhibiert, die Aktivität homogener Katalysatoren aber nicht beeinflusst.<sup>[132]</sup> Da Amalgame des Chroms bekannt sind,<sup>[133]</sup> sollte in diesem Fall ein solches Vergiftungsexperiment die Unterscheidung zwischen den beiden denkbaren Szenarien ermöglichen. Aufgrund der Tatsache, dass bei Durchführung der Reaktion unter analogen Bedingungen und unter Zugabe eines Tropfen Quecksilbers keine Veränderung der Reaktivität auftritt, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Katalyse durch kolloidale Nanopartikel auszuschließen und die Umsetzung als molekular katalysierter Prozess (TON = 20) zu interpretieren.

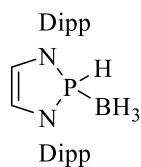


**Abbildung 45:** Katalytische Dehydrogenierung von DMAB.

Neben der Dehydrogenierung von DMAB wurde ebenfalls die Reaktivität von **30** gegenüber Ammin-Boran untersucht. Die Reaktion wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  in aromatischen Lösungsmitteln im Unterschied zur Reaktion mit DMAB in THF durchgeführt. Wie die analoge Reaktion von **13**<sup>[70]</sup> verläuft die Dehydrogenierung sehr langsam (Umsetzung von 90 % des  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  nach 21 Tagen bei RT) und liefert neben  $\text{H}_2$  als borhaltige Hauptprodukte Cyclotriborazan **55** und Bicyclodiborazan **56** sowie in geringem Maße Borazin **57** und Polyborazylen **58** (Abbildung 46). Im Gegensatz zu **13** zersetzt sich **30** im Reaktionsverlauf, was an der zunehmenden Entfärbung der tiefroten Reaktionslösung bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals bei 271.9 ppm und dem Anwachsen neuer Resonanzen zu beobachten war. Als Hauptprodukt der Zersetzung entsteht ein Molekül, das ein  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal mit einer chemischen Verschiebung von 83.0 ppm liefert und sich durch den Abgleich mit Literaturdaten<sup>[134]</sup> als sekundäres Diazaphosphen-Boran **59** identifizieren lässt (Abbildung 47). Diese Zuordnung wird durch das Auftreten des erwarteten  $^{11}\text{B}$ -NMR Signals bei  $-40.8$  ppm bestätigt.<sup>[134]</sup> Analog zur Reaktion mit DMAB wurde auch in diesem Fall ein Vergiftungsexperiment mit Quecksilber durchgeführt. Da dieses auf den Ausgang der Reaktion keinen Einfluss hatte, kann gefolgert werden, dass es sich bei der Dehydrogenierung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  ebenfalls um eine homogen-katalysierte Reaktion handelt. Dass der Umsatz von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  mit sinkender Konzentration von **30** stark abnimmt und nach dessen vollständiger Zersetzung zum Erliegen kommt, erhärtet, dass es sich bei **30** um den Katalysator oder Präkatalysator handelt und die Reaktion nicht etwa durch dessen Zersetzungsprodukte initiiert wird.



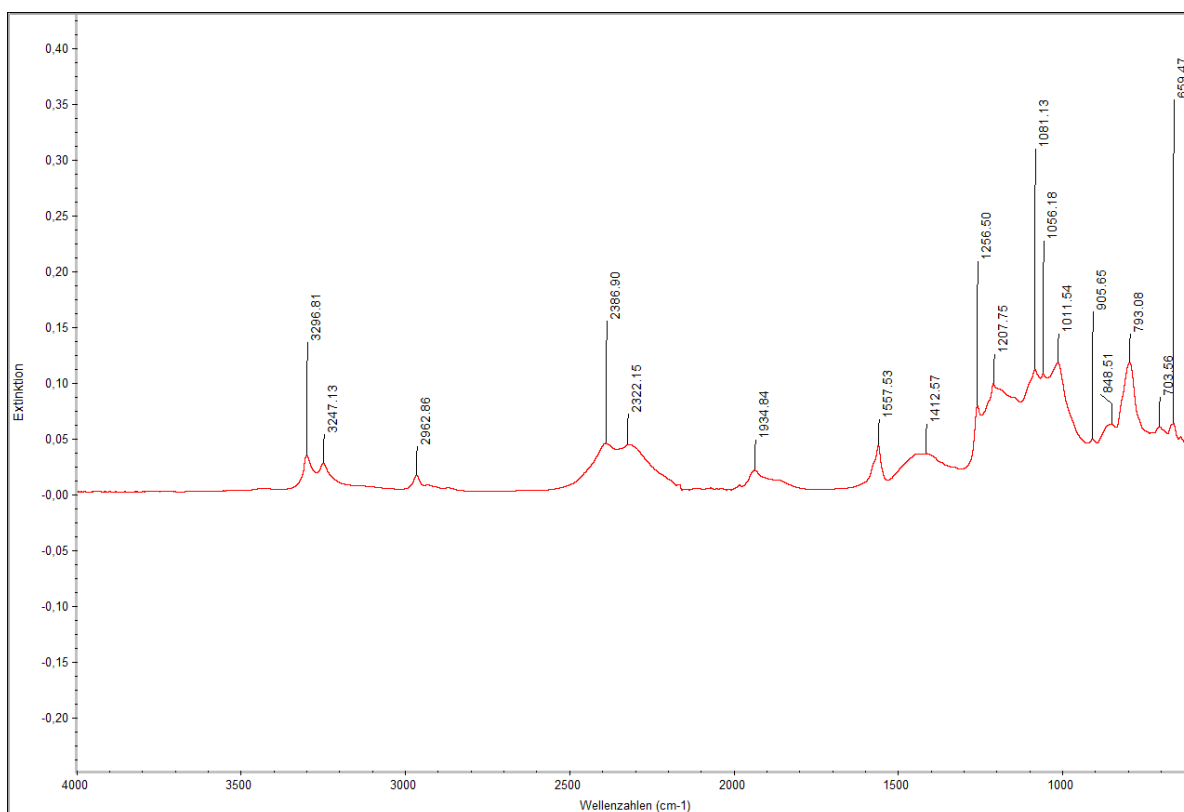
**Abbildung 46:** Bei der katalytischen Dehydrogenierung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  bei RT oder  $50$  °C auftretende Produkte. Diese Verbindungen wurden auch in anderen Fällen als typische Dehydrogenierungsprodukte von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  erhalten.<sup>[115,119]</sup>



**59**

**Abbildung 47:** Im Zuge der Zersetzung von **30** gebildetes, katalytisch inaktives Phosphan-Boran **59**.

Die Durchführung der Dehydrogenierung bei erhöhter Temperatur (50 °C) führt erwartungsgemäß zu einer schnelleren Umsetzung und ermöglicht den vollständigen Abbau von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  bereits nach 7 Tagen Reaktionszeit. Wie bei den vorangegangenen Experimenten erfolgte erneut eine vollständige Zersetzung von **30** zu **59**, die wie die Dehydrogenierung mit erhöhter Geschwindigkeit abläuft. In der Produktverteilung ergab sich ein Unterschied zu der bei RT durchgeführten Reaktion, da nach Maßgabe der aufgenommenen  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren nunmehr Borazin **57** und Polyborazylene **58** als Hauptprodukte auftreten und Cylotriborazan **55** und Bicyclodiborazan **56** nur in untergeordnetem Maß gebildet werden. Zusätzlich treten bei der Reaktion bei 50 °C weitere nicht identifizierte Signale von Nebenprodukten auf. Darüber hinaus bildete sich ein farbloser Niederschlag, der IR-spektroskopisch untersucht wurde (Abbildung 48).



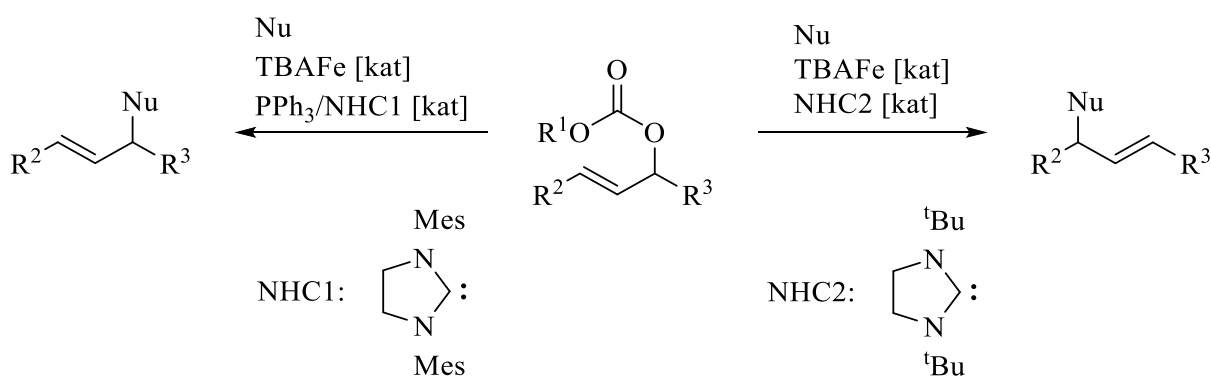
**Abbildung 48:** IR-Spektrum des bei der Dehydrogenierung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  gebildeten farblosen Rückstands.

Die Banden bei 3297 und 3247  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich N-H Valenzschwingungen, die Banden bei 2387 und 2322  $\text{cm}^{-1}$  B-H Valenzschwingungen und die Banden bei 1413 und 1012  $\text{cm}^{-1}$  B-N Schwingungen der Polyborazylene zuordnen.<sup>[115,135]</sup> Banden geringer Intensität im Bereich der C-H Valenzschwingungen (2963  $\text{cm}^{-1}$ ) und C-O Valenzschwingungen (1935  $\text{cm}^{-1}$ ) könnten auf die Anwesenheit organischer Bestandteile oder Metallcarbonylfragmente, die vom Lösungsmittel und/oder Bestandteilen des Katalysators herrühren, hindeuten. Das erhaltene IR-Spektrum spricht dafür, dass der Niederschlag zu wesentlichen Bestandteilen aus unlöslichen Polyborazylenen besteht, die durch aus dem Lösungsmittel oder dem Katalysator stammende Produkte verunreinigt sind.

Im Falle der Dehydrogenierung von DMAB stellt das als beobachtete Dimer  $[\text{Me}_2\text{NBH}_2]_2$  das gängige Hauptprodukt einer solchen Reaktion dar.<sup>[13,126,129]</sup> In Bezug auf die Produkte einer katalytischen Dehydrogenierung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  werden entsprechende Dehydrogenierungskatalysatoren in zwei verschiedene Klassen eingeteilt.<sup>[136]</sup> Katalysatoren der Klasse I zeichnen sich dadurch aus, dass lediglich ein Äquivalent  $\text{H}_2$  freigesetzt wird und zu Polyethylen isoelektronische Poly- oder Oligoborylamine  $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$  gebildet werden. Katalysatoren der Klasse II liefern dagegen mehr als ein Äquivalent  $\text{H}_2$  und bilden im Zuge der Reaktion freies  $\text{NH}_2\text{BH}_2$ , das  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  ohne Einfluss des Katalysators zu Borazin oder Polyborazylenen dehydrogenieren kann. Diese stellen die Hauptprodukte einer durch einen Katalysator der Klasse II initiierten Reaktion dar.<sup>[136]</sup> Die bei der Verwendung von **30** beobachtete Bildung von mehr als zwei Äquivalenten  $\text{H}_2$  pro  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  und das Auftreten von Borazin und Polyborazylenen weist darauf hin, dass es sich bei dem Katalysatorsystem analog zu Gedigas NHP-Mn-Komplex **13**<sup>[70]</sup> um einen Klasse II Dehydrogenierungskatalysator handelt. Einen weiteren Hinweis darauf liefert die ähnliche Produktverteilung, die bei Verwendung von **30** und **13** erhalten wurden. Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit des Katalysators mit gängigen Katalysatoren ist aufgrund stark unterschiedlicher Reaktionsbedingungen nicht ganz einfach. Die Aktivität von **30** erscheint etwas geringer als die von **13** und der Katalysator damit weniger leistungsfähig als andere vorgeschlagene Systeme auf Übergangsmetall-Basis.<sup>[70]</sup> Nachteilig für eine potentielle Anwendung von **30** wirkt sich außerdem dessen Instabilität aus. Nichtsdestotrotz stellt **30** ein zweites Beispiel für einen NHP-Komplex dar, der eine katalytische Aktivität in der Dehydrogenierung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  aufweist.

### 3.4 Untersuchungen zur Aktivität von PPh<sub>4</sub>[40] in der nukleophilen Übergangsmetall-Katalyse

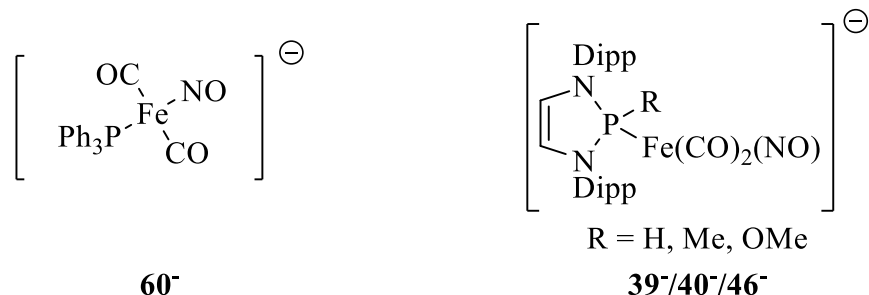
Nach der Beschreibung des Nitrosyltricarboxyl-Ferrat-Anions durch Hieber<sup>[63]</sup> erhielt diese Verbindung nur eine geringe Aufmerksamkeit bis die Gruppe um Plietker dessen Anwendbarkeit als nukleophiler Katalysator aufzeigte.<sup>[137-140]</sup> Initiale Studien in der allylischen Substitution wurden allerdings schon von Roustan<sup>[141]</sup> und Zhou<sup>[142]</sup> durchgeführt. Unter Verwendung des Tetrabutylammoniumsalzes des Hieber-Anions **TBAFe** als Katalysator konnte eine regioselektive Alkylierung von Allylcarbonaten mit Malonaten erreicht werden.<sup>[142]</sup> Die Synthese besitzt allerdings zwei grundlegende Nachteile: Zum ersten ist eine sehr hohe Katalysatorladung (25 mol %) notwendig. Zum zweiten muss die Reaktion unter einer CO-Atmosphäre durchgeführt werden, um eine Deaktivierung des Katalysators im Zuge des ersten Zyklus zu unterbinden. Die Gruppe um Plietker konnte zeigen, dass durch die Zugabe von PPh<sub>3</sub> als Donorliganden die Katalysatorladung reduziert und die Synthese ohne CO-Atmosphäre durchgeführt werden kann.<sup>[137]</sup> Bei Verwendung stärker donierender NHC-Liganden konnte in Abhängigkeit vom verwendeten Carben zwei verschiedene Regioisomere erhalten werden (Abbildung 49), was auf sterische Einflüsse zurückgeführt wurde.<sup>[143]</sup>



**Abbildung 49:** TBAFe-katalysierte allylische Substitution.<sup>[137,143]</sup>

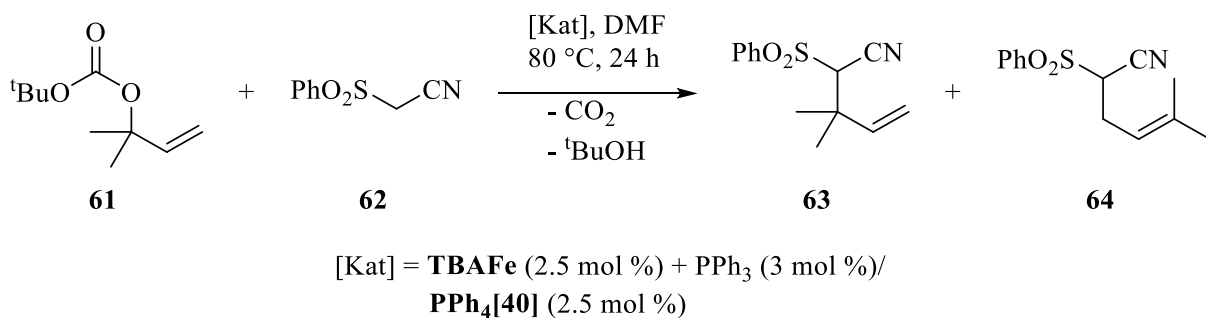
Obwohl die Aktivität der durch Addition des Coliganden erhaltenen Katalysatorkomplexe zweifelsfrei nachgewiesen ist, konnten die entsprechenden PPh<sub>3</sub>- beziehungsweise NHC-Nitrosyl-Dicarbonyl-Ferrat Komplexe allerdings nicht isoliert und charakterisiert werden. Die in Kapitel 3.2 diskutierten Phosphan-Ferrat-Komplexe **PPh<sub>4</sub>[39]**, **PPh<sub>4</sub>[40]** und **PPh<sub>4</sub>[46]** zeigen strukturelle Parallelen zum postulierten PPh<sub>3</sub>-Komplex, da lediglich der PPh<sub>3</sub>-Ligand in **60<sup>-</sup>** formal durch einen Diazaphospholenliganden ersetzt wurde (Abbildung 50). Da die drei genannten Vertreter die ersten isolierten Phosphan-Nitrosyl-Dicarbonyl-Ferrat-Komplexe darstellen, wäre es besonders interessant festzustellen, ob sie eine mit dem Katalysatorsystem

**TBAFe**/PPh<sub>3</sub> vergleichbare Reaktivität aufweisen und somit als definierte molekulare Katalysatoren in ähnlichen Transformationen eingesetzt werden können.



**Abbildung 50:** Strukturen der Phosphan-Ferrate **60<sup>-</sup>**, **39<sup>-</sup>**, **40<sup>-</sup>** und **46<sup>-</sup>**.

In diesem Sinne wurden initiale Studien an allylischen Substitutionen,<sup>[137]</sup> Carben-Transfer-Reaktionen<sup>[138,144]</sup> und CH-Aminierungen<sup>[145]</sup> mit **PPh<sub>4</sub>[40]** als Katalysator durchgeführt.<sup>[146]</sup>



**Abbildung 51:** Allylischen Substitution mit **PPh<sub>4</sub>[40]** und **TBAFe**/PPh<sub>3</sub> als Katalysator.

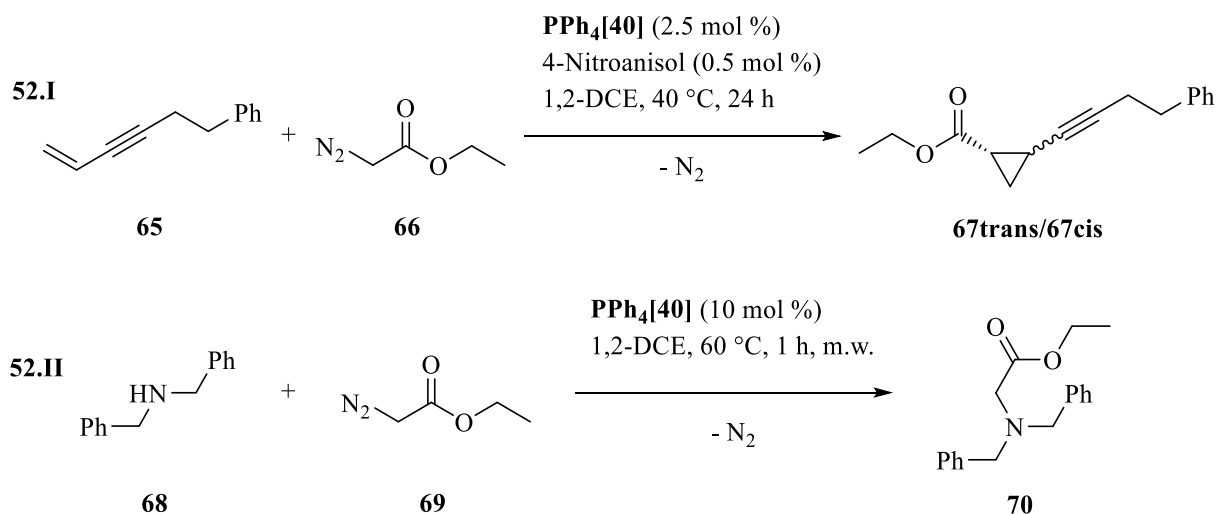
**Tabelle 7:** Ausbeuten und Isomerenverhältnisse der in Abbildung 51 dargestellten allylischen Substitution.

Katalysator	Katalysator- ladung	Literatur	Ausbeute	Isomerenverhältnis ( <b>63/64</b> )
<b>TBAFe</b> /PPh <sub>3</sub>	2.5/3 mol %	[137]	92 %	94/6
<b>TBAFe</b> /PPh <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	2.5/3 mol %	d.A.	68 %	78/22
<b>PPh<sub>4</sub>[40]</b>	2.5 mol %	d.A.	69 %	77/23

a) Nacharbeitung eines Experiments mit den unter [137] angegebenen Bedingungen. d.A.: diese Arbeit

Bei der allylischen Substitution von **61** mit **62** (Abbildung 51) wurde zwar eine etwas geringere Ausbeute und Regioselektivität erreicht als in der Literatur beschrieben<sup>[137]</sup> (Tabelle 7), die unter Verwendung von **PPh<sub>4</sub>[40]** und **TBAFe** erhaltenen Ergebnisse sind aber absolut vergleichbar. Die Unterschiede gegenüber den in der Literatur angegebenen Werte sind offensichtlich nicht auf die Unterschiede im Katalysatorsystem sondern wahrscheinlich auf die

unterschiedliche Vorbehandlung des eingesetzten Allylcarbonats (Reinigung durch Säulenchromatographie anstelle einer Destillation) zurückzuführen.



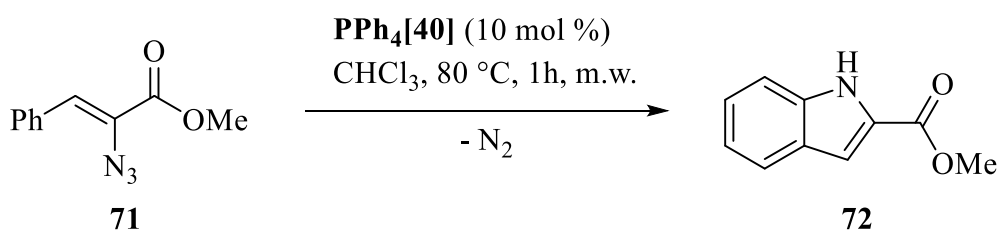
**Abbildung 52:** Katalytische Cyclopropanierung (**52.I**) und NH-Insertion (**52.II**) (m.w. = Mikrowellenreaktor).

**Tabelle 8:** Ausbeuten und Isomerenverhältnisse der Cyclopropanierung (**52.I**) und der NH-Insertion (**52.II**).

Reaktion	Katalysator	Katalysator-Ladung	Literatur	Ausbeute	Isomerenverhältnis 67trans/67cis
<b>52.I</b>	<b>TBAFe</b>	2.5 mol %	[144]	71 %	73/27
	<b>PPh<sub>4</sub>[40]</b>	2.5 mol %	d.A.	86 %	75/25
<b>52.II</b>	<b>TBAFe</b>	10 mol %	[138]	72 %	-
	<b>PPh<sub>4</sub>[40]</b>	10 mol %	d.A.	90 % <sup>a)</sup>	-

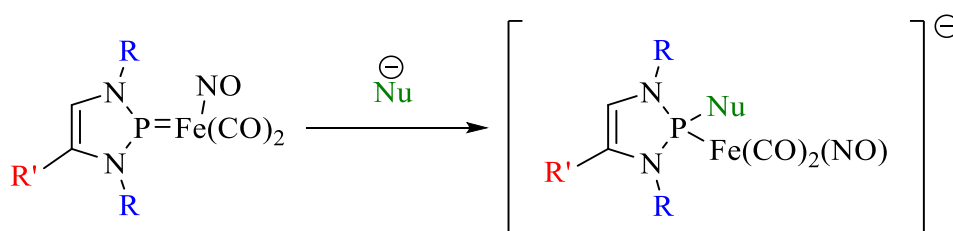
a) Die Ausbeute wurde lediglich durch Integration des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums unter Verwendung von Mesitylen als internen Standard bestimmt. d.A.: diese Arbeit

Bei Einsatz von **PPh<sub>4</sub>[40]** in den Carben-Transfer Reaktionen **52.I** und **52.II** (Abbildung 52) zeigte sich im Falle der Cyclopropanierung eine im Vergleich zu den Literaturangaben<sup>[144]</sup> leicht verbesserte Ausbeute und ein vergleichbares Stereoisomerenverhältnis. Im Falle der NH-Insertion **52.II** lassen sich die Ergebnisse nicht direkt vergleichen, da die im Falle der mit **PPh<sub>4</sub>[40]** als Katalysator durchgeführten Reaktion angegebene Ausbeute nur der mittels Integration des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bestimmten Menge an Produkt in der Reaktionslösung entspricht und keine isolierte Ausbeute darstellt. Es lässt sich aber zumindest ableiten, dass der Umsatz ebenfalls in dem Bereich liegt der für die **TBAFe**-katalysierte Reaktion erzielt wurde.



**Abbildung 53:** Katalytische CH-Aminierung.

Im Falle der in Abbildung 53 dargestellten Ringschlussreaktion unter CH-Aminierung liegt die mit **PPh<sub>4</sub>[40]** erreichte Ausbeute von 57 % zwar unter dem mit dem **TBAFe**-Katalysator erzielten Wert (70 %),<sup>[145]</sup> ist aber immer noch beachtlich. In Anbetracht der hohen Katalysatorladung tut sich für beide Katalysatoren weiterer Optimierungsbedarf auf.



**Abbildung 54:** Möglichkeiten zur Modifikation der Phosphan-Ferrat-Katalysatoren ausgehend von den an **28** beschriebenen Umsetzungen (C4-Funktionalisierung, Anlagerung von Nukleophilen).

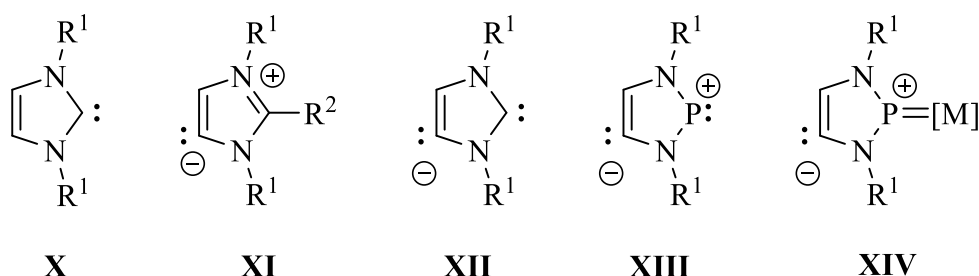
Die hier beschriebenen katalytischen Untersuchungen sind initiale Studien, die im Sinne eines Vergleichs der Aktivität von **PPh<sub>4</sub>[40]** unter analogen Bedingungen mit dem etablierten **TBAFe**-Katalysator ohne weitergehende Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden. Die erzielten Resultate zeigen, dass der eingesetzte Katalysator **PPh<sub>4</sub>[40]** eine mit dem **TBAFe**-Katalysator durchaus vergleichbare Aktivität besitzt, die durch weitere Optimierung noch erhöht werden könnte. Darüber hinaus ist **PPh<sub>4</sub>[40]** das erste Beispiel für ein solches Katalysatorsystem, das auch mit einem anderen Kation als Tetrabutylammonium katalytische Aktivität zeigt. Unter synthetischen Aspekten stellt besonders der NHP-NO-Eisen Komplex **28** eine interessante Ausgangsverbindung dar. Er bietet durch die C4-Funktionalisierung und die Anlagerung verschiedener Nukleophile am P-Atom weitreichende Möglichkeiten die elektronischen und sterischen Eigenschaften gemäß den Erfordernissen der verschiedenen Reaktionen anzupassen und zu optimieren. Für die Entwicklung katalytischer Verfahren dürfte dabei von Vorteil sein, dass die Analyse von  $\nu\text{NO}$ - und  $\nu\text{CO}$ -Schwingungsmoden eine empfindliche Sonde bietet, um auch geringfügige Änderungen der elektronischen Verhältnisse an den Metallzentren in einfacher Weise verfolgen zu können. Diese Optionen könnten durch die Synthese von Analoga von **28** mit N-Substituenten unterschiedlichen sterischen Anspruchs noch zusätzlich erweitert werden.<sup>[143]</sup>



## 4. Darstellung und Reaktivität eines kationischen NHP-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexes

### 4.1 Synthese und Charakterisierung

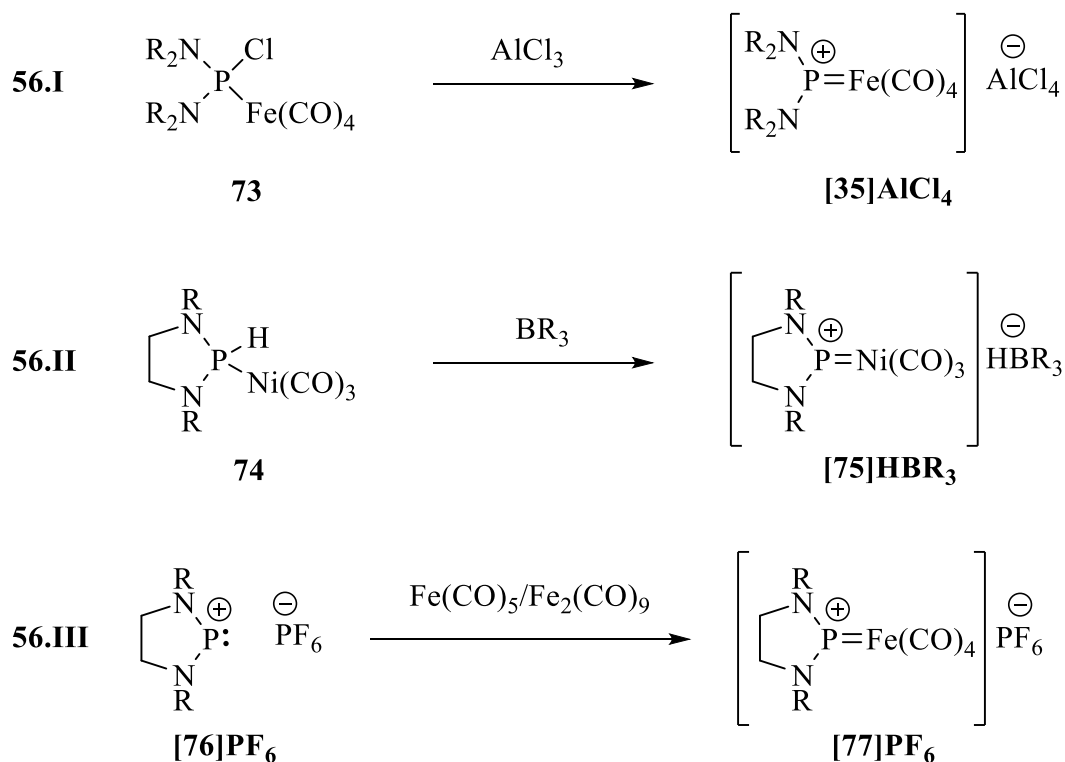
Die Möglichkeit zur C4-Deprotonierung neutraler Diazaphospheniumkomplexe konnte ursprünglich an dem Mn-Komplex **13**<sup>[71]</sup> aufgezeigt und im Zuge dieser Arbeit auf die Komplexe **28** und **30** (Kapitel 3.2) erweitert werden. Der hierbei gebildete Komplex vom Typ **XIV** (Abbildung 55), der formal als Phosphoranalogen eines mesoionischen („abnormalen“) Carbens (**XI**)<sup>[77]</sup> aufgefasst werden kann, wurde zwar in beiden Fällen in Lösung nachgewiesen, konnte aber nicht isoliert werden. Eine Möglichkeit zur Isolierung solcher Spezies könnte die Verwendung eines kationischen Diazaphospheniumkomplexes als Ausgangsmaterial darstellen, bei dem im Zuge der Deprotonierung ein neutrales Produkt generiert wird. Das deprotonierte Ringkohlenstoffatom sollte aufgrund der Ladungskompensation einen geringeren carbanionischen Charakter und somit eine geringere Reaktivität als die aus der Reaktion von **13**, **28** oder **30** generierten anionischen Komplexe aufweisen. Die eingehendere Erforschung von Komplexen des Typs **XIV** ist von erheblichem akademischem Interesse, da P-basierte Liganden des Typs **XIII** auch als isoelektronische Analoga anionischer Dicarbene **XII**<sup>[147]</sup> angesehen werden können.



**Abbildung 55:** Strukturen eines N-heterozyklischen Carbens (**X**), eines mesoionischen („abnormalen“) Carbens (**XI**), eines anionischen Dicarbens (**XII**), eines zwitterionischen C4-deprotonierten NHP (**XIII**) und eines C4-deprotonierten NHP-Komplexes (**XIV**).

Für die Darstellung kationischer Phospheniumkomplexe sind eine Vielzahl synthetischer Varianten bekannt, die sich auf drei fundamentale Ansätze herunterbrechen lassen (Kapitel 1.2).<sup>[8]</sup> Im folgenden werden drei Synthesestrategien genauer beleuchtet, die sich für die Darstellung eines kationischen Diazaphospheniumkomplexes besonders eignen sollten. Im ersten Ansatz wird ein Halogenphosphan mit einer Lewissäure umgesetzt und der kationische Phospheniumkomplex durch Halogenidabstraktion erhalten (Abbildung 56, Reaktion **56.I**).<sup>[30,33]</sup> Alternativ kann die Zielverbindung aus einem sekundären

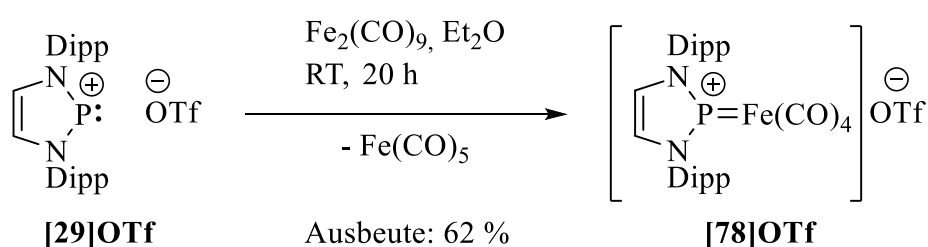
Phosphankomplex durch Hydridabstraktion mit einem Lewis-aciden Boran gebildet werden (Abbildung 56, Reaktion **56.II**).<sup>[34]</sup> Im dritten Ansatz entsteht der Phospheniumkomplex durch direkte Umsetzung eines Phospheniumsalses mit einem Übergangmetallcarbonyl (Abbildung 56, Reaktion **56.III**).<sup>[30]</sup>



**Abbildung 56:** Literaturbekannte Synthesansätze zur Darstellung kationischer Phospheniumkomplexe durch Reaktionen vom Typ **56.I** (nach Cowley)<sup>[33]</sup> **56.II** (nach Snow)<sup>[34]</sup> und **56.III** (nach Montemayor)<sup>[30]</sup>.

Für die Umsetzung gemäß Reaktion **56.I** wird ein Halogenphosphan-Eisentetracarbonyl-Komplex als Ausgangsverbindung benötigt, der mit dem hier untersuchten NHP-Liganden noch nicht bekannt ist. Zur Darstellung eines solchen Edukts wurde in Analogie zur Synthese der azyklischen Derivate **73**<sup>[33]</sup> das 2-Chlorodiazaphospholen **7** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  umgesetzt. Unabhängig vom gewählten Lösungsmittel (THF, DCM, Hexan) wurden Gemische von Produkten erhalten, deren im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum bei tiefem Feld (220.3 und 240.1 ppm) auftretende Signale bereits auf die Bildung von Phospheniumkomplexen hindeuten.<sup>[12]</sup> Aufgrund der unselektiven Reaktion wurde Route **56.I** an dieser Stelle nicht weiterverfolgt. Weitere Versuche zur Darstellung eines zu **73** analogen Chloro-Diazaphospholen-Eisen-Komplexes und eine Zuordnung der im Zuge der Reaktion erhaltenen Produkte erfolgt in den Kapiteln 4.3 und 4.4.

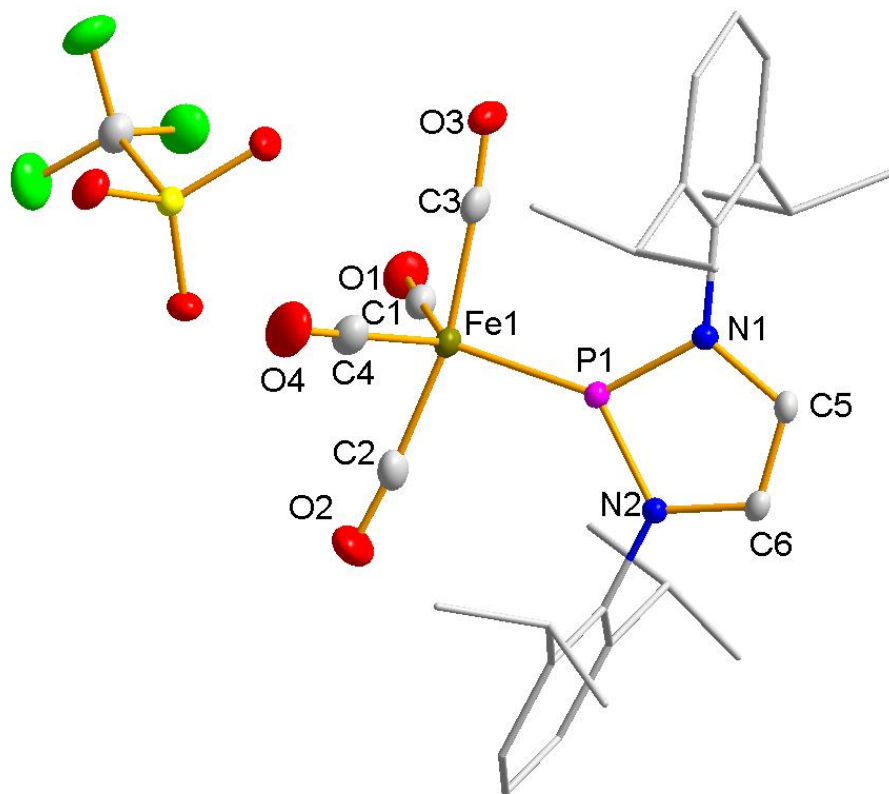
Versuche zur Darstellung eines Eisentetracarbonylkomplexes des sekundären Diazaphospholens, welcher als Edukt für Route **56.II** benötigt wird, wurden bereits von Stadelmann beschrieben.<sup>[12]</sup> Die entsprechende Spezies konnte zwar NMR-spektroskopisch beobachtet jedoch nicht rein isoliert werden. Folglich wurde auch Ansatz **56.II** nicht weiterverfolgt. Zur Komplexsynthese nach Ansatz **56.III** wurde Diazaphospholeniumtriflat **29[OTf]** sowohl mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  als auch mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  umgesetzt. Bei der Reaktion mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wurde weder bei RT noch bei erhöhter Temperatur eine Reaktion beobachtet. Im Gegensatz dazu ergab die Umsetzung mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bei RT selektiv den kationische Phospheniumkomplex **[78]OTf** (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Darstellung von **[78]OTf**.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum weist **[78]OTf** mit 238.0 ppm eine für NHP-Fe-Komplexe typisches Signal bei tiefem Feld auf.<sup>[12]</sup> Die Entschirmung des Phosphorkerns ist hierbei geringer als in Komplexen mit azyklischen Diaminophospheniumionen ( $\delta^{31}\text{P} = 311$  ppm für **35<sup>+</sup>**) und zyklischen Diazaphospholidiniumionen mit gesättigtem  $\text{C}_2$ -Rückgrat ( $\delta^{31}\text{P} = 300$  ppm für **77<sup>+</sup>**).<sup>[30]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum fällt besonders die starke Tieffeldverschiebung der Ringprotonen ( $\delta^1\text{H} = 8.16$  ppm) auf, die auch im freien Diazaphospholeniumsalz zu beobachten ist.<sup>[89]</sup> Im IR-Spektrum treten die  $\nu\text{CO}$ -Schwingungsmoden bei 2103, 2037, 2020 und 1948  $\text{cm}^{-1}$  und damit in einem ähnlichen Bereich wie in bekannten Komplexen mit azyklischen Diaminophosphenium- oder Diazaphospholidiniumliganden<sup>[30]</sup> auf. Gegenüber den in Kapitel 3 dieser Arbeit vorgestellten neutralen NHP-Fe-Komplexen ( $\tilde{\nu}\text{CO} = 1987\text{-}1916$   $\text{cm}^{-1}$ ) sind diese Banden um mehr als 100  $\text{cm}^{-1}$  blauverschoben, was mit einer Verringerung der  $\pi$ -Rückbindungsanteile infolge der kationischen Natur des Komplexes und der daraus resultierenden geringeren Elektronendichte am Eisen erklärt werden kann. Beim Vergleich mit den CO-Schwingungen von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ( $\tilde{\nu}\text{CO} = 2019, 1993$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[148]</sup> zeigt sich ebenfalls, dass der durch formale Substitution eines neutralen CO-Liganden eingeführte kationische NHP-Ligand der stärkere  $\pi$ -Akzeptor ist.

Außer durch NMR- und IR-spektroskopischen Methoden konnte **[78]OTf** durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer Lösung von **[78]OTf** in DCM/Benzol (1:1) bei -24 °C erhalten.



**Abbildung 58:** Molekulare Struktur von **[78]OTf** im Einkristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-P1 2.0729(5), Fe1-C1 1.825(2), C1-O1 1.133(2), Fe1-C2 1.824(2), C2-O2 1.133(2), Fe1-C3 1.824(2), C3-O3 1.132(2), Fe1-C4 1.822(2), C4-O4 1.132(3), P1-N1 1.6568(15), P1-N2 1.6526(15), P1-Fe1-C1 118.30(6), P1-Fe1-C2 96.64(6), P1-Fe1-C3 95.44(6), P1-Fe1-C4 119.04(7),  $\Sigma \alpha$  P1 359.9(2).

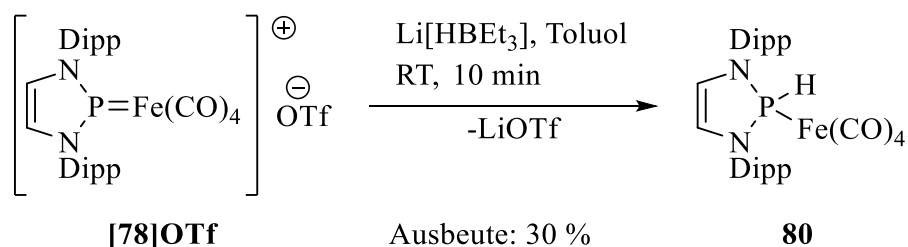
Im Einkristall weist das Kation **78<sup>+</sup>** eine leicht verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie am Eisen auf, in der der NHP-Ligand eine der äquatorialen Positionen besetzt. Diese Tatsache ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Studien nach denen in  $d^8$ - $d^{10}$  Systemen die Besetzung der äquatorialen Position einer trigonalen Bipyramide durch den stärksten  $\pi$ -Akzeptorliganden bevorzugt wird,<sup>[149]</sup> auch wenn in diesem Fall auch sterische Einflüsse eine beträchtliche Rolle spielen können. Das Phosphoratom weist eine trigonal-planare Umgebung auf (Summe der Bindungswinkel: 359.9(2) °). Die P-Fe-Bindung ist mit 2.0729(5) Å unter Berücksichtigung der Standardabweichung gleich lang wie im kationischen

Phospheniumkomplex **35**<sup>+</sup> von Cowley (2.10(5) Å),<sup>[91]</sup> aber länger als in den Neutralkomplexen **28**, **32** und **34** und dem anionischen Phospheniumkomplex **PPh<sub>4</sub>[6]** (P-Fe: 2.0331(5), 2.0291(6), 2.011(1)<sup>[29]</sup> und 1.989(1) Å<sup>[29]</sup>). Noch längere Abstände als in **78**<sup>+</sup> finden sich in Diaminophosphan-Eisentetracarbonyl-Komplexen (P-Fe: 2.154-2.301 Å).<sup>[150]</sup> Diese Trends können so interpretiert werden, dass der Doppelbindungsanteil in der P-Fe Bindung von **78**<sup>+</sup> mit zunehmender positiver Gesamtladung des Komplexes gegenüber den neutralen und anionischen NHP-Komplexen abgeschwächt wird, aber immer noch deutlich höher bleibt als in Phosphankomplexen. Der Vergleich der strukturellen Daten von **[78]OTf** mit denen des isoelektronischen Fe(CO)<sub>5</sub><sup>[151]</sup> zeigt, dass die mit der formalen Substitution eines CO durch einen stärkeren π-Akzeptorliganden einhergehende und bereits aus den IR-Daten abgeleitete Schwächung der verbleibenden Fe-C Bindungen sich auch in einer deutlichen Elongation der äquatorialen (Fe-C<sub>äq</sub>: 1.825(2), 1.822(2) Å) und axialen (Fe-C<sub>ax</sub>: 1.824(2) Å) Fe-C-Bindungen von **[78]OTf** gegenüber Fe(CO)<sub>5</sub> (Fe-C<sub>äq</sub>: 1.801(3), 1.804(2) Å; Fe-C<sub>ax</sub>: 1.811(2) Å)<sup>[151]</sup> niederschlägt. Die Änderungen von C-O Abständen sind erwartungsgemäß klein (in **[78]OTf**: 1.133(2), 1.132(3) Å; in Fe(CO)<sub>5</sub>:<sup>[151]</sup> 1.136(2), 1.117(2), 1.128(4) Å) und nicht eindeutig interpretierbar. Die erhaltenen spektroskopischen und strukturellen Daten bestätigen, dass es sich in Analogie zu den in Kapitel 3 beschriebenen NHP-NO-Komplexen auch bei **[78]OTf** um einen Fischer-Carben analogen Phospheniumkomplex handelt.<sup>[26,28]</sup>

#### 4.2 Versuche zur C4-Deprotonierung von **[78]OTf**

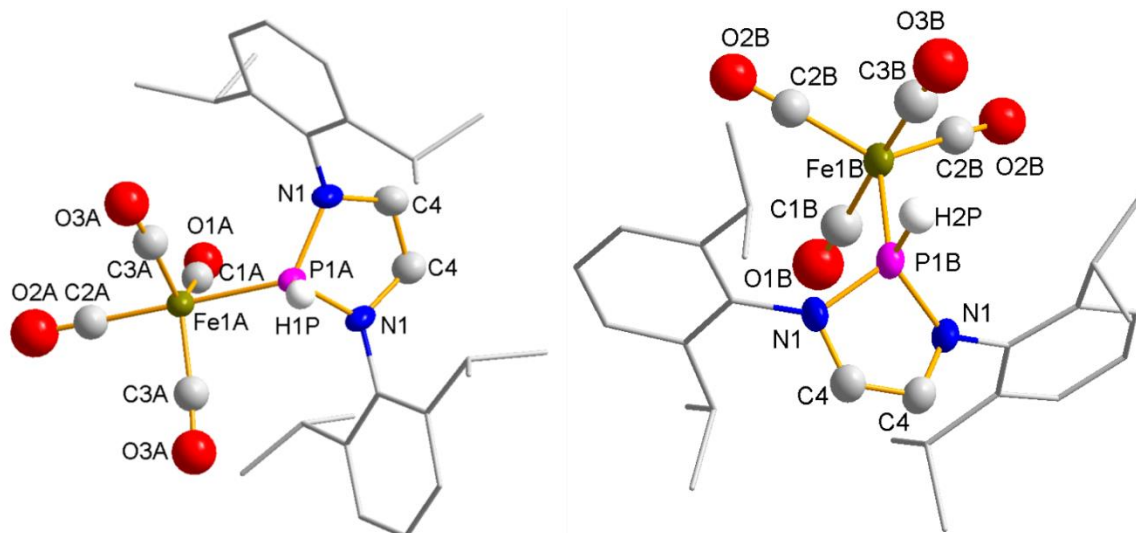
Beim Versuch der Deprotonierung von **[78]OTf** nach dem für die Neutralkomplexe **28** und **30** beschriebenen Protokoll mit LDA in THF wurde eine rasche Farbänderung von gelb nach tiefrot beobachtet. Ein <sup>31</sup>P-NMR Spektrum der Lösung zeigte mehrere sehr schwache Signale, die auf die Bildung eines Produktgemisches hinweisen. Das Signal mit der höchsten Intensität besitzt mit 238.7 ppm eine sehr ähnliche <sup>31</sup>P-NMR Verschiebung wie **78**<sup>+</sup> und konnte durch die Analyse von <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P-HMQC-NMR Spektren einem dimeren NHP-Tricarbonyl-Eisen-Komplex **79** (Abbildung 64) zugordnet werden, auf dessen Synthese und Charakterisierung in Kapitel 4.4 eingegangen wird. Zusätzliche Signale bei 247.0 und im Bereich zwischen 220 und 230 ppm deuten auf die Bildung weiterer Komplexe mit Phospheniumliganden hin. Von diesen konnte lediglich ein Produkt, das eine <sup>31</sup>P-NMR chemische Verschiebung von 227.1 ppm und eine charakteristische Hydrid-Resonanz im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ( $\delta$  <sup>1</sup>H = -9.44 ppm, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 87 Hz) aufweist, als der von Stadelmann beschriebene NHP-FeH-Komplex **34** (Abbildung 64) identifiziert werden.<sup>[29]</sup> Ein im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum bei 3.4 ppm auftretendes Signal ist dem

sekundären Diazaphospholenoxid **45**<sup>[105]</sup> zuzuweisen, das durch partielle Hydrolyse von **78**<sup>+</sup> in Gegenwart von Spuren von Wasser entstanden ist. Versuche, durch Variation der Base (LiHMDS, KHMDS, <sup>t</sup>BuLi, NaH), des Lösungsmittels (Ether, Toluol) oder der Reaktionsführung (veränderte Reihenfolge der Zugabe) eine selektivere Reaktion zu erreichen, lieferten ähnliche Reaktionsverläufe oder Produktmischungen. Eine selektive Reaktion wurde demgegenüber bei der Umsetzung von **[78]OTf** mit Li[HBET<sub>3</sub>] in Toluol beobachtet, das in diesem Fall allerdings nicht als Base, sondern als Nukleophil reagiert und den Komplex **80** liefert (Abbildung 59). Im Unterschied zu früheren Versuchen zur Darstellung von **80** aus dem freien sekundären Diazaphospholen und Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in Toluol, bei denen lediglich ein verunreinigtes Rohprodukt isoliert werden konnte,<sup>[12]</sup> konnte das Produkt über den hier beschriebenen Weg erstmals und in moderater Ausbeute analytisch rein isoliert und NMR- und IR-spektroskopisch sowie kristallographisch charakterisiert werden.



**Abbildung 59:** Darstellung von **80** durch Umsetzung von **[78]OTf** mit Li[HBET<sub>3</sub>].

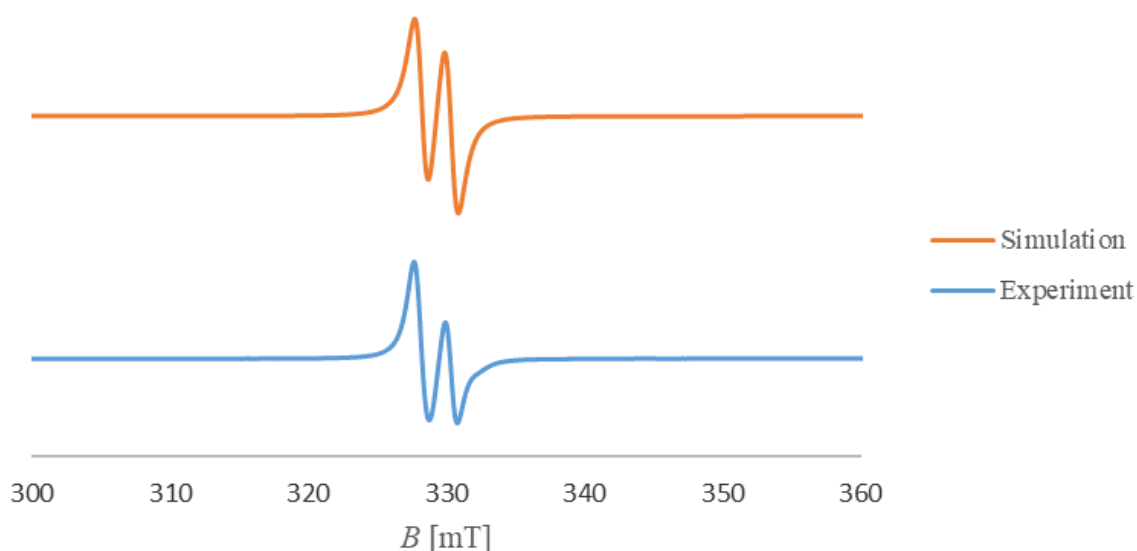
Die NMR-Spektren von **80** zeigen die für den Komplex eines sekundären Diazaphospholens mit einer koordinierten PH-Einheit zu erwartenden Merkmale<sup>[13,108]</sup> ( $\delta^{31\text{P}} = 137.5$  ppm,  $^1J_{\text{PH}} = 349$  Hz,  $\delta^1\text{H} = 9.75$  ppm für das PH-Atom,  $\delta^1\text{H} = 5.84$  ppm,  $^3J_{\text{PH}} = 12.0$  Hz für die Ringprotonen). Im IR-Spektrum sind die Carbonyl-Schwingungsmoden ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2049, 2022, 1936$  cm<sup>-1</sup>) gegenüber denen von **78**<sup>+</sup> rotverschoben, was durch den schwächeren  $\pi$ -Akzeptor-Charakter eines Phosphan- gegenüber eines Phospheniumliganden und die unterschiedliche Gesamtladung zu erklären ist. Die P-H Valenzschwingung bei 2185 cm<sup>-1</sup> liegt damit knapp unter dem für freie<sup>[152]</sup> und koordinierte sekundäre Phosphane<sup>[103]</sup> typischen Bereich aber deutlich über den Werten des anionischen Ferratkomplexes **39**<sup>-</sup> (2066 cm<sup>-1</sup>)<sup>[108]</sup> und des Hydrido-Diazaphospholen-Tetracarbonylmanganat-Komplexes **14**<sup>-</sup> (2120 cm<sup>-1</sup>).<sup>[70]</sup> Dies ist damit zu erklären, dass die PH-Bindung des sekundären Diazaphospholenliganden durch Rückbindungseffekte geschwächt wird und somit einen stärker hydridischen Charakter aufweist. Der deutliche Unterschied zu den genannten anionischen Komplexen deutet allerdings darauf hin, dass dieser Effekt weniger stark ausgeprägt ist als in diesen.



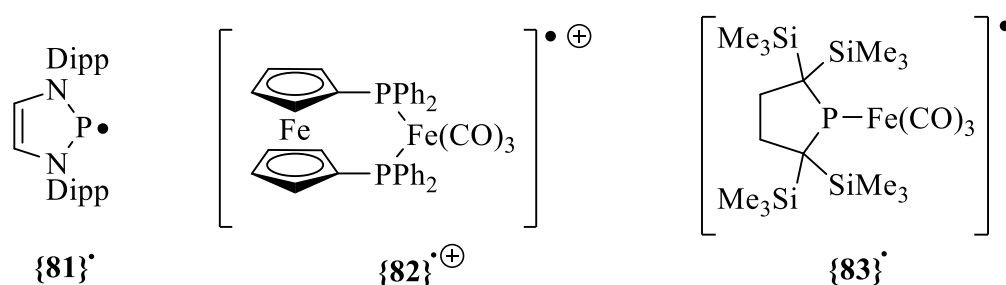
**Abbildung 60:** Molekulare Struktur von **80** im Einkristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Fehlordnung erlaubt keine sinnvolle Diskussion metrischer Parameter. Die Abbildung zeigt die beiden unterschiedlichen Orientierungen.

Die Kristallstruktur von **80** zeichnet sich durch eine Fehlordnung der  $\text{PHFe(CO)}_4$ -Einheit in zwei unterschiedlichen Domänen aus (Abbildung 60). In beiden Fällen liegt das Eisen-Atom in trigonal-bipyramidaler Umgebung vor, in der der Diazaphospholenligand hierbei statistisch entweder eine äquatoriale oder eine axiale Position besetzt (Abbildung 60). Aufgrund der Überlagerung beider Isomere im Einkristall kommt es zur beobachteten Fehlordnung, die keine sinnvolle Diskussion der strukturellen Parameter erlaubt. Das Auftreten beider Isomere im Einkristall deutet darauf hin, dass der energetische Unterschied zwischen diesen recht gering ist und die Umwandlung eine geringe Aktivierungsenergie besitzt.

Die Ergebnisse der zuvor geschilderten Reaktion von **[78]OTf** mit starken Anionenbasen (LDA, LiHMDS, KHMDS,  $t\text{BuLi}$ , NaH) legen nahe, dass einfache Übertragung des Protokolls für die C4-Deprotonierung neutraler auf kationische Diazaphospholeniumkomplexe nicht ohne weiteres möglich ist. Der bei allen Reaktionen erhaltene Befund, dass in NMR-Spektren von Reaktionslösungen nur Signale geringer Intensität auftraten, gab jedoch Anlass zu der Vermutung, dass möglicherweise weitere, NMR-spektroskopisch nicht nachweisbare Produkte entstanden sein könnten. Folglich wurde eine durch Umsetzung von **[78]OTf** mit LDA in THF bei RT erhaltene Reaktionsmischung mittels EPR-Spektroskopie auf paramagnetische Produkte untersucht.



**Abbildung 61:** Experimentelles (blau) und simuliertes EPR-Spektrum (orange) der Umsetzung von **[78]OTf** mit LDA. Parameter der Simulation:  $S = 1/2$ ,  $g = 2.052$ ,  $A_{31P} = 61.2$  MHz (2.18 mT),  $lwpp_G = 0.27$  mT,  $lwpp_L = 0.98$  mT.

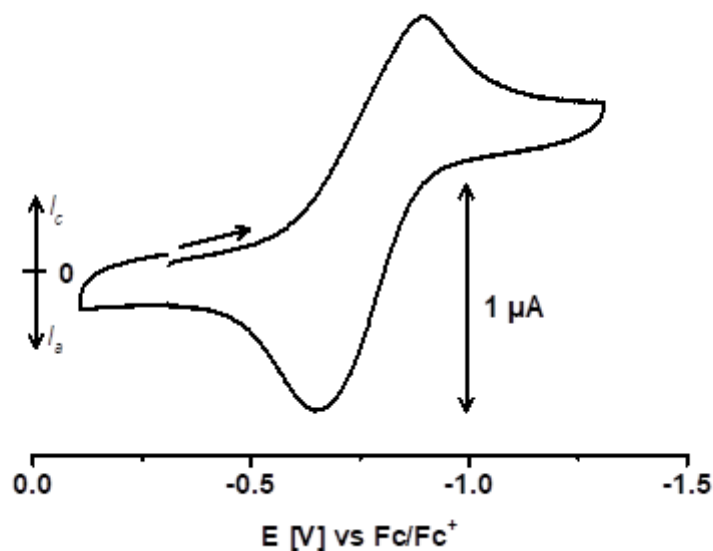


**Abbildung 62:** Strukturen der Radikale **{81}•** ( $g = 2.025$ ,  $A_{31P} = 117.6$  MHz),<sup>[153]</sup> **{82}•+** ( $g = 2.05$ ,  $A_{31P} = 68.0$  MHz)<sup>[154]</sup> und **{83}•** ( $g = 2.052$ ,  $A_{31P} = 96.0$  MHz)<sup>[114]</sup>.

Das resultierende EPR-Spektrum der Lösung (Abbildung 61) zeigt ein intensives Signal mit einem  $g$ -Wert von 2.052, das eine Hyperfeinwechselwirkung mit einem Spin-1/2-Kern aufweist. Die Größe der Aufspaltung von  $A = 61.2$  MHz lässt vermuten, dass es sich um einen  $^{31}\text{P}$ -Kern handelt. Der bestimmte  $g$ -Wert und die  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinwechselwirkung ähneln den für **{82}•+** (Abbildung 62) beobachteten Werte.<sup>[154]</sup> Außerdem weist ein Phosphido- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Radikal **{83}•** einen identischen  $g$ -Wert, aber eine größere  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinwechselwirkung auf. Die Phosphor-Hyperfeinwechselwirkung ist außerdem deutlich niedriger als in dem freien Diazaphospholenyl-Radikal **{81}•**.<sup>[153]</sup> Diese Befunde deuten darauf hin, dass im Zuge der Umsetzung von **78+** mit einer Base keine C4-Deprotonierung erreicht wird, sondern dass die Base hier als Reduktionsmittel fungiert und die Bildung eines Phosphanyl-Eisentetracarbonyl-Komplexes **{84}•** (Abbildung 64) bewirkt. Diese Hypothese wird dadurch erhärtet, dass in unter



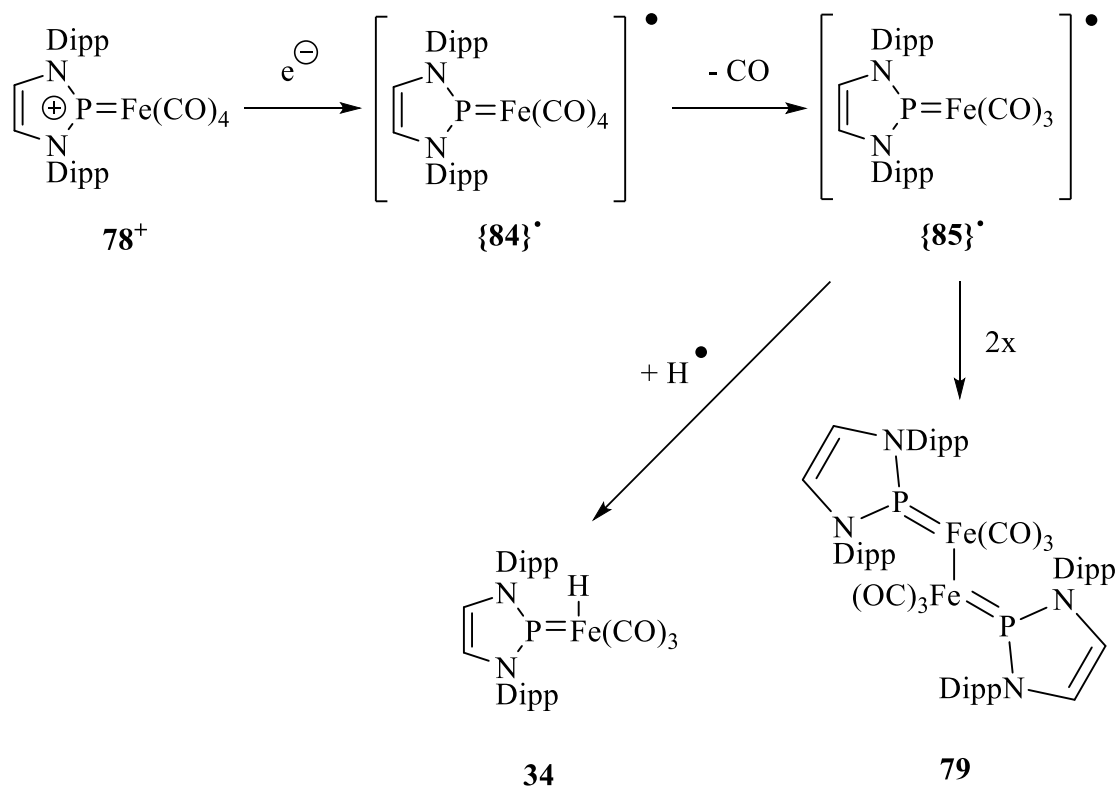
analogen Bedingungen durchgeführten Reaktionen von **[78]OTf** mit gängigen Einelektronen-Reduktionsmitteln<sup>[155]</sup> (Lithium, Cobaltocen) ein identisches EPR-Signal beobachtet werden kann. Versuche das Reduktionsprodukt zu isolieren waren wegen des Auftretens von Folgereaktionen nicht erfolgreich. Untersuchungen der dabei entstandenen Reaktionsprodukte mittels NMR-Spektroskopie offenbarten einen unselektiven Verlauf. Zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung der erhaltenen komplexen Mischungen, jedoch wurden in beiden Fällen als Hauptprodukte der auch bei der Umsetzung mit LDA gefundene dimere Komplex **79**, der NHP-FeH-Komplex **34**<sup>[29]</sup> (Abbildung 64) sowie ein weiteres, zunächst unbekanntes Produkt gebildet. Durch weitergehende Untersuchungen wurde dieses Produkt, dessen <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von bei 144.4 ppm auftritt, als Hydroxo-Diazaphosphen-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplex **86** identifiziert, der später in diesem Kapitel noch eingehender beleuchtet werden soll (Abbildung 65).



**Abbildung 63:** Darstellung eines Cyclovoltammogramms einer Lösung von **[78]OTf** in THF bei -78 °C (Scanrate: 100 mV/s, Leitsalz: nBu<sub>4</sub>NOTf, I<sub>c</sub>/I<sub>a</sub> = 0.96).

Cyclovoltammetrische Messungen belegen, dass die Reduktion von **[78]OTf** nicht nur chemisch, sondern auch elektrochemisch induziert werden kann. Während bei RT eine irreversible Reduktion mit einem kathodischen Peakpotential von -1.01 V erfolgte, war bei -78 °C eine quasi-reversible Reduktion bei einem Halbstufenpotential von -0.76 V zu beobachten (Abbildung 63). Untersuchungen durch IR-Spektroelektrochemie bei -70 °C lieferten wegen der hohen Empfindlichkeit von **[78]OTf** und partieller Zersetzung der Reaktionsprodukte im Laufe der Messung nur schwer interpretierbare Spektren (Anhang:

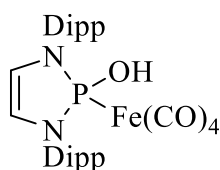
Abbildung A57 und Abbildung A58). Diese lassen zwar eine teilweise Reversibilität der Reduktion erkennen, aber aufgrund starker Signalüberlagerungen keine weiteren Rückschlüsse auf das Reduktionsprodukt zu.



**Abbildung 64:** Möglicher Reaktionsverlauf der Reduktion von **[78]OTf**.

Aus der Kombination aller dargestellten Befunde kann eine Hypothese über den Verlauf der Reduktion von **[78]OTf** abgeleitet werden. Danach wird **[78]OTf** im ersten Schritt zu einem neutralen Radikalkomplex **{84}•** reduziert, welcher anschließend unter Abspaltung eines Carbonylliganden über ein nicht fassbares Intermediat **{85}•** entweder unter Dimerisierung zu **79** oder unter H-Abstraktion zum NHP-FeH-Komplex **34** reagiert. Als Quelle des abstrahierten H-Radikals kommen sowohl das Lösungsmittel als auch Verunreinigungen wie etwa Spuren von Wasser in Frage. Der primäre Reduktionsschritt ist bei tiefer Temperatur reversibel. Der Befund, dass eine Lösung von **79** in THF bei RT keine EPR-Signale zeigt, spricht gegen eine Dissoziation von **79** in einem dynamischen Gleichgewicht und für eine Irreversibilität der Dimerisierung von **{85}•**. Die postulierte Konstitution von **{85}•** entspricht der des Komplexes **{83}•** (Abbildung 62), anhand dessen gezeigt werden konnte, dass für die Stabilisierung des Radikals der  $\pi$ -Donor-Beitrag des Phosphido-Liganden von entscheidender Bedeutung ist.<sup>[114]</sup> Die Tatsache, dass die  $\pi$ -Donor-Fähigkeit einer Metall-kordinierten  $\text{R}_2\text{P}$ -Einheit von Alkyl- zu Aminosubstituenten deutlich abnimmt,<sup>[26]</sup> legt für **{85}•** eine deutlich geringere Stabilität als für **{83}•** nahe. Zusammen genommen erhärten diese Ergebnisse die Annahme, dass ein

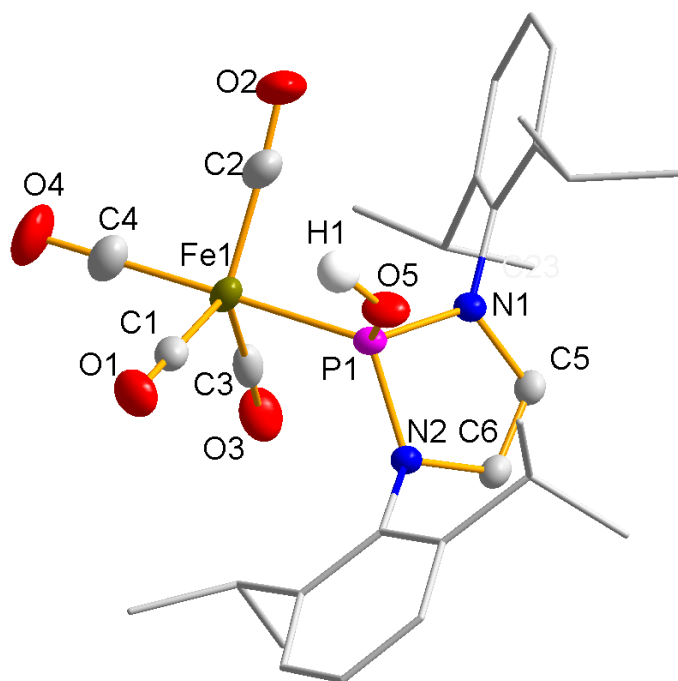
mögliches Intermediat **{85}**• eine geringe Stabilität besitzt und vermutlich schnelle irreversible Folgereaktionen eingeht und dass das erhaltene EPR-Spektrum eher dem Primärreduktionsprodukt **{84}**• zuzuordnen ist.



**86**

**Abbildung 65:** Struktur von **86**.

Eine weitere Aufklärung der bei der Reduktion von **[78]OTf** ablaufenden Prozesse scheiterte daran, dass die Verwendung von THF als Lösungsmittel aufgrund der Löslichkeiten und Reaktivitäten der eingesetzten Basen und Reduktionsmittel nur schwer zu umgehen war, das Edukt **[78]OTf** sich in diesen Lösungen aber als chemisch instabil erwies. Diese geringe Stabilität äußert sich dadurch, dass in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren solcher Lösungen binnen kürzester Zeit ein intensives Signal des Hydroxodiazaphospholen-Tetracarbonyl-Eisen-Komplexes **86** (Abbildung 65) auftritt und das Lösungsmittel binnen 24 h vollständig polymerisiert. Ungeachtet der Annahme, dass die Bildung von **86** wahrscheinlich auf eine unter Zersetzung des Lösungsmittels verlaufende Reaktion zurückzuführen ist, kann der Komplex auch durch Zugabe geringer Mengen von Wasser gezielt erzeugt werden. Da allerdings auch dieses Produkt nicht chemisch stabil ist und sich mit der Zeit in das sekundäre Diazaphospholenoxid **45** (Abbildung 37) und weitere nicht identifizierte Folgeprodukte umwandelt, konnte es lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert und nicht in reiner Form isoliert werden. Spezifische spektroskopische Charakteristika von **86** sind neben der  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebung von 144.0 ppm in THF ein charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR Signale bei 6.21 ppm (d,  $^3J_{\text{PH}} = 14.8$  Hz) für die Ringprotonen und bei 9.77 ppm (d,  $^2J_{\text{PH}} = 9.0$  Hz) für das OH-Proton.



**Abbildung 66:** Molekulare Struktur von **86** im einkristallinen Cokristallisat von **86** und **45** (1:1). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome außer H1 weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-P1 2.2003(6), Fe1-C1 1.788(2), C1-O1 1.142(3), Fe1-C2 1.791(3), C2-O2 1.144(3), Fe1-C3 1.787(3), C3-O3 1.147(3), Fe1-C4 1.793(3), C4-O4 1.144(3), P1-N1 1.6895(17), P1-N2 1.6973(17), P1-O5 1.5722(16), P1-Fe1-C1 88.26(8), P1-Fe1-C2 89.53(9), P1-Fe1-C3 88.76(7), P1-Fe1-C4 179.32(9).

Ungeachtet der Tatsache, dass die Reinisolation von **86** bisher nicht möglich war, konnte die postulierte Konstitution auch kristallographisch bestätigt werden. Dies gelang durch die röntgenographische Untersuchung eines im Rahmen umfangreicher Kristallisationsversuche erhaltenen Einkristalls, der sich als geordnetes 1:1-Cokristallisat von **86** und **45** erwies. Die Molekülstruktur von **86** zeichnet sich durch eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie am Eisen aus. Der Diazaphospholenligand besetzt in diesem Fall und im Gegensatz zu **78<sup>+</sup>** eine sterisch weniger begünstigte axiale Position. Der P-Fe-Abstand ist mit 2.2003(6) Å aufgrund des stark reduzierten Doppelbindungscharakters im Vergleich zu **[78]OTf** (P-Fe: 2.0729(5) Å) deutlich aufgeweitet und liegt genau im für Diaminophosphan-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexe typischen Bereich (P-Fe: 2.21(5) Å).<sup>[156]</sup>

Die bei der elektrochemischen Reduktion von **78<sup>+</sup>** zu Tage tretende starke Temperaturempfindlichkeit der Reaktionsprodukte ließ vermuten, dass auch chemische Reaktionen von **78<sup>+</sup>** bei tiefer Temperatur möglicherweise selektiver verlaufen. Da gerade Metallierungen von CH-Bindungen in vielen Fällen auch bei tiefen Temperaturen durchführbar

sind,<sup>[157,158]</sup> könnte ein derartiger Effekt unter Umständen die Selektivität der Reaktionen von **[78]OTf** mit starken Anionenbasen in Richtung der gewünschten C4-Metallierung verschieben. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde die Reaktion von **[78]OTf** mit LDA in THF-d<sub>8</sub> bei -80 °C durchgeführt und durch <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie verfolgt. Ein direkt nach Zugabe von LDA aufgenommenes <sup>31</sup>P-NMR Spektrum zeigt, dass in der Tat ein NMR-aktives Hauptprodukt gebildet wird, dessen NMR-Signal als breites Singulett bei 297.8 ppm erscheint. Das Auftreten weiterer Signale bei 120-140 ppm und 220-260 ppm sowie einer schwachen Resonanz bei 402.6 ppm belegt, dass die Reaktion allerdings auch unter diesen Bedingungen nicht vollständig selektiv verläuft. Angesichts der bei der Metallierung von **28** und **30** (Kapitel 3.2) und den von Gediga<sup>[71]</sup> beschriebenen Mn- und Cr-Komplexen erhaltenen Befunde, nach denen die C4-Deprotonierung eines koordinierten Diazaphosphenliganden eine deutliche Erhöhung der <sup>31</sup>P-NMR Verschiebung bewirkt, liefert die Lage des NMR-Signals des hier beobachteten Hauptprodukts ein erstes Indiz dafür, dass die erwartete Derivatisierung in der Tat realisiert werden konnte. Auch wenn das nachgewiesene Reaktionsprodukt weder isoliert noch (aufgrund von Signalüberlagerungen) zufriedenstellend spektroskopisch charakterisiert werden konnte, wird die postulierte Konstitution dadurch weiter erhärtet, dass seine Bildung auch in der Umsetzung von **[78]OTf** mit <sup>t</sup>BuLi beobachtet werden kann. Die vermutete Temperaturempfindlichkeit dokumentiert sich darin, dass das Signal bei Erwärmen auf -20 °C schwächer wird und bei 0 °C vollständig verschwindet. Versuche, das in situ generierte Primärprodukt bei -78 °C durch geeignete Elektrophile abzufangen und seine Identität so wenigstens indirekt nachzuweisen, blieben ohne Erfolg. Der Einsatz unterschiedlicher Elektrophile wie Borane (BH<sub>3</sub>, BEt<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>), Silylierungs- und Alkylierungsmittel (TmsOTf, TmsCl, MeI) und Übergangsmetallkomplexe (Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, (NHC)CuCl-Komplexe), Basen (LDA, LiHMDS, NaHMDS, KHMDS, <sup>t</sup>BuLi) und Lösungsmittel (THF, Toluol, Ether, DME) lieferten durchweg komplexe Produktmischungen, aus denen kein C4-substituiertes Produkt isoliert werden konnte. Das Problem dieser unselektiven Reaktionen stellt vermutlich die hohe Elektrophilie von **78**<sup>+</sup> dar, die auch eine Erklärung für die als Konkurrenz- oder Folgereaktion zur Deprotonierung auftretende Reduktion liefern würde. Dass dabei nicht nur das Phosphor-, sondern auch das Eisenatom als elektrophiles Reaktionszentrum dient, könnte die Bildung weiterer Nebenprodukte mit <sup>31</sup>P-NMR Verschiebungen im Bereich 220-240 ppm erklären, bei denen es sich vermutlich ebenfalls um NHP-Komplexe handelt. Ausgehend von der Gültigkeit dieser Annahme sollte eine Abschwächung der hohen Reaktivität der FeP-Einheit die Selektivitätsprobleme einer Lösung näherbringen. Ein solcher Effekt könnte zum Beispiel durch den formalen Austausch

eines Carbonylliganden gegen einen sterisch anspruchsvollen neutralen Donor erzielt werden, der die Elektrophilie am Metallzentrum reduziert und dessen sterische Abschirmung erhöht.

Zur Darstellung eines solchen Komplexes wurde **[78]OTf** in Toluol bei 80 °C mit PPh<sub>3</sub> umgesetzt. Die Bildung eines Phosphan-Phosphenium-Eisen-Komplexes **[87]OTf** wird durch ein <sup>31</sup>P-NMR Spektrum des Produkts bestätigt, das zwei Dubletts bei 242.3 und 53.2 ppm mit einer charakteristischen <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung von 47 Hz zeigt. Die Kopplung ist etwas größer als in unsymmetrisch substituierten trans-Bisphosphan-Tricarbonyl-Eisen-Komplexen, passt aber sehr gut zu dem Trend, dass die PP-Kopplung in solchen Komplexen mit abnehmender Basizität der Phosphane zunimmt.<sup>[159]</sup> Das erhaltene Produkt konnte in 75 % Ausbeute isoliert und durch NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert werden.

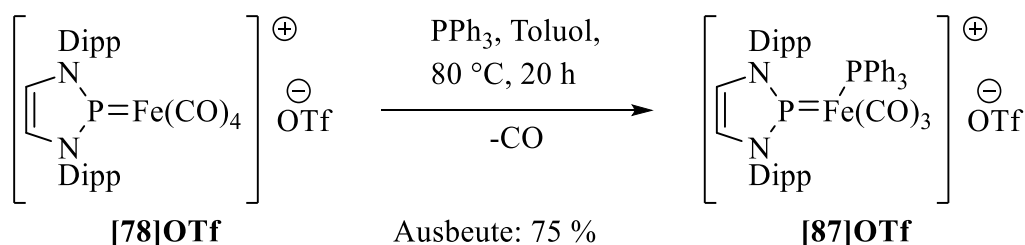


Abbildung 67: Darstellung von **[87]OTf**.

Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ist die Verschiebung der NHP-Ringprotonen mit 7.58 ppm deutlich kleiner als in **78**<sup>+</sup> (δ <sup>1</sup>H = 8.16 ppm) und dem freien Diazaphospheniumtriflat (δ <sup>1</sup>H = 8.62 ppm).<sup>[89]</sup> Die Wellenzahlen der Carbonylbanden im IR-Spektrum bei 2053 und 1989 cm<sup>-1</sup> sind in guter Übereinstimmung mit denen des kationischen trans-substituierten NHC-Fe<sup>I</sup>-Komplexes **88**<sup>+</sup> (ν<sub>CO</sub> = 2067, 2001, 1985 cm<sup>-1</sup>, Abbildung 68).<sup>[160]</sup> Die Aufspaltung der ν<sub>CO</sub>-Moden spricht für das Vorliegen eines trans-disubstituierten Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexes mit lokaler effektiver C<sub>3v</sub>-Symmetrie.<sup>[161]</sup> Die Bildung von **[87]OTf** durch die nukleophile Substitution eines Carbonyl-Liganden durch PPh<sub>3</sub> bestätigt die Annahme, dass nicht nur der NHP-Phosphor sondern auch das Eisen-Zentrum elektrophile Eigenschaften besitzt, welches nun durch die Einführung des Phosphans blockiert ist.

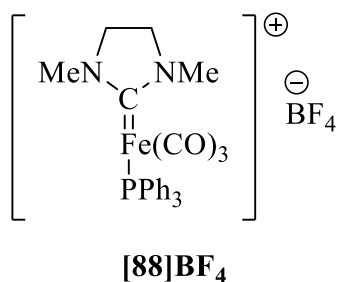
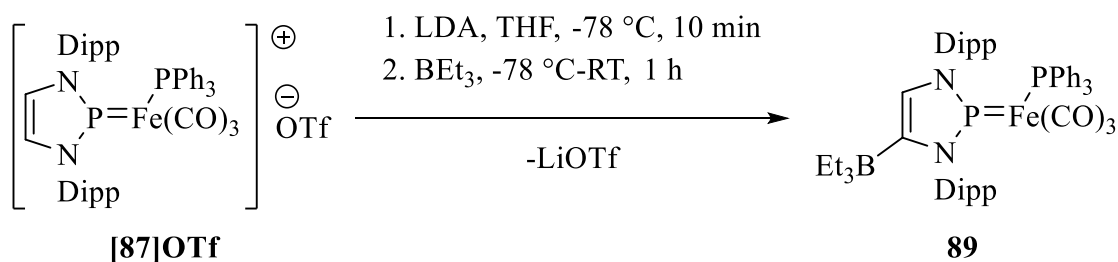


Abbildung 68: Struktur von **[88]BF<sub>4</sub>**.<sup>[160]</sup>

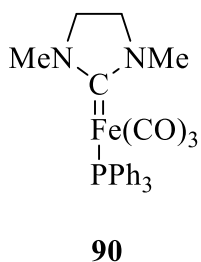
Die Reaktion von **[87]OTf** mit LDA bei RT in THF liefert nach Maßgabe des  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrums erneut ein komplexes Produktgemisch. Besonders auffällig ist das Auftreten der Signale von freiem  $\text{PPh}_3$  ( $\delta^{31}\text{P} = -4.8$  ppm,<sup>[162]</sup> intensivstes Signal) und dem dimeren Komplex **79** ( $\delta^{31}\text{P} = 239.7$  ppm) als weiterem Hauptprodukt. Alle weiteren Signale konnten nicht zugeordnet werden. Das Auftreten von **79** sowie  $\text{PPh}_3$  deutet darauf hin, dass es ähnlich wie bei der Reaktion von **78**<sup>+</sup> mit LDA zu einer Reduktion des Komplexes kommt. Die erhaltenen spektroskopischen Befunde könnten dann so gedeutet werden, dass im Zuge der Reduktion von **[87]OTf**  $\text{PPh}_3$  abgespalten wird und ein dabei gebildetes NHP-Eisentricarbonyl-Radikal **{85}**<sup>•</sup> entsprechend dem in Abbildung 64 postulierten Reaktionsverlauf rasch dimerisiert.

Wird die Umsetzung von **[87]OTf** mit LDA bei  $-78$  °C und in Gegenwart von Triethylboran durchgeführt, nimmt die Reaktion wie im Fall von **[78]OTf** einen anderen Verlauf. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum der erhaltenen Lösung zeigt die Signale zweier AX-Spinsysteme (System 1:  $\delta^{31}\text{P}_\text{A} = 256.8$  ppm,  $\delta^{31}\text{P}_\text{B} = 78.2$  ppm,  $^2J_{\text{PP}} = 72$  Hz; System 2:  $\delta^{31}\text{P}_\text{A} = 158.2$  ppm,  $\delta^{31}\text{P}_\text{B} = 79.4$  ppm,  $^2J_{\text{PP}} = 69$  Hz). Diese Befunde deuten darauf hin, dass zwei Komplexe gebildet wurden, die beide einen  $\text{PPh}_3$ -Liganden aufweisen (Signale bei hohem Feld). Das Tieffeldsignal in System 1 deutet auf eine intakte NHP-Einheit hin, während das Signal bei 158.2 ppm für das Vorliegen eines neutralen Diazaphosphenliganden mit einem zusätzlichen Substituenten am NHP-Phosphor spricht. Das Verhältnis der beiden Produkte konnte anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums auf 1:1 abgeschätzt werden. Der  $\text{PPh}_3$ -Phosphan-Komplex konnte durch Filtration der Reaktionsmischung über Kieselgel vollständig abgetrennt werden. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum des eluierten Produkts belegt, dass nun eine Mischung aus dem nach wie vor unveränderten NHP-Komplex **89** und  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  ( $\delta^{31}\text{P} = 84.1$  ppm)<sup>[163]</sup> in einem Mengenverhältnis von 3:1 vorliegt. Durch Umkristallisation aus Hexan konnte **89** bis zu einem NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 90:10 angereichert, aber nicht rein isoliert werden. Durch Röntgenstrukturanalyse an einem aus der erhaltenen Kristallmischung selektierten Einkristall wurde das Produkt kristallographisch als C4-substituierter Diazaphosphenium-Eisen-Komplex **89** (Abbildung 69) identifiziert. Diese Konstitution wird auch durch NMR- und IR-spektroskopische Analyse des isolierten Produktgemisches bestätigt.



**Abbildung 69:** C4-Funktionalisierung von **[87]OTf**.

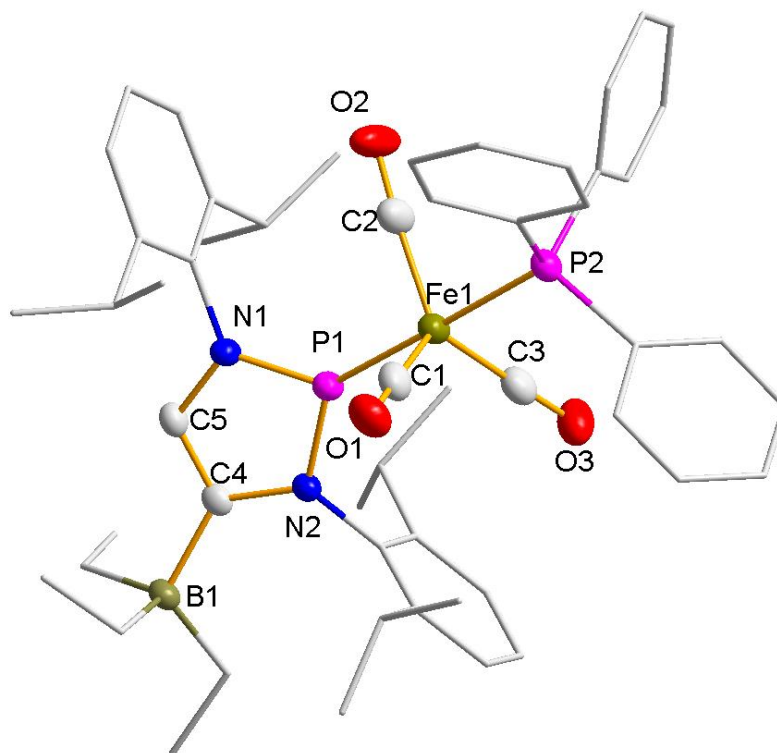
Charakteristisch für **89** sind neben den  $^{31}\text{P}$ -NMR Signalen ein breites  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei  $-7.4$  ppm, das im typischen Bereich für Alkyl-Borate liegt<sup>[164]</sup> sowie das Auftreten der Signale eines verbleibenden Protons am NHP-Ring ( $\delta^1\text{H} = 7.82$  ppm,  $^3J_{\text{PH}} = 5.8$  Hz) und zweier inäquivalenter N-Dipp-Substituenten. Wie für einige Ethylboran-Addukte und Ethylborate beschrieben und im Gegensatz zu freiem  $\text{BEt}_3$ <sup>[165]</sup> tritt das Protonensignal der Methylengruppen ( $0.82$  ppm) bei niedrigerer chemischen Verschiebung als das der Methylgruppen ( $1.34$  ppm) auf.



**Abbildung 70:** Struktur von **90**.<sup>[166]</sup>

Im IR-Spektrum des Produktgemisches sind eine intensive Banden bei  $1929$  und eine weniger intensive Bande bei  $1890 \text{ cm}^{-1}$  **89** und schwache Banden bei  $1885$  und  $1873 \text{ cm}^{-1}$  dem Nebenprodukt  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ <sup>[167]</sup> zuzuordnen. Das Aufspaltungsmuster der Carbonylbanden spricht dafür, dass **89** wie **[87]OTf** eine trigonal-bipyramidale Struktur besitzt und die beiden Phosphorliganden die axialen Positionen besetzen. Die Wellenzahlen der Carbonylbanden in **89** sind gegenüber denen von **[87]OTf** und **[78]OTf** um ca.  $120 \text{ cm}^{-1}$  rot- und gegenüber denen von  $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1885, 1872 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[167]</sup> um ca.  $25 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben und ähneln denen für Komplex **90** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1962, 1870 \text{ cm}^{-1}$ , Abbildung 70)<sup>[166]</sup> beschriebenen Werte (die angegebenen Differenzen beziehen sich jeweils auf den Mittelwert aller auftretenden Banden). Diese Daten legen nahe, dass der zwitterionische, C4-deprotonierte NHP-Ligand in **89** ein deutlich stärkerer Donor und schwächerer Akzeptor als die kationische NHP-Einheit in **78<sup>+</sup>** bzw. **87<sup>+</sup>** und diesbezüglich in etwa vergleichbar mit dem Carben im neutralen Eisen-NHC-Komplex **90** ist.





**Abbildung 71:** Molekulare Struktur von **89** im Einkristall eines Solvats der Zusammensetzung **89**·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-, PPh- und BEt-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-P1 2.1191(11), Fe1-P2 2.2354(11), Fe1-C1 1.777(5), C1-O1 1.167(5), Fe1-C2 1.788(4), C2-O2 1.157(5), Fe1-C3 1.789(5), C3-O3 1.158(5), P1-N1 1.637(3), P1-N2 1.659(3), N1-C5 1.392(4), N2-C4 1.423(4), 1.363(5), B1-C4 1.662(5), P1-Fe1-C1 91.84(12), P1-Fe1-C2 93.35(13), P1-Fe1-C3 92.76(12), P1-Fe1-P2 178.53(5),  $\Sigma \kappa$  P1 358.9(4).

Die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie am Eisen kann auch anhand der molekularen Struktur von **89** im Einkristall belegt werden (Abbildung 71). Das NHP-Phosphoratom weist eine trigonal-planare Umgebung auf und die P1-Fe-Bindung (2.1191(11) Å) ist etwas länger als in **[78]OTf** (2.0729(5) Å), aber deutlich kürzer als der P2-Fe-Abstand zum PPh<sub>3</sub>-Liganden (2.2354(11) Å), der wiederum marginal länger als die entsprechenden Abstände in Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.2201(9), 2.2144(9) Å)<sup>[168]</sup> ist. Die in den Fe-P-Abständen zu Tage tretenden Trends legen nahe, dass der zwitterionische Ligand noch eine Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter zum Metall ausbildet, aber einen schwächeren  $\pi$ -Akzeptor als eine kationische NHP-Einheit darstellt. Diese Interpretation deckt sich auch mit den aus den IR-Daten gezogenen Schlussfolgerungen.

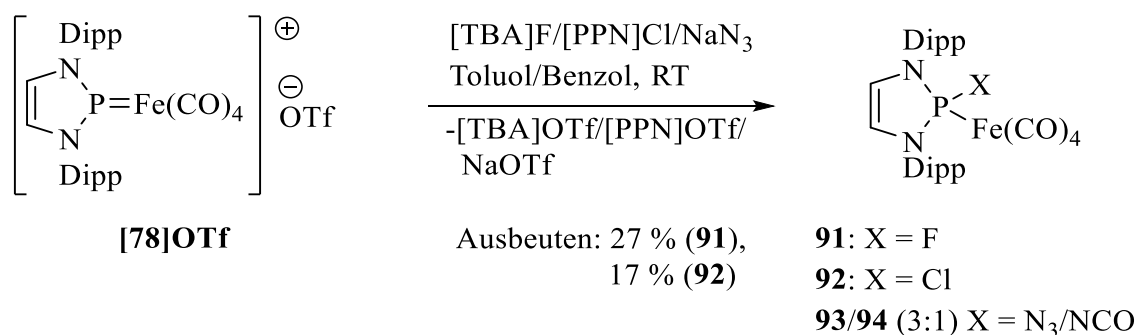
Im Zuge der Versuche zur C4-Deprotonierung von **[78]OTf** konnte gezeigt werden, dass im Unterschied zur Deprotonierung neutraler Dizaphospheniumkomplexe als unerwünschte

Konkurrenzreaktionen eine unerwartete Redoxreaktion sowie weitere, bislang nicht im Detail verstandene Prozesse ablaufen. Die Komplikationen sind vermutlich auf die starke Elektrophilie des Eisenzentrums in **[78]OTf** zurückzuführen und resultieren deshalb in einem sehr unselektiven Verlauf der Reaktionen. Durch die Substitution eines CO-Liganden durch einen Donorliganden (PPh<sub>3</sub>) konnte die Reaktivität des erhaltenen Komplexes **[87]OTf** so gemindert werden, dass eine C4-Deprotonierung an **[87]OTf** durch Abfangen der deprotonierten Spezies als Lewis-Säure-Base-Addukt nachgewiesen werden konnte.

#### 4.3 Umsetzung von **[78]OTf** mit Halogeniden und Pseudohalogeniden

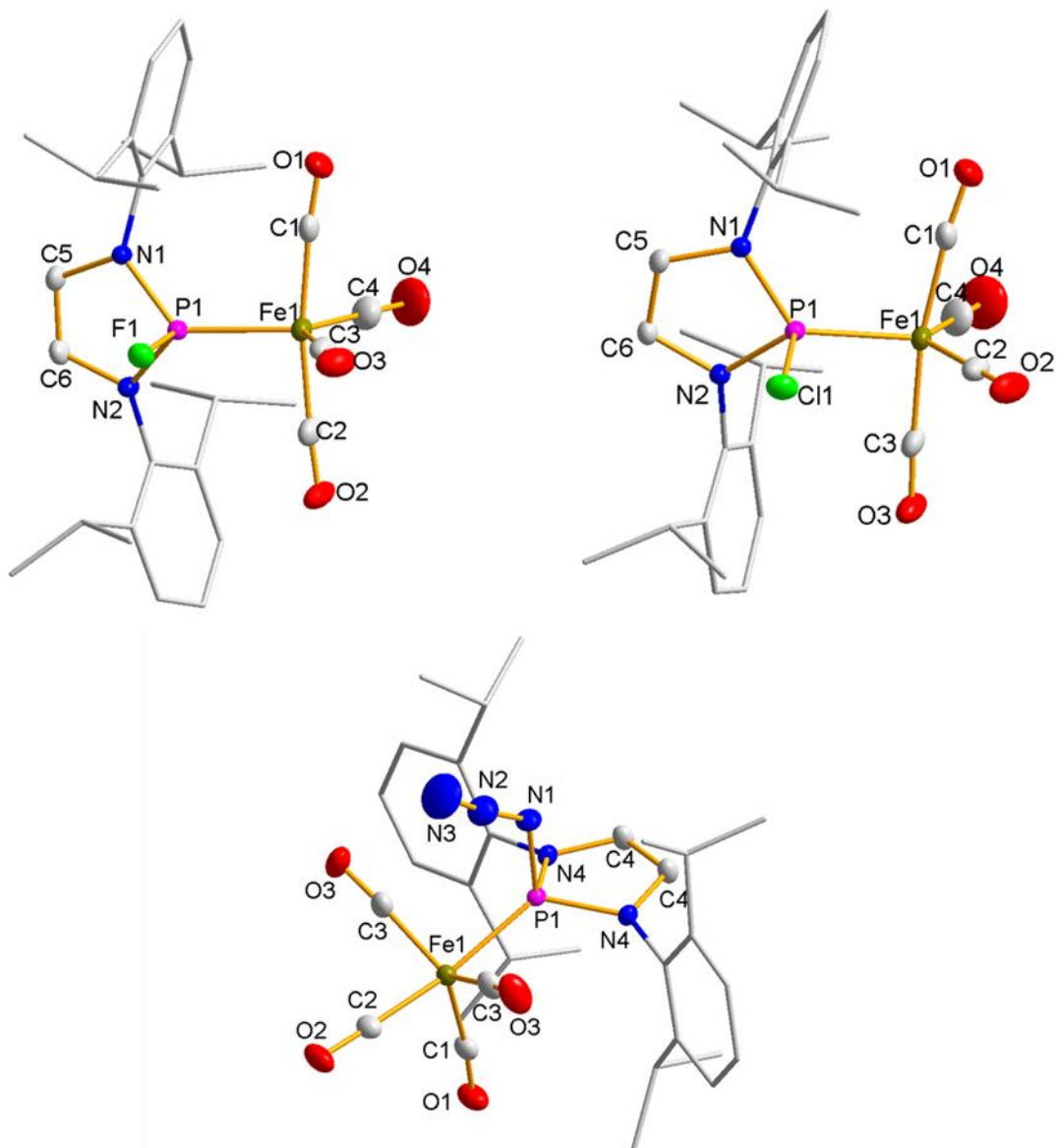
In den Umsetzungen von **[78]OTf** mit Li[HBEt<sub>3</sub>] und H<sub>2</sub>O sowie mit PPh<sub>3</sub> konnte ein ambiphiles Verhalten von **[78]OTf** beobachtet werden, da die ersten beiden Reaktionen unter nukleophilem Angriff am NHP-Phosphor verlaufen, während im dritten Fall ein Carbonyl-Ligand am Eisenzentrum nukleophil substituiert wird. Eine ähnliche Ambiphilie gegenüber Nucleophilen wurde von Malisch am Beispiel eines azyklischen Phosphenium-Wolfram-Komplexes<sup>[169]</sup> und von der Gruppe um Thomas an Platin- und Cobaltkomplexen mit einem NHP-Pincerliganden<sup>[72,170]</sup> demonstriert. Darüber ist ambiphiles Verhalten gegenüber Elektrophilen für verschiedene neutrale azyklische Aminophospheniumkomplexe<sup>[73,80,171–173]</sup> sowie einen anionischen NHP-Komplex<sup>[29]</sup> bekannt. Wie hier gezeigt wird, tritt ein ambiphiles Verhalten gegenüber Nucleophilen auch in Reaktionen von **[78]OTf** mit (Pseudo-)Halogeniden zu Tage.

Die Reaktion von **[78]OTf** mit [TBA]F als Fluoridquelle in Toluol oder Benzol verläuft innerhalb weniger Minuten unter quantitativer Bildung des Fluorophosphan-Eisenkomplexes **91**, der anhand seines charakteristischen <sup>31</sup>P-NMR Signals (Dublett bei 161.5 ppm, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 1175 Hz)<sup>[30,174]</sup> leicht identifizierbar ist. Die analoge Umsetzung mit [PPN]Cl als Chloridquelle führt zum homologen Komplex **92**. Beide Komplexe wurden in mäßigen Ausbeuten isoliert und spektroskopisch sowie kristallographisch charakterisiert. Ein ähnlicher Verlauf wie für diese beiden Reaktionen beschrieben wurde in der Reaktion von **[78]OTf** mit NaN<sub>3</sub> beobachtet. <sup>31</sup>P-NMR-Spektren belegen die Bildung zweier Produkte im Verhältnis 3:1. Das Hauptprodukt ( $\delta$  <sup>31</sup>P = 157.0 ppm) konnte nach Aufarbeitung und Kristallisation auf ein Verhältnis von 9:1 angereichert, aber nicht rein isoliert werden, und wurde spektroskopisch und kristallographisch als Azidodiazaphopholen-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplex **93** identifiziert. Die Bildung der Komplexe **91**, **92** und **93** ist in einfacher Weise durch den nukleophilen Angriff des (Pseudo-) Halogenids am NHP-Phosphoratom zu erklären (Abbildung 72).



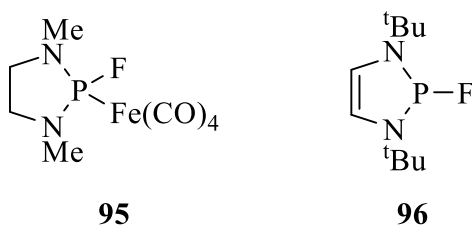
**Abbildung 72:** Umsetzung von **[78]OTf** mit  $[\text{TBA}]\text{F}$ ,  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  und  $\text{NaN}_3$ .

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren aller Komplexe zeigen die erwarteten Signale. Das  $^{19}\text{F}$ -Signal von **91** ( $\delta^{19}\text{F} = 30.1 \text{ ppm}$ ) liegt im typischen Bereich azyklischer<sup>[174]</sup> und zyklischer<sup>[30]</sup> Fluorodiaminophosphan- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe und ist im Vergleich zum freiem Fluorodiazaphospholen **96** (Abbildung 74) stark ins Tieffeld verschoben.<sup>[175]</sup> Im IR-Spektrum zeigen alle Komplexe sehr ähnliche Carbonylschwingungsmoden (**91**:  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2072, 1988, 1949 \text{ cm}^{-1}$ ; **92**:  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2072, 1987, 1957 \text{ cm}^{-1}$ ; **93**:  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2057, 1984, 1945 \text{ cm}^{-1}$ ), die ebenfalls gut mit den Daten bekannter Halogenodiaminophosphan- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe übereinstimmen.<sup>[30,33,174]</sup> Das IR-Spektrum des isolierten Produktgemisches mit **93** weist zusätzlich die der asymmetrischen Valenz-Schwingung des Azidsubstituenten zuzuordnenden Bande bei  $2111 \text{ cm}^{-1}$  auf,<sup>[176]</sup> die gegenüber dem freien Azido-Diazaphospholen **44** ( $\tilde{\nu}_{\text{N}_3} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[104]</sup> blauverschoben ist. Eine zusätzliche schwache Bande im IR-Spektrum des Gemischs bei  $2226 \text{ cm}^{-1}$  liegt in einem für Isocyanat-Einheiten typischen Bereich<sup>[177]</sup> und legt nahe, dem bislang unbekanntem zweiten Reaktionsprodukt die Konstitution eines Isocyanatokomplexes **94** zuzuschreiben. Weitere Indizien für diese Zuordnung stellen die große Ähnlichkeit der  $^1\text{H}$ -NMR Verschiebungen von **93** und **94** und das ähnliche Löslichkeitsverhalten beider Verbindungen, das eine vollständige Separation im Zuge der Arbeit verhinderte, dar. Der Mechanismus der Bildung von **94** ist unklar.



**Abbildung 73:** Molekulare Strukturen von **91**, **92** und **93** im Einkristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **91**: Fe1-P1 2.1679(5), Fe1-C1 1.804(2), C1-O1 1.133(2), Fe1-C2 1.802(2), C2-O2 1.133(2), Fe1-C3 1.795(2), C3-O3 1.138(3), Fe1-C4 1.779(2), C4-O4 1.143(3), P1-N1 1.6745(14), P1-N2 1.6734(15), P1-F1 1.6129(11), P1-Fe1-C1 95.73(6), P1-Fe1-C2 93.20(6), P1-Fe1-C3 108.31(7), P1-Fe1-C4 122.94(8); **92**: Fe1-P1 2.2003(6), Fe1-C1 1.8036(16), C1-O1 1.1383(19), Fe1-C2 1.8004(18), C2-O2 1.134(2), Fe1-C3 1.8069(16), C3-O3 1.136(2), Fe1-C4 1.778(2), C4-O4 1.143(2), P1-N1 1.6742(12), P1-N2 1.6805(11), P1-Cl1 2.1878(5), P1-Fe1-C1 96.82(5), P1-Fe1-C2 108.32(6), P1-Fe1-C3 92.40(5), P1-Fe1-C4 121.99(7); **93**: Fe1-P1 2.1982(5), Fe1-C1 1.804(2), C1-O1 1.140(2), Fe1-C2 1.7894(19), C2-O2 1.139(2), Fe1-C3 1.7949(14), C3-O3 1.1409(18), P1-N1 1.7489(16), N1-N2 1.197(2), N2-N3 1.153(3), P1-N4 1.6735(10), P1-Fe1-C1 99.43(6), P1-Fe1-C2 169.73(6), P1-Fe1-C3 87.36(4).

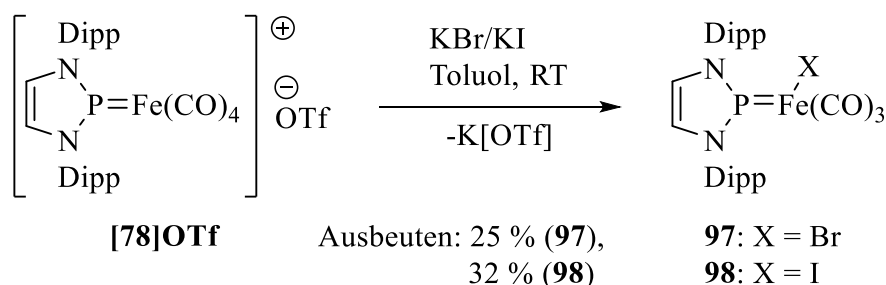
Weitere Parallelen weisen die molekularen Strukturen von **91** und **92** im Einkristall auf. So liegt das Eisenatom in beiden Fällen verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben vor, und der Phosphanligand besetzt jeweils eine äquatoriale Position der trigonalen Bipyramide. Die Molekülstruktur des Azidophosphankomplexes **93** unterscheidet sich von diesen beiden Strukturen dadurch, dass der Diazaphospholenligand hier eine axiale Position besetzt. Die Struktur von **91** steht damit im Gegensatz zum einzigen strukturell charakterisierten Fluorodiaminophosphan-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplex **95** (Abbildung 74), in dem der Phosphanligand wie in **93** die axiale Position besetzt.<sup>[178]</sup> Dieser Unterschied wirkt sich auch auf die P-Fe-Bindungslänge in **91** aus, die mit 2.1679(5) Å signifikant kürzer als in der Referenzverbindung **95** (P-Fe: 2.174(1) Å) ist, da π-Wechselwirkungen mit äquatorial positionierten Liganden stärker ausgeprägt sind als mit axial positionierten und sich die P-Fe-Bindung damit verkürzt.<sup>[149]</sup> Die P-F-Bindung weist in beiden Komplexen keinen signifikanten Unterschied auf, ist aber deutlich kürzer als im Fluorodiazaphospholen **96** (1.6544(14) Å, Abbildung 74).<sup>[175]</sup> Ein analoger Effekt ist auch für **92** und **93** zu beobachten. Die P-Cl-Bindung in **92** ist mit 2.2003(6) Å ebenfalls deutlich kürzer als im Chlorodiazaphospholen **7** (Abbildung 7) (P-Cl: 2.243(1) Å).<sup>[89]</sup> Analog dazu ist auch der exozyklische P-N-Abstand in **93** (P-N1: 1.7489(16) Å) gegenüber dem freien Diazaphospholen **44** (Abbildung 37) (P-N: 1.834(3) Å)<sup>[104]</sup> verkürzt. Diese Befunde lassen sich damit erklären, dass die für die Aufweitung der P-X Bindung in freien Diazaphospholen verantwortliche n(N)-σ\*(P-X)-Hyperkonjugation<sup>[89]</sup> durch die Koordination zum Metall geschwächt wird.



**Abbildung 74:** Strukturen von **95**<sup>[178]</sup> und **96**<sup>[175]</sup>.

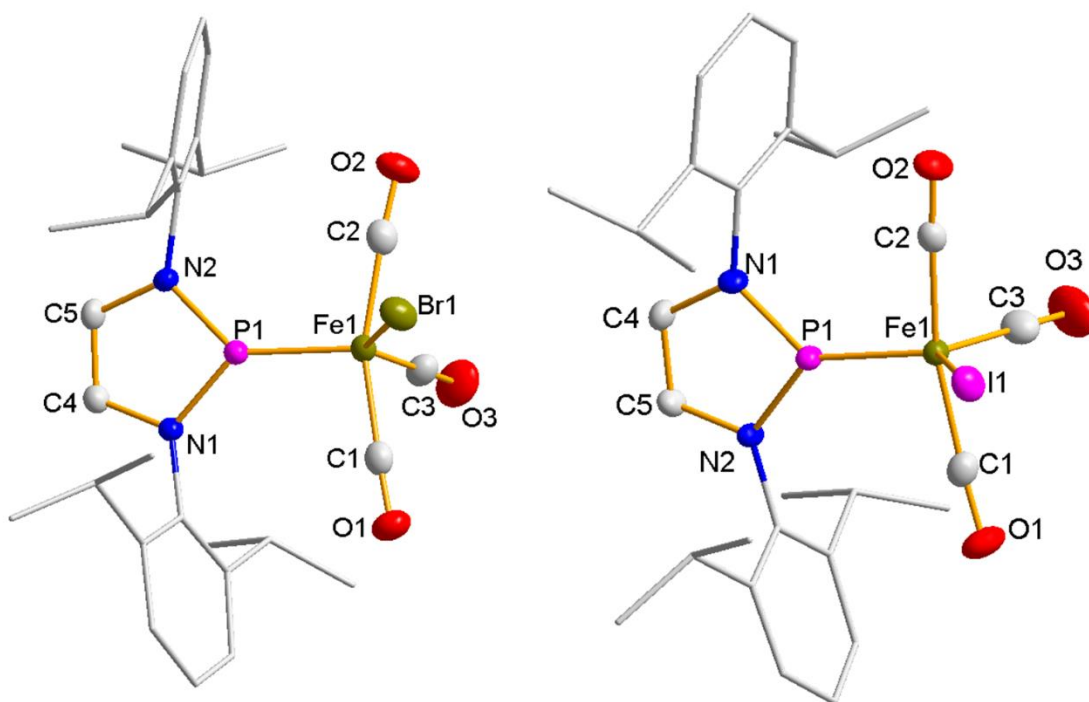
Für Umsetzungen von **[78]OTf** mit schweren Halogeniden wurden KBr und KI als Halogenidquellen verwendet. <sup>31</sup>P-NMR Spektren der Reaktionslösungen in Toluol offenbarten nach 20 beziehungsweise 48 h Reaktionszeit einen vollständigen Umsatz unter selektiver Bildung eines neuen Produkts mit einer <sup>31</sup>P-NMR Verschiebung von 218.1 beziehungsweise 220.0 ppm. Diese Verschiebungen deuten nicht auf die Bildung von Halogenphosphankomplexen, sondern auf den Erhalt der Phospheniumeinheit hin. Als weiterer Unterschied trat bei diesen beiden Reaktionen eine starke Verfärbung von gelb nach tiefrot ein, die in den Umsetzungen mit Fluorid und Chlorid nicht zu beobachten war. Die Produkte

konnten beide isoliert, und durch spektroskopische (NMR, IR) und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen als NHP-Fe(CO)<sub>3</sub>-Halogenid-Komplexe **97** und **98** identifiziert werden (Abbildung 75). Komplex **97** konnte außerdem über eine später gefundene und in Kapitel 4.4 diskutierte alternative Route mit einer erhöhten Ausbeute von 56 % erhalten werden.



**Abbildung 75:** Umsetzung von [78]OTf mit KBr und KI.

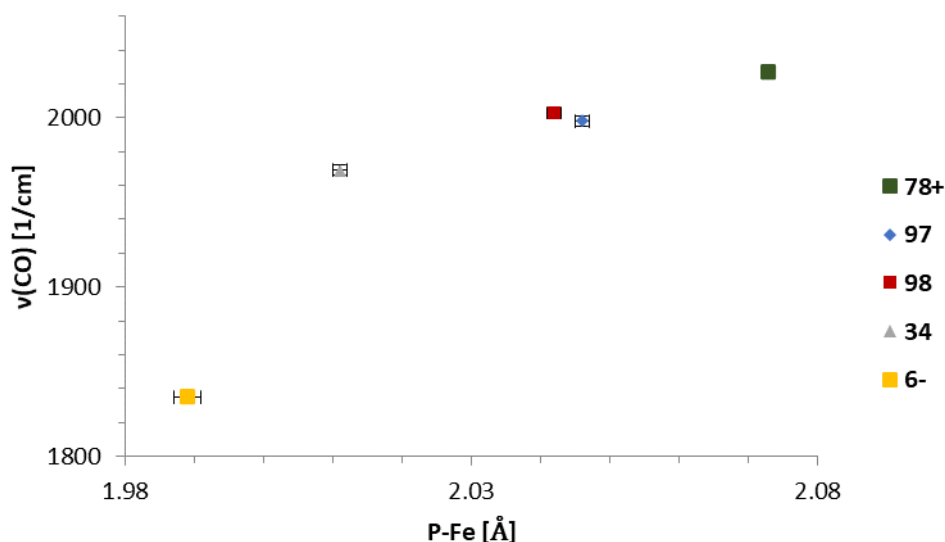
Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren der beiden Komplexe zeigen die für den Diazaphosphenliganden erwarteten Signale. Die den Carbonylschwingungen zuzuordnenden Banden in den IR-Spektren liegen bei sehr ähnlichen Wellenzahlen (**97**:  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2046, 1989, 1959 \text{ cm}^{-1}$ ; **98**:  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2046, 1994, 1969 \text{ cm}^{-1}$ ). Die im Vergleich zum isoelektronischen NHP-Eisencarbonylhydridkomplex **34** von Stadelmann ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2014, 1960, 1933 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[29]</sup> auftretende Blauverschiebung aller Banden um etwa 30-40  $\text{cm}^{-1}$  ist auf das stärkere  $\sigma$ -Akzeptorvermögen der Halogenid- im Vergleich zum Hydridliganden zurückzuführen, durch das die Elektronendichte am Metall und damit dessen Fähigkeit zur Rückbindung zu den CO-Liganden reduziert wird.



**Abbildung 76:** Molekulare Strukturen von **97** und **98** im Einkristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **97**: Fe1-P1 2.0456(7), Fe1-C1 1.822(3), C1-O1 1.130(3), Fe1-C2 1.807(3), C2-O2 1.137(3), Fe1-C3 1.760(3), C3-O3 1.144(3), Fe1-Br1 2.4591(4), P1-N1 1.6682(19), P1-N2 1.667(2), P1-Fe1-C1 98.94(8), P1-Fe1-C2 99.06(9), P1-Fe1-C3 110.78(9), P1-Fe1-Br1 113.91(2),  $\Sigma \angle$  P1 356.4(3); **98**: Fe1-P1 2.0416(9), Fe1-C1 1.805(4), C1-O1 1.145(4), Fe1-C2 1.820(3), C2-O2 1.137(4), Fe1-C3 1.780(4), C3-O3 1.139(5), Fe1-I1 2.6478(5), P1-N1 1.669(3), P1-N2 1.677(2), P1-Fe1-C1 97.54(11), P1-Fe1-C2 97.08(11), P1-Fe1-C3 115.27(14), P1-Fe1-I1 120.84(3),  $\Sigma \angle$  P1 358.1(3).

Die Molekülstrukturen beider Komplexe **97** und **98** zeichnen sich durch eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie am Eisen, in der die NHP- und Halogenidliganden eine äquatoriale Position einnehmen und die dritte äquatoriale und die beiden axialen Positionen durch die Carbonyle besetzt sind, aus. Beide Komplexe weisen eine annähernd trigonal-planare Umgebung am NHP-Phosphoratom auf, wobei die Winkelsumme in **97** mit 356.4(3) ° etwas stärker vom Idealwert von 360 ° abweicht als in **98** (Winkelsumme: 358.1(3) °). Generell fällt auf, dass im Fall von **97** auch die Bindungswinkel am Eisen stärker von der idealen Geometrie abweichen und dass die Ringebenen der beiden N-Dipp-Substituenten hier etwas gegeneinander verdrillt sind. Für diese Verzerrungen können sowohl sterische Gründe aber auch Packungseffekte eine Rolle spielen. Die P-Fe-Abstände in den beiden Komplexen (P-Fe: 2.0456(7) Å für **97**, 2.0416(9) Å für **98**) unterscheiden sich nur marginal. Sie sind etwas länger als in den in Kapitel 3 beschriebenen NHP-NO-Eisen-Komplexen **28** und **32**

(P-Fe: 2.0331(5) und 2.0291(6) Å) und liegen damit genau zwischen den Werten für Stadelmanns anionischen Phospheniumkomplex **PPh<sub>4</sub>[6]** und NHP-FeH-Komplex **34** (P-Fe: 1.989(2) und 2.011(1) Å,<sup>[29]</sup> Abbildung 23) einerseits und dem Wert für **[78]OTf** (P-Fe: 2.0729(5) Å) andererseits. Die Fe-Br und Fe-I Bindungen liegen ziemlich genau in der Mitte des für Phosphan-Carbonyl-Halogenid-Komplexe des Eisens beobachteten Bereichs (Fe-Br: 2.391-2.561 Å;<sup>[179]</sup> Fe-I: 2.580-2.742 Å<sup>[180]</sup>).



**Abbildung 77:** Korrelation der mittleren  $\nu\text{CO}$ -Schwingungsmoden mit den P-Fe Abständen in den Komplexen **78<sup>+</sup>**, **97**, **98**, **34** und **6<sup>-</sup>**. Die Fehler wurden im Falle der  $\nu\text{CO}$ -Schwingungsmoden mit  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt und entsprechen im Fall von P-Fe der Standardabweichung.

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Trends von P-Fe-Abständen in Komplexen des Typs  $[(\text{NHP})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}]^+$  ( $\text{X} = \text{CO}, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{H}^-, 2\text{e}^-$ ) können wie die vorher diskutierte Verschiebung der Wellenzahlen der  $\nu\text{CO}$ -Moden auf den Einfluss des Substituenten X zurückgeführt werden und zeigen, dass mit zunehmender Donorstärke von X eine Stärkung der Fe-P- $\pi$  Bindung und eine damit einhergehende Verkürzung der Fe-P-Bindung induziert wird. Dementsprechend besitzt **78<sup>+</sup>** den größten P-Fe-Abstand und die energiereichsten  $\nu\text{CO}$ -Schwingungsmoden. Die NHP-Halogenid-Komplexe **97** und **98** weisen im Vergleich dazu sowohl geringere P-Fe-Abstände als auch  $\nu\text{CO}$ -Moden bei niedrigeren Wellenzahlen auf, was darauf hindeutet, dass die Halogenidliganden ein höheres Donorvermögen besitzen als ein CO-Ligand. Passend zu dieser Entwicklung weist der NHP-FeH-Komplex **34** einen noch geringeren P-Fe-Abstand und noch energieärmere  $\nu\text{CO}$ -Schwingungsmoden auf, da der Hydrid-Ligand einen noch besseren Donor als die Halogenide darstellt. Während die Komplexe **78<sup>+</sup>**, **97**, **98** und **34** eine annähernd lineare Korrelation zwischen P-Fe Abstand und mittlerer

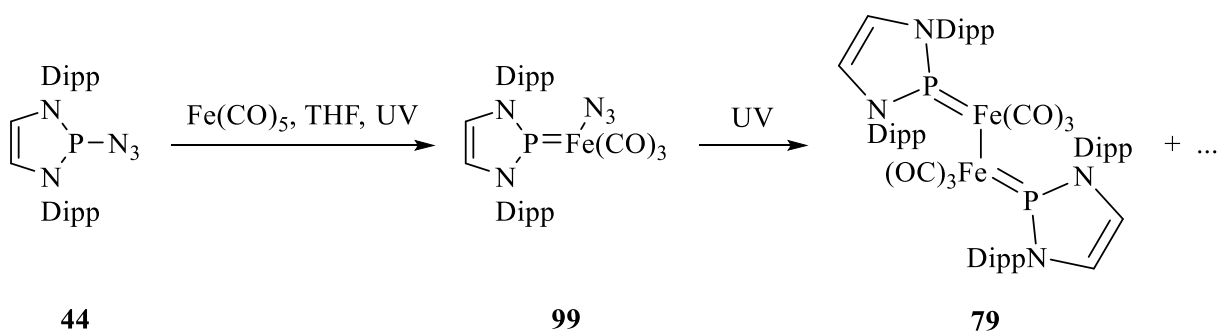


Schwingungsenergie der  $\nu\text{CO}$ -Moden aufweisen, zeigt sich für  $\mathbf{6}^-$ , bei dem der Substituent X formal einem Elektronenpaar am Eisen und damit dem stärksten Donor entspricht, ein überproportionaler Abfall der CO-Schwingungsenergie im Vergleich zum P-Fe-Abstand (Abbildung 77). Durch den Vergleich der beiden unterschiedlichen Effekte konnte eindeutig ein Zusammenhang zwischen diesen hergestellt werden, der zumindest qualitativ die erwarteten Trends wiedergibt. Das nicht-lineare Verhalten im Falle von  $\mathbf{6}^-$  liegt wahrscheinlich in der unterschiedlichen Geometrie (Tetraeder) im Vergleich zu allen anderen Komplexen, die allesamt eine trigonal-bipyramidale Geometrie mit äquatorial positioniertem NHP- und X-Liganden aufweisen, begründet.

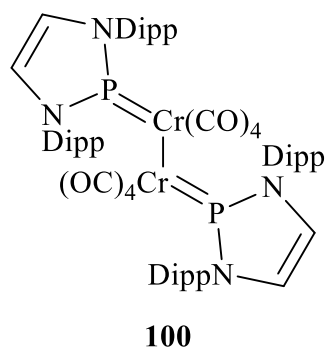
Insgesamt belegen die Umsetzungen mit (Pseudo-)Halogeniden das für den Phospheniumkomplex  $[\mathbf{78}]\text{OTf}$  erwartete ambiphile Verhalten, wobei die Trennlinie zwischen den beiden Reaktionskanälen zwischen den schweren Halogeniden Bromid und Iodid auf der einen und den leichten Halogeniden (Fluorid, Chlorid) und Azid auf der anderen Seite verläuft. Während im Falle der leichten Halogenide wie bei der Umsetzung mit  $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$  ein nukleophiler Angriff am NHP-Phosphor unter Ausbildung neutraler Phosphankomplexe erfolgt, wird im anderen Fall analog zur Umsetzung mit  $\text{PPh}_3$  formal ein Carbonylligand durch einen Halogenidliganden substituiert und die Phospheniumeinheit bleibt intakt. Die Bedingungen für diese Substitution unterscheiden sich allerdings darin, dass die Reaktionen mit den Halogeniden bereits bei RT ablaufen, während die Reaktion mit  $\text{PPh}_3$  eine erhöhte Temperatur erfordert. Die Unterschiede der Reaktionsbedingungen in der Umsetzung mit  $\text{PPh}_3$  und den schweren Halogeniden könnten auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen hindeuten. Während in der Reaktion mit  $\text{PPh}_3$  eine thermisch induzierte Abspaltung eines CO-Liganden plausibel erscheint und die frei gewordene Koordinationsstelle dann durch das Phosphan abgesättigt werden kann, ist im Falle der Reaktion mit den schweren Halogeniden auch ein Reaktionspfad denkbar, in dem zunächst wie in der Umsetzung mit den leichten Halogeniden ein Halogenphosphan- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex gebildet wird, der anschließend unter Halogenidwanderung decarbonyliert. Dass bisher kein direkter spektroskopischer Hinweis auf die Bildung solcher Intermediate gefunden wurde, könnte dadurch begründet sein, dass die Spaltung der P-X-Bindung durch die zu den schwereren Halogenen hin abnehmende Bindungsenergie der P-X-Bindung<sup>[181]</sup> stark erleichtert wird. Eine Bestätigung für die Gültigkeit dieser Hypothese könnte möglicherweise aus computerchemischen Studien zu erhalten sein.

#### 4.4 Synthese und mechanistische Untersuchungen zur Bildung eines Bisphosphenium-Dieisenkomplexes

Da die Reaktion von [78]OTf mit  $\text{NaN}_3$  nicht zur Bildung eines NHP-Eisen-Azid-Komplexes mit analoger Struktur wie **97** und **98** führte, wurde versucht einen solchen Komplex durch Decarbonylierung von **93** zu erzeugen. Sowohl Thermolyse- als auch Bestrahlungsexperimente resultierten allerdings nur in einer unselektiven Zersetzung von **93**. Bei der Bestrahlung einer Lösung des freien Azidodiazaphospholens **44** in Gegenwart von 1.5 Äquivalenten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  konnte  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch die Bildung eines kurzlebigen Intermediats nachgewiesen werden, das sich rasch in einer Folgereaktion weiter umwandelt. Das Primärprodukt zeigt eine ähnliche chemische Verschiebung ( $\delta^{31}\text{P} = 221.7 \text{ ppm}$ ) wie **97** und **98** und wird somit dem gewünschten NHP-Azidokomplexes **99** zugeordnet. Versuche, diese Spezies nach verkürzter Bestrahlungszeit zu isolieren, führten nicht zum Erfolg. Demgegenüber konnte das aus **99** entstandene Folgeprodukt in sehr mäßiger Ausbeute (4 %) isoliert, mittels spektroskopischer Untersuchungen und einer Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 81) als dimerer NHP- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex **79** identifiziert werden. In **79** liegen zwei über eine nicht-unterstützte Fe-Fe-Bindung verbundene Metallatome mit verzerrt trigonal-bipyramidaler Koordinationsgeometrie vor, von denen jedes einen terminalen NHP-Liganden trägt. Eine solche Koordination besitzt zwar Präzedenz in Gedigas Dichromkomplex **100** (Abbildung 79),<sup>[13]</sup> jedoch weisen dinukleare NHP-Komplexe ansonsten bevorzugt verbrückende NHP-Liganden auf.<sup>[94,182,183]</sup>

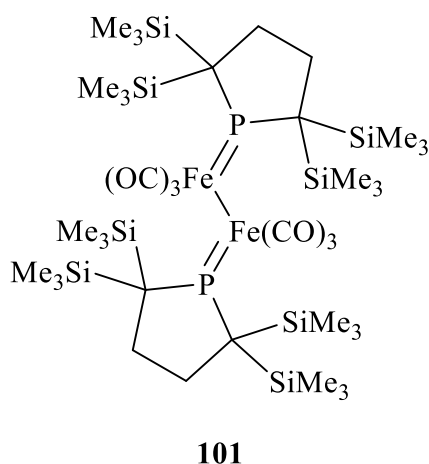


**Abbildung 78:** Bei der Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und **44** unter Bestrahlung beobachteten Produkte.

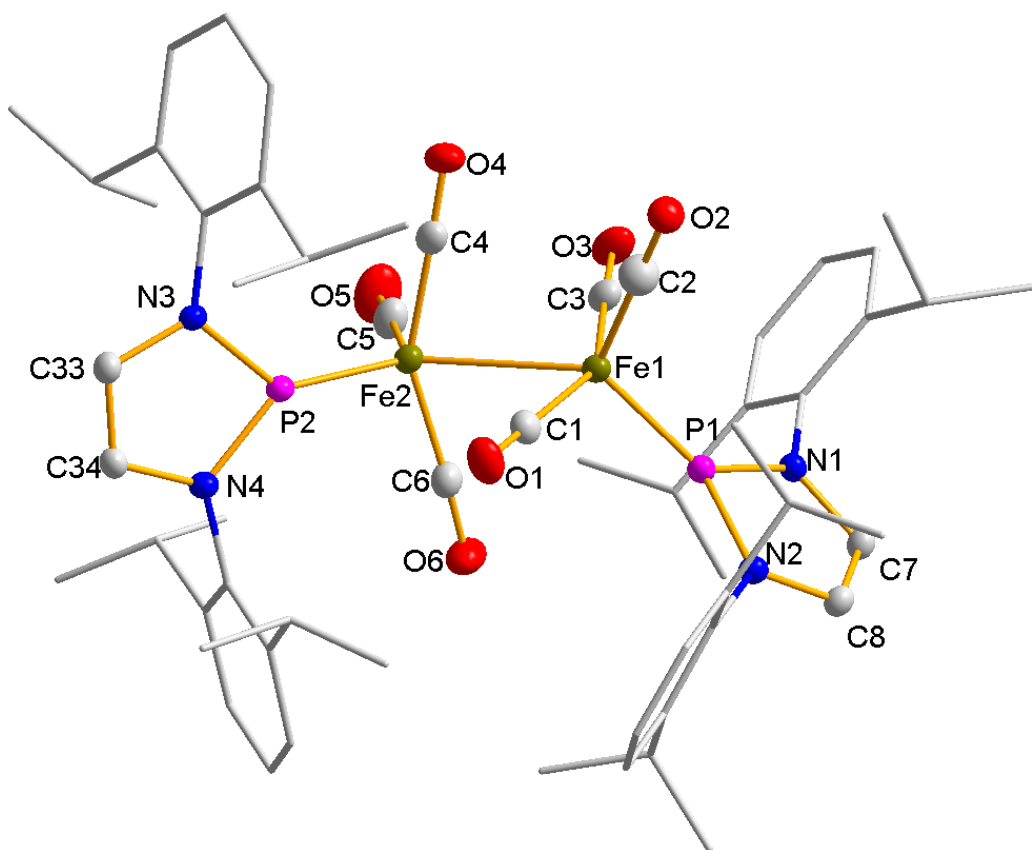


**Abbildung 79:** Struktur von **100**.<sup>[13]</sup>

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **79** belegt eindeutig die chemische Äquivalenz der beiden NHP-Liganden und die Absenz weiterer Wasserstoffatome. Die Wellenzahlen der Carbonylbanden im IR-Spektrum ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1997, 1948$  und  $1920\text{ cm}^{-1}$ ) liegen zwischen den für den kationischen Phospheniumkomplex **[78]OTf** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2103, 2037, 2020, 1948\text{ cm}^{-1}$ ) und den anionische Phospheniumkomplex **PPh<sub>4</sub>[6]** ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1894, 1813, 1798\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[29]</sup> beobachteten Werten. Dieser Befund lässt sich dadurch erklären, dass **79**, wie in Kapitel 4.2 erörtert, formal ein Reduktionsprodukt von **[78]OTf** und ein Oxidationsprodukt von **6<sup>-</sup>** darstellt und es somit plausibel erscheint, dass sich die Elektronendichte am Eisenatom und damit auch dessen Kapazität zur  $\pi$ -Rückbindung auf die CO-Liganden zwischen den beiden Extremwerten bewegt. Auffällig ist hierbei, dass die formale Reduktion von **79** eine deutlich stärkere Verschiebung der Carbonyl-Banden bewirkt als die Oxidation, was eventuell auf die „non-innocence“ des NHP-Liganden zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 80:** Struktur von **101**.<sup>[14]</sup>

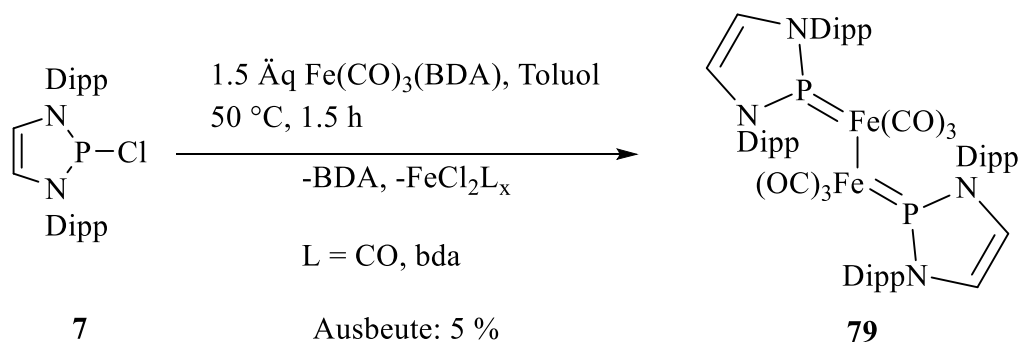


**Abbildung 81:** Molekulare Struktur von **79** in einkristallinem  $79 \cdot C_6H_{14}$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-P1 2.0292(5), Fe1-C1 1.7972(17), C1-O1 1.144(2), Fe1-C2 1.7714(19), C2-O2 1.151(2), Fe1-C3 1.7945(18), C3-O3 1.149(2), Fe1-Fe2 2.7164(4), Fe2-P2 2.0268(5), Fe2-C4 1.7983(18), C4-O4 1.149(2), Fe2-C5 1.7766(19), C5-O5 1.146(2), Fe2-C6 1.7957(18), C6-O6 1.146(2), P1-N1 1.6908(13), P1-N2 1.6894(13), P2-N3 1.6885(13), P2-N4 1.6817(14),  $\Sigma \angle P1$  358.7(2),  $\Sigma \angle P2$  358.9(2).

Die an den IR-Spektren gezeigte vergleichende Einordnung von **79** zwischen den formalen Oxidations- und Reduktionsprodukten **78<sup>+</sup>** und **6<sup>-</sup>** spiegelt sich auch in den Metall-Ligand-Abständen wider. Die beiden Fe-P-Abstände in **79** unterscheiden sich mit 2.0292(5) und 2.0268(5) Å nicht signifikant voneinander und liegen zwischen den für **78<sup>+</sup>** (P-Fe; 2.0729(5) Å) und **6<sup>-</sup>** (P-Fe; 1.989(2) Å)<sup>[29]</sup> gefundenen Werte. Die mit steigender Gesamtladung der Komplexe auftretende Verlängerung der Bindung kann auf eine parallele Abnahme des formalen Doppelbindungscharakters zurückgeführt werden und belegt, dass sich die Schwächung der  $\pi$ -Rückbindung auch auf die P-Fe-Bindung auswirkt. Im Vergleich mit einem strukturell verwandten Bisphosphido-Dieisenkomplex **101** (Abbildung 80) (P-Fe: 2.0934(12), 2.1047 Å)<sup>[114]</sup> ist die P-Fe-Bindung in **79** hingegen deutlich kürzer. Die Fe-Fe-Bindung in **79** ist mit 2.7164(4) Å allerdings nur geringfügig kürzer als in **101** (Fe-Fe: 2.7374(10) Å),<sup>[114]</sup> aber

deutlich kürzer als im isoelektronischen Oktacarbonyldiferrat (Fe-Fe: 2.787(2) Å).<sup>[184]</sup> Die erhaltenen strukturellen und spektroskopischen Daten legen analog zu **78**<sup>+</sup> und **6**<sup>-[29]</sup> für **79** eine Beschreibung als Fischer-Carben analoger Phospheniumkomplex nahe.<sup>[26,28]</sup> Daraus folgt für die Eisenatome eine formale Oxidationsstufe von -1.

Angesichts des Reaktionsverlaufs stellt sich die Frage nach dem Bildungsmechanismus von **79**. Darüber hinaus erschien angesichts der fehlenden Skalierbarkeit auf Ansätze > 0.5 mmol und der geringen isolierten Ausbeute eine Optimierung der Syntheseroute als höchst wünschenswert. Ausgehend von der Annahme, dass das Azidion wie in der thermischen Zersetzung von Silberazid<sup>[185]</sup> als Reduktionsmittel fungiert und die Abspaltung von zwei Carbonylliganden aus dem Edukt Fe(CO)<sub>5</sub> den limitierenden Reaktionsschritt darstellt, wurde das Azidophosphan **44** ohne Bestrahlung mit einem Äquivalent eines Eisen-Tricarbonyl-Komplexes Fe(CO)<sub>3</sub>(BDA) umgesetzt. Als Ergebnis dieser Reaktion konnte durch <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie die Bildung einer komplexen Reaktionsmischung nachgewiesen werden, in der allerdings **79** als Hauptprodukt auftrat. Die Hypothese, dass das Azidion das eigentliche Reduktionsmittel darstellt, erwies sich als nicht haltbar, da Umsetzungen von Fe(CO)<sub>3</sub>(BDA) mit dem Chlorodiazaphospholen **7** ebenfalls unter Bildung von **79** als Hauptprodukt verliefen. Eine weitere Besonderheit stellt die Tatsache dar, dass bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen von **7** und Fe(CO)<sub>3</sub>(BDA) auch nach längerer Reaktionszeit immer noch in <sup>31</sup>P-NMR Spektren der Reaktionslösungen das Signal des nicht umgesetzten Chlorodiazaphospholens **7** zu beobachten war. Dies deutet darauf hin, dass das Eisencarbonyl im Reaktionsverlauf disproportioniert und somit selbst als Reduktionsmittel fungieren könnte. Dieser Hypothese folgend wurden Reaktionen mit überschüssigem (1.5-2 Äquivalente) Fe(CO)<sub>3</sub>(BDA) durchgeführt. In der Tat konnte unter diesen Bedingungen die Bildung von **79** unter vollständigem Umsatz von **7** erreicht werden. Eine selektive Bildung ohne phosphorhaltige Nebenprodukte erfolgte lediglich bei Einsatz des Eisencarbonyls in 1.5-fachem Überschuss und Verwendung von Toluol als Lösungsmittel. Diese Befunde legen nahe, dass das eingesetzte Eisencarbonyl zu **79** und einer unbekanntem und bisher nicht näher identifizierbaren Eisen(II)-Spezies disproportioniert. Obwohl auf diesem Reaktionsweg damit zwar eine selektive Bildung von **79** erreicht wurde, konnte die isolierte Ausbeute nicht über 5 % gesteigert werden (Abbildung 82). Der Grund dafür stellt die schwierige Abtrennung des im Zuge der Reaktion freiwerdenden BDA dar, welches in allen untersuchten Lösungsmitteln dieselbe Löslichkeit wie **79** zeigt. Die Isolation des Produkts gelang lediglich durch Kristallisation aus einer sehr verdünnten Hexanlösung, was zur beschriebenen geringen Ausbeute führt.

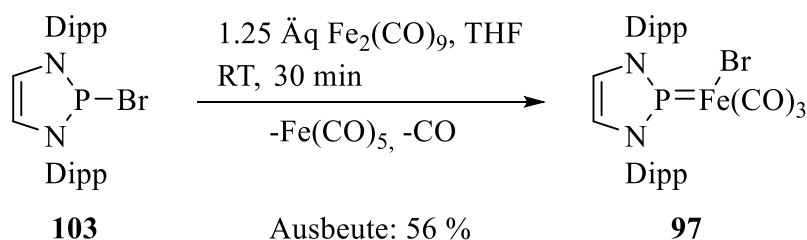


**Abbildung 82:** Optimierten Reaktionsbedingungen zur Bildung von **79**.

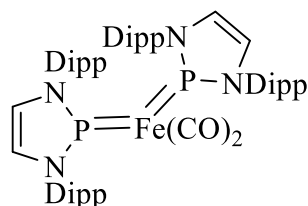
Der strukturell mit **79** vergleichbare Komplex **101**<sup>[114]</sup> ist durch Reaktion von R<sub>2</sub>P-Radikalen mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> zugänglich. Da das Bisdiazaphospholenyl **102** (Abbildung 88) bekannterweise in Lösung ebenfalls Radikale bildet,<sup>[153]</sup> liegt es nahe die Synthese von **79** über eine Reaktion von **102** mit einer geeigneten Fe(0)-Quelle anzugehen. Hierzu wurden sowohl Fe(CO)<sub>3</sub>(BDA) (2 Äquivalente) als auch Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> eingesetzt. In beiden Fällen wurde die Bildung komplexer Produktgemische mit **79** als Hauptprodukt in bis zu 70 %iger Ausbeute (aus Integration von <sup>31</sup>P-NMR Spektren der Reaktionslösungen) beobachtet. Insgesamt resultierte aus dieser Strategie keine praktisch wirksame Verbesserung der Synthese. Grund für die unselektive Reaktion könnten Nebenreaktionen des Diphosphans **102** mit koordiniertem und freiem BDA oder die unkontrollierte Reaktivität eines intermediär gebildeten Radikals **{85}**<sup>•</sup> sein.

Basierend auf der Beobachtung, dass **79** auch in den nicht weiter verfolgten Versuchen zur Synthese von **92** aus **7** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (Kapitel 4.1) als Nebenprodukt nachweisbar war, wurde diese Reaktion mit veränderter Zielsetzung erneut untersucht. Es wurde erwartet, dass bei erhöhter Temperatur eine Decarbonylierung unter Bildung intermediärer Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplexe forciert und dadurch zu **79** verlaufende Folgereaktionen erleichtert werden können. In der Tat konnte die Bildung von **79** mit erhöhter Selektivität unter den gewählten Bedingungen reproduziert werden. Die Reaktion verlief aber nach wie vor unspezifisch unter Bildung komplexer Produktgemische und war unter synthetischen Aspekten nicht verwertbar. Einen interessanten Aspekt dieser Reaktion stellt die Tatsache dar, dass der Chlorodiazaphospholen-Komplex **92** als Intermediat anhand seiner <sup>31</sup>P-NMR Verschiebung nachgewiesen werden konnte.

Im Gegensatz zur Reaktion von **7** wurde in der analogen Umsetzung des Bromodiazaphospholens **103** mit 1.25 Äquivalenten Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> bei RT innerhalb 30 Minuten NMR-spektroskopisch die selektive Bildung von **97** nachgewiesen und das Produkt in guter Ausbeute (56 %) isoliert (Abbildung 83).



**Abbildung 83:** Umsetzung von **102** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter Bildung von **97**.

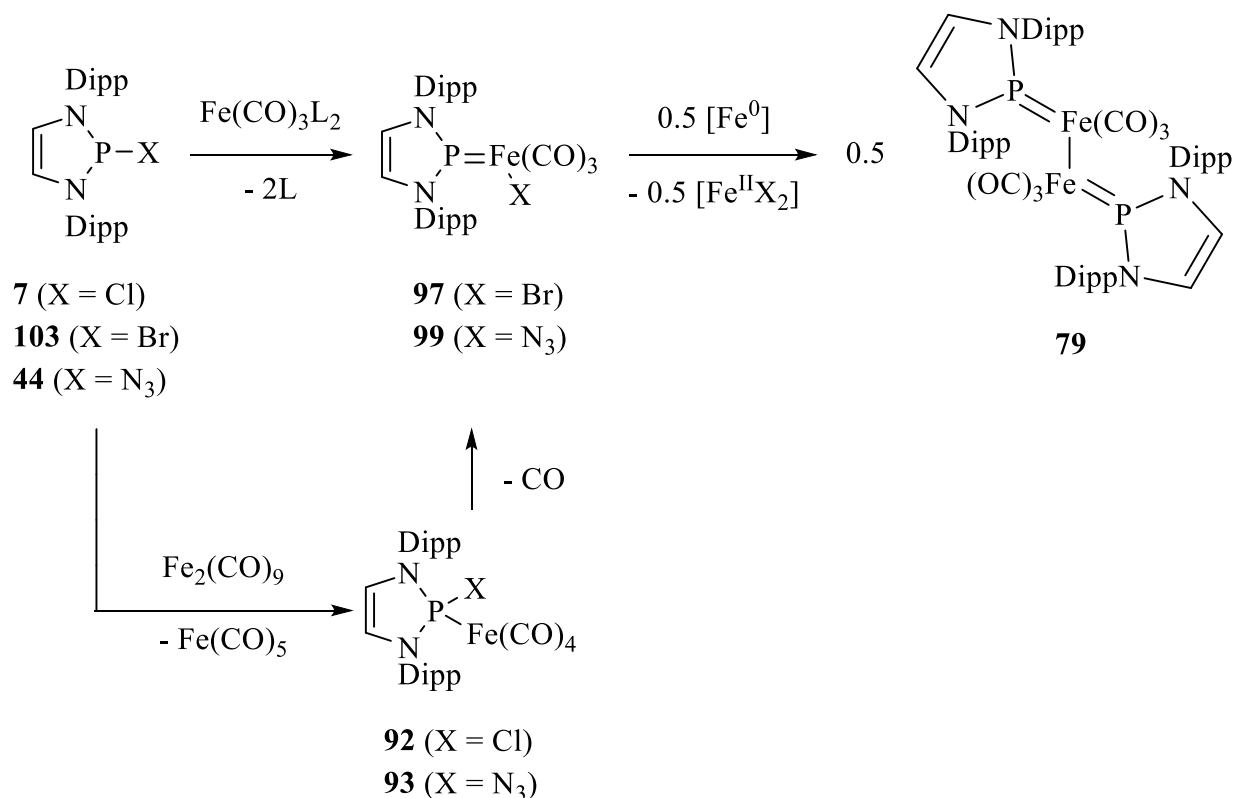


**104**

**Abbildung 84:** Struktur von **104**.<sup>[29]</sup>

Wird die Umsetzung von **103** mit einem größeren Überschuss (2 Äquivalente)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bei  $65^\circ\text{C}$  durchgeführt, konnte nach 7 h Reaktionszeit  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch die quantitative Umwandlung des in situ gebildeten Primärprodukts **97** in Folgeprodukte beobachtet werden. Als Hauptprodukt (ca. 70 % aus Integration von  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der Reaktionslösung) war erwartungsgemäß **79** nachweisbar. Als weitere Produkte wurden der Hydridkomplex **34** ( $\delta^{31}\text{P} = 228.3 \text{ ppm}$ )<sup>[29]</sup> und der Bisphospheniumkomplex **104** ( $\delta^{31}\text{P} = 221.3 \text{ ppm}$ )<sup>[29]</sup> identifiziert. Ungeachtet der relativ selektiven Bildung von **79** erwies sich seine Isolierung in der Praxis erneut als problematisch, da die gebildeten Nebenprodukte aufgrund ähnlicher Löslichkeit nicht abgetrennt werden konnten.

Obwohl die Reaktion sich damit letztendlich als nicht synthetisch verwertbar erwies, liefert sie aber wichtige mechanistische Rückschlüsse zur Bildung von **79**. So ergibt sich aus der Reaktion ein erster klarer Hinweis, dass **97** ein Intermediat der Reaktion darstellt und wie zuvor postuliert durch eine in Lösung vorliegende Eisen-Carbonyl-Spezies zum Dimer reduziert wird. Die Gültigkeit dieser Hypothese konnte durch ein nachfolgendes Kontrollexperiment weiter erhärtet werden, in dem die Umwandlung unter Bildung von **79** und **34** bei gleichen Reaktionsbedingungen ausgehend von in reiner Form isoliertem Komplex **97** nachgewiesen wurde.



**Abbildung 85:** Aus den Reaktionsuntersuchungen abgeleitete mechanistische Teilschritte der Bildung von **79** ausgehend von Halogeno- bzw. Azidodiazaphospholen (**7**, **103**, **44**) und einem koordinativ ungesättigten Eisencarbonyl ( $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{BDA})$ ).

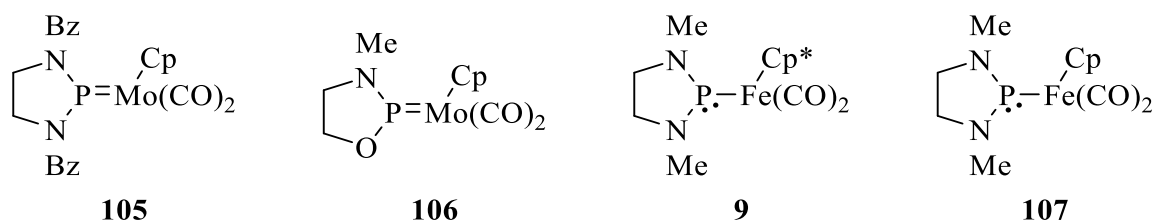
Die durchgeführten Untersuchungen lassen für die Bildung des Zweikern-Komplexes **79** aus (Pseudo-)Halogenodiazaphospholen (**7**, **44**, **103**) eine gewisse Systematik erkennen, die in Abbildung 85 zusammenfassend dargestellt ist. Die Bildung von **79** aus **7/44/103** erfolgt hierbei in mehreren Stufen. Als Intermediate wurden abhängig von X entweder Phosphan-Tetracarbonylkomplexe (**92**, **93**) oder Phospheniummetallhalogenide (**97**) beobachtet. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass **79** ausgehend von **97** gebildet werden kann. Die Bildung von **97** kann entweder über eine Decarbonylierung eines Phosphan- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexes oder die direkte Übertragung eines  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments mit anschließender X-Migration erfolgen. Während die zweite Variante für **97** gangbar scheint, konnten für X = Cl,  $\text{N}_3$  lediglich Intermediate mit passenden  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebungen beobachtet werden. Da diese nicht genauer identifiziert werden konnten, bleibt der genaue Reaktionsweg in diesen Fällen allerdings unklar. Der letzte Reaktionsschritt verläuft vermutlich über die Bildung eines Radikals **{85}•** (Abbildung 64) und dessen Dimerisierung. Das Radikalintermediat könnte die Bildung des Hydridkomplexes **34** als Nebenprodukt in den verschiedenen Reaktionsansätzen erklären. Als Reduktionsmittel tritt vermutlich ein Eisencarbonylkomplex auf. Einen Präzedenzfall für eine solche formal als Disproportionierung ablaufende Reaktion sind die



Arbeiten von Brook zur Disproportionierung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .<sup>[186]</sup> Für diesen Reaktionsweg spricht auch die Synthese des in der Literatur beschriebenen zweikernigen Phosphidokomplexes **101**<sup>[114]</sup> und dessen reversible Dissoziation in das Radikal **{83}**<sup>•</sup> (Abbildung 62). Für sämtliche Reaktionsschritte scheint die Natur des Substituenten X einen wesentlichen Einfluss zu haben, der aber noch nicht gut verstanden ist. So konnte für das Scheitern der zu **97** analogen Umwandlung von **98** zu **79** keine vernünftige Erklärung gefunden werden. Darüber hinaus ist unklar, warum die Bildung von **79** weniger selektiv verläuft als die zur Bildung von **101**<sup>[114]</sup> beschriebene Reaktion. Als plausible Erklärungen können an dieser Stelle die unterschiedliche sterische Abschirmung und möglicherweise die anderen elektronischen Eigenschaften eines  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}$ - gegenüber eines  $\text{R}_2\text{P}$ -Fragments<sup>[26]</sup> postuliert werden.

## 5. NHP-Cyclopentadienylkomplexe des Eisens und Nickels

Die im Zuge der Arbeit diskutierten heteroleptischen NHP-Carbonylkomplexe weisen durchgängig einen zusätzlichen Donorliganden (Halogenid, Nitroxid) auf, was zu einer „push-pull“ Bindungssituation führt. Ein weiterer interessanter Donorligand ist das Cyclopentadienid anion, das in Übergangsmetallen hauptsächlich im  $\eta^5$ -Koordinationsmodus vorliegt.<sup>[187]</sup> In der Literatur sind bereits kationische und neutrale NHP-Carbonylkomplexe mit zusätzlichem Cp- oder Cp\*-Liganden mit Übergangsmetallen der Gruppe 6 (Mo,W)<sup>[31,188–190]</sup> und Gruppe 8 (Fe,Ru)<sup>[41,191,192]</sup> bekannt. Beispiele hierfür sind die Komplexe **105**, **106**, **9** und **107** (Abbildung 86).<sup>[31,41,188,189]</sup> Beim Vergleich der von der Gruppe um Paine dargestellten neutralen NHP-Cp-Komplexe (Abbildung 86) fällt auf, dass der NHP-Ligand im Eisenkomplex **9** eine pyramidale Koordinationsumgebung am P-Atom und eine lange P-Fe-Bindung (P-Fe: 2.340(2) Å)<sup>[41]</sup> aufweist, während die Molybdänkomplexe **105** und **106** beide NHP-Liganden mit trigonal-planarer Geometrie am Phosphor und kurzer P-Mo-Bindung aufzeigen.<sup>[41,188]</sup> Dies wurde so interpretiert, dass der NHP-Ligand im Eisenkomplex **9** als reiner  $\sigma$ -Akzeptor oder so genannter Z-Ligand<sup>[44]</sup> fungiert, während der NHP-Ligand in den Molybdänkomplexen als  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorligand auftritt und somit als Fischer-Carben analoger NHP-Ligand<sup>[26,28]</sup> aufgefasst werden kann. Die Synthese aller in Abbildung 86 aufgeführten Komplexe erfolgte durch die Salzmetathese von Na[CpMo(CO)<sub>3</sub>] beziehungsweise Na[Cp\*Fe(CO)<sub>2</sub>] mit einem entsprechenden Halogenophosphan.<sup>[41,188,189]</sup> Der Eisen-Cp-Komplex **107** konnte analog durch Umsetzung von Na[CpFe(CO)<sub>2</sub>] mit dem entsprechenden Fluorodiazaphosphilidin erhalten werden, aber nicht strukturell charakterisiert werden.<sup>[31]</sup>

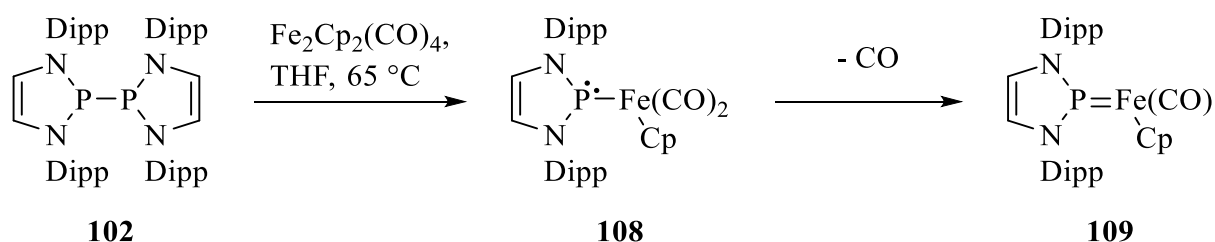


**Abbildung 86:** Strukturen der von der Gruppe um Paine synthetisierten NHP-Cp/Cp\*-Komplexe des Molybdäns und Eisens.<sup>[31,41,188,189]</sup>

Analoga der NHP-Cp-Eisen-Komplexe **9** und **107** mit Diazaphospholenium- anstelle von Diazaphospholidiniumliganden sind bislang unbekannt. Versuche zu ihrer Synthese werden in diesem Teil der Arbeit beschrieben. Als Synthesestrategie wurde dabei nicht die zur Herstellung von **9** und **107** verwendete Route über eine Salzmetathese gewählt, sondern der Weg über eine

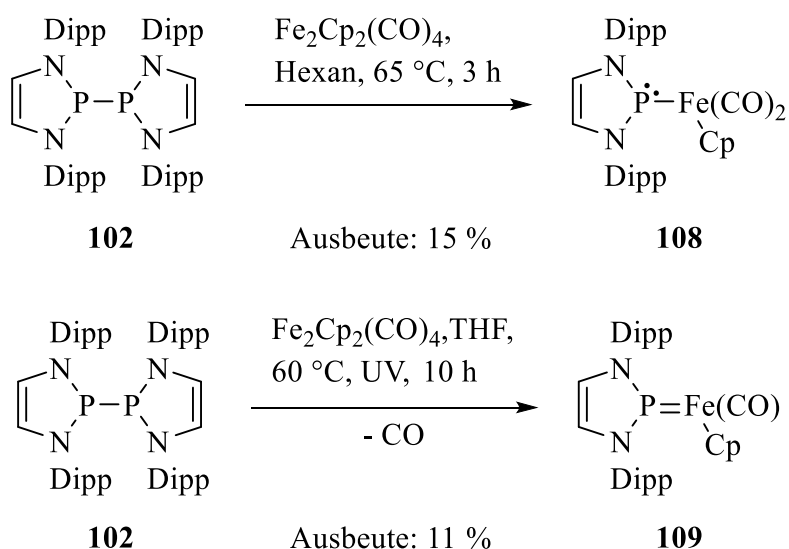
Dismutation des Bisdiazaphospholenyl **102** mit einem geeigneten Dieisenkomplex mit Fe-Fe-Bindung ( $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$ ) (vgl. Reaktion **6.IV**, Abbildung 6). Dieser Ansatz wurde bereits zur Bildung neutraler NHP-Carbonyl-Mangan-<sup>[39]</sup> und Cobaltkomplexe<sup>[13]</sup> sowie für NHP-Palladium- und Platinhalogenide<sup>[193]</sup> verfolgt.

Bei der Umsetzung von **102** mit  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$  in THF konnte bei RT keine Umsetzung des Diphosphans erreicht werden, während bei 65 °C durch  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie die Bildung eines Initialprodukts ( $\delta^{31}\text{P} = 298.8$  ppm) nachweisbar war, das sich allmählich in ein stabiles Endprodukt ( $\delta^{31}\text{P} = 211.2$  ppm) umwandelte. Die für eine vollständige Umwandlung notwendige Reaktionszeit von 50 h konnte durch Bestrahlung mit einer Mitteldruck-Quecksilberdampfampe bei 60 °C auf 10 h verkürzt werden. Das Endprodukt konnte nach Filtration über Kieselgel und Umkristallisation aus Hexan in mäßiger Ausbeute (11 %) isoliert und spektroskopisch wie röntgenstrukturanalytisch als Phospheniumkomplex **109** (Abbildung 87) identifiziert werden. Die geringe Ausbeute resultiert aus der Tatsache, dass das Produkt nur sehr langsam (innerhalb mehrerer Wochen bei -24 °C) kristallisiert und partielle Zersetzung während dieses Zeitraums die Ausbeute deutlich reduziert.



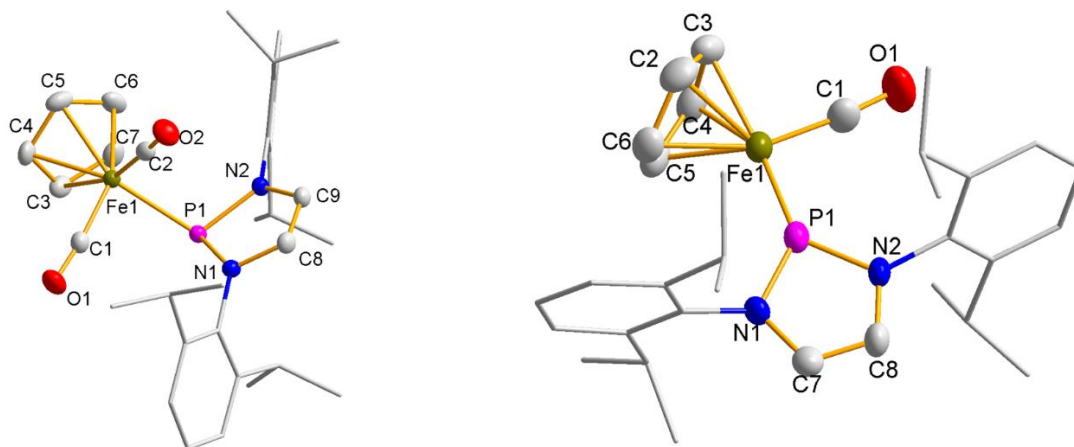
**Abbildung 87:** Umsetzung von **102** mit  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$  unter intermediärer Bildung von **108** und anschließender Decarbonylierung zu **109**.

Die selektive Erzeugung des Primärprodukts erwies sich auch bei kürzerer Reaktionszeit in THF als unmöglich, gelang jedoch bei Durchführung der Reaktion in Hexan. Durch Kristallisation (unter ähnlichen Schwierigkeiten wie im Fall von **109**) konnte auch dieses Produkt in mäßiger Ausbeute (15 %) isoliert und spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch als NHP-Komplex **108** identifiziert werden.



**Abbildung 88:** Selektive Darstellung von **108** und **109**.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **108** und **109** enthalten die für die Diazaphospholen-, Carbonyl und Cp-Liganden erwartbaren Signale. Ein auffälliger Unterschied in den Spektren von **108** und **109** zeigt sich darin, dass die Beträge von  $^nJ_{\text{PC}}$ - und  $^nJ_{\text{PH}}$ -Kopplungen in **109** jeweils deutlich größer sind als die entsprechenden Werte für **108**. (Beispiel:  $^2J_{\text{PC}}(\text{CO}) = 47.0 \text{ Hz}$  (**109**), keine Aufspaltung (**108**)). Als Ursache für diesen Effekt kann eine deutliche Verkürzung der P-Fe-Bindung in **109** (Abbildung 89) angeführt werden, die wiederum auf die Änderung des NHP-Koordinationsmodus von pyramidal nach trigonal-planar zurückzuführen ist. Im IR-Spektrum weist **108** zwei Carbonyl-Banden bei  $1975$  und  $1922 \text{ cm}^{-1}$  auf, die den von Paine für Komplex **9** beobachteten Werten ähneln ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2002, 1969, 1954, 1914 \text{ cm}^{-1}$ ; doppelte Bandenzahl aufgrund des Auftretens von zwei Rotationsisomeren).<sup>[41]</sup> Das IR-Spektrum von **109** enthält erwartbar nur eine Bande, die mit  $1894 \text{ cm}^{-1}$  deutlich rotverschoben ist. Dies lässt sich damit erklären, dass im Zuge der Decarbonylierung von **108** ein Akzeptorligand abgespalten wird und die durch das Donorvermögen des Cp-Liganden erhöhte Elektronendichte am Eisen durch  $\pi$ -Rückbindungseffekte nunmehr auf zwei und nicht wie vorher auf drei Akzeptorliganden verteilt werden. Die  $\pi$ -Rückbindung zu jedem einzelnen der beiden Liganden wird folglich verstärkt und die CO Bindung geschwächt.



**Abbildung 89:** Molekulare Strukturen von **108** und **109** im Einkristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome und im Falle von **108** das cokrystallisierte Hexan-Molekül weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **98**: Fe1-P1 2.3285(6), Fe1-C1 1.755(2), C1-O1 1.149(2), Fe1-C2 1.750(2), C2-O2 1.153(2), P1-N1 1.7278(15), P1-N2 1.7495(16),  $\Sigma \angle$  P1 312.9(2); **99**: Fe1-P1 2.001(2), Fe1-C1 1.721(7), C1-O1 1.188(8), P1-N1 1.702(5), P1-N2 1.688(5),  $\Sigma \angle$  P1 360.0(7).

Die Molekülstruktur von **108** im Einkristall zeichnet sich wie die von **9** durch das Vorliegen einer verzerrt pseudo-tetraedrischen Koordinationsgeometrie am Eisen- und einer verzerrt pyramidalen Koordinationsgeometrie am Phosphoratom aus ( $\Sigma \angle$  P1: 312.9(2) °). Der P-Fe-Abstand in **108** (P-Fe: 2.3285(6) Å) ist etwas kürzer als in **9** (P-Fe: 2.340(2) Å),<sup>[41]</sup> liegt aber immer noch signifikant über den typischen Werten in Eisenkomplexen mit Fischer-Carben analogen<sup>[26,28,29]</sup> Phospheniumliganden (P-Fe: 1.989(2)<sup>[29]</sup>-2.10(5) Å<sup>[91]</sup>). Auffallend ist auch die starke Elongation der P-N Bindungen im Vergleich zu **[29]OTf** (P-N: 1.7278(15), 1.7495(16) Å (**108**), 1.677(1), 1.675(1) Å (**[29]OTf**)<sup>[89]</sup>), die bereits von Paine festgestellt wurde,<sup>[41]</sup> und darauf hindeutet, dass die N-P- $\pi$ -Konjugation im Liganden durch die Fe-P-Wechselwirkung stark zurückgedrängt wird. Die enge strukturelle Übereinstimmung legt nahe, auch die für **9** formulierte Beschreibung der Bindungssituation für **108** zu übernehmen. Danach kann die Metall-Ligand-Bindung als dative Wechselwirkung zwischen einem besetzten d(Fe)-Orbital eines 18 Valenzelektronenfragments CpFe(CO)<sub>2</sub><sup>-</sup> mit dem LUMO eines NHP-Kations formuliert werden.<sup>[41]</sup> Alternativ dazu wurde kürzlich auch eine Beschreibung als dative Wechselwirkung eines Phosphidoliganden mit einem 16 Valenzelektronenfragment CpFe(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup> vorgeschlagen.<sup>[42]</sup>

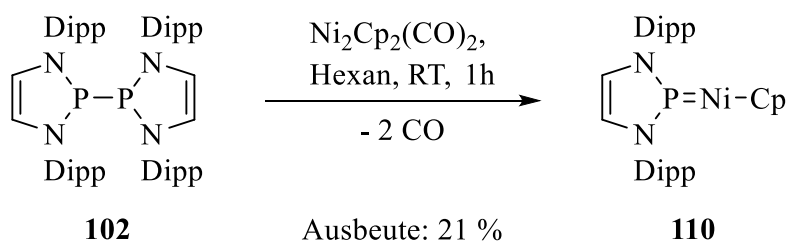
Die Molekülstruktur von **109** ist durch das Vorliegen verzerrt (pseudo)trigonal-planarer Koordinationsumgebungen am Fe- und am P-Atom charakterisiert. Das Auftreten deutlicher

Abweichungen von den idealen Bindungswinkeln ( $120^\circ$ ) ist am P-Atom durch die Ringstruktur (Verkleinerung des endocyclischen NPN-Winkels auf  $88.6(3)^\circ$ ) bedingt, während für das Vorliegen eines ungewöhnlich kleinen P-Fe-C1 Winkels am Fe (P-Fe-C1:  $95.6(2)^\circ$ ) keine offensichtliche Erklärung nahe liegt (mögliche Erklärungen wären repulsive sterische Wechselwirkungen zwischen Cp- und NHP/CO-Liganden oder die Maximierung von  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einem d(Fe)-Orbital mit den Donororbitalen des Cp-Liganden und den Akzeptororbitalen der NHP- und CO-Liganden). Die P-Fe-Bindung in **109** (P-Fe:  $2.001(2) \text{ \AA}$ ) ist nur marginal länger als im anionischen Phosphenium-Komplex **PPh<sub>4</sub>[6]** aber etwas kürzer als im NHP-FeH-Komplex **34**.<sup>[29]</sup> Die aus den IR-Daten von **108** und **109** abgeleitete Annahme einer verstärkten M-CO- $\pi$ -Wechselwirkung in **109** spiegelt sich strukturell in einer deutlichen Verkürzung der Fe-C und einer Elongation der C-O Bindung im Vergleich zu **108** wider.

Die strukturellen Parameter weisen **109** als typischen Fischer-Carben analogen<sup>[26,28,29]</sup> Phospheniumkomplex aus, in dem Metall-Ligand- $\pi$ -Rückbindungseffekte unter Ladungstransfer vom Metall auf den CO- und den formal kationischen NHP-Liganden hohe Doppelbindungsanteile sowohl in der Fe-P- als auch der Fe-C(CO)-Bindung induzieren und dem Eisenatom eine formale Oxidationstufe von 0 zuzuordnen ist. Die Metall-Ligand- $\pi$ -Rückbindung dürfte durch eine signifikante Ladungsübertragung vom Cp-Liganden auf das Metall ergänzt beziehungsweise verstärkt werden, sodass insgesamt ein „push-pull“-Effekt entsteht, der die formalen Ladungen an den Cp- und NHP-Liganden nivelliert und starke Parallelen zur Bindungssituation in den NHP-NO-Fe-Komplexen **28** und **32** (Kapitel 3.1) aufweist.

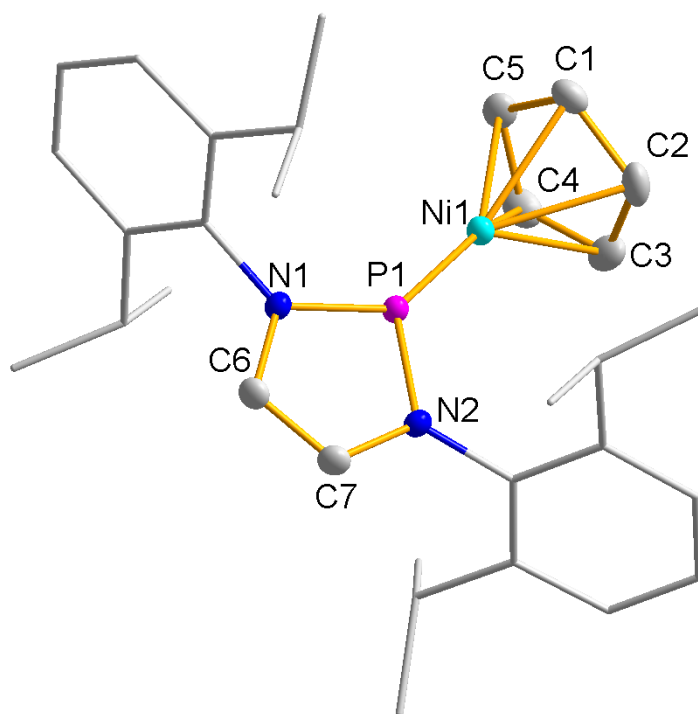
Mit **109** konnte erstmals ein zu den in Abbildung 86 gezeigten Molybdänkomplexen isoelektronischer Eisenkomplex dargestellt werden. Die Synthese über einen zu **9** isostrukturellen Vorläufer **108** hat Präzedenz in der Synthese von Arsenido- beziehungsweise Arseniumkomplexen des Typs  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{AsR}_2$  (M = Mo, W) durch Malisch.<sup>[194,195]</sup> Ähnliche Reaktionen ermöglichen außerdem auch den Zugang zu Phosphavinylidenkomplexen des Typs  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{P}=\text{C}=\text{CR}_2$  (M = Mo, W),<sup>[196]</sup> während isoelektronische Fe-Analoga wie **9** sich bislang gegenüber dem Verlust eines CO-Liganden als stabil erwiesen.<sup>[41]</sup> Dass diese auf die geringere Decarbonylierungstendenz des  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Fragments zurückzuführende Limitierung in der Synthese von **109** überwunden werden konnte, ist auf die erhöhte Ladungskapazität und  $\pi$ -Acidität eines Diazaphosphenium- gegenüber eines Diazaphospholidiniumliganden<sup>[11]</sup> zurückzuführen.

Eine ähnliche Reaktion wie zwischen **102** und  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$  wurde auch bei Umsetzung des Diphosphans mit dem isoelektronischen Zweikernkomplex  $\text{Ni}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2$  beobachtet.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren von Reaktionslösungen in THF und Hexan offenbarten die Ausbildung komplexer Produktgemische, in denen zwei Hauptprodukte bei 148.2 und 260.2 ppm (jeweils ca. 35 % bestimmt durch die Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR Resonanzen) nachweisbar waren. Das erste dieser Produkte konnte durch Lagerung der Reaktionslösung in Hexan bei  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  in kristalliner Form isoliert und als NHP-Ni-Cp-Komplex Komplex **110** (Abbildung 90) identifiziert werden. Die geringe Ausbeute (21%) ist wie im Fall der Fe-Komplexe **108** und **109** auf die partielle Zersetzung während der mehrere Wochen dauernden Kristallisation zurückzuführen. Das zweite Produkt konnte bislang weder isoliert noch eindeutig identifiziert werden. Da die Differenz der  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebungen beider Produkte ähnlich groß ist wie zwischen **108** und **109**, wird das Signal bei 260.2 ppm versuchsweise einem zu **108** analogen (NHP)NiCp(CO)-Komplex zugeordnet. Im Unterschied zu den Eisen-Komplexen **108** und **109** führte das längere Erhitzen der Reaktionsmischung auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  nicht zur Änderung im Verhältnis der beiden Produkte.



**Abbildung 90:** Darstellung von **110**.

Das IR-Spektrum von **110** weist keine Besonderheiten auf, zeigt aber nachdrücklich, dass das Produkt keine Carbonylliganden enthält. In den NMR-Spektren können abgesehen von der für Phospheniumkomplexe ungewöhnlich niedrigen  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebung die Signale der Diazaphospholen- und Cp-Liganden beobachtet werden. Die Molekülstruktur von **110** offenbart eine pseudo-lineare Koordination des Nickel- und eine trigonal-planare Koordination des Phosphoratoms. Der Wert von  $1.9215(4)\text{ \AA}$  ist wie in **109** sehr kurz und repräsentiert die bislang mit Abstand kürzeste bekannte Nickel-Phosphor-Bindung (bisher bekannter Wertebereich:  $1.984\text{-}2.975\text{ \AA}$ ).<sup>[197]</sup>



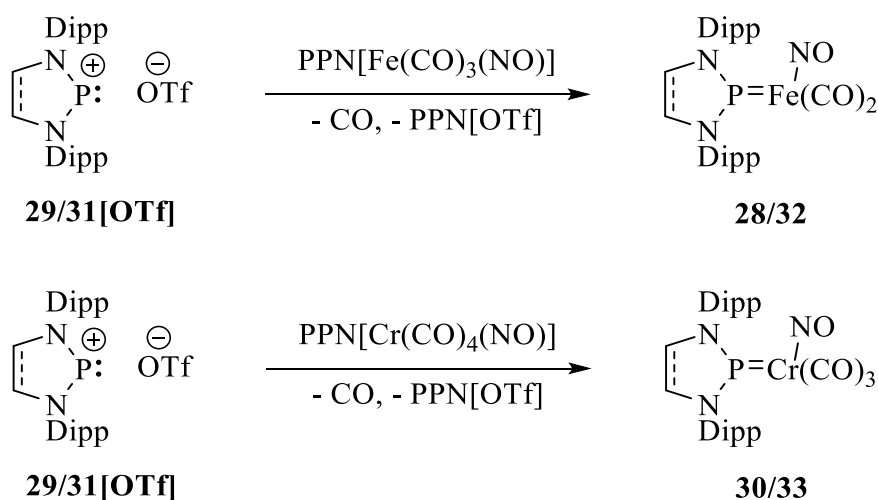
**Abbildung 91:** Molekulare Struktur von **110** im Einkristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1-P1 1.9215(4), P1-N1 1.6841(11), P1-N2 1.6885(11),  $\Sigma \propto$  P1 360.0(2).

Die Strukturdaten von **110** sprechen dafür, dass wie in **109** eine Bindungssituation vorliegt, in der starke  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Metall und NHP-Ligand durch "push-pull"-Effekte weiter verstärkt werden. Der Komplex **110** stellt den ersten strukturell charakterisierten NHP-Cp-Übergangsmetallkomplex mit einem Gruppe 10 Element ohne zusätzlichen Carbonylliganden dar.



## 6. Zusammenfassung

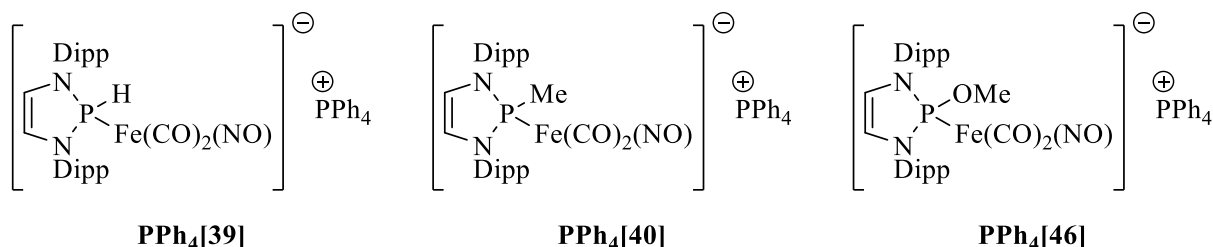
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden gemischte NHP-NO-Carbonylkomplexe des Eisens und Chroms durch Salzmetathese von Diazaphospholenium- respektive Diazaphospholidiniumtriflats mit den entsprechenden Carbonyl-Nitrosylmetallaten synthetisiert und charakterisiert (Abbildung 92). Mit Hilfe kristallographischer, NMR-, IR- und UV/VIS-spektroskopischer sowie quantenchemischer Untersuchungen konnte eine Bindungssituation abgeleitet werden, die eine Beschreibung der NHP-Einheit als Fischer-Carben analoger kationischer Phospheniumligand mit schwachen  $\sigma$ -Donor- und starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften nahelegt. Der NO-Ligand tritt als anionischer Nitroxidligand auf, was für die Metalle jeweils eine Oxidationsstufe von 0 impliziert. Die beiden Liganden verhalten sich folglich nicht als konkurrierende Akzeptoreinheiten, sondern sorgen für die Ausbildung einer kooperativen „push-pull“ Bindungssituation, in der die formalen Ladungszustände an den Liganden durch starke  $\pi$ -Wechselwirkungen nivelliert werden. Die theoretischen Untersuchungen zeigen außerdem enge Parallelen zum  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ -Anion<sup>[54]</sup> auf, was die Betrachtung des NHP-Liganden als isoelektronisches Analogon zum CO-Liganden mit verstärkter  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit betont.



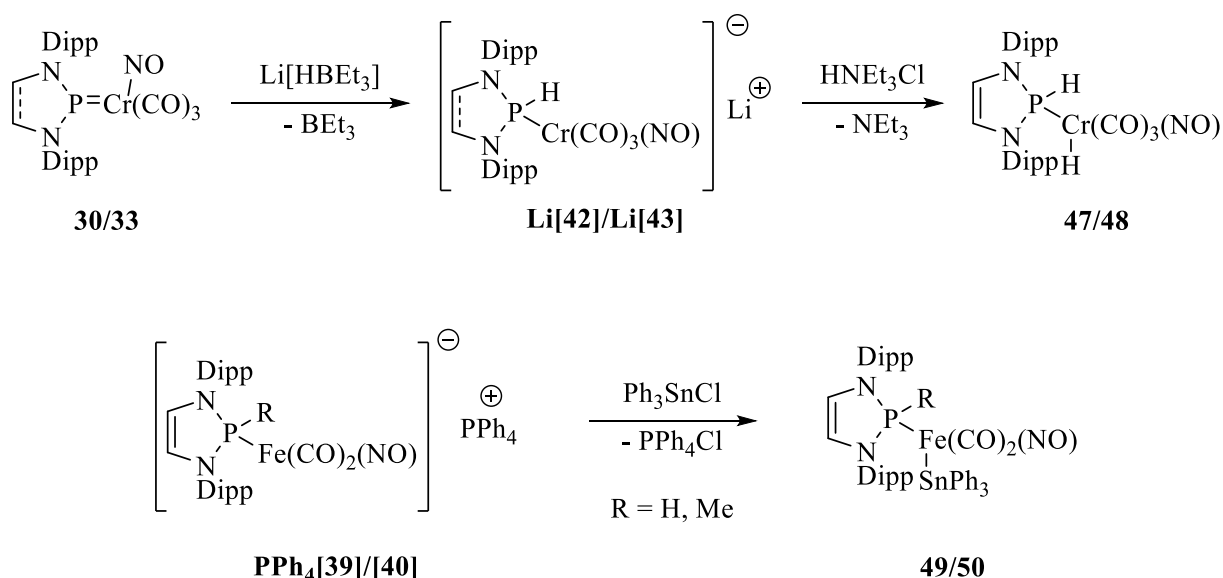
**Abbildung 92:** Darstellung der NHP-NO-Komplexe des Eisens und Chroms.

Die Beschreibung der Bindungssituation wurde durch die Reaktivität der Komplexe zusätzlich bestätigt. Durch die elektrochemische Reduktion von **28** konnte ein transientes Radikalanion generiert und IR-spektroelektrochemisch untersucht werden. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte nahegelegt werden, dass die Reduktion einen überwiegend NHP-zentrierten Vorgang darstellt und damit ein weiteres Argument für die postulierte<sup>[42]</sup> „non-innocence“ von Metallkoordinierten NHPs liefert. Der ausgeprägte elektrophile Charakter des NHP-Liganden kommt

außerdem bei der Umsetzung der Komplexe mit  $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$  zum Tragen, in welcher die Bildung anionischer Phosphan-Metallat-Komplexe NMR-spektroskopisch detektiert wurde. In Anlehnung an Vorarbeiten,<sup>[85]</sup> in denen ausgehend von **28** die anionischen Phosphan-Ferrat-Komplexe **PPh<sub>4</sub>[39]** und **PPh<sub>4</sub>[40]** dargestellt wurden, konnte nun ein Methoxyphosphan-Komplex **PPh<sub>4</sub>[46]** synthetisiert und charakterisiert werden (Abbildung 93).



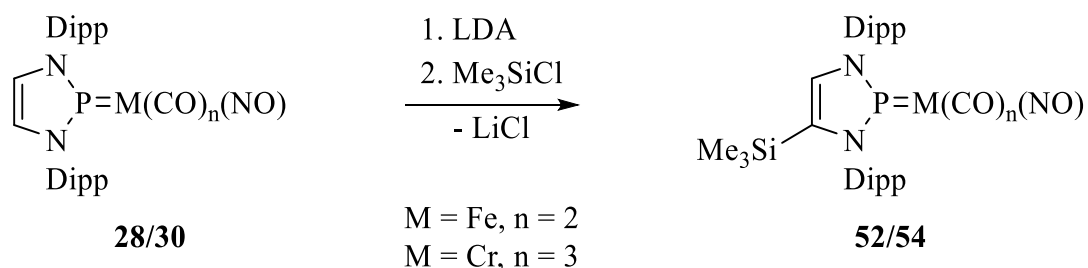
**Abbildung 93:** Im Zuge dieser Arbeit (**PPh<sub>4</sub>[46]**) und in Vorarbeiten (**PPh<sub>4</sub>[39]**, **PPh<sub>4</sub>[40]**)<sup>[85]</sup> isolierte anionische Phosphan-Ferrat-Komplexe.



**Abbildung 94:** Darstellung der spektroskopisch charakterisierten Phosphan-Chrom-Hydrid-Komplexe **47** und **48** sowie der isolierten Stannyl-Eisen-Komplexe **49** und **50**.

Zur Verdeutlichung des nukleophilen Charakters am Metall wurden die durch Anlagerung eines Nukleophils generierten Phosphan-Metallat-Komplexe mit Elektrophilen umgesetzt. Untersuchungen zur Protonierung der in situ generierten anionischen Phosphan-Metallat-Komplexe lieferten lediglich im Falle der Chromverbindungen spektroskopische Hinweise zur Bildung von Phosphan-Metallhydrid-Komplexen, welche formale  $\text{H}_2$ -Additionsprodukte von **30** und **33** darstellen. Im Falle der komplexen Ferrate **39<sup>-</sup>** und **40<sup>-</sup>** wurde durch die Umsetzung mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  die Komplexe **49** und **50** als formale Hydro- respektive Methylstannilyierungsprodukte von **28** isoliert und charakterisiert (Abbildung 94).

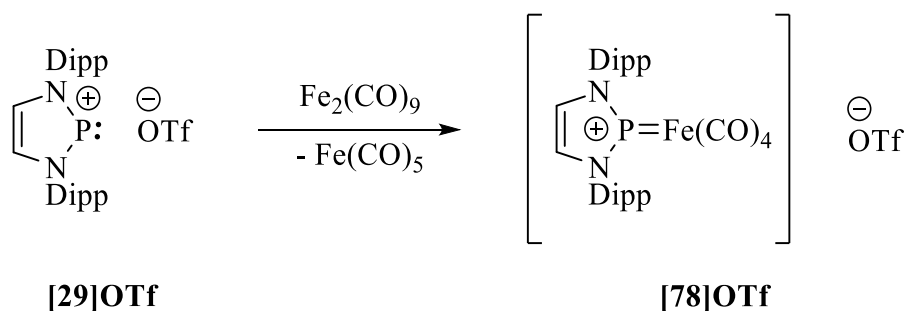
Im Falle der Diazaphospholeniumkomplexe **28** und **30** wurde darüber hinaus die C4-Deprotonierung mit LDA als sterisch anspruchsvoller Base nachgewiesen. Die in situ generierten C4-deprotonierten Spezies konnten zwar jeweils nur spektroskopisch beobachtet, aber durch elektrophile Silylierung in isolierbare Produkte überführt werden (Abbildung 95).



**Abbildung 95:** Darstellung der C4-silylierten Komplexe **52** und **54**.

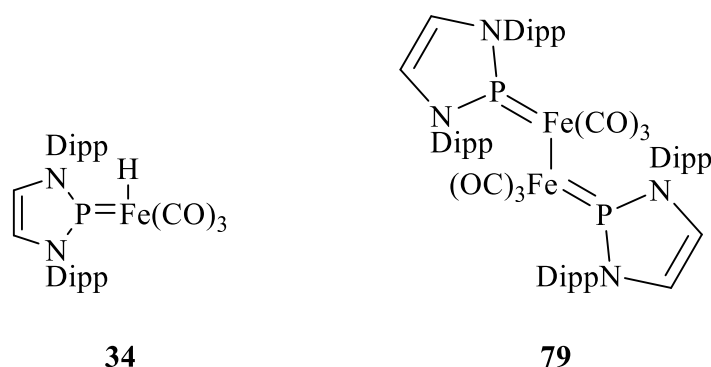
Untersuchungen zur Dehydrogenierung von Amin-Boranen offenbarten, dass **30** einen homogenen Katalysator zur Dehydrokupplung von DMAB und  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  darstellt, welcher sich allerdings unter den Reaktionsbedingungen zersetzt. Komplex **30** stellt damit ein zweites Beispiel für einen NHP-Komplex mit einer Aktivität in der Dehydrokupplung von Amin-Boranen dar.<sup>[70]</sup> Parallelen in Bezug auf Produktverteilung und Reaktionsverlauf legen eine mechanistische Ähnlichkeit zur Reaktion mit dem bereits bekannten Mangankatalysator **13** nahe.<sup>[70]</sup>

Die in Abbildung 93 dargestellten komplexen Phosphan-Ferrate weisen eine strukturelle Ähnlichkeit zu dem von der Gruppe um Plietker verwendeten Katalysatorsystem ( $\text{TBAFe} + \text{PPh}_3$ )<sup>[137]</sup> auf. Aufgrund dessen wurden einleitende Studien zu katalytischen allylischen Substitutionen,<sup>[137]</sup> Carbentransfer-Reaktionen<sup>[138,144]</sup> und CH-Aminierungen<sup>[145]</sup> unter Verwendung von **PPh<sub>4</sub>[40]** als Katalysator durchgeführt. In allen betrachteten Reaktionen wurde festgestellt, dass **PPh<sub>4</sub>[40]** in Bezug auf Ausbeute und Regioselektivität eine dem etablierten **TBAFe**-Katalysator vergleichbare Leistungsfähigkeit zeigt. Ungeachtet ihres vorläufigen Charakters weisen diese Untersuchungen **28** als einen wichtigen Synthesebaustein für das Design weiterer geeigneter Phosphan-Nitrosyl-Ferrat-Katalysatoren aus. Mit den in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen mit Nukleophilen und der C4-Funktionalisierung werden gangbare und vielversprechend erscheinende Wege für die Synthese solcher modifizierten Katalysatoren aufgezeigt.



**Abbildung 96:** Synthese von [78]OTf.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese eines kationischen (NHP)Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexes [78]OTf und Studien seiner Reaktivität. Die Zielverbindung wurde durch direkte Umsetzung des Diazaphospholeniumtriflats **29**[OTf] mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> dargestellt (Abbildung 96) und nach gelungener Isolierung anhand struktureller Charakteristika als Fischer-Carben analoger Phospheniumkomplex identifiziert. Versuche zur Derivatisierung von **78**<sup>+</sup> durch C4-Deprotonierung offenbarten, dass in Konkurrenz zur erwarteten Reaktion eine Reduktion auftritt, in der die Base als Reduktionsmittel fungiert. Elektrochemische Untersuchungen belegen einen bei tiefen Temperaturen chemisch reversiblen Reduktionsprozess, in dem als Primärprodukt ein nicht fassbarer, aber mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesener und als NHP-Fe(CO)<sub>4</sub>-Radikal formulierter paramagnetischer Komplex entsteht. Als Folgeprodukte dieser unselektiv verlaufenden Reduktion konnten unter anderem das Hydrid **34**<sup>[29]</sup> und der Dimerkomplex **79** identifiziert werden (Abbildung 97). Auf Grundlage der spektroskopischen Erkenntnisse wurde ein mechanistischer Vorschlag für den Verlauf der Reduktion abgeleitet (Abbildung 64, Kapitel 4.2).

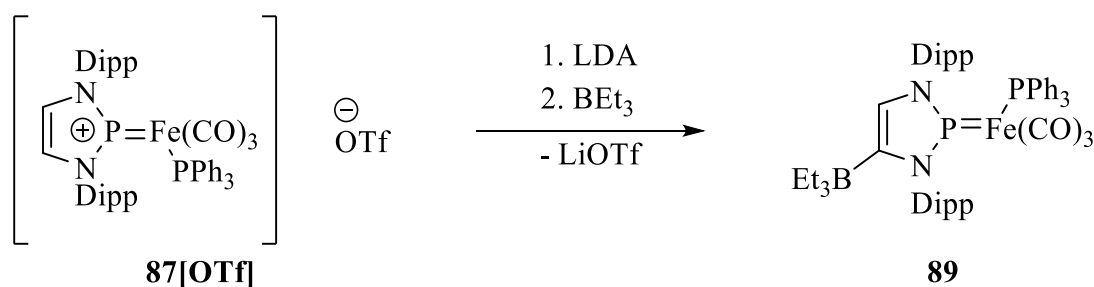


**Abbildung 97:** Strukturen der im Zuge der Reduktion von [78]OTf beobachteten Hauptprodukte.

Der dimere Komplex **79** konnte darüber hinaus auf unabhängigem Wege durch Reaktion des Chlorodiazaphospholens **7** mit dem Eisentricarbonylkomplex [Fe(CO)<sub>3</sub>(BDA)] synthetisiert und charakterisiert werden. Mechanistische Untersuchungen legen nahe, dass als Intermediat der Eisenkomplex eines Chlorphosphans entsteht, der anschließend von überschüssigem

Metallcarbonyl reduziert wird. Bezogen auf das eingesetzte Eisencarbonyl verläuft die Reaktion damit insgesamt als Disproportionierung. Weitere Untersuchungen zeigten, dass **79** auch in Reaktionen der Diazaphospholene **44**, **102**, **103** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  gebildet wird, die Aufreinigung aber in diesen Fällen durch gleichzeitig entstandene Nebenprodukte erschwert wird und diese Reaktionen somit nicht präparativ nutzbar sind.

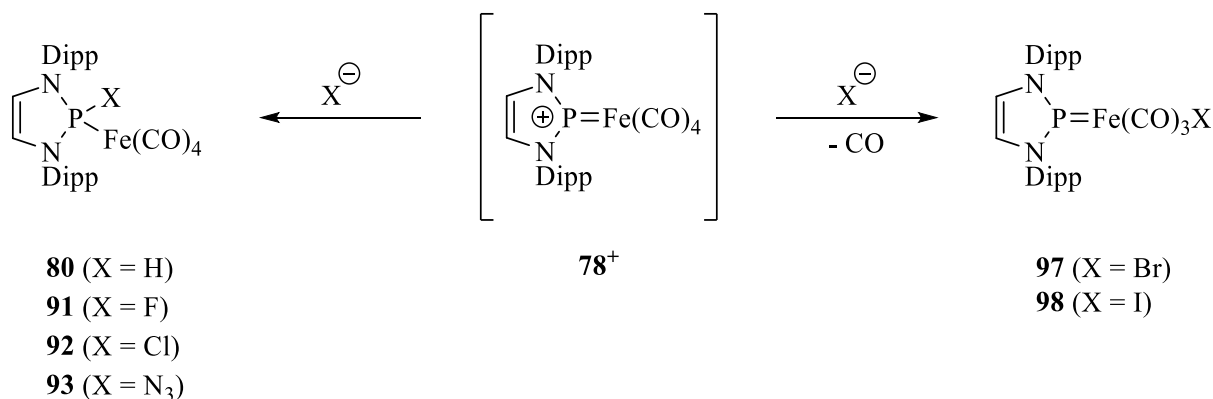
Da eine selektive C4-Deprotonierung von **78**<sup>+</sup> sich infolge dessen hoher Reaktivität letztlich nicht als realisierbar erwies, wurde in **78**<sup>+</sup> ein Carbonylligand durch  $\text{PPh}_3$  substituiert, um die Elektrophilie des Eisenzentrums herabzusetzen und eine zusätzliche sterische Abschirmung zu liefern. Der hierbei erhaltene Komplex **[87]OTf** konnte isoliert und charakterisiert werden. Zwar verliefen Umsetzungen mit Basen bei RT ebenfalls unselektiv, doch konnte durch Deprotonierung bei tiefer Temperatur und direktes Abfangen des Produkts mit  $\text{BEt}_3$  das zwitterionische Borat **89** als Rohprodukt isoliert und strukturell charakterisiert werden (Abbildung 98).



**Abbildung 98:** C4-Deprotonierung von **[87]OTf** und anschließende Umsetzung mit  $\text{BEt}_3$  unter Ausbildung eines  $\text{BEt}_3$ -Adduktes **89**.

Im Gegensatz zur Umsetzung von **[78]OTf** mit  $\text{PPh}_3$ , die zur nukleophilen Substitution eines Carbonyl-Liganden führte, wurde bei der Reaktion mit  $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$  der für Fischer-Carben analoge Phospheniumkomplexe typische nukleophile Angriff des Hydrids am NHP-Phosphor beobachtet. Der gebildete neutrale Phosphankomplex **80** konnte isoliert und charakterisiert werden. Reaktionen von **[78]OTf** mit Fluorid, Chlorid und Azid verliefen analog zur Umsetzung mit dem komplexen Hydrid unter Bildung der zu **80** isosteren (Pseudo)halogenphosphan-Tetracarbonyleisenkomplexe **91**, **92** und **93**, während die Umsetzung mit Bromid und Iodid unter Decarbonylierung und Insertion eines  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments in die P-X-Bindung die komplexen NHP-Eisenhalogenide **97**, **98** lieferte (Abbildung 99). Durch diese Reaktionen konnte das ambiphile Verhalten des Komplexes **78**<sup>+</sup> gegenüber Nucleophilen, das vermutlich auf die abnehmende Stabilität der P-Br- und P-I-

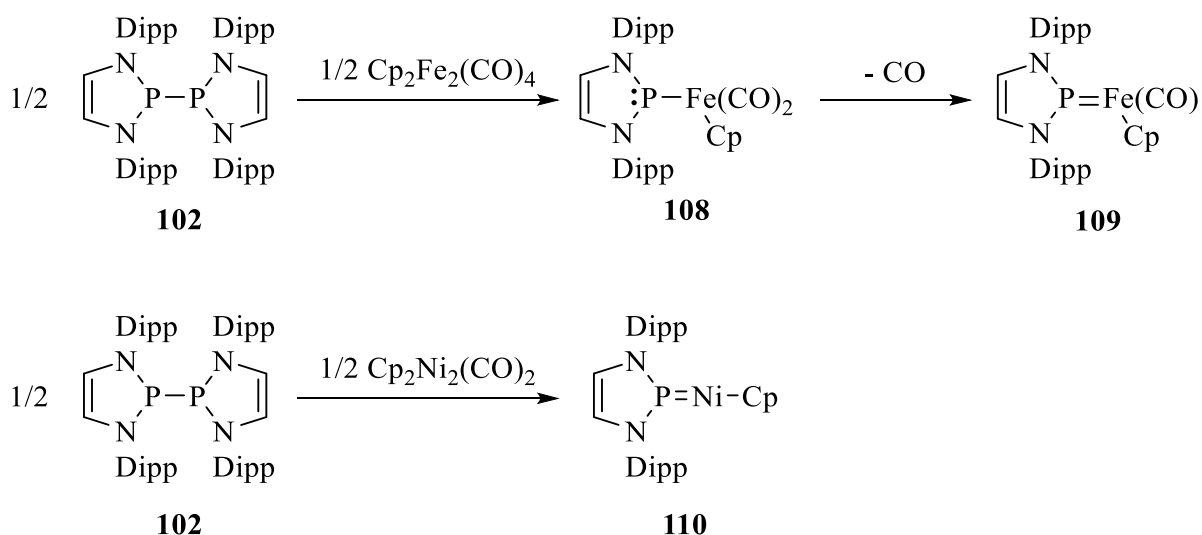
Bindung zurückzuführen ist, aufgezeigt werden. Alle Komplexe konnten isoliert und strukturell charakterisiert werden.



**Abbildung 99:** Ambiphile Reaktivität in Umsetzungen von  $\mathbf{78}^+$  mit verschiedenen Nukleophilen.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die Synthese von Diazaphosphenium-Eisen-Carbonylkomplexen mit zusätzlichem Cp-Liganden untersucht. Der gewählte synthetische Ansatz beruhte auf der Umsetzung des Bisdiazaphosphenyls **102** mit dem dimeren Eisen(I)-Komplex  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$ . Hierbei konnte die sequentielle Bildung zweier Produkte beobachtet werden, die beide isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten (Abbildung 100). Das Primärprodukt **108** repräsentiert einen bereits vorher in der Literatur beschriebenen<sup>[41]</sup> Typ von Phospheniumkomplex mit einer Metall-Phosphor-Bindung, die im Wesentlichen reinen  $\sigma$ -Bindungscharakter besitzt und entweder als dative Wechselwirkung zwischen einem Lewis-basischen 18 Valenzelektronen-Metallkomplexfragment und einem NHP-Kation<sup>[41]</sup> oder als dative Wechselwirkung zwischen einem 16 Valenzelektronen-Metallkomplexfragment und einem anionischen terminalen Phosphidoliganden<sup>[42]</sup> beschrieben wurde. In dem durch Decarbonylierung von **108** entstandenen Folgeprodukt **109** liegt das Phosphoratom wie für Fischer-Carben-artige NHP-Komplexe üblich<sup>[26,28]</sup> in trigonal planarer Geometrie und mit kurzer P-Fe-Bindung vor. Eine solche Bindungssituation wurde bisher in NHP-Cp-Fe-Komplexen nicht beobachtet.

Auf analogem Weg wurde außerdem ein zu **109** isoelektronischer NHP-Nickelkomplex **110** dargestellt, der gleichzeitig den ersten NHP-Cp-Übergangsmetallkomplex ohne zusätzliche Carbonylliganden darstellt (Abbildung 100). Als besonderes Merkmal weist **110** eine außerordentlich kurze P-Ni-Bindung auf, die auf besonders stark ausgeprägte  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phospheniumliganden und dem Metall hinweist.

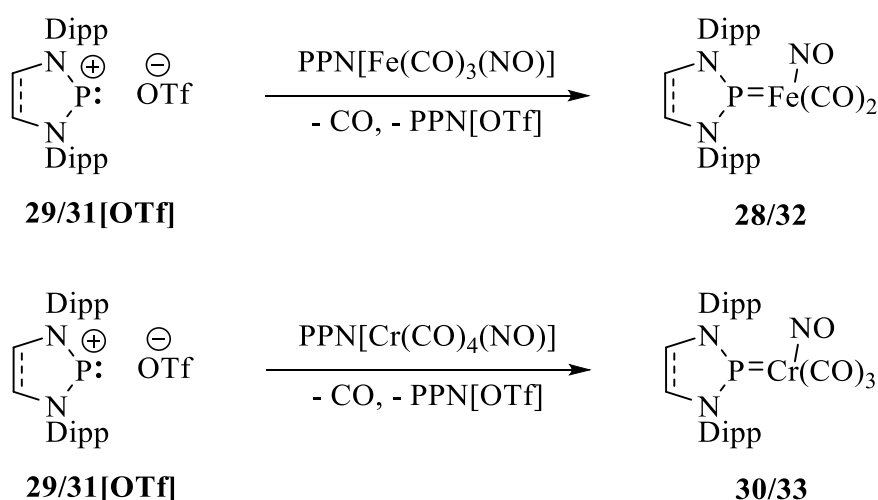


**Abbildung 100:** Darstellung von NHP-Cp-Komplexen des Eisens und des Nickels.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit die „non-innocent“ Übergangsmetall-gebundener NHP-Liganden wie auch die Nutzung von Phospheniumkomplexen in der Katalyse weiter manifestiert und durch die Möglichkeiten zur Funktionalisierung der P-M-Bindung sowie des NHP-„Rückgrates“ Synthesewege aufgezeigt, die die Erschließung neuer Phosphan-Nitrosyl-Ferrat-Komplexe für die nukleophile Übergangsmetall-Katalyse<sup>[137]</sup> ermöglichen sollten. Außerdem konnte anhand des kationischen NHP-Komplexes **78**<sup>+</sup> erstmalig ambiphiles Verhalten, das bisher nur bei neutralen<sup>[72,170]</sup> und anionischen<sup>[29]</sup> Phospheniumkomplexen bekannt ist, nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde die ebenfalls von neutralen Diazaphosphenium-Komplexen bekannte<sup>[71]</sup> Möglichkeit zur C4-Funktionalisierung erstmalig an einem kationischen Komplex aufgezeigt.

## 7. Conclusion

In this dissertation studies on NHP-NO-carbonyl complexes of iron and chromium are reported. The complexes were synthesized via salt metathesis of diazaphosphenium or diazaphospholidinium triflates with the corresponding carbonyl nitrosyl metalate and structurally characterized (Figure 1). Using the crystallographic as well as NMR-, IR and UV/VIS-spectroscopic data and computational studies, it was possible to propose a bonding situation suggesting a description of the NHP as a cationic Fischer-carbene type phosphonium ligand with weak  $\sigma$ -donor and strong  $\pi$ -acceptor properties. The NO ligand acts as an anionic nitroxide ligand, which leads to a formally zero-valent metal center. Thus, the two types of ligands are not rivaling  $\pi$ -acceptors, but they cooperate in creating a „push-pull“ situation which levels the ligand charges via  $\pi$ -interactions. The computational investigations suggest close parallels between **28**, **32** and the  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ -anion,<sup>[54]</sup> and thus emphasise the perception of NHP ligands as isoelectronic analogues of CO with increased  $\pi$ -acceptor capability.

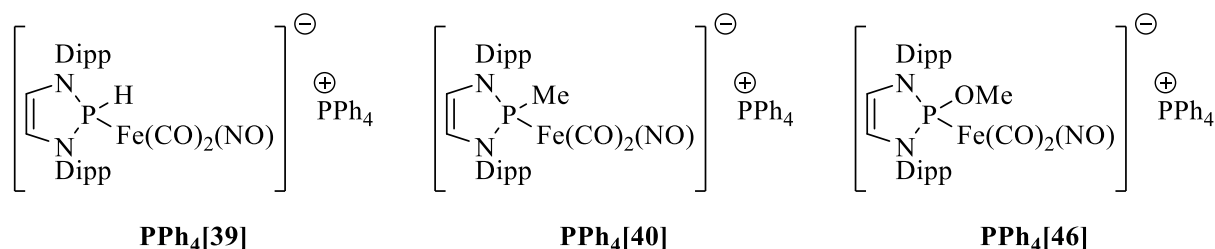


**Figure 1:** Synthetis of the NHP-NO complexes of iron and chromium.

The validity of the given bond description was proven by the reactivity of the complexes. The electrochemical reduction of **28** produced a transient radical anion which could be characterized using IR-spectroelectrochemistry. Additionally, DFT calculations suggest the reduction to be a mainly but not entirely NHP-centered event, which manifests the postulated<sup>[42]</sup> „non-innocence“ of transition metal bound NHPs. The pronounced electrophilic character of the NHP ligand surfaces also in the reaction of the complexes with  $\text{Li}[\text{HB}(\text{Et})_3]$  leading to the formation of NMR-spectroscopically detectable anionic phosphine ferrate complexes. By analogy to a previous report,<sup>[85]</sup> on the preparation of anionic phosphine ferrate complexes **PPh<sub>4</sub>[39]** and

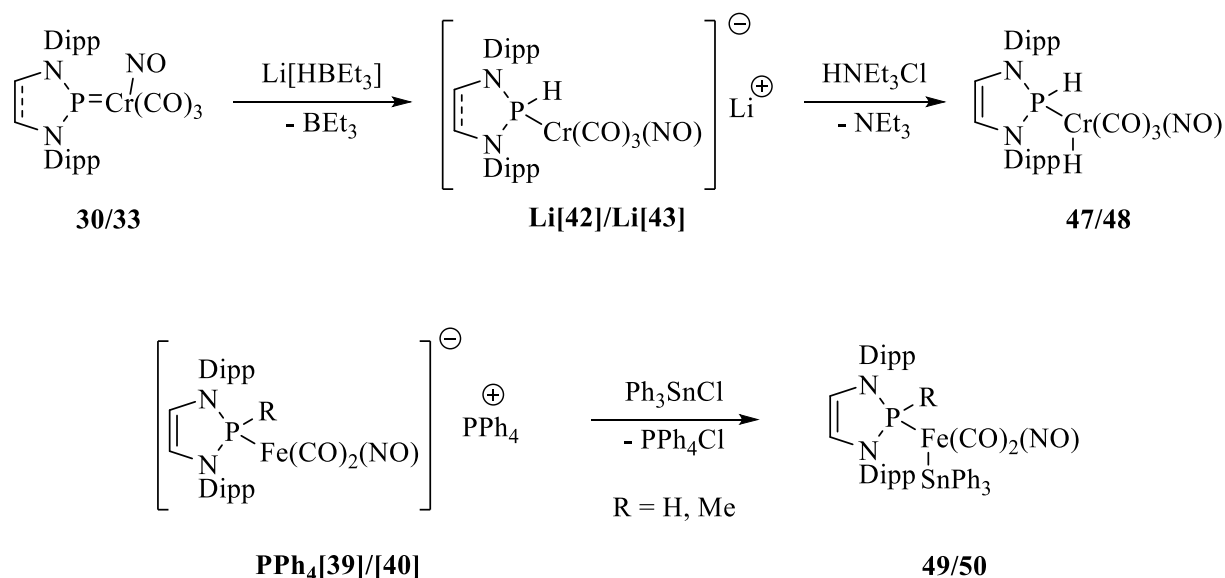


**PPh<sub>4</sub>[40]** from **28**, the new methoxy substituted complex **PPh<sub>4</sub>[46]** was isolated and characterized (Figure 2).



**Figure 2:** Anionic phosphine ferrate complexes prepared in this work (**PPh<sub>4</sub>[46]**) or in previous studies<sup>[85]</sup> (**PPh<sub>4</sub>[39]**, **PPh<sub>4</sub>[40]**).

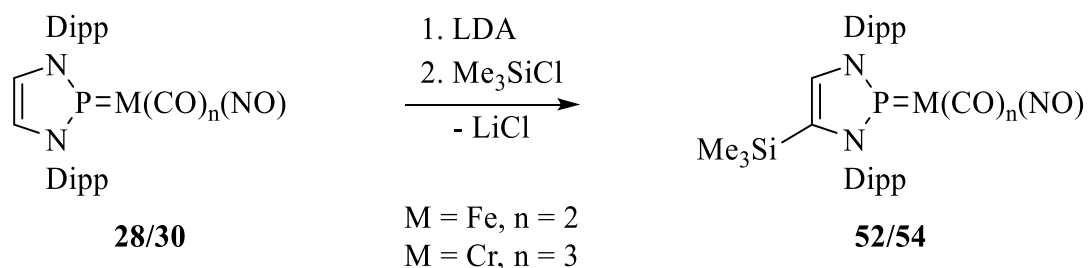
To emphasise the nucleophilic character of the phosphine metalates, their reactivity towards electrophiles was examined. Studies of the protonation of the in situ generated anionic phosphine metalate complexes gave only in the case of the chromium complexes spectroscopic hints to the formation of secondary phosphine metal hydrides representing the products of a formal addition of H<sub>2</sub> across the P-Cr bond of **30** and **33**. In the case of **39<sup>-</sup>** and **40<sup>-</sup>**, reaction with Ph<sub>3</sub>SnCl proceeded with the formation of **49** and **50**, which could be isolated and characterized. These complexes represent formal hydro- or methylstannylation products of **28** (Figure 3).



**Figure 3:** Preparation of the spectroscopically detected phosphine chromium hydride complexes **47** and **48** and of the isolated stannyl iron complexes **49** and **50**.

In the case of the diazaphospholenium complexes **28** and **30**, the possibility to undergo C4-deprotonation upon treatment with a sterically demanding base like LDA could be revealed. The in situ generated analogue of a mesoionic carbene was only detected spectroscopically, but

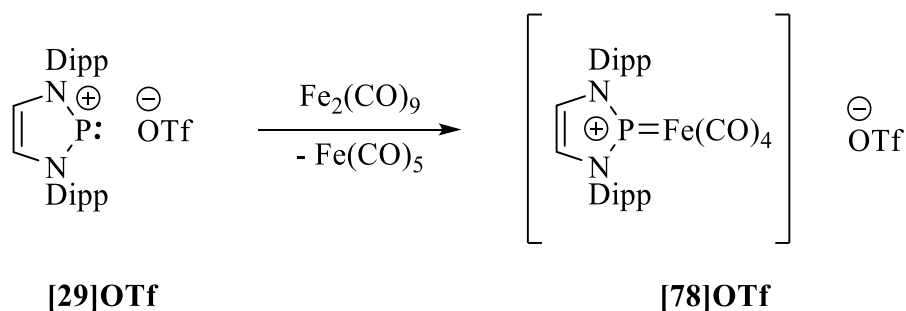
the products of a subsequent electrophilic silylation could be isolated and characterized (Figure 4).



**Figure 4:** Preparation of the C4-silylated complexes **52** and **54**.

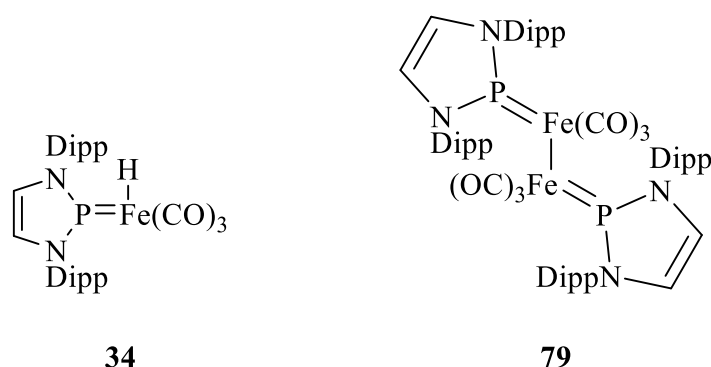
In studies on the dehydrogenation of amine boranes, **30** revealed its activity as a homogenous catalyst for the dehydrocoupling of DMAB and  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . In contrast to complex **13**, which had been demonstrated to be the first NHP complex acting as a catalyst in these reactions,<sup>[70]</sup> **30** shows no long-term stability under the reaction conditions. Similarities with respect to product distribution and reaction rates suggest close mechanistic parallels between the reactions involving **30** and **13**, respectively.

The phosphine ferrates depicted in Figure 2 reveal a structural relationship to a catalyst system used by the Plietker group in nucleophilic catalysis ( $\text{TBAFe} + \text{PPh}_3$ )<sup>[137]</sup>. Stimulated by this similarity initial studies of catalytic allylic substitutions,<sup>[137]</sup> carbene transfer reactions<sup>[138,144]</sup> and CH aminations<sup>[145]</sup> were carried out using  $\text{PPh}_4$ [**40**] as a catalyst. In these reactions,  $\text{PPh}_4$ [**40**] revealed a comparable performance in comparison to the established TBAFe catalyst system in terms of activity and regioselectivity. Regardless of their preliminary character, these studies put a strong focus on **28** as an important synthetic building block for the synthesis of novel phosphine nitrosyl ferrate catalysts. The modifications of **28** investigated in this work (addition of nucleophiles, C4-functionalization) represent viable and promising routes to the synthesis of such modified catalysts.



**Figure 5:** Preparation of **[78]OTf**.

In a further part of this dissertation, the synthesis and the reactivity of a cationic (NHP)Fe(CO)<sub>4</sub>-complex [78]OTf was investigated. The complex was obtained by treatment of Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> with the diazaphosphenium salt 29[OTf] and, after isolation, identified by means of its structural features as a Fischer-Carbene-type phosphonium complex. Attempts to derivatize 78<sup>+</sup> via C4-deprotonation revealed that the expected reaction competed with a reduction in which the base acted as the reductant. Electrochemical studies show a chemically reversible reduction process at low temperature. The primary product of this reaction is an elusive paramagnetic complex which was detected via EPR-spectroscopy and was assigned as a NHP-Fe(CO)<sub>4</sub> radical. As follow-up products of this rather unselective reduction, hydride complex 34<sup>[29]</sup> as well as diiron complex 79 were spectroscopically identified (Figure 6). Based on these findings, a mechanistic proposal for the course of the reaction was proposed (Abbildung 64, chapter 4.2).

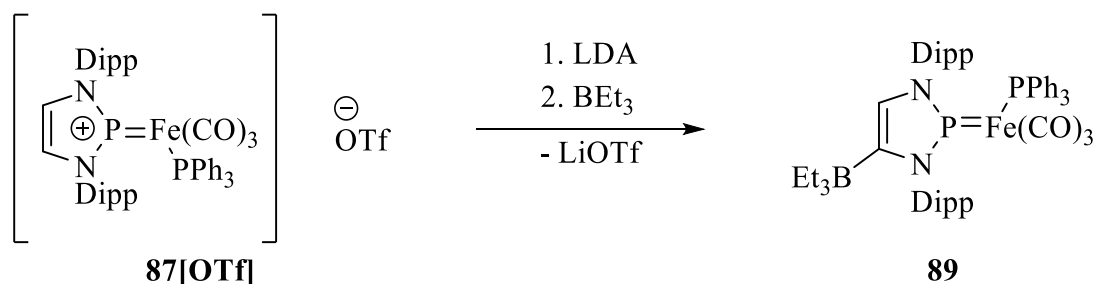


**Figure 6:** Structures of the main products observed in the course of the reduction of [78]OTf.

Complex 79 could be synthesized independently by the reaction of chloro-diazaphospholene 7 with [Fe(CO)<sub>3</sub>(BDA)] and was structurally and spectroscopically characterized. Mechanistic studies indicate the intermediate formation of a chlorophosphine-Fe(CO)<sub>4</sub> complex, which is subsequently reduced by excess iron carbonyl. Thus, the reaction qualifies as a disproportionation of the iron carbonyl. Further investigations reveal that 79 was also formed in reactions of other diazaphospholenes (44, 102, 103) with Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>. However, because isolation of pure product was in these cases severely complicated by the presence of further side-products, these approaches are considered synthetically not useful.

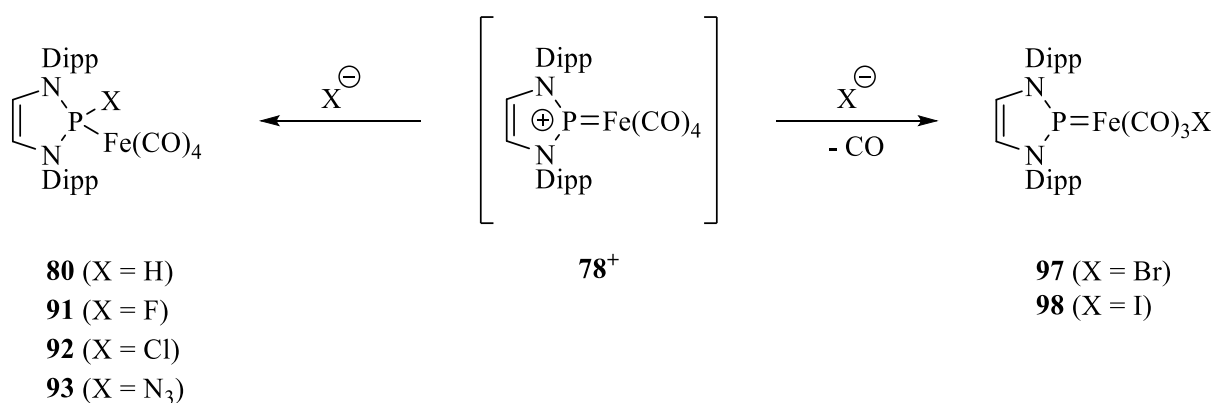
Because selective C4-deprotonation of 78<sup>+</sup> remains unfeasible due to its high reactivity, a CO ligand in [78]OTf was substituted by PPh<sub>3</sub> to decrease the electrophilicity of the iron-center and to provide a better steric shielding. The resulting complex [87]OTf was isolated and spectroscopically characterized. Even if reactions of [87]OTf with bases at RT were likewise unselective, a zwitterionic borate 89 generated by deprotonation at low temperature and

subsequent trapping of the in situ generated species with  $\text{BEt}_3$  could be isolated as a crude product and be spectroscopically and structurally characterized (Figure 7).



**Figure 7:** C4-deprotonation of **[87]OTf** and the subsequent trapping with  $\text{BEt}_3$  yielding in the formation of adduct **89**.

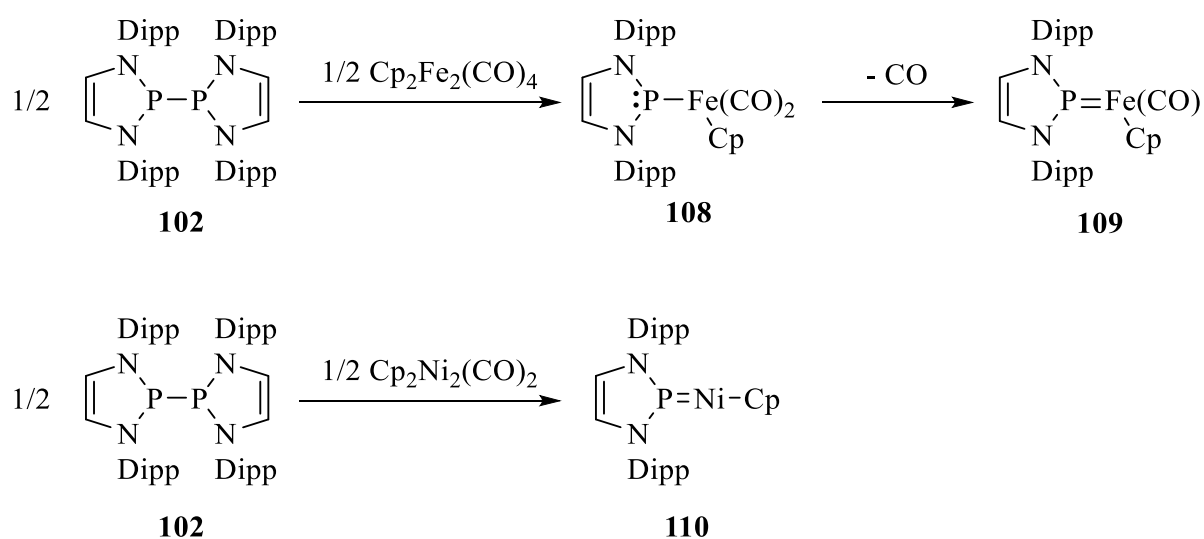
In contrast to the reaction of **[78]OTf** with  $\text{PPh}_3$  involving nucleophilic substitution of a carbonyl ligand, the reaction of **[78]OTf** with  $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$  proceeded under nucleophilic attack of the hydride at the NHP phosphorus and reveals thus the typical reactivity pattern of a Fischer-Carbene type NHP complex. The resulting neutral phosphine iron tetracarbonyl complex **80** could be isolated and characterized. The reactions of **[78]OTf** with fluoride, chloride and azide proceeded in an analogous manner to furnish isosteric (pseudo)halophosphine- $\text{Fe}(\text{CO})_4$  complexes **91**, **92** und **93**, while the treatment with bromide and iodide resulted in decarbonylation and insertion of a  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -fragment into the P-X bond to yield the complex NHP-iron halides **97** and **98** (Figure 8). These reactions reveal an ambiphilic character of **78<sup>+</sup>** which might be explained by a decreasing stability of the P-Br and P-I bonds. All complexes obtained could be isolated and structurally characterized.



**Figure 8:** Ambiphilic reactivity in reactions of **78<sup>+</sup>** with various nucleophiles.

The third part of this work focused on the synthesis of diazaphosphenium iron carbonyl complexes bearing an additional Cp ligand. The synthetic approach was based on the treatment of a bisdiazaphosphenyl **102** with a dimeric iron(I) precursor  $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$ . In the course of

this reaction, the sequential formation of two products **108** and **109** was detected (Figure 9). Both complexes could be independently synthesized, isolated and characterized. The initially formed complex **108** represents an already established<sup>[41]</sup> type of phosphonium complex with a pure M-P  $\sigma$ -bond, which was described as a dative interaction between either a 18 valence-electron metal-complex fragment with a NHP-cation<sup>[41]</sup> or a 16 valence-electron metal-complex fragment with a terminal NHP-anion,<sup>[42]</sup> respectively. In complex **109**, which forms through decarbonylation of **108**, the P-atom adopts a Fischer-carbene type<sup>[26,28]</sup> coordination mode with a trigonal-planar geometry and a short P-Fe bond. This bonding motif is unprecedented in NHP-Cp complexes of iron.



**Figure 9:** Formation of the diazaphospholenium-Cp-complexes of iron and nickel.

In an analogous synthetic approach, a NHP-Cp nickel complex **110**, which is an isoelectronic analogue of **109**, and represents the first NHP-Cp transition metal complex without additional carbonyl ligand, was prepared and isolated (Figure 9). As a notable feature, **110** reveals an exceptionally short P-Ni bond indicating strong  $\pi$ -interactions between the phosphonium ligand and the metal.

In conclusion, the „non-innocence“ of transition metal bound NHP ligands as well as the application of NHP-complexes in catalysis could be further manifested in this thesis. Moreover, the possibility to functionalize the P-M bond and the NHP-„backbone“ for obtaining novel phosphine nitrosyl ferrate complexes was pointed out. The products are promising candidates for nucleophilic transition metal catalysis.<sup>[137]</sup> Additionally, ambiphilic behavior, which has up to date only been reported for neutral<sup>[72,170]</sup> and anionic<sup>[29]</sup> phosphonium-complexes, was for the first time demonstrated for a cationic NHP complex (**78<sup>+</sup>**). On top of that, it was shown for

the first time that also cationic diazaphosphenium complexes are amenable to C4-deprotonation.

## 8. Experimentalteil

### 8.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Empfindlichkeit der meisten verwendeten Edukte und der Produkte gegen Wasser und/oder Luftsauerstoff wurden alle Reaktionen (sofern nicht anderweitig angegeben) unter Intergas-Atmosphäre (Argon/Stickstoff) und unter Verwendung von Schlenk- und Gloveboxen-Technik durchgeführt. Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren aufgereinigt und getrocknet.<sup>[198]</sup>

Folgende Verbindungen wurden nach Literatur bekannten Verfahren hergestellt:

2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **7**<sup>[106]</sup>

2-Bromo-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **94**<sup>[199]</sup>

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholenium-Triflat **29**<sup>[89]</sup>

2-Azido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **44**<sup>[104]</sup>

Bis-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholenyl **93**<sup>[200]</sup>

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholidinium-Triflat **31**<sup>[17]</sup>

PPN[Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>]<sup>[65]</sup>

PPN[Cr(NO)(CO)<sub>4</sub>]<sup>[66]</sup>

NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub><sup>[201]</sup>

[Fe(CO)<sub>3</sub>(BDA)]<sup>[202]</sup>

[PPN]Cl<sup>[203]</sup>

### 8.2 Analytische Methoden

#### NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an einem *Bruker AV 250* oder einem *Bruker AV 400* Spektrometer und sofern nicht anders angegeben bei 303 K aufgenommen. Die Messungen wurden von Prof. Dr. Dietrich Gudat, Benjamin Rau oder Barbara Förtsch durchgeführt. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und gegen einen externen Standard (folgende Aufzählung) referenziert. Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben.

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

$^{13}\text{C}$ -NMR: 100.5/62.9 MHz, ext. Standard: TMS,  $\delta = 0.0$  ppm, ( $\Xi = 25.145020$  MHz).

$^{31}\text{P}$ -NMR: 161.9/101.2 MHz, ext. Standard: 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta = 0.0$  ppm, ( $\Xi = 40.480747$  MHz).

$^{29}\text{Si}$ -NMR: 79.5/49.7 MHz, ext. Standard: TMS,  $\delta = 0.0$ , ( $\Xi = 19.867187$  MHz).

$^{11}\text{B}$ -NMR: 128.4/80.3 MHz, ext. Standard:  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\delta = 0.0$ , ( $\Xi = 32.083974$  MHz).

$^{119}\text{Sn}$ -NMR: 93.2 MHz, ext. Standard:  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ,  $\delta = 0.0$ , ( $\Xi = 37.290632$  MHz).

### FT-IR Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem *Thermo Scientific Nicolet iS5*-Spektrometer mit MCTA-Detektor und Smart-Orbit-ATR-Einheit mit Diamant-Kristall aufgenommen.

### Elementaranalyse

Die CHN-Analysen wurden von Barbara Förtsch an einem *Micro Cube* von *Elementar* gemessen.

### Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Röntgendiffraktometrische Messungen wurden von Dr. Wolfgang Frey an ein *Bruker AXS Nanostar C* Diffraktometer mit einem *Kappa Apex II Duo CCD*-Detektor und einer *KRYO-FLEX*-Kühlung bei 100(2) K oder 130(2) K unter Verwendung von  $\text{Mo-K}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71703 \text{ \AA}$ ) oder  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Einkristalle wurden unter perfluoriertem Öl (FOMBLIN Y) ausgewählt, auf eine Nylonschleife aufgebracht und direkt in einem gekühlten Stickstoffstrom vermessen. Zur Strukturlösungen und Verfeinerung wurde das Programmpaket *SHELXS*, *SHELXL* und *SHELXTL-Plus* verwendet.<sup>[204]</sup> Die Strukturlösung wurde im Falle von **28** und **30** von Dr. Simon H. Schindwein durchgeführt. Die gelösten Strukturen von **28**, **30**, **32**, **33** und **49** wurden zusätzlich von Dr. Martin Nieger überprüft und überarbeitet. Daten und Einzelheiten zur Lösung und Verfeinerung sind dem kristallographischen Anhang zu entnehmen.



## UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden von Dipl. Chem. Katharina Beyer an einem *J&M TIDAS* Spektrophotometer gemessen.

## Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die Cyclovoltammogramme wurden von Dipl. Chem. Katharina Beyer oder Dr. Christina Sondermann an einem Gerät der Firma *EG&Princeton Applied Research* bestehend aus einem Potentiostat/Galvanostat *M 27A* und einem Funktionsgenerator *M 175* aufgenommen. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung bestehend aus Arbeitselektrode (Platin), Gegenelektrode (Platin) und Referenzelektrode (Silber-Draht) verwendet. Die Messungen wurden in einer 0.1 M *nBu<sub>4</sub>NOTf*-Lösung in THF unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Alle Potentiale sind auf den internen Standard *Fc/Fc<sup>+</sup>* referenziert.

## IR-Spektroelektrochemie

IR-spektroelektrochemische Messungen wurden von Dr. Christina Sondermann oder Dr. Sonja Bauer an einem *Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR* Spektrometer in einer *OTTLE*-Zelle (optically transparent thin-layer electrochemical cell)<sup>[205]</sup> durchgeführt. Tieftemperaturmessungen wurden bei 203 K an einer Tieftemperatur-*OTTLE*-Zelle mit Kryostat<sup>[206,207]</sup> aufgenommen. Das Potential an den Elektroden wurde jeweils mit einem *PGSTAT101* Potentiostat von *Metrohm Autolab B.V.* gesteuert.

## EPR-Spektroskopie

EPR-Spektren wurden an einem *Magnetech MiniScope MS5000* bei einer X-Band-Mikrowellenfrequenz von 9.5 GHz aufgenommen. Die elektrochemische Erzeugung paramagnetischer Spezies erfolgte in situ in einer Zweielektroden-Kapillare in einer 0.2 M *nBu<sub>4</sub>NOTf*-Lösung in THF.<sup>[208]</sup> Experimentelle Spektren wurden mit Hilfe von *Easyspin*<sup>[209]</sup> simuliert.

## Katalyse-Studien

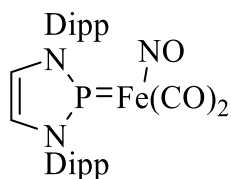
Die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von **PPh<sub>4</sub>[40]** wurden wie für den TBAFe-Katalysator beschrieben in der allylischen Substitution,<sup>[137]</sup> in Carbentransfer-Reaktionen<sup>[138,144]</sup> und CH-Aminierungen<sup>[145]</sup> von Adrian Bürstner (B. Sc.) im Zuge eines gemeinsamen Forschungspraktikums<sup>[146]</sup> im AK Plietker im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart unter der Betreuung von Franziska Bächtle (M. Sc.) durchgeführt. Die verwendeten Substrate und Lösungsmittel wurden dem Laborbestand des AK Plietkers entnommen und wie beschrieben synthetisiert und aufgereinigt.<sup>[137,138,144,210]</sup>

## DFT-Rechnungen

Theoretische Rechnungen wurden von Prof. Dr. Dietrich Gudat mit dem Programm *Gaussian 09*<sup>[211]</sup> durchgeführt. Geometrieoptimierungen wurden mit den Funktionalen B3LYP<sup>[95]</sup> und  $\omega$ B97xD<sup>[96]</sup> und unter Verwendung eines aug-cc-pVDZ<sup>[97-99]</sup> Basissatzes durchgeführt. Durch die Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen auf demselben Niveau wurde sichergestellt, dass die erhaltenen stationären Punkte Minima auf der Potentialhyperfläche sind. Anhand der harmonischen Schwingungsfrequenzen wurde die Gibb'sche freie Enthalpie  $\Delta G$  berechnet. Für NBO Populationsanalysen wurde das Programm NBO 6.0<sup>[100]</sup> verwendet. *Single Point* CASPT2(n,n)/cc-pVDZ Rechnungen für **H-28** (n = 4) und **{28}<sup>-</sup>** (n = 5) wurden an den DFT-optimierten Strukturen unter Verwendung von zwei Metall d-Orbitalen, dem  $\pi^*(\text{NO})$ -Orbital und für **{28}<sup>-</sup>** eines  $\pi^*(\text{N-P-N})$  Orbital, welches auf dem NHP-Fragment liegt, als *Active Space* durchgeführt. Elektronische Spektren und *Natural Transition Orbitals*<sup>[93]</sup> wurden auf dem TD-RCAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ-Niveau basierend auf den  $\omega$ B97xD/aug-cc-pVDZ-Geometrien berechnet. Das Programm GABEDIT<sup>[212]</sup> wurde zur Visualisierung verwendet.

## 8.3 Synthesen

### Synthese von 28



### 28

Diazaphospholeniumsals **29[OTf]** (1.11 g, 2.00 mmol) und  $\text{PPN}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  (1.42 g, 2.00 mmol) wurden in THF (30 ml) gelöst. Nach wenigen Minuten verfärbte sich die gelbe Suspension unter starker Gasentwicklung rot. Nach 30-minütigem Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (40 ml) aufgenommen und filtriert. Die erhaltene rote Lösung wurde auf 30 ml eingengt und 24 h bei  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt wurde in Form roter Kristalle erhalten und konnte durch Filtration isoliert werden.

**Ausbeute:** 44 % (480 mg, 0.87 mmol).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.25-7.04 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.36 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 5.7\text{ Hz}$ , 2 H, NCH), 3.09 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 4 H, CH), 1.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 239.1 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 218.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.8\text{ Hz}$ , CO), 146.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.7\text{ Hz}$ , *o*-C), 132.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.2\text{ Hz}$ , *ipso*-C), 130.2 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1.7\text{ Hz}$ , *p*-C), 126.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 3.3\text{ Hz}$ , NCH), 124.3 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.0\text{ Hz}$ , *m*-C), 29.0 (s, CH), 24.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.0 (s,  $\text{CH}_3$ ).

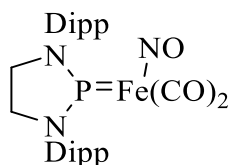
**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1981 (s), 1921 (s)  $\nu\text{CO}$ , 1698 (s)  $\nu\text{NO}$ .

**IR** (n-Hexan):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2000 (m), 1951 (m)  $\nu\text{CO}$ , 1735 (m)  $\nu\text{NO}$ .

**UV-VIS** (MeCN,  $c = 4.0 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$  [ $\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ]) 366 (6600), 450 (sh).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{FeN}_3\text{O}_3\text{P}$  (549.43): C 61.21, H 6.60, N 7.65; gemessen C 61.35, H 6.65, N 7.59.

## Synthese von 32



Diazaphospholidiniumsalz **31[OTf]** (0.56 g, 1.00 mmol) und PPN[Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>] (0.71 g, 1.00 mmol) wurden in THF (15 ml) gelöst. Nach wenigen Minuten verfärbte sich die gelbe Suspension unter starker Gasentwicklung orange. Nach 30-minütigem Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (40 ml) aufgenommen und filtriert. Die erhaltene gelb-orange Lösung wurde auf 20 ml eingengt und 24 h bei -24 °C gelagert. Das Produkt wurde in Form oranger Kristalle erhalten und konnte durch Filtration isoliert werden.

**Ausbeute:** 9 % (50 mg, 0.09 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 7.23-7.05 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 4.2 Hz, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 3.38 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH), 1.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 281.4 (s).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 221.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.8 Hz, CO), 149.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, *o*-C), 135.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.4 Hz, *ipso*-C), 131.8 (br, *p*-C), 126.2 (br, *m*-C), 56.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, NCH<sub>2</sub>), 31.4 (s, CH), 27.5 (s, CH<sub>3</sub>), 26.1 (s, CH<sub>3</sub>).

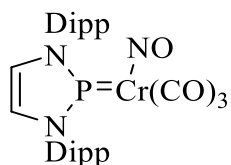
**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1987 (s), 1974 (s), 1928 (s), 1916 (s)  $\nu$ CO; 1728 (s), 1698 (s)  $\nu$ NO.

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1994 (m), 1940 (m)  $\nu$ CO; 1724 (m)  $\nu$ NO.

**UV-VIS** (MeCN, *c* = 1.9 · 10<sup>-4</sup> M):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon_{\text{max}}$  [l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]) 345 (2200), 420 (sh).

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P (549.43): C 60.99, H 6.95, N 7.62; gemessen C 56.28, H 6.80, N 6.91.

## Synthese von 30



Diazaphospholeniumsals **29[OTf]** (0.56 g, 1.00 mmol) und  $\text{PPN}[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CO})_4]$  (0.74 g, 1 mmol) wurden in THF (15 ml) gelöst. Die tief-rote Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (40 ml) aufgenommen und filtriert. Die erhaltene weinrote Lösung wurde auf 20 ml eingengt und 24 h bei  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt wurde in Form tiefroter Kristalle erhalten und konnte durch Filtration isoliert werden.

**Ausbeute:** 47 % (270 mg, 0.47 mmol).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.28-7.06 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.18 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.3\text{ Hz}$ , 2H, NCH), 3.16 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 4H, CH), 1.32 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 269.8 (s).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 231.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15.6\text{ Hz}$ , CO), 146.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.5\text{ Hz}$ , *o*-C), 132.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.0\text{ Hz}$ , *ipso*-C), 129.6 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1.5\text{ Hz}$ , *p*-C), 124.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 1.8\text{ Hz}$ , NCH), 123.9 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.3\text{ Hz}$ , *m*-C), 28.1 (s, CH), 23.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 22.2 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2016 (m), 1951 (m) 1931 (s)  $\nu\text{CO}$ , 1664 (s)  $\nu\text{NO}$ .

**IR** (n-Hexan):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2025 (m), 1968 (bs, m)  $\nu\text{CO}$ , 1688 (m)  $\nu\text{NO}$ .

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{CrN}_3\text{O}_4\text{P}$  (573.59): C 60.73, H 6.33, N 7.33; gemessen C 60.84, H 6.43, N 7.22.

### Katalytische Dehydrogenierung von DMAB mit **30**

In einem NMR-Röhrchen wurden **30** (14.3 mg, 0.025 mmol) und DMAB (30 mg, 0.5 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 ml) gelöst. Nach 7 d bei RT konnte im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum der vollständige Abbau von DMAB und die Bildung von [Me<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> als Hauptprodukt beobachtet werden. Die Bildung von H<sub>2</sub> konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie ( $\delta$  <sup>1</sup>H = 4.47 ppm in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub><sup>[130]</sup>) verifiziert werden. Die Produktverteilung wurde durch Integration des <sup>11</sup>B-NMR Spektrums bestimmt.

**<sup>11</sup>B-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm]: 5.4 (t, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 112 Hz, [Me<sub>2</sub>NBH<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[129]</sup> 80 %), 21.0 (bs, nicht identifiziertes Produkt, 10 %), 29.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 141 Hz, HB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[126]</sup> 6 %), 31.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 140 Hz, nicht identifiziertes Produkt, 4 %).

### Katalytische Dehydrogenierung von NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> mit **30** bei RT

In einem Schlenkkolben wurden **30** (19 mg, 0.03 mmol) und NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> (100 mg, 3.25 mmol) in THF (10 ml) gelöst und bei RT gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>11</sup>B-NMR verfolgt. Die Bildung von H<sub>2</sub> konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie ( $\delta$  <sup>1</sup>H = 4.55 ppm in THF<sup>[130]</sup>) verifiziert werden. Mit zunehmender Reaktionsdauer konnte eine vollständige Entfärbung der zu Beginn roten Reaktionsmischung beobachtet werden. Nach 3-wöchigem Rühren bei RT war eine vollständige Entfärbung und keine weitere Umsetzung von nicht reagiertem NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> zu beobachten. <sup>31</sup>P-NMR Spektren zeigen eine langsame Zersetzung von **30** ( $\delta$  <sup>31</sup>P = 268.4 ppm). Aufgrund der Überlagerung einiger Signale konnte keine sinnvolle Produktverteilung durch Integration des <sup>11</sup>B-NMR Spektrums bestimmt werden. Als Hauptprodukte werden Cyclotriborazan und Bicyclodiborazan erhalten. Die borhaltigen Abbauprodukte wurden anhand ihrer <sup>11</sup>B-NMR Verschiebung identifiziert.<sup>[115,119]</sup>

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (THF)  $\delta$  [ppm]: 83.0 (bs, **59**<sup>[134]</sup>).

**<sup>11</sup>B-NMR** {<sup>1</sup>H} (THF)  $\delta$  [ppm]: -24.2 (s, Bicyclodiborazan), -22.1 (s, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>), -11.4 (s, Cyclotriborazan, Bicyclodiborazan), -5.4 (s, Bicyclodiborazan), 25.7 (bs, Polyborazylen), 30.5 (s, Borazin).

### Katalytische Dehydrogenierung von $\text{NH}_3\text{BH}_3$ mit **30** bei 50 °C

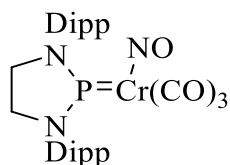
In einem Schlenkkolben wurden **30** (19 mg, 0.03 mmol) und  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  (100 mg, 3.25 mmol) in THF (10 ml) gelöst und bei 50 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR verfolgt. Die Bildung von  $\text{H}_2$  konnte mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie ( $\delta ^1\text{H} = 4.55$  ppm in THF<sup>[130]</sup>) verifiziert werden. Mit zunehmender Reaktionsdauer konnte eine vollständige Entfärbung der zu Beginn roten Reaktionsmischung beobachtet werden. Nach 7-tägigem Rühren bei 50 °C war eine vollständige Entfärbung sowie die vollständige Umsetzung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  zu beobachten.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren zeigen eine langsame Zersetzung von **30** ( $\delta ^{31}\text{P} = 268.4$  ppm). Aufgrund der Überlagerung einiger Signale konnte keine sinnvolle Produktverteilung durch Integration des  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrums bestimmt werden. Als Hauptprodukte wurden Polyborazylene und Borazin erhalten. Die borhaltigen Abbauprodukte wurden anhand ihrer  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebung identifiziert.<sup>[115,119,134]</sup>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$  [ppm]: 83.0 (bs, **59**<sup>[134]</sup>).

$^{11}\text{B}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$  (THF)  $\delta$  [ppm]: -40.8 (m, **59**), -26.1 (nicht identifiziertes Produkt), -24.2 (s, Bicyclodiborazan), -22.0 (s,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ), -11.2 (s, Cyclotriborazan, Bicyclodiborazan), -5.1 (s, Bicyclodiborazan), -2.9 (nicht identifiziertes Produkt), 25.7 (bs, Polyborazylene), 30.5 (s, Borazin).

Um kolloidale Nebenprodukte als katalytisch aktive Spezies auszuschließen, wurden sämtliche Dehydrogenierungsreaktionen mit identischen Ansätzen unter Zugabe eines Tropfen Quecksilber unter analogen Bedingungen durchgeführt. Hierbei konnte keine signifikante Änderung der Reaktivität beobachtet werden.

## Synthese von 33



### 33

Diazaphospholidiniumsalz **31[OTf]** (0.38 g, 0.68 mmol) und PPN[Cr(NO)(CO)<sub>4</sub>] (0.60 g, 0.82 mmol) wurden in THF (10 ml) gelöst. Die tief-rote Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt. Unter starker Gasentwicklung verfärbte sich die Lösung rot-orange. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (30 ml) aufgenommen und filtriert. Die erhaltene orange-rote Lösung wurde auf 15 ml eingengt und 24 h bei -24 °C gelagert. Das Produkt wurde in Form orange-roter Kristalle erhalten und durch Filtration abgetrennt.

**Ausbeute:** 14 % (55 mg, 0.10 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 7.29-7.01 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 3.5 Hz, 4H, NCH), 3.33 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4H, CH), 1.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 303.3 (s).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 230.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.8 Hz, CO), 148.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.2 Hz, *o*-C), 134.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.1 Hz, *ipso*-C), 129.7 (d, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> = 1.5 Hz, *p*-C), 124.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.2 Hz, *m*-C), 53.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2.0 Hz, NCH<sub>2</sub>), 28.9 (s, CH), 25.0 (s, CH<sub>3</sub>), 23.7 (s, CH<sub>3</sub>).

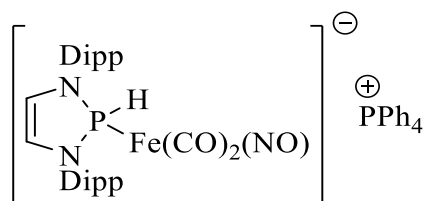
**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2023 (m), 1958 (m) 1929 (s)  $\nu$ CO, 1656 (s)  $\nu$ NO.

**IR** (THF):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2029 (w), 1966 (m)  $\nu$ CO, 1678 (m)  $\nu$ NO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>CrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P (575.61): C 60.51, H 6.65, N 7.30; gemessen C 62.75, H 7.57, N 6.79.



## Synthese von PPh<sub>4</sub>[39]<sup>[85]</sup>



**28** (0.25 mmol, 140 mg) wurde in Ether (10 ml) gelöst und Superhydridlösung (1M in THF, 0.28 mmol, 0.28 ml) bei RT zugegeben. Nach Zugabe des Superhydrids verfärbte sich die Lösung von rot nach gelb. Nach 20-stündigem Rühren bei RT wurde die Lösung zu einer Suspension von PPh<sub>4</sub>Cl (38 mmol, 140 mg) in Ether (5 ml) zugegeben. Die Suspension wurde 20 h gerührt. Hierbei bildete sich ein gelber Niederschlag. Dieser wurde filtriert und mit Ether (10 ml) gewaschen. Anschließend wurde der gelbe Feststoff in Toluol (40 ml) aufgenommen und von farblosen Rückständen befreit. Nach 24 h bei -24 °C wurden aus der gelb-orangen Lösung gelbe Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 43 % (95 mg, 0.11 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 9.32 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 286 Hz, 1H, PH), 7.38-7.00 (m, 26H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.5 Hz, 2H, NCH), 4.21 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH), 3.79 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, CH), 1.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 139.6 (s, P[**39**]), 22.4 (s, PPh<sub>4</sub>).

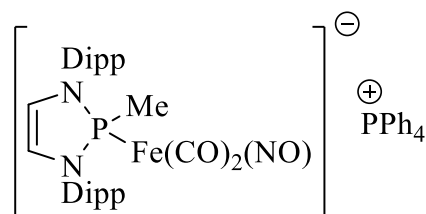
**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 139.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 286 Hz, P[**39**]), 22.3 (bs, PPh<sub>4</sub>).

Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte kein vernünftig interpretierbares <sup>13</sup>C-NMR Spektrum erhalten werden.

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2066 (w)  $\nu$ PH, 1897 (s), 1820 (s)  $\nu$ CO, 1622 (s)  $\nu$ NO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>57</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (889.84): C 70.19, H 6.46, N 4.72; gemessen C: 67.29, H: 6.32, N: 4.45.

## Synthese von PPh<sub>4</sub>[40]<sup>[85]</sup>



**PPh<sub>4</sub>[40]**

**28** (0.20 mmol, 110 mg) wurde in Ether (10 ml) gelöst und MeLi-Lösung (1.6M in Ether, 0.22 mmol, 0.14 ml) bei RT zugegeben. Nach Zugabe des MeLi verfärbte sich die Lösung von rot nach gelb. Nach 20-stündigem Rühren bei RT wurde die Lösung zu einer Suspension von PPh<sub>4</sub>Cl (30 mmol, 110 mg) in Ether (5 ml) zugegeben. Die Suspension wurde 20 Stunden gerührt. Hierbei bildete sich ein gelber Niederschlag. Dieser wurde filtriert und mit Ether (15 ml) gewaschen. Anschließend wurde der gelbe Feststoff in Toluol (40 ml) aufgenommen und von farblosen Rückständen abgetrennt. Nach 24 h bei -24 °C wurden aus der rot-orangen Lösung orange Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 47 % (85 mg, 0.09 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm]: 7.93-7.65 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.27-7.05 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 4.7 Hz, 2H, NCH), 3.97 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH), 3.77 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH), 1.47 (s, 3H, PCH<sub>3</sub>), 1.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

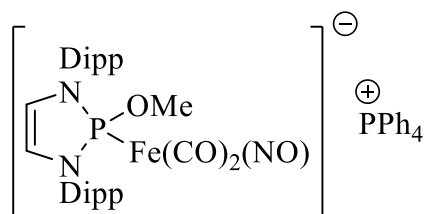
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (THF-d<sub>8</sub>): δ [ppm]: 168.9 (s, P[**40**]), 24.0 (s, PPh<sub>4</sub>).

Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte kein vernünftig interpretierbares <sup>13</sup>C-NMR Spektrum erhalten werden.

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1888 (s), 1810 (s)  $\nu$ CO, 1604 (s)  $\nu$ NO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>53</sub>H<sub>59</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (903.84): C 70.43, H 6.58, N 4.65; gemessen C: 70.04, H: 6.61, N: 4.64.

## Synthese von PPh<sub>4</sub>[46]



**PPh<sub>4</sub>[46]**

**28** (0.40 mmol, 220 mg) und Natriummethanolat (0.44 mmol, 24 mg) wurde in THF (20 ml) gelöst und für 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf PPh<sub>4</sub>Cl (0.60 mmol, 200 mg) gegeben und weitere 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand mit Hexan (30 ml) gewaschen. Der erhaltene gelbe Rückstand wurde aus Toluol bei -24 °C umkristallisiert und die erhaltenen gelben Kristalle abfiltriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 17 % (63 mg, 0.06 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 7.39-6.94 (m, 26H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.6 Hz, 2H, NCH), 4.44 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH), 4.05 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH), 3.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 12.1 Hz, 3H, POCH<sub>3</sub>), 1.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 184.4 (s, P[**46**]), 23.6 (s, PPh<sub>4</sub>).

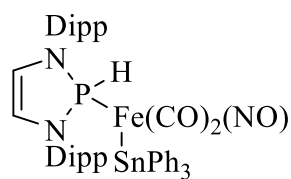
**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 184.4 (m, P[**46**]), 23.6 (bs, PPh<sub>4</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 230.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 1.3 Hz, CO), 150.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, *o*-C), 149.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.9 Hz, *o*-C), 139.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.8 Hz, *ipso*-C), 134.9 (s, *p*-C (PPh<sub>4</sub>)), 134.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, *m*-C (PPh<sub>4</sub>)), 130.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, *o*-C (PPh<sub>4</sub>)), 127.0 (s, *p*-C), 123.5 (s, *m*-C), 123.3 (s, *m*-C), 117.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.0 Hz, NCH), 117.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 89.4 Hz, *ipso*-C (PPh<sub>4</sub>)), 53.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.1 Hz, OCH<sub>3</sub>), 29.2 (s, CH), 27.9 (s, CH), 27.2 (s, CH<sub>3</sub>), 26.1 (s, CH<sub>3</sub>), 24.1 (s, CH<sub>3</sub>), 23.4 (s, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1904 (s), 1826 (s),  $\nu$ CO, 1605 (s)  $\nu$ NO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>53</sub>H<sub>59</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (919.86): C 69.20, H 6.47, N 4.57; gemessen C 68.47, H 6.45, N 4.51.

## Synthese von 49



**PPh<sub>4</sub>[39]** (0.17 mmol, 150 mg) und Ph<sub>3</sub>SnCl (0.17 mmol, 65 mg) wurden in Benzol (10 ml) gelöst und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene gelbe Rückstand mit n-Hexan (20 ml) extrahiert und filtriert. Nach 24 h bei -24 °C wurden aus dem Filtrat gelbe Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 26 % (40 mg, 0.03 mmol).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 9.66 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 335 Hz, 1H, PH), 7.90-7.60 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*ortho*)) 7.25-6.95 (m, 15H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*meta, para*)), 5.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.7 Hz, 2H, NCH), 3.67 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH), 3.36 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, CH), 1.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.14 (m, 18H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 133.6 (s, <sup>2</sup>J<sub>P119Sn</sub> = 98 Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 133.6 (dt, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 335 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PSn</sub> = 98 Hz).

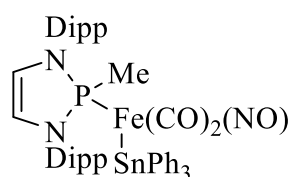
**<sup>119</sup>Sn-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 48.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P119Sn</sub> = 98 Hz).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 208.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 19.9 Hz, CO), 148.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, *o*-C), 148.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.7 Hz, *o*-C), 140.8 (d, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> = 1.5 Hz, *p*-C), 135.9 (s, *o*-C), 133.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz, *ipso*-C), 128.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.6 Hz, *m*-C), 127.9 (s, *p*-C), 127.6 (s, *m*-C), 123.6 (s, *ipso*-C), 123.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.4 Hz, *m*-C) 121.4 (bs, NCH), 28.9 (s, CH), 27.8 (s, CH), 25.5 (s, CH<sub>3</sub>), 23.6 (s, CH<sub>3</sub>), 22.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.7 (s, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2154 (w)  $\nu$ PH, 1987 (m), 1932 (s)  $\nu$ CO, 1731 (s)  $\nu$ NO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>51</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PSn (899.46): C 61.43, H 5.72, N 4.67  
gemessen: C 61.13, H 5.76, N 4.69.

## Synthese von 50



**28** (0.20 mmol, 110 mg) wurde in Ether (10 ml) gelöst und MeLi-Lösung (1.6M in Ether, 0.22 mmol, 0.14 ml) bei RT zugegeben. Nach Zugabe des MeLi verfärbte sich die Lösung von rot nach gelb. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde die Lösung zu einer Suspension von PPh<sub>4</sub>Cl (30 mmol, 110 mg) in Ether (5 ml) zugegeben. Die Suspension wurde 20 Stunden gerührt. Hierbei bildete sich ein gelber Niederschlag. Dieser wurde filtriert in Toluol (40 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde eine Ph<sub>3</sub>SnCl-Lösung (0.20 mmol, 77 mg in 2 ml Toluol) zugegeben und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Hexan (10 ml) aufgenommen und filtriert. Nach 24 h bei -24 °C wurden aus der orangen Lösung orange Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 23 % (85 mg, 0.09 mmol)

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 7.95-7.66 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*ortho*)) 7.26-7.00 (m, 15H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*meta, para*)), 5.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.2 Hz, 2H, NCH), 3.69 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, CH), 3.49 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H, CH), 1.69 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 3.8 Hz, PCH<sub>3</sub>) 1.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.24-1.14 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 163.5 (s, <sup>2</sup>J<sub>P119Sn</sub> = 81 Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 163.5 (m).

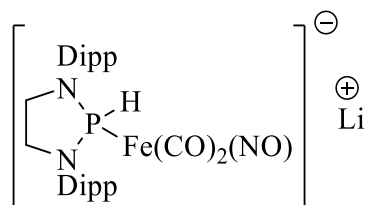
**<sup>119</sup>Sn-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 47.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P119Sn</sub> = 81 Hz).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 210.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 21.0 Hz, CO), 148.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.7 Hz, *o*-C), 148.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.8 Hz, *o*-C), 140.7 (d, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> = 1.4 Hz, *p*-C), 136.0 (s, *o*-C), 134.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2 Hz, *ipso*-C), 128.0 (s, *m*-C), 127.8 (s, *p*-C), 127.6 (s, *m*-C), 123.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 1.4 Hz, *m*-C) 119.8 (bs, NCH), 28.4 (s, CH), 27.8 (s, CH), 26.8 (s, PCH<sub>3</sub>), 26.6 (s, CH<sub>3</sub>), 24.9 (s, CH<sub>3</sub>), 22.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1983 (m), 1920 (s)  $\nu$ CO, 1729 (s)  $\nu$ NO

**Elementaranalyse:** berechnet für  $C_{47}H_{54}FeN_3O_3PSn$  (914.50): C 61.73, H 5.95, N 4.59  
gemessen: C 61.27, H 6.07, N 4.42.

### Reaktion von **32** mit $Li[HBEt_3]$ und $HNEt_3Cl$



**Li[41]**

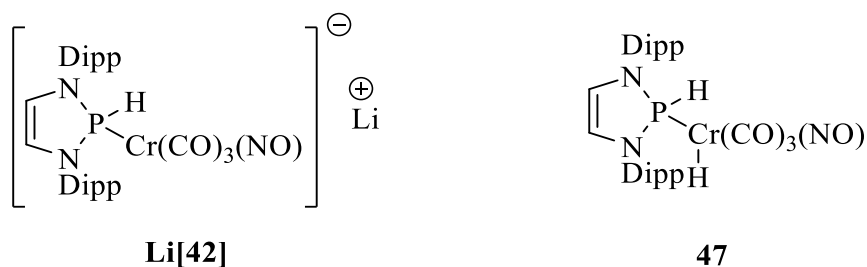
In einem NMR-Röhrchen wurde ein Überschuss von  $Li[HBEt_3]$  (50  $\mu$ L, 1 M Lösung in THF) zu einer Lösung von **32** (20 mg, 36  $\mu$ mol) in Ether (0.4 ml) zugegeben. Die Bildung von **Li[41]** konnte mittels  $^{31}P$ -NMR Spektroskopie verifiziert werden.

$^{31}P$ -NMR ( $Et_2O$ )  $\delta$  [ppm]: 132.3 (d,  $^1J_{PH} = 296$  Hz).

Zu dieser Lösung wurde anschließend ein Überschuss festes  $HNEt_3Cl$  zugegeben. Mittels  $^{31}P$ -NMR Spektroskopie konnte eine unselektive Reaktion beobachtet werden, die **32** als Hauptprodukt enthält.

$^{31}P$ -NMR ( $Et_2O$ ):  $\delta$  [ppm]: 279.7 (s, **32**), 136.6 (d,  $^1J_{PH} = 348$  Hz, nicht identifiziertes Produkt), 122.4 (d,  $^1J_{PH} = 303$  Hz nicht identifiziertes Produkt), 8.4 (s, nicht identifiziertes Produkt), 5.0 (d,  $^1J_{PH} = 607$  Hz, sekundäres Diazaphospholidinoxid<sup>[213]</sup>).

## Reaktion von **30** mit Li[HBET<sub>3</sub>] und HNEt<sub>3</sub>Cl



Zu einer Lösung von **30** (50 mg, 90  $\mu\text{mol}$ ) in Ether (5 ml) wurde Li[HBET<sub>3</sub>] (0.13 ml einer 1M Lösung in THF, 0.13 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Bildung von **Li[42]** konnte mittels NMR Spektroskopie belegt werden.

Ausgewählte spektroskopische Daten:

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 155.6 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 301$  Hz).

**<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P-HMQC** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  <sup>1</sup>H [ppm]: 9.58 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 301$  Hz, PH).

Für die Reaktion mit HNEt<sub>3</sub>Cl wurde eine neue etherische Lösung von **Li[42]** hergestellt und anschließend mit HNEt<sub>3</sub>Cl versetzt. Während die Suspension für 1 h bei RT gerührt wurde, verfärbte sich diese von tief-rot nach gelb. Diese wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Hierbei wurde **47** als Rohprodukt erhalten, welches nicht weiter aufgereinigt werden konnte.

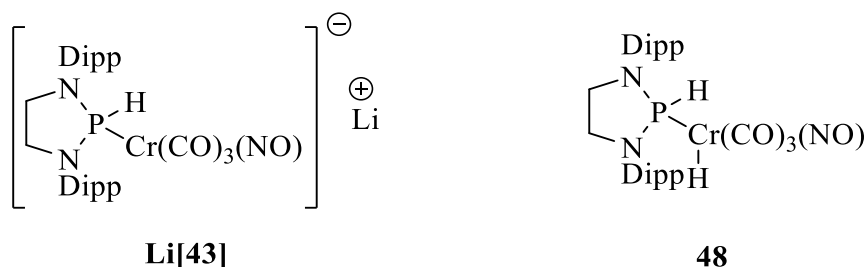
**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm]: 8.84 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 312$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1H, PH), 7.29-6.97 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.89 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 8.1$  Hz, 2H, NCH), 3.50 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H, CH), 3.18 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H, CH), 1.38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.13 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), -4.93 (dd,  $^2J_{\text{PH}} = 55$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 1H, CrH).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 134.0 (s).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 134.0 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 312$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 55$  Hz).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2138 (w)  $\nu_{\text{PH}}$ , 2066 (m), 1991 (s), 1960 (m), 1924 (m)  $\nu_{\text{CO}}$ , 1710 (s)  $\nu_{\text{NO}}$

## Reaktion von **33** mit Li[HBET<sub>3</sub>] und HNEt<sub>3</sub>Cl



In einem NMR-Röhrchen wurde ein Überschuss von Li[HBET<sub>3</sub>] (50  $\mu$ L, 1 M Lösung in THF) zu einer Lösung von **33** (20 mg, 35  $\mu$ mol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.4 ml) zugegeben. Die Bildung von **Li[43]** konnte mittels <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H,<sup>31</sup>P-HMQC NMR Spektroskopie verifiziert werden.

Ausgewählte spektroskopische Daten:

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 9.17 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 298 Hz, 1H, PH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 147.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 298 Hz).

Zu dieser Lösung wurde anschließend ein Überschuss festes HNEt<sub>3</sub>Cl zugegeben. Hierbei verfärbte sich die tief-rote Lösung gelb. Mittels <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H,<sup>31</sup>P-HMQC NMR Spektroskopie konnte die Bildung von **48** als Hauptprodukt bestätigt, das Produkt jedoch nicht isoliert werden.

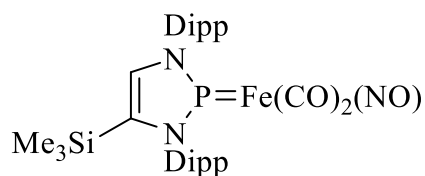
Ausgewählte spektroskopische Daten:

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 9.17 (br d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 310 Hz, 1H, PH), -5.23 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 52 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, CrH).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 127.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 310 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 52 Hz).



## Synthese von **52**



Zu einer Lösung von **28** (80 mg, 0.15 mmol, in 5 ml THF) wurde LDA-Lösung (23 mg, 0.22 mmol, in 3 ml THF) zugegeben und 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde TmsCl (30  $\mu$ l, 24 mg, 0.22 mmol) zugegeben und weitere 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (20 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf 10 ml und Lagerung für 24 h bei  $-24$  °C wurden rote Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 27 % (25 mg, 0.04 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.24-7.02 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.73 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 5.7$  Hz, 1 H, NCH), 3.13 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2 H, CH), 3.07 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2 H, CH), 1.43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), -0.17 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 250.2 (s).

**$^{29}\text{Si}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]:  $-7.5$  (s).

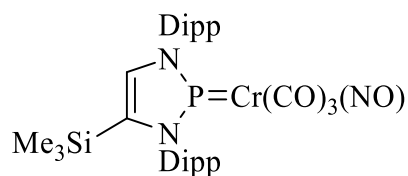
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 219.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz, CO), 147.3 (bs, *o*-C), 146.6 (bs, *o*-C), 140.0 (bs, *ipso*-C), 139.9 (bs, *ipso*-C), 136.2 (bs, NCH), 130.7 (bs, *p*-C), 130.5 (bs, *p*-C), 124.9 (bs, *m*-C), 124.8 (bs, *m*-C), 29.6 (s, CH), 29.3 (s, CH), 25.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 25.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.3 (s,  $\text{CH}_3$ ) 0.0 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1980 (s), 1926 (s),  $\nu\text{CO}$ ; 1704 (s)  $\nu\text{NO}$ .

**IR** (n-Hexan):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1982 (s), 1927 (s)  $\nu\text{CO}$ , 1706 (s)  $\nu\text{NO}$ .

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{FeN}_3\text{O}_3\text{PSi}$  (621.61): C 59.90, H 7.13, N 6.76; gemessen C 59.69, H 7.13, N 6.65.

## Synthese von 54



Zu einer Lösung von **30** (50 mg, 0.09 mmol, in 5 ml THF) wurde LDA-Lösung (14 mg, 0.13 mmol, in 2 ml THF) zugegeben und 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde TmsCl (23  $\mu$ l, 20 mg, 0.18 mmol) zugegeben und weitere 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (15 ml) aufgenommen und filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf 10 ml und Lagerung für 24 h bei -24 °C wurden tief-rote Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 33 % (20 mg, 0.03 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.31-7.02 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.52 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.2$  Hz, 1 H, NCH), 3.27-3.04 (m, 4 H, CH), 1.39 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), -0.19 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 278.8 (s).

**$^{29}\text{Si}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: -7.7 (s).

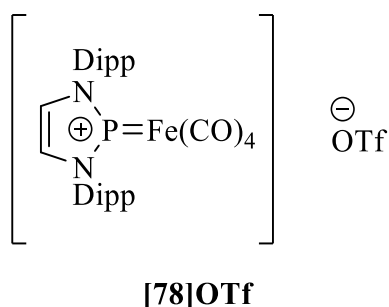
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 148.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz, *o*-C), 147.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz, *o*-C), 135.9 (s, NCH), 131.1 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz, *p*-C), 130.8 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1.2$  Hz, *p*-C), 125.5 (bs, *m*-C), 125.3 (bs, *m*-C), 29.5 (s, CH), 29.2 (s, CH), 25.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.2 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

Die Signale für die CO-Liganden und für die beiden *ipso*-Kohlenstoff-Atome konnten aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht identifiziert werden.

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2007 (m), 1934 (s + Schulter),  $\nu_{\text{CO}}$ ; 1665 (s)  $\nu_{\text{NO}}$ .

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{CrN}_3\text{O}_4\text{PSi}$  (645.78): C 59.52, H 6.87, N 6.51; gemessen C 58.55, H 7.56, N 6.36.

## Synthese von [78]OTf



Diazaphospholeniumsalz **29[OTf]** (0.56 g, 1 mmol) und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (0.36 g, 1 mmol) wurden in Ether (50 ml) suspendiert. Die Mischung wurde für 20 h bei RT gerührt. Hierbei bildete sich ein gelber Niederschlag. Dieser wurde filtriert und mit Ether (20 ml) gewaschen und getrocknet.

**Ausbeute:** 62 % (0.54 g, 0.62 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 8.16 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 8.6$  Hz, 2 H, NCH), 7.69-7.55 (ps-t, 2 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.47-7.34 (ps-d, 4 H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2.66 (bsept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4 H, CH), 1.33 (bd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 238.0 (s).

**$^{19}\text{F}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: -78.3 (s).

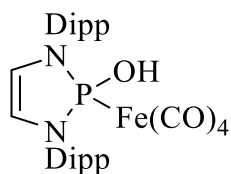
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 204.7 (bs, CO), 146.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz, *o*-C), 134.8 (bs, NCH), 132.8 (bs, *p*-C), 129.3 (bs, *ipso*-C), 125.5 (bd, d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.1$  Hz, *m*-C), 29.4 (s, CH), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.4 (s,  $\text{CH}_3$ ).

Das Signal für das Triflat-Anion konnte im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum nicht detektiert werden.

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2103 (s), 2037 (s), 2020 (s), 1948 (m)  $\nu\text{CO}$ .

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{F}_3\text{FeN}_2\text{O}_7\text{PS}$  (724.51): C 51.39, H 5.01, N 3.87; gemessen C 50.93, H 5.01, N 4.01.

## Umsetzung von [78]OTf mit Wasser



**86**

[78]OTf (45 mg, 0.062 mmol) wurde in nicht getrocknetem THF (5 ml) gelöst und unter für 1 h unter Normal-Atmosphäre gerührt. Die Lösung wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Signale konnten mit Hilfe eines <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P-HMQC NMR-Spektrums zugeordnet werden.

Ausgewählte spektroskopische Daten:

<sup>1</sup>H NMR (THF):  $\delta$  [ppm]: 9.77 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 9.0$  Hz, 1H, POH), 6.21 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 14.8$  Hz, 2 H, NCH).

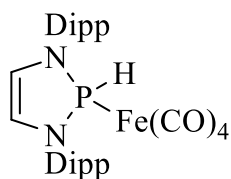
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (THF):  $\delta$  [ppm]: 144.0 (s).

Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der rote Rückstand ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und CDCl<sub>3</sub> jeweils stark verbreiterte Signale, was vermutlich auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen ist.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 148.8 (s).

<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]: 148.8 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 13.6$  Hz).

## Synthese von 80



### 80

**[78]OTf** (0.46 g, 0.64 mmol) wurde in Toluol (10 ml) gelöst und Li[HB<sub>3</sub>Et<sub>3</sub>] (0.64 ml einer 1 M Lösung in THF) zugegeben. Die Mischung wurde für 10 min bei RT gerührt. Die Lösung verfärbte sich von gelb nach braun. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan (20 ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf das halbe Volumen eingengt. Nach 24 h bei -24 °C wurden ocker-gelbe Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 30 % (0.11 g, 0.19 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 9.75 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 349 Hz, 1H, PH), 7.25-7.00 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 12.0 Hz, 2 H, NCH), 3.72 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CH), 3.30 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH), 1.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 137.6 (s).

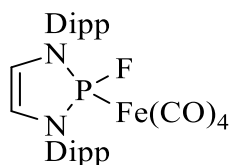
**<sup>31</sup>P NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 137.6 (dt, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 349 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 12.0 Hz).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 211.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 18.5 Hz, CO), 149.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.3 Hz, *o*-C), 148.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1.5 Hz, *o*-C), 133.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.5 Hz, *ipso*-C), 129.3 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 1.5 Hz, *p*-C), 124.7 (bs, *m*-C), 124.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.4 Hz, *m*-C), 121.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.5 Hz, NCH), 29.5 (s, CH), 28.4 (s, CH), 26.2 (s, CH<sub>3</sub>), 24.6 (s, CH<sub>3</sub>), 22.9 (s, CH<sub>3</sub>), 22.7 (s, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2185 (w)  $\nu$ PH, 2049 (m), 2022 (m), 1936 (s)  $\nu$ CO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (576.45): C 62.51, H 6.47, N 4.86; gemessen C 62.51, H 6.51, N 4.77.

## Synthese von 91



[78]OTf (0.36 g, 0.50 mmol) und TBAF (0.14 g, 0.55 mmol) wurde in Toluol (8 ml) suspendiert und für 0.5 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan (15 ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf das halbe Volumen eingeeengt. Nach 24 h bei -24 °C wurden gelbe Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 27 % (80 mg, 0.14 mmol)

**<sup>1</sup>H NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 7.28-6.99 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 9.6 Hz, 2 H, NCH), 3.67 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH), 3.19 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2 H, CH), 1.46-1.30 (m (2 sich überlagernde d) 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.17-1.04 (m (2 sich überlagernde d) 12 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 161.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 1175 Hz).

**<sup>31</sup>P NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm]: 161.5 (dt, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 1175 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 9.6 Hz).

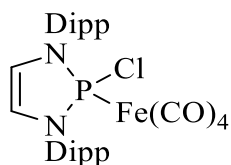
**<sup>19</sup>F NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm]: 30.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 1175 Hz).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm]: 211.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>FC</sub> = 3.8 Hz, CO), 148.4 (m, *o*-C), 147.5 (m, *o*-C), 132.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>FC</sub> = 1.2 Hz, *ipso*-C), 128.9 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 1.8 Hz, *p*-C), 124.0 (bs, *m*-C), 123.3 (bs, *m*-C), 118.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.5 Hz, NCH), 28.0 (s, CH), 27.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.7 Hz, CH), 25.8 (s, CH<sub>3</sub>), 24.3 (s, CH<sub>3</sub>), 22.7 (s, CH<sub>3</sub>), 21.7 (s, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2072 (m), 1988 (s), 1949 (s)  $\nu$ CO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>FFeN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (594.45): C 60.62, H 6.10, N 4.71; gemessen C 60.74, H 6.55, N 4.74.

## Synthese von 92



**92**

[78]OTf (0.36 g, 0.50 mmol) und [PPN]Cl (0.37 g, 0.55 mmol) wurde in Benzol (10 ml) suspendiert und für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan (20 ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf das halbe Volumen eingengt. Nach 24 h bei -24 °C wurden gelb-braune Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 17 % (50 mg, 0.08 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 7.26-6.96 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 6.7 Hz, 2 H, NCH), 4.09 (bbs, 2 H, CH), 3.15 (bbs, 2 H, CH), 1.40 (bd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (bm, 12 H, CH<sub>3</sub>).

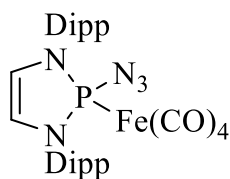
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 166.4 (s).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 213.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.2 Hz, CO), 149.5 (bm, *o*-C), 148.3 (bm, *o*-C), 133.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.3 Hz, *ipso*-C), 130.0 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, *p*-C), 125.5 (bm, *m*-C), 124.1 (bs, *m*-C), 121.5 (bs, NCH), 29.0 (bs, CH), 26.5 (bs, CH<sub>3</sub>), 25.4 (s, CH<sub>3</sub>), 24.4 (s, CH<sub>3</sub>), 22.2 (s, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2072 (m), 1987 (s), 1957 (s)  $\nu$ CO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>ClFeN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (594.45): C 58.98, H 5.94, N 4.59; gemessen C 58.90, H 6.11, N 4.60.

## Synthese von **93**



### **93**

**[78]OTf** (362 mg, 0.50 mmol) und  $\text{NaN}_3$  (36 mg, 0.55 mmol) wurde in Toluol (5 ml) suspendiert und für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan (15 ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf 10 ml eingeeengt. Nach 24 h bei  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  wurden gelbe Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** Das Produkt konnte nur mit Verunreinigungen einer weiteren Substanz (**94**) erhalten werden.

**$^1\text{H NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.32-7.00 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.84 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 9.7\text{ Hz}$ , 2 H, NCH), 3.90 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , 2 H, CH), 3.32 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , 2 H, CH), 1.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm]: 159.3 (s) (**93**), 133.0 (s) (**94**).

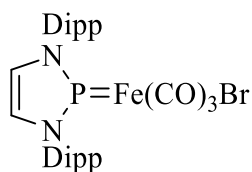
**$^{31}\text{P}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm]: 159.3 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 9.7\text{ Hz}$ ), 133.0 (s) (**94**).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2111 (m)  $\nu\text{N}_3$ , 2057 (m), 1984 (m), 1945 (s)  $\nu\text{CO}$ , 2226 (w)  $\nu\text{NCO}$  (**94**).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{FeN}_5\text{O}_4\text{P}$  (617.47): C 58.36, H 5.88, N 11.34; gemessen C 59.12, H 6.31, N 8.79.



## Synthese von 97



Syntheseroute 1:

**[78]OTf** (362 mg, 0.50 mmol) und **KBr** (66 mg, 0.55 mmol) wurde in Toluol (5 ml) suspendiert und für 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Ether (20 ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf 10 ml eingengt und Hexan (30 ml) zugegeben. Nach 24 h bei  $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden tief-rote Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 25 % (78 mg, 0.13 mmol).

Syntheseroute 2:

**94** (0.40 g, 0.82 mmol) und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (0.37g, 1.02 mmol) wurden in THF (10 ml) gelöst und für 0.5 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Ether (20 ml) aufgenommen und die Lösung auf die Hälfte eingengt. Das Produkt wurde durch Zugabe von Hexan (30 ml) gefällt, der tief-rote Feststoff abfiltriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 56 % (0.28 g, 0.45 mmol).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.24-6.99 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.09 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 5.2\text{ Hz}$ , 2 H, NCH), 3.00 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 4 H, CH), 1.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 218.1 (s).

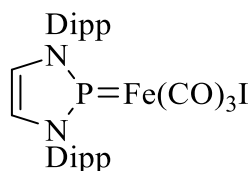
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 146.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.7\text{ Hz}$ , *o*-C), 132.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.2\text{ Hz}$ , *ipso*-C), 130.9 (s, *p*-C), 124.7 (s, *m*-C), 124.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.8\text{ Hz}$ , NCH), 29.1 (s, CH), 24.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.3 (s,  $\text{CH}_3$ ).

Das Signal für die CO-Liganden konnte aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht identifiziert werden.

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2046 (m), 1989 (s), 1959 (s)  $\nu\text{CO}$ .

**Elementaranalyse:** berechnet für  $C_{29}H_{36}BrFeN_2O_3P$  (627.34): C 55.52, H 5.78, N 4.47; gemessen C 52.10, H 6.04, N 4.37.

### Synthese von 98



**98**

[78]OTf (1.45 g, 2.00 mmol) und KI (0.36 g, 2.20 mmol) wurde in Toluol (15 ml) suspendiert und für 48 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Ether (50 ml) aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde auf 20 ml eingengt und Hexan (60 ml) zugegeben. Nach 24 h bei -24 °C wurden tief-rote Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** 32 % (0.42 g, 0.63 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm]: 7.55-7.44 (ps-t, 2 H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.35-7.30 (ps-d, 4 H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, NCH), 2.97 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH), 1.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>).

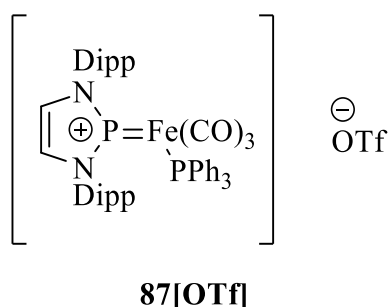
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm]: 220.0 (s).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm]: 214.5 (bs, CO), 147.0 (bs, *o*-C), 132.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.0 Hz, *ipso*-C), 130.9 (bs, *p*-C), 125.1 (bs, *m*-C), 124.8 (bs, NCH), 29.3 (s, CH), 25.1 (s, CH<sub>3</sub>), 23.6 (s, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2046 (m), 1994 (s), 1969 (s)  $\nu$ CO.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $C_{29}H_{36}FeIN_2O_3P$  (674.34): C 51.65, H 5.38, N 4.15; gemessen C 51.24, H 5.21, N 4.08.

## Synthese von [87]OTf



[78]OTf (724 mg, 1.00 mmol) und PPh<sub>3</sub> (288 mg, 1.10 mmol) wurden in Toluol (15 ml) suspendiert und für 20 h bei 80 °C gerührt. Der gebildete gelbe-orange Niederschlag wurde abfiltriert und der Rückstand mit n-Hexan (20 ml) gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde als gelb-oranger Feststoff isoliert.

**Ausbeute:** 75 % (740 mg, 0.75 mmol).

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm]: 7.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 8.6 Hz, 2H, NCH), 7.55-7.00 (m, 21 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.86 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH), 1.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm]: 242.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 47 Hz, P<sub>NHP</sub>), 53.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 47 Hz, P<sub>PPh3</sub>).

**<sup>19</sup>F NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm]: -78.2 (s).

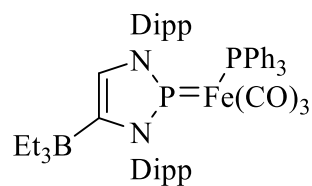
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm]: 210.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 21.6 Hz, CO), 146.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.0 Hz, *o*-C), 132.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.1 Hz, *o*-C), 131.8 (m, *ipso*-C), 131.4 (s, NCH), 131.0 (m, *p*-C, *ipso*-C), 129.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 11.1 Hz *m*-C), 125.0 (s, *m*-C), 29.5 (s, CH), 25.6 (s, CH<sub>3</sub>), 22.8 (s, CH<sub>3</sub>).

Das Signal für das Triflat-Anion konnte im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum nicht detektiert werden.

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2053 (m), 1989 (bs)  $\nu$ CO.

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>48</sub>H<sub>51</sub>F<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S (958.79): C 60.13, H 5.36, N 2.92; gemessen C 59.81, H 5.35, N 3.07.

## Synthese von **89**



**89**

**[84]OTf** (100 mg, 0.10 mmol) wurde in THF (3 ml) gelöst und bei -78 °C LDA (12 mg, 0.11 mmol) in THF (2 ml) zugetropft und anschließend 10 min gerührt. Zu dieser Mischung wurde BEt<sub>3</sub>-Lösung (1 M in THF, 0.12 ml, 0.12 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und anschließend 30 min gerührt. Diese Lösung wurde über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan (5 ml) aufgenommen und erneut filtriert. Durch Lagerung des Filtrats für 24 h bei -24 °C bildete sich ein rot-oranger Niederschlag. Dieser wurde filtriert und getrocknet.

**Ausbeute:** Das Produkt konnte nur mit Verunreinigungen einer weiteren Substanz (Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) erhalten werden.

**<sup>1</sup>H NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.7 Hz, 1H, NCH), 7.82-6.80 (m, 21 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.15 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2 H, CH), 3.06 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH), 1.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.40-1.29 (m, 15 H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>(Boran)), 1.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 6H, BCH<sub>2</sub>).

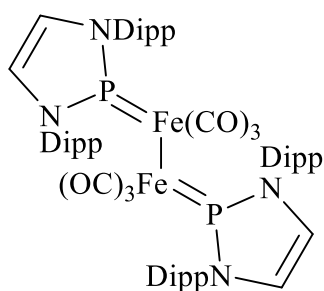
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 258.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 72 Hz, P<sub>NHP</sub>), 79.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 72 Hz, P<sub>PPh<sub>3</sub></sub>), 82.9 (s, Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[163]</sup>.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: δ [ppm]: -7.4 (bs).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1929 (s), 1890 (bs)  $\nu$ CO (**89**), 1885, 1873 cm<sup>-1</sup>  $\nu$ CO Fe(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[167]</sup>

**Elementaranalyse:** berechnet für C<sub>53</sub>H<sub>65</sub>BFeN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (906.72): C 70.21, H 7.23, N 3.09; gemessen C 70.13, H 7.42, N 2.85.

## Synthese von 79



79

### Syntheseroute 1:

In einem dünnen Schlenkrohr wurde **44** (210 mg, 0.46 mmol) und Fe(CO)<sub>5</sub> (0.09 ml, 0.69 mmol) in THF für 2 h an einer Mitteldruckquecksilberlampe bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das rote Rohprodukt in Hexan (10 ml) in Hexan aufgenommen, filtriert und das Produkt anschließend durch Lagerung bei -24 °C für 3 d in Form tief-roter Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 5 % (28 mg, 26 μmol).

### Syntheseroute 2:

**7** (500 mg, 1.13 mmol) und [Fe(CO)<sub>3</sub>(bda)] (484 mg, 1.69 mmol) wurden in Toluol (4 ml) gelöst und für 2 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das rote Rohprodukt wurde in Hexan (60 ml) aufgenommen, filtriert und das Produkt anschließend durch Lagerung bei -24 °C für 48 h in Form tief-roter Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 4 % (22 mg, 20 μmol).

**<sup>1</sup>H NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 7.26-7.05 (m, 12 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 4.4 Hz, 4 H, NCH), 3.32 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 8 H, CH), 1.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm]: 239.1 (s).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ [ppm]: 221.6 (s, CO), 148.4 (m, *o*-C), 134.0 (m, *ipso*-C), 129.7 (s, *p*-C), 124.4 (s, NCH), 124.1 (s, *m*-C), 28.8 (s, CH), 25.2 (s, CH<sub>3</sub>), 23.0 (s, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1997(m), 1948 (m), 1920 (s) νCO.

**Elementaranalyse:** berechnet für  $C_{58}H_{72}Fe_2N_4O_6P_2$  (1094.87): C 63.63, H 6.63, N 5.12; gemessen C 61.08, H 6.67, N 4.96.

**Alternative Syntheserversuche:**

Diphosphan **102** (72 mg, 0.088 mmol) und  $[Fe(CO)_3(BDA)]$  (51 mg, 0.177 mmol) wurden in Toluol (5 ml) gelöst und für 2 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (Toluol):  $\delta$  [ppm]: 239.6 (s, 45 %, **79**), 227.1 (s, 14 %, **34**), 220.0 (s, 20 %, **104**), 173.3 (s, 2 %), 159.0 (s, 4 %), 107.2 (s, 10 %), 41.3 (s, 1 %), 40.3 (s, 1 %), 4.0 (3 %, **45**).

Diphosphan **102** (224 mg, 0.27 mmol) und  $Fe_2(CO)_9$  (100 mg, 0.27 mmol) wurden in THF (5 ml) gelöst und 1 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (THF):  $\delta$  [ppm]: 239.4 (s, 68 %, **79**), 226.9 (s, 6 %, **34**), 219.7 (s, 12 %, **104**), 137.5 (s, 5 %), 118.3 (s, 4 %), 95.9 (s, 5 %).

Chlorophosphan **7** (440 mg, 1 mmol) und  $Fe_2(CO)_9$  (550 mg, 1.5 mmol) wurden in THF (10 ml) gelöst und für 2 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (THF):  $\delta$  [ppm]: 240.8 (s, 48 %, **79**), 228.3 (s, 18 %, **34**), 221.2 (s, 6 %, **104**), 145.5 (s, 19 %), 144.0 (s, 9 %).

Bromophosphan **103** (200 mg, 0.41 mmol) und  $Fe_2(CO)_9$  (300 mg, 0.82 mmol) wurden in THF (10 ml) gelöst und für 7 h bei 65 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

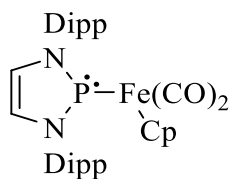
$^{31}P\{^1H\}$  NMR (THF):  $\delta$  [ppm]: 240.8 (s, 70 %, **79**), 228.4 (s, 16 %, **34**), 221.3 (s, 14 %, **104**).

NHP-FeBr-Komplex **97** (50 mg, 80  $\mu$ mol) und  $Fe_2(CO)_9$  (29 mg, 80  $\mu$ mol) wurden in THF (3 ml) gelöst und für 4.5 h auf 65 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mittels  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (THF):  $\delta$  [ppm]: 240.0 (s, 36 %, **79**), 227.5 (s, 64 %, **34**).

**Anmerkung:** Die prozentualen Anteile wurden durch Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale abgeschätzt.

### Synthese von 108



**108**

**102** (0.45 g, 0.55 mmol) und  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  (0.18 g, 0.50 mmol) wurde in Hexan (30 ml) gelöst und für 3h bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 10 ml eingengt und für 4 Wochen bei -24 °C gelagert. Das Produkt wurde in Form tief-violetter Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 15 % (90 mg, 0.15 mmol) bezogen auf  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ .

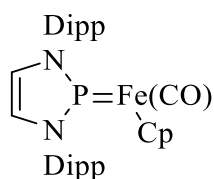
**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.23-7.08 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.26 (s, NCH), 4.20 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2 H, CH) 4.14 (s, 5H, Cp), 3.78 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2 H, CH), 1.51 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 300.5 (s).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm]: 215.2 (s, CO), 148.4 (s, *o*-C), 148.2 (s, *o*-C), 137.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.0$  Hz *ipso*-C), 127.8 (s, *p*-C), 125.4 (s, *m*-C), 125.0 (s, *m*-C), 122.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.2$  Hz, NCH), 87.4 (s, Cp), 29.4 (s, CH), 29.2 (s, CH), 28.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 27.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 25.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.2 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1975 (s), 1922 (s)  $\nu\text{CO}$ .

## Synthese von 109



### 109

In einem dünnen 50 ml Schlenkrohr wurde **93** (530 mg, 0.65 mmol) und  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  (180 mg, 0.51 mmol) in THF (10 ml) gelöst und für 10 h bei 60 °C an einer Mitteldruck-Quecksilber-Lampe bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Hexan (10 ml) aufgenommen. Die Mischung wurde über Kieselgel filtriert und mit Hexan (30 ml) eluiert. Nach Einengen der Lösung auf 5 ml und Lagerung für 4 Wochen bei -24 °C wurde das Produkt in Form dunkelroter Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 11 % (60 mg, 0.11 mmol) bezogen auf  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ .

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.34-7.06 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.98 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.5$  Hz, 2 H, NCH), 4.14 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 1.4$  Hz, 5H, Cp), 3.46 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4 H, CH), 1.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 210.5 (s).

**$^{31}\text{P}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 210.5 (bs).

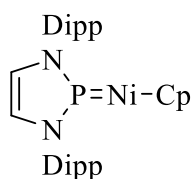
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm]: 221.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 47.0$  Hz, CO), 147.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1.5$  Hz, *o*-C), 135.4 (m, *ipso*-C), 129.5 (s, *p*-C), 124.2 (s, *m*-C), 122.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1.3$  Hz, NCH), 76.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1.6$  Hz, Cp), 28.7 (s, CH), 24.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.2 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Substanz):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1894 (s)  $\nu_{\text{CO}}$ .

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{FeN}_2\text{OP}$  (556.51): C 69.06, H 7.43, N 5.03; gemessen C 66.52, H 7.29, N 4.83.



## Synthese von 110



### 110

**102** (200 mg, 0.25 mmol) und  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2$  (75 mg, 0.25 mmol) wurden in Hexan (10 ml) gelöst und für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 5 ml eingengt für 4 Wochen bei  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Das Produkt wurde in Form roter Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 21 % (56 mg, 0.11 mmol).

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 7.34-7.05 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.93 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 5.5$  Hz, 2 H, NCH), 5.18 (s, 5H, Cp), 3.13 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4 H, CH), 1.49 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 146.2 (s).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm]: 145.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.2$  Hz, *o*-C), 133.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.4$  Hz, *ipso*-C), 128.3 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1.3$  Hz, *p*-C), 123.0 (s, *m*-C), 120.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.0$  Hz, NCH), 83.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1.5$  Hz, Cp), 27.8 (s, CH), 23.6 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.2 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{NiP}$  (531.35): C 70.07, H 7.78, N 5.27; gemessen C 68.84, H 7.66, N 5.10.

## 9. Referenzen

- [1] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440–1449.
- [3] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [4] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [5] M. Schedler, D.-S. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2585–2589.
- [6] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704.
- [7] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.
- [8] D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71–106.
- [9] B. Pan, D. A. Evers-McGregor, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9583–9589.
- [10] G. S. Day, B. Pan, D. L. Kellenberger, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3634–3636.
- [11] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 383–394.
- [12] B. Stadelmann, *Dissertation*, Stuttgart, **2016**.
- [13] M. Gediga, *Dissertation*, Stuttgart, **2017**.
- [14] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534–2540.
- [15] B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475–3480.
- [16] R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3042–3046.
- [17] M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* **2000**, *19*, 4944–4956.
- [18] C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.* **2008**, *0*, 3461–3469.
- [19] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.

- [20] W. W. Schoeller, U. Tubbesing, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1995**, *343*, 49–55.
- [21] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 272–295.
- [22] S. Burck, *Dissertation*, Stuttgart, **2006**.
- [23] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544–4568.
- [24] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693–10706.
- [25] W. W. Schoeller, T. Busch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 971–973.
- [26] L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606–626.
- [27] H. Nakazawa, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *50*, 107–143.
- [28] D. Gudat, in *Comprehensive Inorg. Chem. II (Second Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 587–621.
- [29] B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6023–6031.
- [30] R. G. Montemayor, D. T. Sauer, S. Fleming, D. W. Bennett, M. G. Thomas, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2231–2233.
- [31] R. W. Light, R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2230–2231.
- [32] L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4521–4523.
- [33] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4289–4293.
- [34] S. S. Snow, D. X. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1629–1631.
- [35] E. L. Muetterties, J. F. Kirner, W. J. Evans, P. L. Watson, S. Abdel-Meguid, I. Tavanaiepour, V. W. Day, *PNAS* **1978**, *75*, 1056–1059.
- [36] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi, *Organometallics* **1995**, *14*, 4173–4182.
- [37] E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 705–706.

- [38] A. M. Poitras, S. E. Knight, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1513–1516.
- [39] M. Papendick, *Masterarbeit*, Stuttgart, **2018**.
- [40] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403–1412.
- [41] L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **1982**, *1*, 1254–1256.
- [42] B. Pan, Z. Xu, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4170–4179.
- [43] B. Pan, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Organometallics* **2011**, *30*, 5560–5563.
- [44] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148.
- [45] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [46] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- [47] C. De La Cruz, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *78*, 7–28.
- [48] H. Lewandowska, in *Nitrosyl Complexes in Inorg. Chem., Biochemistry and Medicine I* (Ed.: D.M.P. Mingos), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, 115–165.
- [49] F. Roncaroli, M. Videla, L. D. Slep, J. A. Olabe, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1903–1930.
- [50] N. G. Connelly, *Inorganica Chim. Acta Rev.* **1972**, *6*, 47–89.
- [51] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406.
- [52] H.-Y. Cheng, S. Chang, P.-Y. Tsai, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 358–361.
- [53] A. Wanat, T. Schnepf, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4–10.
- [54] J. E. M. N. Klein, B. Miehlich, M. S. Holzwarth, M. Bauer, M. Milek, M. M. Khusniyarov, G. Knizia, H.-J. Werner, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1790–1794.
- [55] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403–418.
- [56] G. Monsch, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8566–8571.

- [57] J. A. Olabe, *Advances in Inorg. Chem.*, Elsevier, **2004**, 61–126.
- [58] R. D. Wilson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 336–343.
- [59] W. Kaim, *Advances in Inorg. Chem.*, Elsevier, **2015**, 295–313.
- [60] M. A. Rhine, B. C. Sanders, A. K. Patra, T. C. Harrop, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9351–9366.
- [61] J. S. Southern, M. T. Green, G. L. Hillhouse, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6039–6046.
- [62] W. Hieber, K. Beutner, *Z. Naturforsch. B* **1960**, *15*, 323–324.
- [63] W. Hieber, H. Beutner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *320*, 101–111.
- [64] R. E. Stevens, T. J. Yanta, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4981–4982.
- [65] R. E. Stevens, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2034–2042.
- [66] D. R. Mantell, W. L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 333–342.
- [67] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545–574.
- [68] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 335–341.
- [69] H. Nakazawa, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 349–363.
- [70] M. Gediga, C. M. Feil, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11560–11569.
- [71] M. Gediga, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15718–15722.
- [72] B. Pan, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9083–9090.
- [73] H.-U. Reisacher, W. F. McNamara, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **1997**, *16*, 449–455.
- [74] M. W. Bezpalko, A. M. Poitras, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 503–510.
- [75] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. F. Robert, H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, *0*, 2274–2275.

- [76] B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522–2571.
- [77] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [78] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759–4762.
- [79] S. Burck, D. Gudat, F. Lissner, K. Nättinen, M. Nieger, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2738–2745.
- [80] H.-U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 13–20.
- [81] L. Alig, M. Fritz, S. Schneider, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681–2751.
- [82] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.
- [83] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466–1478.
- [84] C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602.
- [85] C. M. Feil, *Masterarbeit*, Stuttgart, **2015**.
- [86] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403–1412.
- [87] M. Papendick, C. M. Feil, M. Nieger, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1006–1010.
- [88] L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 1–67.
- [89] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5112–5119.
- [90] K. H. Pannell, Y. S. Chen, K. Belknap, C. C. Wu, I. Bernal, M. W. Creswick, H. N. Huang, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 418–427.
- [91] A. H. Cowley, R. A. Kemp, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, M. D. Walkinshaw, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, c19–c21.
- [92] L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, *Acta Crystallogr. C* **1992**, *48*, 236–239.
- [93] R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4777.

- [94] D. Förster, J. Nickolaus, M. Nieger, Z. Benkő, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7699–7708.
- [95] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [96] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [97] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [98] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [99] N. B. Balabanov, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064107(1)-064107(15).
- [100] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [101] B. Ndiaye, S. Bhat, A. Jouaiti, T. Berclaz, G. Bernardinelli, M. Geoffroy, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9736–9742.
- [102] P. G. Douglas, R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5254–5258.
- [103] C. Dreher, *Dissertation*, Regensburg, **2011**.
- [104] M. Gediga, S. Burck, J. Bender, D. Förster, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1818–1825.
- [105] Z. Li, X. Chen, M. Bergeler, M. Reiher, C.-Y. Su, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6431–6438.
- [106] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. Du Mont, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3946–3955.
- [107] J. H. Reed, P. A. Donets, S. Miaskiewicz, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8893–8897.
- [108] C. M. Feil, T. D. Hettich, K. Beyer, C. Sondermann, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6517–6528.
- [109] CSD-Datenbank-Recherche für Diamino-AlkoxyPhosphan-Carbonyl-Eisen Komplexe, 14.02.2020, die Recherche basiert auf 5 Einträgen.
- [110] CSD-Datenbank-Recherche für Diamino-AlkoxyPhosphan-Carbonyl-Eisen Komplexe, 14.02.2020, die Recherche basiert auf 5 Einträgen.
- [111] P. W. Siu, K. Hazin, D. P. Gates, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9005–9014.

- [112] J. K. West, L. Stahl, *Organometallics* **2012**, *31*, 2042–2052.
- [113] R. M. Mampa, M. A. Fernandes, L. Carlton, *Organometallics* **2014**, *33*, 3283–3299.
- [114] Y. Sunada, S. Ishida, F. Hirakawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, O. Sato, H. Nagashima, T. Iwamoto, *Chem. Sci.* **2015**, *7*, 191–198.
- [115] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124.
- [116] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 2613–2626.
- [117] X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2058–2062.
- [118] M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochimica Acta* **1978**, *23*, 249–255.
- [119] D. W. Himmelberger, C. W. Yoon, M. E. Bluhm, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14101–14110.
- [120] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845.
- [121] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048–12049.
- [122] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11153–11161.
- [123] J. A. Buss, G. A. Edouard, C. Cheng, J. Shi, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11272–11275.
- [124] B. L. Conley, T. J. Williams, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4815–4817.
- [125] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434.
- [126] J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048–3064.
- [127] Z. Lu, L. Schweighauser, H. Hausmann, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15556–15559.
- [128] C. Appelt, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4350–4353.



- [129] G. R. Whittell, E. I. Balmond, A. P. M. Robertson, S. K. Patra, M. F. Haddow, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3967–3975.
- [130] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [131] M. Zahmakiran, T. Ayvalı, K. Philippot, *Langmuir* **2012**, 28, 4908–4914.
- [132] N. C. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 509–521.
- [133] P. Ochodzki, P. K. Wrona, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1990**, 277, 225–232.
- [134] L. Rius-Reixach, *Diplomarbeit*, Stuttgart, **2005**.
- [135] P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1942–1956.
- [136] S. Bhunya, P. M. Zimmerman, A. Paul, *ACS Catal.* **2015**, 5, 3478–3493.
- [137] B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1469–1473.
- [138] A. Röske, I. Alt, B. Plietker, *ChemCatChem* **2019**, 11, 5260–5263.
- [139] A. P. Dieskau, M. S. Holzwarth, B. Plietker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5048–5051.
- [140] S. Magens, B. Plietker, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3715–3721.
- [141] J. L. Roustan, J. Y. Mérour, F. Houlihan, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3721–3724.
- [142] Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 974–977.
- [143] B. Plietker, A. Dieskau, K. Möws, A. Jatsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 198–201.
- [144] M.-I. Picher, B. Plietker, *Org. Lett.* **2020**, 22, 340–344.
- [145] A. Baykal, B. Plietker, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 1145–1147.
- [146] A. Bürstner, *Forschungspraktikumsbericht*, Stuttgart, **2019**.
- [147] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14370–14372.
- [148] A. C. Filippou, T. Rosenauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2393–2396.
- [149] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 365–374.

- [150] CSD-Datenbank-Recherche für Diamino-Phosphan-Eisen-Carbonyl-Komplexe, 05.03.2020, die Recherche basiert auf 10 Einträgen.
- [151] D. Braga, F. Grepioni, A. G. Orpen, *Organometallics* **1993**, *12*, 1481–1483.
- [152] H. Schindlbauer, E. Steininger, *Monatshefte für Chemie* **1961**, *92*, 868–875.
- [153] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 1691–1693.
- [154] M. R. Ringenberg, F. Wittkamp, U.-P. Apfel, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7501–7511.
- [155] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [156] CSD-Datenbank-Recherche für Diamino-Phosphan-Eisen-Carbonyl-Komplexe, 06.10.2020, die Recherche basiert auf 12 Einträgen.
- [157] J. M. Mallan, R. L. Bebb, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 693–755.
- [158] R. E. Mulvey, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 743–755.
- [159] R. L. Keiter, J. W. Benson, E. A. Keiter, T. A. Harris, M. W. Hayner, L. L. Mosimann, E. E. Karch, C. A. Boecker, D. M. Olson, J. VanderVeen, D. E. Brandt, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1997**, *16*, 2246–2253.
- [160] M. F. Lappert, J. J. MacQuitty, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 411–412.
- [161] G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, G. Reichenbach, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 367–376.
- [162] O. Pestovsky, A. Shuff, A. Bakac, *Organometallics* **2006**, *25*, 2894–2898.
- [163] J. Y. Salaün, R. Rumin, F. Setifi, S. Triki, P. A. Jaffrès, *Organometallics* **2009**, *28*, 216–224.
- [164] M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, A. Arévalo, A. Acosta-Ramírez, J. J. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18066–18073.
- [165] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 23–36.
- [166] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *0*, 2172–2180.

- [167] H. Inoue, T. Takei, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B* **2014**, *46*, 682–686.
- [168] R. Glaser, Y.-H. Yoo, G. S. Chen, C. L. Barnes, *Organometallics* **1994**, *13*, 2578–2586.
- [169] W. Malisch, U.-A. Hirth, K. Grün, M. Schmeusser, O. Fey, U. Weis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2500–2502.
- [170] A. Poitras, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3074–3079.
- [171] W. F. McNamara, E. N. Duesler, R. T. Paine, J. V. Ortiz, P. Koelle, H. Noeth, *Organometallics* **1986**, *5*, 380–383.
- [172] H.-U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 37–44.
- [173] H.-U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 279–281.
- [174] W. M. Douglas, J. K. Ruff, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3558.
- [175] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414–3425.
- [176] A. H. Cowley, F. P. Gabbai, G. Bertrand, C. J. Carrano, M. R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 95–99.
- [177] W. Beck, H. Werner, H. Engelmann, H. S. Smedal, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2143–2152.
- [178] D. W. Bennett, R. J. Neustadt, R. W. Parry, F. W. Cagle, *Acta Cryst B* **1978**, *34*, 3362–3364.
- [179] CSD-Datenbank-Recherche für Phosphan-Eisen-Carbonyl-Bromid-Komplexe, 11.03.2020, die Recherche basiert auf 62 Einträgen.
- [180] CSD-Datenbank-Recherche für Phosphan-Eisen-Carbonyl-Iodid-Komplexe, 11.03.2020, die Recherche basiert auf 63 Einträgen.
- [181] T. E. Heil, C. E. Check, K. C. Lobring, L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10043–10048.
- [182] L. D. Hutchins, R. W. Light, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 266–272.
- [183] D. A. Evers-McGregor, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1918–1929.

- [184] H. B. Chin, M. B. Smith, R. D. Wilson, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5285–5287.
- [185] P. Gray, T. C. Waddington, H. J. Emeleus, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1957**, *241*, 110–121.
- [186] D. J. R. Brook, V. Lynch, T. H. Koch, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5691–5693.
- [187] N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1–267.
- [188] L. D. Hutchins, H.-U. Reisacher, G. L. Wood, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 229–237.
- [189] L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **1984**, *3*, 399–403.
- [190] H. Nakazawa, M. Kishishita, T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 453–463.
- [191] K. Kawamura, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **1999**, *18*, 1517–1524.
- [192] K. Kawamura, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **1999**, *18*, 4785–4794.
- [193] J. Nickolaus, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3030–3036.
- [194] M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 418–419.
- [195] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, M. Luksza, K. Joerg, W. Malisch, *Organometallics* **1984**, *3*, 501–503.
- [196] D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687–1689.
- [197] CSD-Datenbank-Recherche für Nickel-Phosphor Abstände, 18.03.2020, die Recherche basiert auf 4807 Einträgen.
- [198] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2009**.
- [199] D. Herrmannsdörfer, M. Kaaz, O. Puntigam, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4819–4828.
- [200] D. Förster, H. Dilger, F. Ehret, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3989–3994.

- [201] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7810–7817.
- [202] J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 329–333.
- [203] V. Yu. Kukushkin, A. I. Moiseev, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 79–81.
- [204] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst C* **2015**, *71*, 3–8.
- [205] M. Krejčík, M. Daněk, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1991**, *317*, 179–187.
- [206] F. Hartl, H. Luyten, H. A. Nieuwenhuis, G. C. Schoemaker, *Appl Spectrosc* **1994**, *48*, 1522–1528.
- [207] T. Mahabiersing, H. Luyten, R. C. Nieuwendam, F. Hartl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1687–1709.
- [208] W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 173–178.
- [209] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [210] A. Baykal, D. Zhang, J. Knelles, I. T. Alt, B. Plietker, *Chem. Asian J.*, *14*, 3003–3010.
- [211] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.1*, **2009**.
- [212] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.
- [213] F. Hu, B. N. Kumpati, X. Lei, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 7215–7218.

## 10. Anhang

**Tabelle A1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 28.**

CCDC-1893312

Identification code	g329_n	
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> Fe N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P	
Formula weight	549.42	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 9.9363(4) Å	α = 90°.
	b = 16.7398(8) Å	β = 93.135(3)°.
	c = 17.9041(10) Å	γ = 90°.
Volume	2973.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.227 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.592 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1160	
Crystal size	0.578 x 0.461 x 0.120 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.293 to 28.296°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	28182	
Independent reflections	7369 [R(int) = 0.0423]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6724	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7369 / 6 / 318	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0916	
R indices (all data)	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1033	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.063 and -0.590 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 32.**

CCDC-1893311

Identification code	g380_n	
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> Fe N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P	
Formula weight	551.43	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 34.1038(19) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 10.1946(5) Å	$\beta = 93.643(3)^\circ$ .
	c = 16.7916(9) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	5826.2(5) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.257 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.604 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2336	
Crystal size	0.242 x 0.198 x 0.102 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.085 to 28.295°.	
Index ranges	-45 ≤ h ≤ 45, -13 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	26262	
Independent reflections	7242 [R(int) = 0.0524]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7070	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7242 / 0 / 325	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0919	
R indices (all data)	R1 = 0.0816, wR2 = 0.1045	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.454 and -0.480 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 30.**

CCDC-1893308

Identification code	g353_n	
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> Cr N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	
Formula weight	573.58	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 9.3933(9) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 18.5619(17) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 35.436(3) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6178.5(10) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.233 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.458 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2416	
Crystal size	0.349 x 0.117 x 0.061 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.194 to 26.439°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 23, -43 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	25687	
Independent reflections	6303 [R(int) = 0.1137]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6766	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6303 / 290 / 262	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0954, wR <sub>2</sub> = 0.1674	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1843, wR <sub>2</sub> = 0.1986	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.763 and -0.535 e.Å <sup>-3</sup>	



**Tabelle A4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 33.**

CCDC-1893310

Identification code	g438a_n	
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> Cr N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	
Formula weight	575.59	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /m	
Unit cell dimensions	a = 8.5743(6) Å	α = 90°.
	b = 20.0466(14) Å	β = 107.082(5)°.
	c = 9.2706(7) Å	γ = 90°.
Volume	1523.19(19) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.255 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.880 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	608	
Crystal size	0.104 x 0.084 x 0.041 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	4.411 to 66.526°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -22 ≤ k ≤ 23, -10 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	21947	
Independent reflections	2691 [R(int) = 0.0728]	
Completeness to theta = 66.526°	97.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.6337	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2691 / 32 / 177	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.070	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1254	
R indices (all data)	R1 = 0.0704, wR2 = 0.1356	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.888 and -0.947 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für PPh<sub>4</sub>[46].**

Identification code	gud569a	
Empirical formula	C <sub>53</sub> H <sub>59</sub> Fe N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	919.82	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.2403(6) Å	α = 100.818(4)°.
	b = 12.8237(7) Å	β = 90.245(4)°.
	c = 20.1584(11) Å	γ = 111.785(3)°.
Volume	2406.5(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.269 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.515 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	972	
Crystal size	0.139 x 0.123 x 0.062 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.239 to 66.707°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	25874	
Independent reflections	8102 [R(int) = 0.0728]	
Completeness to theta = 66.707°	95.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.6227	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8102 / 62 / 555	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1474	
R indices (all data)	R1 = 0.0968, wR2 = 0.1689	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.015 and -0.426 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 49.**

CCDC-1893309

Identification code	g422_n	
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>52</sub> Fe N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P Sn	
Formula weight	900.41	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 19.0415(19) Å	α = 90°.
	b = 15.3960(14) Å	β = 115.970(3)°.
	c = 16.7380(16) Å	γ = 90°.
Volume	4411.5(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.356 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.973 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1856	
Crystal size	0.105 x 0.080 x 0.054 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.779 to 25.057°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 21, -16 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	33698	
Independent reflections	7799 [R(int) = 0.0927]	
Completeness to theta = 25.057°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9761 and 0.9099	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7799 / 0 / 499	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.973	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0601	
R indices (all data)	R1 = 0.0945, wR2 = 0.0703	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.537 and -0.431 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 50.**

Identification code	gud593a_tw	
Empirical formula	C47 H54 Fe N3 O3 P Sn	
Formula weight	914.44	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 20.8253(13) Å	α = 90°.
	b = 11.5849(7) Å	β = 97.700(4)°.
	c = 37.560(2) Å	γ = 90°.
Volume	8980.1(10) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.353 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.957 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3776	
Crystal size	0.345 x 0.164 x 0.105 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.798 to 26.528°.	
Index ranges	-26<=h<=26, -14<=k<=14, -11<=l<=47	
Reflections collected	18511	
Independent reflections	18511 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9144 and 0.7658	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	18511 / 999 / 1010	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.291	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.1436, wR2 = 0.3559	
R indices (all data)	R1 = 0.1523, wR2 = 0.3593	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.094 and -3.703 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 52.**

Identification code	gud419	
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>44</sub> Fe N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P Si	
Formula weight	621.60	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 10.3287(6) Å	α = 90°.
	b = 15.8449(9) Å	β = 90°.
	c = 20.8024(13) Å	γ = 90°.
Volume	3404.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.213 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.594 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1320	
Crystal size	0.136 x 0.083 x 0.041 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.506 to 66.379°.	
Index ranges	-7<=h<=12, -14<=k<=18, -23<=l<=24	
Reflections collected	30858	
Independent reflections	5865 [R(int) = 0.0778]	
Completeness to theta = 66.379°	98.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.7364 and 0.5678	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5865 / 0 / 347	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.974	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0773	
R indices (all data)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.0829	
Absolute structure parameter	0.008(4)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.302 and -0.230 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 54.**

Identification code	gud448	
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> Cr N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P Si	
Formula weight	645.76	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.5711(9) Å	α = 76.726(7)°.
	b = 11.0256(11) Å	β = 87.233(6)°.
	c = 17.2201(17) Å	γ = 81.970(6)°.
Volume	1751.0(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.225 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.745 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	684	
Crystal size	0.485 x 0.161 x 0.040 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.637 to 65.594°.	
Index ranges	-9<=h<=11, -12<=k<=12, -17<=l<=20	
Reflections collected	23160	
Independent reflections	5849 [R(int) = 0.0897]	
Completeness to theta = 65.594°	96.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.5220	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5849 / 0 / 376	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.069	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0563, wR2 = 0.1411	
R indices (all data)	R1 = 0.0767, wR2 = 0.1513	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.572 and -0.587 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [78]OTf.**

Identification code	gud518	
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>36</sub> F <sub>3</sub> Fe N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P S	
Formula weight	724.50	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 10.6034(4) Å	α = 90°.
	b = 14.1577(5) Å	β = 98.3920(10)°.
	c = 24.0619(8) Å	γ = 90°.
Volume	3573.5(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.347 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.586 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1504	
Crystal size	0.216 x 0.137 x 0.105 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.674 to 28.293°.	
Index ranges	-13<=h<=14, -17<=k<=18, -24<=l<=32	
Reflections collected	35481	
Independent reflections	8839 [R(int) = 0.0408]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7003	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8839 / 0 / 415	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0809	
R indices (all data)	R1 = 0.0667, wR2 = 0.0909	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.433 and -0.353 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 86·45.**

Identification code	gud586	
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>74</sub> Fe N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	1016.98	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 19.0542(7) Å	α = 90°.
	b = 12.7479(5) Å	β = 96.5230(10)°.
	c = 22.9643(9) Å	γ = 90°.
Volume	5541.9(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.219 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.381 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2168	
Crystal size	0.235 x 0.182 x 0.095 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.474 to 26.416°.	
Index ranges	-23<=h<=14, -15<=k<=15, -28<=l<=28	
Reflections collected	46095	
Independent reflections	11313 [R(int) = 0.0470]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6617	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11313 / 10 / 639	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0991	
R indices (all data)	R1 = 0.0714, wR2 = 0.1094	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.352 and -0.708 e.Å <sup>-3</sup>	



**Tabelle A12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 80.**

Identification code	gud581	
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> Fe N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	
Formula weight	576.43	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 19.504(3) Å	α = 90°.
	b = 20.268(3) Å	β = 90°.
	c = 7.7710(11) Å	γ = 90°.
Volume	3071.9(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.246 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.578 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1216	
Crystal size	0.440 x 0.302 x 0.160 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.088 to 26.364°.	
Index ranges	-23<=h<=24, -24<=k<=17, -9<=l<=9	
Reflections collected	20823	
Independent reflections	3137 [R(int) = 0.0768]	
Completeness to theta = 25.242°	97.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9855 and 0.5472	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3137 / 33 / 196	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.105	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.1155, wR2 = 0.2880	
R indices (all data)	R1 = 0.1663, wR2 = 0.3455	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.748 and -0.750 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 89·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.**

Identification code	gud600a	
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>72</sub> B Fe N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	949.75	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.7867(8) Å	α = 91.523(5)°.
	b = 14.0597(8) Å	β = 97.740(4)°.
	c = 16.5324(10) Å	γ = 104.937(5)°.
Volume	2617.6(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.205 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.220 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1014	
Crystal size	0.104 x 0.071 x 0.038 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.703 to 66.624°.	
Index ranges	-13<=h<=14, -16<=k<=16, -18<=l<=19	
Reflections collected	33473	
Independent reflections	8928 [R(int) = 0.1240]	
Completeness to theta = 66.624°	96.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7491 and 0.6471	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8928 / 0 / 586	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1109	
R indices (all data)	R1 = 0.1136, wR2 = 0.1329	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.366 and -0.363 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 91.**

Identification code	gud582	
Empirical formula	C30 H36 F Fe N2 O4 P	
Formula weight	594.43	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 9.3489(2) Å	α = 90°.
	b = 15.7776(4) Å	β = 94.1600(10)°.
	c = 20.7100(5) Å	γ = 90°.
Volume	3046.74(13) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.296 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.589 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1248	
Crystal size	0.225 x 0.202 x 0.179 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.624 to 26.412°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -19<=k<=19, -25<=l<=25	
Reflections collected	28961	
Independent reflections	6229 [R(int) = 0.0244]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7454 and 0.6990	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6229 / 0 / 352	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0856	
R indices (all data)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0913	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.299 and -0.289 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 92.**

Identification code	gud589	
Empirical formula	C30 H36 Cl Fe N2 O4 P	
Formula weight	610.88	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 9.3014(4) Å	α = 90°.
	b = 15.9429(6) Å	β = 90°.
	c = 20.7089(9) Å	γ = 90°.
Volume	3070.9(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.321 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.666 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1280	
Crystal size	0.393 x 0.159 x 0.144 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.612 to 33.196°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -24<=k<=24, -31<=l<=30	
Reflections collected	61876	
Independent reflections	11742 [R(int) = 0.0276]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7465 and 0.6960	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11742 / 0 / 352	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0637	
R indices (all data)	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0657	
Absolute structure parameter	0.000(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.443 and -0.216 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 97.**

Identification code	gud585	
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> Br Fe N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	
Formula weight	627.33	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 10.4231(5) Å	α = 90°.
	b = 15.9589(7) Å	β = 97.918(2)°.
	c = 18.5439(8) Å	γ = 90°.
Volume	3055.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.364 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.884 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1296	
Crystal size	0.164 x 0.107 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.690 to 26.422°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	26328	
Independent reflections	6220 [R(int) = 0.0408]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9582 and 0.7871	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6220 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.013	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0691	
R indices (all data)	R1 = 0.0607, wR2 = 0.0766	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.415 and -0.246 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A17: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 98.**

Identification code	gud548	
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> Fe I N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	
Formula weight	674.32	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 10.5577(4) Å	α = 90°.
	b = 15.8428(6) Å	β = 99.915(2)°.
	c = 18.8333(6) Å	γ = 90°.
Volume	3103.07(19) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.443 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	12.435 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1368	
Crystal size	0.085 x 0.082 x 0.059 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.669 to 66.592°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	19055	
Independent reflections	5295 [R(int) = 0.0552]	
Completeness to theta = 66.592°	96.2 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.6994 and 0.5604	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5295 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0689	
R indices (all data)	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0735	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.454 and -0.395 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A18: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 93.**

Identification code	gud588	
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> Fe N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> P	
Formula weight	617.46	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /m	
Unit cell dimensions	a = 8.5166(3) Å	α = 90°.
	b = 20.0308(6) Å	β = 106.3040(10)°.
	c = 9.4521(3) Å	γ = 90°.
Volume	1547.63(9) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.325 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.581 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	648	
Crystal size	0.535 x 0.362 x 0.273 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.033 to 30.539°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -28 ≤ k ≤ 28, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	34044	
Independent reflections	4814 [R(int) = 0.0302]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.7160	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4814 / 0 / 199	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0846	
R indices (all data)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0885	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.948 and -0.366 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 79·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.**

Identification code	gud482	
Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>86</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	
Formula weight	1181.00	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 17.1451(16) Å	α = 90°.
	b = 17.4275(14) Å	β = 92.412(4)°.
	c = 21.318(2) Å	γ = 90°.
Volume	6364.2(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.233 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.557 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2512	
Crystal size	0.594 x 0.351 x 0.242 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.510 to 28.331°.	
Index ranges	-17<=h<=22, -16<=k<=23, -28<=l<=28	
Reflections collected	64255	
Independent reflections	15624 [R(int) = 0.0308]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6569	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	15624 / 0 / 703	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.013	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0809	
R indices (all data)	R1 = 0.0547, wR2 = 0.0898	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.458 and -0.332 e.Å <sup>-3</sup>	



**Tabelle A20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 108·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.**

Identification code	gud516	
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> Fe N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	
Formula weight	627.58	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 10.7097(3) Å	α = 90°.
	b = 16.6229(5) Å	β = 100.0240(10)°.
	c = 18.9279(5) Å	γ = 90°.
Volume	3318.23(16) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.256 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.536 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1340	
Crystal size	0.656 x 0.407 x 0.276 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.641 to 28.386°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -22<=k<=20, -25<=l<=22	
Reflections collected	33751	
Independent reflections	8262 [R(int) = 0.0399]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6459	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8262 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0837	
R indices (all data)	R1 = 0.0676, wR2 = 0.0968	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.613 and -0.287 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A21: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 109.**

Identification code	gud487	
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>41</sub> Fe N <sub>2</sub> O P	
Formula weight	556.49	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 39.884(11) Å	α = 90°.
	b = 9.558(3) Å	β = 100.62(2)°.
	c = 15.867(5) Å	γ = 90°.
Volume	5945(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.244 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.768 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2368	
Crystal size	0.141 x 0.074 x 0.021 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.254 to 63.900°.	
Index ranges	-19<=h<=46, -11<=k<=10, -17<=l<=17	
Reflections collected	14321	
Independent reflections	4840 [R(int) = 0.1470]	
Completeness to theta = 63.900°	98.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7346 and 0.4306	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4840 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.922	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0825, wR2 = 0.1814	
R indices (all data)	R1 = 0.1611, wR2 = 0.2127	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.692 and -0.499 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabelle A22: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 110.**

Identification code	gud489	
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> N <sub>2</sub> Ni P	
Formula weight	531.34	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 9.4808(5) Å	α = 90°.
	b = 19.0168(12) Å	β = 91.521(2)°.
	c = 16.2741(10) Å	γ = 90°.
Volume	2933.1(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.203 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.737 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1136	
Crystal size	0.564 x 0.474 x 0.419 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.647 to 30.579°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -27 ≤ k ≤ 27, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	44112	
Independent reflections	8997 [R(int) = 0.0328]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6935	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8997 / 0 / 316	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0817	
R indices (all data)	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0878	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.164 and -0.474 e.Å <sup>-3</sup>	

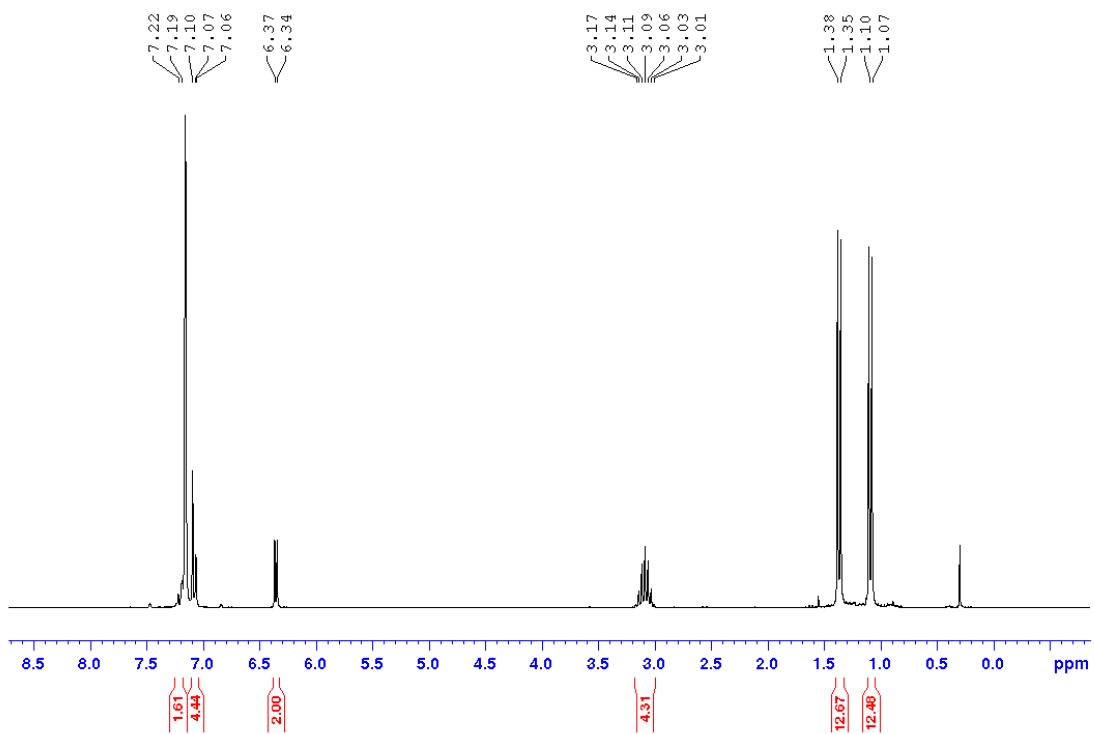


Abbildung A1:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **28** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

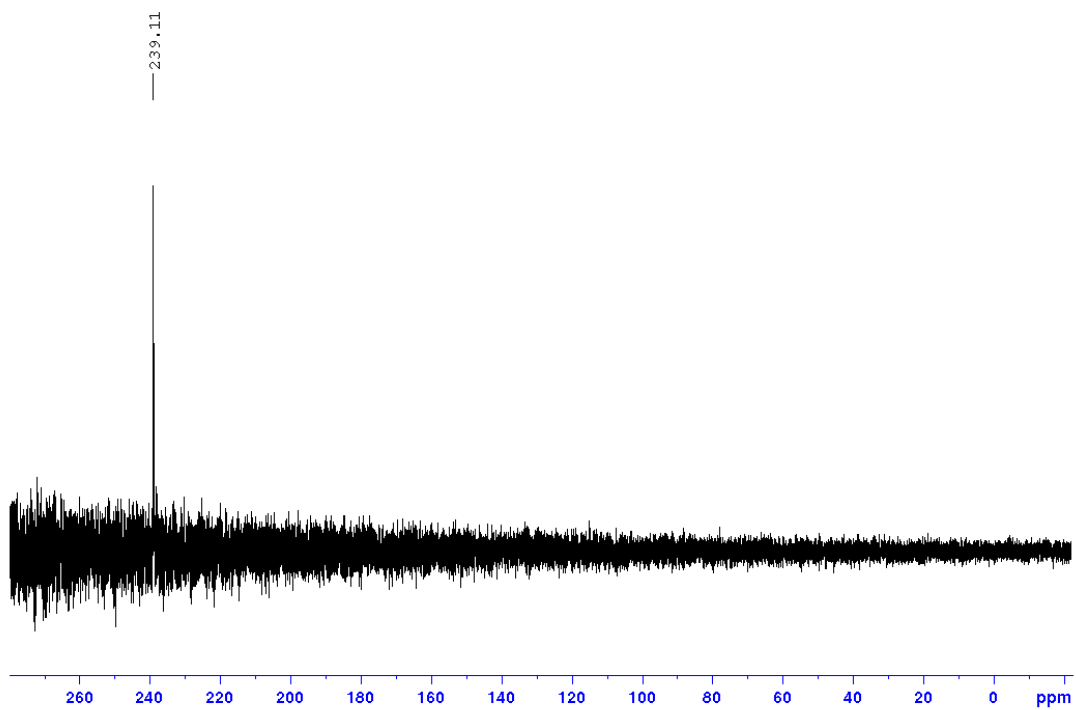


Abbildung A2:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **28** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

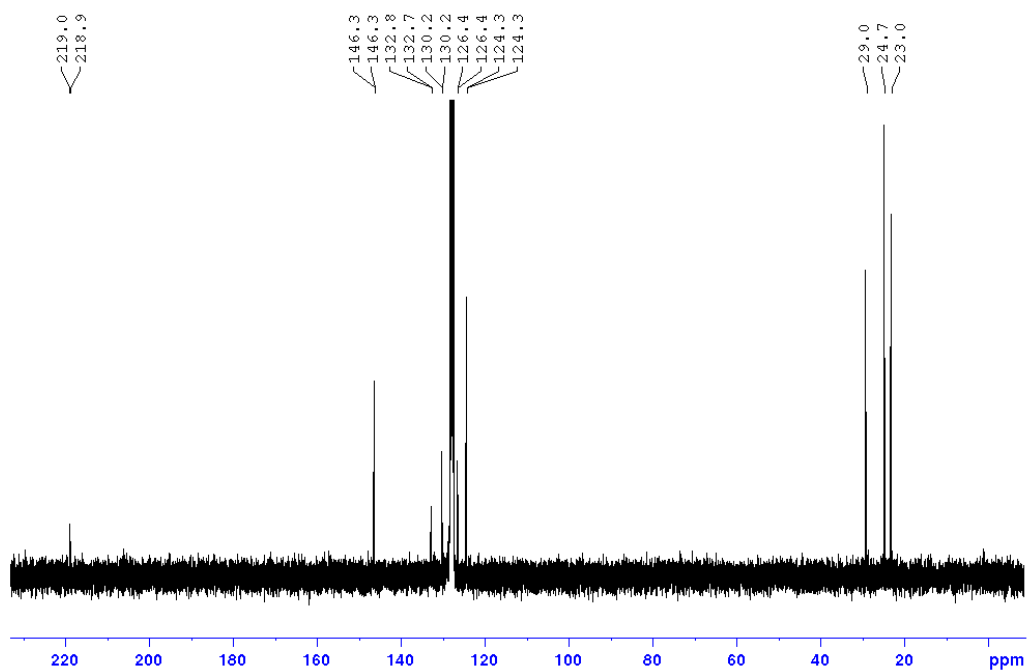


Abbildung A3:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **28** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

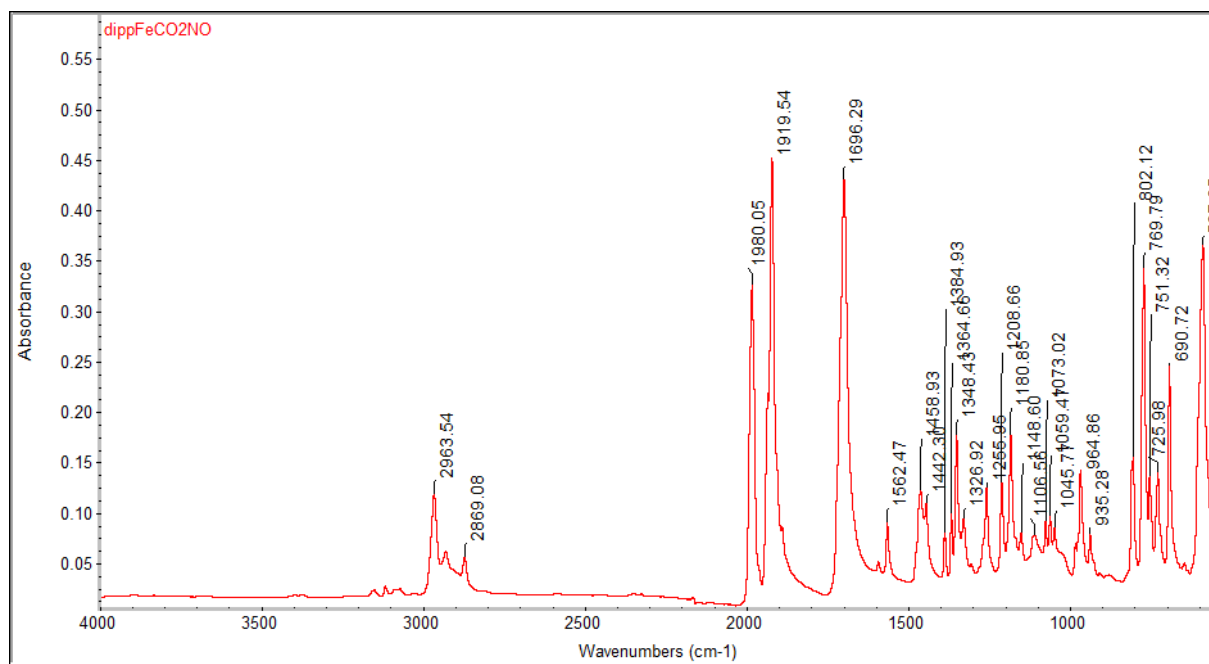


Abbildung A4: IR-Spektrum von **28**.

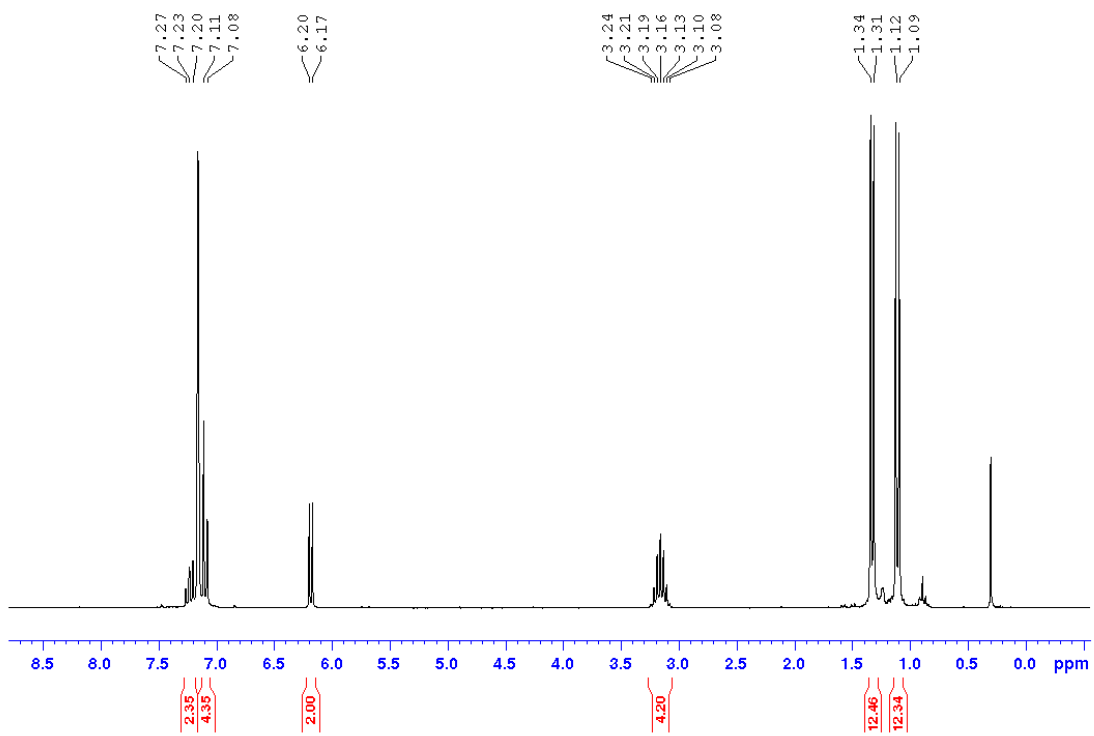


Abbildung A5:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **30** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

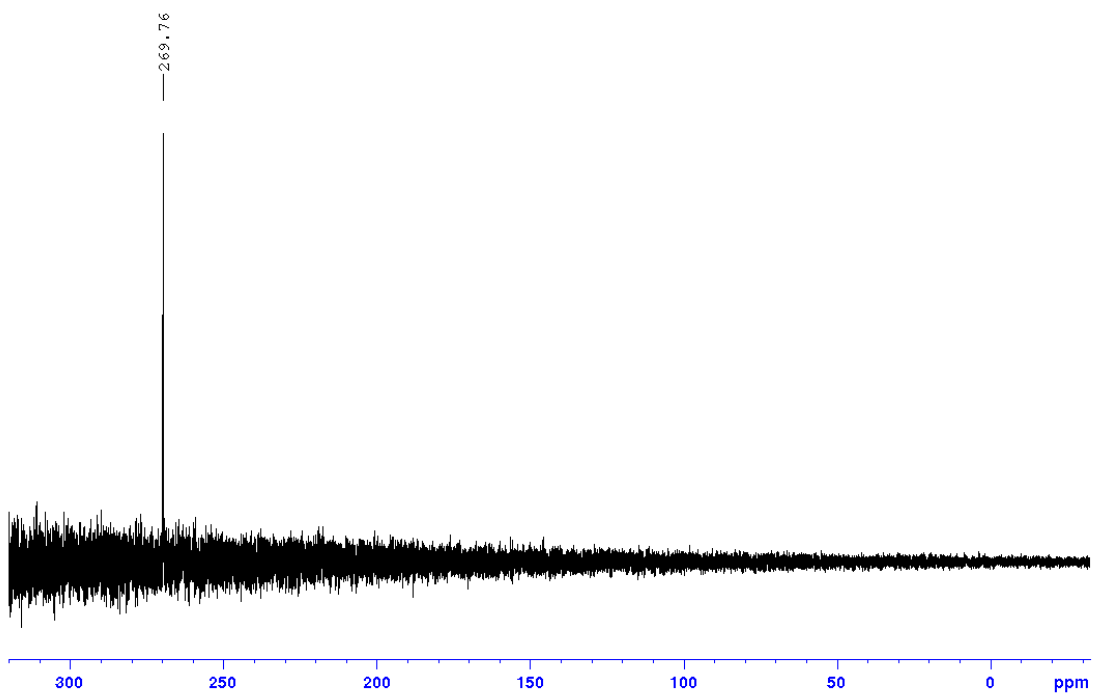


Abbildung A6:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **30** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

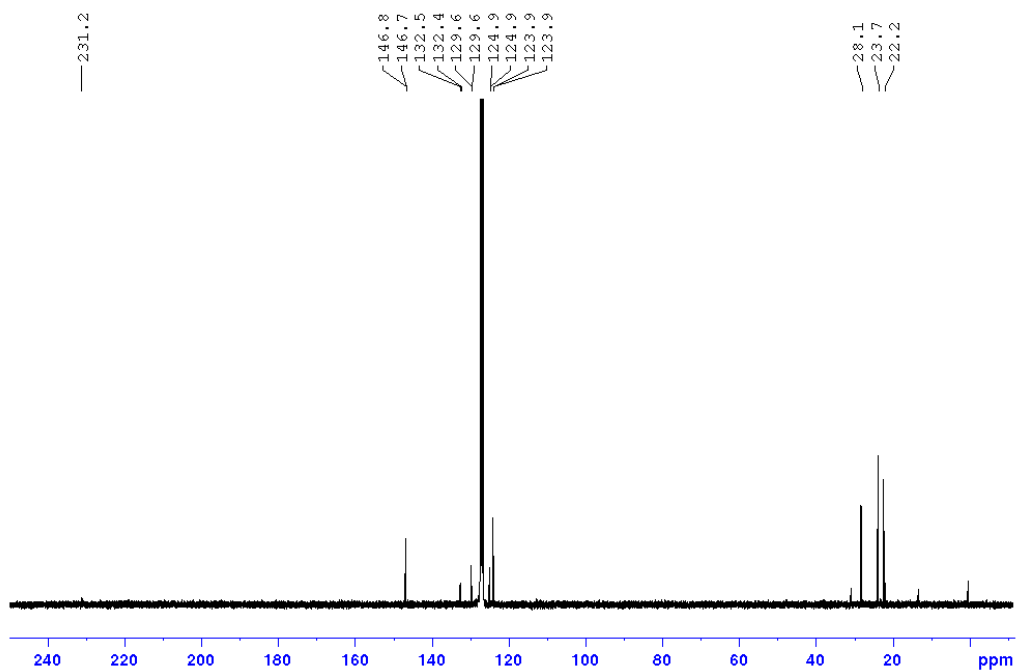


Abbildung A7:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **30** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

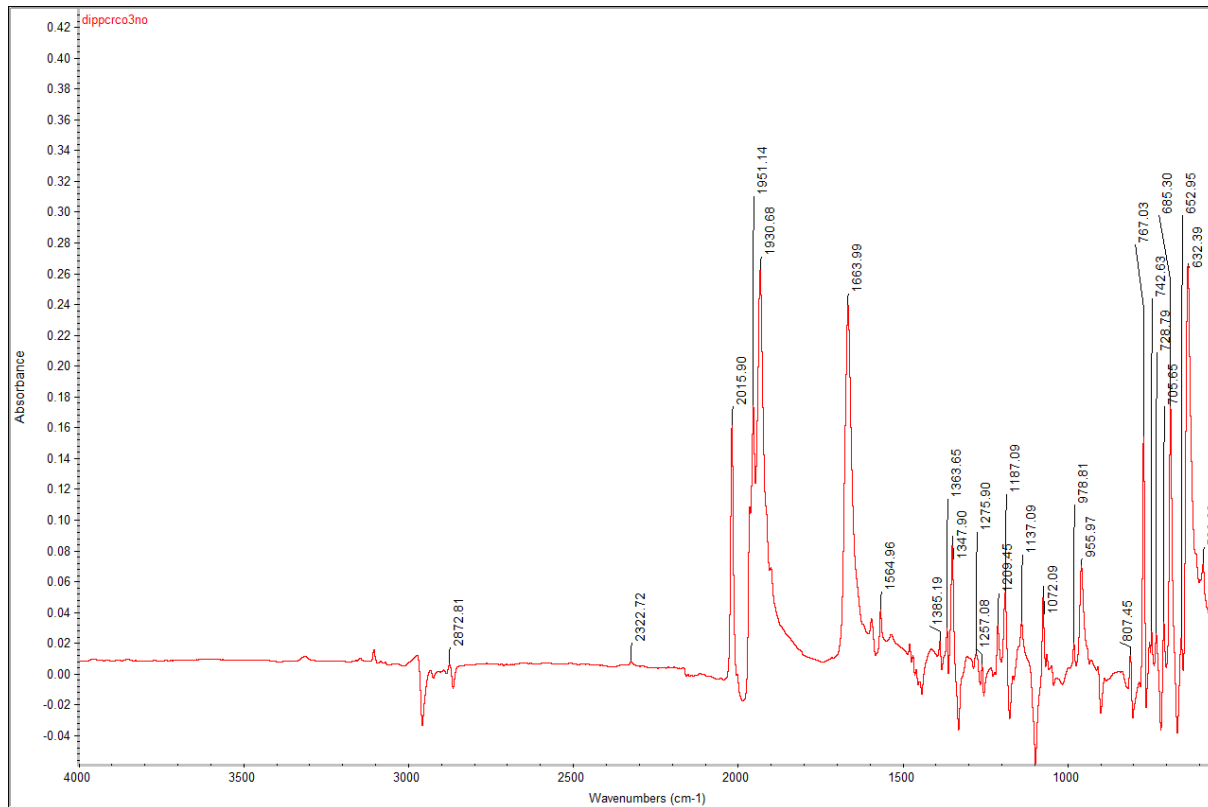


Abbildung A8: IR-Spektrum von **30**.

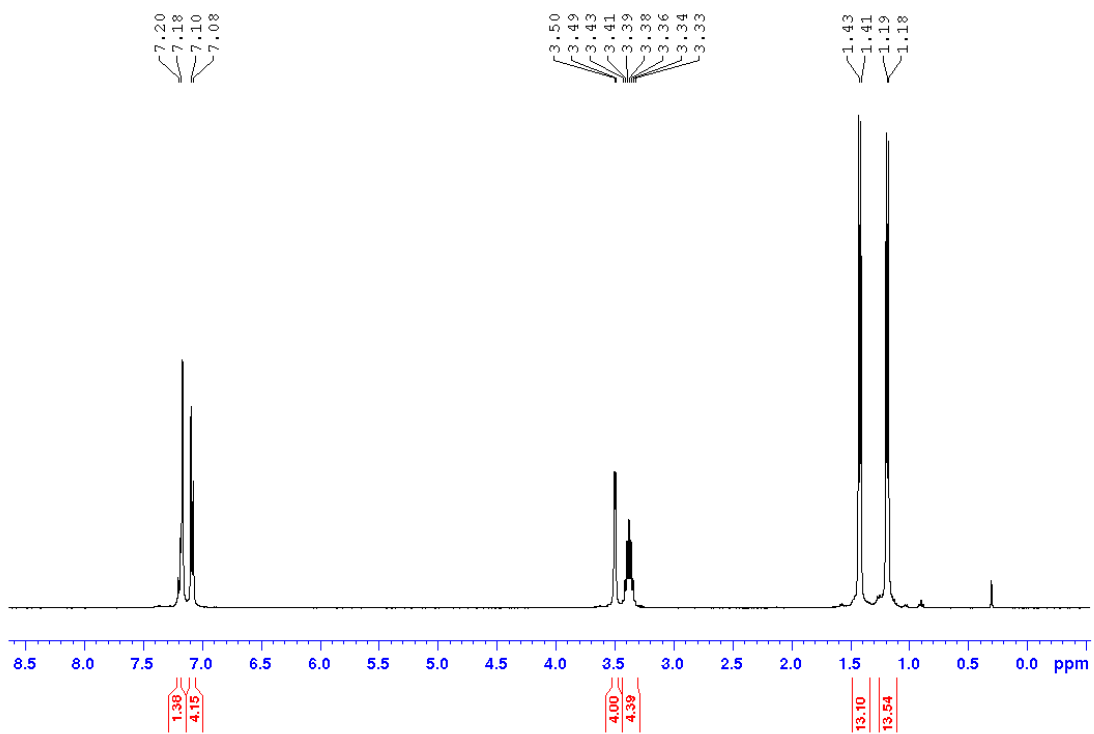


Abbildung A9:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **32** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

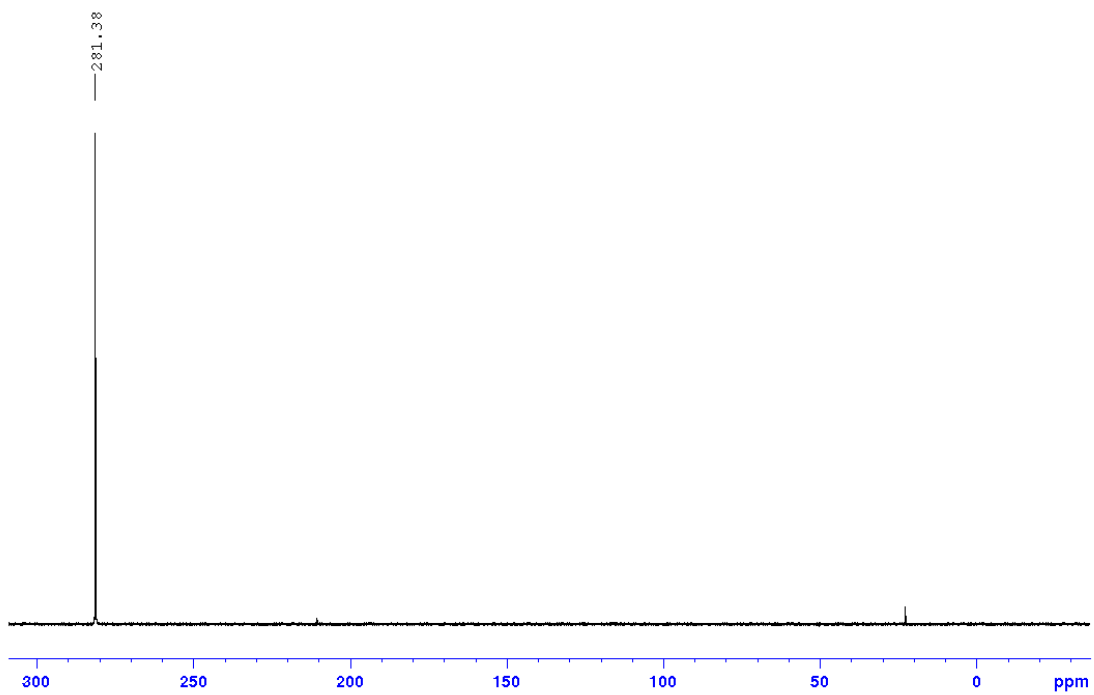


Abbildung A10:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **32** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



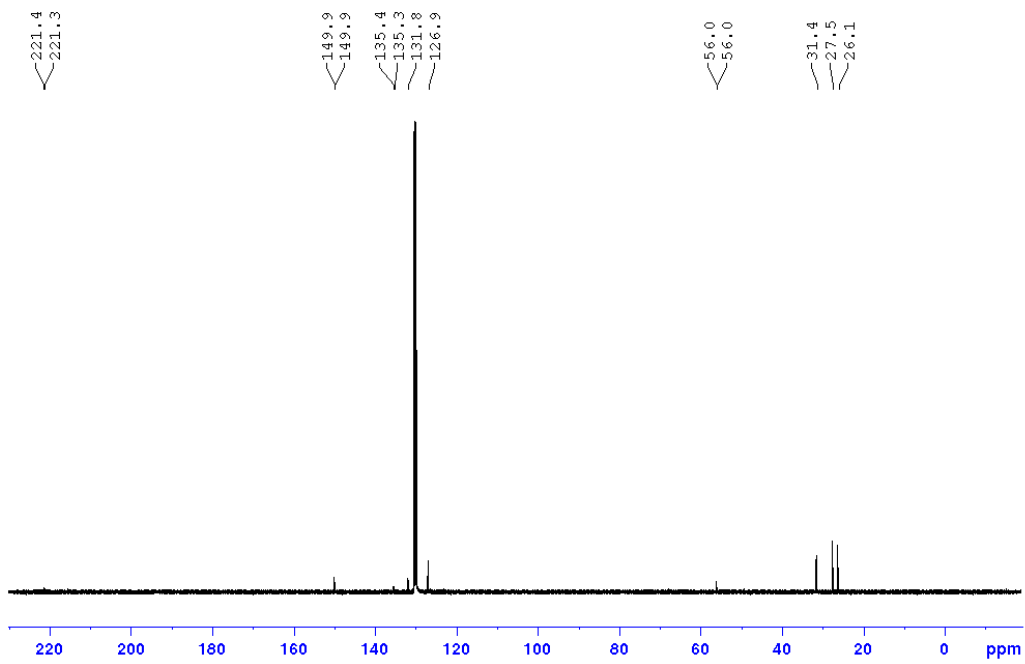


Abbildung A11:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **32** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

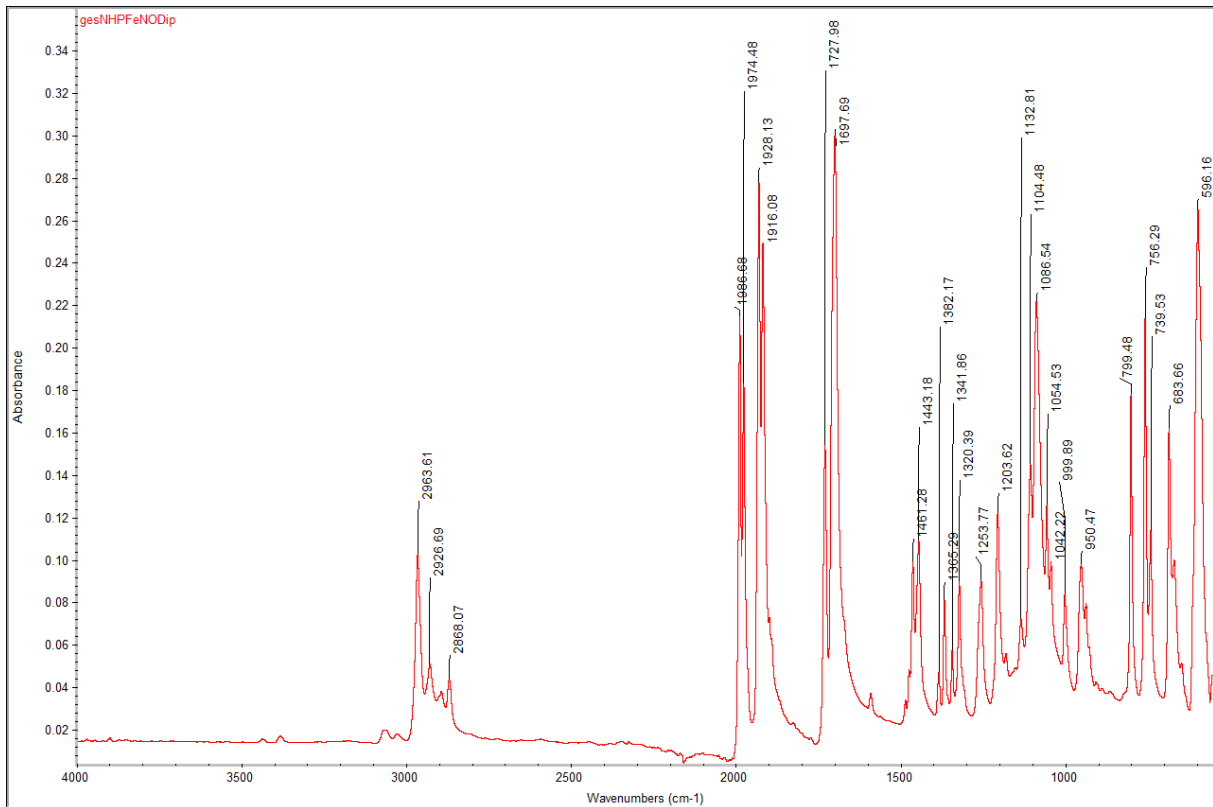


Abbildung A12: IR-Spektrum von **32**.

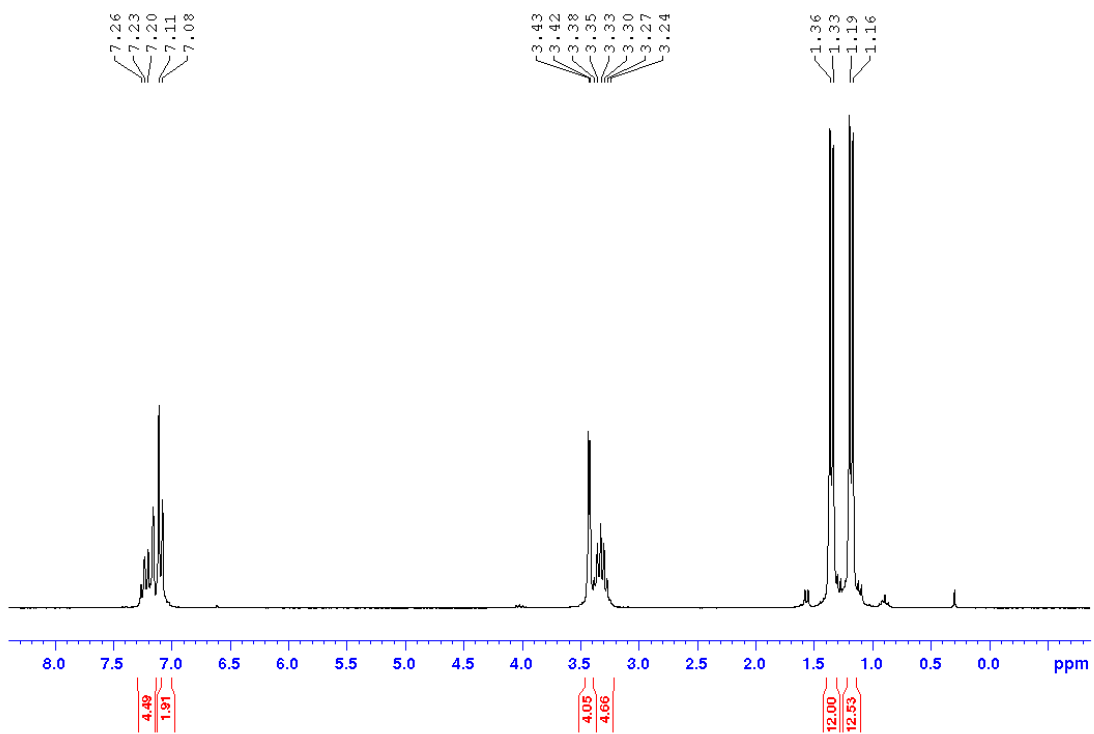


Abbildung A13:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **33** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

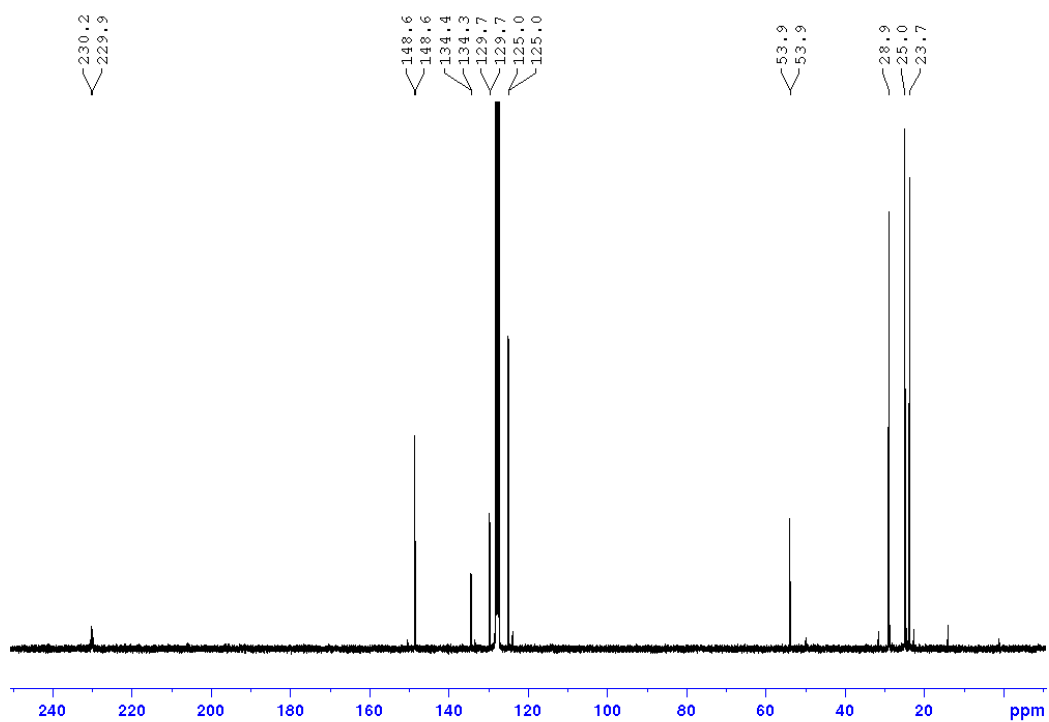


Abbildung A14:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **33** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

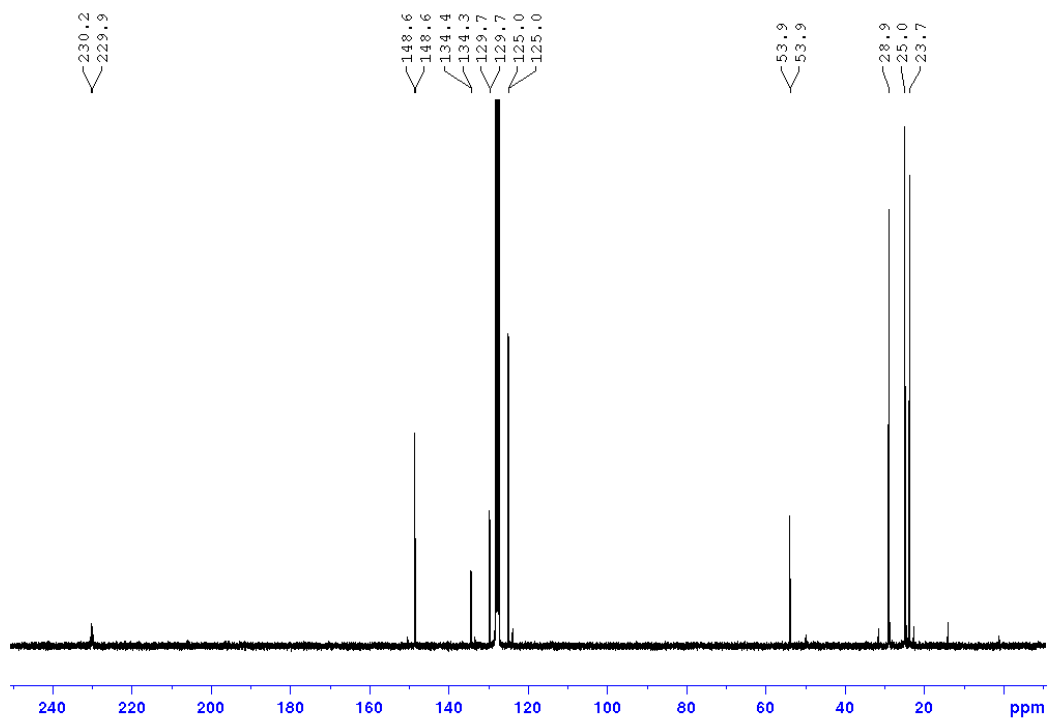


Abbildung A15:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **33** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

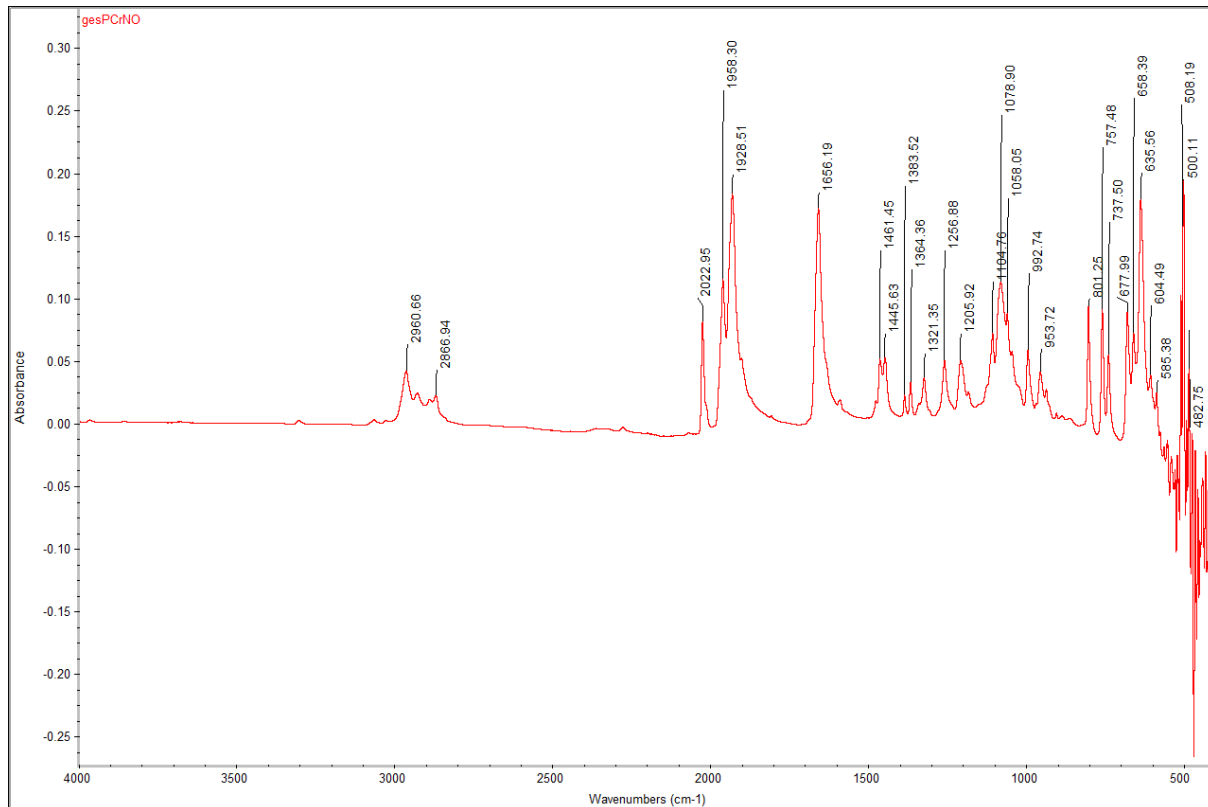


Abbildung A16: IR-Spektrum von **33**.

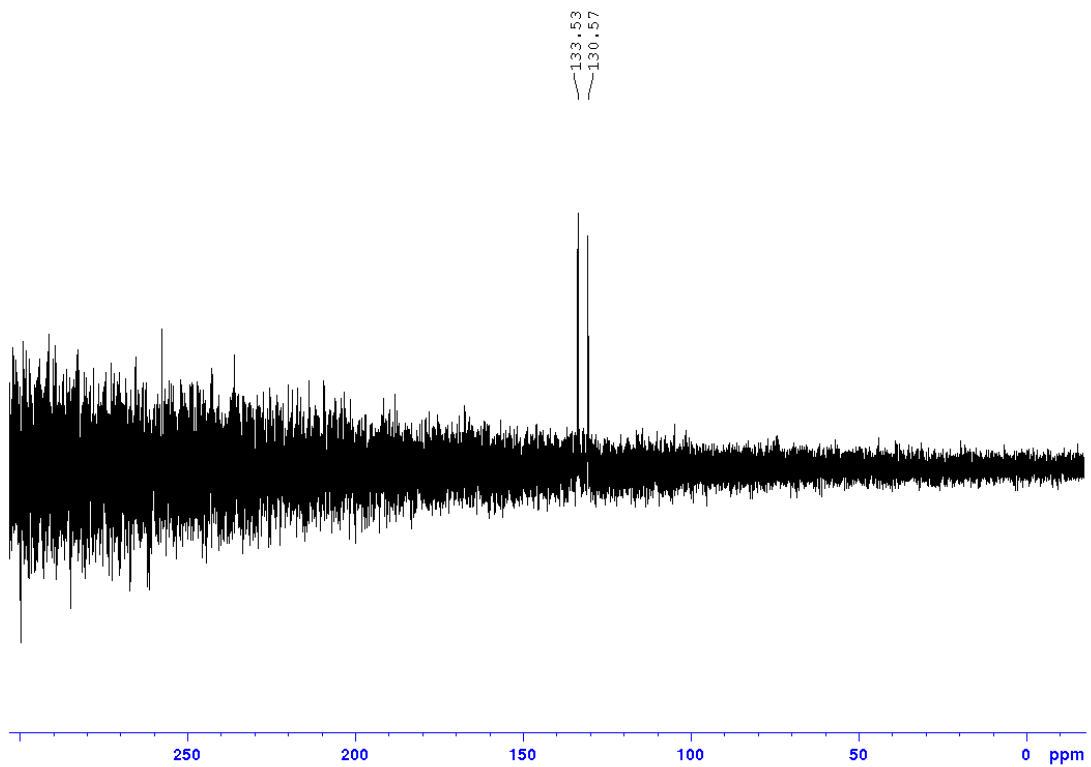


Abbildung A17:  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum einer Lösung von Li[41] in  $\text{Et}_2\text{O}$ .

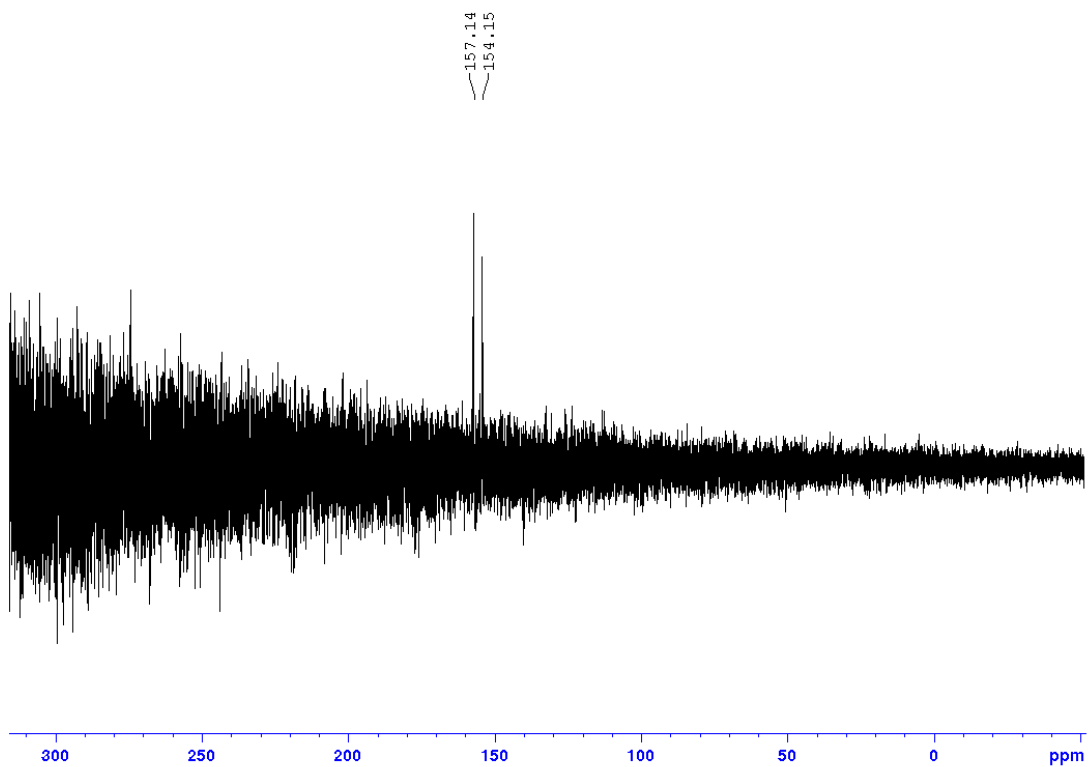


Abbildung A18:  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum einer Lösung von Li[42] in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

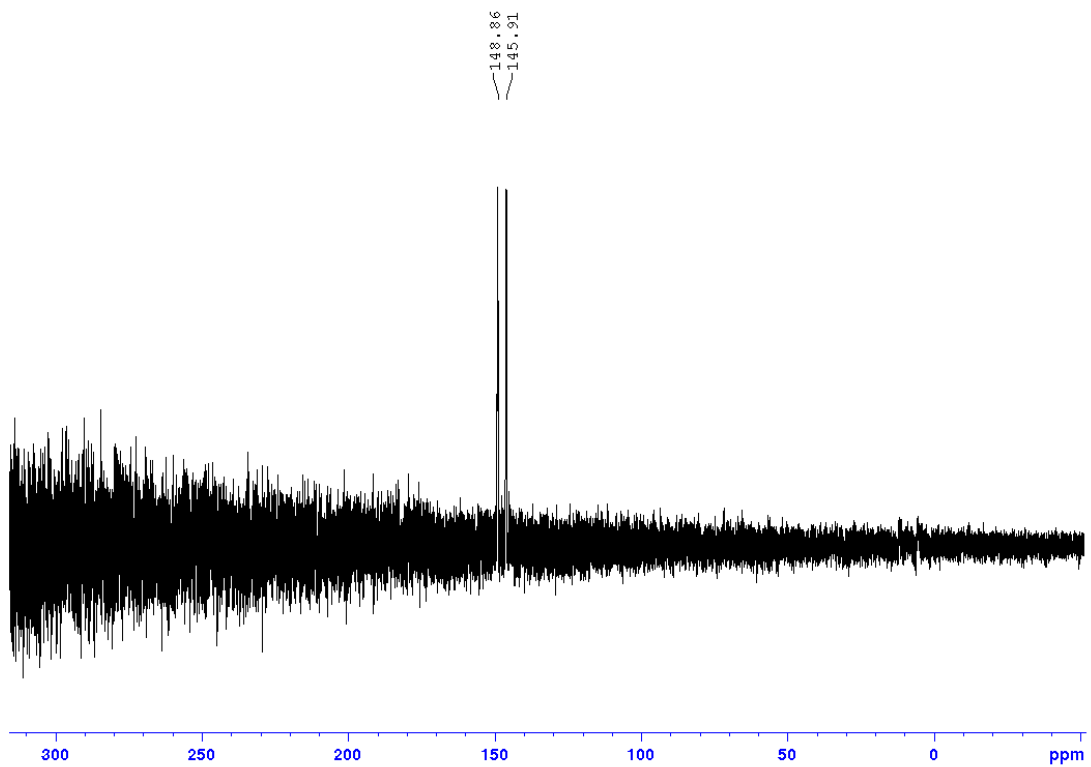


Abbildung A19:  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum einer Lösung von **Li[43]** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

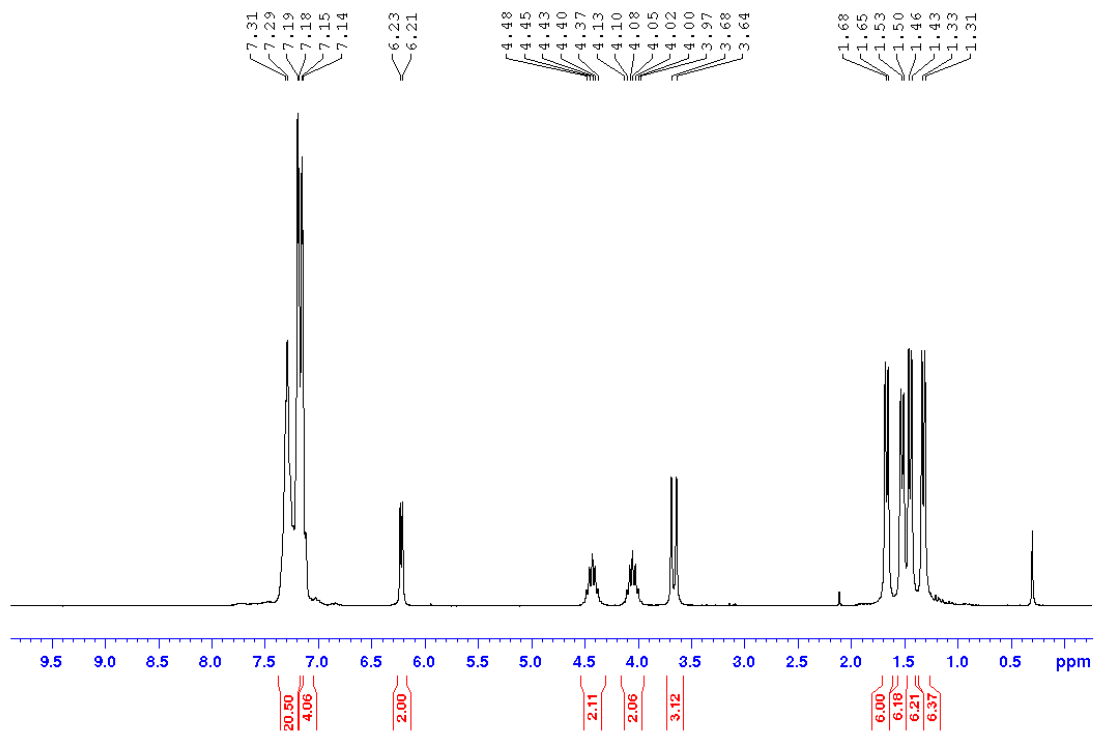


Abbildung A20:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **PPh<sub>4</sub>[46]** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

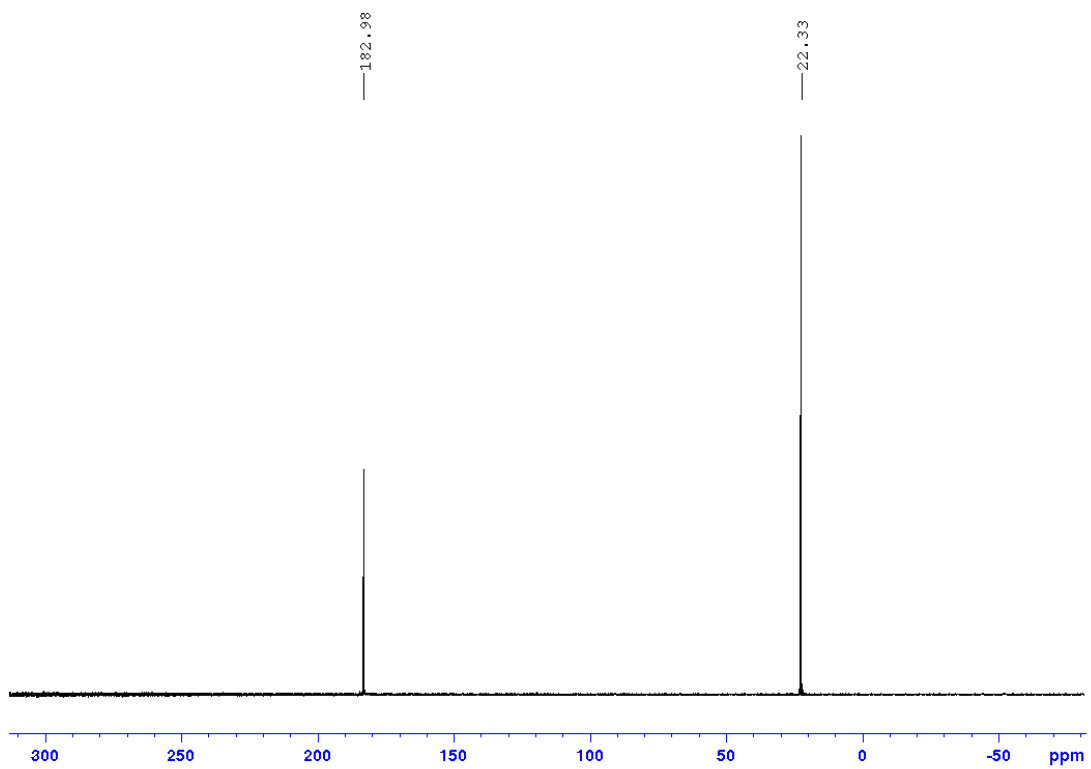


Abbildung A21:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **PPh<sub>4</sub>[46]** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

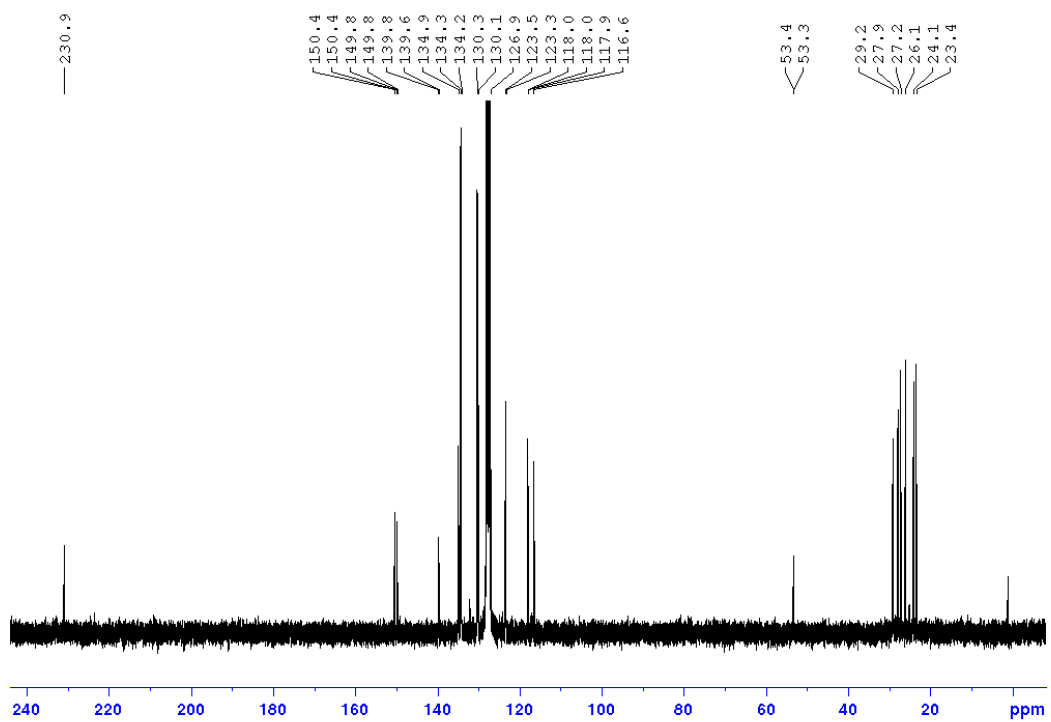


Abbildung A 22:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **PPh<sub>4</sub>[46]** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

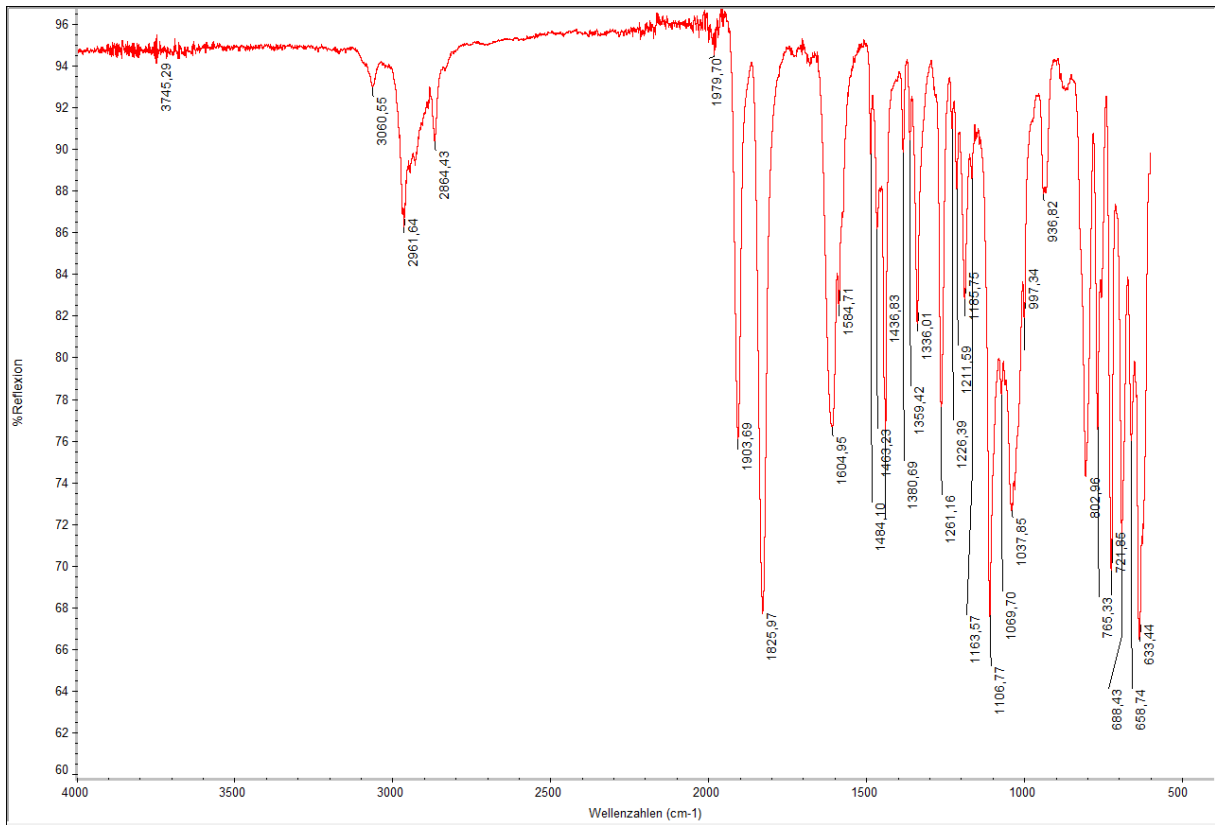


Abbildung A23: IR-Spektrum von PPh<sub>4</sub>[46].

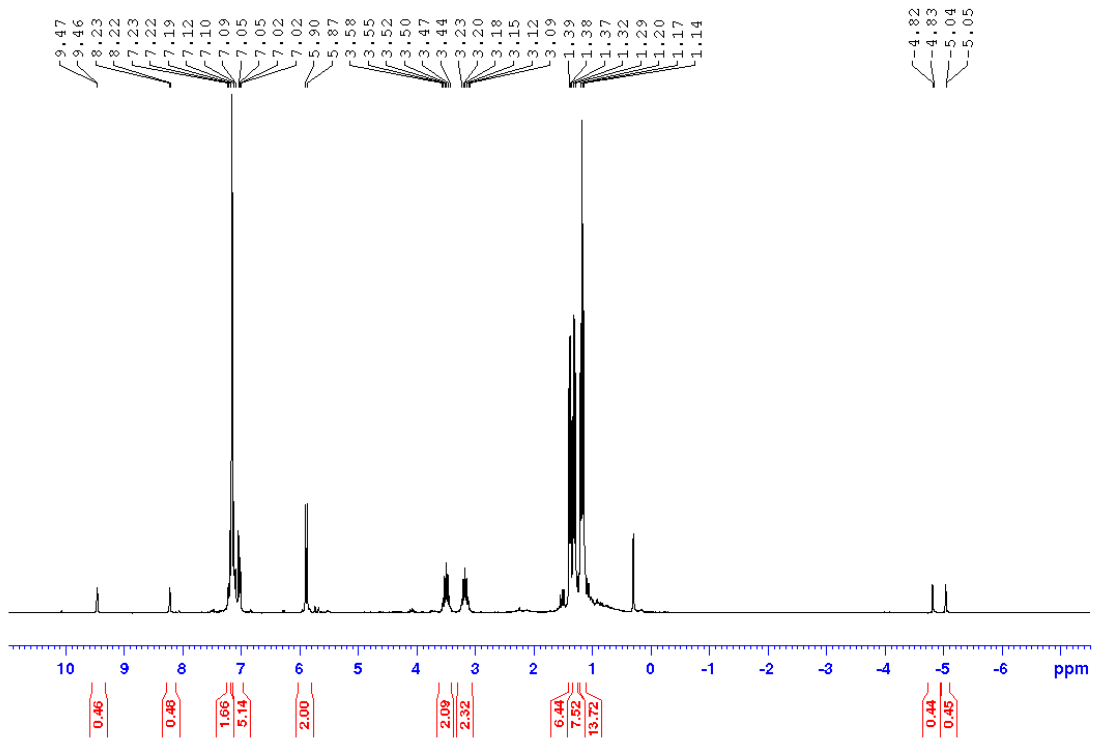


Abbildung A24: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 47 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

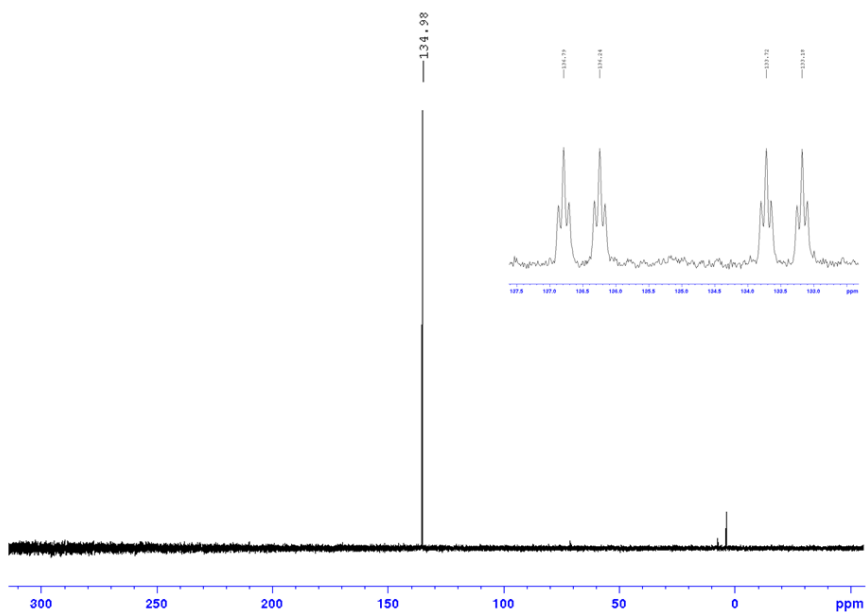


Abbildung A25:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (Vergrößerung) von **47** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

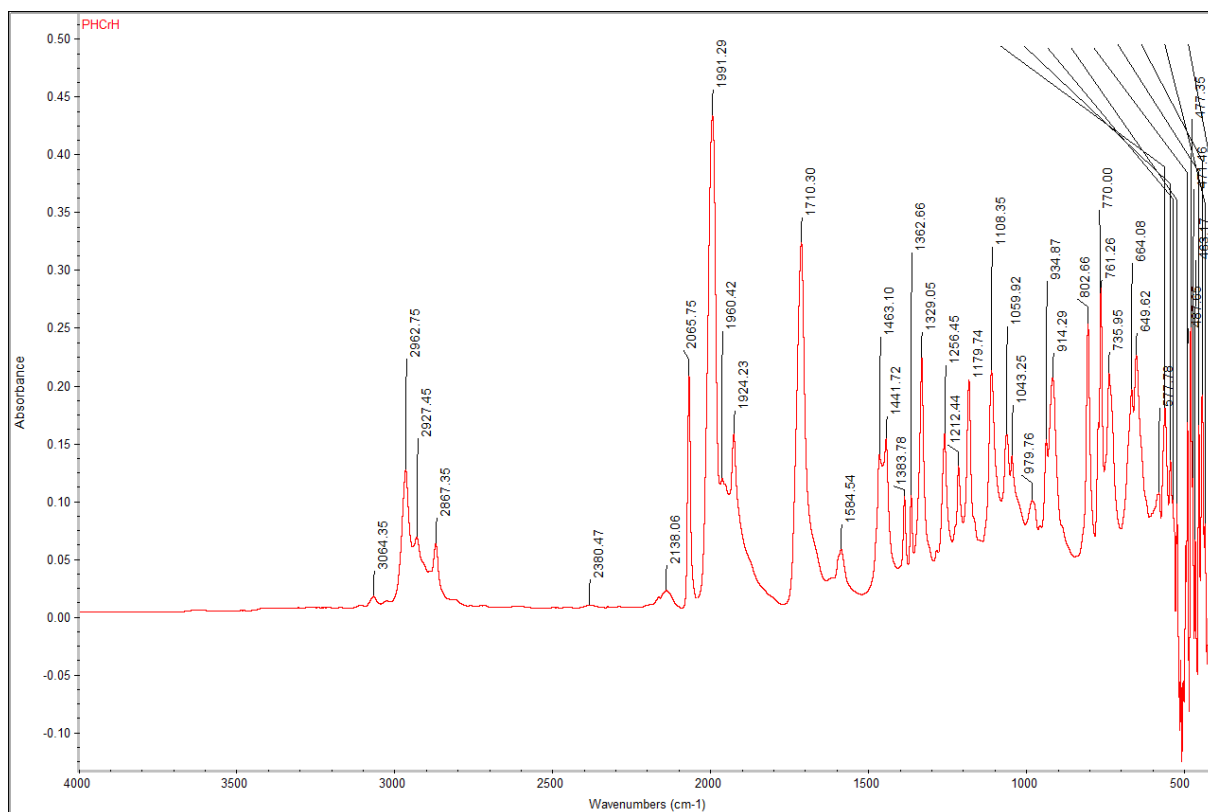


Abbildung A26: IR-Spektrum von **47**.



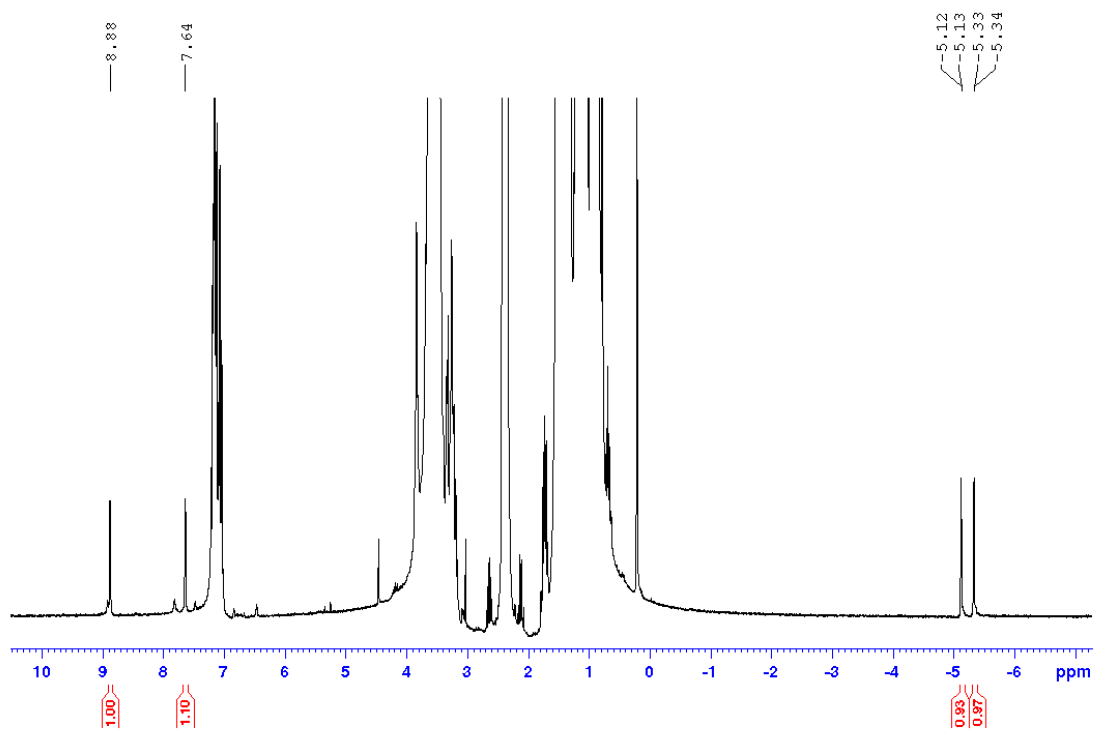


Abbildung A27: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum einer Lösung von **48** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

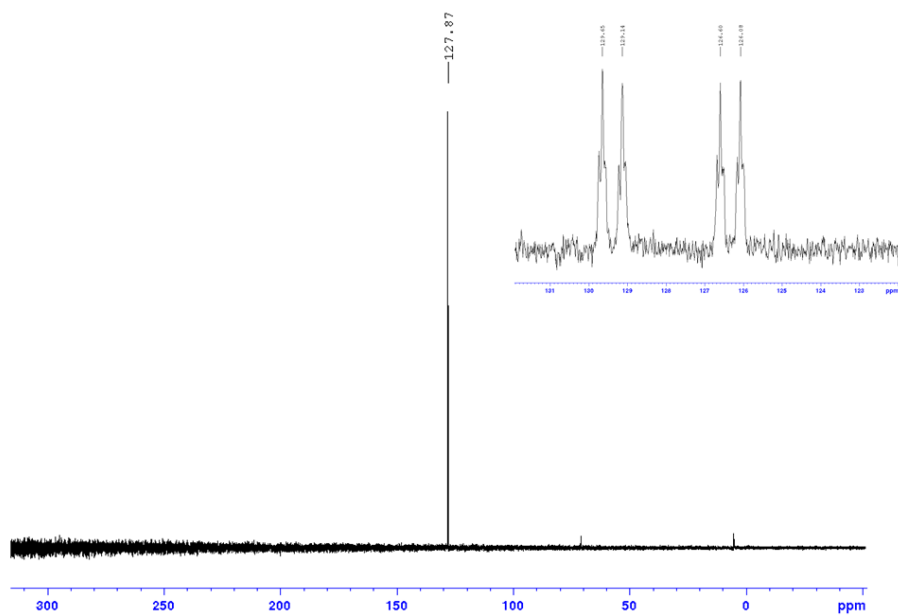


Abbildung A28: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P-NMR Spektrum (Vergrößerung) einer Lösung von **48** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

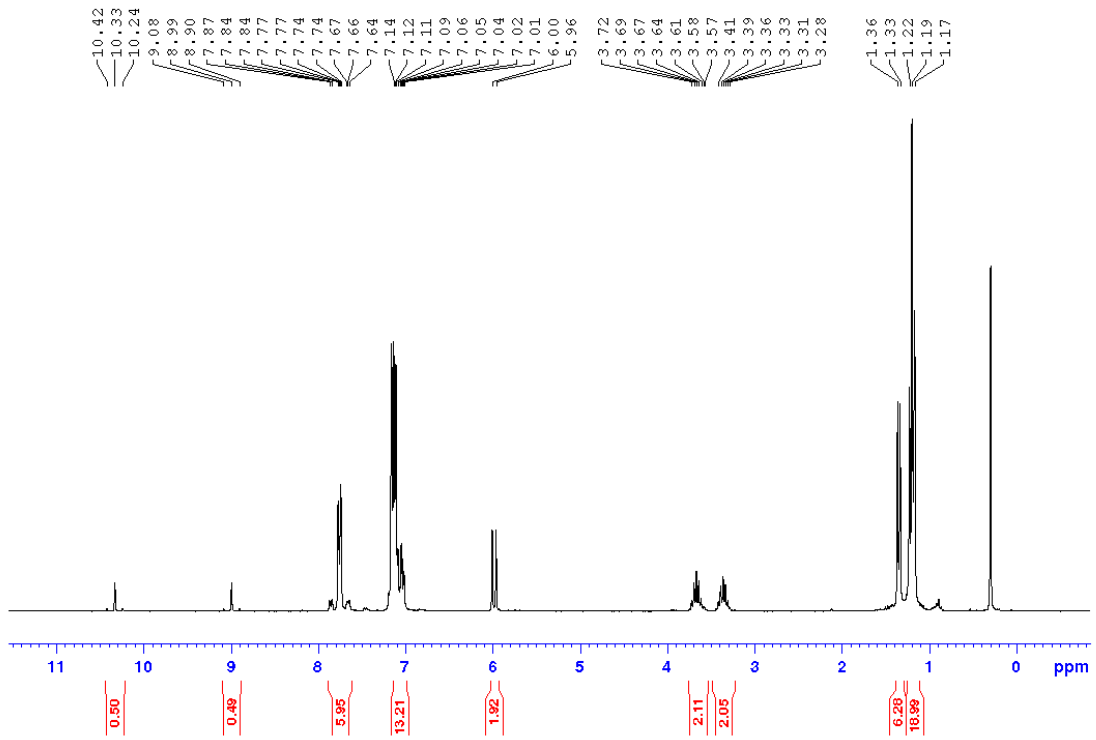


Abbildung A29:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **49** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

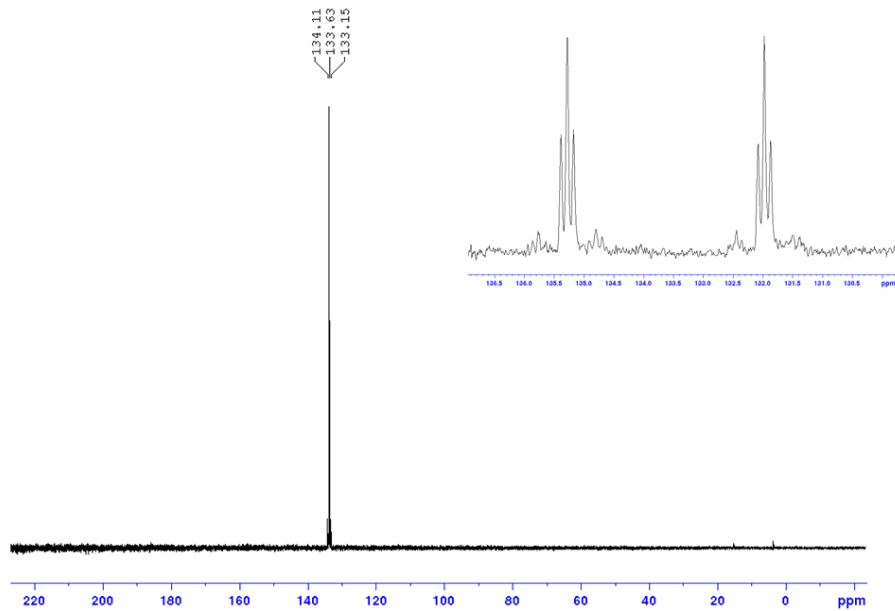


Abbildung A30:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (Vergrößerung) von **49** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

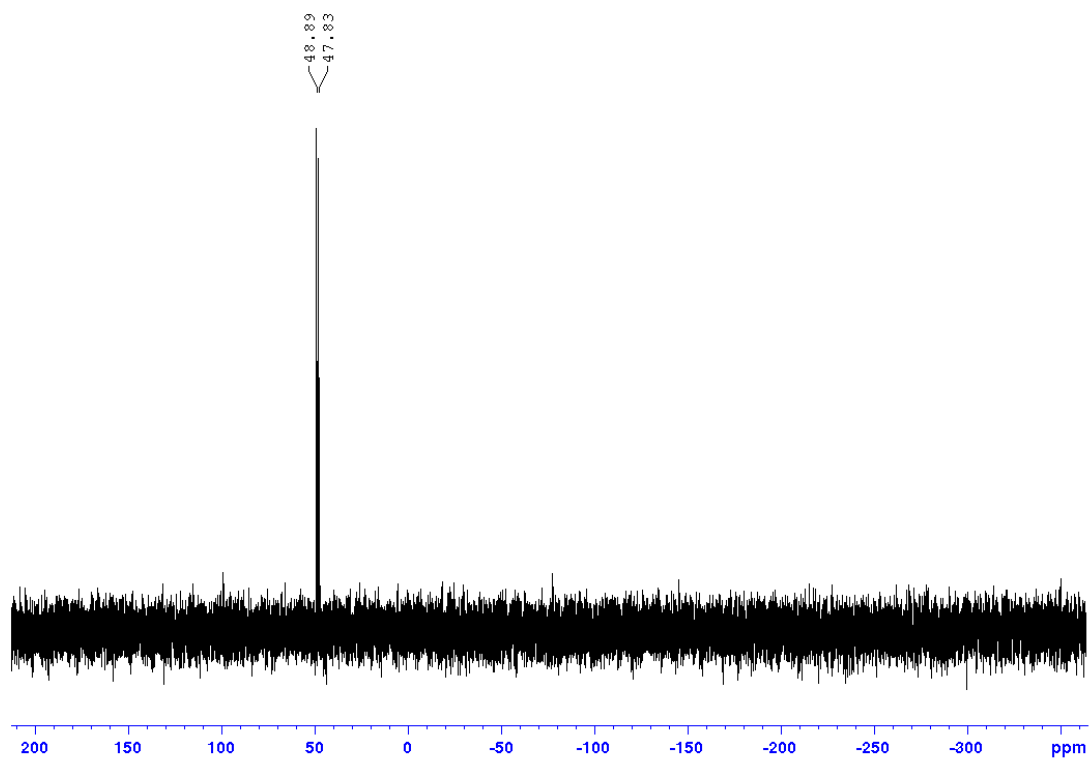


Abbildung A31: <sup>119</sup>Sn-DEPT Spektrum von **49** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

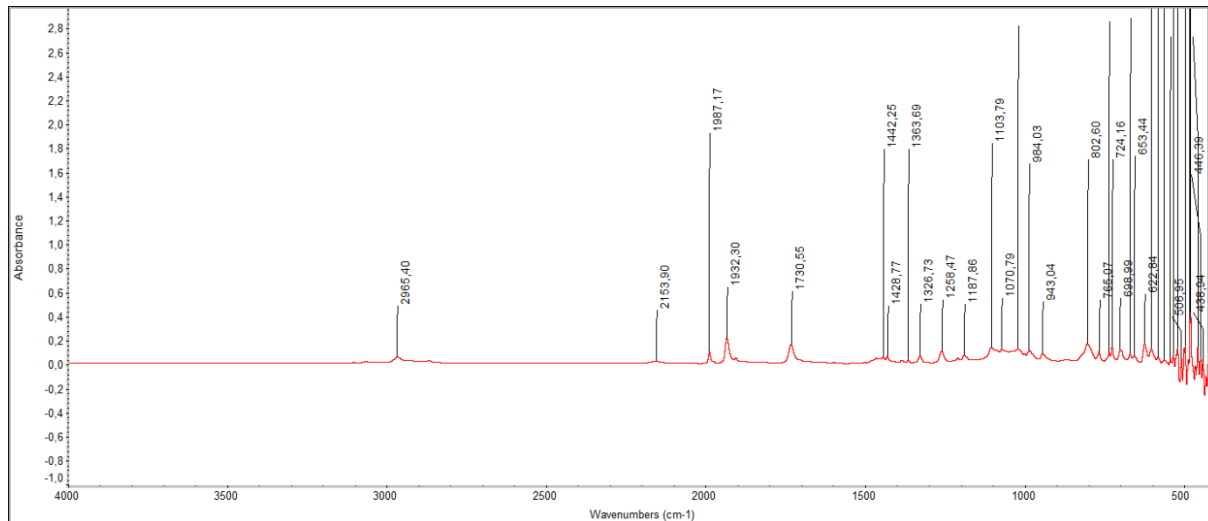


Abbildung A32: IR-Spektrum von **49**.

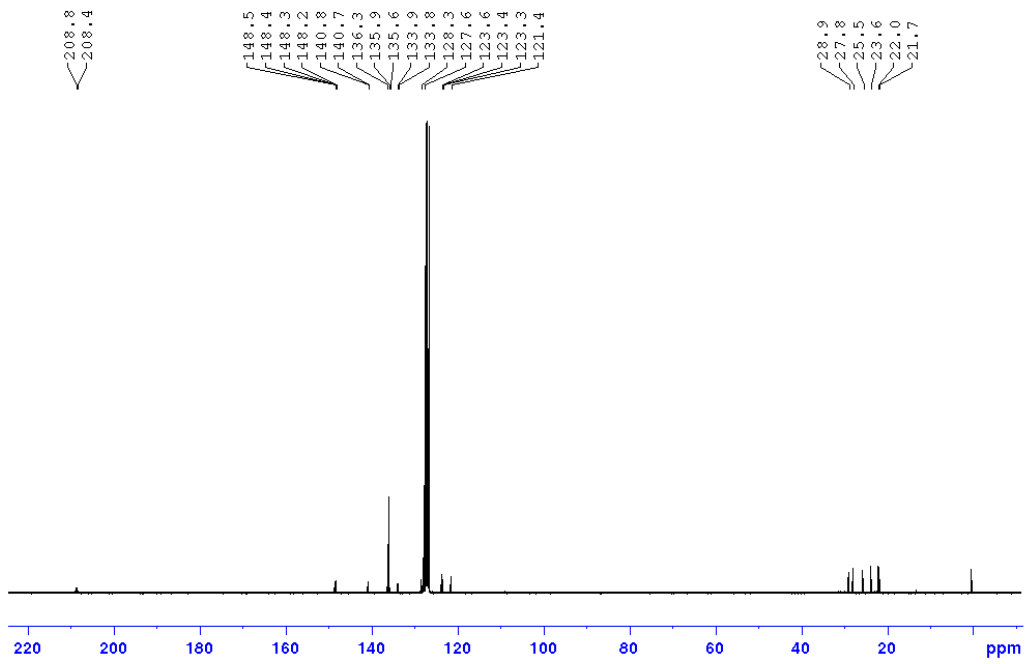


Abbildung A33:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **49** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

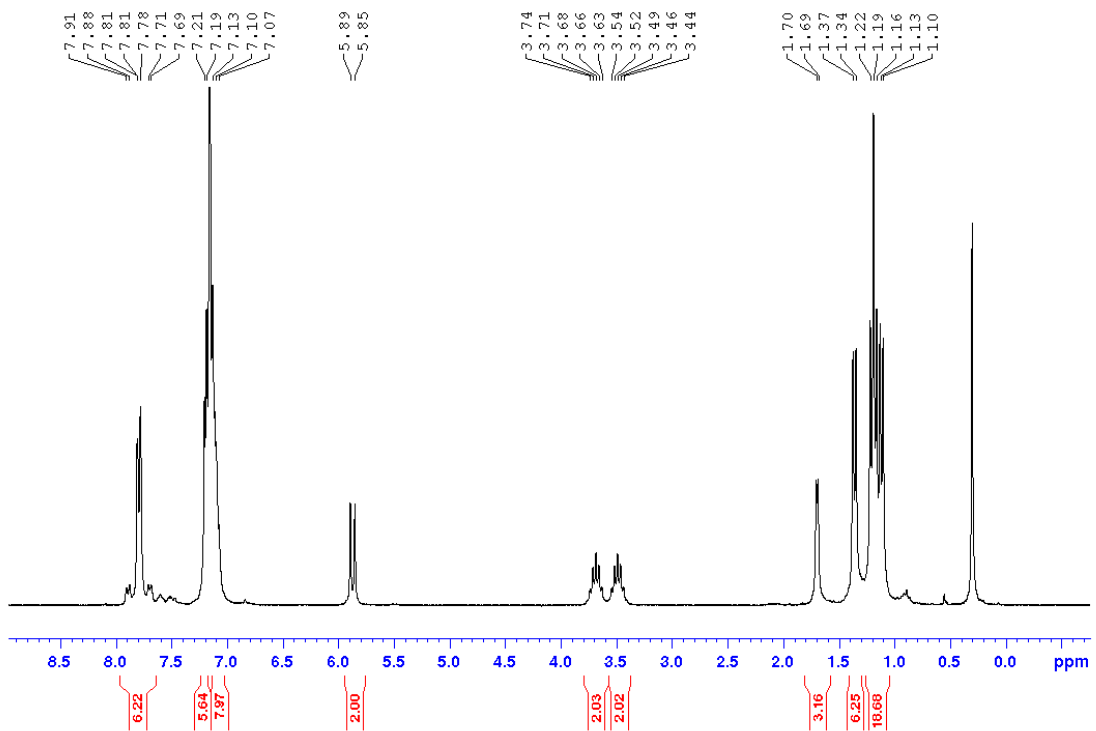


Abbildung A34:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **50** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

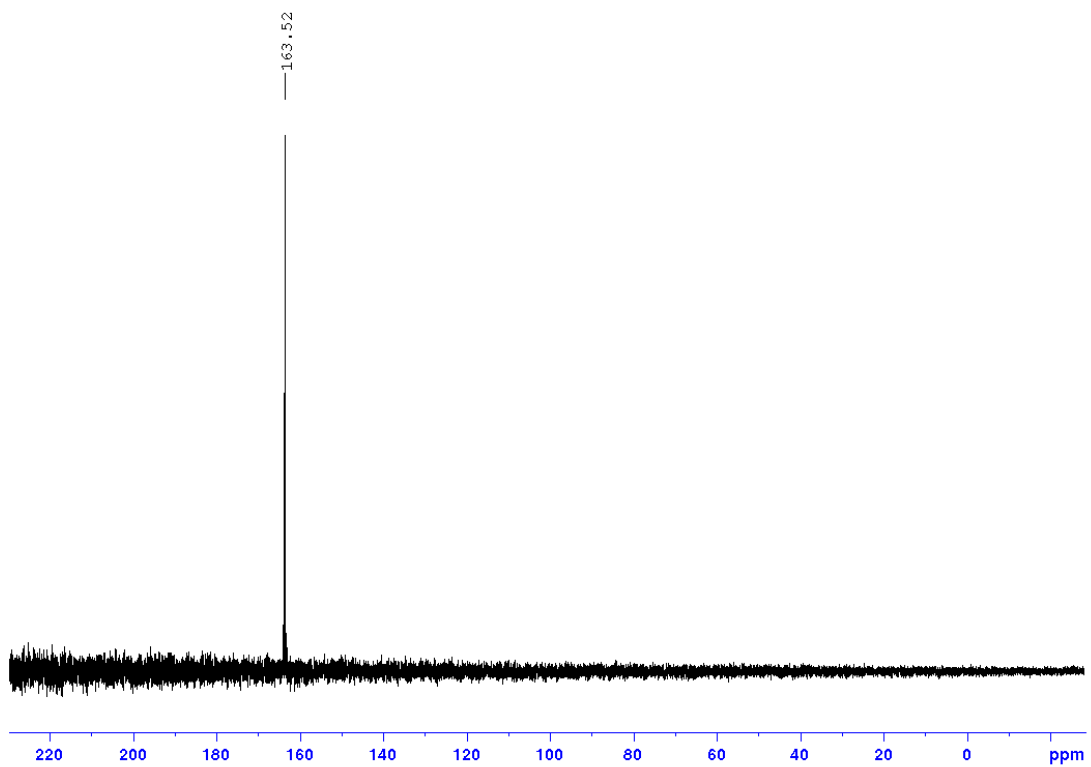


Abbildung A35:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **50** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

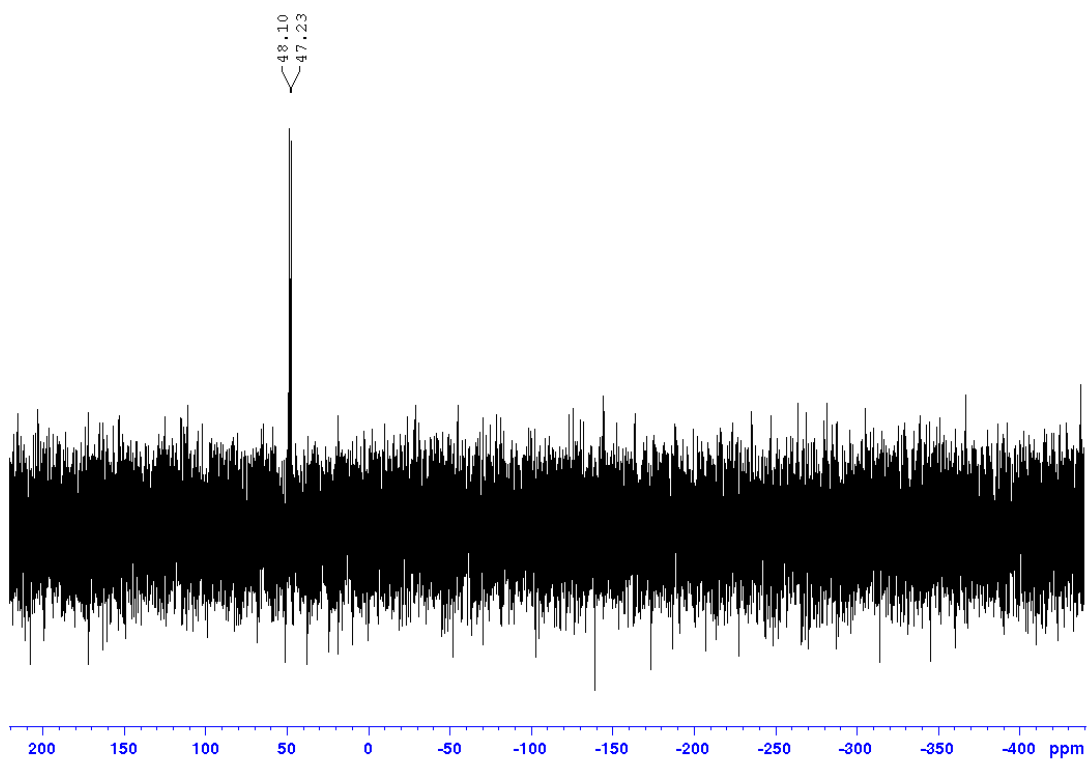


Abbildung A36:  $^{119}\text{Sn}$ -DEPT-NMR Spektrum von **50** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

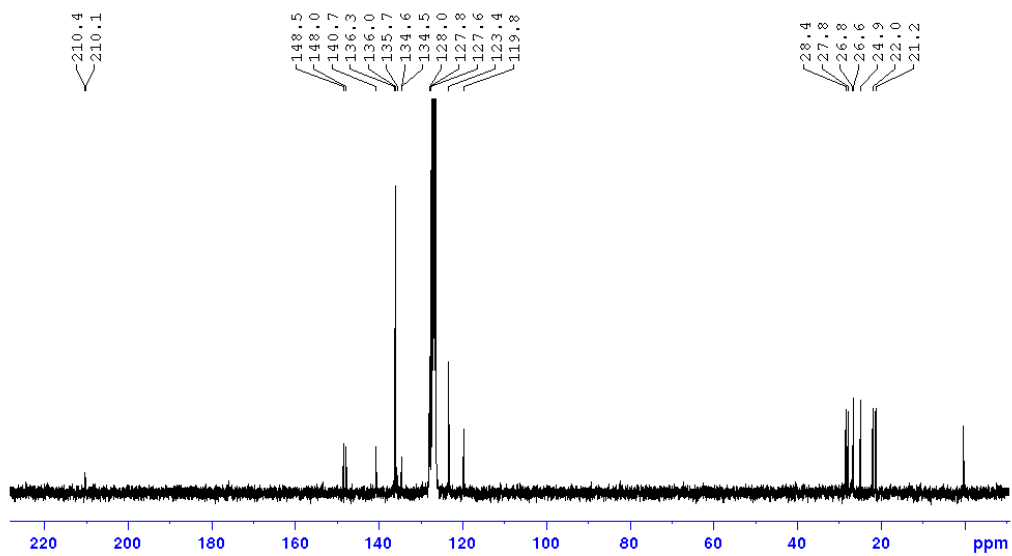


Abbildung A37:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **50** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

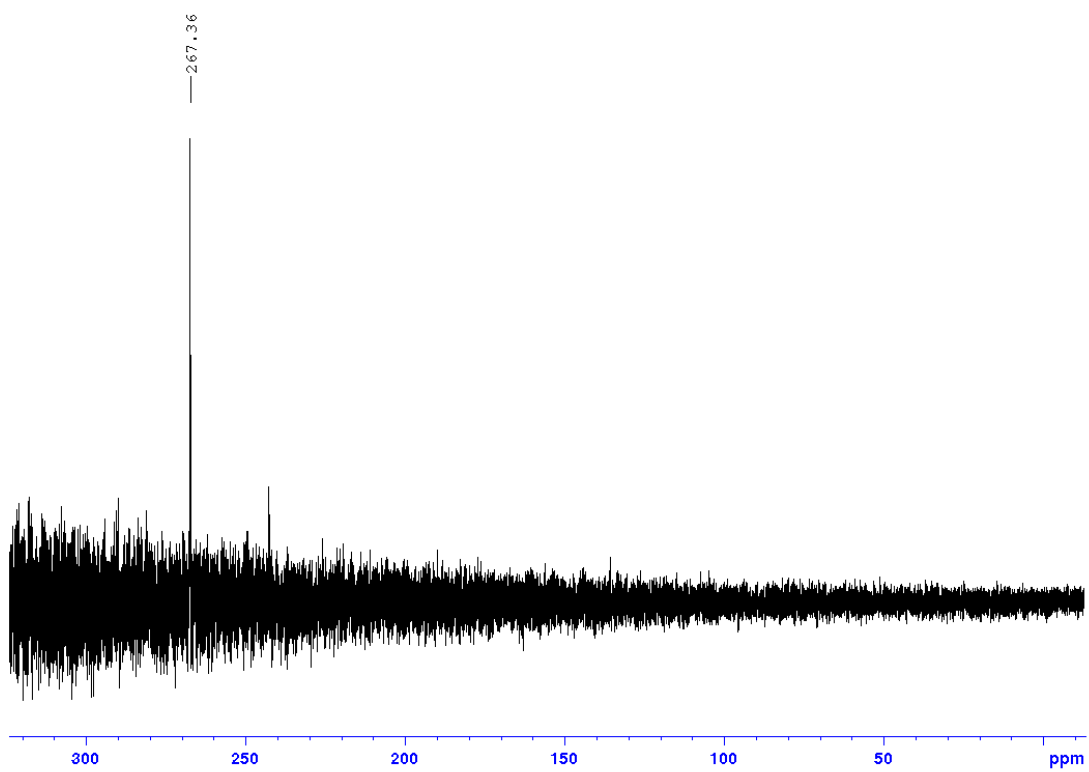


Abbildung A38:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer Lösung von **Li[51]** in THF.

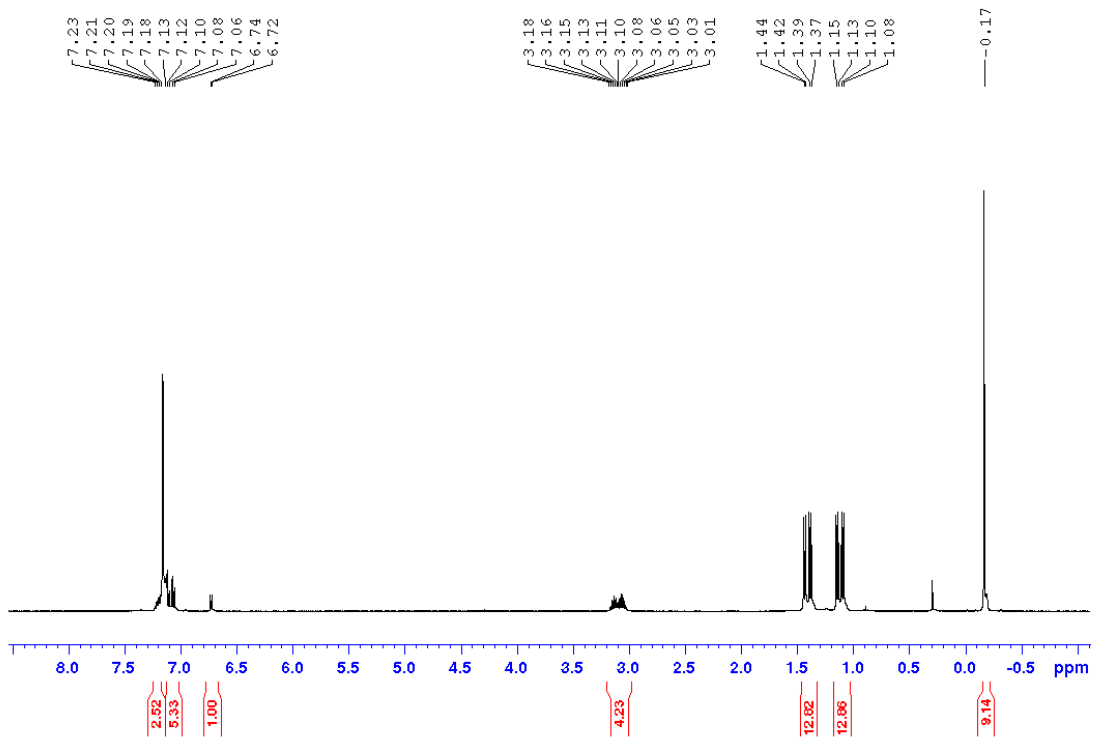


Abbildung A39:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **52** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

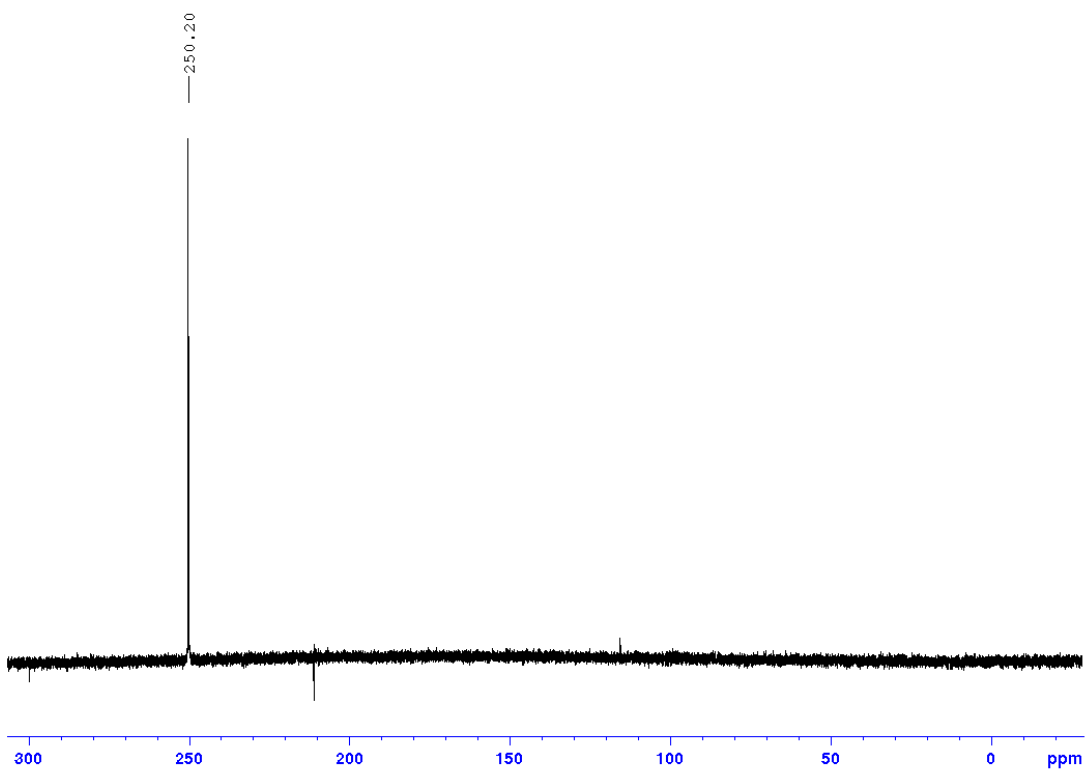


Abbildung A40:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **52** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

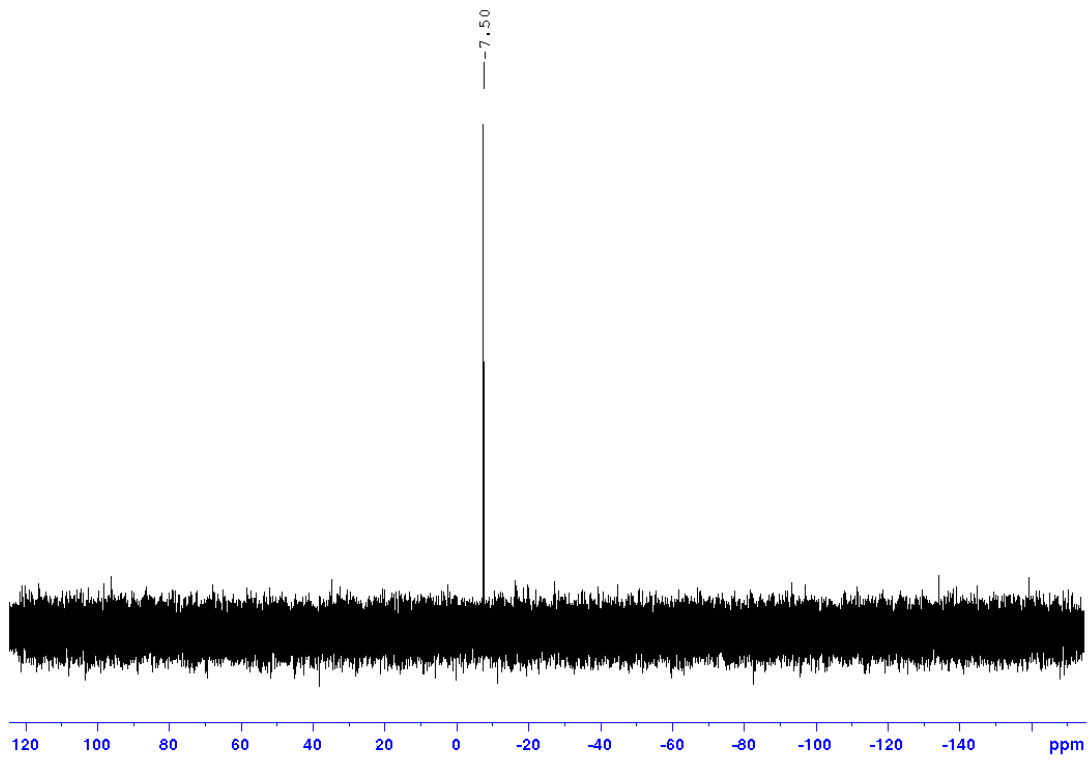


Abbildung A41:  $^{29}\text{Si}$ -DEPT-NMR Spektrum von **52** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

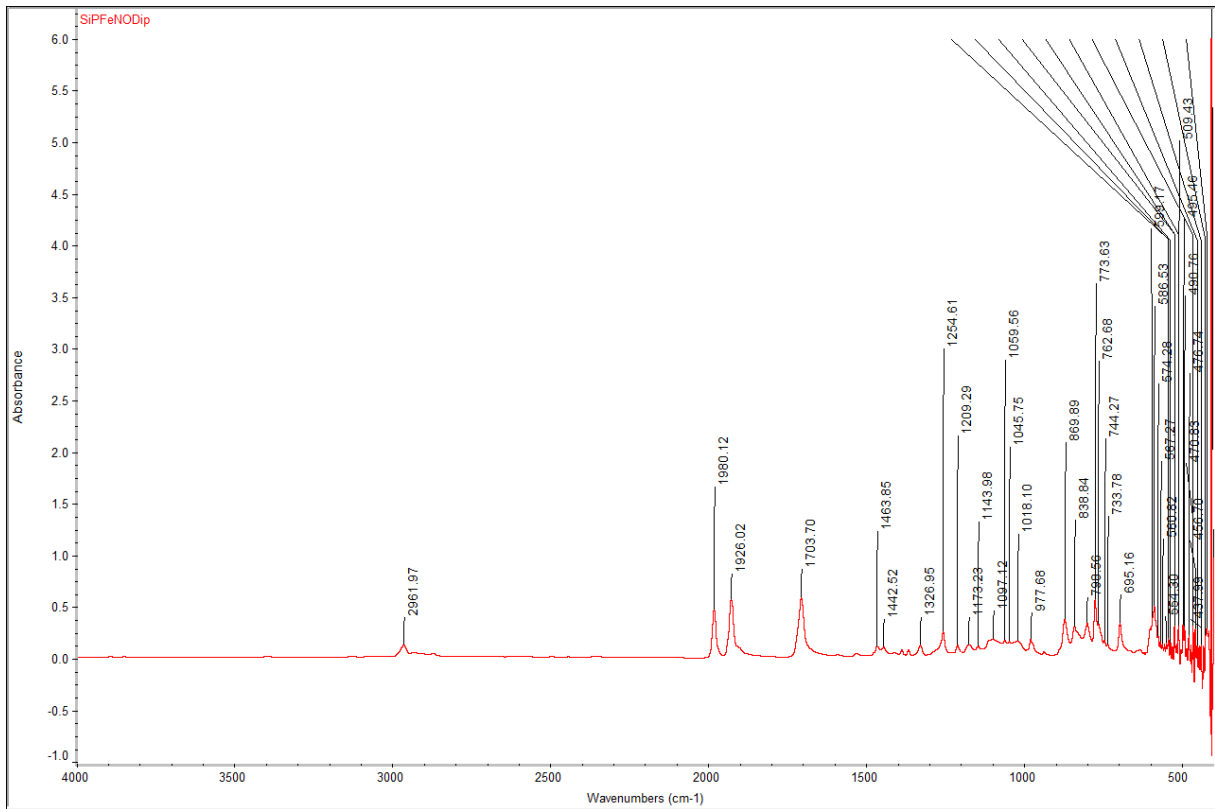


Abbildung A42: IR-Spektrum von **52**.



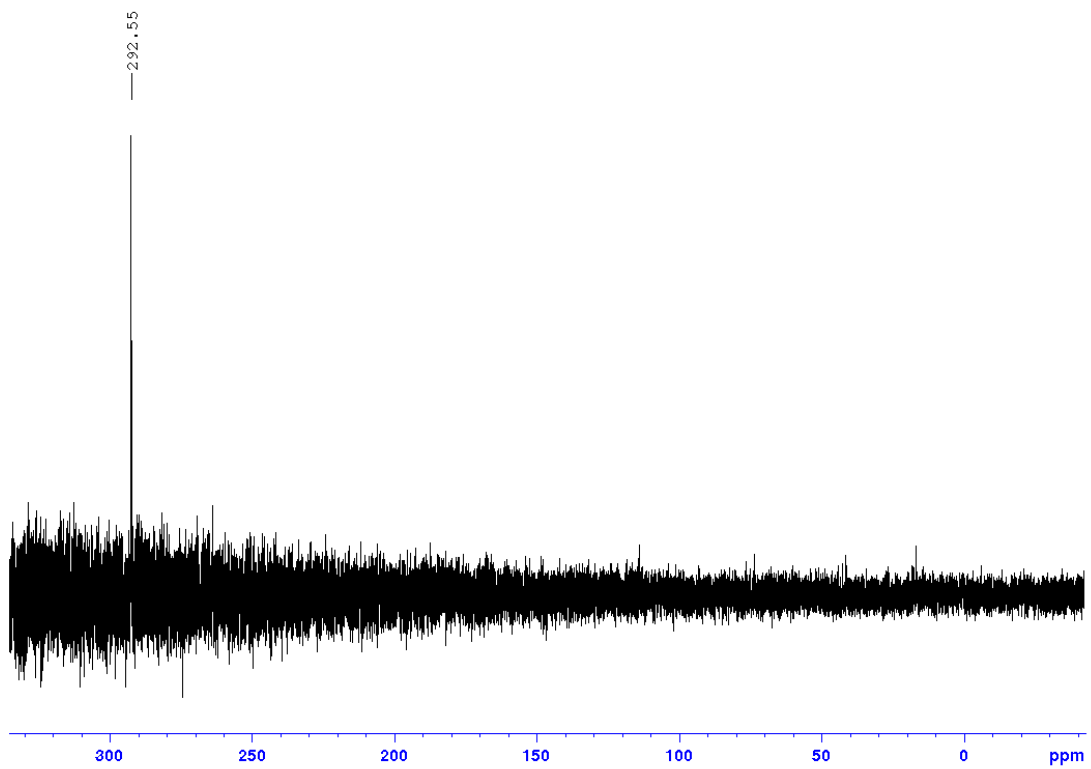


Abbildung A43:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer Lösung von **Li[53]** in THF.

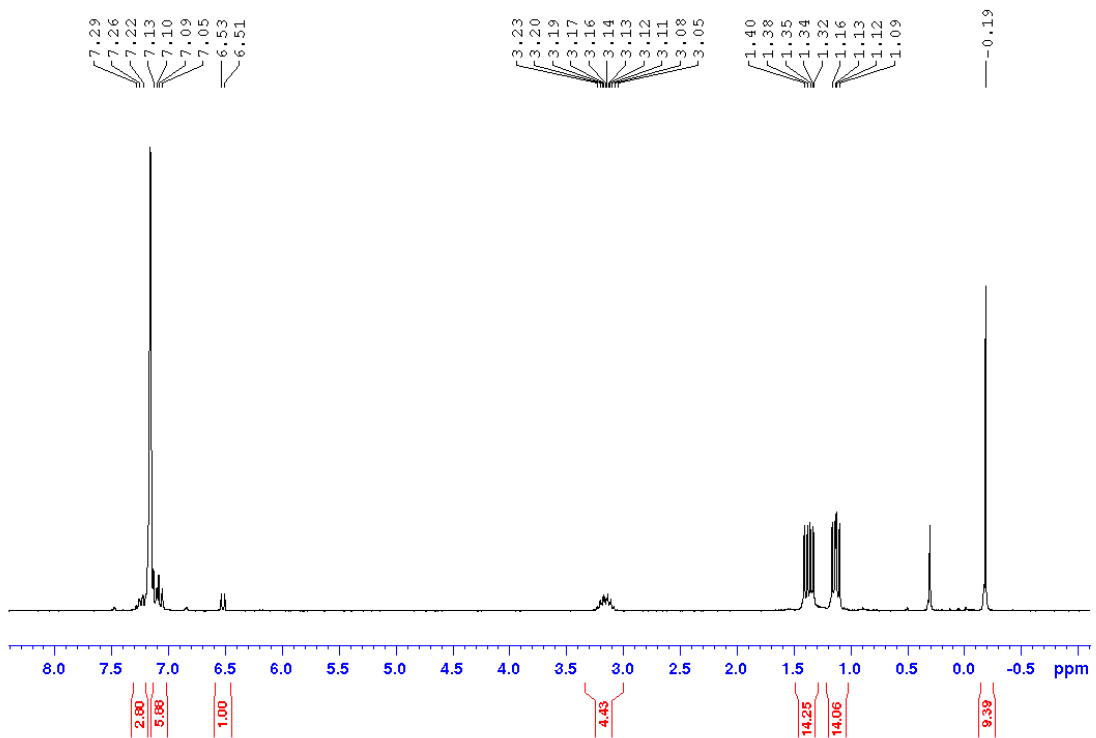


Abbildung A44:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **54** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

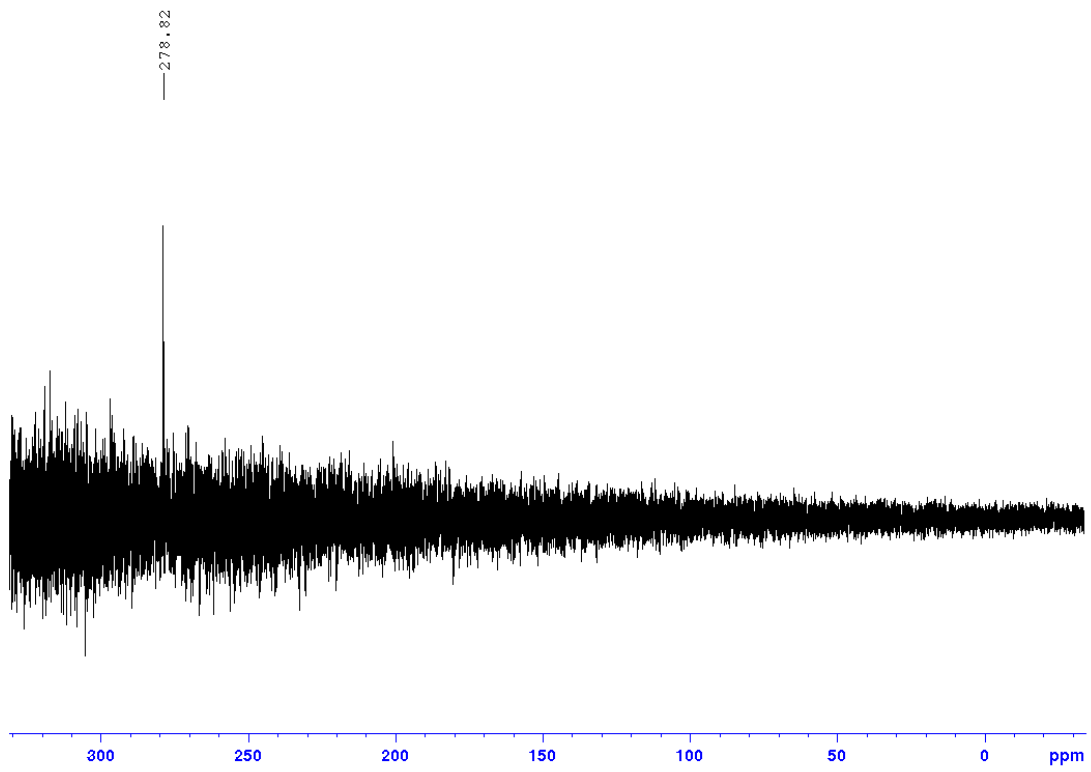


Abbildung A45:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **54** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

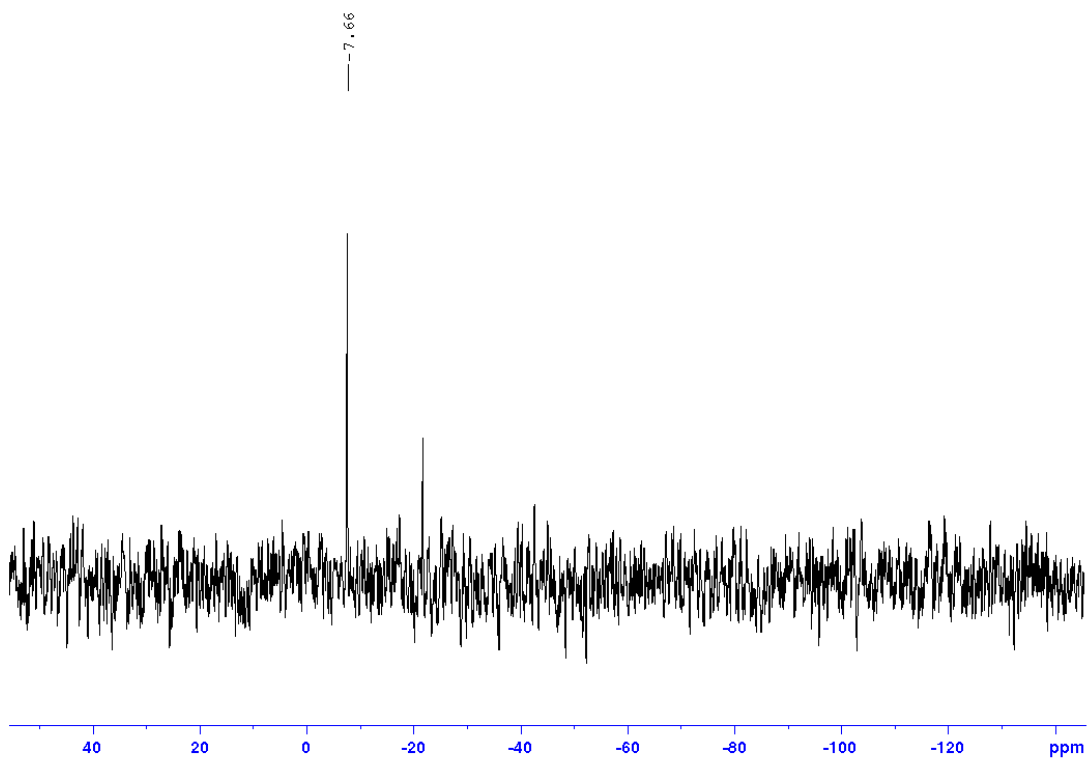


Abbildung A46:  $^{29}\text{Si}$ -DEPT-NMR Spektrum von **54** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

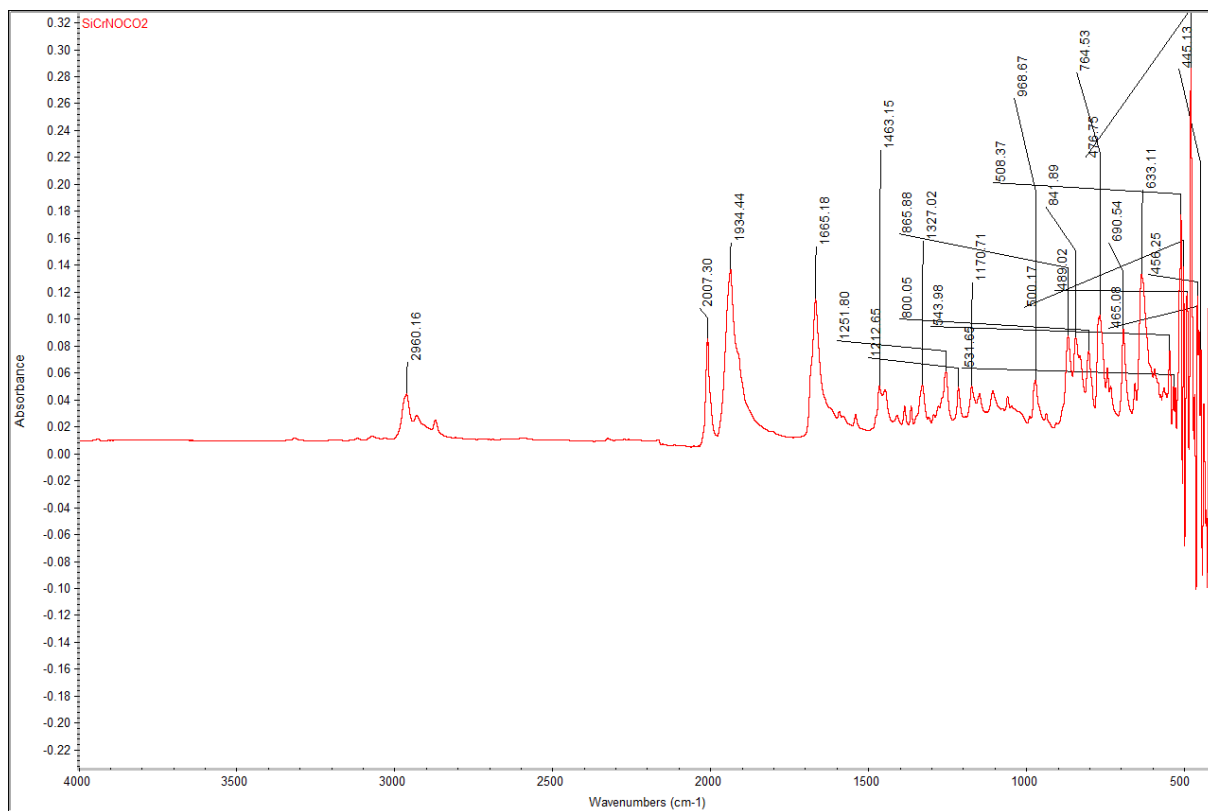


Abbildung A47: IR-Spektrum von 54.

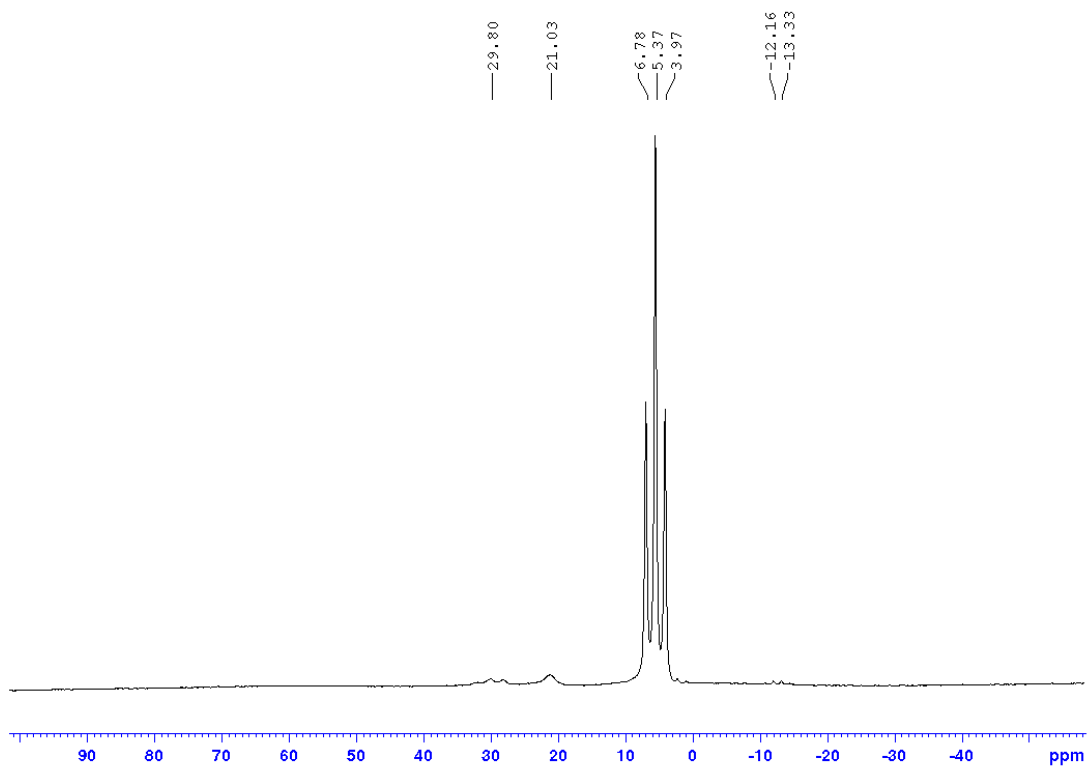
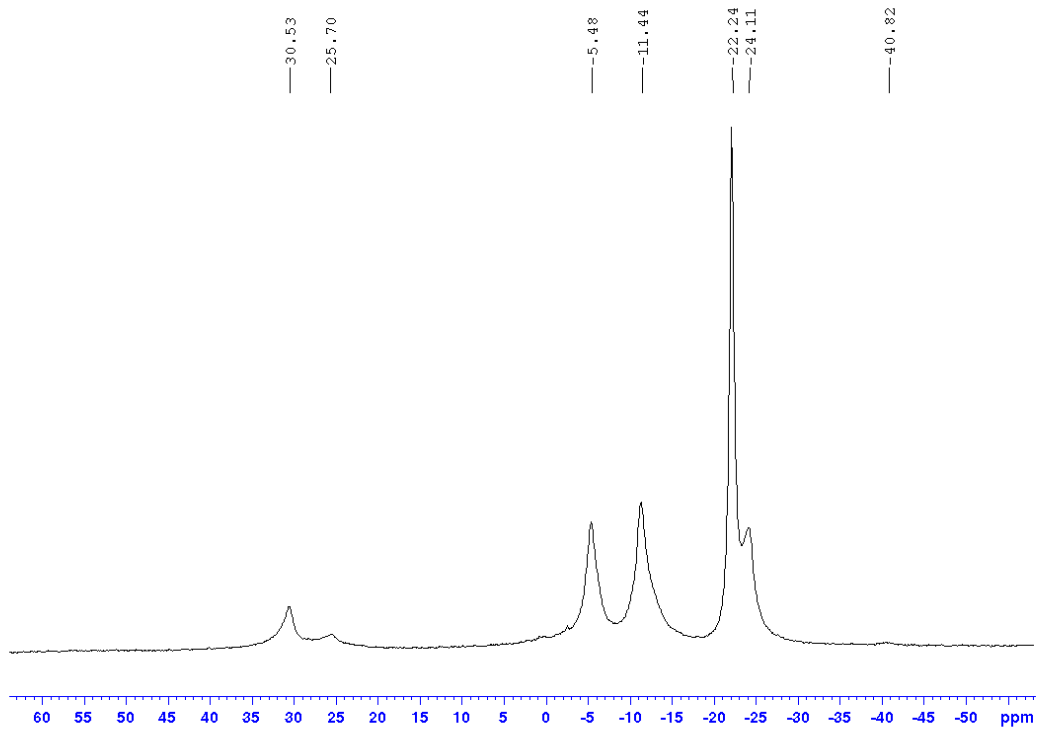
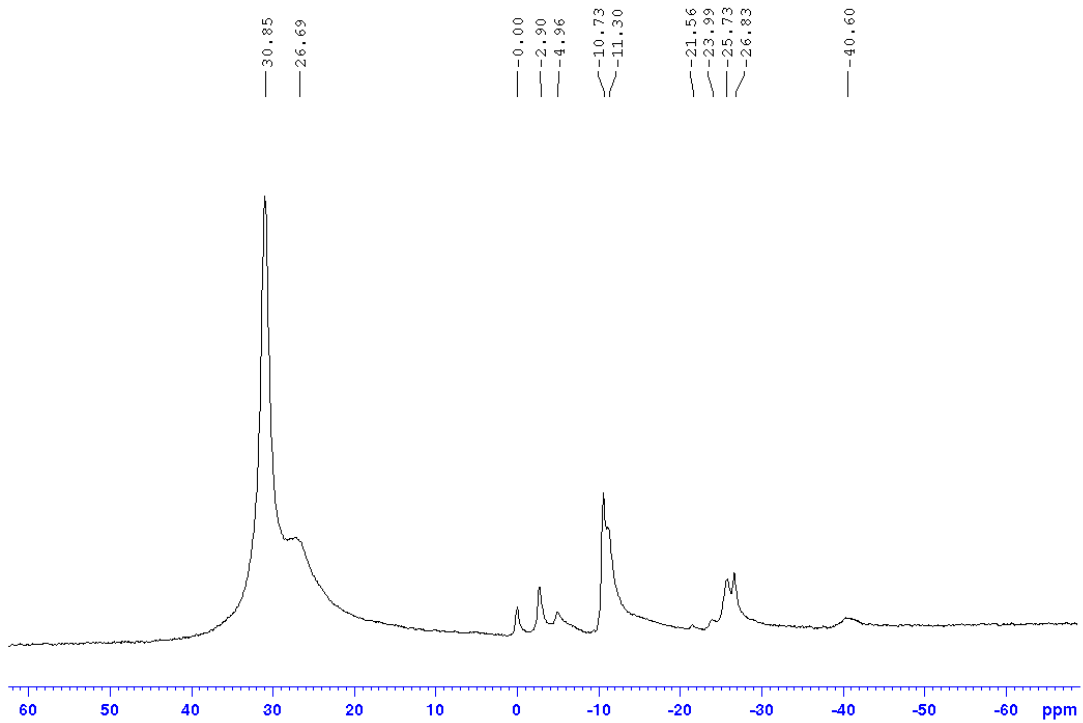


Abbildung A48: <sup>11</sup>B-NMR Spektrum einer katalytischen Dehydrogenierung von DMAB bei RT nach 7d.



**Abbildung A49:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer katalytischen Dehydrogenierung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  bei RT nach 21 d.



**Abbildung A50:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer katalytischen Dehydrogenierung von  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  nach 7 d.

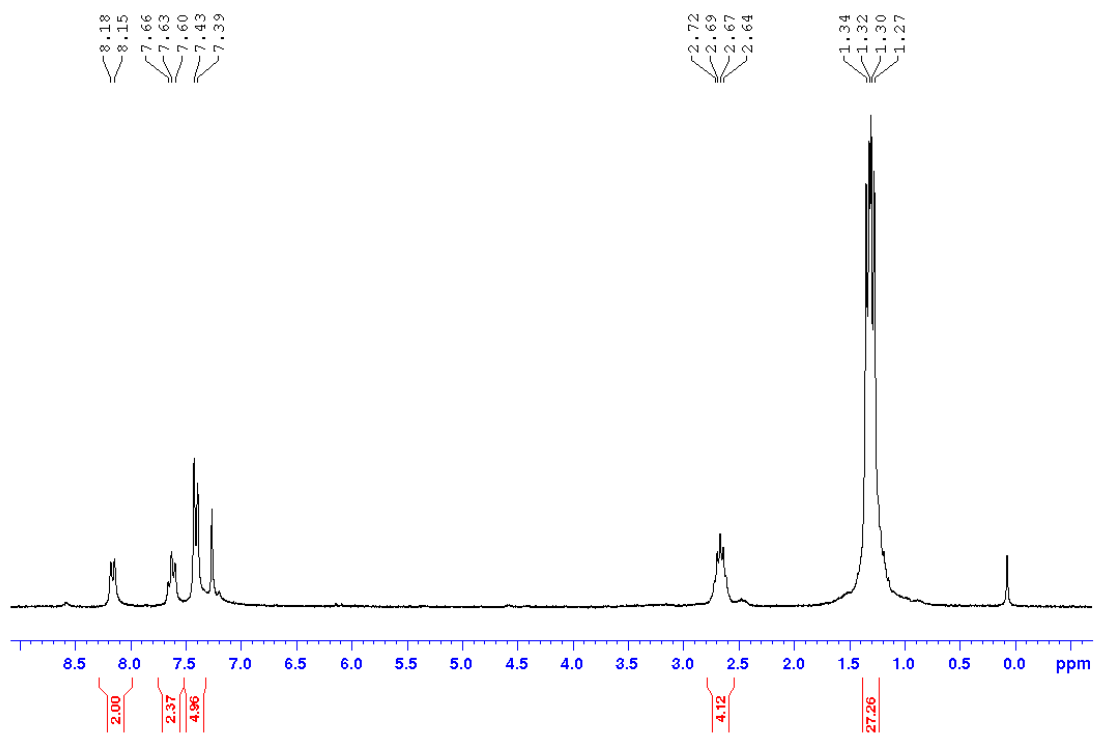


Abbildung A51:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **78[OTf]** in  $\text{CDCl}_3$ .

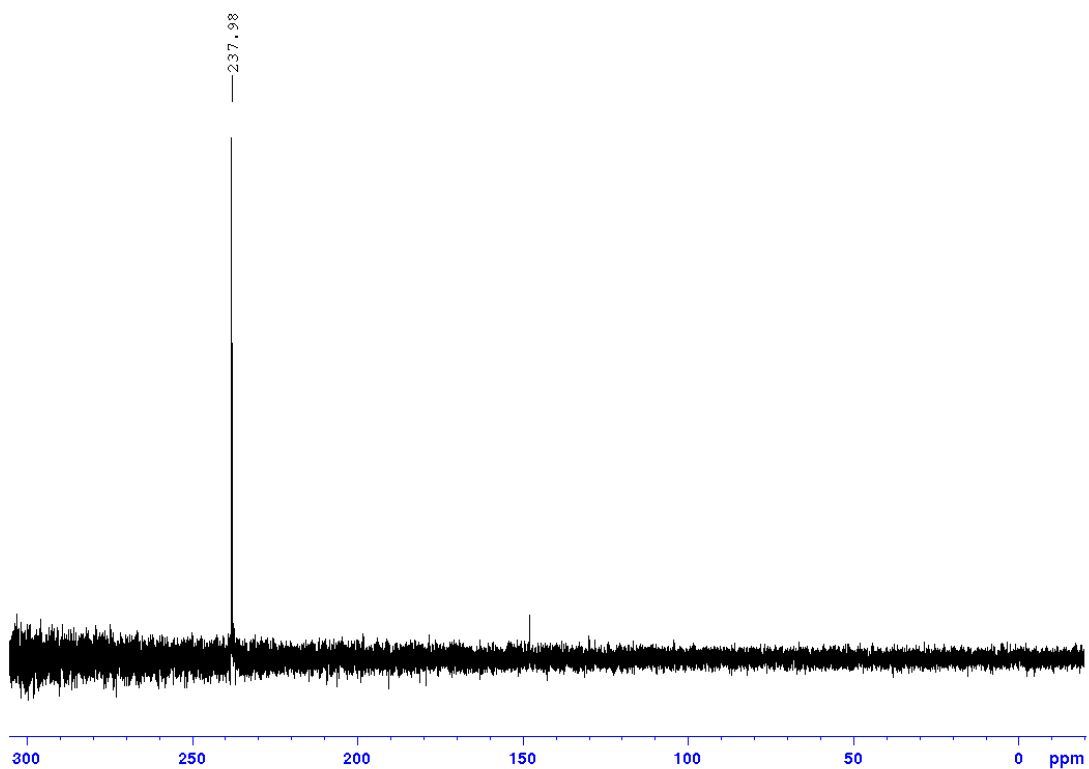


Abbildung A52:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **78[OTf]** in  $\text{CDCl}_3$ .

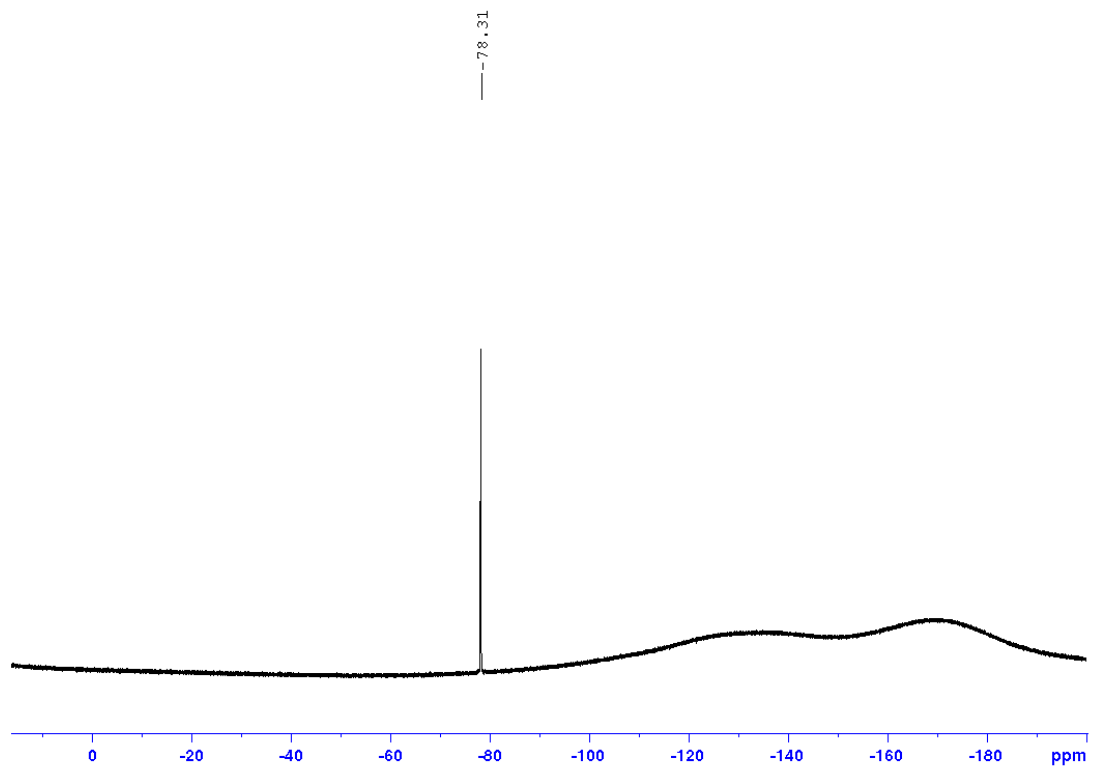


Abbildung A53:  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **78[OTf]** in  $\text{CDCl}_3$ .

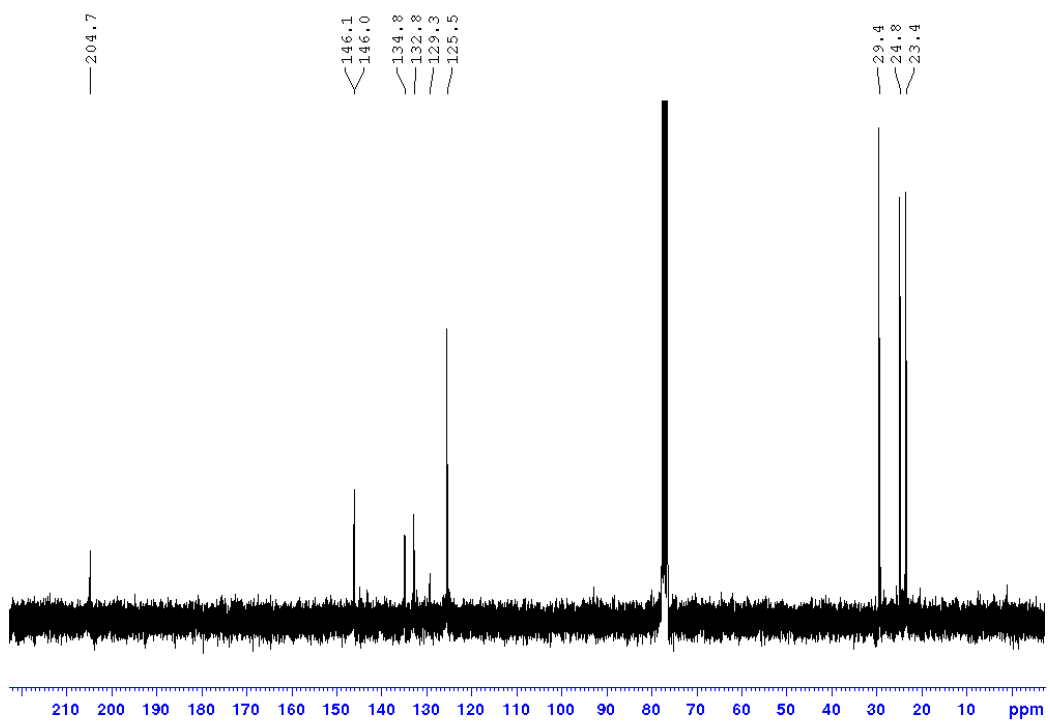


Abbildung A54:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **78[OTf]** in  $\text{CDCl}_3$ .

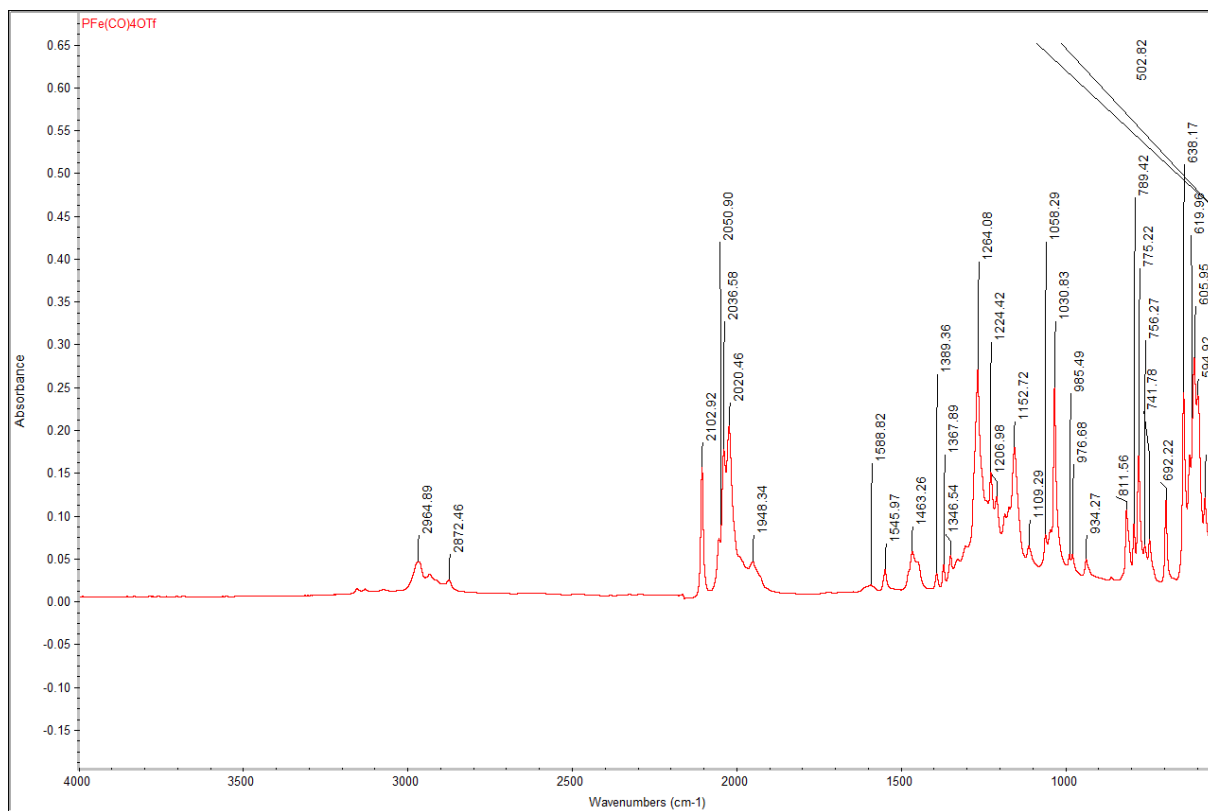


Abbildung A55: IR-Spektrum von 78[OTf].

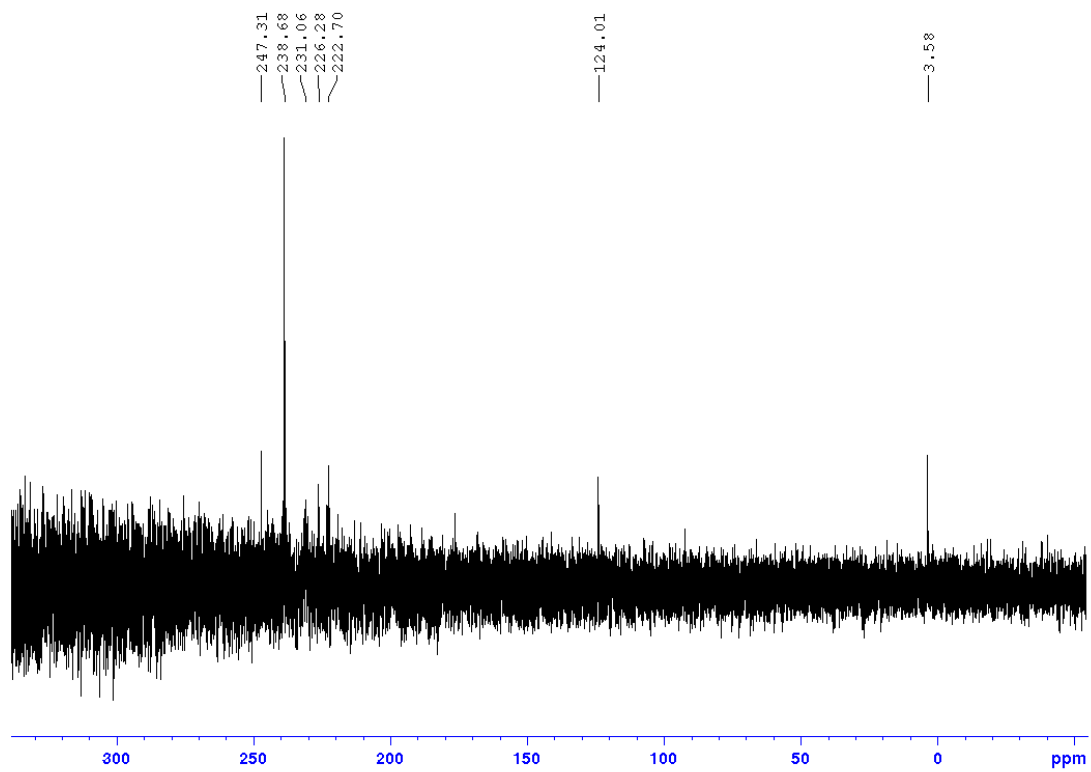
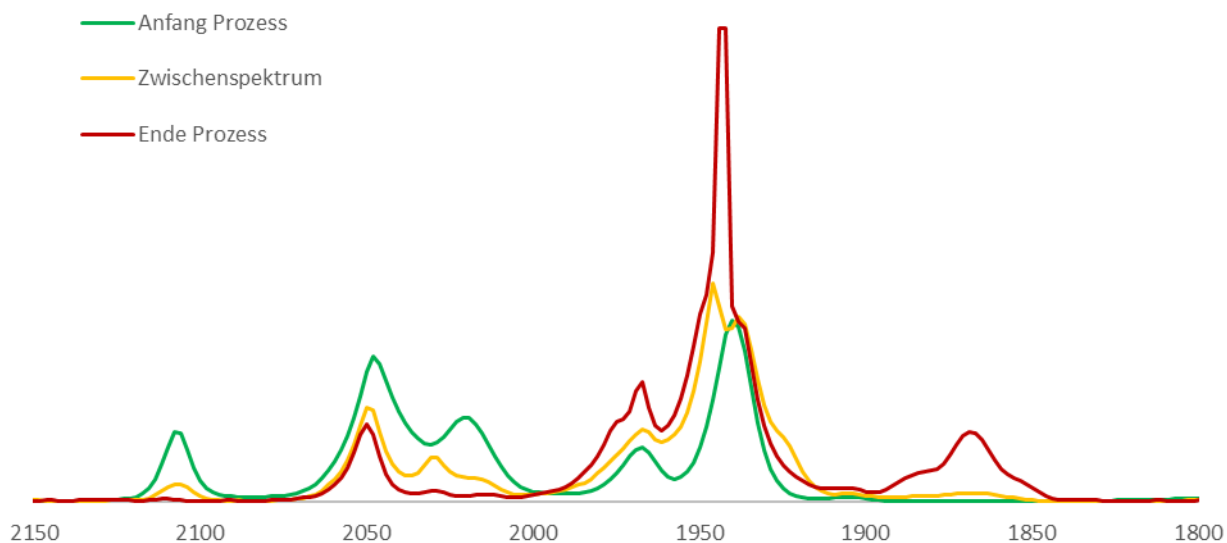
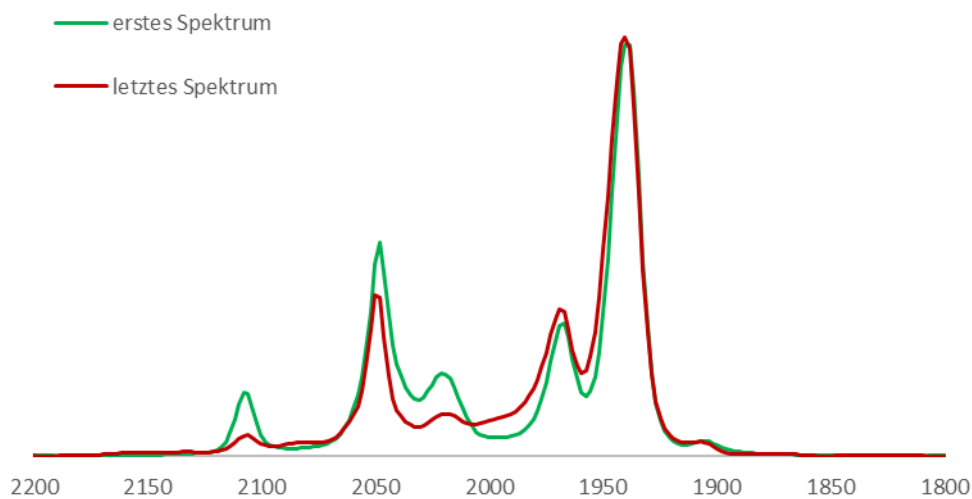


Abbildung A56: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum einer Lösung von [78]OTf nach Umsetzung mit LDA in THF bei RT.



**Abbildung A57:** IR-Spektren der spektroelektrochemischen Untersuchung zur Reduktion von **[78]OTf** (in THF bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Leitsalz:  $n\text{Bu}_4\text{NOTf}$ ). Das grüne Spektrum repräsentiert das Spektrum zu Beginn der elektrochemischen Reduktion, das gelbe ein Spektrum während des Prozesses und das rote ein Spektrum bei Beendigung des Prozesses.



**Abbildung A58:** IR-Spektren der spektroelektrochemischen Untersuchung zur Reduktion von **[78]OTf** (in THF bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Leitsalz:  $n\text{Bu}_4\text{NOTf}$ ). Das grüne Spektrum repräsentiert das Spektrum zu Beginn der elektrochemischen Reduktion, das rote ein Spektrum nach dem vollständigen Reoxidationsprozess.



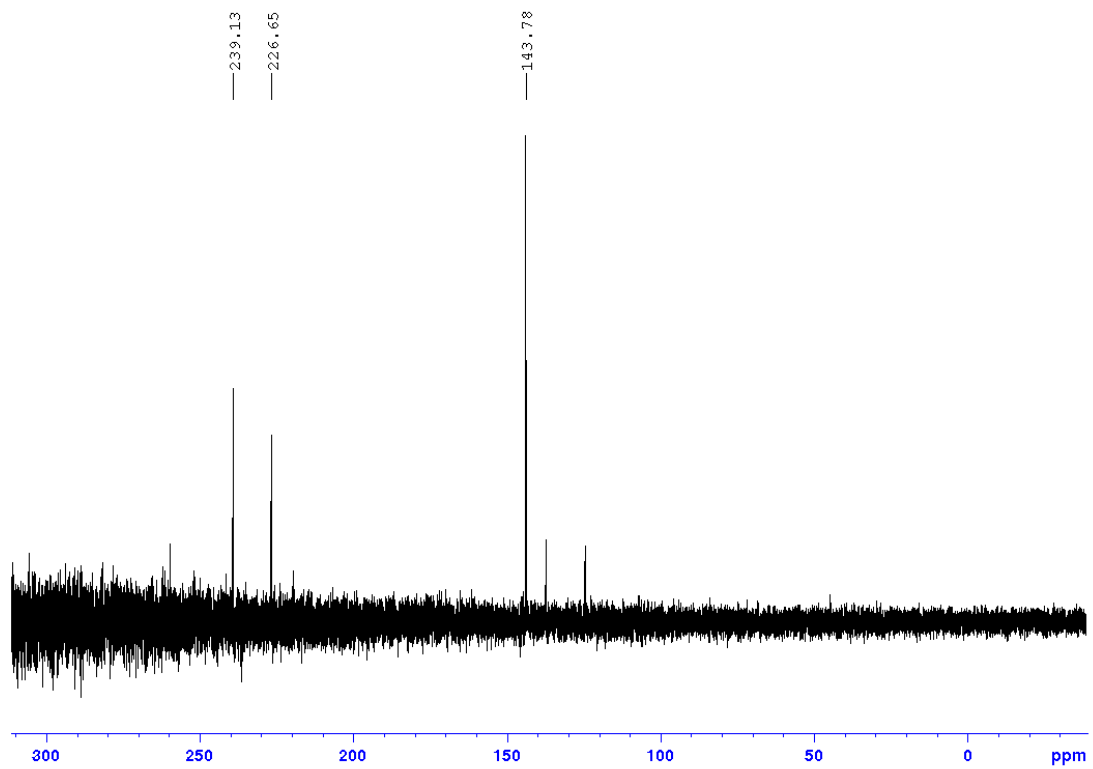


Abbildung A59:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer Lösung von [78]OTf nach Umsetzung mit Li in THF bei RT.

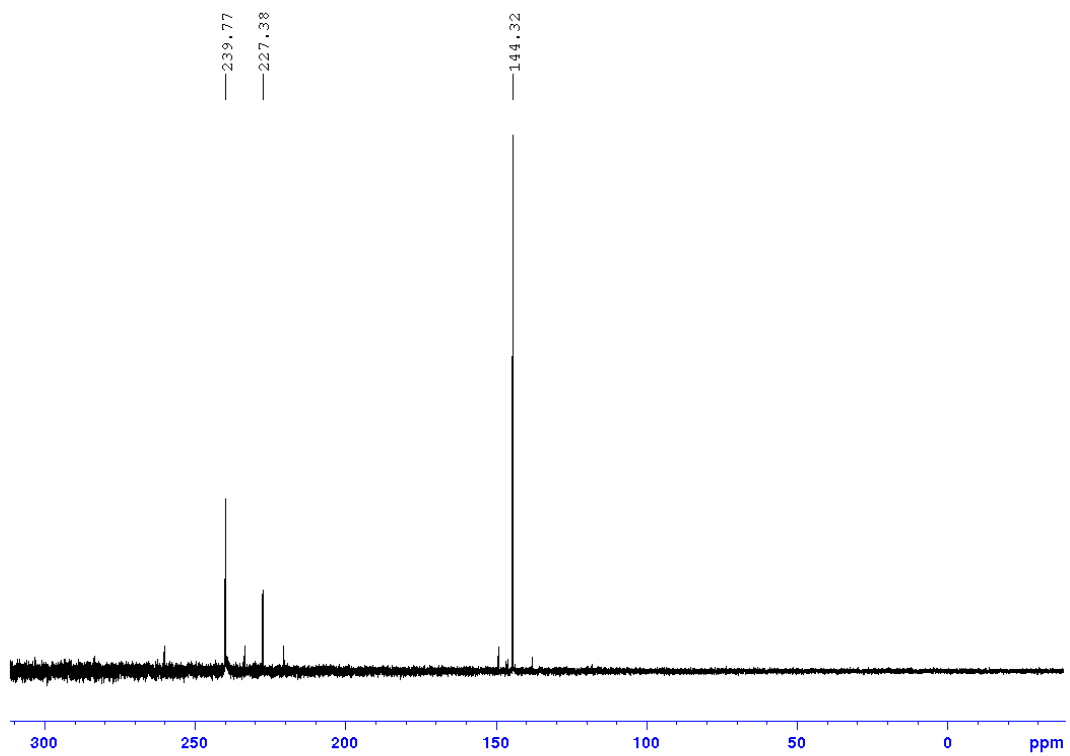


Abbildung A60:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer Lösung von [78]OTf nach Umsetzung mit Cobaltocen in THF bei RT.

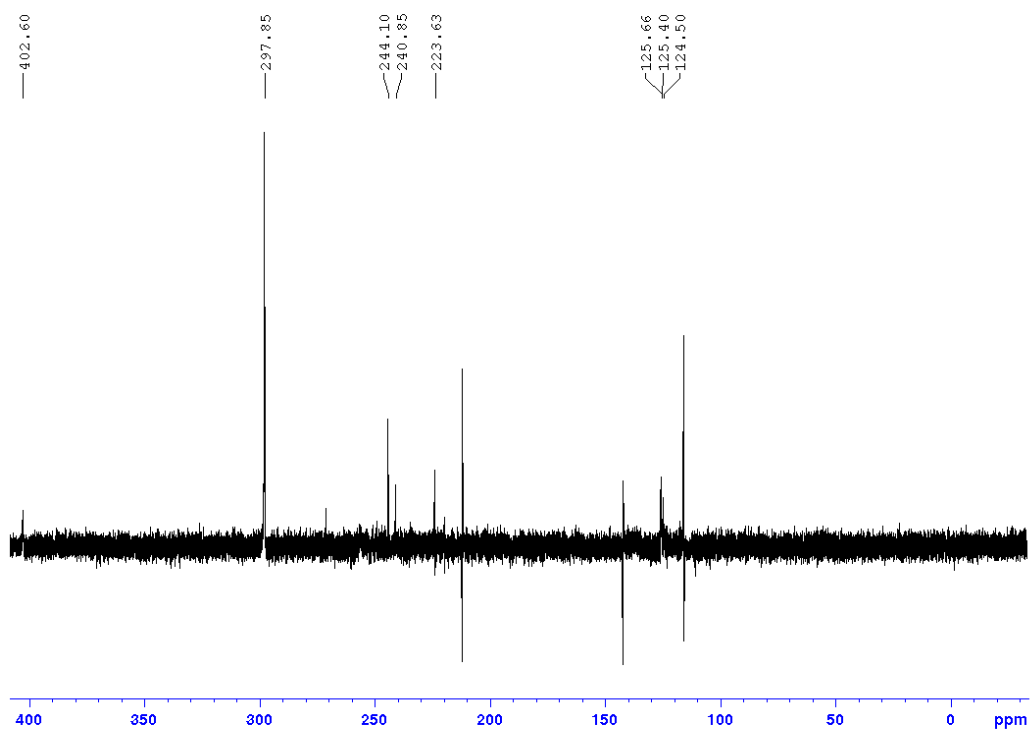


Abbildung A61:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer Lösung von **[78]OTf** nach Umsetzung mit LDA in  $\text{THF-d}_8$  bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ .

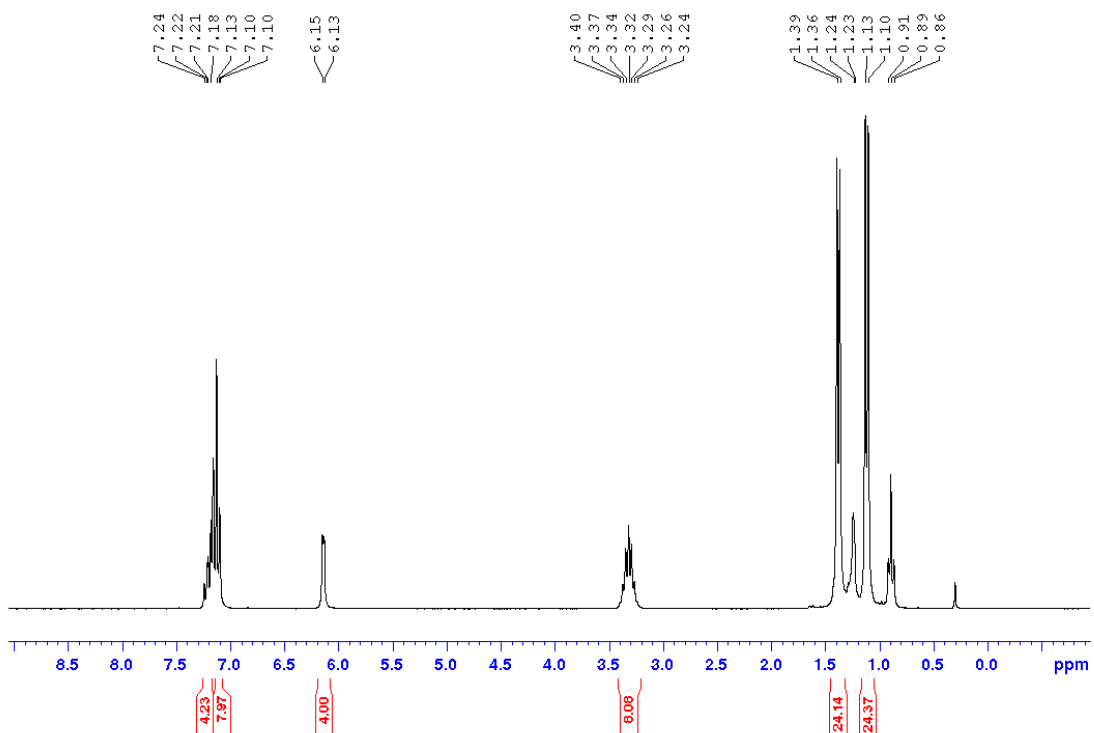


Abbildung A62:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **79** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



Abbildung A63: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **79** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

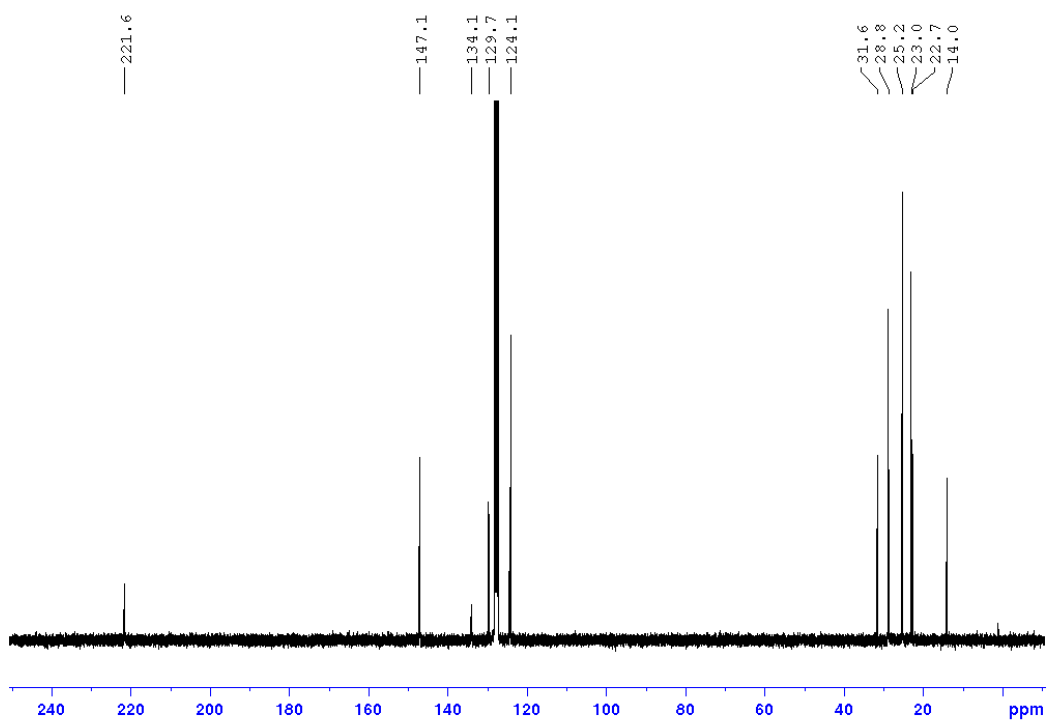


Abbildung A64: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **79** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

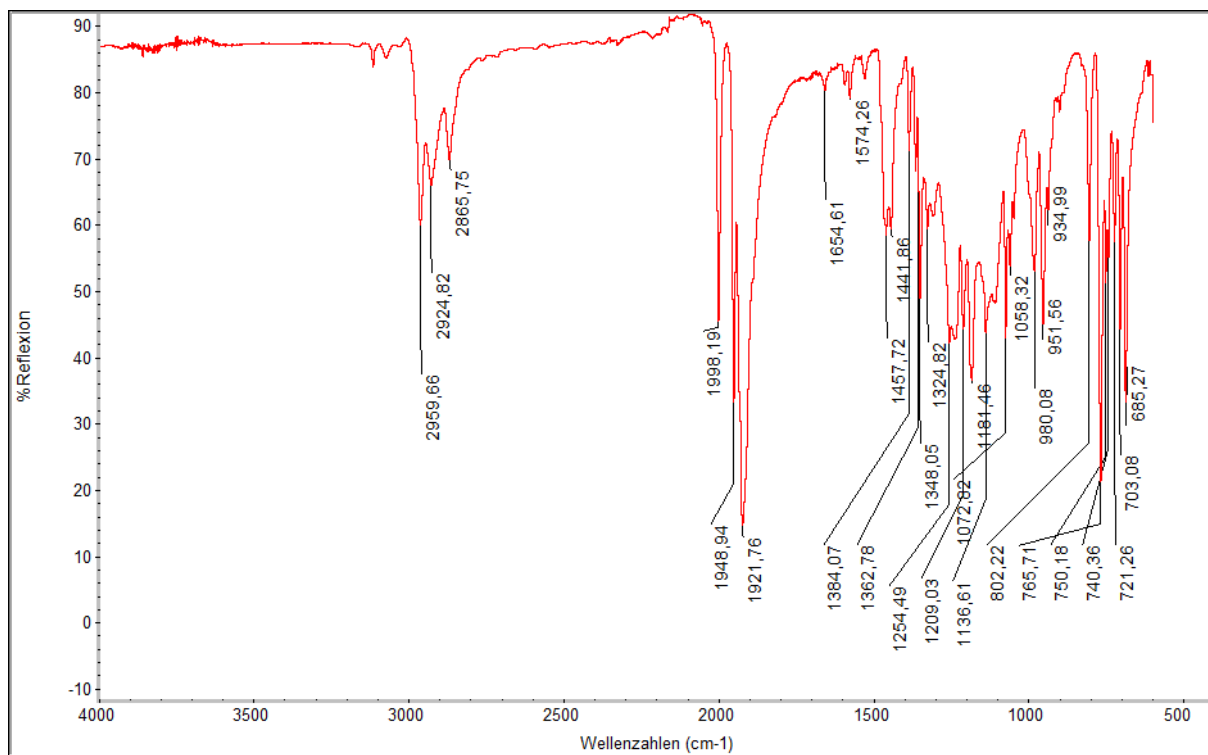


Abbildung A65: IR-Spektrum von **79**.

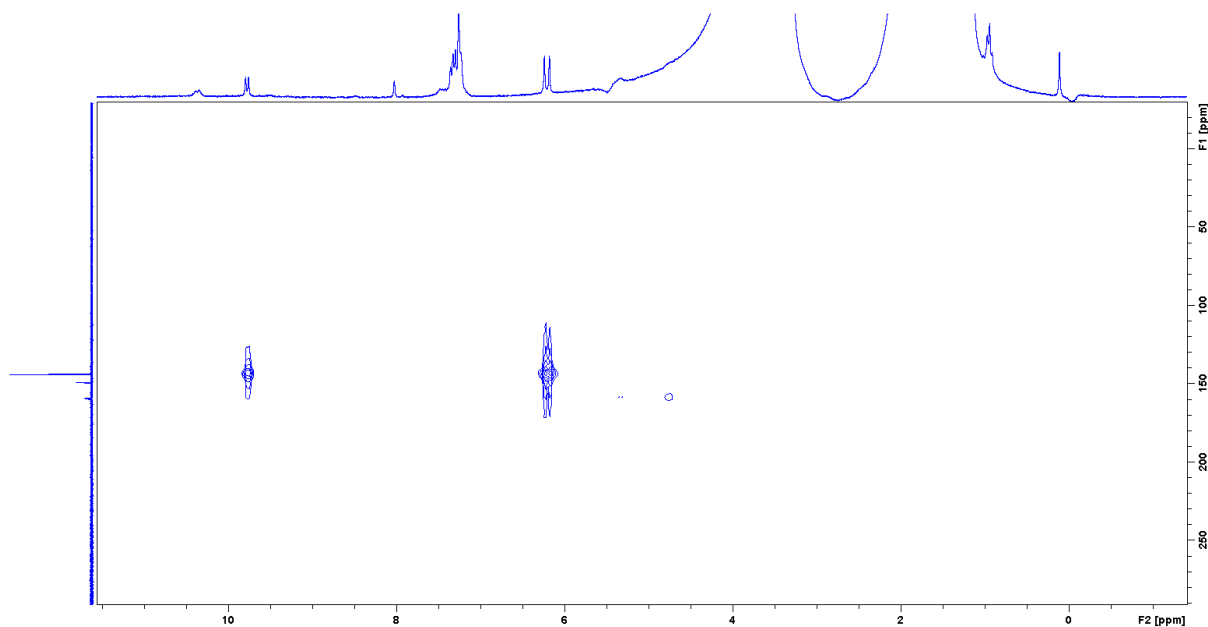


Abbildung A 66:  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HMQC NMR Spektrum nach der Umsetzung von **[78]OTf** mit  $\text{H}_2\text{O}$ .

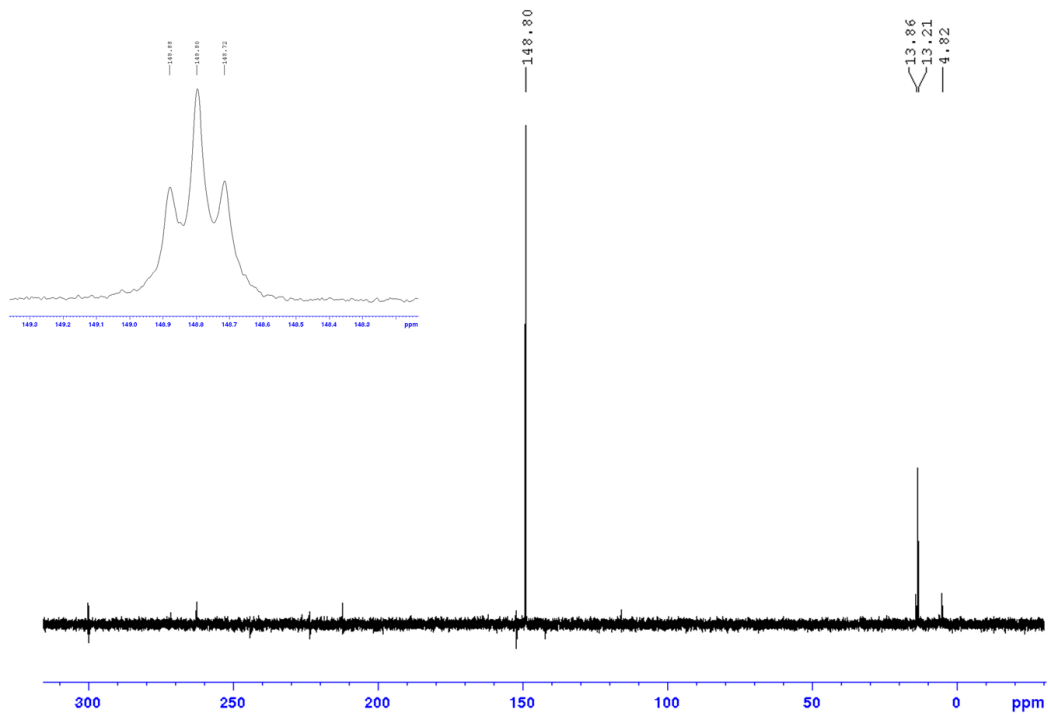


Abbildung A 67:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (Vergrößerung) des Rohproduktes der Umsetzung von [78]OTf mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

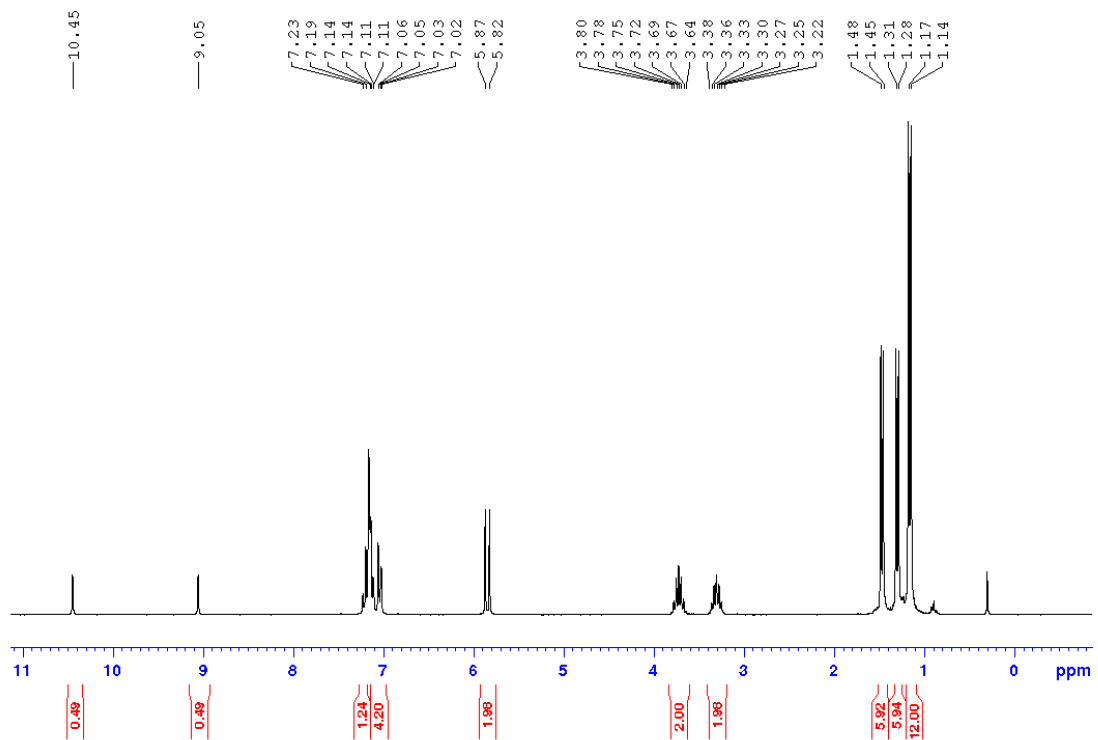


Abbildung A68:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **80** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

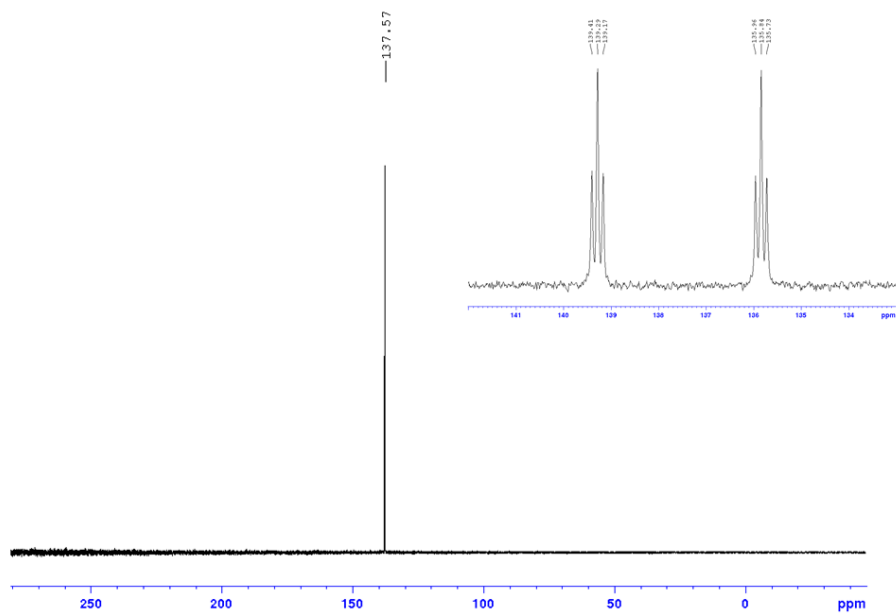


Abbildung A69: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P-NMR Spektrum (Vergrößerung) von **80** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

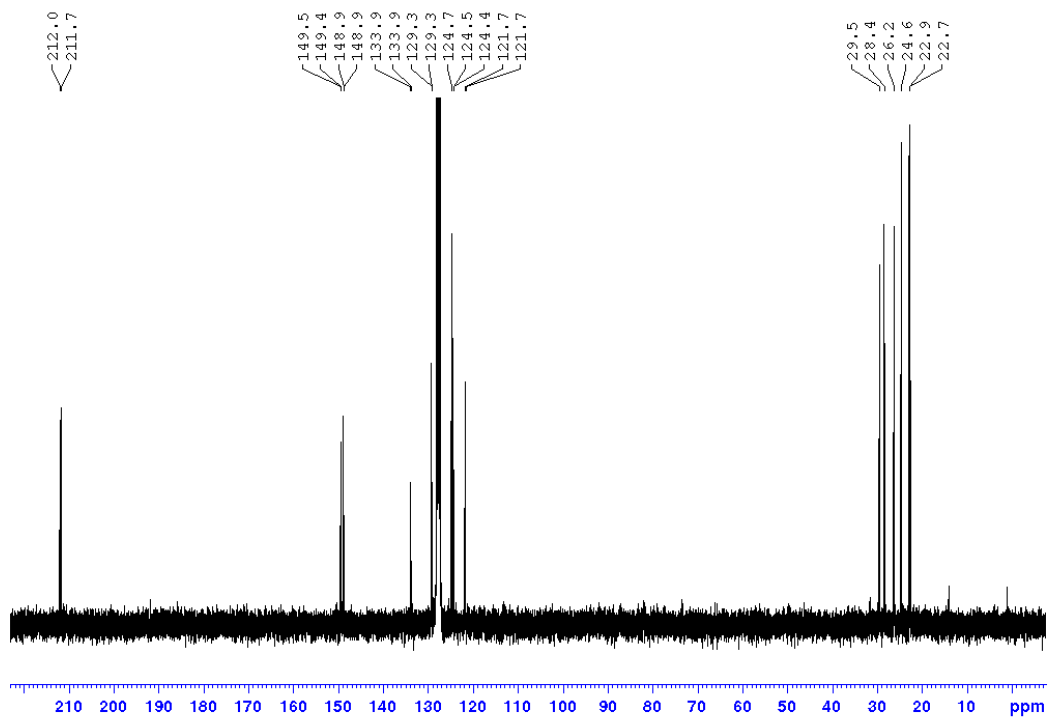


Abbildung A70: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **80** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

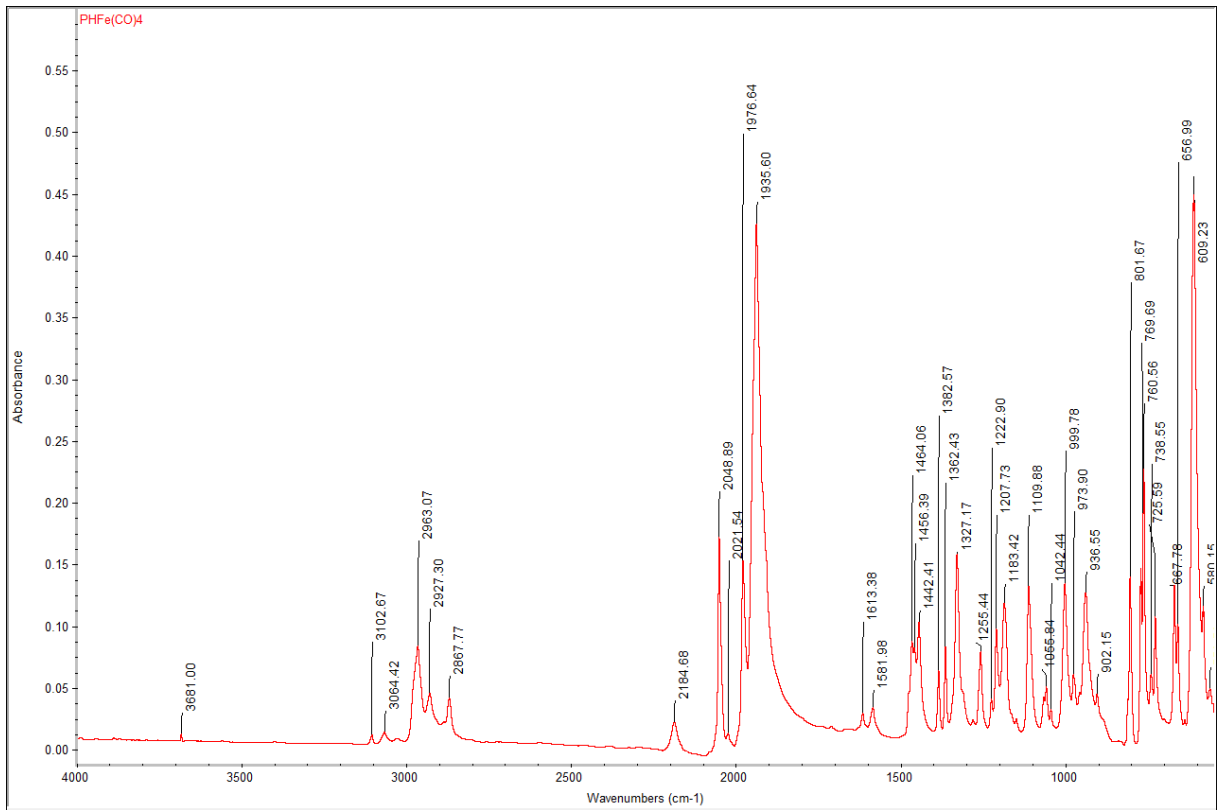


Abbildung A71: IR-Spektrum von **80**.

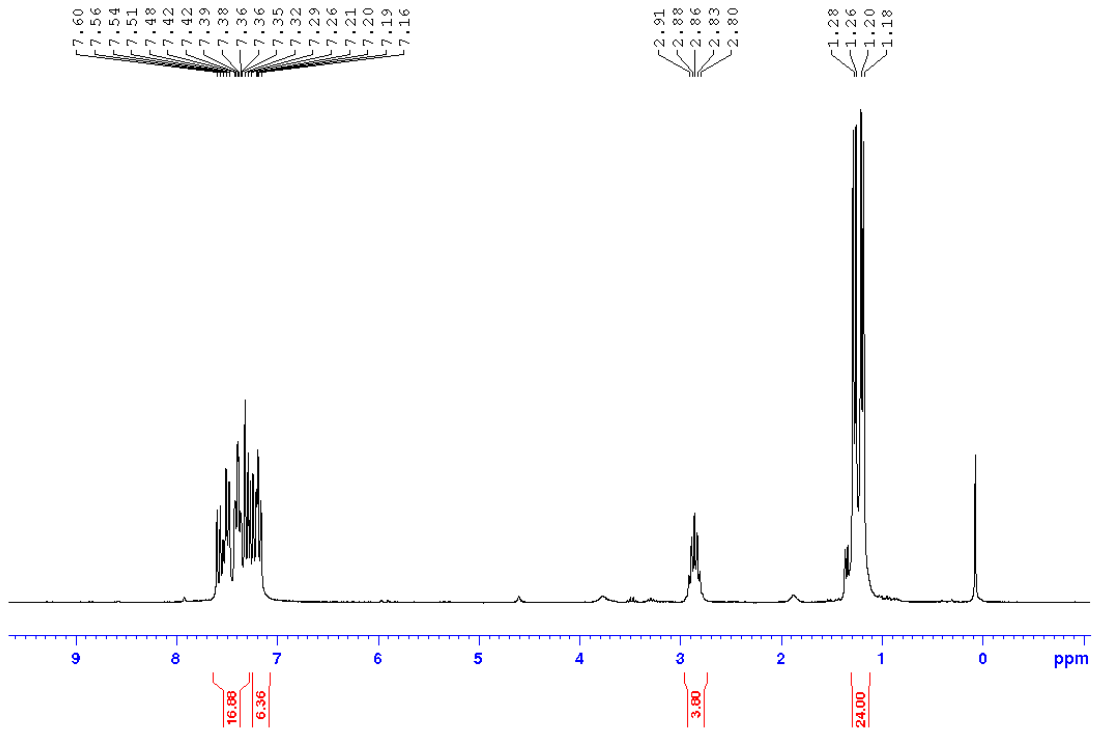


Abbildung A72: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **87[OTf]** in CDCl<sub>3</sub>.

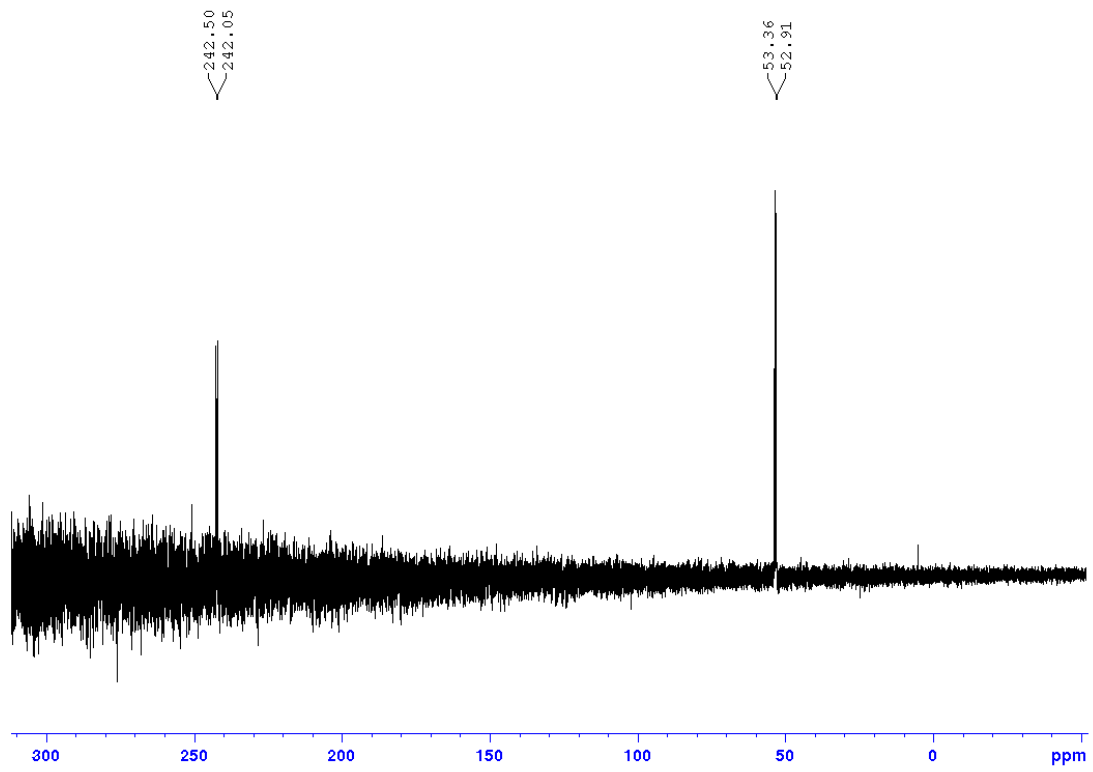


Abbildung A73:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **87[OTf]** in  $\text{CDCl}_3$ .

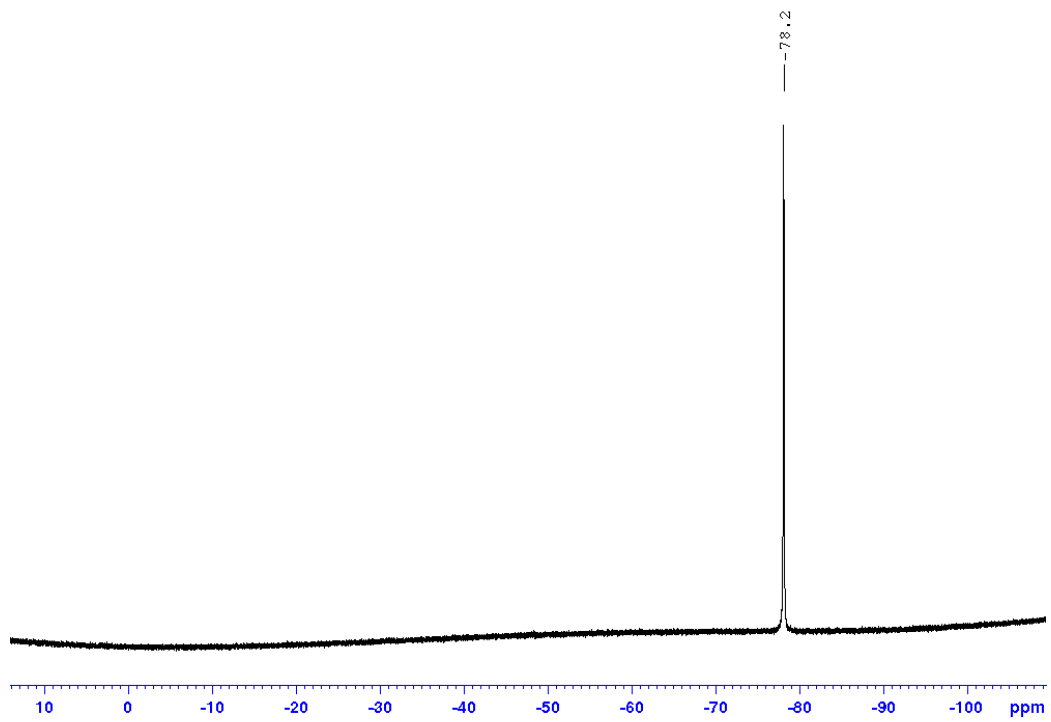


Abbildung A74:  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **87[OTf]** in  $\text{CDCl}_3$ .



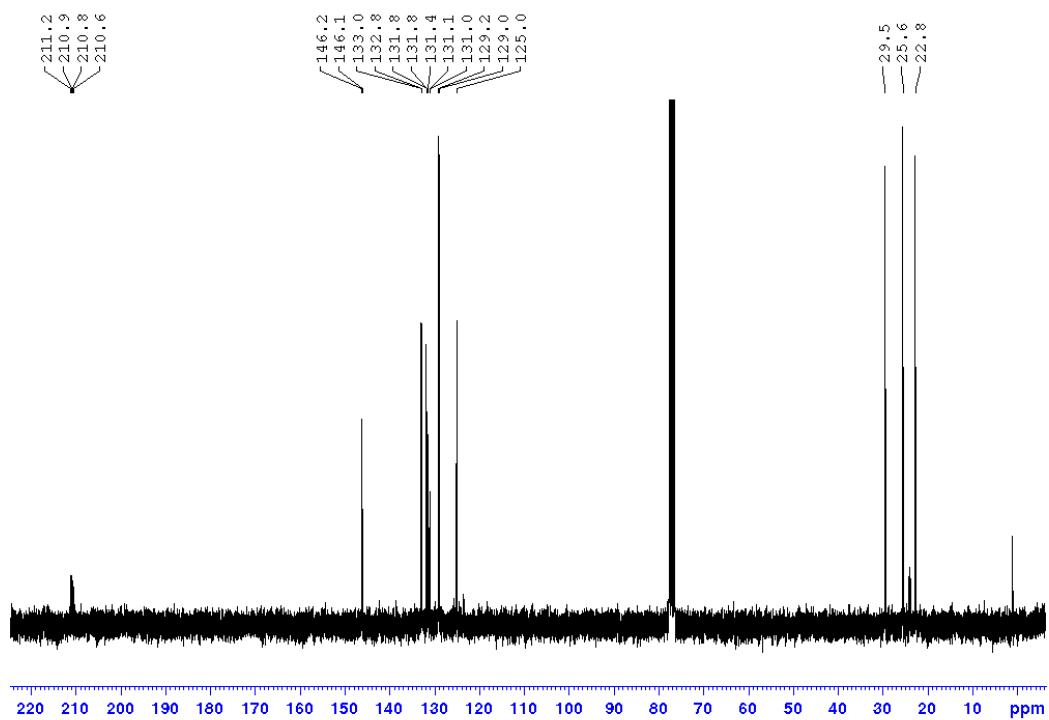


Abbildung A75:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **87**[OTf] in  $\text{CDCl}_3$ .

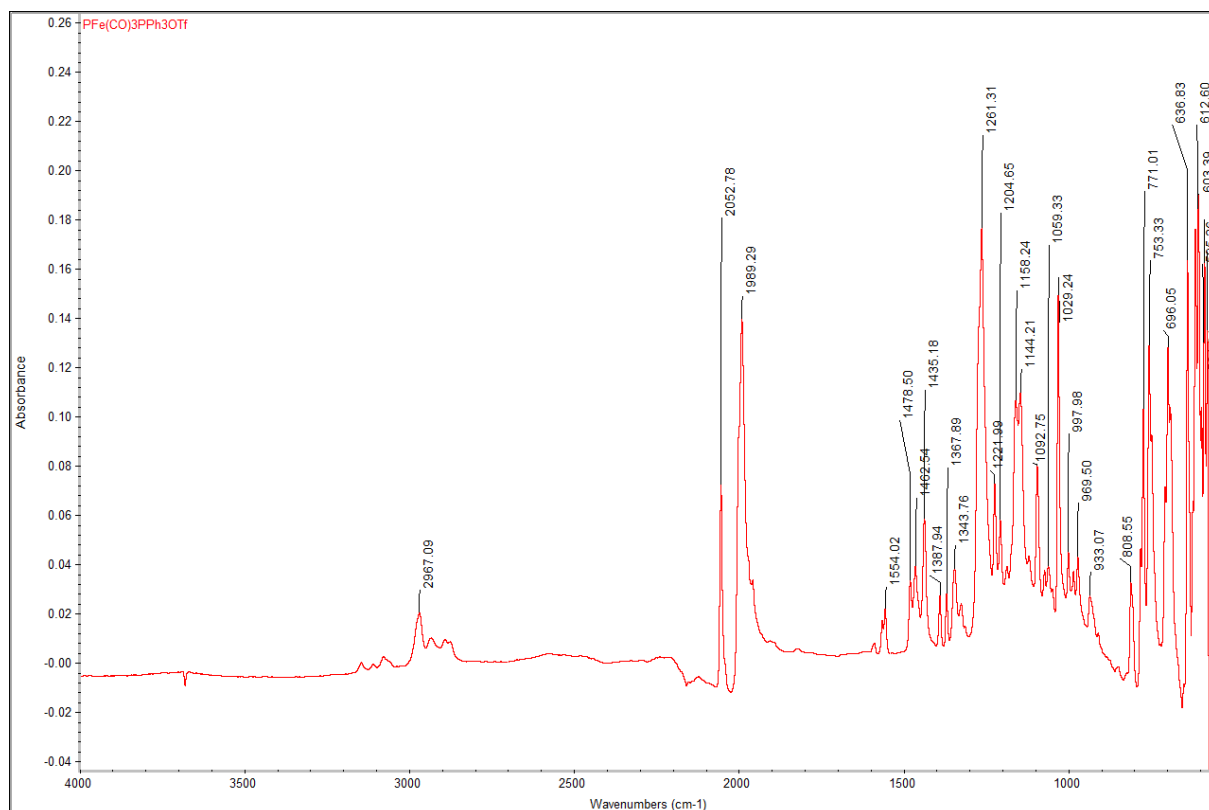


Abbildung A76: IR-Spektrum von **87**[OTf].

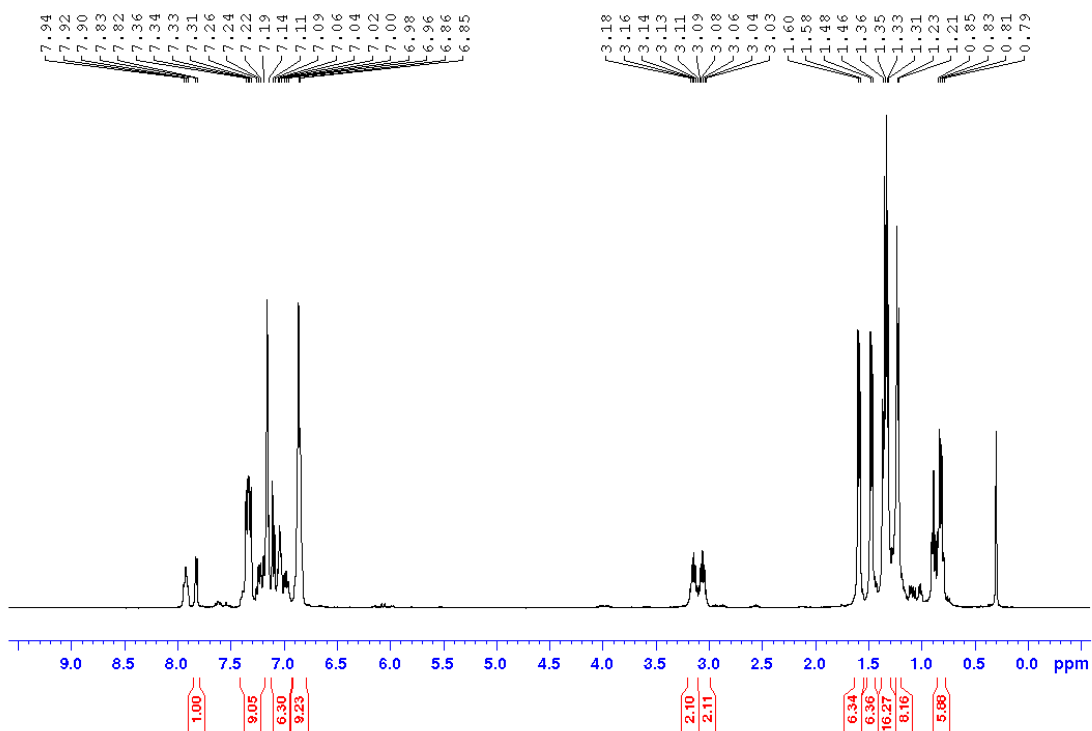


Abbildung A77:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **89** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

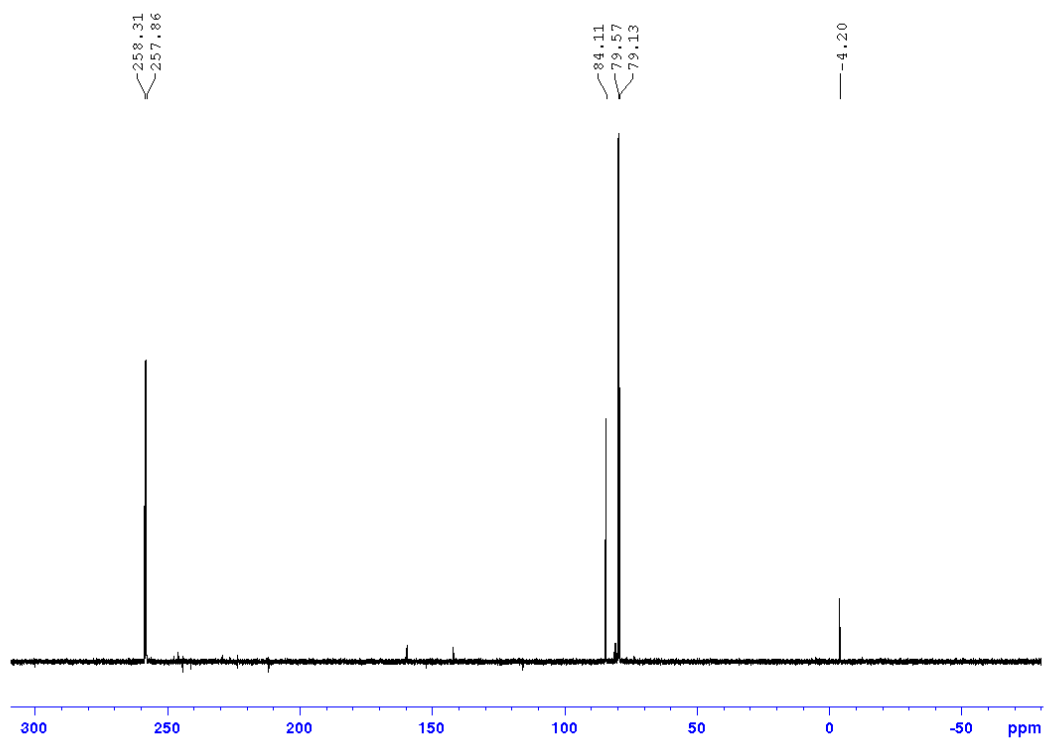


Abbildung A78:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **89** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Signale bei 84.1 und -4.2 ppm sind auf Verunreinigung durch  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  bzw. freies  $\text{PPh}_3$  zurückzuführen.

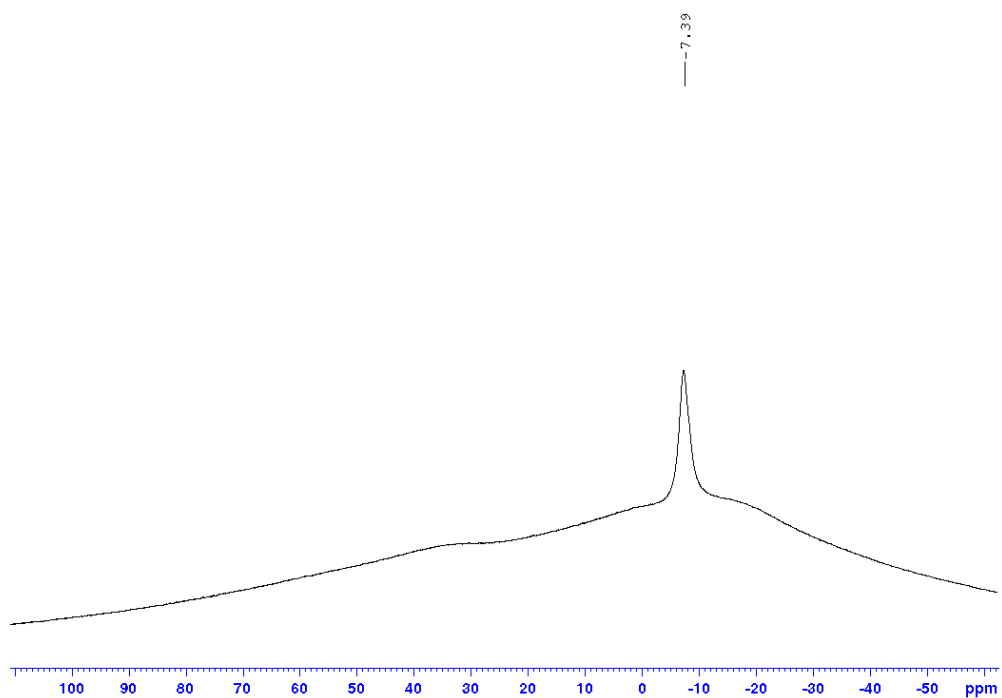


Abbildung A79: <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **89** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

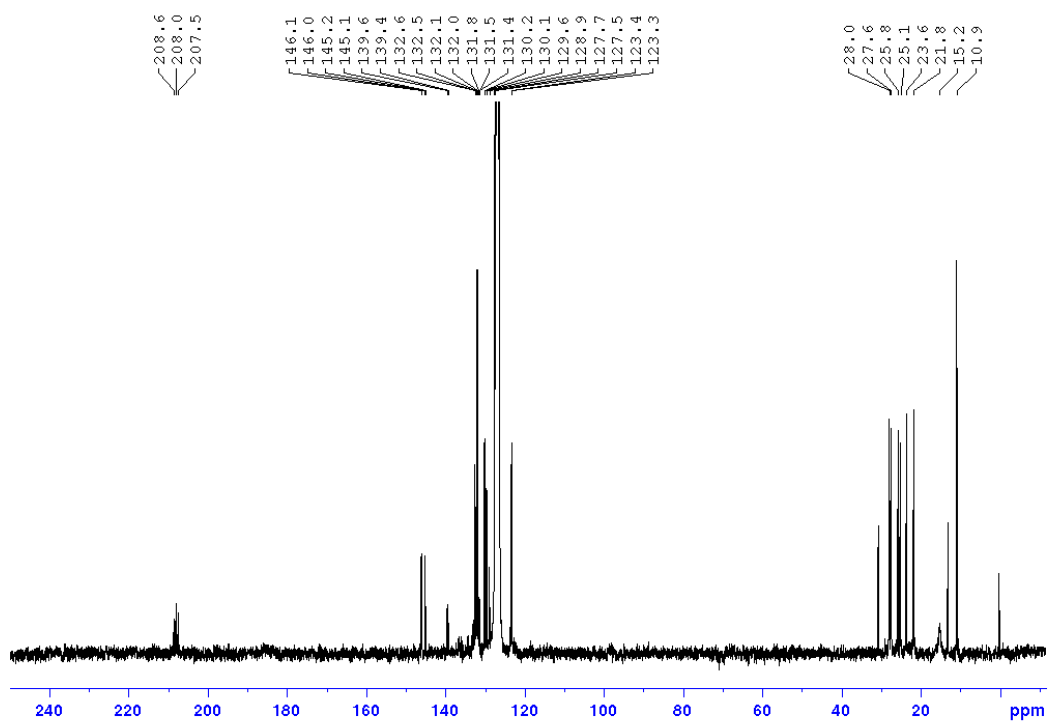


Abbildung A 80: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **89** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

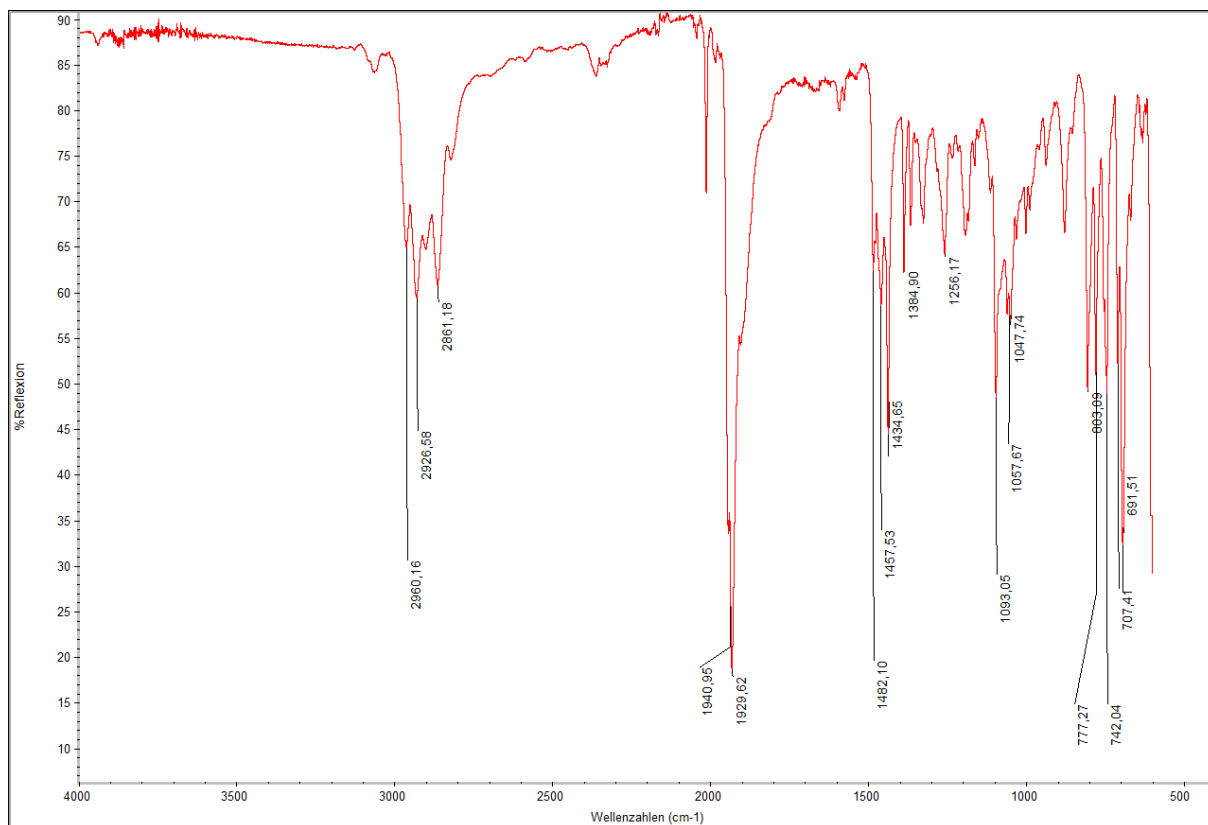


Abbildung A81: IR-Spektrum von **89**.

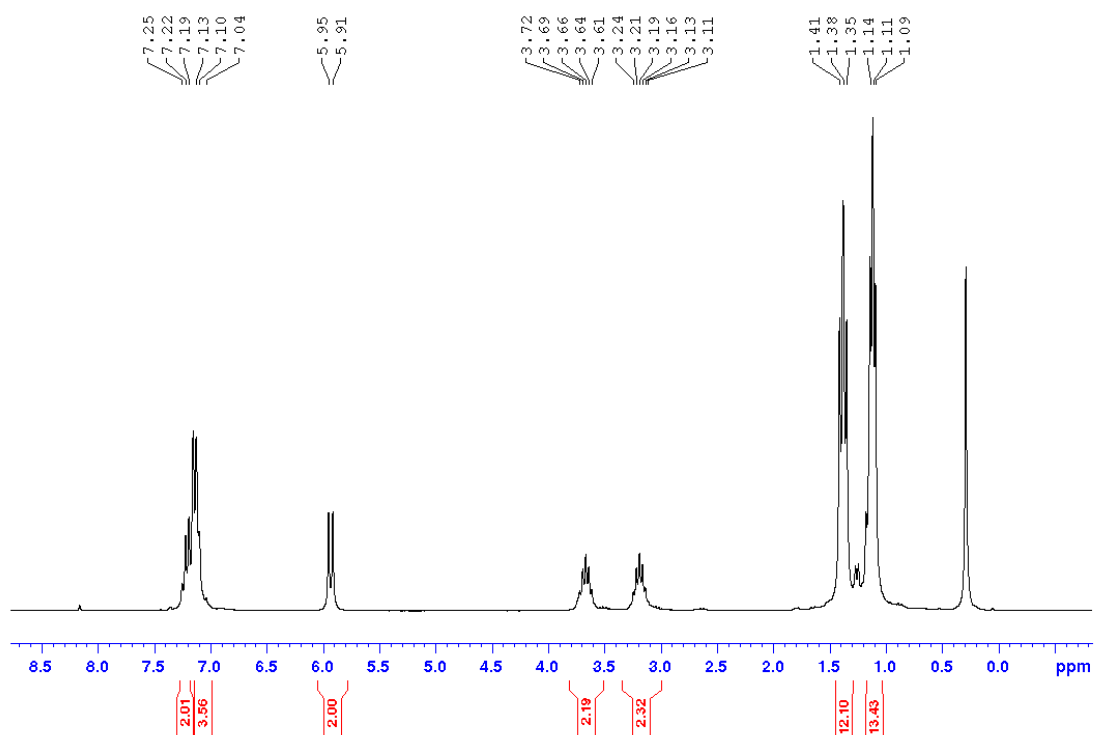


Abbildung A82:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **91** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

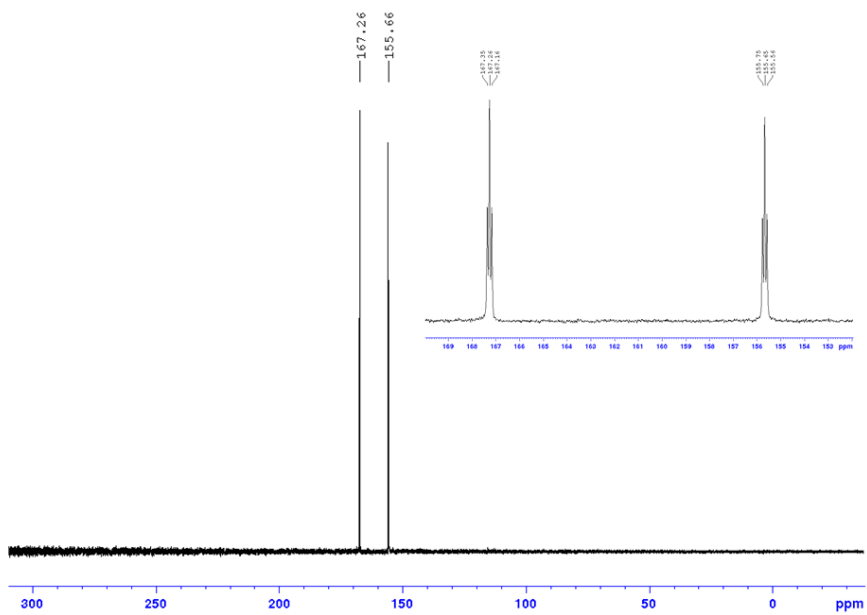


Abbildung A83:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum (Vergrößerung) von **91** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

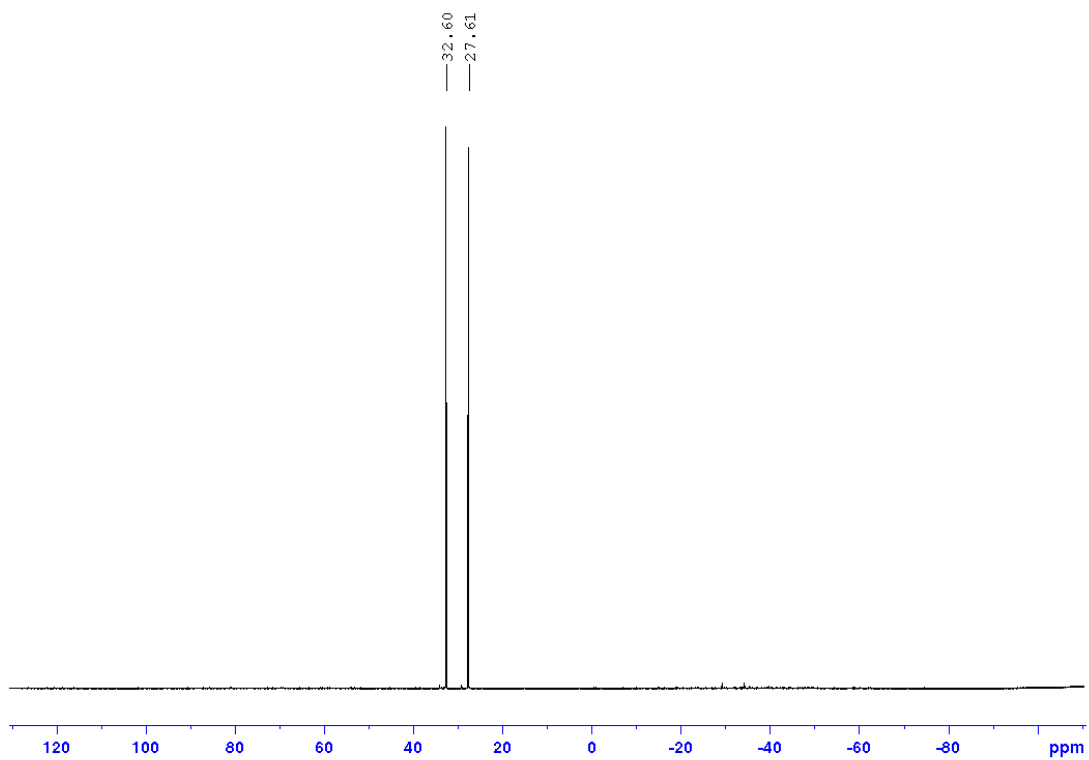


Abbildung A84:  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **91** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

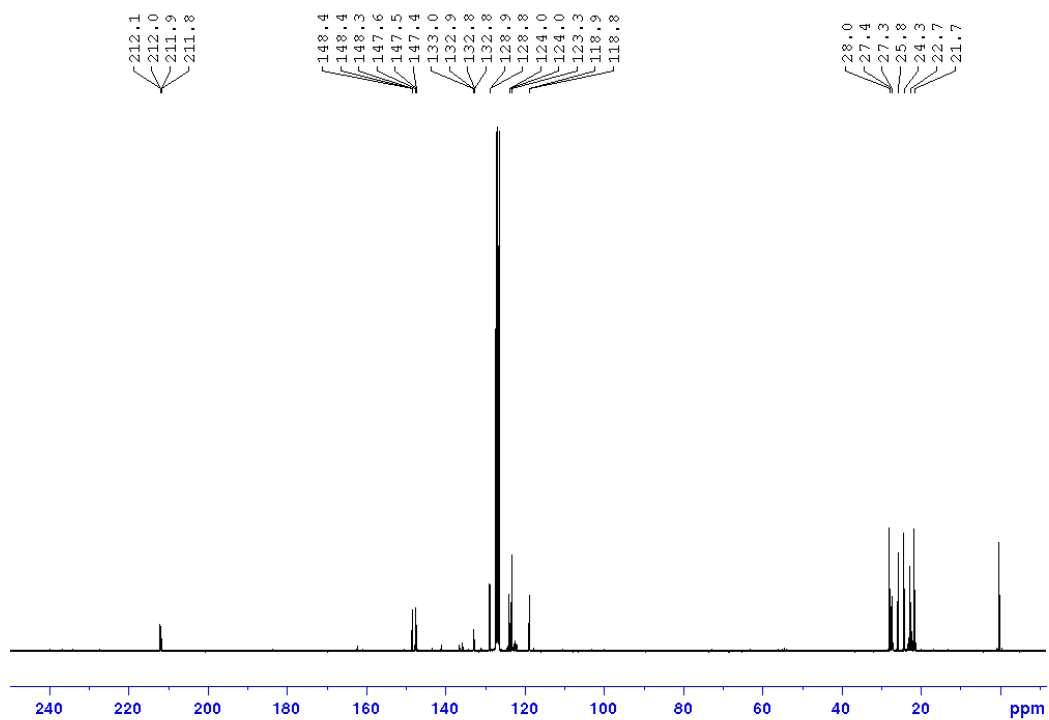


Abbildung A85:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **91** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

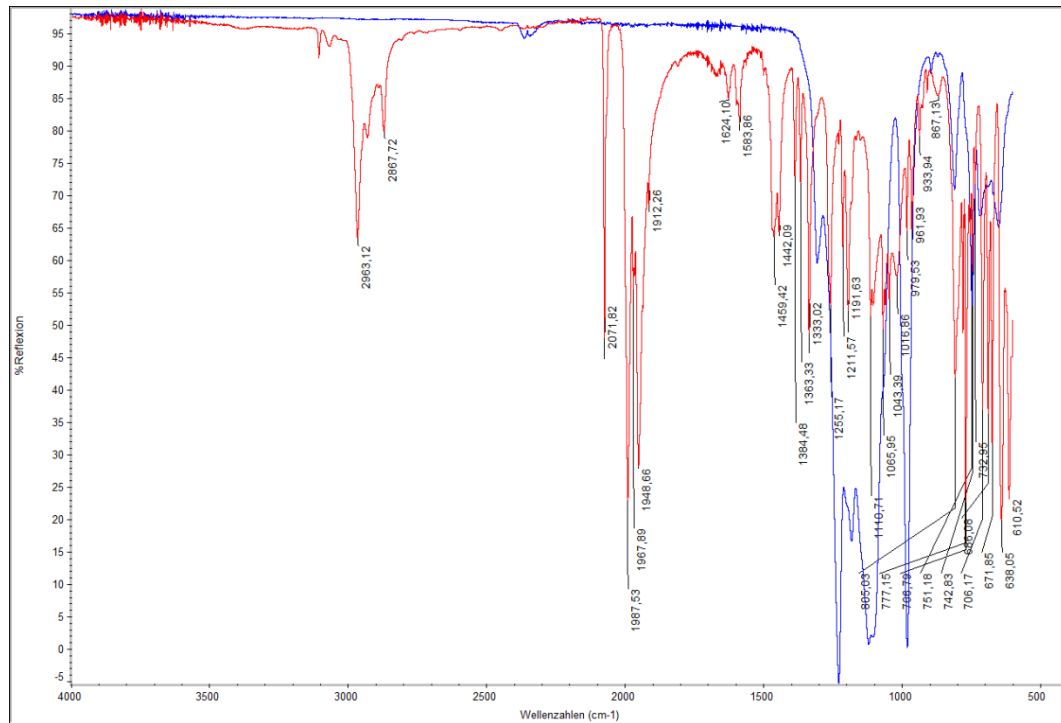


Abbildung A86: IR-Spektrum von **91** in Fomblin Y (in rot, Hintergrundspektrum des Öls in blau).

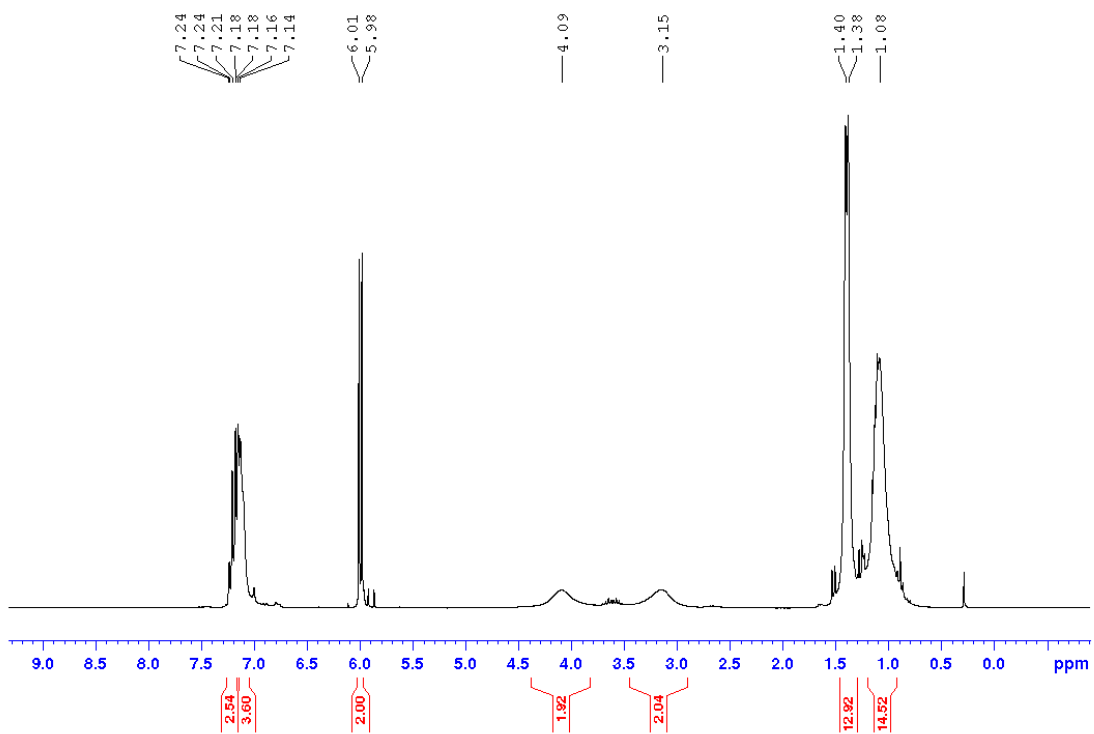


Abbildung A87:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **92** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

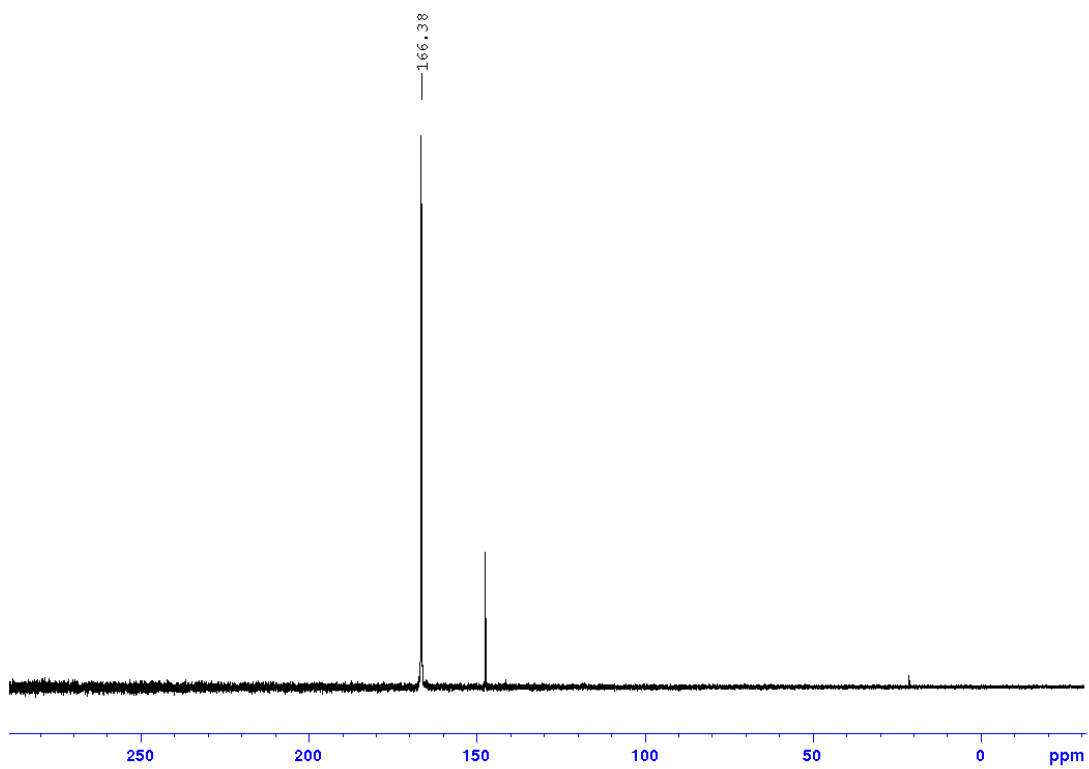


Abbildung A88:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **92** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

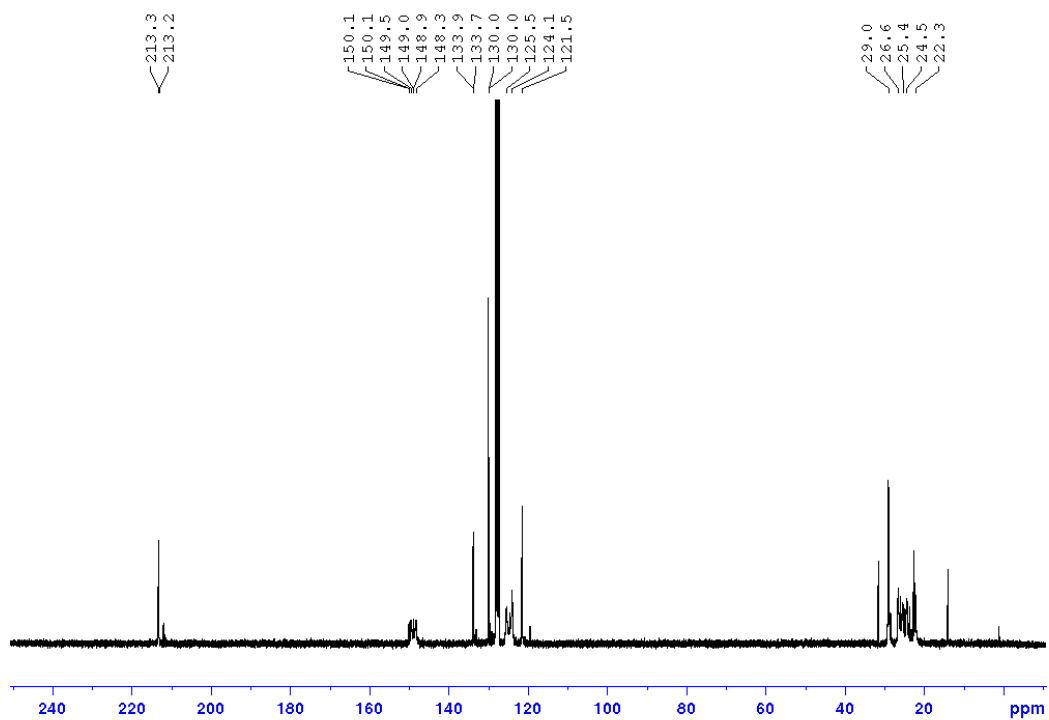


Abbildung A89:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **92** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

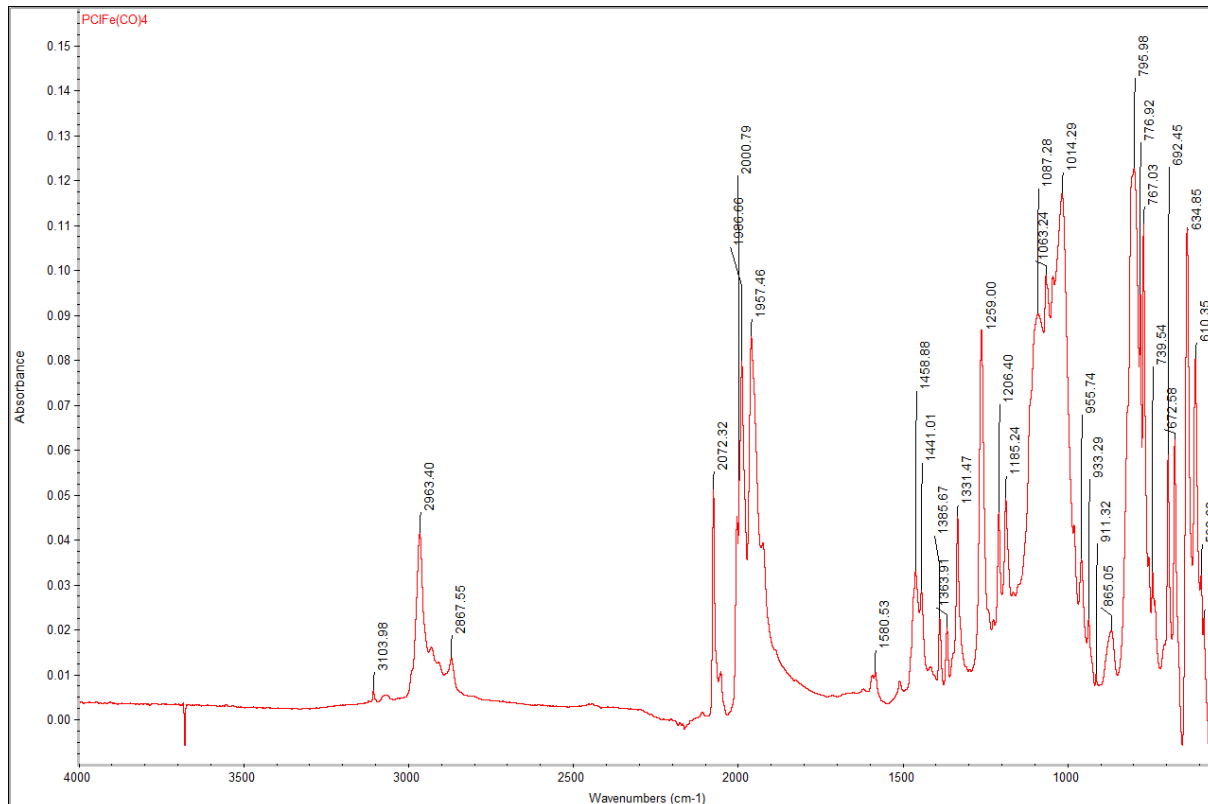


Abbildung A90: IR-Spektrum von **92**.



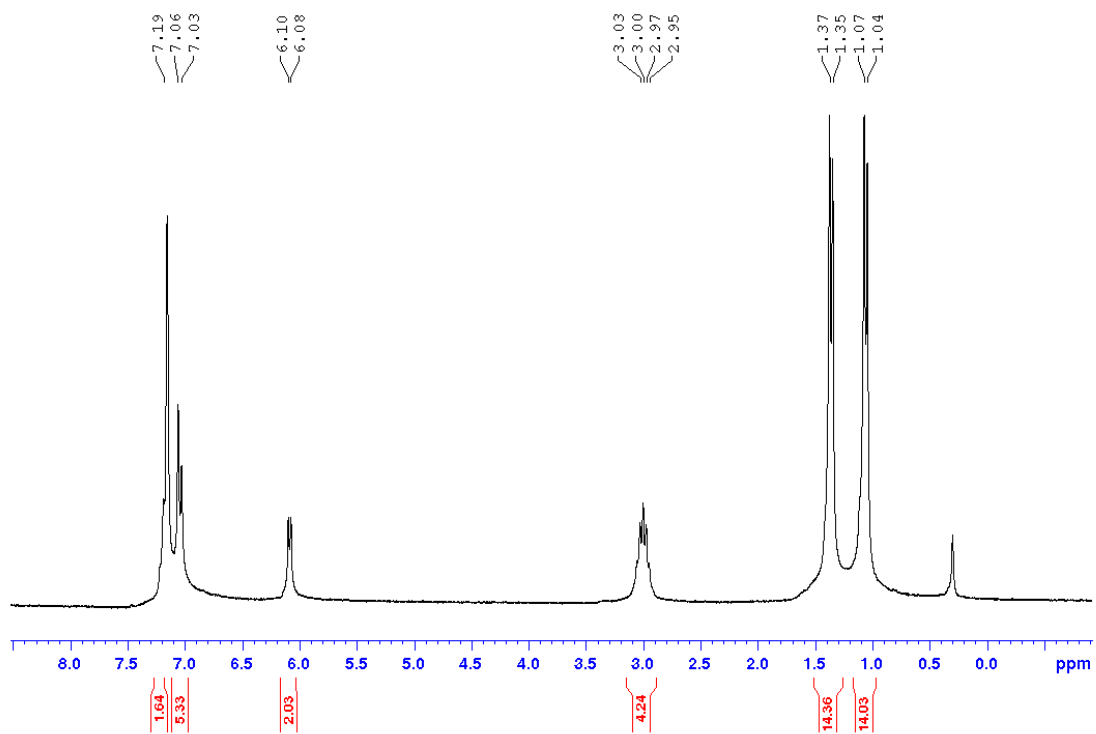


Abbildung A91:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **97** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

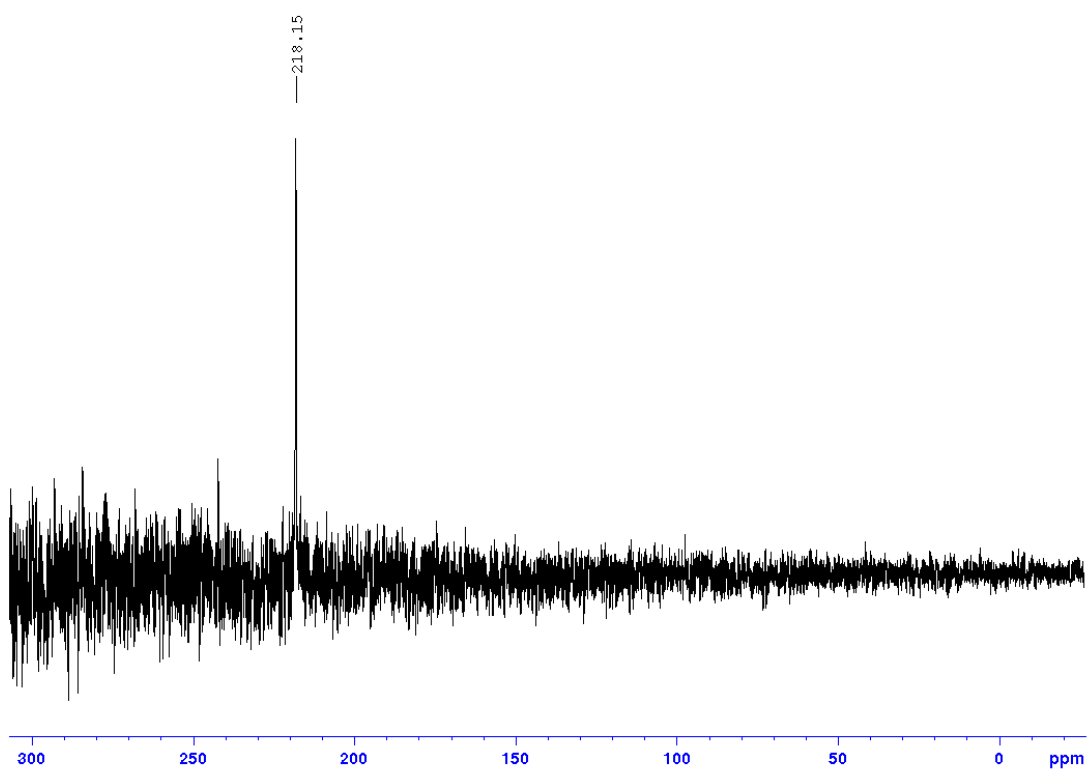


Abbildung A92:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **97** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

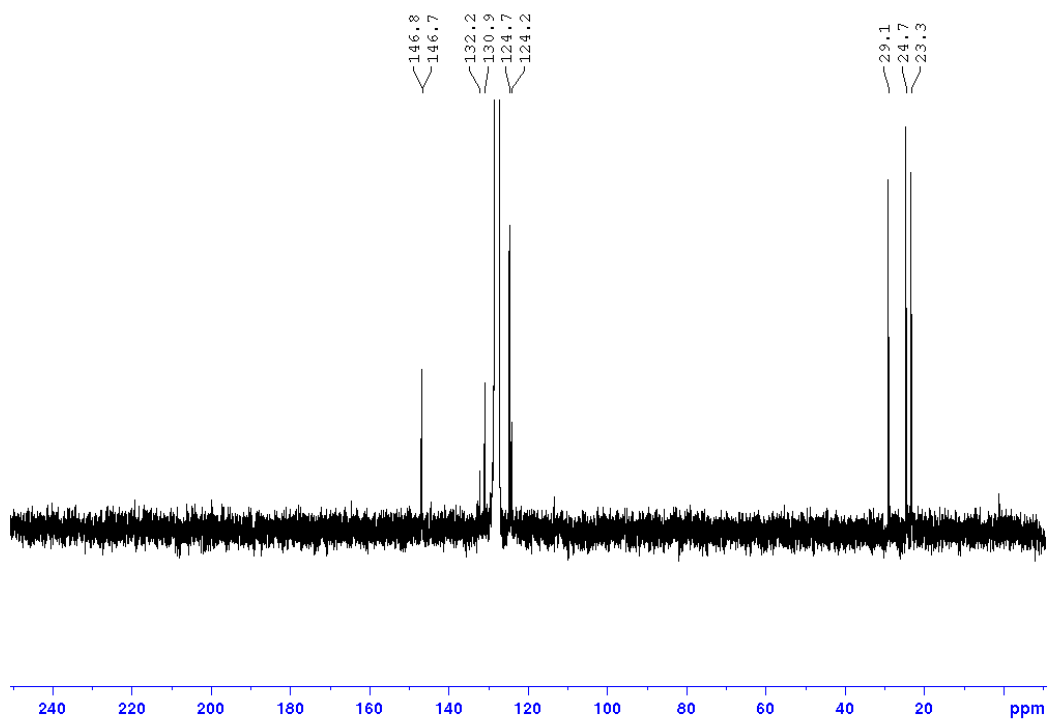


Abbildung A93:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **97** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

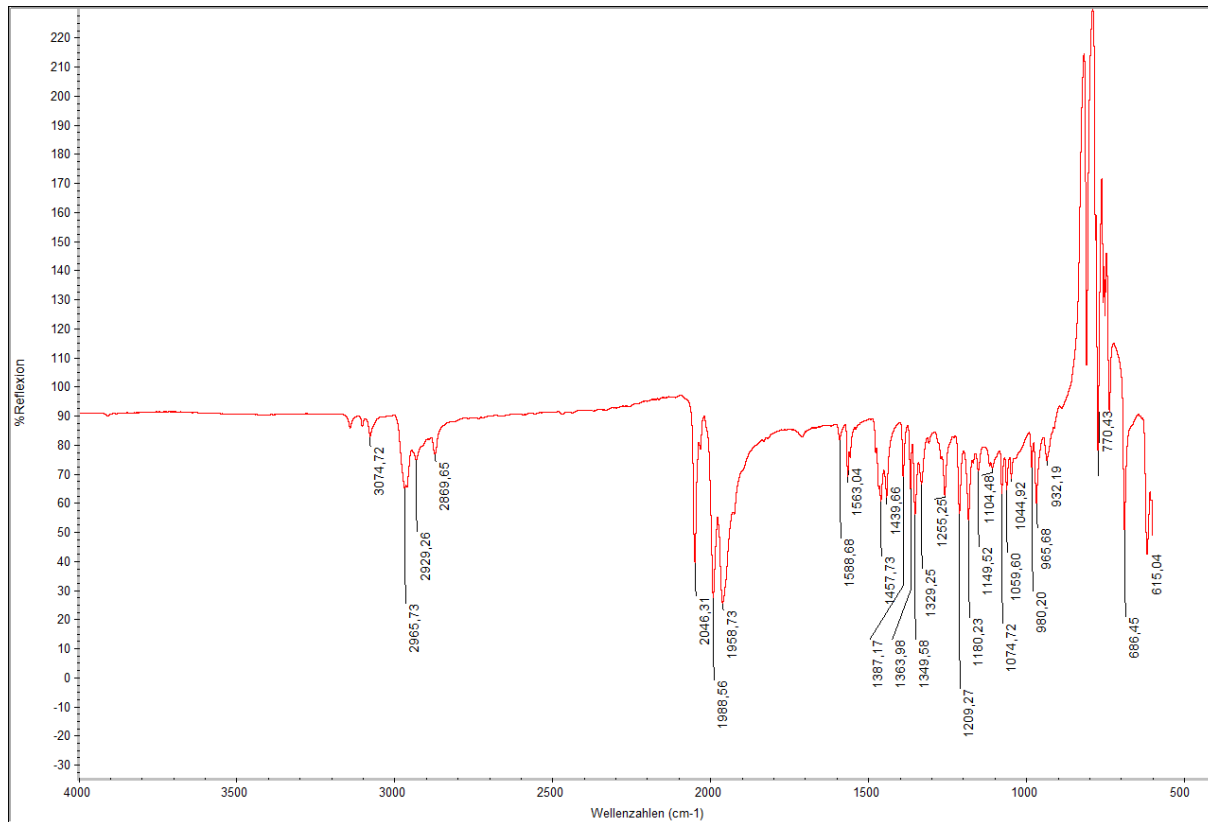


Abbildung A94: IR-Spektrum von **97**.

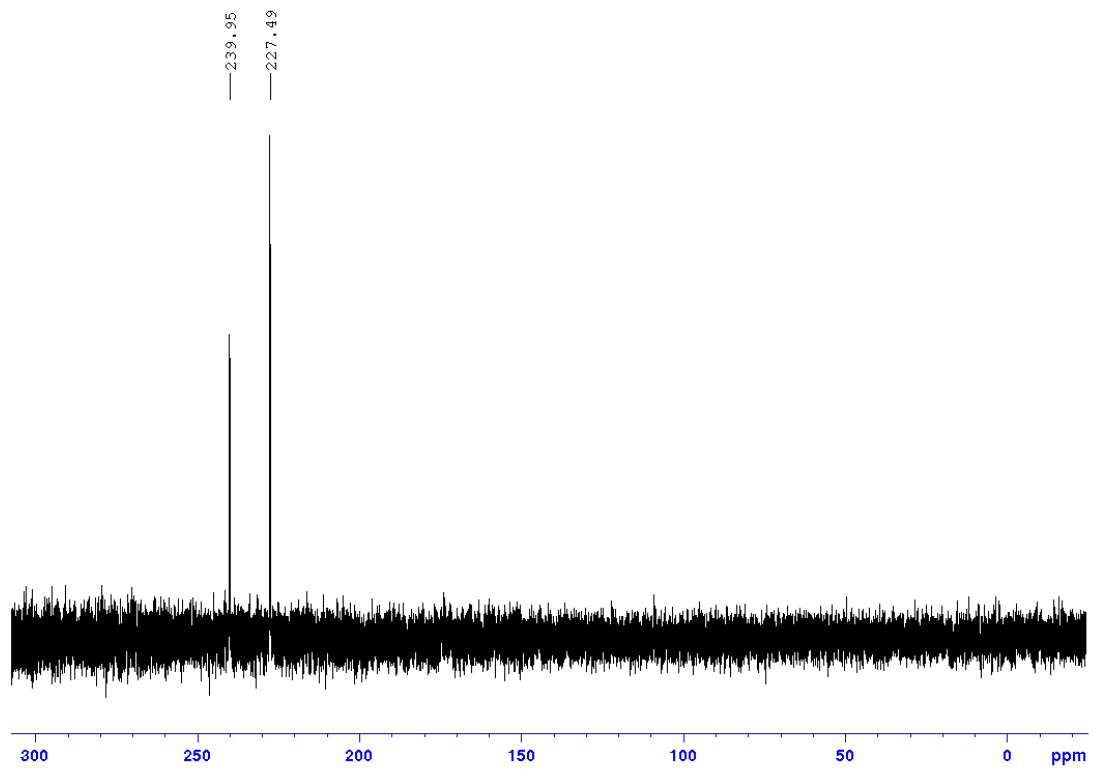


Abbildung A95:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von **97** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bei  $65^\circ\text{C}$  in THF.

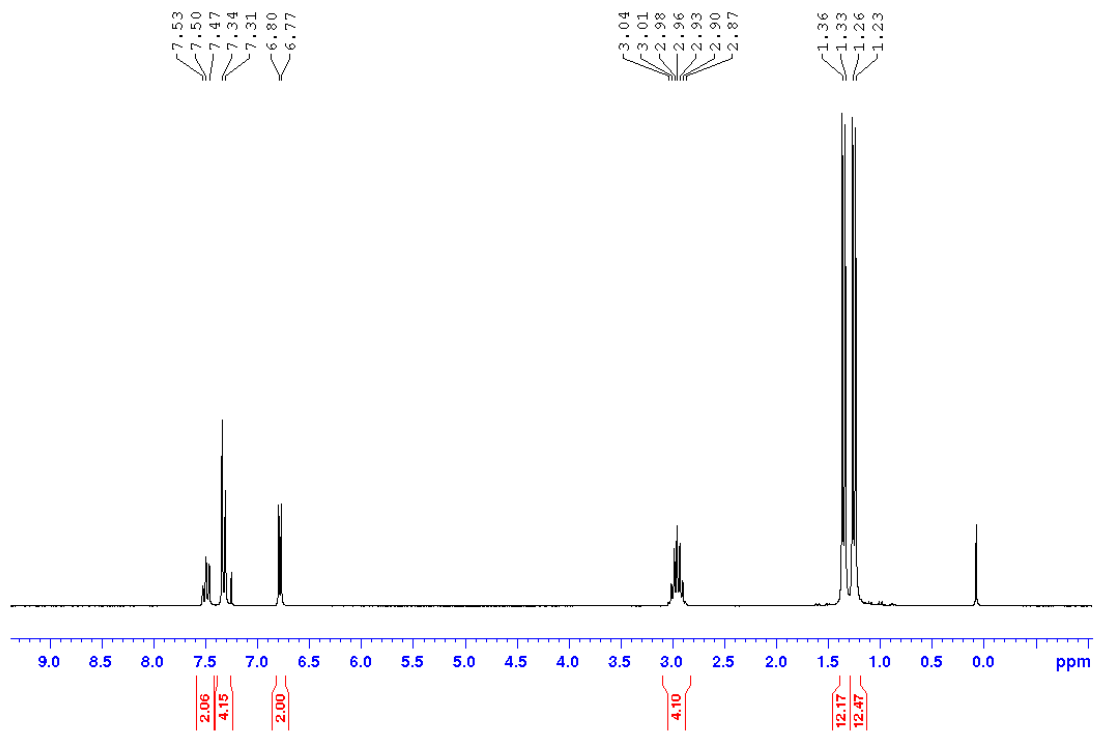


Abbildung A96:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **98** in  $\text{CDCl}_3$ .

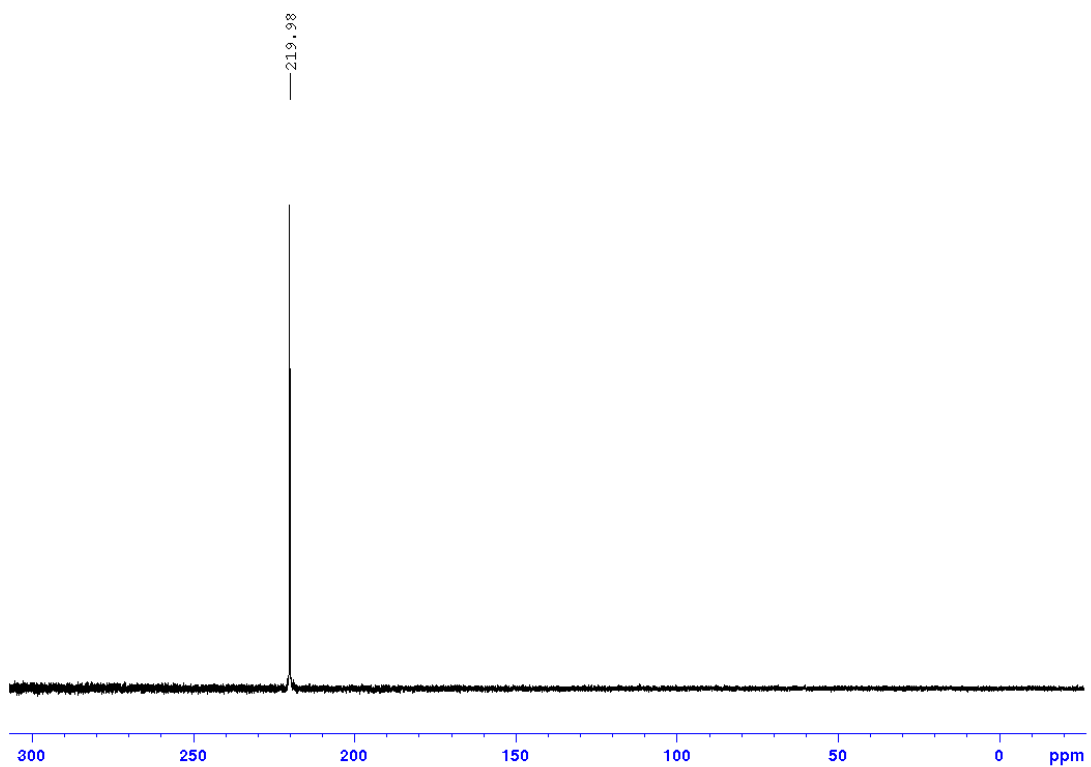


Abbildung A97:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **98** in  $\text{CDCl}_3$ .

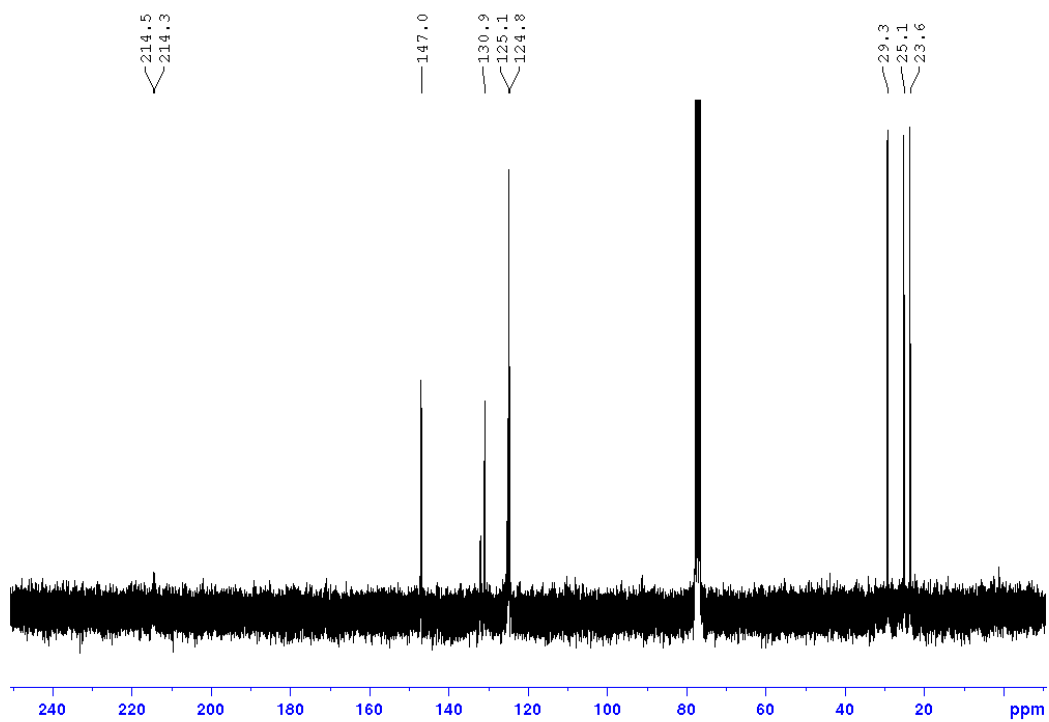


Abbildung A98:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **98** in  $\text{CDCl}_3$ .

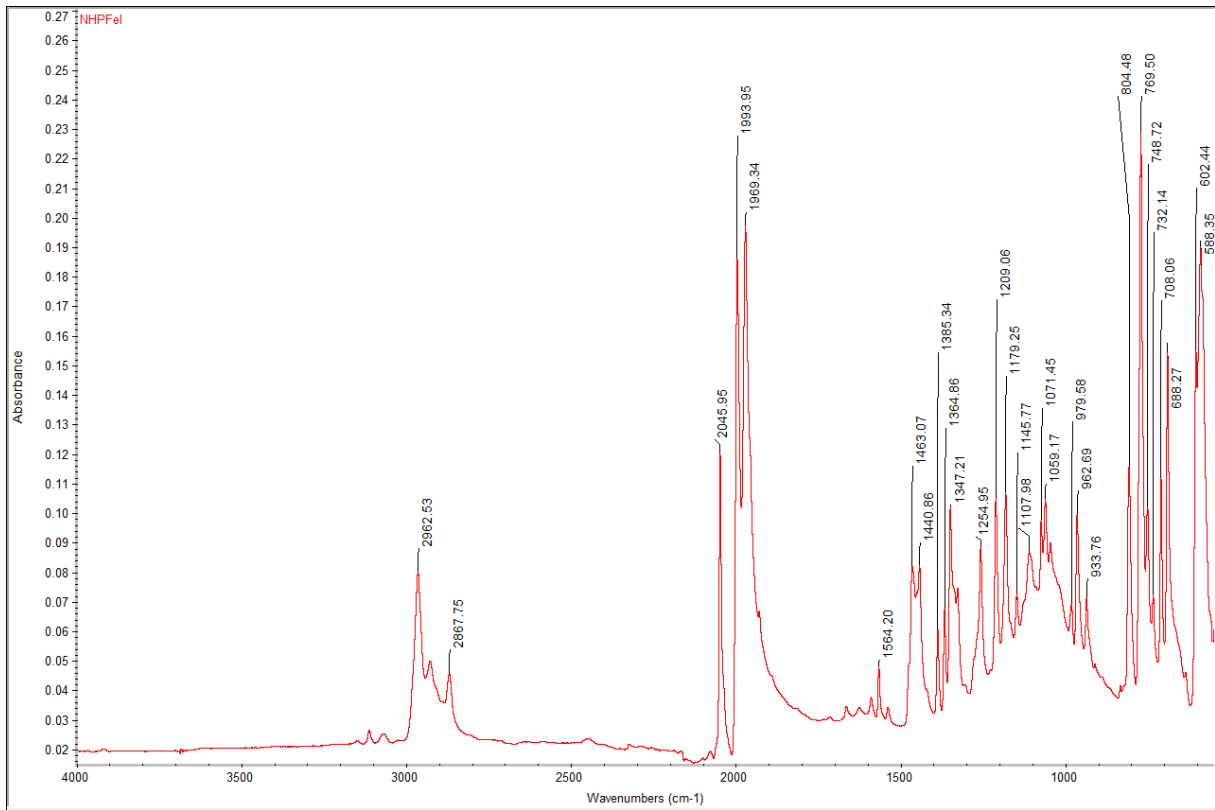


Abbildung A99: IR-Spektrum von 98.

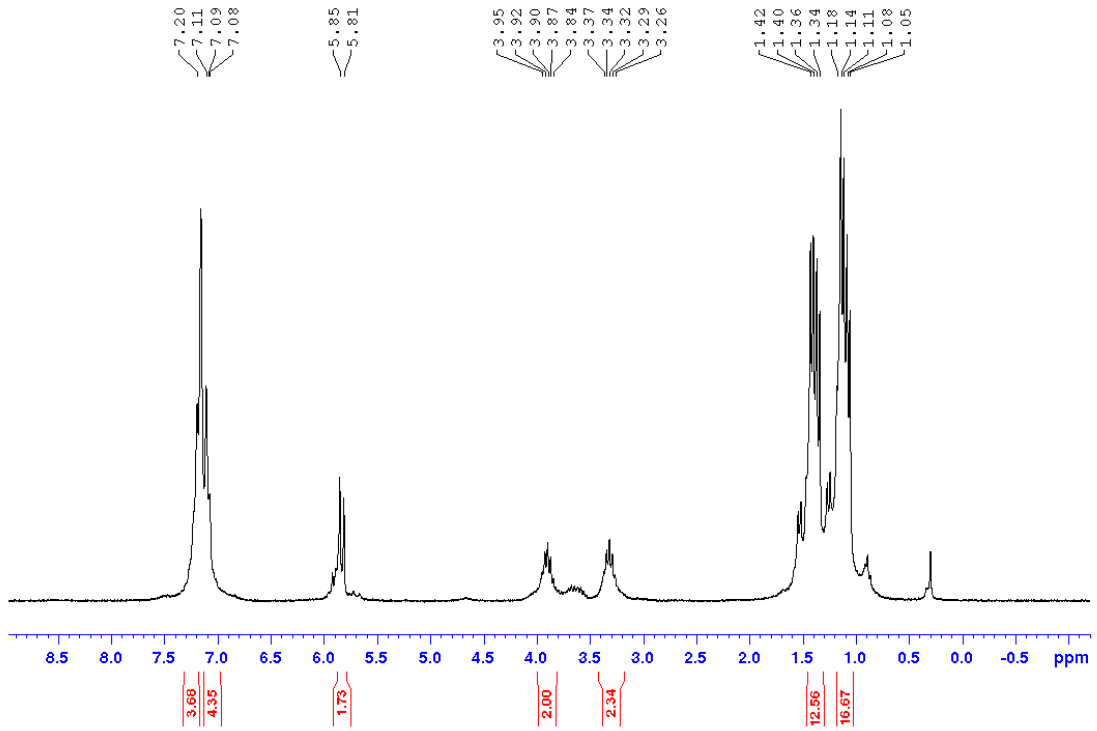


Abbildung A100: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 93 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

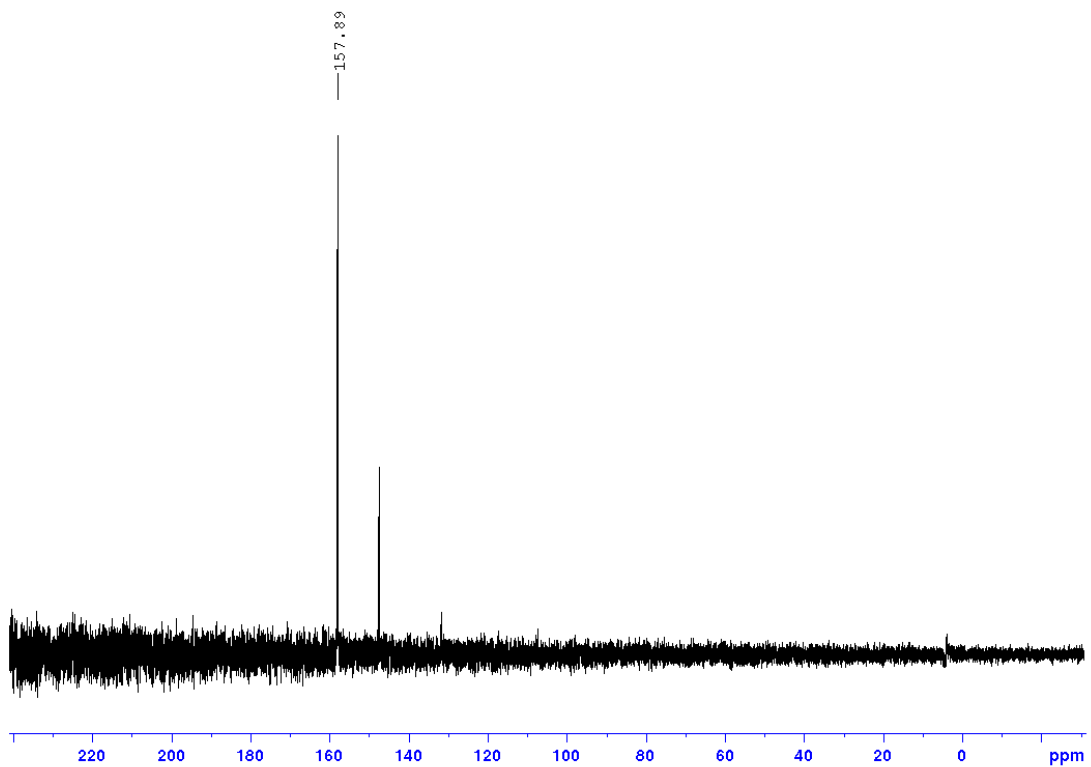


Abbildung A101: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **93** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

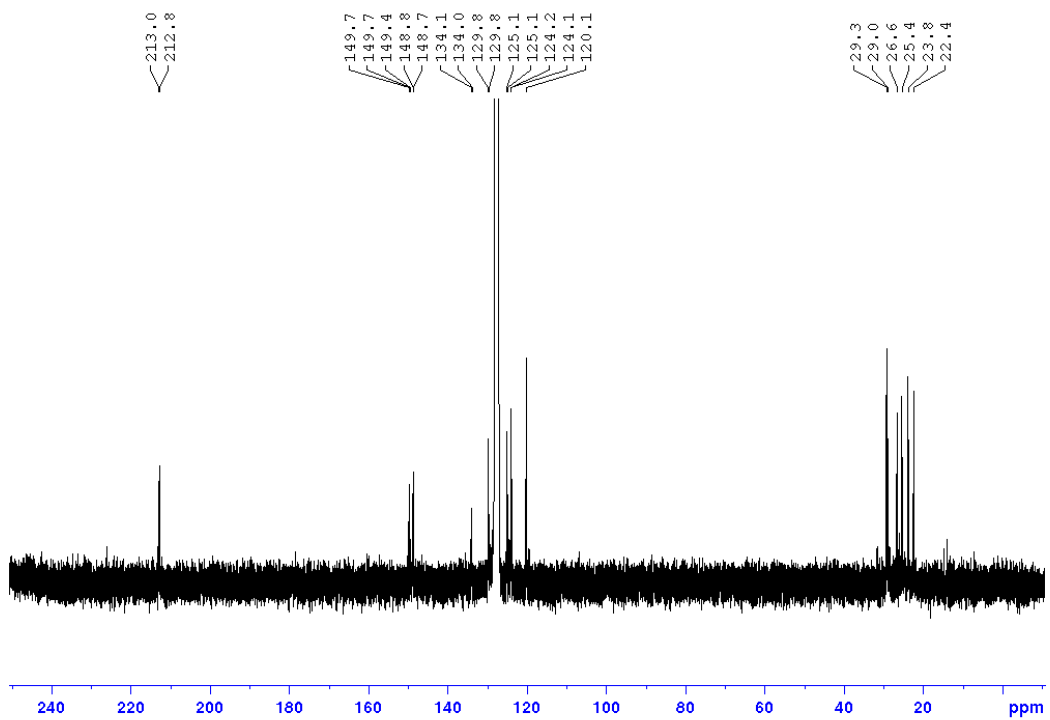


Abbildung A102: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von **93** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

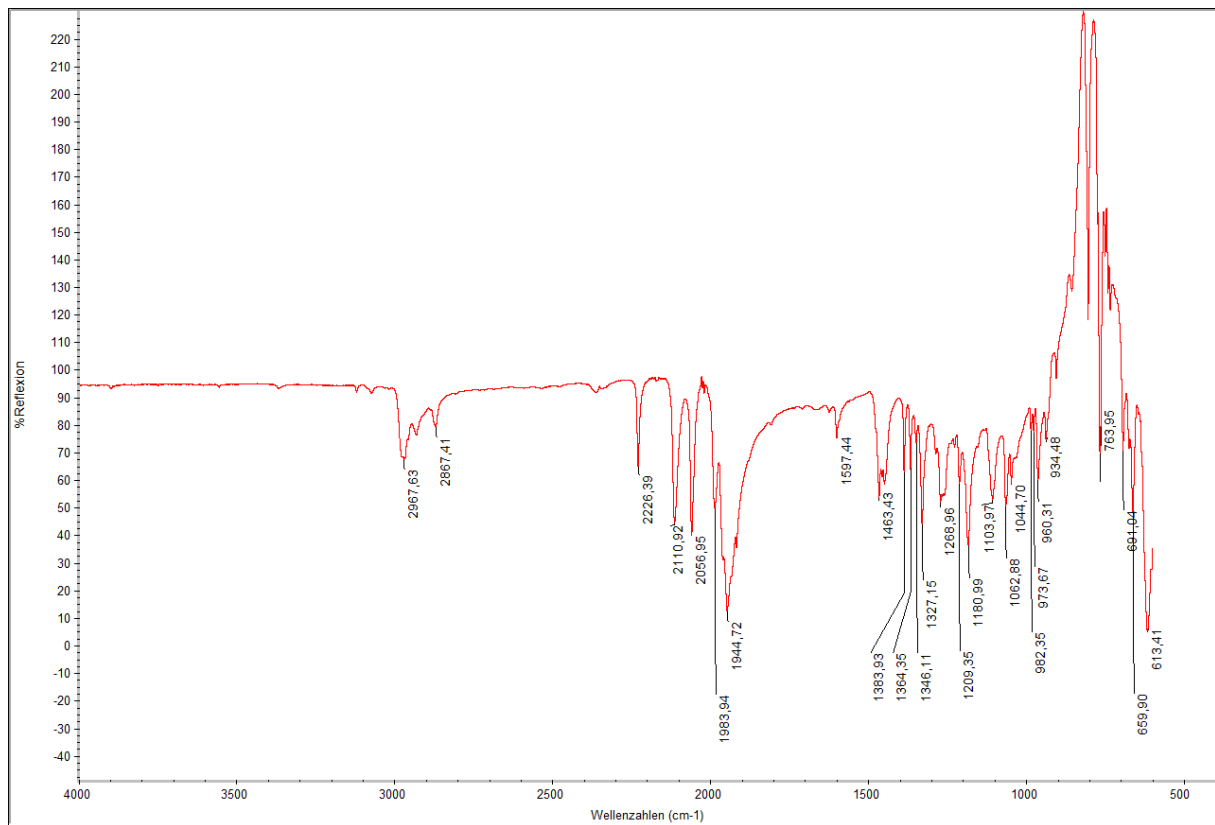


Abbildung A103: IR-Spektrum von 93.

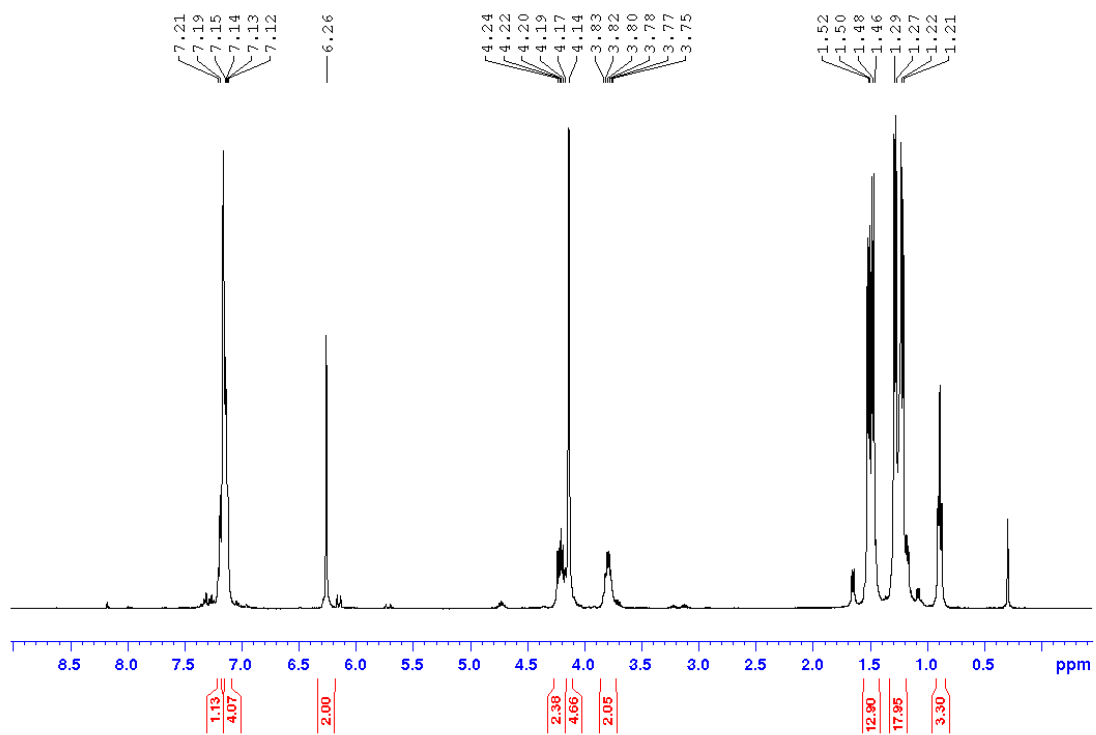


Abbildung A104: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 108 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

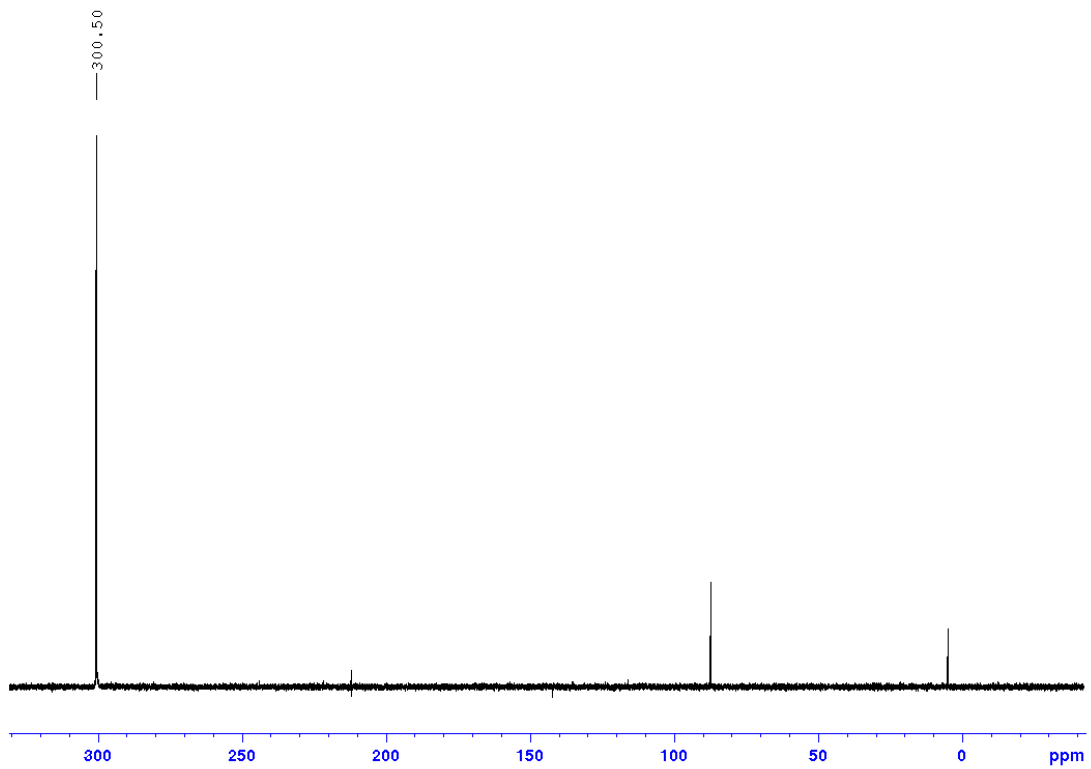


Abbildung A105:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **108** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

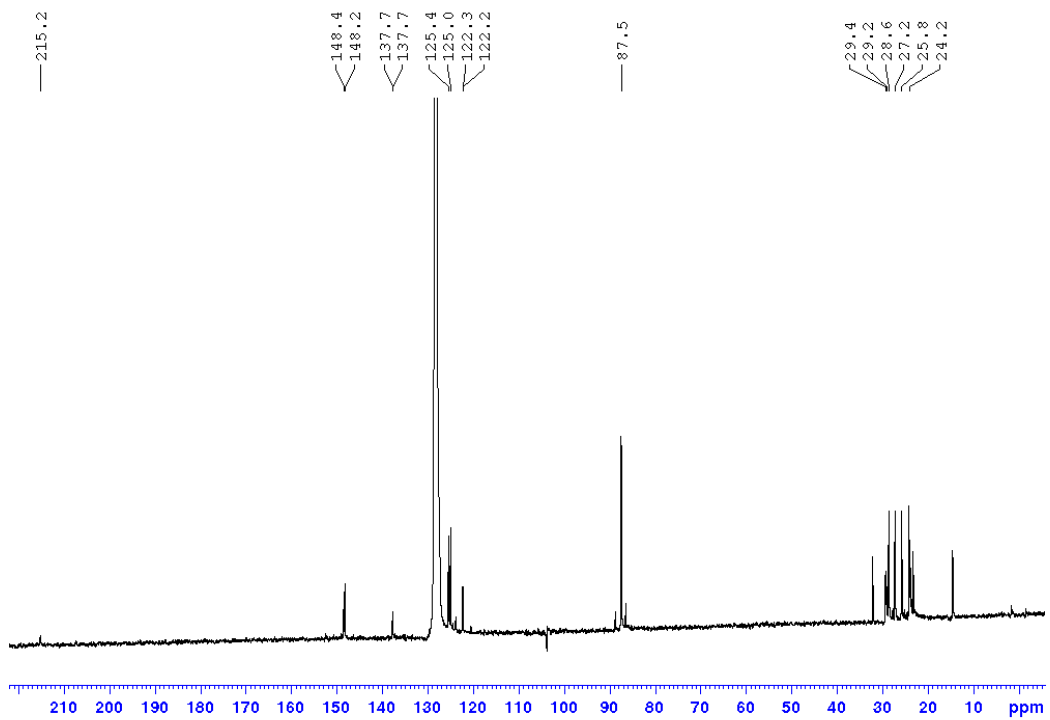


Abbildung A106:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **108** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .



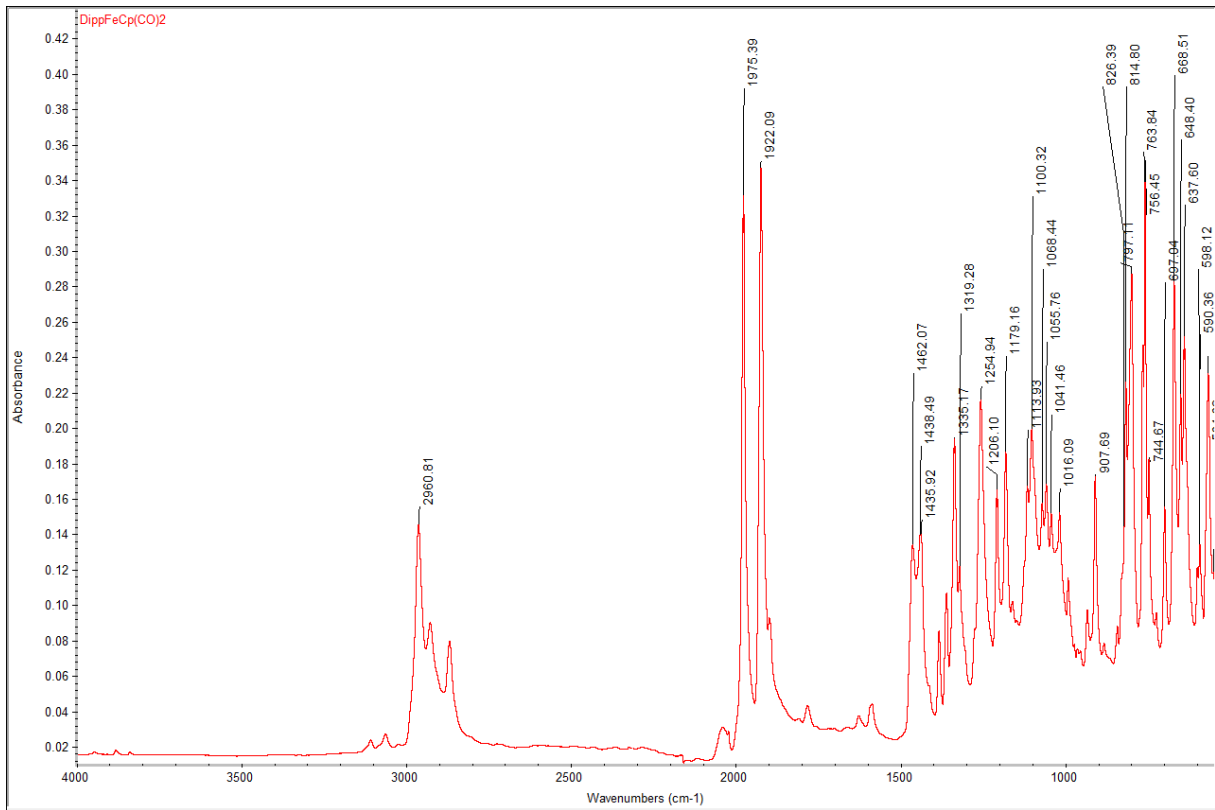


Abbildung A107: IR-Spektrum von **108**.

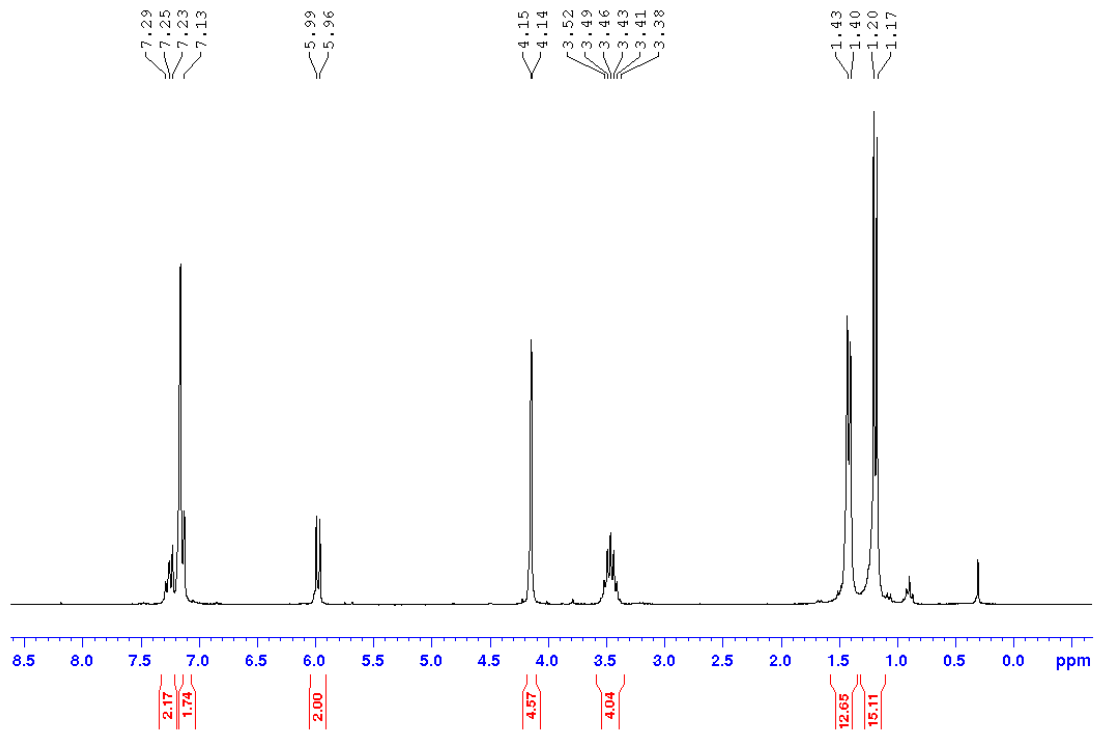


Abbildung A108: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **109** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

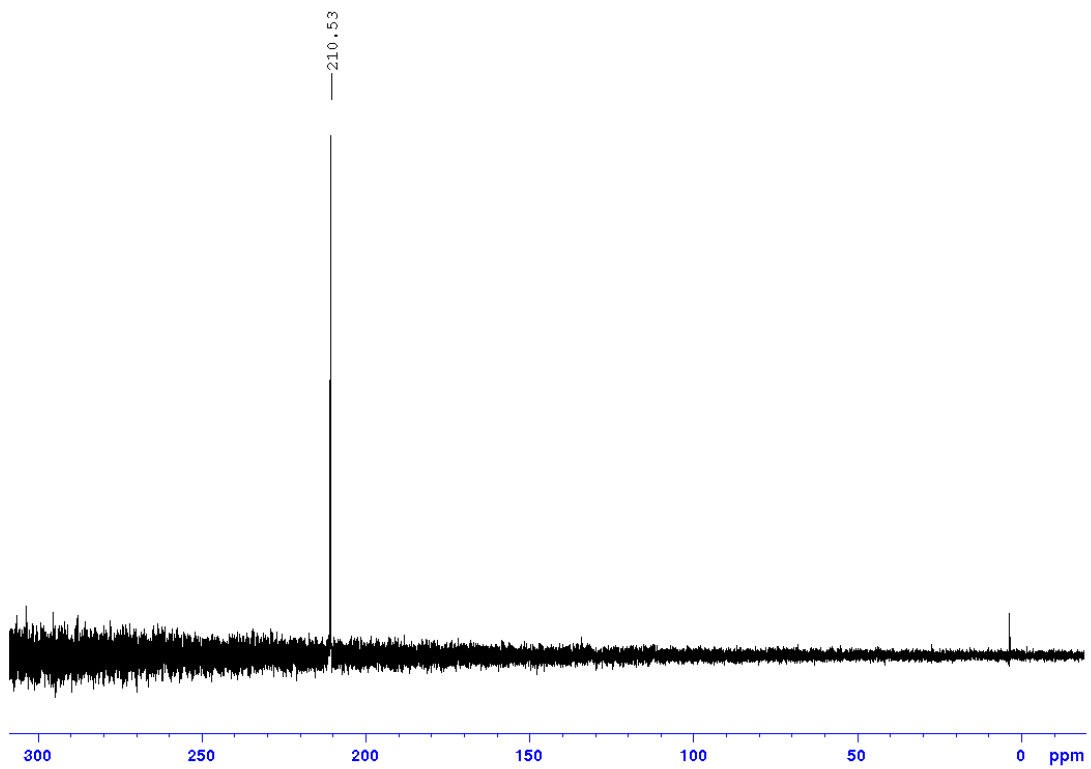


Abbildung A109:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **109** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

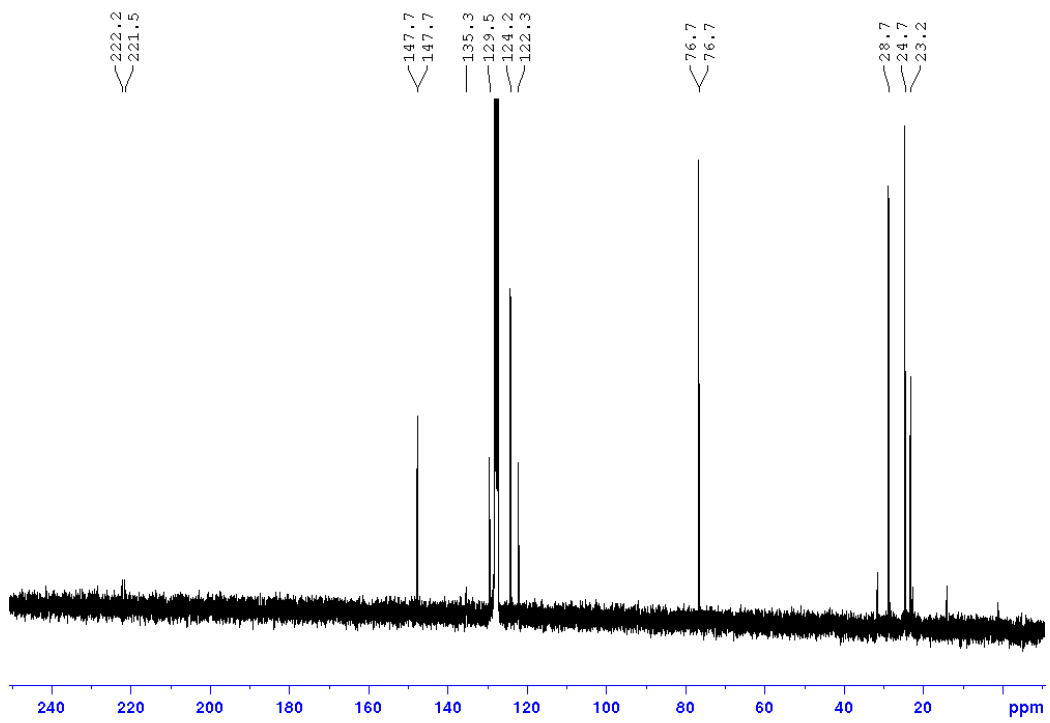


Abbildung A110:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **109** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

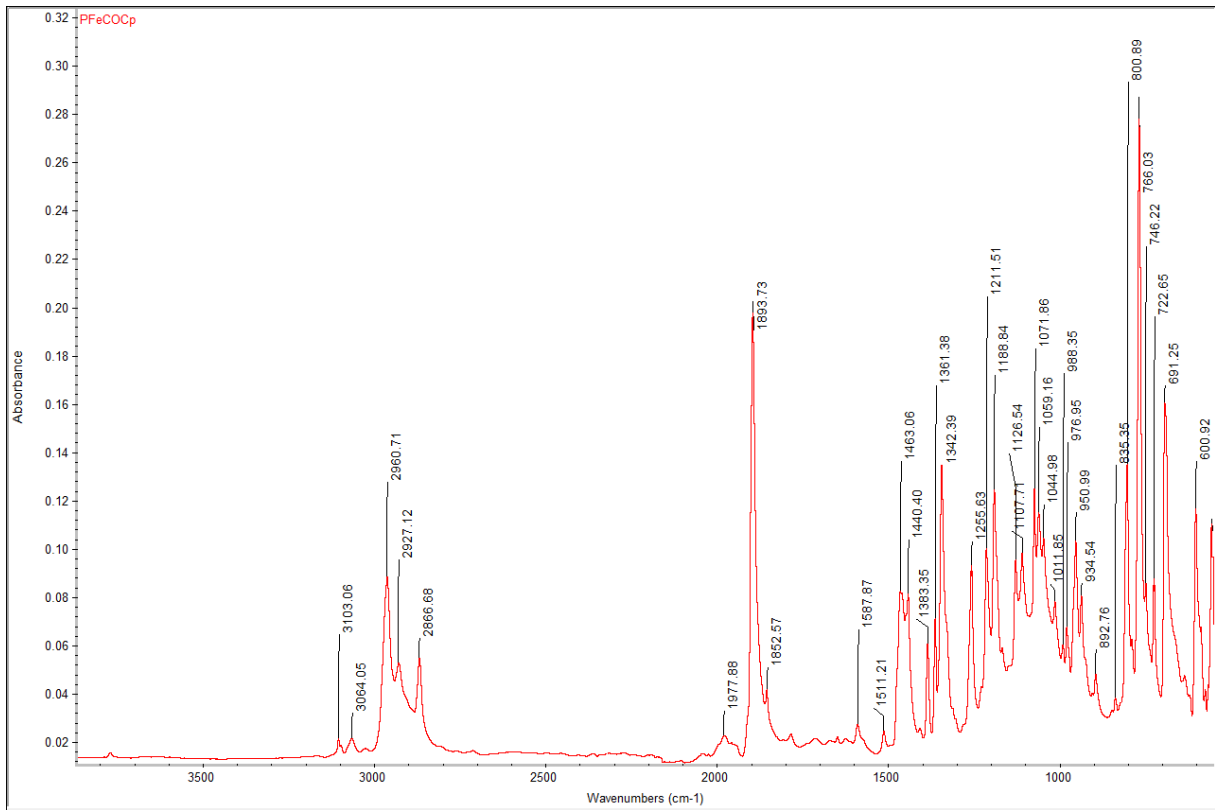


Abbildung A111: IR-Spektrum von **109**.

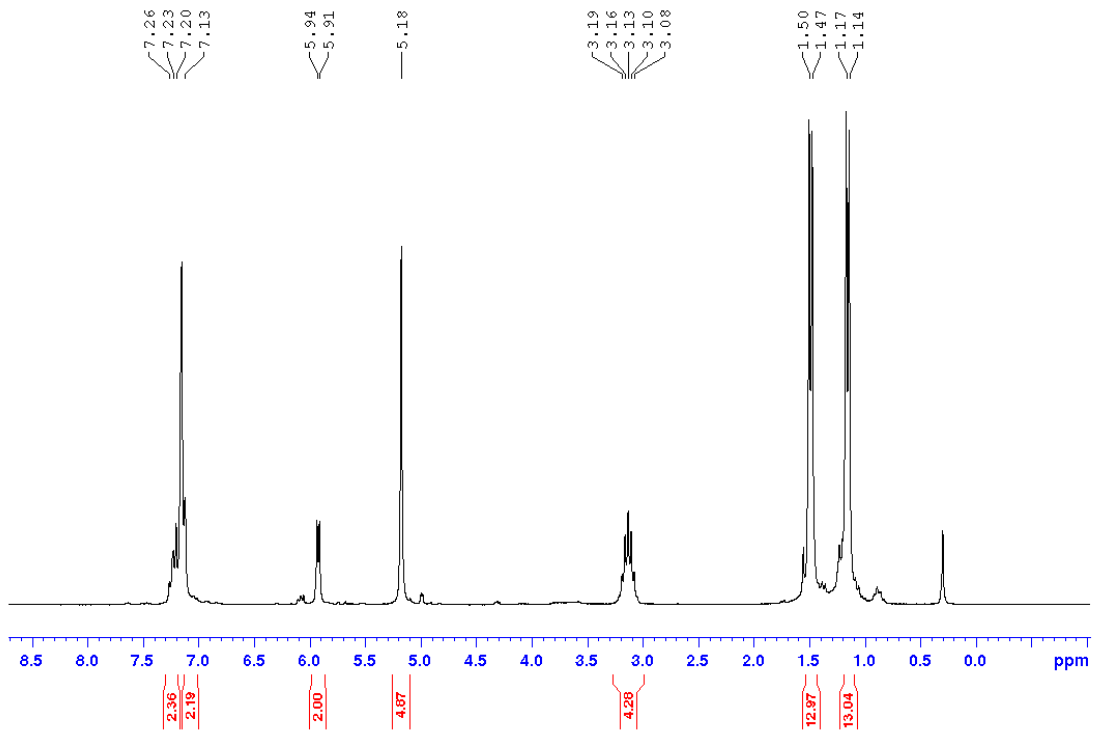


Abbildung A112: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **110** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

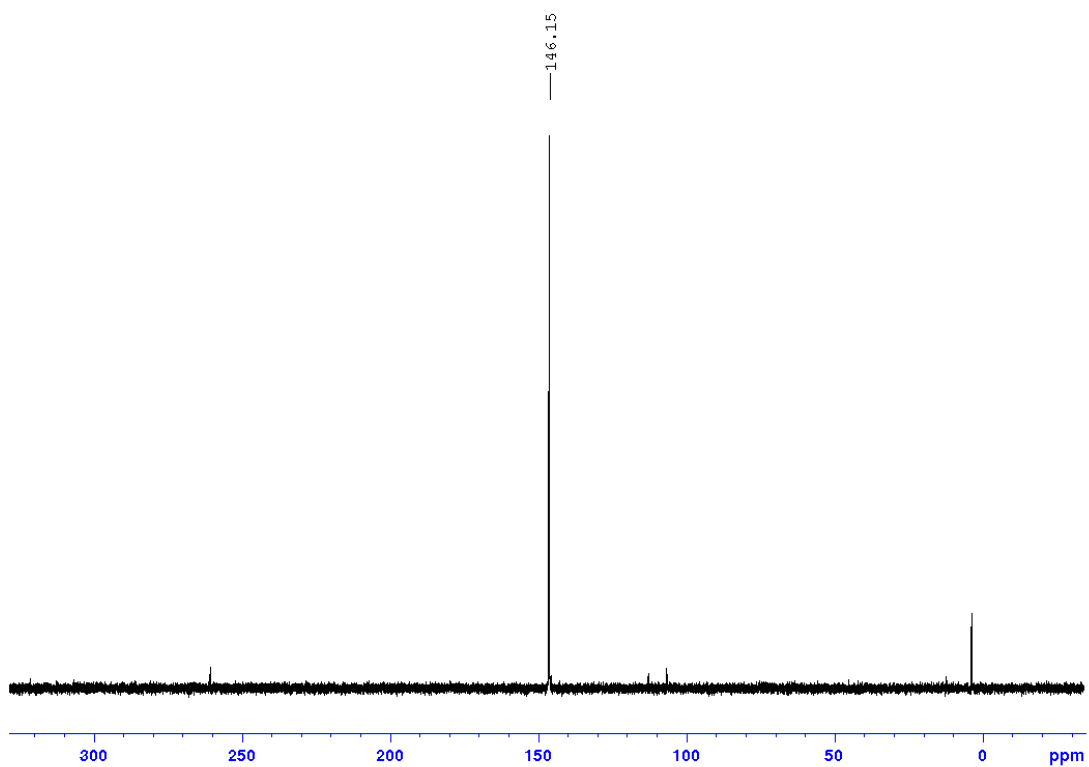


Abbildung A113:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **110** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

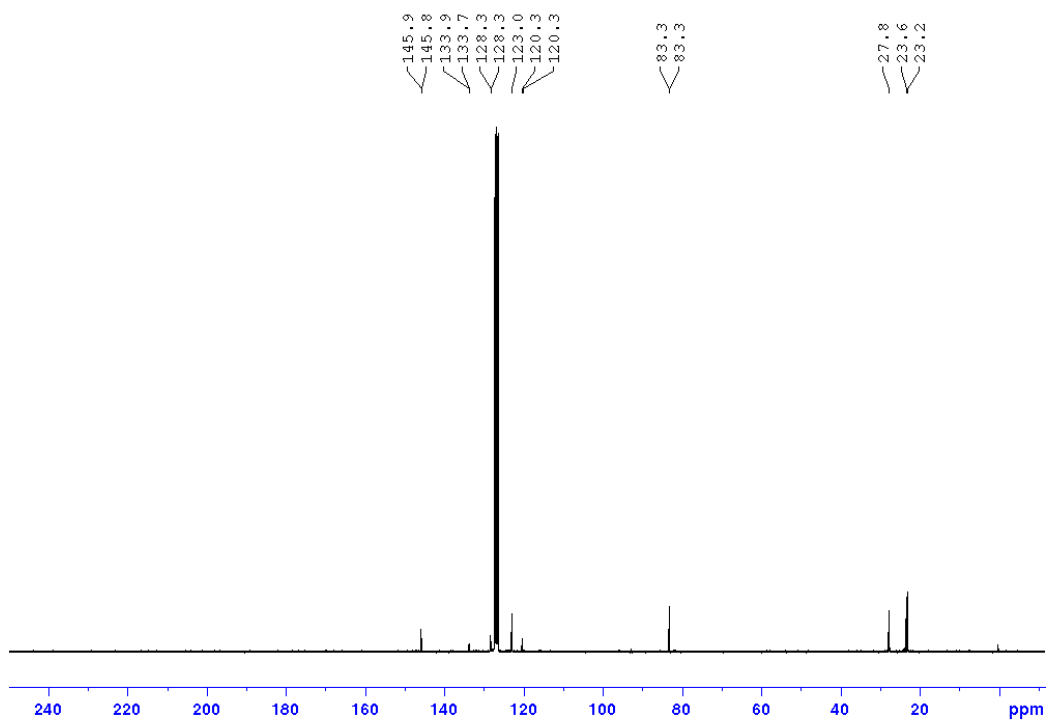


Abbildung A114:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **110** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .





