

Reaktivität und Funktionalisierung N-Heterocyclischer Phosphenium-Carbonyl- Komplexe des Vanadiums und Mangans

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

Vorgelegt von

Marius Papendick

aus Fulda

Hauptberichter: Prof. Dr. Dietrich Gudat

Mitberichter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Tag der mündlichen Prüfung: 04.10.2023

Institut für Anorganische Chemie Universität Stuttgart

2023

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Reaktivität und Funktionalisierung N-Heterocyclischer Phosphenium-Carbonyl-Komplexe des Vanadiums und Mangans“ 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 „Reaktivität und Funktionalisierung N-Heterocyclischer Phosphenium-Carbonyl-Komplexe des Vanadiums und Mangans“ is entirely based on my own effort except otherwise declared. Ideas and passages from other sources were clearly labeled.

Marius Papendick

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

M. Papendick, C. M. Feil, M. Nieger, D. Gudat, Steric Control in Reactions of N-heterocyclic Phosphorus Electrophiles with Pentacarbonyl Manganate(-I), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, *644*, 1006-1010, DOI: 10.1002/zaac.201800178.

M. Papendick, D. Gudat, Reversible Binding of Hydrogen and Styrene Coordination on a Manganese Phosphenium Complex, *Chem. Eur. J.*, **2023**, e202302525, DOI: 10.1002/chem.202302525.

Danksagung

Mein großer Dank gilt Prof. Dr. Dietrich Gudat für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen, die Durchführung diverser DFT-Rechnungen und verschiedener NMR-Messungen und nicht zuletzt für die unzähligen Anregungen und Ratschläge während der Anfertigung dieser Arbeit.

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

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

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, insbesondere meiner Frau Romina, für den steten Rückhalt und die Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit sowie auf meinem gesamten Lebensweg.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart bedanken. Ein spezieller Dank gilt hierbei Benjamin Rau und Frau B. Förtsch für die Durchführung der NMR-Messungen sowie der Elementaranalysen. Marc Schnierle danke ich für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen, Fridolin Hennhöfer für die Aufnahme von ESR-Spektren und Clemens Lücke für die Durchführung von UV/VIS-Messungen.

Herrn Dr. Wolfgang Frey möchte ich für seine unermüdliche Geduld bei der Präparation und Messung von Einkristallen danken. Zudem danke ich Dr. Christoph Feil sowie Nicholas Birchall für das Lösen und Verfeinern der Strukturen.

Der analytischen Abteilung des Institutes für organische Chemie danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Meinen Kollegen des AK Gudat, Florian, Thomas, Carlo, Christoph, Nic, Markus, Toni, Ferdi, Simon, Jan, Stefan und Mario, möchte ich ganz herzlich für die unvergessliche Zeit sowie für die Stimmung und Arbeitsatmosphäre danken. Nicholas Birchall möchte ich zusätzlich für etliche Ratschläge, fachliche Diskussionen und nicht zuletzt für die Bereitstellung der H₂-Begasungsanlage danken.

Lukas Killinger, Jakoba Wacker und Teo Borst danke ich für die engagierte und motivierte Zusammenarbeit während ihrer Bachelorarbeiten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung.....	13
3	NHP-Carbonylkomplexe des Vanadiums	15
3.1	Synthese von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$	15
3.2	Darstellung von NHP-Vanadiumcarbonylkomplexen	17
3.3	Reaktivität von NHP-Vanadiumcarbonylkomplexen	26
4	C4-Funktionalisierung von NHP-Mn-Carbonylkomplexen.....	33
4.1	Untersuchungen zur C4-Deprotonierung	33
4.2	Synthese und Reaktivität C4-stannylierter Komplexe	37
4.3	Versuche zur C4-Substitution mit CO_2 und CS_2	41
5	Untersuchungen zur Reaktivität von NHP-Mangancarbonylkomplexen gegenüber molekularem Wasserstoff.....	43
6	Zusammenfassung.....	67
7	Conclusion	72
8	Experimentalteil.....	77
8.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	77
8.2	Analytische Methoden.....	79
8.3	Synthesen.....	81
9	Literaturverzeichnis.....	110
10	Anhang.....	115
10.1	Kristallographische Daten	115
10.2	NMR-Spektren	120
10.3	IR-Spektren	180
10.4	ESR-Spektren	192
10.5	Massenspektren.....	194
10.6	UV/VIS-Spektren	202

Abkürzungsverzeichnis

B	Base
BuLi	Buthyllithium
Cy	Cyclohexyl
COT	Cyclooctatetraen
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
dsept	Dublett von Septetts
E	Elektrophil
fac	facial
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium
FT	Fourier Transformation
HOMO	Highest occupied molecular orbital
iPr	iso-Propyl
IR	Infrarot
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
Me	Methyl
MeLi	Methylithium
mer	meridional
Mes	Mesityl (1,3,5-Trimethylphenyl)
Mes*	Supermesityl (1,3,5-Tertbutylphenyl)
aNHC	abnormales N-Heterocyclisches Carben
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NHP	N-Heterocyclisches Phospheniumion
NMR	Nuclear magnetic resonance

p	planar
Ph	Phenyl
py	pyramidal
R	(organischer) Substituent
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SEC	Spektroelektrochemie
sept	Septett
t	Triplett
TBA	Tetrabutylammonium
^t Bu	tert-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Triflat/OTf	Trifluormethansulfonat
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar

1 Einleitung

Diaminophospheniumionen und N-Heterocyclische Phospheniumionen

Phosphenium-Ionen der allgemeinen Formel R_2P^+ wurden lange Zeit als reaktive Intermediate angesehen^[1], welche lediglich massenspektrometrisch detektiert werden konnten^[2]. Erste stabile Vertreter dieser Spezies konnten in Form cyclischer Diaminophospheniumionen durch Fleming^[3] (**E1**) sowie durch Maryanoff und Hutchins^[4] (**E2**) bereits in den 1970er Jahren erhalten werden. Durch Parry et al.^[5,6] konnten zudem erste Salze mit acyclischen Diaminophosphenium-Kationen (**E3** & **E4**) dargestellt werden.

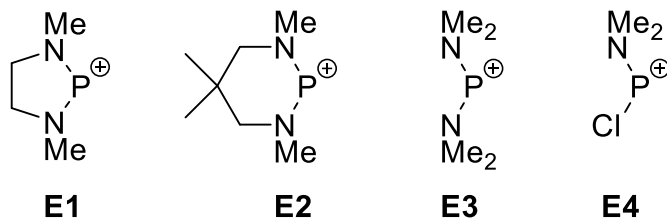


Abbildung 1 Strukturformeln der ersten isolierten Diaminophospheniumionen^[3-6].

Die Darstellung von Aminophospheniumionen erfolgt in den meisten Fällen über eine von drei generellen Syntheserouten. Neben der Lewisäure-induzierten, heterolytischen Spaltung von Phosphor-Halogen-Bindungen sind dies Metathesen mit Trimethylsilyltriflat und Substitutionsreaktionen an Chlorphospheniumionen^[7-9]. Die erstgenannte Route ist hierbei als die am breitesten anwendbare anzusehen^[10-13] und ermöglichte auch die Darstellung der ersten 1,3,2-Diazaphospholeniumionen^[14] (**E5**). Darüber hinaus konnten jedoch auch einige Aminophospheniumionen über spezielle Protokolle dargestellt werden. Beispiele hierfür sind die cyclischen Verbindungen **E6** und **E7**, welche über [2+2] bzw. [2+3] Cycloadditionsreaktionen von Iminophospheniumionen mit Aminophosphanen oder Alkyl-Aziden erhalten werden^[15], oder die aus der Protonierung von Iminophosphanen entstehenden asymmetrisch substituierten Diaminophospheniumionen^[16] **E8**.

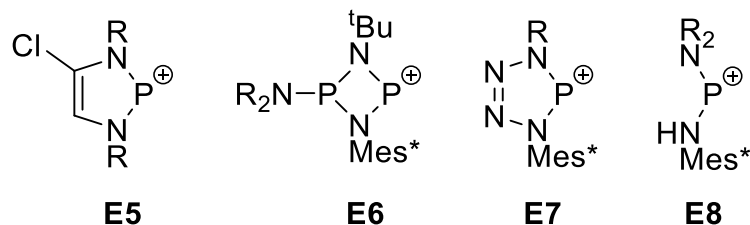


Abbildung 2 Strukturformel verschiedener Diaminophospheniumionen^[14-16] (**E5**: R = Cy, ^tBu, Dipp; **E6**: R = ⁱPr, Me₃Si; **E7**: R = ^tBu, Et₃C; **E8**: R = Me₂N, ⁱPr₂N, Mes*⁺NH).

Das Phospheniumion **E5** und die analogen halogenfreien Derivate können als isoelektronisch zu Imidazolyl-carbenen^[17] betrachtet werden, die in der Literatur häufig auch als N-Heterocyclische Carbene (NHCs) bezeichnet werden^[18] (Abbildung 3). Obwohl dieser Begriff prinzipiell alle cyclischen Diaminocarbone unabhängig von der Ringgröße einschließt, wird er im Folgenden ausschließlich zur Bezeichnung von Fünfringsystemen mit ungesättigter (Imidazolylidene) oder gesättigter C₂-Einheit (Imidazolinylidene) verwendet.

Zu NHCs isoelektronische 1,3,2-Diazaphospheniumionen werden dementsprechend als NHPs bezeichnet. NHCs haben sich seit der ersten erfolgreichen Isolierung durch Arduengo^[17] in Bereichen wie der metallorganischen Synthese^[19], der heterogenen Katalyse^[20,21] sowie der Organokatalyse^[22] als allgegenwärtige Reagenzien oder Liganden etabliert. Wenngleich NHPs weniger prominent als NHCs sind, bieten sie einen interessanten Ausgangspunkt für die Entwicklung von Übergangsmetall-Komplexen mit neuartigen Reaktivitäten.

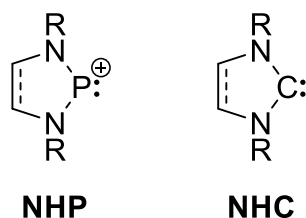


Abbildung 3 Generische Strukturformeln eines N-Heterocyclischen Phospheniums (NHP) sowie eines N-Heterocyclischen Carbens (NHC).

Wie Diaminophospheniumionen im Allgemeinen kann auch NHPs eine vergleichsweise hohe chemische Stabilität gegenüber dem Angriff von Nucleophilen zugeschrieben werden, welche auf die Anhebung der LUMO-Energie und eine gleichzeitige Aufweitung der HOMO-LUMO-Lücke zurückzuführen ist. Die Ursache dieser Phänomene kann als Folge der Wechselwirkung zwischen N- und P-zentrierten Atomorbitalen verstanden werden, die in Abbildung 4 am Beispiel des einfachsten Diaminophospheniums $[P(NH_2)_2]^+$ schematisch illustriert ist.

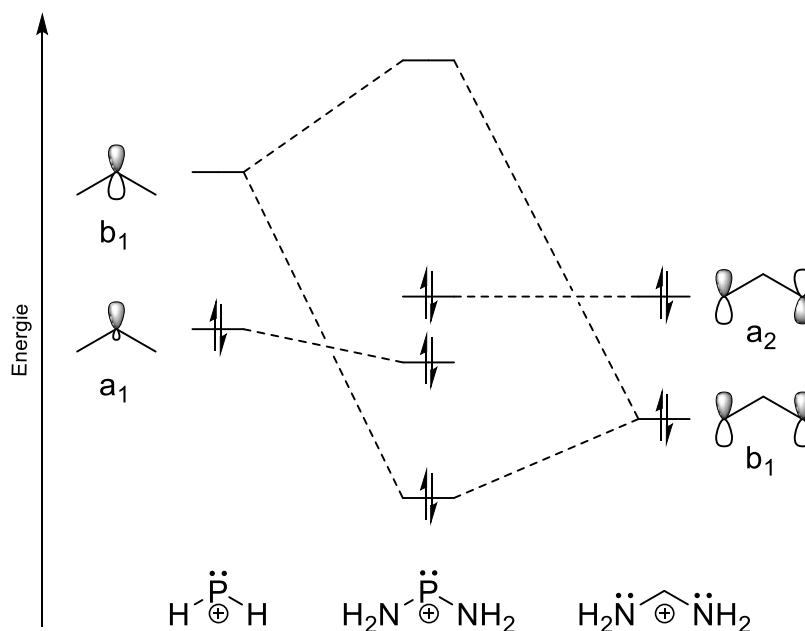


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Erzeugung der Grenzorbitale eines Diaminophospheniums $[P(NH_2)_2]^+$ aus den relevanten Fragmentorbitalen von PH_2^+ und zwei Aminosubstituenten.

Die Stabilisierung kann hierbei auf eine Wechselwirkung von HOMO und LUMO eines PH_2^+ -Fragments (durch das freie Elektronenpaar und das leere p-Orbital am divalenten Phosphoratom repräsentierte Fragmentorbitale mit a_1 und b_1 -Symmetrie) mit den beiden freien Elektronenpaaren der benachbarten Stickstoffatome (Linearkombinationen mit a_2 und b_1 -Symmetrie) zurückgeführt werden^[23]. Durch die Wechselwirkung des PH_2^+ -LUMO mit der b_1 -symmetrischen Linearkombination der p(N)-Orbitale wird dieses energetisch stark

angehoben, was zu einer abgeschwächten Reaktivität gegenüber Nukleophilen führt. Zusätzlich wird durch den negativen induktiven Effekt der Stickstoffatome das HOMO des Phospheniumfragments stabilisiert, was sich in einer verringerten Reaktivität gegenüber Elektrophilen äußert^[24–26]. Die in dieser Arbeit eingesetzten ungesättigten Diazaphospheniumionen (Abbildung 3) werden durch weitere Effekte zusätzlich stabilisiert. Durch die rigide Konformation des Fünfrings und den kleinen N-P-N-Bindungswinkel werden die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome der Aminosubstituenten geometrisch in einer für $n(\text{N}) - p(\text{P})$ - Konjugation günstigen Position fixiert. Des Weiteren kann die N-P-N-Einheit in Wechselwirkung mit der C-C-Doppelbindung des Ringsystems treten, was zu einer teilweisen Aromatisierung des Systems mit 6 π -Elektronen führt^[27,28].

Analoge Orbital-Wechselwirkungen wie in NHPs können auch für NHCs oder für die zu beiden Systemen isoelektronischen N-Heterocyclischen Silylene^[29] formuliert werden. Damit verdanken alle drei Systeme ihre vergleichsweise hohe Stabilität prinzipiell denselben elektronischen Effekten. Allerdings induziert im Fall von NHPs die positive Ladung eine Absenkung aller MO-Energien, was gleichbedeutend mit einer Stärkung des elektrophilen und einer Schwächung des nukleophilen Charakters ist. Im Unterschied zu NHCs, die generell starke σ -Donoren und schwache π -Akzeptoren sind, zeigen NHPs starke π -Akzeptor- und nur schwache σ -Donoreigenschaften^[30]. Das daraus gegenüber NHCs komplementäre Reaktionsverhalten spiegelt sich besonders in der Fähigkeit von NHPs zur Stabilisierung von Übergangsmetall-Komplexen in niedrigen Oxidationsstufen wider, die im nächsten Abschnitt näher beleuchtet werden.

Übergangsmetallkomplexe mit Diaminophospheniumionen

Neben der zuvor beschriebenen, intrinsischen Stabilität von NHPs bietet die Koordination dieser Liganden an ein Metall eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung^[31]. Übergangsmetall-Komplexe von N-Heterocyclischen Phospheniumionen können primär anhand ihrer Koordinationsgeometrie am NHP-Phosphoratom in pyramidale (**py**) sowie planare (**p**) Verbindungstypen unterteilt werden. Individuelle Komplexe und Verbindungen lassen sich prinzipiell klar einem dieser beiden Typen zuordnen. Hierbei lassen sich jedoch Grenzfälle durch Modelle zur Betrachtung der Metall-Phosphor-Bindung konstruieren. Diese unterscheiden sich darin, wie die Elektronen im Molekülorbital partitioniert werden, das durch Überlappung des p-Atomorbitals des Phosphors mit einem komplementären d-Atomorbital des Metalls gebildet wird. Die in Abbildung 5 als **pNHP**⁺ und **pyNHP**⁺ bezeichneten Darstellungen beschreiben beide den Fall, in dem die Elektronen im Molekülorbital dem Metall zugeordnet werden. Der Komplex kann formal in ein NHP⁺- und ein [ML_x]⁻-Fragment mit formaler Oxidationsstufe n am Metall zerlegt werden. Bei planaren Komplexen resultiert dann eine mit der doppelten dativen Bindung in einem Fischer-Carben-Komplex vergleichbare^[32] formale Doppelbindung (Struktur **pNHP**⁺), die sich insbesondere durch einen kurzen Phosphor-Metall Bindungsabstand auszeichnet. Für pyramidale Komplexe ergibt sich die als **pyNHP**⁺ dargestellte Situation einer dativen Einfachbindung^[33], welche sich zunächst bei Komplexen mit elektronenreichen Metallen beobachten ließ^[31]. Diese Beschreibung lässt den Phosphenium-Liganden als reines Elektrophil bzw. als Ligand vom „Z-Typ“ erscheinen^[34].

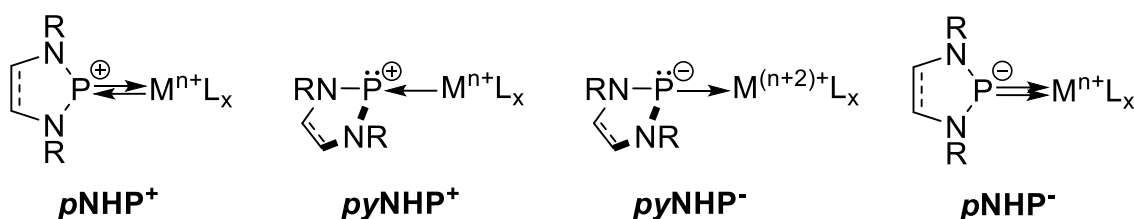


Abbildung 5 Darstellung der verschiedenen Bindungsmodi in NHP-Übergangsmetallkomplexen.

In einem zweiten Grenzfall lassen sich die betrachteten Elektronen dem Liganden zuordnen, der Komplex kann also in ein negativ geladenes NHP-Phosphido-Fragment sowie ein Metallfragment $[ML_x]$ mit formaler Oxidationsstufe $n+2$ zerlegt werden. Für pyramidale Komplexe resultiert dann die als **pyNHP⁻** in Abbildung 5 bezeichnete Darstellung mit einer dativen Phosphor-Metall-Einfachbindung. Diese Grenzfall-Beschreibung wurde erstmals für Pt-Komplexe mit mehrzähligen NHP-Pincer Liganden vorgeschlagen^[35], wobei der NHP-Ligand hier als Phosphido-Spezies bzw. „X-Typ“-Ligand^[34] charakterisiert werden kann. Bei der Bildung der Komplexe aus einem Halogenphosphan und einem Metall(0)-Komplex wird das elektrophile NHP-Fragment formal durch das Metallzentrum reduziert, während das Metallzentrum oxidiert wird^[35,36]. Für planare Komplexe ergibt sich wiederum eine Situation mit doppelter dativer Phosphor-Metall-Doppelbindung, welche als **pNHP⁻** in Abbildung 5 beschrieben ist. Ein dritter Grenzfall kann beschrieben werden, falls die Elektronen im betrachteten Molekülorbital zwischen beiden Bindungspartnern aufgeteilt werden. Folglich wird der Komplex aus einem NHP-Radikal sowie einem Metallradikal $[ML_x]^\cdot$ mit formaler Oxidationsstufe $n+1$ aufgebaut. In dieser Beschreibung kann die Metall-Phosphor-Rückbindung als „echte“ π -Bindung beschrieben werden, während die Ligand-Metall-Hinbindung noch immer als dative Wechselwirkung aufgefasst werden kann^[9,37]. Prinzipiell ist zudem ein vierter Grenzfall diskutabel, in dem sowohl der Ligand als auch das Metallfragment als Triplett-Spezies angesehen werden können. Die Wechselwirkung kann dann als „echte“ Doppelbindung analog zu Schrock-Carben-Komplexen betrachtet werden^[37]. Im Gegensatz zu den beiden klar unterscheidbaren Verbindungstypen **p** und **py** können die vier zuvor genannten Bindungsmodelle durchaus als Grenzfälle bezeichnet werden, da hier prinzipiell ein fließender Übergang zwischen Phosphenium-, Phosphanyl- und Phosphido-Komplexen mit formaler Ladung zwischen $+1$ und -1 auf dem NHP-Fragment darstellbar ist. Eine Entscheidung darüber, welches der vorgeschlagenen Modelle in einem konkreten Fall die zutreffendste Beschreibung liefert bzw. der realen Elektronenverteilung am nächsten kommt, kann nur im Einzelfall geschehen und erfordert entweder eine detaillierte quantenchemische Modellierung oder eine Ableitung aus experimentellen Daten. Es können jedoch mitunter einige Trends abgeleitet werden. Eine steigende Gesamtladung des Komplexes fördert in der Regel Modelle mit positiv geladenem NHP-Fragment, was diese Modelle mit hoher Wahrscheinlichkeit als die zutreffenden für kationische NHP-Komplexe erscheinen lässt. Hierbei fördern ML_x – Metallfragmente mit elektronenreichen, vorzugsweise anionischen Liganden L und stabiler 18-Valenzelektronen-Konfiguration (z.B. $[CpFe(CO)_2]^-$) eine Beschreibung mit pyramidaler Geometrie. Neutralkomplexe wiederum lassen sich näher mit dem zuvor genannten zweiten oder dritten Grenzfall beschreiben.

In den bis heute strukturell charakterisierten NHP-Übergangsmetall-Komplexen sind die NHP-Liganden in den meisten Fällen durch planare Koordination am Phosphoratom und kurze Metall-Phosphor-Abstände charakterisiert^[38–44], wobei sich darunter einige wenige Beispiele für eine Koordination eines NHPs an ein Metall(0)-Halogenid^[38,42,45] sowie für eine verbrückende Koordination zwischen zwei Metall-Zentren^[38,45–49] finden lassen (Abbildung 6).

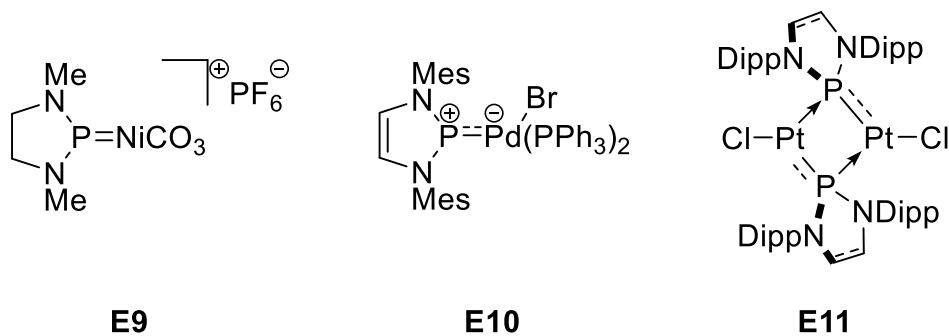


Abbildung 6 Verschiedene NHP-Übergangsmetallkomplexe mit planarer P-Koordination und kurzen Metall-Phosphor-Abständen (**E9**^[44], **E10**^[42], **E11**^[45]).

Die von Paine et al.^[50] sowie in jüngerer Zeit von Thomas et al.^[35] isolierten Verbindungen **E12** und **E13** gelten als Beispiele für Übergangsmetallkomplexe mit pyramidaler Koordination der Phospheniumeinheit und vergleichsweise langen Phosphor-Metall-Abständen (Abbildung 7).

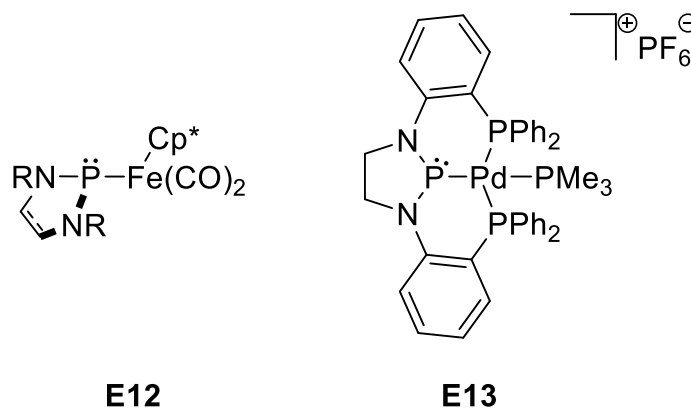


Abbildung 7 NHP-Übergangsmetallkomplexe mit pyramidaler P-Koordination und vergleichsweise langen Metall-Phosphor-Abständen (**E13**^[35]).

An den bisher genannten Beispielen wird ersichtlich, dass die Bildung von Übergangsmetallkomplexen mit Phosphenium- bzw. Diaminophospheniumionen bevorzugt mit Metallen der 6. – 10. Gruppe beobachtet wird. Spezielle Beispiele für Phospheniumkomplexe mit Gruppe 11 Metallen stellen die NHP-Dihalogenid-Gold-Komplexe **E14**^[51] dar. Für Metalle der Gruppen 3 – 5 sind zwar durchaus Komplexe mit Liganden der allgemeinen Form R₂P bekannt, was anhand der Beispiele **E15** – **E17**^[52–54] veranschaulicht werden kann. Allerdings handelt es sich bei den Resten R am Phosphoratom in diesen Komplexen in der Regel um rein organische Reste und die Komplexe sind besser als Phosphidokomplexe zu beschreiben^[37].

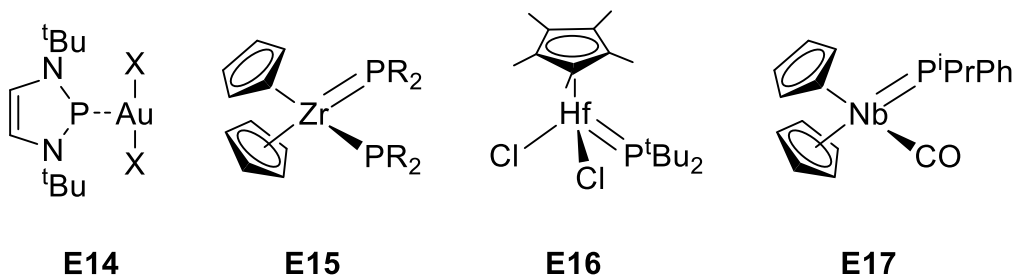


Abbildung 8 Übergangsmetall-Komplexe der Gruppen 4, 5 und 11 mit Diaminophospheniumliganden (E14^[51], X = Cl, Br), sowie verschiedenen Phosphidoliganden (E15^[53], E16^[54], E17^[52]).

Die Synthese kationischer Phosphenium-Komplexe erfolgt in der Regel über die elektrophile Abspaltung eines anionischen Substituenten aus neutralen Vorläuferkomplexen (Abbildung 9 oben). Als Elektrophile werden hierbei sowohl Lewisäuren wie AlCl₃^[55] oder BF₃^[56] als auch Brønstedsäuren^[57] eingesetzt. Eine alternative Syntheseroute stellt die Substitution eines neutralen „L-Typ“ Donor-Liganden in einem Vorläuferkomplex durch ein freies Phospheniumion dar^[41,58] (Abbildung 9 unten).

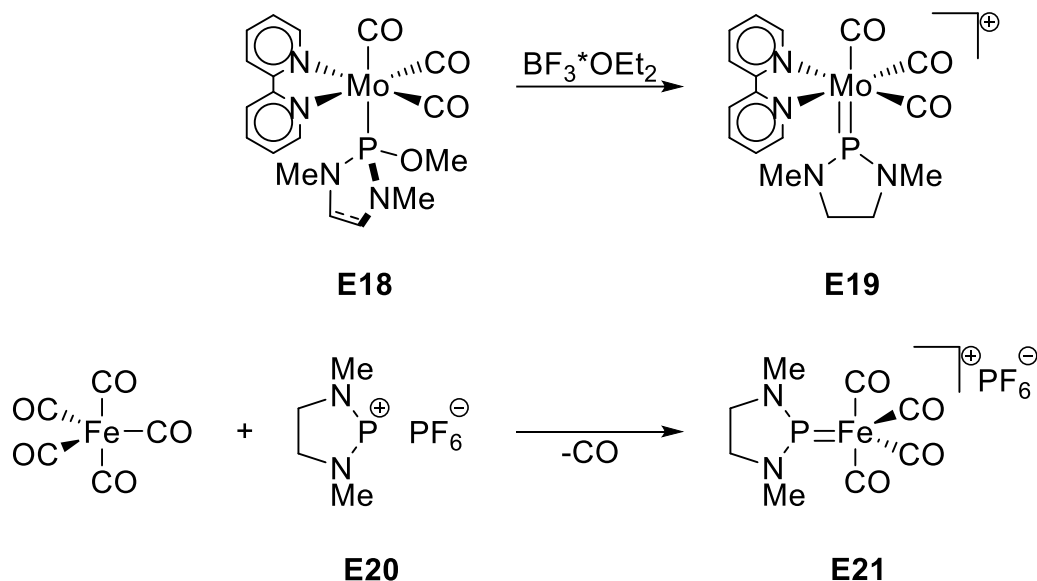


Abbildung 9 Darstellung beispielhafter Synthesemethoden für kationische NHP-Übergangsmetallkomplexe (E19^[56], E21^[58]).

Für die Synthese neutraler Phospheniumkomplexe haben sich neben der baseninduzierten HX-Eliminierung aus Halogenphosphan-Metallhydrid-Komplexen^[59] und der Reduktion von Halogenphosphan-Metallhalogenid-Komplexen^[60] insbesondere Salzmetathesen etabliert. Hierbei wird ein Alkalimetall-Carbonylmetallat mit einem Halogenphosphan unter Eliminierung eines Alkalimetall-Halogenid-Salzes zum gewünschten Phospheniumkomplex umgesetzt^[31,61] (Abbildung 10). Über eine Metathesereaktion ausgehend von einem Halogen-substituierten NHP konnte auch der bis heute einzig bekannte anionische Phospheniumkomplex^[62] dargestellt werden. Als elegante Alternative zur Salzmetathese wurde in einigen Fällen auf die direkte Umsetzung eines Diphosphans^[63] oder eines sekundären Phosphans^[64] mit einem zweikernigen Metallcarbonyl zurückgegriffen (Abbildung 10).

Der Vorteil dieses Syntheseprotokolls besteht in der meist sehr simplen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, da bei der Umsetzung lediglich leicht abzutrennende Nebenprodukte wie H_2 und CO entstehen. Allerdings sind diese Ansätze auf Metalle mit verfügbaren zweikernigen Carbonyl-Vorstufen beschränkt.

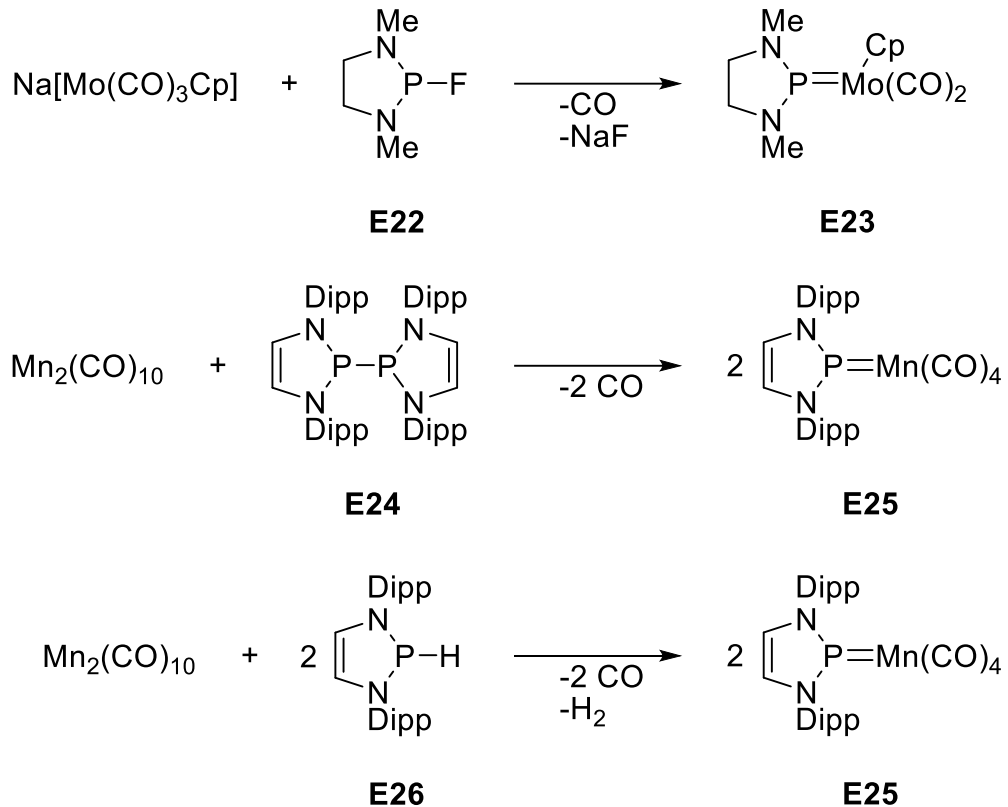


Abbildung 10 Synthesemethoden zur Darstellung neutraler NHP-Übergangsmetallkomplexe (**E23**^[31], **E25**^[63,64]).

Die Reaktivität von neutralen und kationischen Phospheniumkomplexen ist insbesondere durch den elektrophilen Charakter des Phosphoratoms geprägt^[8,37]. So können bei Umsetzung der neutralen NHP-Komplexe **E25** und **E28/E28'** mit Nucleophilen wie H^- oder Me^- die anionischen Phosphankomplexe **E27**^[65,66] bzw. **E29/E29'**^[67,68] erhalten werden (Abbildung 11). Bei den Reaktionen des kationischen Molybdän-NHP Komplexes **E30**^[56] mit Me^- oder OEt^- zu **E31** geht ein nucleophiler Angriff am Phosphoratom mit Isomerisierung von einer mer- zu einer fac-Konformation der CO-Liganden einher (Abbildung 11). Die Ursache der Isomerisierung kann auf die erhöhte s-Donorfähigkeit und schwächere π -Acidität des neu gebildeten Phosphanliganden zurückgeführt werden^[56]. Darüber hinaus existieren mehrere Beispiele für intramolekulare nucleophile Additionen an koordinierte Phospheniumionen^[57,69,70].

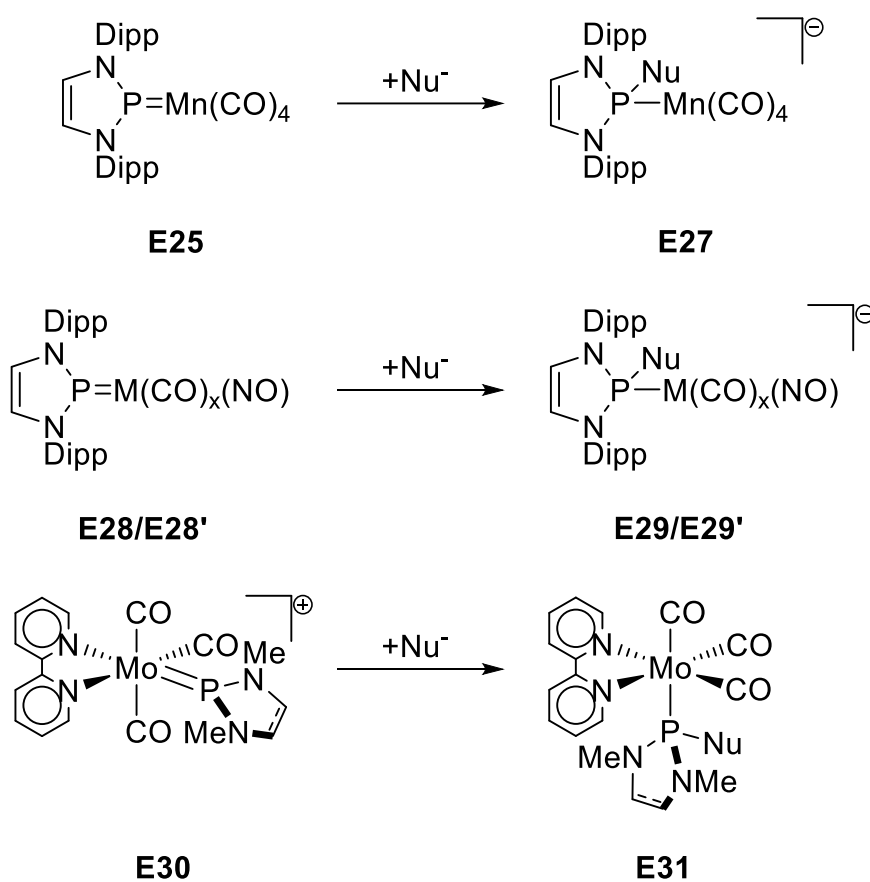


Abbildung 11 Reaktivitäten verschiedener NHP-Übergangsmetall Komplexe gegenüber Nucleophilen (**E25/E27**: Nu = Me, H; **E28/E29**: M = Fe, Nu = Me, H, OMe, x = 2; **E28'/E29'**: M = Cr, Nu = Me, H, x = 3, **E30/E31**: Nu = Me, OEt).

Ein abweichendes Verhalten wurde in Untersuchungen zur Reaktivität eines anionischen Eisenkomplexes **E32** und eines kationischen Platinkomplexes **E34** beobachtet. Im Falle von **E32** verlief die Umsetzung mit Methyljodid unter elektrophiler Alkylierung am Phosphoratom^[62], was auf einen nukleophilen Charakter des NHP-Liganden schließen lässt (Abbildung 12). Reaktionen von **E34** mit Phenol bzw. Thiophenol liefern abhängig von der Wahl des Reaktanden isomere Anlagerungsprodukte **E35/E35'**^[71] (Abbildung 12). Die unterschiedliche Regioselektivität wurde als Folge unterschiedlicher hart-weich Säure/Base-Präferenzen erklärt, wäre aber auch damit vereinbar, dass die NHP-Einheit einmal elektrophile und einmal nukleophile Eigenschaften aufweist und damit ambiphilen Charakter zeigt. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der NHP-Einheiten in den Komplexen **E32** und **E25** kontrastiert damit, dass dem Liganden in beiden Fällen vorwiegend Phosphenium-Charakter zugeschrieben wurde^[62,65,66]. In ihrer Gesamtheit lassen die Befunde zur Reaktivität der NHP-Komplexe **E25**, **E32** und **E34** den Schluss zu, dass eine einfache Korrelation zwischen der Philie der NHP-Einheit und dem Reaktionsverhalten eines NHP-Komplexes nicht immer herzustellen ist und dass ambiphiles Verhalten mit fließenden Übergängen zwischen den extremen Ausprägungen der Reaktivitäten zu erwarten sind.

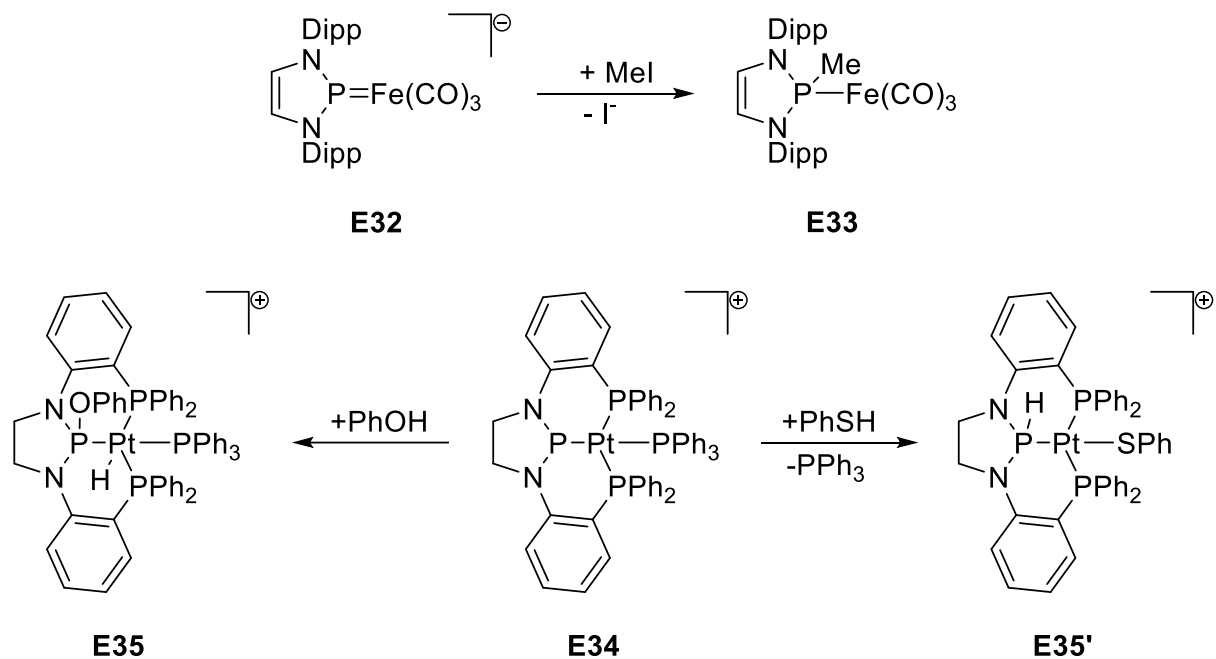


Abbildung 12 Reaktionen von NHP-Übergangsmetall Komplexen mit Hinweisen auf nukleophilen oder ambiphilen Charakter der NHP-Einheiten (E32/E33^[62]; E34/E35/E35'^[71]).

Neben der phosphorzentrierten Reaktivität konnte in jüngster Vergangenheit für einige NHP-Komplexe zusätzlich eine neuartige Reaktivität am N-Heterocyclischen Ring des Phosphenium-Liganden etabliert werden. Hierbei wurde bei der Verwendung sterisch anspruchsvoller Basen wie LDA eine C4-Deprotonierung des Heterozyklus beobachtet^[66,67] (Abbildung 13).

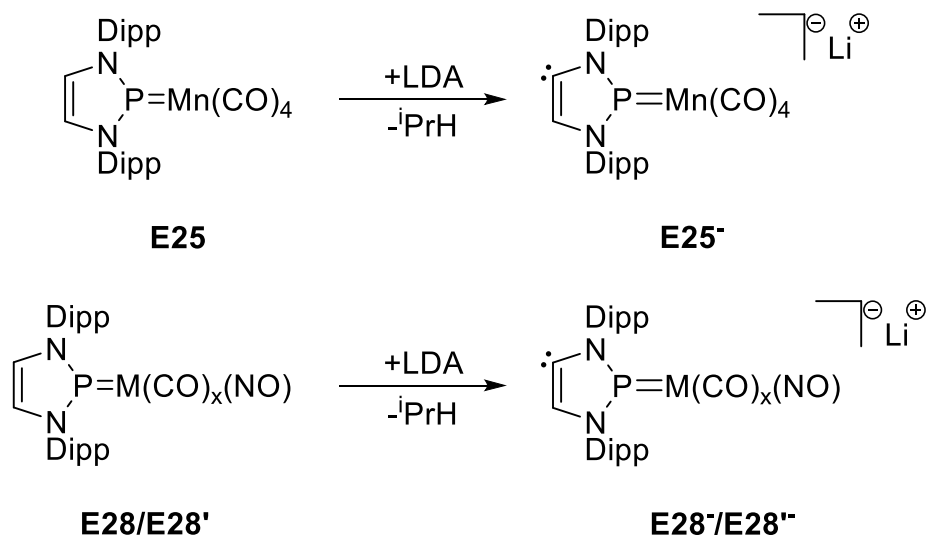


Abbildung 13 C4-Deprotonierung an NHP-Eisen & -Mangan Komplexen (E28/E28': M = Fe, x = 2; E28'/E28'': M = Cr, x = 3)^[66,67].

Die hierbei entstehenden Anionen **E25⁻** sowie **E28⁻/E28'⁻** können als isoelektronische Analoga abnomaler N-Heterocyclischer Carbene aufgefasst werden^[72,73]. Durch die weitere Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen, wie etwa Trimethylsilylchlorid, ist es weiterhin möglich, diese Intermediate in neutrale, isolierbare Verbindungen zu überführen. Da freie Diazaphospholeniumionen auch gegenüber sterisch hoch anspruchsvollen Reagenzien mit basischen/nukleophilen Eigenschaften stets bevorzugt als P-Elektrophile reagieren, liegt die

Grundvoraussetzung zur C4-Deprotonierung wie auch bei NHCs darin, dass das elektrophile Phosphoratom in NHPs bzw. respektive die C2-Position bei Imidazoliumsalzen durch geeignete Substitution abgeschirmt wird^[72,73].

Ein weiteres neues Einsatzgebiet für Phospheniumkomplexe lässt sich aus dem Konzept der Metall-Ligand Kooperation ableiten. Im Vergleich zur „klassischen“ Übergangsmetallkatalyse, bei der dem Liganden meist nur die Rolle eines „Beobachters“ zukommt, sind bei diesem in der homogenen Organometallkatalyse neuen Ansatz sowohl das Metallzentrum als auch der Ligand an der Bindungsaktivierung eines Substrates beteiligt^[74,75]. Erste Anwendungen der Metall-Ligand Kooperation konnten von Noyori et al. in ihren Arbeiten zur Transfer-Hydrierung mit Amin- bzw. Amid-Ruthenium Komplexen^[76,77], von Milstein et al.^[78] durch den Einsatz Pyridin-basierter Pincer-Liganden und durch Paine et al.^[79] durch die reversible Anlagerung von HCl an eine Phosphor-Wolfram-Doppelbindung verwirklicht werden.

Insbesondere die von den Gruppen um Noyori und Milstein untersuchte Aktivierung von molekularem Wasserstoff liefert angesichts der potenziellen Anwendungsgebiete in Bereichen der Energiespeicherung, (De)Hydrierung und anderer chemischer Prozesse^[80,81] neue Impulse für die andauernde Suche nach neuen katalytischen Lösungen. Abgesehen von ersten Entwicklungen metallfreier Ansätze unter Verwendung frustrierter Lewis-Paare^[82,83] werden als Katalysator für katalytische Hydrierungen in homogener Phase überwiegend Übergangsmetallkomplexe, insbesondere von Edelmetallen wie Rhodium, eingesetzt^[84–88]. Während passive P-Donorliganden in Hydrierkatalysatoren allgegenwärtig sind, gibt es für die kooperative Aktivierung von H₂ über eine Phosphor-Metall-Bindung bislang nur wenige Beispiele stöchiometrischer Reaktionen mit Komplexen von 4d- bzw. 5d-Übergangsmetallen^[52,89–92]. Als erstes Beispiel für eine analoge Reaktion mit einem 3d-Übergangsmetall Komplex beschrieben Thomas et al. die 1,2-Addition von H₂ an die Metall-Phosphorbindung des Cobalt-Komplexes **E36** (Abbildung 14)^[60].

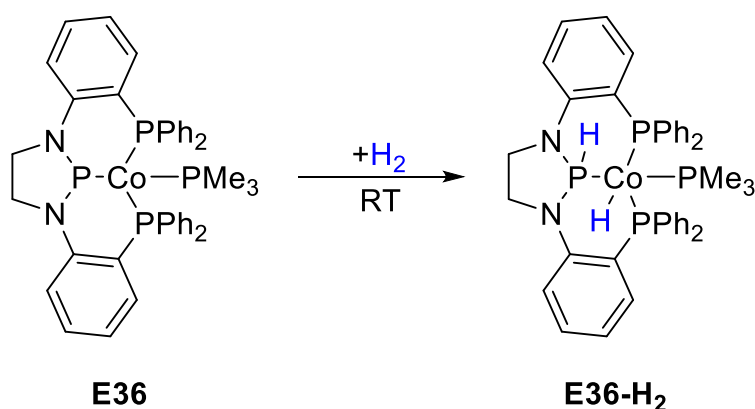


Abbildung 14 H₂-Aktivierung durch Addition an die Phosphor-Metall Bindung eines Co-NHP-Komplexes **E36**^[60].

Hierbei handelt es sich jedoch um keine reversible Reaktion. Für den Komplex **E36-H₂** konnte weder eine Übertragung von H₂ auf andere Substrate noch ein Isotopenaustausch oder eine Wiederabgabe von molekularem Wasserstoff beobachtet werden. Ein formal reversibler Prozess konnte demgegenüber für den Mangan-Phosphankomplex **E25-H₂** beobachtet werden, welcher durch sukzessive Übertragung eines Hydrids und eines Protons auf **E25** erhalten wird und durch eine photolytisch oder thermisch indizierte Dehydrierung unter Abspaltung eines H₂-Moleküls wieder zurückgebildet werden kann (Abbildung 15).

Obwohl die Bildung von **E25-H₂** aus **E25** formal als Hydrierung einer Metall-Phosphor Bindung aufgefasst werden kann, war die Bildung des Produktes durch eine direkte Umsetzung von **E25** mit molekularem Wasserstoff bisher jedoch nicht nachweisbar^[65].

Eine erste, nachweislich reversible, direkte Hydrierung einer Bindung zwischen einem Phosphoratom und einem 3d-Übergangsmetallatom konnte letztendlich kürzlich anhand eines Chrom-Bisphosphenium Komplexes **E37** demonstriert werden^[93] (Abbildung 15).

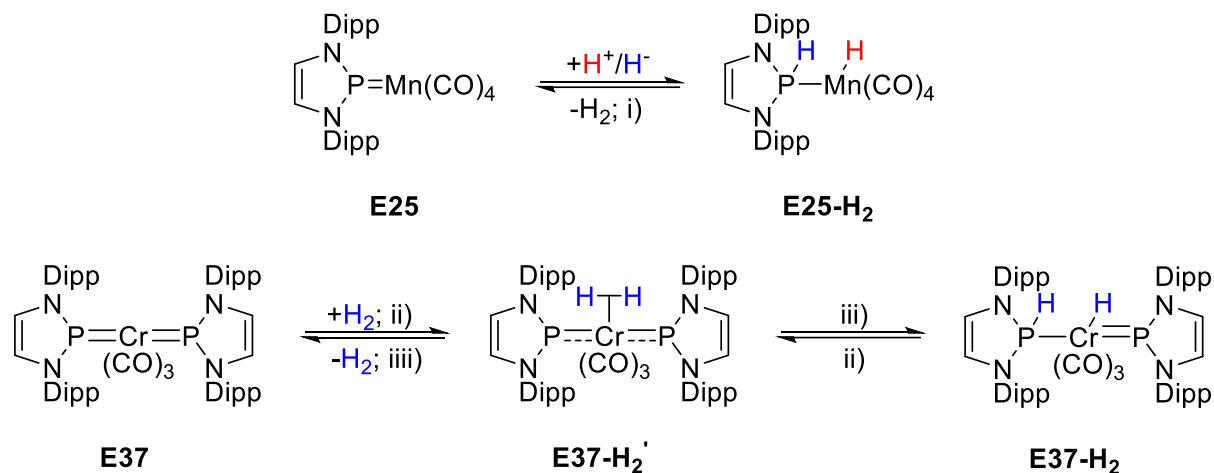


Abbildung 15 Darstellung der schrittweisen, formalen Addition von H₂ an einen Mn-NHP-Komplex **E25** (oben) sowie der reversiblen Addition von H₂ an einen Cr-Bis(NHP)-Komplex **E37** (unten)^[65,93]. Reaktionsbedingungen: i) Δ oder hv; ii) 8 bar H₂, hv; iii) 8 bar H₂, 40°C; iiiii) Vakuum, 40°C, mehrere Tage.

Dieser kann unter 8 bar H₂-Druck und unter UV-Bestrahlung zum entsprechenden H₂-Additionsprodukt **E37-H₂'** umgesetzt werden, welches als „nicht-klassischer“ (σ-H₂)-Komplex^[94] aufgefasst werden kann und bei weiterer thermischer Behandlung zum Phosphan-Metallhydrid-Komplex **E37-H₂** isomerisiert^[93]. Weiterhin konnte **E37-H₂** als aktiver Katalysator für die Hydrierung von Styrol genutzt werden^[93].

Erst kürzlich konnte durch Lacy et al.^[95] außerdem eine H₂-Aktivierung anhand eines zweikernigen Phosphido-Mangankomplexes **E38** demonstriert werden. Hierbei konnte bereits bei atmosphärischem H₂-Druck unter thermischen Bedingungen die Bildung des hydrierten Produktes **E39** beobachtet werden, wobei der Reaktion ein teilweiser reversibler Charakter zugeschrieben werden konnte. Als nötige Voraussetzung für eine erfolgreiche Hydrierung wurde eine freie Koordinationsstelle am Manganatom postuliert, welche durch eine CO-Abstraktion in einem ersten Reaktionsschritt geschaffen wird. Die H₂-Aktivierung entlang der Mangan-Phosphor-Bindung kann anschließend bei weitaus mildereren Bedingungen induziert werden. Die experimentellen Befunde zu dieser Hypothese konnten anhand einer stufenweisen Reaktion erhalten werden, in der zunächst durch photolytische CO-Abstraktion das Intermediat **E40** generiert wurde, welches anschließend mit H₂ unter thermischen Bedingungen zu **E39** umgesetzt werden konnte (Abbildung 16).

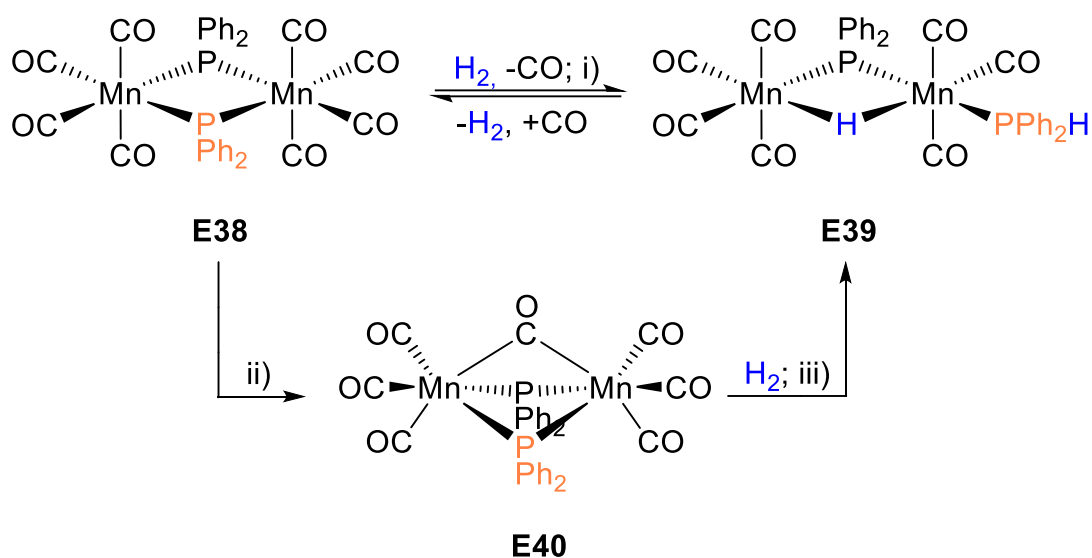


Abbildung 16 Darstellung der H₂-Aktivierung an **E38** unter Bildung von **E39** sowie der schrittweisen Reaktion über das Intermediat **E40**^[95]. Reaktionsbedingungen: i) Toluol, 125°C, 33 h ii) hν, DCM, 7°C iii) Benzol, 70°C, 10 h.

Ungeachtet der neuesten Arbeiten von Lacy et al.^[95], welche parallel zu dieser Arbeit und unabhängig davon publiziert wurden, zeigen die genannten Beispiele ein großes Potential zur Anwendung von NHP-Liganden in der kooperativen Katalyse oder der Aktivierung kleiner Moleküle wie H₂. Viele dieser Erkenntnisse konnten erst in jüngster Vergangenheit ermittelt werden und lassen die weitere Untersuchung dieser Liganden und deren Komplexe auch für die Zukunft als erstrebenswert erscheinen.

2 Zielsetzung

Wie im einleitenden Kapitel dargelegt, wurde das Potential von NHP-Übergangsmetall-Komplexen insbesondere an Vertretern mit Metallatomen der Gruppen 6 bis 10 demonstriert^[24,62–64,67,96]. Durch die Synthese von entsprechenden Vanadium-Verbindungen sollen im ersten Teil dieser Arbeit erste NHP-Komplexe eines Metalls der Gruppe 5 synthetisiert werden.

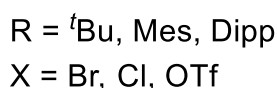
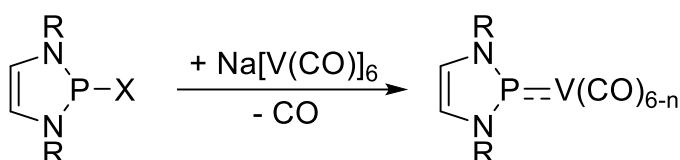


Abbildung 17 Angestrebte Darstellung neuartiger NHP-Vanadiumcarbonyl Komplexe.

Die Existenz stabiler NHP-Mn(CO)₄-Komplexe lässt erwarten, dass auch die isoelektronischen Vanadium-Komplexe zugänglich sind und über eine Metathese zwischen bekannten elektrophilen NHP-Derivaten wie beispielsweise Halogeniden oder Triflaten und Na[V(CO)₆] darstellbar sein sollten. Charakterisierungen durch röntgendiffraktometrische, NMR-, IR-, UV/VIS-spektroskopische sowie elektrochemische und quantenchemische Methoden sollen mit dem Ziel unternommen werden, die dargestellten Komplexe eindeutig zu identifizieren und ihre Eigenschaften mit denen analoger Mangan- und Cobalt-Komplexe zu vergleichen. Im Hinblick auf die bekannte Reaktivität von NHP-Mangan Komplexen^[65] soll besonderes Augenmerk darauf gelegt werden, ob auch die analogen Vanadium-Komplexe katalytische Aktivität in der Dehydrogenierung von Amminboran zeigen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll versucht werden, die bereits bekannte C4-Deprotonierungs-Reaktivität^[65] von NHP-Mangancarbonylen zur Darstellung weiterer funktionalisierter Komplexe zu nutzen (Abbildung 18). Hierbei sollen neben einer C4-Funktionalisierung mit Heterocumulenen wie CO₂ und CS₂ vorrangig stannylierte Verbindungen dargestellt und anschließend auf ihre Fähigkeit zur C-C-Bindungsknüpfung in Stille-artigen Kreuzkupplungsreaktionen getestet werden.

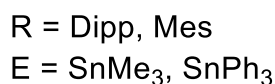
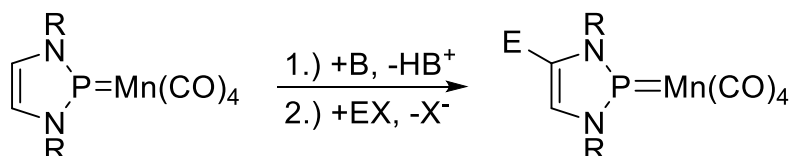
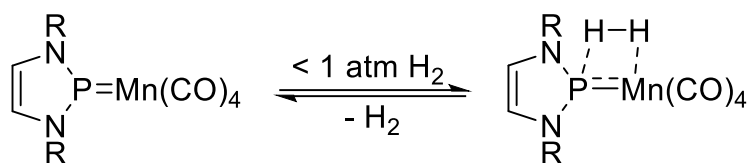


Abbildung 18 Beispiel der Synthese stannylierter NHP-Mangancarbonyle durch C4-Funktionalisierung (B = Base, E = Elektrophil).

Die erst in jüngster Vergangenheit entdeckte Fähigkeit von NHP-Übergangsmetallcarbonyl Komplexen zur kooperativen Aktivierung gegenüber kleinen Molekülen wie molekularem Wasserstoff bietet einen vielversprechenden Ausgangspunkt für Folgeuntersuchungen. Inspiriert von der Möglichkeit, Bis-NHP-Komplexe des Chroms zur Katalyse von Hydrierungen einzusetzen^[93], soll im dritten Teil dieser Arbeit untersucht werden, ob eine ähnliche Reaktivität auch mit mono-NHP-Komplexen erzielt werden kann. Angesichts des Befundes, dass durch Anlagerung von H^+/H^- an NHP-Mangancarbonyle erzeugte Phosphan-Metallhydride ein Molekül H_2 abspalten können^[64], erscheint es naheliegend, dass unter bestimmten Bedingungen auch die umgekehrte Reaktion ablaufen kann. Ausgehend von dieser Hypothese sollen Reaktionen von NHP-Mangancarbonylen mit H_2 unter erhöhtem Druck untersucht werden. Bei einer erfolgreichen Anlagerung von H_2 soll die Reaktion zusätzlich auf ihre Reversibilität, den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus sowie auf eine potenzielle Übertragung von H_2 auf gängige olefinische Substrate untersucht werden.



R = Dipp, Mes

Abbildung 19 Postulierte Umsetzung von NHP-Mangancarbonyl Komplexen mit H_2 unter erhöhtem Druck.

Bei erfolgreicher Reaktion mit H_2 soll zudem eine Übertragung dieser Reaktivität auf die zuvor dargestellten NHP-Vanadiumcarbonyle sowie auf bereits bekannte, analoge Cobalt Komplexe untersucht werden.

3 NHP-Carbonylkomplexe des Vanadiums

3.1 Synthese von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$

In den meisten Fällen erfolgt die Darstellung neutraler NHP-Übergangsmetall-Carbonylkomplexe über die Umsetzung eines Diamino-Halogenphosphans mit einem Carbonylmetallat^[33,64,65,67]. Viele der benötigten Carbonylmetallate können wiederum in einfacher Weise durch Reduktion des entsprechenden neutralen Metallcarbonyls mit einem Alkalimetall wie Natrium erhalten werden^[97]. Auf diese Weise konnte bereits Mitte des vergangenen Jahrhunderts durch Hieber et al.^[98] aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ das Natrium-Salz des Pentacarbonylmanganats $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ erzeugt werden, welches für die Synthese der NHP-Carbonylkomplexe **[11]** und **[22]** als Ausgangsverbindung dient^[65,99]. Anders als im Fall von Mangan und weiteren Metallen der 7. und 9. Gruppe bildet Vanadium keinen isoelektronischen dimeren Carbonylkomplex der Zusammensetzung $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$. Stattdessen liegt ein einkerniger Komplex der Zusammensetzung $\text{V}(\text{CO})_6$ vor, der das einzige isolierbare, homoleptische 17-Elektronen-Metallcarbonyl darstellt und interessante chemische Eigenschaften besitzt, welche mit klassischen Pseudohalogenen verglichen werden können^[100,101]. Aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber Oxidation ist neutrales Vanadiumhexacarbonyl $\text{V}(\text{CO})_6$ allerdings nicht kommerziell erhältlich. Seine Darstellung im Labor erfolgt in der Regel über Oxidation eines $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ -Salzes durch wasserfreie Salzsäure^[102] oder 100% Phosphorsäure^[103]. Das Anion $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ ist wiederum auf klassischem Wege über eine reduktive Hochdruck-Carbonylierung von VCl_3 erhältlich^[104]. Eine für Labormaßstäbe besser geeignete Methode mit guten Ausbeuten bietet eine von Calderazzo et al. entwickelte Route über eine durch Cyclooctatetraen (COT) vermittelte, reduktive Carbonylierung von VCl_3 ^[105]. Auf Grund der hohen Kosten und beschränkten Möglichkeit der Rückgewinnung von COT wurden in jüngerer Vergangenheit weitere Synthesevorschriften entwickelt. Diese beinhalten eine durch Alkalimetall-Naphthalenid hervorgerufene Reduktion einer $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ -Vorstufe, welche anschließend unter atmosphärischem Druck mit CO umgesetzt wird. Das so entstehende Alkalimetall-Carbonylmetallat kann dann in einem weiteren Schritt über Umsetzung mit H_3PO_4 in neutrales $\text{V}(\text{CO})_6$ überführt werden (Abbildung 20)^[106,107].

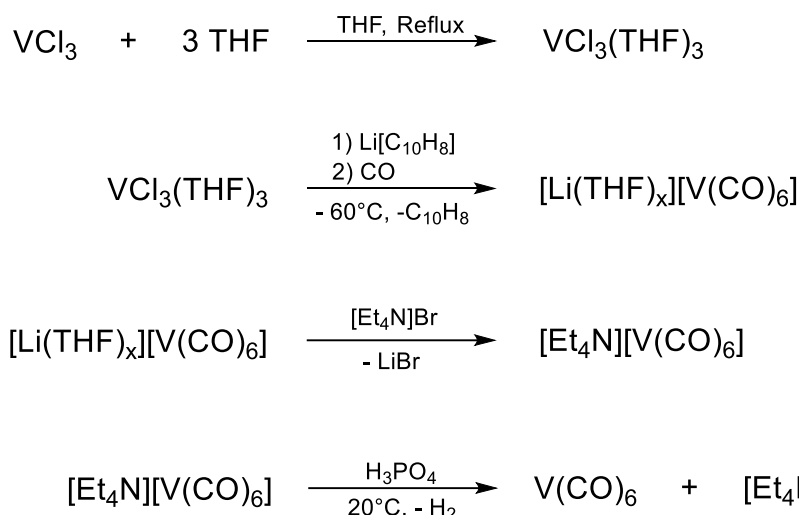


Abbildung 20 Schematische Darstellung der Synthese von $\text{V}(\text{CO})_6$ ausgehend von VCl_3 ^[106,107] (C_{10}H_8 = Naphthalin).

Nach der in Abbildung 20 dargestellten Route wurde auch das für diese Arbeit verwendete $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ dargestellt. Entgegen der Literatur wurde hierbei jedoch Na-Naphthalenid anstelle von Lithium-Methylnaphthalenid als Reduktionsmittel eingesetzt, da dies die spätere Aufreinigung der gewünschten NHP-Vanadiumcarbonyl-Komplexe vereinfacht und für den in dieser Arbeit angewendeten Synthesemaßstab kein maßgeblicher Unterschied zwischen der Verwendung von Naphthalin oder 1-Methylnaphthalin beobachtet werden konnte. Auf den nach der Carbonylierung folgenden Kationenaustausch mit Tetraethylammonium-Bromid wurde verzichtet und das nach erfolgreicher Carbonylierung erhaltene $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ nach Umkristallisation aus THF in Form von intensiv gelben Nadeln in moderaten Ausbeuten (63 %) isoliert. Die Ausbeute wird insbesondere von der Dauer der atmosphärischen CO-Einleitung beeinflusst. Das Produkt verhält sich äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff, zudem kann eine langsame Zersetzung unter Einstrahlung von UV-Licht beobachtet werden. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte über IR- und ^{51}V -NMR-Spektroskopie sowie über Röntgenstrukturanalyse. Das ^{51}V -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von -1956 ppm. Das IR-Spektrum zeigt sowohl im Festkörper als auch in Lösung (THF) wie zu erwarten eine einzelne breite Bande bei 1799 cm^{-1} bzw. 1858 cm^{-1} (in THF). Die in Lösung erhaltenen Daten stimmen mit Literaturdaten überein^[108] und der recht starke Unterschied der in Lösung und im Festkörper erhaltenen Bandenlage lässt sich durch Wechselwirkungen mit dem entsprechenden Lösungsmittel erklären. Ähnliche Effekte konnten bereits an weiteren Übergangsmetall-Komplexen beobachtet werden^[109].

3.2 Darstellung von NHP-Vanadiumcarbonylkomplexen

Zur Synthese der gewünschten NHP-Vanadiumcarbonylkomplexe wurde zunächst eine zu den entsprechenden Cobalt-^[33], Mangan-^[63,64,64,65,99] bzw. Eisencarbonyl^[67] analoge Synthesestrategie gewählt und das zuvor dargestellte Natriumhexacarbonylvanadat(-I) mit verschiedenen Halogendiazaphospholenen **[1]X** – **[3]X** umgesetzt (Abbildung 21).

Anders als bei den analogen Mangancarbonylkomplexen blieb bei Raumtemperatur in allen drei Fällen eine Reaktion aus. Unter der Annahme, dass die Elektrophilie des Phosphoratoms in den Halogendiazaphospholenen nicht ausreichend ausgeprägt ist, wurde eine weitere Reaktion mit **[2]OTf** durchgeführt. Auch hier blieb, anders als im Falle vergleichbarer Eisen-Carbonyl-Nitrosyl-Komplexe^[67], bei Raumtemperatur eine Reaktion aus. Für analoge NHP-Cobaltcarbonylkomplexe^[33] konnte gezeigt werden^[33], dass bei erhöhter Temperatur eine Komplexbildung unter Decarbonylierung begünstigt werden kann. Im Fall der untersuchten Reaktionen der Vanadium-Verbindungen blieb jedoch auch nach mehrstündigem Erhitzen eine Reaktion aus.

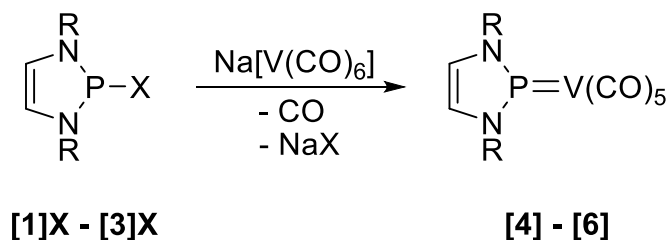


Abbildung 21 Darstellung der NHP-Vanadiumcarbonylkomplexe **[4]** – **[6]** (X = Cl, Br, OTf; R = Dipp (**[1]**, **[4]**), Mes (**[2]**, **[5]**), ^tBu (**[3]**, **[6]**)). Rkt.-Bedingungen: THF/Toluol, hv, 3-5 h.

In einem weiteren Versuch wurden die Reaktionslösungen mit Hilfe einer Xenon-Bogenlichtlampe mit intensivem UV-Licht bestrahlt. Hierbei konnte in allen Fällen bereits nach wenigen Minuten eine durch einen Farbwechsel erkennbare Reaktion beobachtet werden. Nach wenigen Stunden wurde NMR-spektroskopisch die quantitative Umsetzung zu den jeweiligen Phospheniumkomplexen **[4]** – **[6]** nachgewiesen (Abbildung 21). Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan konnten **[4]** und **[5]** in kristalliner Form und **[6]** als mikrokristallines Pulver in moderaten bis geringen Ausbeuten erhalten werden. Alle isolierten Komplexe wurden NMR- sowie IR-spektroskopisch, **[4]** und **[5]** zusätzlich röntgenkristallographisch, massenspektrometrisch sowie über Elementaranalysen charakterisiert. Im Gegensatz zu den analogen Mangan-Verbindungen, welche sich bei Exposition gegenüber Luftsauerstoff und –feuchtigkeit nur langsam zersetzen, zeigen die Vanadiumverbindungen sowohl im Festkörper und insbesondere in Lösung eine deutlich erhöhte Empfindlichkeit.

Die ³¹P-NMR-Spektren von **[4]**, **[5]** und **[6]** zeigen jeweils gegenüber den entsprechenden Ausgangsverbindungen tieffeldverschobene, extrem verbreiterte Signale mit chemischen Verschiebungen um ca. 200 ppm (Abbildung 22). Diese chemischen Verschiebungen sind deutlich kleiner als die der entsprechenden Mangan-^[65,99] und Cobalt-Komplexe^[33], welche Signale im Bereich von ca. 230 bis 245 ppm liefern. Die „stufenförmige“ Signalform resultiert aus der Spin-Kopplung des NHP-Phosphoratoms mit dem benachbarten ⁵¹Vanadium-Quadrupolkern (Kernspin 7/2, 99.75 % natürliche Häufigkeit) der Carbonyleinheit. Die zu

erwartenden 8 Linien des Multipletts kollabieren partiell und ergeben ein nicht aufgelöstes, breites Signal, welches für **[4]** exemplarisch in Abbildung 22 dargestellt ist.

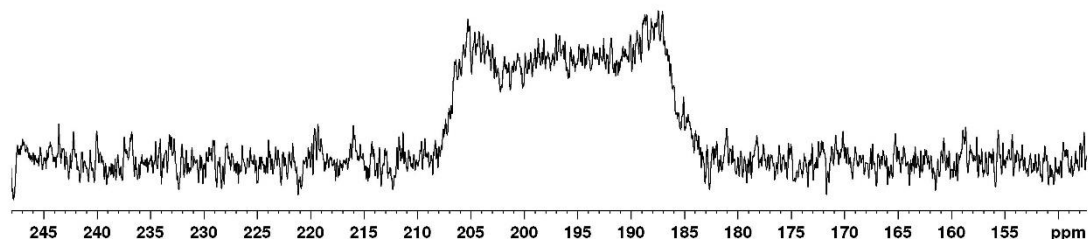


Abbildung 22 Darstellung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signals von **[4]**.

Eine Einordnung der erhaltenen ^{51}V -NMR-Daten der Komplexe **[4]** – **[6]** wird dadurch erschwert, dass in der Literatur keine Daten zu Phosphenium-Vanadiumcarbonylkomplexen existieren. Ein Vergleich kann daher nur zu anionischen, Phosphan-substituierten Komplexen der Zusammensetzung $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]^-$ gezogen werden, deren spektroskopische Daten für einige Vergleichsverbindungen in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1 Chemische Verschiebungen und $^1J_{\text{PV}}$ - Kopplungskonstanten von $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, der Komplexe **[4]**-**[6]**, sowie ausgewählter vergleichbarer Komplexe $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]^-$ ^[110–115].

Komplex	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^{51}\text{V})$ [ppm]	$^1J_{\text{PV}}$ [Hz]
[4]	196	-1753	475
[5]	198	-1779	465
[6]	210	-1637	420
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	-	-1956	-
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)]^-$	-	-1961	488
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)]^-$	-	-1850	170
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{OMe})_3)]^-$	-	-1928	366
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)]^-$	-	-1875	214
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{P}^t\text{Bu}_3)]^-$	-	-1833	210
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]^-$	-	-1813	204
$[\text{V}(\text{CO})_5(\text{NEt}_3)]^-$	-	-1806	293

Unter der Annahme, dass das Metall in **[4]** – **[6]** und den Vergleichskomplexen $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]^-$ dieselbe d_n – Konfiguration und damit dieselbe formale Oxidationsstufe besitzt, was hoch plausibel erscheint, sollten Trends in den chemischen Verschiebungen im Rahmen des Ramsey-Formalismus auf Änderungen des paramagnetischen Beitrags zur magnetischen Abschirmung des ^{51}V -Kerns zurückzuführen sein^[115]. Hierbei konnte in verschiedenen Arbeiten eine Korrelation zwischen der magnetischen Abschirmung des Metallkerns und den σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften des Liganden sowie der Kovalenz der Metall-Phosphor-Bindung ausgemacht werden^[115]. Dabei induzieren insbesondere hohe π -

Akzeptorstärke und hoher kovalenter Charakter der Bindung eine Zunahme der Abschirmung und damit eine Verkleinerung der chemischen Verschiebung. Deutlich wird dies bei Betrachtung der in Tabelle 1 aufgeführten NMR-Daten der Referenzkomplexe $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{ER}_3)]^-$ ($\text{E} = \text{P}, \text{N}$) und $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. Wie auch Amine sind Phosphan-Liganden in der Lage, durch das phosphorständige lone-pair als σ -Donor-Liganden aufzutreten. Im Gegensatz zu Aminen sind diese jedoch zusätzlich in der Lage, als effektive π -Akzeptoren zu fungieren. Die durchweg stärker negativen chemischen Verschiebungen von Phosphankomplexen $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]^-$ im Vergleich zu $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{NEt}_3)]^-$ wie auch deren kontinuierliche Abnahme beim Übergang vom Trialkylphosphan- über Dirarylphosphan- und Phosphit- bis hin zum PF_3 -Komplex sind in guter Übereinstimmung mit dem im gleichen Sinn zunehmenden π -Akzeptorcharakter der P-Donorliganden.

Geht man davon aus, dass die NHP-Fragmente stärkere π -Akzeptoren als neutrale Phosphane sind und die Kovalenz der Metall-Phosphor-Bindung eher stärker ausgeprägt sein sollte als in den Phosphankomplexen, können beide Einflüsse die Entschirmung der Metallatome in **[4]** – **[6]** im Vergleich zu $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]^-$ nicht erklären. Stattdessen muss angenommen werden, dass entweder infolge der geringeren σ -Donorstärke eines kationischen NHP- im Vergleich zu einem neutralen Phosphanliganden oder der Ausbildung eines für Phospheniumkomplexe typischen Metall-Phosphor-Doppelbindungscharakters die Energien magnetisch erlaubter Elektronenanregungen abnehmen und dadurch der paramagnetische Beitrag zur magnetischen Abschirmung steigt. Dies wäre gleichbedeutend mit einer Zunahme der chemischen Verschiebung und könnte durch eine Überlagerung der beiden genannten Effekte sogar noch verstärkt werden. Die Entschirmung von **[6]** gegenüber **[4]** und **[5]** kann durch einen stärker elektronenschiebenden Charakter des NHP-Liganden infolge des formalen Ersatzes der N-Aryl- (in **[4]** und **[5]**) gegen N-Alkylsubstituenten (in **[6]**) erklärt werden.

Wie die chemischen Verschiebungen der Metallkerne von Vanadiumkomplexen zeigen auch die Beträge der $^1J_{\text{PV}}$ – Kopplungskonstanten eine enge Korrelation mit Ligandeneigenschaften. In Vanadiumkomplexen, deren Metalle in niedrigen formalen Oxidationsstufen vorliegen, steigt dabei der Betrag der $^1J_{\text{PV}}$ – Kopplung mit steigendem π -Akzeptorcharakter des P-Donorliganden^[115]. Effektive π -Akzeptor-Liganden wie PF_3 ($^1J_{\text{PV}} = 488$ Hz), Phosphite ($^1J_{\text{PV}} = 366$ Hz) oder auch Phosphane mit kleinem Kegelwinkel wie PMe_3 ($^1J_{\text{PV}} = 214$ Hz) erhöhen in synergistischer Weise die σ_s -Elektronendichte des an der Kopplung teilnehmenden Kerns und vergrößern damit die Kopplungswechselwirkung. Die Tatsache, dass alle drei Komplexe **[4]** – **[6]** vergleichsweise hohe Kopplungskonstanten aufweisen, unterstreicht somit weiter den starken π -Akzeptor-Charakter der NHP-Fragmente. Ein Vergleich untereinander zeigt, dass die N-Aryl-substituierten NHP-Liganden in **[4]** ($\text{R} = \text{Dipp}$, $^1J_{\text{PV}} = 475$ Hz) und **[5]** ($\text{R} = \text{Mes}$, $^1J_{\text{PV}} = 465$ Hz) demnach stärkere π -Akzeptoren darstellen sollten als der N-Alkyl-substituierte NHP-Ligand in **[4]** ($\text{R} = \text{tBu}$, $^1J_{\text{PV}} = 420$ Hz).

Die ^1H - sowie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der erhaltenen Komplexe **[4]** – **[6]** zeigen die für die jeweiligen NHP-Einheiten zu erwartenden Signale. Die ^{13}C -NMR-Signale der Carbonyl-Liganden konnten in keinem Spektrum beobachtet werden, was darauf zurückgeführt wird, dass die Signale wie die Linien der am Metall gebundenen ^{31}P -Kerne (Abbildung 22) infolge der Kopplung mit dem benachbarten ^{51}V -Quadrupolkern extrem verbreitert sind.

Die Daten der IR-aktiven CO-Valenzschwingungen der Komplexe **[4]** – **[6]** sind in Tabelle 2 dargestellt und bieten einen guten Ausgangspunkt zur weiteren Konstitutionsaufklärung. Die Spektren aller Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsbanden in Lösung bei höheren Wellenzahlen auftreten als in festen Proben (Abbildung 23). Während dieser Effekt im Falle der beiden A_1 – Banden nur gering ausfällt ($\Delta(\tilde{\nu}_{\text{CO}}) = 6 - 13 \text{ cm}^{-1}$), erhöht sich der Einfluss auf die E – Bande in allen Komplexen deutlich ($\Delta(\tilde{\nu}_{\text{CO}}) = 12 - 41 \text{ cm}^{-1}$) und ist im Falle von Komplex **[6]** am stärksten ausgeprägt.

Tabelle 2 Wellenzahlen und Zuordnung der IR-aktiven CO-Valenzschwingungen **[4]** – **[6]** und $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$.

Komplex			$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	
[4]	Festkörper	2010 (A_1)	1927 (A_1)	1894 (E)
	Lösung in THF	2018 (A_1)	1948/1937 (A_1) ⁽¹⁾	1906 (E)
[5]	Festkörper	2012 (A_1)	1931 (A_1)	1877 (E)
	Lösung in THF	2018 (A_1)	1944 (A_1)	1906 (E)
[6]	Festkörper	1999 (A_1)	1911 (A_1)	1842 (E)
	Lösung in THF	2006 (A_1)	1921 (A_1)	1883 (E)
Na[V(CO)₆]	Festkörper		1799 (T_{1u})	
	Lösung in THF		1857 (T_{1u})	

⁽¹⁾Im Falle von **[4]** kann bei Messung in Lösung eine weitere Aufspaltung einer der A_1 – Banden beobachtet werden.

Alle drei Komplexe zeigen sowohl im Festkörper als auch in Lösung das für oktaedrische Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ mit lokaler C_{4v} -Symmetrie charakteristische Bandenmuster mit einer sehr intensiven E-Bande, einer A_1 -Bande mittlerer bis schwacher Intensität sowie einer weiteren, isolierten und zu höheren Wellenzahlen verschobenen A_1 -Bande mit variabler Intensität^[116] (Abbildung 23). Auch anhand der IR-Daten kann der starke π -Akzeptor-Charakter der NHP-Liganden belegt werden. Durch den elektronenziehenden Effekt des NHP-Liganden wird die Elektronendichte am Metall verringert und folglich die V-C-Bindungsordnung erhöht bzw. die C-O-Bindungsordnung verringert. Dies resultiert wiederum in einer Abnahme der Wellenzahl der CO-Valenzschwingung, was anhand der konsistenten Blauverschiebung der Wellenzahlen der Vanadium-NHP-Komplexe im Vergleich zum anionischen $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ -Fragment beobachtet werden kann. Ein Vergleich der Daten von **[4]** – **[6]** untereinander zeigt, dass der Alkyl-substituierte NHP-Ligand in **[6]** genauso wie beim Vergleich der NMR-Daten als der schwächste π -Akzeptor identifiziert werden kann (Tabelle 2), während für die beiden Aryl-substituierten Verbindungen **[4]** und **[5]** nahezu identische Daten erhalten werden.

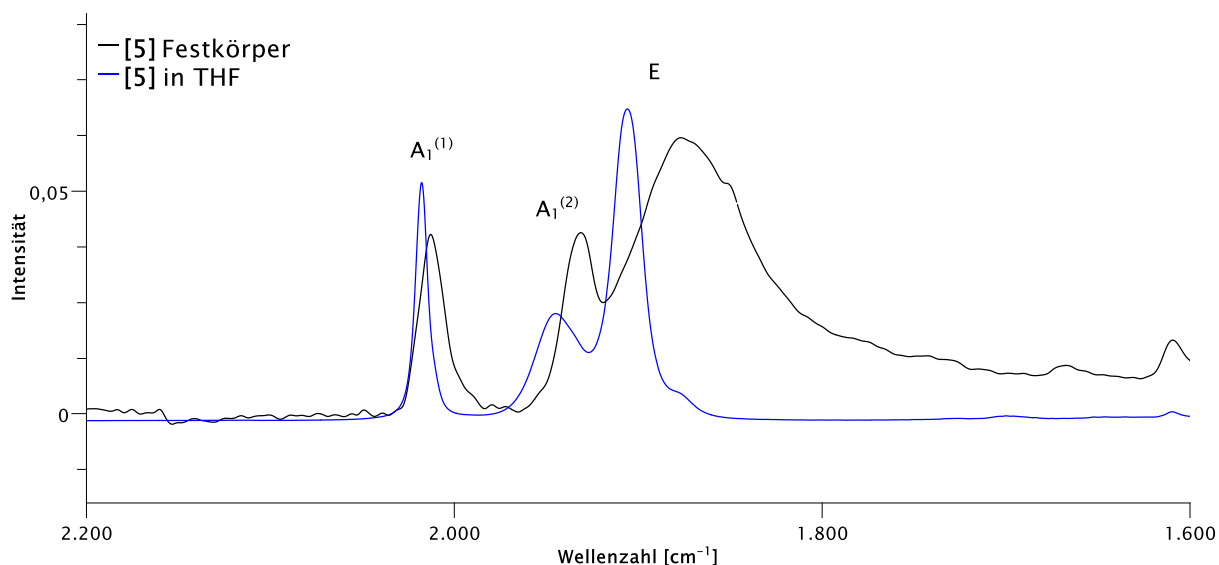


Abbildung 23 Darstellung von Ausschnitten der IR-Spektren von **[5]** im Festkörper (schwarz) sowie in Lösung (blau, THF).

Die Molekülstrukturen von **[4]** und **[5]** im Kristall sind in Abbildung 24, wichtige Bindungsparameter in Tabelle 3 dargestellt.

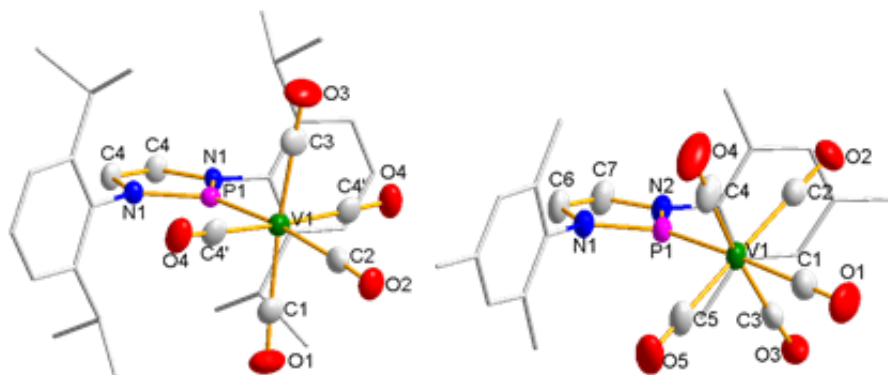


Abbildung 24 Molekülstrukturen von **[4]** (links) und **[5]** (rechts) im Einkristall. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome weggelassen und die N-Aryl-Substituenten als Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

In beiden Strukturen ergibt sich am Vanadium-Atom die zu erwartende verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Die Werte der P-V-CO_{äq}-Bindungswinkel (Tabelle 3) lassen erkennen, dass sich alle äquatorialen (äq) Carbonyl-Liganden entgegen der Richtung des NHP-Liganden beugen. Diese Verzerrung ist möglicherweise auf sterische Wechselwirkungen mit den N-Aryl-Substituenten zurückzuführen. In beiden Fällen lässt sich außerdem ein „Abknicken“ des parallel zur P-V-Bindungsachse stehenden Carbonylliganden (ax) erkennen (P-V-CO = 172.71(12)° für **[4]**, P-V-CO = 175.44(9)° für **[5]**).

Beide Strukturen weisen ähnliche Phosphor-Vanadium-Abstände auf, wobei die Bindung in **[4]** mit 2.2197(11) Å im Vergleich zur Bindung in **[5]** (2.2147(7) Å) etwas elongiert ist. In beiden Fällen liegen die Abstände deutlich unter typischen Bindungslängen für P-V-Einfachbindungen von Vanadiumcarbonyl-Phosphan Komplexen^[117,118] (2.47 - 2.49 Å) und sogar signifikant unter dem P-V-Abstand anderer Komplexe mit Doppelbindungscharakter^[119] (2.255 Å).

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) der Komplexe [4] und [5].

	[4]	[5]
V1-P1	2.2197(11)	2.2147(7)
P1-N1	1.676(2)	1.6792(18)
P1-N2	-(¹)	1.675(2)
V1-C1	1.959(5)	1.965(3)
V1-C2	1.969(4)	1.953(3)
V1-C3	1.972(5)	1.973(3)
V1-C4	-	1.966(3)
V1-C4'	1.972(3)	-
V1-C5	-	1.972(3)
C1-V1-P1	90.29(12)	175.44(9)
C2-V1-P1	172.71(12)	93.23(7)
C3-V1-P1	96.27(12)	90.91(7)
C4'/C4-V1-P1	92.00(8)	92.88(8)
C5-V1-P1	-	91.25(7)
N1-P1-V1	135.44(7)	136.46(7)
N2-P1-V1	-	134.32(7)
N1-P1-N1	88.79(15)	-
N1-P1-N2	-	89.20(9)
$\Sigma \sphericalangle P1$	359.67(29)	359.98(23)

⁽¹⁾Im Falle von [4] sind die N-Atome im NHP-Liganden kristallographisch äquivalent.

Zusammen mit der trigonal-planaren Koordinationsgeometrie der Phosphoratome ($\Sigma \sphericalangle P1 = 359.67$ [4], $\Sigma \sphericalangle P1 = 359.98$ für [5]) ergeben sich typische Eigenschaften Fischer-Carben analoger Phosphenium-Metall Komplexe, wie sie bereits für die analogen Mangan- oder auch vergleichbaren Eisen-Nitrosyl-Verbindungen beobachtet werden konnten^[63,64,67]. Die Abstände zwischen dem Vanadiumatom und den Carbonyl-Kohlenstoffen sind in beiden Komplexen etwas länger ($\varnothing(d(V-CO)) = 1.9688(20)$ Å für [4], $\varnothing(d(V-CO)) = 1.9658(15)$ Å für [5]) als in der Ausgangsverbindung $Na[V(CO)_6]$ ($d(V-CO) = 1.952(3)$ Å), was als Resultat des starken π -Akzeptorverhaltens des NHP-Liganden gewertet werden kann und somit im Einklang mit den IR- und NMR-spektroskopischen Befunden steht. Zudem lässt sich sowohl bei [4] als auch [5] kein signifikanter Unterschied in den Abständen von Vanadium zu trans- ($d(V-CO_{trans}) = 1.9686(2)$ Å für [4] bzw. $d(V-CO_{trans}) = 1.9651(2)$ Å für [5]) und cis-ständigen ($\varnothing(d(V-CO_{cis})) = 1.9684(8)$ Å für [4], $\varnothing(d(V-CO_{cis})) = 1.9662(8)$ Å für [5]) Carbonyl-Liganden erkennen. Bei Annahme eines stärkeren π -Akzeptorverhaltens des NHP-Liganden sollte $V-CO_{trans}$ gegenüber $V-CO_{cis}$ eigentlich elongiert sein. Allerdings kann angenommen werden, dass die durch die starke π -Rückbindung zum NHP-Liganden verursachte Schwächung der $V-CO$ -Rückbindungsbeiträge sich auf alle fünf Carbonyl-Liganden verteilt.

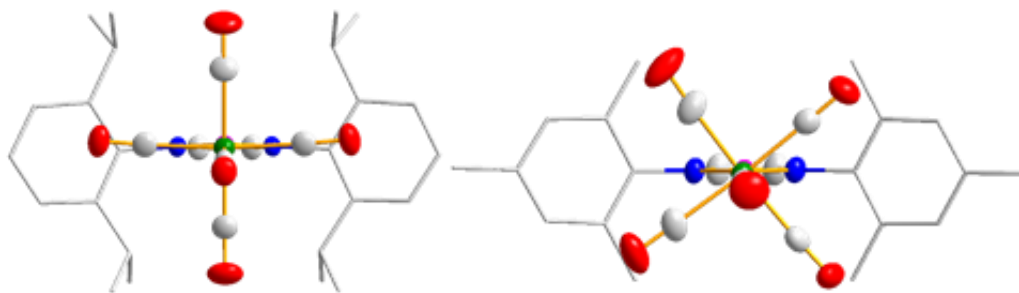


Abbildung 25 Frontalansicht der Molekülstrukturen von **[4]** (links) und **[5]** (rechts) im Einkristall entlang der P-V-Bindungsachse. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome weggelassen und die N-Aryl-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die dargestellten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Der einzige signifikante Unterschied der Molekülstrukturen liegt in der unterschiedlichen Orientierung der cis-ständigen Carbonyl-Liganden relativ zur NHP-Ringebene. Bei Komplex **[4]** liegen zwei der äquatorialen CO-Liganden nahezu exakt in der durch den N-Heterozyklus aufgespannten Ebene und die beiden übrigen CO-Liganden orthogonal dazu. In der Molekülstruktur von **[5]** sind hingegen alle äquatorialen CO-Liganden um etwa 45° (Torsionswinkel = 50.003(3)°) um die P-V-Bindungsachse gedreht, was durch die in Abbildung 25 dargestellte Frontalansicht der beiden Molekülstrukturen verdeutlicht werden soll. Eine ähnliche Torsion konnte bereits an den analogen NHP-Mn(CO)₄-Verbindungen beobachtet werden. Durch DFT-Rechnungen konnte in dem Fall nahegelegt werden, dass die für die Verdrillung verantwortliche Torsionsschwingung eine sehr geringe Energie besitzt (2.5 cm⁻¹), so dass bereits die im Festkörper auftretenden Kristallpackungseffekte prinzipiell als ausreichend erscheinen, um die Torsion zu erzwingen^[63]. Da dieselbe Argumentation auch im Falle der Vanadium-Komplexe plausibel erscheint, wird der Verdrillung der Vanadiumcarbonyl-Einheit keine weiterreichende Bedeutung zugeschrieben.

Obwohl der N-^tBu-substituierte Komplex **[6]** nicht strukturell charakterisiert werden konnte, spricht die Ähnlichkeit der IR- und NMR-Daten mit denen von **[4]** und **[5]** dafür, dass auch dieses Molekül als ein zu einem Fischer-Carbenkomplex isoelektronischer NHP-Komplex mit planarer Koordination am Phosphor und oktaedrischer Koordination am Vanadiumatom zu beschreiben ist. Interessanterweise bildet das Auftreten von **[6]** einen bemerkenswerten Kontrast zu der Beobachtung, dass bei der analogen Umsetzung des ^tBu-substituierten Diazaphospholens **[3]Cl** oder des entsprechenden Triflats **[3]OTf** mit Na[Mn(CO)₅], anders als bei den N-Aryl-Diazaphospholenen **[1]X** und **[2]X**, keine Bildung eines NHP-Mn(CO)₄ Komplexes **[7a]** beobachtet werden konnte^[63,99]. Stattdessen wurde hier ein Ionenpaar **[7]** aus einem [Mn(CO)₅]⁻-Anion und einem NHP-Kation erhalten (Abbildung 26), der sich auch unter harschen Reaktionsbedingungen gegenüber einer Decarbonylierung zum Phospheniumkomplex **[7a]** als stabil erwies. Im Vergleich dazu konnte für den vergleichbaren Cobalt-Komplex das aus der Reaktion von **[3]Cl** mit Na[Co(CO)₄] erhaltene Ionenpaar durch zusätzliche Energiezufuhr unter Decarbonylierung in den entsprechenden Phospheniumkomplex umgewandelt werden^[33].

schaffen. Die dadurch begünstigte Annäherung des NHP-Liganden an das Metallzentrum kann als essenzieller Schritt für eine anschließende Bindungsbildung unter CO-Abspaltung und somit als Ursache für die deutlich geringere Energie des Übergangszustandes **[8t]** gewertet werden. Dem N-^tBu-Substituenten in **[7]** ist eine derartige sterische Ausrichtung nicht möglich, was in einer erhöhten Energie des Übergangszustandes bis hin zur vollständigen Inhibierung der Decarbonylierungsreaktion mündet^[99]. Dass eine analoge Reaktion im Cobalt-System trotzdem beobachtet wird, kann damit begründet werden, dass der erhöhte sterische Anspruch des ^tBu-NHP-Liganden durch den niedrigeren räumlichen Anspruch des Co(CO)₃-Fragmentes ausgeglichen wird und die zur Bildung des Phospheniumkomplexes nötige Decarbonylierungsreaktion dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Ähnliche Ergebnisse wie für die Mangankomplexe **[7]** und **[8]** konnten auch bei DFT-Rechnungen für die analogen Vanadium-Carbonylkomplexe beobachtet werden (Abbildung 28). Auch hier wurden die jeweiligen Reaktionspfade simuliert, die aus einer Ionenpaarspezies (**[6s]** bzw. **[V8s]**) unter Decarbonylierung die zugehörigen neutralen NHP-Vanadiumpentacarbonylkomplexe liefern. Analog zur tert-Butyl-substituierten Spezies **[7]** verläuft auch die Decarbonylierung von **[6s]** zu **[6]** endergonisch, wobei eine signifikante Aktivierungsenergie zum Erreichen des Übergangszustandes **[6t]** benötigt wird. Die identische Reaktion für die Aryl-substituierte Spezies **[V8s]** zu **[V8]** hingegen verläuft nach Aufbringen einer moderaten Aktivierungsenergie deutlich exergonisch, was prinzipiell die Befunde der entsprechenden Mangankomplexe repliziert. Dass experimentell unter Bestrahlung im Gegensatz zu den Manganverbindungen eine Decarbonylierung des tert-Butyl-substituierten Komplexes und damit eine Bildung von **[6]** beobachtet werden konnte, kann mit einer deutlich geringeren Aktivierungsenergie im Fall der Vanadium-Verbindung begründet werden (123.1 kJ mol⁻¹ für **[6t]** vs. 160.9 kJ mol⁻¹ für **[7t]**).

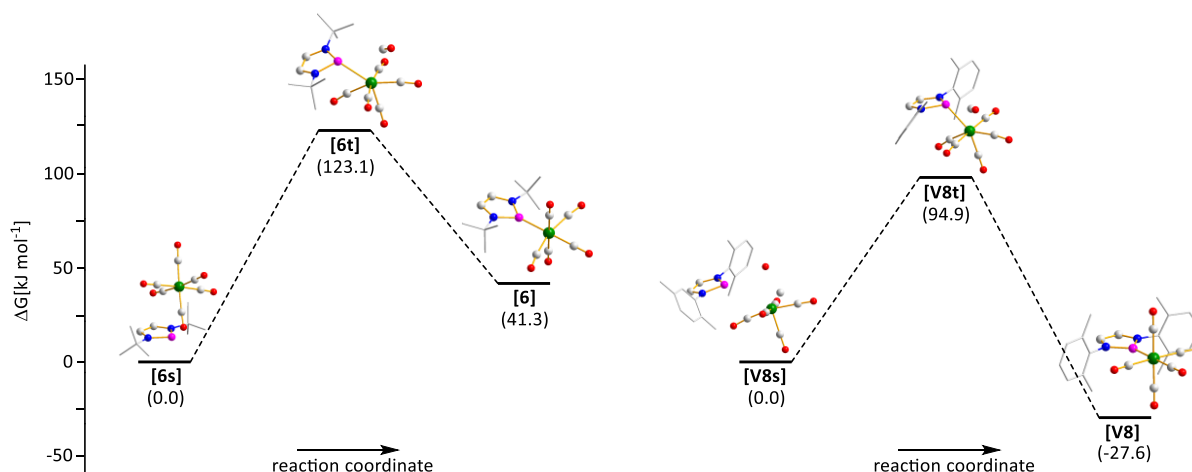


Abbildung 28 Auf DFT-Niveau berechnete „Minimum energy pathway“ – Diagramme der Decarbonylierungsreaktionen von **[6s]** und **[V8s]** unter Bildung von **[6]** bzw. **[V8]**. Die an den stationären Punkten der Reaktion dargestellten Strukturen stellen die Energie-optimierten Molekülstrukturen dar. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Berechnete Werte der relativen freien Enthalpie ΔG werden in Klammern unter den zugehörigen Strukturen dargestellt. Alle Rechnungen erfolgten auf PCM(thf)-RI-PBE/def2-TZVP//PCM(thf)-RI-PBE/def2-SVP-Niveau mit den Lösungsmittelparametern für THF.

Eine Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der DFT-Rechnungen und den experimentellen Befunden ergibt sich beim Vergleich der Aktivierungsbarrieren der beiden N-Aryl-substituierten Komplexe **[8]** und **[V8s]**. Laut DFT-Rechnungen liegen beide

Aktivierungsenergien im nahezu identischen Bereich (97.2 kJ mol^{-1} für **[8]** vs. 94.9 kJ mol^{-1} für **[V8s]**). Im Widerspruch dazu lässt sich jedoch die Bildung des N-Mesityl-substituierten NHP-Mangantetracarbonylkomplexes **[22]** unter Decarbonylierung bereits bei Raumtemperatur beobachten, während die analoge Reaktion im Falle von **[5]** auch bei erhöhter Temperatur nicht beobachtet wird und erst durch Bestrahlung durch eine Xe-Bogenlampe initiiert werden konnte.

3.3 Reaktivität von NHP-Vanadiumcarbonylkomplexen

Die Reaktivität von Übergangsmetall-NHP Komplexen ist besonders unter dem Gesichtspunkt von Interesse, inwieweit das Phosphor- und das Metallatom gegenüber Nukleophilen als elektrophile Reaktionszentren miteinander konkurrieren. In vorangegangenen Arbeiten konnte wiederholt der elektrophile Charakter des NHP-Liganden in Phospheniumkomplexen mit Übergangsmetallen der Gruppe 6, 7 und 8 bewiesen werden^[64,67]. Diese Untersuchungen wurden nun auf die neuartigen Vanadium-Komplexe ausgeweitet. Dazu wurden Reaktivitätsstudien exemplarisch am N-Dipp-substituierten Komplex **[4]** durchgeführt. Bei Reaktionen mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ (Superhydrid) sowie MeLi konnte die Bildung der entsprechenden anionischen Phosphan-Komplexe **Li[9]** und **Li[10]** beobachtet werden (Abbildung 29), welche NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten.

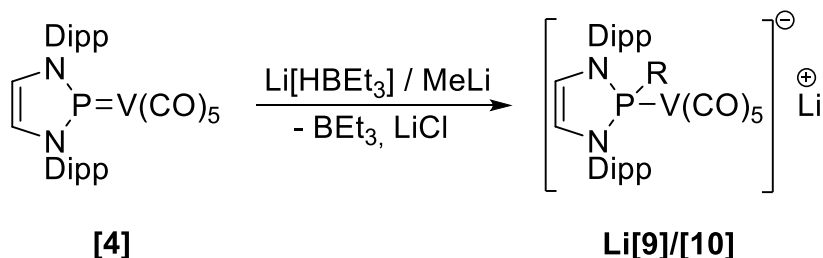


Abbildung 29 Darstellung der lithiierten, anionischen Komplexe **[9]**⁻ (R = H) und **[10]**⁻ (R = Me) aus **[4]**.

Beide Komplexe zeigen ^{31}P -NMR Signale mit für Phosphan-Komplexe typischen und im Vergleich zu **[4]** deutlich hochfeldverschobenen chemischen Verschiebungen ($\delta(^{31}\text{P}) = 137 \text{ ppm}$ für **Li[9]**, $\delta(^{31}\text{P}) = 158 \text{ ppm}$ für **Li[10]**). In beiden Fällen lassen sich außerdem deutlich geringere ^{51}V -NMR-Verschiebungen ($\delta(^{51}\text{V}) = -1886.4$ für **Li[9]**, $\delta(^{51}\text{V}) = -1838.0$ für **Li[10]**) sowie numerisch geringere $^1J_{\text{PV}}$ -Kopplungskonstanten ($^1J_{\text{PV}} = 291 \text{ Hz}$ für **Li[9]**, $^1J_{\text{PV}} = 295 \text{ Hz}$ für **Li[10]**) beobachten. Beide Befunde gelten als Indiz für die deutlich herabgesetzten π -Akzeptoreigenschaften der Phospheniumliganden in **Li[9]** und **Li[10]**. Das ^1H -NMR Spektrum von **Li[9]** zeigt zudem das Signal des phosphorständigen Wasserstoffatoms bei 8.67 ppm mit einer für koordinierte Phosphane typischen^[120] Kopplungskonstante von 265 Hz . Ähnliche NMR-Daten wurden auch für analoge Fe-, Cr- und Mangan-Komplexe beschrieben^[64,67], was die für **Li[9]/[10]** getroffene Konstitutionszuordnung weiter erhärtet. Eine Isolierung der anionischen Komplexe erfolgte nur im Falle von **[9]**⁻ nach einen Kationenaustausch mit PPh_4Br . Der so erhaltene Komplex **PPh₄[9]** konnte auf Grund der sehr geringen Ausbeute jedoch ebenfalls nur NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Im Falle des zu **Li[9]** analogen Mangan-Tetracarbonylkomplexes **Li[12]** konnte bei weiterer Umsetzung mit HNEt_3Cl eine Protonierung des Metall-Zentrums unter Bildung des Phosphan-Metallhydridkomplexes **[13]** beobachtet werden. Für die entsprechenden Cobalt-Tricarbonyl-Komplexe blieb eine solche Reaktion aus, und es konnte lediglich die Rückbildung des neutralen Phosphenium-Komplexes **[14]** unter Bildung von H_2 beobachtet werden^[64] (Abbildung 30).

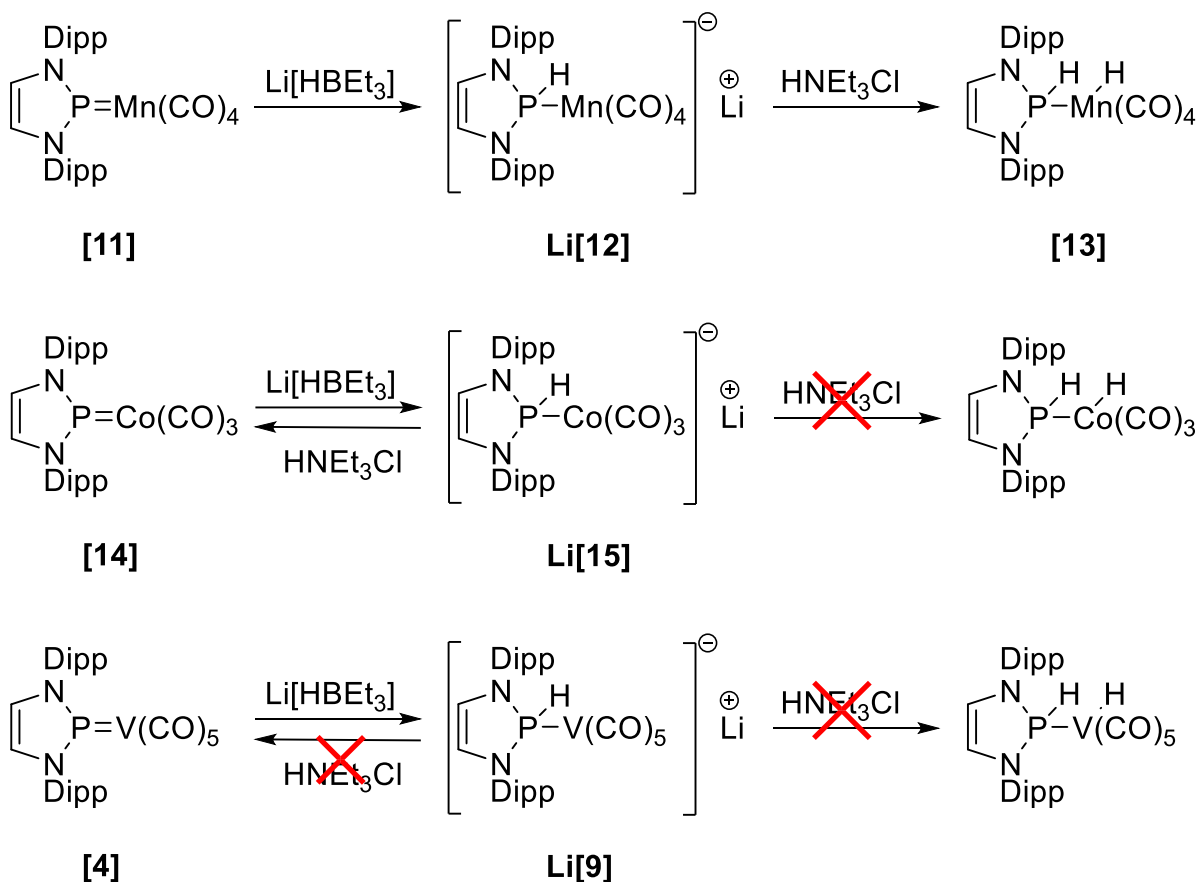


Abbildung 30 Reaktivitäten der Übergangsmetallcarbonyl-NHP-Komplexe **[11]**, **[14]** sowie **[4]** gegenüber $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ und HNEt_3Cl ^[64].

Diesen Befunden folgend wurde auch **Li[9]** weiter mit HNEt_3Cl umgesetzt. Hierbei konnte auch nach längerer Reaktionsdauer und überstöchiometrischer Zugabe von HNEt_3Cl weder eine Rückreaktion zum neutralen Komplex **[4]** noch die Bildung eines Phosphan-Vanadiumhydrid-Komplexes beobachtet werden (Abbildung 30). Das Ausbleiben einer Protonierung von **Li[9]** scheint vor dem Hintergrund einer prinzipiell vorhandenen koordinativen Sättigung des Vanadium-Zentrums durch 6 Liganden plausibel, auch wenn das Erreichen von Koordinationszahlen > 6 für Vanadium-Carbonylkomplexe prinzipiell möglich ist^[121].

Zur Verifizierung der beobachteten Reaktivitäten der Komplexe **[4]**, **[11]** und **[14]** wurden zusätzlich DFT-Rechnungen an allen drei Verbindungen durchgeführt. Alle für die folgende Diskussion relevanten Daten sind in Tabelle 4 dargestellt. Dazu wurden zunächst die jeweiligen Hydrierungsreaktionen der neutralen Phospheniumkomplexe **NHP-{M}** mit einem hypothetischen Hydridion unter Bildung des entsprechenden Phosphan-Komplexes **[NHPH-{M}]⁻** und dann dessen Weiterreaktion mit einem Proton zum Phosphan-Metallhydrid-Komplex **NHPH-{M}H** modelliert.

Den absoluten Werten der in Tabelle 4 dargestellten Größen ist wegen der vereinfachten Modellierung von Hydrid- bzw. Protonenquelle durch $[H^-]/[H^+]$ keine reale Bedeutung zuzuschreiben. Die aus dem Vergleich der erhaltenen Werte abgeleiteten Trends sind aber durchaus als aussagekräftig anzusehen.

Tabelle 4 Auf DFT-Niveau berechnete Reaktionsenthalpien ΔH und freie Enthalpien ΔG in $[kJ\ mol^{-1}]$ der Modellreaktionen $[NHP-\{M\}]^- + [H^-]$ und $[NHPH-\{M\}]^- + [H^+]$. Alle Energien wurden auf RI- ω B97x-D4/def2-tzvp// RI- ω B97x-D4/def2-svp-Niveau berechnet (NHP = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium).

		$\{M\} = V(CO)_5$	$\{M\} = Mn(CO)_4$	$\{M\} = Co(CO)_3$
$NHP-\{M\} + [H^-] \rightarrow [NHPH-\{M\}]^-$	ΔH	-399.0	-374.6	-381.9
	ΔG	-350.6	-334.2	-344.7
$[NHPH-\{M\}]^- + [H^+] \rightarrow NHPH-\{M\}H$	ΔH	-1298.7	-1397.0	-1394.9
	ΔG	-1263.2	-1367.9	-1324.8

Als Kernaussage der Ergebnisse der DFT-Rechnungen kann eine Bestätigung der experimentellen Befunde getroffen werden. Nach den Rechnungen liegen die Hydridaffinitäten (d.h. die negativen Enthalpien der Reaktionen $NHP-\{M\} + [H^-] \rightarrow [NHPH-\{M\}]^-$) der neutralen Cobalt- und Mangan-Phospheniumkomplexe **[11]** und **[14]** eng beieinander und sind merkbar geringer (weniger exotherm) als im Falle des Vanadiumkomplexes **[4]**. Für die Folgereaktion unter Bildung der neutralen Phosphan-Metallhydrid-Komplexe **NHPH-\{M\}H** lässt sich ein davon abweichendes Muster erkennen. Während die Reaktionsenthalpien ΔH für die Mangan- und Cobalt-Verbindungen **[12]** bzw. **[15]** mit -1397.0 kJ/mol bzw. -1394.9 kJ/mol nach wie vor sehr dicht beieinander liegen, ist die entsprechende Reaktion des Vanadium-Komplexes **[9]** ($\Delta H = -1298.7$ kJ/mol) um über 100 kJ/mol weniger exotherm. Eine derart hohe Differenz der Protonenaffinitäten der Phosphankomplexe ist auch damit in Einklang, dass bei der in Abbildung 30 dargestellten Umsetzung von **[9]** mit einer Protonenquelle eine Reaktion ausbleibt. Bei Vergleich der freien Enthalpien ΔG wird die große Ähnlichkeit zwischen den Cobalt- ($\Delta G = -1324.8$ kJ/mol) und Mangankomplexen ($\Delta G = -1367.9$ kJ/mol) etwas verwischt, und der exergonische Charakter der Anlagerung eines Hydrids an die neutralen Phospheniumkomplexe **NHP-\{M\}** bzw. der Protonierung der anionischen Phosphankomplexe **[NHPH-\{M\}]^-** erfährt von den Mangan- über die Cobalt- zu den Vanadiumkomplexen kontinuierlich eine mäßige Zu- bzw. eine deutlich ausgeprägte Abnahme. Der Trend in den freien Enthalpien macht deutlich, dass die Verschiebung der Gleichgewichtslagen beider Prozesse nicht allein durch energetische Effekte zu erklären sind, sondern dass Entropieeffekte wie beispielsweise unterschiedliche innere Beweglichkeit von Komplexen ebenfalls merklich beitragen. Die deutlich verringerte Tendenz zur Protonierung des anionischen Vanadiumkomplexes **[9]** könnte mit der bereits angesprochenen koordinativen Sättigung des hexakoordinierten Metallzentrums zu erklären sein, da eine Anlagerung eines weiteren Liganden mit einer energetisch ungünstigen Konformationsänderung verbunden sein könnte.

Eine vergleichsweise hohe Tendenz zur Hydrogenierung des Mangan-Phospheniumkomplexes ist damit in Einklang, dass **[11]** erfolgreich zur katalytischen Dehydrogenierung von Amminboran genutzt werden konnte^[64,65]. Diese Reaktion stellt das erste Beispiel für die Nutzung eines Phosphenium-Metallcarbonyl-Komplexes in der Katalyse dar. Demgegenüber konnte in Umsetzungen des Vanadiumkomplexes **[4]** mit NH_3BH_3 unter vergleichbaren

Bedingungen auch nach längerer Reaktionsdauer keine katalytische Reaktion beobachtet werden. Auch der Cobalt-Komplex **[14]** hatte sich in einer früheren Untersuchung^[64] als katalytisch inaktiv erwiesen. Die in den DFT-Rechnungen zu Tage tretende hohe Hydrierungstendenz des Mangankomplexes korreliert somit mit dessen vergleichsweise hoher katalytischer Aktivität, auch wenn die direkte Hydrierung der Phosphor-Mangan-Bindung bei der katalytischen Dehydrierung von Amminboranen mit hoher Wahrscheinlichkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt^[65].

Eine zusätzliche Einordnung bzw. indirekte Bestätigung der Trends der Hydrid-Affinitäten kann durch elektrochemische Untersuchungen geschehen, wenn angenommen wird, dass die Einflüsse, die die Anlagerung eines Hydridions an einen Phospheniumkomplex erleichtern, auch dessen Reduktion begünstigen sollten. Zur genaueren Untersuchung dieser Hypothese wurden cyclovoltammetrische Messungen an den Komplexen **[4]**, **[11]** und **[14]** durchgeführt. Hierbei zeigen sich bei allen drei Komplexen irreversible Reduktionsprozesse (Abbildung 31), die für elektrochemische Studien zunächst wenig attraktiv erscheinen. Entscheidend in diesem Fall ist jedoch nicht die Kinetik der Prozesse oder der Anteil der Reversibilität, sondern allein die Lage der Reduktionswellen.

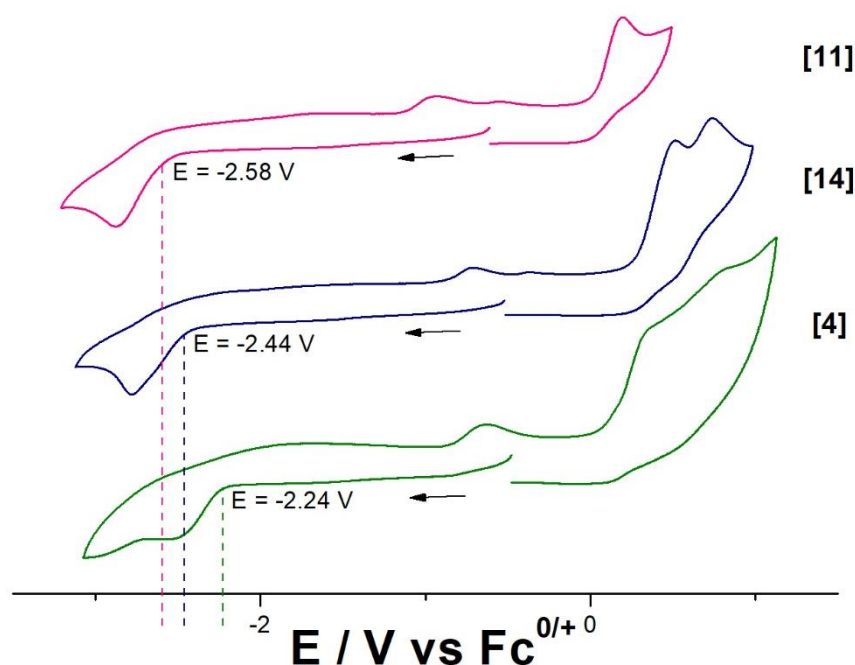


Abbildung 31 Darstellung der Cyclovoltammogramme sowie der für die irreversiblen Reduktionen von **[4]**, **[11]** und **[14]** in THF ermittelten Potentiale. Messungen bei RT mit TBA[PF₆] als Leitsalz (0.1 M). Die dargestellten Potentiale wurden graphisch als Onset-Potentiale durch lineare Extrapolation ermittelt.

Hierbei zeigt sich, dass die Reduktion des Mangankomplexes **[11]** bei dem niedrigsten Potential von -2.58 V einsetzt, während die Reduktion der Cobalt-Verbindung **[14]** ($E = -2.44$ V) sowie des Vanadium-Komplexes **[4]** ($E = -2.24$ V) zunehmend leichter erfolgt. Eine Anordnung der untersuchten Verbindungen nach ihrer elektrochemischen Reduktionsaffinität entspräche demnach wie erwartet der Reihenfolge der berechneten Hydrid-Affinitäten.

Eine weitere für neutrale NHP-Übergangsmetallkomplexe beschriebene Reaktion stellt die C4-Deprotonierung des NHP-Liganden durch sterisch anspruchsvolle Basen dar. Diese konnte

erstmalig an dem NHP-Mangancarbonyl-Komplex **[11]** demonstriert^[64] und in späteren Arbeiten auf die NHP-Eisennitrosyl- bzw. -Chromnitrosyl-Komplexe **[16]** bzw. **[17]** ausgeweitet werden^[67,122]. In allen Fällen liefert die Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei Raumtemperatur zunächst die entsprechenden C4-metallierten Spezies (**Li[11]**, **Li[16]**, **Li[17]**), welche auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit nur spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Die deprotonierte NHP-Einheit dieser Spezies stellt ein formales Analogon zu einem abnormalen N-Heterocyclischen Carben dar. Carbene dieses Typs werden vielfach als Liganden eingesetzt und spielen auch in katalytischen Prozessen wie beispielsweise der Hydrosilylierung^[123] eine Rolle. Eine Überführung der Metallierungsprodukte **Li[11]**, **Li[16]/[17]** in isolierbare Neutralkomplexe (**[18]**, **[19]**, **[20]**) erfolgte über eine Umsetzung mit einem geeigneten Elektrophil wie Trimethylsilylchlorid (Abbildung 32). Im Falle der Mangan-Verbindung konnte zudem nachgewiesen werden, dass eine analoge Reaktivität auch bei Umsetzung mit *n*-Butyllithium anstatt LDA beobachtet werden kann.

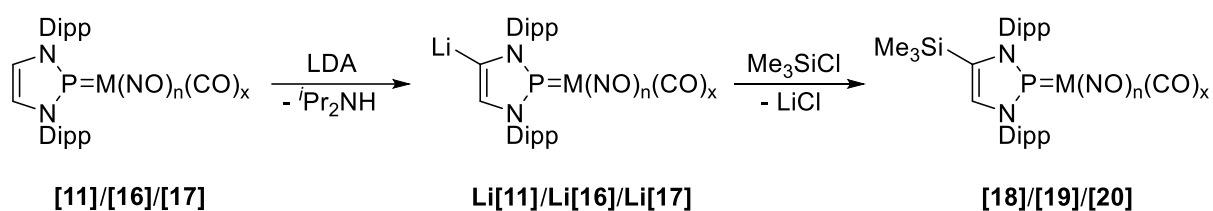


Abbildung 32 C4-Deprotonierung und Silylierung der Komplexe **[11]**^[64,65] sowie **[16]**^[67] und **[17]**^[67] (**[11]**, **Li[11]**, **[18]**: M = Mn, n = 0, x = 4; **[16]**, **Li[16]**, **[19]**: M = Fe, n = 1, x = 2; **[17]**, **Li[17]**, **[20]**: M = Cr, n = 1, x = 3).

Diesen Ansätzen folgend wurde auch der Vanadium-Komplex **[4]** mit *n*-Butyllithium umgesetzt. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur konnte im ³¹P-NMR Spektrum eine neue Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 247 ppm beobachtet werden. Die starke Tieffeldverschiebung gegenüber dem Signal der Ausgangsverbindung kann bereits als starkes Indiz für eine erfolgreiche C4-Deprotonierung zu **Li[4]** gewertet werden. Das ⁵¹V-NMR-Signal des Produktes wird bei einer chemischen Verschiebung von -1815 ppm beobachtet und ist somit im Vergleich zum Signal von **[4]** ($\delta(^{51}\text{V}) = -1775$ ppm) nur leicht zu höherem Feld verschoben. Der Betrag der ¹J_{PV} – Kopplungskonstante ist mit 380 Hz deutlich geringer als in **[4]** (¹J_{PV} = 460 Hz). Durch Umsetzung von **Li[4]** mit Trimethylsilylchlorid konnte auch hier die silylierte Spezies **[21]** erhalten werden, welche isoliert und charakterisiert werden konnte.

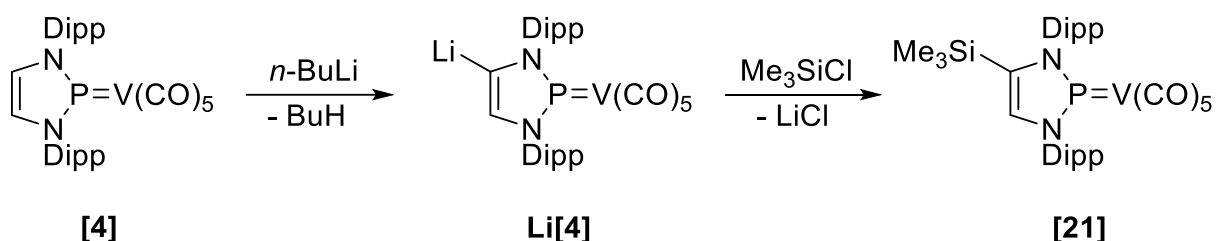


Abbildung 33 C4-Deprotonierung und -Silylierung von **[4]** unter Bildung von **Li[4]** bzw. **[21]**.

Die ³¹P- und ⁵¹V-NMR-Signale von **[21]** haben im Unterschied zu **Li[4]** wieder ähnliche chemische Verschiebungen wie im ursprünglichen Phospheniumkomplex **[4]** und auch die ¹J_{PV}-Kopplungskonstanten sind nahezu identisch (Tabelle 5). Weiter bekräftigt wird die Ähnlichkeit zwischen **[4]** und **[21]** durch die Beobachtung, dass für die CO-Valenzschwingungen in beiden

Fällen dasselbe, für Pentacarbonylkomplexe $[M(L)(CO)_5]$ charakteristische Bandenmuster mit nahezu identischen Schwingungsfrequenzen beobachtet wird (Tabelle 5).

Tabelle 5 Relevante spektroskopische Daten der Komplexe **[4]**, **Li[4]** und **[21]** (gemessen in C_6D_6 -Lösung, falls nicht anders angegeben).

Komplex	$\delta(^{31}P)$ [ppm]	$\delta(^{51}V)$ [ppm]	$^1J_{PV}$ [Hz]	$\tilde{\nu}_{CO}$ [cm^{-1}]
[4]	196	-1753	475	1895, 1927, 2010 ⁽²⁾ 1906, 1937, 1948, 2018 ⁽¹⁾
Li[4]	247 ⁽¹⁾	-1815 ⁽¹⁾	380 ⁽¹⁾	-
[21]	208	-1752	468	1891, 1931, 1952, 2014 ⁽²⁾ 1905, 1935, 1945, 2017 ⁽¹⁾

(1) Lösung in THF; (2) im Festkörper

Die vorgeschlagene Molekülstruktur von **[21]** wird dadurch bestätigt, dass das 1H -NMR Spektrum Signale für zwei voneinander unterscheidbare N-Dipp-Substituenten aufweist und das Integral des 1H -NMR Signals des verbleibenden Protons am N-Heterocyclischen Ring nur noch einem einzelnen H-Atom entspricht. Die weitere Verifizierung gelingt durch Röntgenbeugung an einem Einkristall. Die kristallographischen Daten von **[21]** weisen erwartungsgemäß enge Parallelen zu denen von **[4]** auf (Tabelle 6). Wie auch in der Ausgangsverbindung zeigen sich bei **[21]** (Abbildung 34) typische Merkmale neutraler NHP-Phospheniumkomplexe mit einem trigonal-planar umgebenen NHP-Phosphoratom ($\Sigma \angle P1 = 358.9(9)^\circ$) sowie einer kurzen Phosphor-Vanadium-Bindung ($d(V1-P1) = 2.221(3) \text{ \AA}$) mit Doppelbindungscharakter. Die Werte können hierbei unter Berücksichtigung der Standardabweichung als identisch zu denen von **[4]** angesehen werden. Die Si-C-Bindung zwischen NHP-Ring und Silyl-Substituent ($d(Si1-C7) = 1.866(9) \text{ \AA}$) weicht ebenfalls nur minimal und nicht signifikant vom entsprechenden Abstand im analogen Mangan-Tetracarbonyl-Komplex **[18]** ($d(Si1-C7) = 1.885(2) \text{ \AA}$ ^[64]) ab.

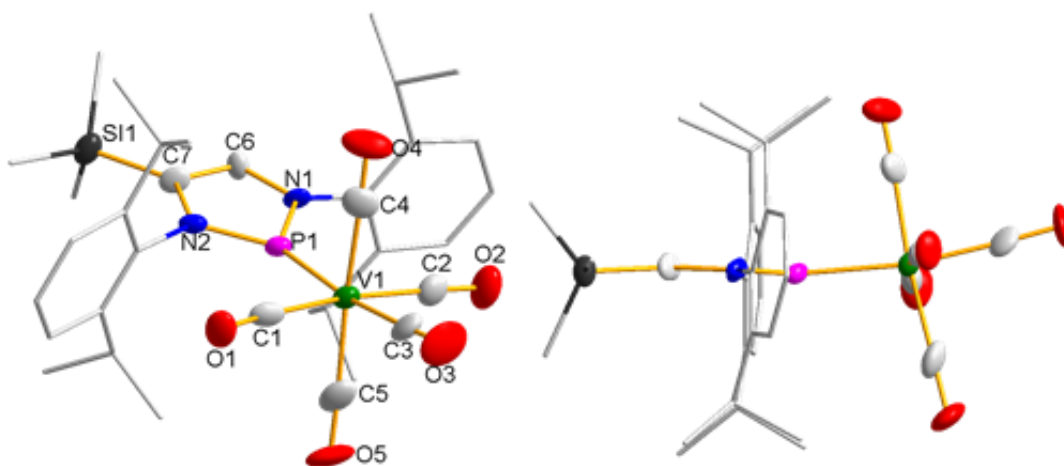


Abbildung 34 Darstellung der Molekülstruktur von **[21]** im Einkristall aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome weggelassen und die N-Aryl-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die P-N- und V-C-Abstände in **[21]** sind etwas kürzer bzw. länger als im Fall von **[4]**, allerdings übersteigen die Differenzen nicht die dreifache Summe der Standardabweichung und sind daher nicht als signifikant einzustufen.

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in °) der Komplexe **[21]** und **[4]**.

	[21]	[4]
V1-P1	2.221(3)	2.2197(11)
P1-N1	1.654(6)	1.676(2)
P1-N2	1.659(7)	1.676(2)
V1-C1	1.927(10)	1.959(5)
V1-C2	1.947(10)	1.969(4)
V1-C3	1.928(10)	1.972(5)
V1-C4	1.933(10)	1.972(3)
V1-C5	1.953(11)	1.972(3)
Si1-C7	1.866(9)	-
$\Sigma \sphericalangle$ P1	358.9(9)	359.67(29)

4 C4-Funktionalisierung von NHP-Mn-Carbonylkomplexen

4.1 Untersuchungen zur C4-Deprotonierung

Die im vorangegangenen Kapitel am Beispiel des Vanadium-NHP-Komplexes **[4]** diskutierte C4-Deprotonierung war erstmals anhand des Mangan-Komplexes **[11]** demonstriert worden^[66] und konnte seitdem auch auf den analogen N-Mesityl-substituierten Komplex **[22]** übertragen werden^[63]. Hierbei zeigte sich, dass in der Reaktion von **[22]** mit LDA bei Raumtemperatur die Bildung des Diazabutadienylradikals **[24r]^{•-}** nachweisbar war, das durch Vergleich der aus einer Simulation des ESR-Signals (Abbildung 36) erhaltenen spektralen Parameter mit Literaturdaten identifiziert wurde^[63]. Durch Reaktionsführung bei tiefer Temperatur konnte auch in diesem Fall die metallierte Spezies **Li[22]** und durch deren Abfangen mit TMS-Cl der stabilere, silylierte Komplex **[23]** erzeugt und NMR-spektroskopisch nachgewiesen, jedoch bis jetzt nicht in Reinform isoliert werden. Geringe Konzentrationen an Radikalen konnten auch in der analogen Reaktion des N-Dipp-substituierten Komplexes **[11]** mit LDA nachgewiesen werden, blieben jedoch ohne maßgeblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf^[63].

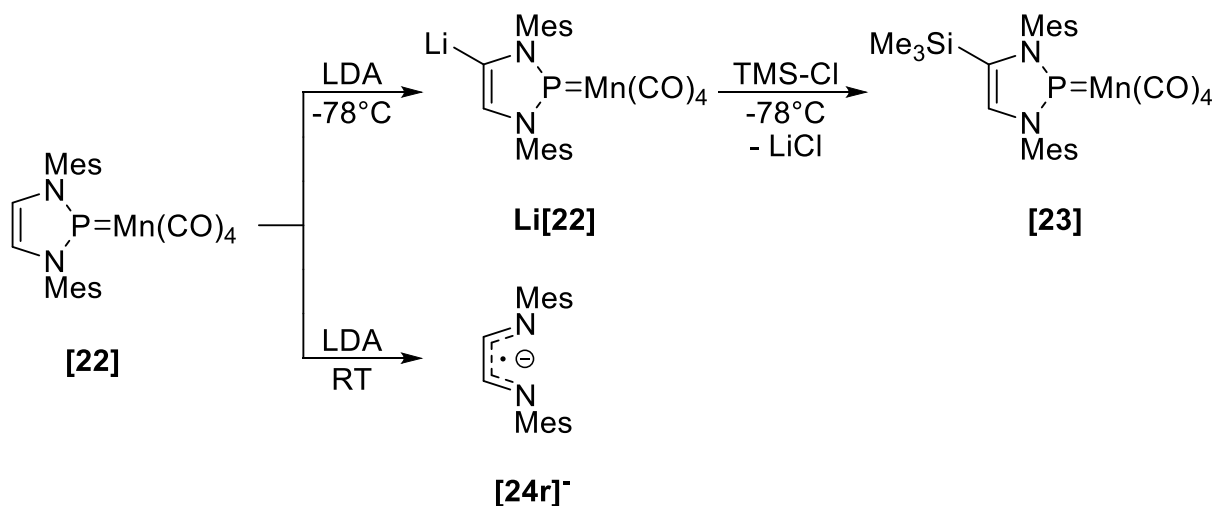


Abbildung 35 Darstellung der temperaturabhängigen Reaktivität von **[22]** gegenüber LDA unter Bildung des Diazabutadienyl-Radikalanions **[24r]^{•-}** bzw. der metallierten Spezies **Li[22]** sowie der Folgereaktion zum silylierten Komplex **[23]**^[63].

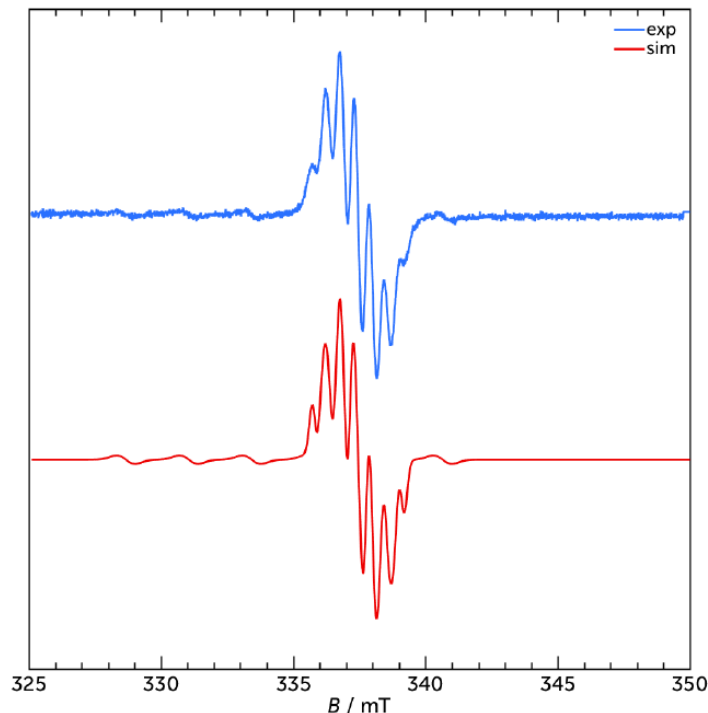


Abbildung 36 Darstellung des im Zuge der Umsetzung von **[22]** mit LDA aufgenommenen ESR-Spektrums (blau) sowie des simulierten Spektrums für **[24r]⁻** (rot)^[63].

Um genauere Einblicke in die Reaktion von **[22]** mit LDA zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzliche Untersuchungen durchgeführt. Ausgehend von der Annahme, dass die Bildung des anionischen Produktes **[24r]⁻** einen Reduktionsschritt erfordert, wurden sowohl der NHP-Komplex **[22]** als auch das Diazabutadien **[24]** mit dem 1-Elektronen-Reduktionsmittel Natrium-Naphthalenid zur Reaktion gebracht und die erhaltenen Lösungen ESR-spektroskopisch untersucht.

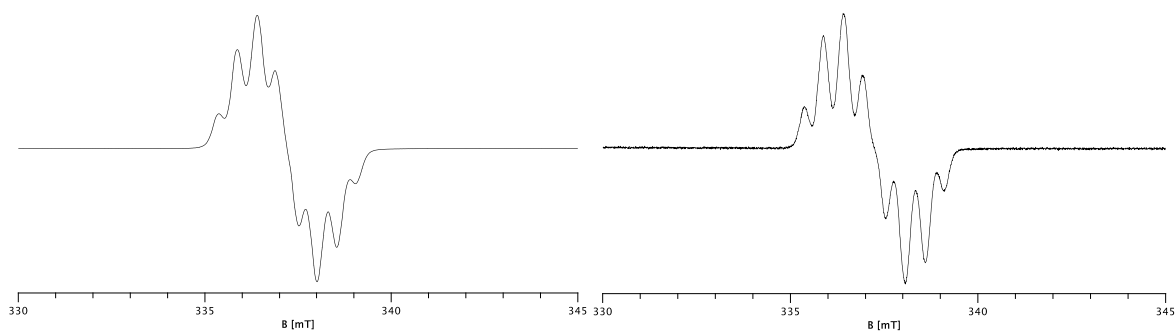


Abbildung 37 ESR-Spektren der bei Umsetzung von **[24]** (links) sowie **[22]** (rechts) mit Na-Naphthalenid in THF bei Raumtemperatur erhaltenen Reaktionslösungen.

In beiden Fällen konnten nahezu identische ESR-Spektren erhalten werden (Abbildung 37), die das Vorliegen des Diazabutadienyl-Radikalanions **[24r]⁻** als einziger ESR-aktiver Spezies ohne jede Einschränkung bestätigen. Abgesehen von der unabhängigen Bestätigung der Konstitution von **[24r]⁻** wird durch diesen Befund klar belegt, dass eine Bildung von Radikalen aus **[22]** sowohl durch Umsatz mit dem Nukleophil LDA als auch durch einen reduktiven Prozess möglich ist.

In weiteren Untersuchungen der Reaktion von **[22]** mit LDA oder *n*-Butyllithium konnte weiterhin belegt werden, dass die Bildung von **[24r]** lediglich eine Nebenreaktion ist, deren Anteil sich bei Arbeiten in höheren Konzentrationen auf ein Minimum zurückdrängen lässt. Unter diesen Bedingungen kann die C4-Deprotonierung von **[22]** mit LDA analog zur Reaktion von **[11]** auch bei Raumtemperatur durchgeführt und das Produkt durch anschließende Zugabe von Trimethylsilylchlorid selektiv in den silylierten Komplex **[23]** überführt werden. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan konnte **[23]** nun auch in kristalliner Form erhalten und vollständig charakterisiert werden. In einer analogen Reaktion konnte durch Abfangen von **Li[22]** mit Triphenylsilylchlorid auch der entsprechende Komplex **[25]** dargestellt und isoliert werden.

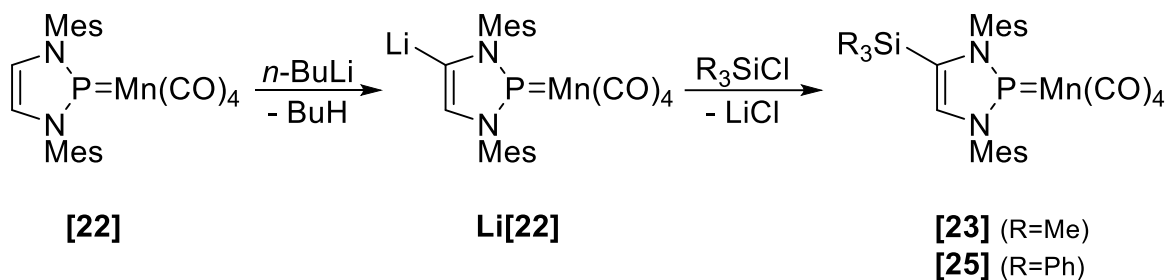


Abbildung 38 Darstellung der C-silylierten Komplexe **[23]** und **[25]** aus **[22]**.

Die NMR-Daten von **[23]** und **[25]** zeigen große Ähnlichkeit zu denen von **[18]** wie auch denen der unsilylierten Komplexe **[11]** und **[22]**^[64]. Die ³¹P-NMR-Signale von **[23]** und **[25]** sind erneut stark verbreitert und liegen nach wie vor im typischen Bereich für Phosphonium-Komplexe. Die ¹H-NMR-Signale des verbleibenden Protons im NHP-Ring haben nahezu dieselbe chemische Verschiebung wie in **[22]**, was auf die Abwesenheit einer signifikanten Änderung der elektronischen Situation im N-Heterocyclischen Ring schließen lässt. Die chemische Verschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals des Trimethylsilyl-Substituenten in **[23]** ($\delta(^{29}\text{Si}) = -10.3$ ppm) unterscheidet sich nicht wesentlich von der in **[18]** ($\delta(^{29}\text{Si}) = -8.1$ ppm). Die leichte Hochfeldverschiebung im Falle von **[25]** ($\delta(^{29}\text{Si}) = -21.9$ ppm) ist der aromatischen Substitution des Silyl-Substituenten zuzuschreiben^[124].

Tabelle 7 Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **[22]**, **[23]** und **[25]**.

Komplex	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H}_{\text{NCH}})$ [ppm]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]
[22] ^[99]	240 ⁽¹⁾	6.58 ⁽¹⁾	1903, 1930, 1950, 2019 1917, 1930, 2015 ⁽²⁾
[23]	250 ⁽³⁾	6.34 ⁽³⁾	1896, 1933, 1941, 2020 1919, 1949, 2017 ⁽³⁾
[25]	251 ⁽³⁾	6.55 ⁽³⁾	1896, 1933, 1941, 2020 1918, 1950, 2036 ⁽²⁾

(1) Lösung in CDCl₃; (2) Lösung in THF; (3) Lösung in C₆D₆

Auch die Lage der IR-aktiven CO-Schwingungsmoden für **[23]** und **[25]** unterscheiden sich nicht signifikant von denen für den unsilylierten Komplex **[22]**. Wie auch bei **[22]** kann ein deutlicher Unterschied in der Lage der Banden zwischen Messung im Festkörper und in Lösung für **[23]** und **[25]** festgestellt werden. Für die Messung von **[25]** in THF fällt diese Differenz am größten aus. Ähnliche Effekte konnten bereits anhand weiterer phosphorhaltiger

Übergangsmetall-Carbonylkomplexe ausgemacht werden^[109]. Analog zu diesen Arbeiten kann auch hier davon ausgegangen werden, dass die lösungsmittelabhängige Verschiebung der IR-Banden durch Interaktion der Carbonyl-Liganden mit Lösungsmittelmolekülen verursacht wird. Bei der vorliegenden Verschiebung zu höheren Wellenzahlen kann daraus gefolgert werden, dass diese intermolekulare Wechselwirkung die Akzeptorfähigkeit des NHP-Liganden in Lösung weiter steigert.

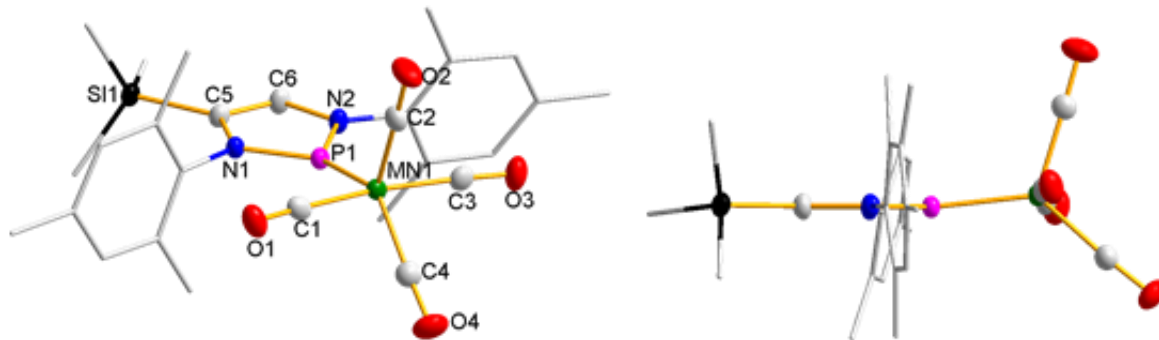


Abbildung 39 Darstellung der Molekülstruktur von **[23]** im Einkristall aus zwei verschiedenen Blickwinkeln (rechts: Seitenansicht entlang der NHP-Ringebene). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome weggelassen und die N-Aryl-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Molekülstruktur von **[23]** (Abbildung 39) zeigt ebenfalls große Ähnlichkeiten mit der von **[22]**. Die P-Mn-Bindungslängen und die planare Koordinationsumgebung der Phosphoratome in beiden Komplexen sind im Rahmen der Standardabweichung identisch (Tabelle 8) und implizieren auch für **[23]** einen hohen Doppelbindungscharakter.

Tabelle 8 Ausgewählte Abstände (in Å) und Winkelsummen (in °) für **[23]** und **[22]**.

	[23]	[22] ^[63,99]
Mn1-P1	2.0708(5)	2.0631(3)
P1-N1	1.6735(14)	1.6792(9)
P1-N2	1.6714(16)	1.6751(9)
Mn1-C1	1.837(2)	1.8384(12)
Mn1-C2	1.803(2)	1.8209(13)
Mn1-C3	1.839(2)	1.8384(12)
Mn1-C4	1.816(2)	1.8269(12)
Si1-C5	1.8838(18)	-
$\Sigma \angle \text{P1} [^\circ]$	359.2(20)	359.95(11)
$\angle \text{P1-Mn1-C2}$	113.20(6)	118.66(4)

Der C4-Substitution durch einen Organosilyl-Substituenten ist insgesamt also auch hier kein Einfluss auf die elektronischen bzw. koordinativen Eigenschaften des NHP-Liganden zuzuschreiben.

4.2 Synthese und Reaktivität C4-stannylierter Komplexe

Die Synthese der silylierten Komplexe [23] und [25] verdeutlicht, dass das C4-Kohlenstoffatom im NHP-Ring neben dem Phosphoratom bzw. der Metall-Phosphor-Doppelbindung ein weiteres Reaktionszentrum darstellt. Dies bietet einen Ansatzpunkt für bisher nicht realisierte Umsetzungen wie beispielsweise die in der modernen Synthesechemie häufig eingesetzten C-C-Verknüpfungsreaktionen^[125]. Reaktionen dieses Typs könnten dazu genutzt werden, das NHP-Metall-Fragment in ein ausgedehntes konjugiertes π -System einzubinden oder an einer Oberfläche anzubinden.

Die wohl prominenteste Möglichkeit zur C-C-Bindungsknüpfung stellen Pd-katalysierte Kreuzkupplungs-Reaktionen dar, welche sowohl im Labormaßstab als auch industriell eines der vielseitigsten und bedeutsamsten Werkzeuge der organischen Synthese bereitstellen^[126]. Eine der ersten und bekanntesten Kreuzkupplungsreaktionen ist die Stille-Reaktion bzw. Stille-Kupplung, bei der eine Reaktion eines organischen Elektrophils mit einem Organostannan stattfindet.

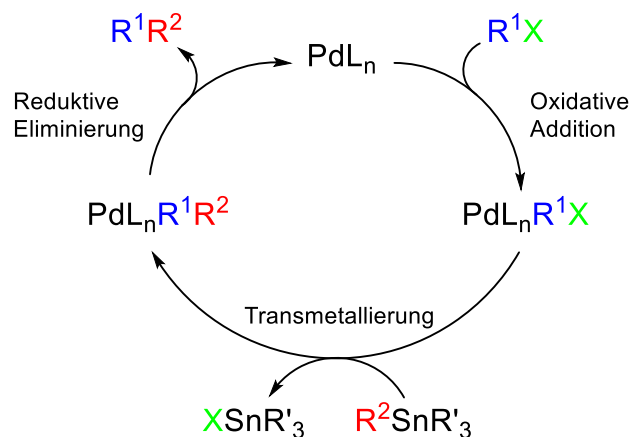


Abbildung 40 Vereinfachte schematische Darstellung eines Stille-Kreuzkupplungs-Zyklus.

Über erste Beispiele dieser Reaktion wurde bereits in den Jahren 1976 und 1977 von den Gruppen um Eaborn^[127] und Kosugi^[128,129] berichtet. Namensgebend waren jedoch die synthetischen Arbeiten und tiefgreifenden mechanistischen Studien von Milstein und Stille^[130,131] seit 1978. Gegenüber ihren Konkurrenzreaktionen bietet die Stille-Kreuzkupplung einige Vorteile. Die Reaktionsbedingungen sind verhältnismäßig mild und die Reaktion ist generell tolerant gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen, was insbesondere die Synthese komplexer Moleküle erleichtert und eine hohe Bandbreite an potenziellen Anwendungsgebieten gewährleistet^[132]. Zudem sind die für die Reaktion benötigten Organo-Zinn-Verbindungen in den meisten Fällen vergleichsweise robust gegenüber Hydrolyse- und Oxidationsprozessen sowie leicht zugänglich^[132]. Demgegenüber steht der offensichtliche Nachteil der hohen Toxizität von Organostannanen (LD₅₀ für Triethyl-/Trimethylzinn-Derivate < 15 mg/kg)^[133-135], welcher insbesondere die Anwendung der Stille-Reaktion im pharmazeutischen Bereich einschränkt. Für die im Rahmen dieser Arbeit geplanten Umsetzungen im Labormaßstab ist eine Eingrenzung der Risiken jedoch sehr gut möglich und stellt damit keine Einschränkung dar.

Die IR-Daten von **[26]**, **[27]** und **[28]** zeigen das für Komplexe der allgemeinen Form $[M(CO)_4L]$ zu erwartende Bandenmuster der CO-Schwingungsmoden. Die Lage der Banden ist in allen drei Fällen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **[11]** und **[22]** nicht signifikant verschoben. Wie auch im Fall der C4-silylierten Komplexe lässt sich also auch hier schlussfolgern, dass die Stannylierung keinen maßgeblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften und damit auf die Donor-/Akzeptor-Charakteristik des NHP-Liganden ausübt.

Durch Lagerung einer *n*-Hexan-Lösung konnte **[26]** in kristalliner Form erhalten und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Wie im Fall der C4-silylierten Komplexe zeigen sich auch hier keine signifikanten Auswirkungen des Organozinn-Substituenten auf die Molekülstruktur im Einkristall und die von den Metall- und den Phosphoratomen in beiden Verbindungen ausgehenden Bindungen sowie die Winkelsumme am Phosphoratom unterscheiden sich nicht von denen in **[11]** (Tabelle 10). Die P-Mn-Bindungslänge ($d(P-Mn) = 2.0607(11) \text{ \AA}$) sowie die Winkelsumme um das NHP-Phosphoratom ($\Sigma \angle P = 360.0(38)^\circ$) sind in beiden Fällen identisch und schreiben auch der Rückgrat-substituierten Spezies **[26]** eindeutigen Phosphenium-Charakter zu.

Tabelle 10 Ausgewählte Abstände (in \AA) für **[26]** und **[11]**^[64].

	[26]	[11]
Mn2-P3	2.0607(11)	2.0626(2)
P3-N1	1.671(3)	1.6811(2)
P3-N2	1.673(3)	1.6814(2)
Mn2-C30	1.825(4)	1.8352(1)
Mn2-C40	1.834(5)	1.8424(2)
Mn2-C50	1.810(5)	1.8132(2)
Mn2-C60	1.811(5)	1.8090(2)
Sn1-C1	2.160(4)	-
$\Sigma \angle P1 [^\circ]$	360.0(4)	360.0(2)

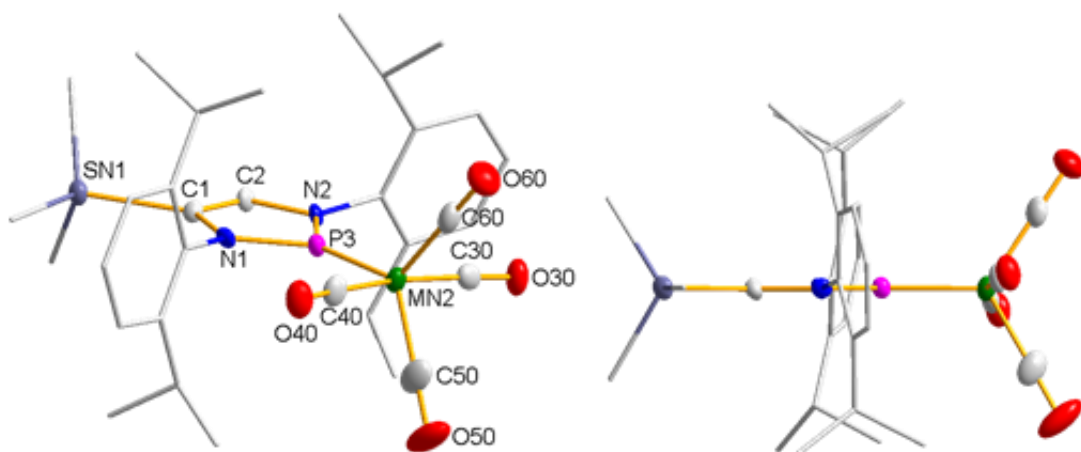


Abbildung 42 Darstellung der Molekülstruktur von **[26]** im Einkristall aus zwei verschiedenen Blickwinkeln (rechts: Seitenansicht entlang der NHP-Ringebene). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome weggelassen und die N-Aryl-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von **50 %**.

Erste Untersuchungen zum Einsatz von NHP-Komplexen in der Stille-Kupplung wurden anhand der Umsetzung von **[26]** mit Iodbenzol in Gegenwart von Tetrakis-(triphenylphosphan)-Palladium(0) als Katalysator und mit dem in Stille-Kupplungen sehr reaktiven^[136] Iodbenzol durchgeführt. Die Auswahl von **[26]** erfolgte auf Grund der Tatsache, dass sich die Verbindung infolge des größeren sterischen Anspruchs der N-Arylsubstituenten deutlich robuster als **[28]** verhält. Trialkylstannylderivate haben zudem generell eine geringere Tendenz zur Aktivierung von Sn-C-Bindungen im SnR₃-Fragment als z.B. Triarylstannylverbindungen wie **[27]** und die SnR₃-Gruppe lässt sich somit eher als ein inerte Substituent übertragen^[131].

Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Stille-Kupplung von **[26]** mit Iodbenzol ergab, dass bei Raumtemperatur eine Reaktion ausblieb und in den ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren von Reaktionslösungen ausschließlich die Signale der Ausgangsverbindungen beobachtbar waren. Eine mäßige Erhöhung der Reaktionstemperatur oder der Katalysatorladung erwiesen sich ebenfalls als unzureichend um die gewünschte Reaktion einzuleiten. Längeres Erhitzen in siedendem Toluol führte dagegen nur zu unspezifischer Zersetzung, ohne dass sich durch NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie ein Kupplungsprodukt nachweisen ließ. Auf Grund der wenig vielversprechenden Ergebnisse wurde auf die Durchführung weiterer Reaktionen verzichtet.

4.3 Versuche zur C4-Substitution mit CO₂ und CS₂

Die Aktivierung und reversible Koordination bzw. Bindung von CO₂ hat in der modernen chemischen Forschung einen hohen Stellenwert, der immer wieder auch mit der Bewältigung der aus der Akkumulation von atmosphärischem CO₂ resultierenden Herausforderungen begründet wird^[137,138]. Eine bereits seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts bekannte Reaktivität von CO₂ stellt die Carboxylierung von Organolithium-Verbindungen nach dem allgemeinen, in Abbildung 43 dargestellten Reaktionsschemas dar^[139,140]. Weitere Zugabe von Organolithium-Reagenz führt hierbei zur Bildung der entsprechenden Ketone^[141].

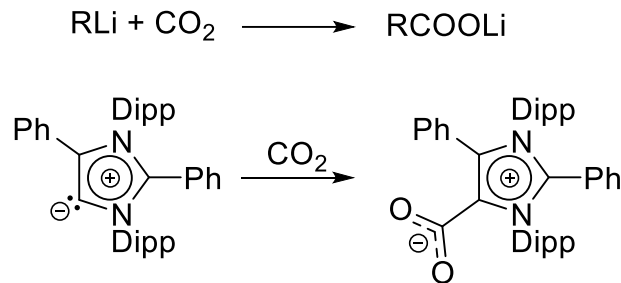
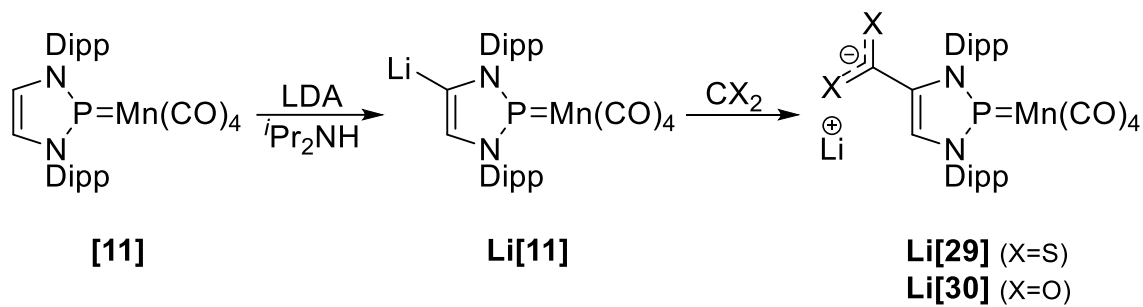


Abbildung 43 Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von Organolithium-Carboxylaten aus Organolithium-Verbindungen und CO₂ (oben) sowie Schema der Carboxylierung eines α NHCs durch CO₂ (unten).

Die in Abbildung 43 dargestellte Reaktivität ist zudem im Bereich der Übergangsmetall-Chemie bekannt^[142–144], wobei die Reaktion als Insertion von CO₂ in die Bindung zwischen Metall und organischem Rest bezeichnet werden kann. Auch die in dieser Arbeit behandelten lithiierten Verbindungen wie **Li[11]** können generell als spezielle Lithiumorganyle bezeichnet werden und stellen somit ebenfalls geeignete Ausgangsverbindungen für analoge Umsetzungen dar. Die etablierte Methode aus Lithium-Organylen mit CO₂ bzw. CS₂ entsprechende (Dithio-)Carboxylate und in einem weiteren Schritt die darauf aufbauenden (Dithio)Carbonsäurederivate darzustellen, könnte prinzipiell also auch hier Anwendung finden. Somit würde sich die Möglichkeit zur Einführung einer funktionellen Gruppe in das NHP-Fragment eröffnen, die für eine weitere Derivatisierung genutzt werden könnte. Für die zu NHP-Komplexen vergleichbaren abnormalen Carbene (α NHCs) sind solche Reaktionen bereits bekannt, was an dem in Abbildung 43 (unten) aufgeführten Beispiel aufgezeigt werden kann. Hierbei kann eine Carboxylierungsreaktion der C4-deprotonierten Spezies mit CO₂ bereits bei sehr milden Bedingungen beobachtet werden^[73].

Auf Grund der leichteren Handhabung wurden Untersuchungen zur C4-Funktionalisierung von NHP-Komplexen durch CO₂ und CS₂ mit dem N-Dipp-substituierten Komplex **Li[11]** durchgeführt.

Abbildung 44 Umsetzung von **Li[11]** mit CS₂/CO₂ unter Bildung von **Li[29]** und **Li[30]**.

In der Reaktion mit CS₂ konnte NMR-spektroskopisch nach 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur die quantitative Bildung eines neuen Produktes mit einem ³¹P-NMR-Signal bei 256 ppm beobachtet werden. Die Tieffeldverschiebung von ca. 10 ppm gegenüber dem Signal von **[11]**^[64] wäre mit einer erfolgreichen C4-Substitution durch den elektrophilen CS₂-Liganden vereinbar. Eine Reinsolierung des gewünschten Produkts gelang weder direkt aus der Reaktionslösung noch nach Umsetzung mit Kronenethern oder Kationentausch mit [PPh₄]Cl, so dass die Ermittlung der Konstitution sich lediglich auf NMR-Untersuchungen des Rohprodukts stützen kann. Neben den bereits angesprochenen ³¹P-NMR-Daten sind weitere Indizien für die Bildung des postulierten CS₂-Adduktes **Li[29]** das stark abgeschirmte ¹H-NMR-Signal für das verbleibende Proton am Diazaphospholenring ($\delta(^1\text{H}) = 7.34$ ppm) sowie die vier voneinander unterscheidbaren ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Signale für die Methyl-Gruppen der beiden Dipp-Substituenten. Als weiteres Indiz auf die Addukt-Bildung kann nicht zuletzt das Auftauchen eines neuen, jedoch sehr schwachen ¹³C-NMR-Signals bei 240 ppm gedeutet werden. Die chemische Verschiebung dieses Signal liegt in einem typischen Bereich für organische Dithiocarbonsäure-Derivate^[145] und könnte dem Kohlenstoffatom des CS₂-Liganden zugeordnet werden. Auf Grund der sehr schwachen Intensität und des relativ schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses im vorliegenden ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums kann diese Zuordnung jedoch nicht mit abschließender Genauigkeit geschehen.

Im Fall der analogen Umsetzung von **Li[11]** mit CO₂ konnte nach 1 h im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ebenfalls das Auftreten eines neuen Signals bei 258 ppm beobachtet werden, welches dem Phosphoratom eines CO₂-Adduktes **Li[30]** zugeordnet werden könnte. Anders als im Falle der Reaktion mit CS₂ wird hierbei das gewünschte Addukt jedoch nur in einer Mischung mit dem Protonierungsprodukt **[11]** erhalten, welches wahrscheinlich durch bei der Begasung mit CO₂ eingeschleppte Spuren von Wasser gebildet wird. Wie im Fall von **Li[29]** konnte auch hier kein reines Produkt isoliert werden. Darüber hinaus konnten anders als im Falle der Reaktion mit CS₂ auf Grund des Vorliegens eines Reaktionsgemisches keine aussagekräftigen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Rohproduktes erhalten werden.

Insgesamt erscheint die Umsetzung der metallierten Spezies **Li[11]** mit CO₂/CS₂ unter Bildung der entsprechenden Abfangprodukte auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse grundsätzlich möglich. Jedoch konnten im Rahmen dieser Arbeit keine reinen Produkte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Aufgrund dessen wurden ebenfalls keine Untersuchungen potenzieller Folgereaktionen durchgeführt.

5 Untersuchungen zur Reaktivität von NHP-Mangancarbonylkomplexen gegenüber molekularem Wasserstoff

Die C4-Deprotonierung sowie -Funktionalisierung von NHP-Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen gehört zu einer der erst kürzlich für diese Art von Komplexen gefundenen Reaktivitäten. Neben der rein ligandenzentrierten Reaktivität ist auch die Befähigung von Mn-NHP-Komplexen zu kooperativen Reaktionen ein aktuelles Forschungsthema. Ein erster Nachweis einer solchen kooperativen Reaktivität konnte anhand der Umsetzung von **[11]** mit $\text{LiEt}_3\text{H}/\text{Et}_3\text{NHCl}$ unter formaler Hydrogenierung der Metall-Phosphor-Doppelbindung^[64] gezeigt werden (Abbildung 46). Diese Reaktion stellt zwar formal eine Hydrierung dar, konnte jedoch bisher nicht mit molekularem Wasserstoff reproduziert werden.

Eine tatsächlich reversible Reaktivität eines NHP-Übergangsmetallcarbonyl-Komplexes gegenüber molekularem Wasserstoff konnte erstmals von Birchall^[93] in der Umsetzung eines Bis-Phosphenium-Chromcarbonyl-Komplexes mit molekularem Wasserstoff unter 8 bar Druck nachgewiesen werden. Hierbei bildet sich zunächst ein „nicht-klassischer“ ($\sigma\text{-H}_2$)-Komplex, welcher durch thermische Einwirkung zu einem Phosphan-Metallhydrid-Komplex isomerisieren kann.

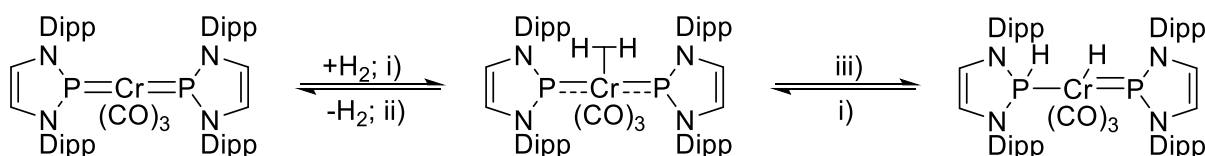


Abbildung 45 Darstellung der reversiblen Addition von H_2 an einen Cr-Bis(NHP)-Komplex^[84]. Reaktionsbedingungen: i) 8 bar H_2 , hv; ii) Vakuum, 40°C , mehrere Tage; iii) 8 bar H_2 , 40°C .

Im Falle des Mono-Phosphenium Mangan-Komplexes **[11]** konnte die Bildung des Phosphan-Metallhydrid-Komplexes **[31]** in vorangegangenen Arbeiten^[64,65] lediglich durch die sukzessive Umsetzung mit einer Hydrid- bzw. Protonenquelle und nicht durch Reaktion mit molekularem Wasserstoff erreicht werden (Abbildung 46). Allerdings wurden Umsetzungen mit H_2 auch nur als rein thermische Reaktion unter atmosphärischem Druck durchgeführt. Zusätzlich konnte durch Photolyse-Experimente bereits eine glatte Abspaltung von H_2 aus **[31]** beobachtet werden^[64], was ein erstes Indiz dafür darstellt, dass auch eine umgekehrte direkte Hydrogenierung von **[11]** prinzipiell möglich sein könnte.

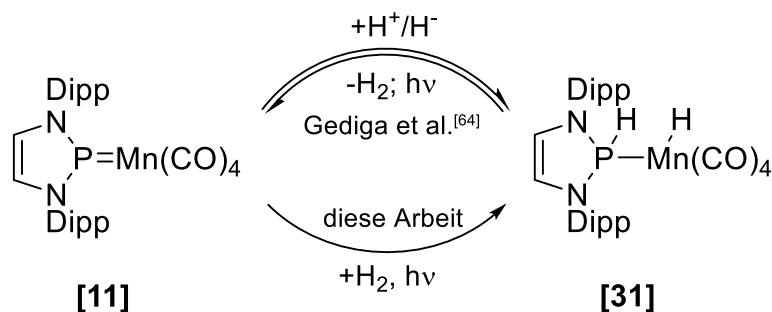


Abbildung 46 Darstellung und Dehydrogenierung des Phosphan-Metallhydrid Komplexes **[31]** (nach^[64]) sowie direkte Darstellung von **[31]** durch Umsetzung von **[11]** mit H₂ unter Bestrahlung (diese Arbeit).

In Analogie zu den Arbeiten von Birchall an den Bis-Phosphenium Chrom-Komplexen^[93] wurde im Rahmen dieser Arbeit nun auch der Monophosphenium Mangan-Komplex **[11]** unter Druck mit molekularem Wasserstoff umgesetzt. Die Umsetzung wurde in einem gasdichten Hochdruck-NMR-Rohr unter 4 bar H₂ durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur konnte auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit keine Reaktion festgestellt werden. Auch nach mehrtägigem Erhitzen auf 50 – 60°C war keine Produktbildung nachweisbar, die Ausgangsverbindung **[11]** liegt weiter unverändert vor. Wurde die Reaktionsmischung jedoch wie bei der Hydrogenierung der Bis-Phosphenium-Chromkomplexe^[93] mit einer Xe-Bogenlampe bestrahlt, konnte bereits nach 1 h Bestrahlungsdauer NMR-spektroskopisch eine nahezu quantitative Umwandlung von **[11]** beobachtet werden. Am Auftreten mehrerer Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann hierbei abgelesen werden, dass die Reaktion nicht vollständig selektiv verläuft. Als Hauptsignal der Reaktionslösung kann jedoch ein deutlich hochfeldverschobenes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 137 ppm beobachten werden, welches nach der Analyse der zugehörigen ¹H-NMR- und 2D ¹H,³¹P-HMQC-NMR-Spektren dem bereits bekannten^[64,65] Phosphan-Metallhydrid-Komplex **[31]** zugeordnet werden kann. Besonders charakteristisch sind hierbei die beiden ¹H-NMR-Signale je eines Phosphor- und eines Metallständigen Wasserstoffatoms bei 8.73 bzw. -7.75 ppm, die durch Kopplung mit dem Phosphoratom zu Dubletts mit charakteristischen Kopplungskonstanten von 330 Hz (¹J_{PH}) bzw. 57 Hz (²J_{PH}) aufgespalten werden (Abbildung 47).

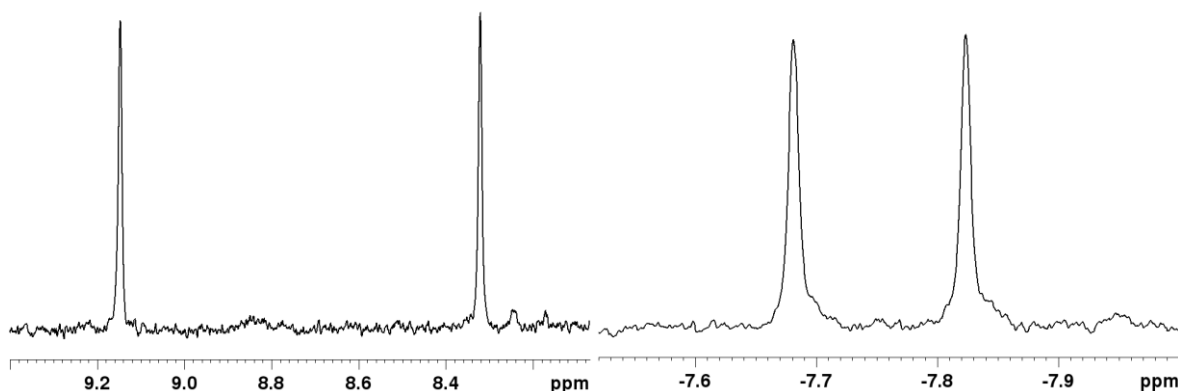


Abbildung 47 Darstellung der Dublett-Signale des Phosphanwasserstoffs (links) sowie des metallständigen Hydrids (rechts) in **[31]** im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆).

Wie erwartet spaltet das Signal des Produkts auch in einem ³¹P-NMR-Spektrum in ein entsprechendes Dublett von Dubletts auf. Die beschriebenen Befunde belegen eindeutig, dass

entgegen der bisherigen Beobachtungen^[64] eine direkte Reaktion zwischen **[11]** und molekularem Wasserstoff unter geeigneten Reaktionsbedingungen durchaus erzwungen werden kann.

Angesichts der erfolgreichen Reaktion von **[11]** wurden auch die analogen Vanadium- und Cobalt-Verbindungen **[4]** und **[14]** untersucht. Unter 4 bar Wasserstoff-Druck konnte wie auch im Fall von **[11]** weder bei Raumtemperatur noch bei 60°C eine Reaktion festgestellt werden, und in beiden Fällen waren NMR-spektroskopisch nur die unveränderten Mono-Phosphenium-Komplexe **[4]** und **[14]** nachweisbar. Anders als im Falle der Mangan-Verbindung blieben Reaktionen auch nach 15-stündiger UV-Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlichtlampe aus.

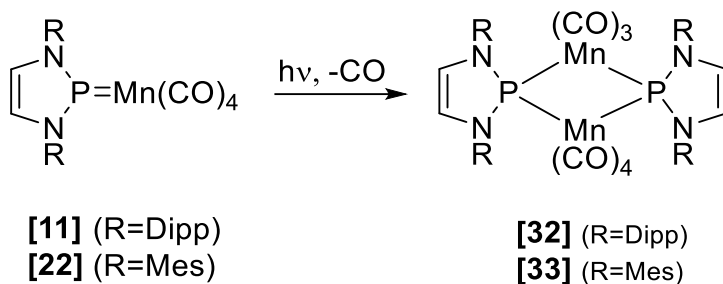
Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten kann aus den Resultaten der DFT-Rechnungen abgeleitet werden, welche bereits zur Diskussion der Reaktivität der NHP-Vanadiumcarbonyl-Komplexe in Kapitel 3.3 herangezogen wurden. Zu diesem Zweck kann analog zu den in Tabelle 4 aufgeführten Hydrid- und Protonenaffinitäten auch die Enthalpie ΔH bzw. die freie Enthalpie ΔG der direkten Hydrierung der Phospheniumkomplexe **NHP-{M}** mit molekularem Wasserstoff zu den Phosphan-Metallhydrid-Komplexen **NHPH-{M}H** berechnet werden (Tabelle 11).

Tabelle 11 Auf DFT-Niveau berechnete Reaktionsenthalpien ΔH und freie Enthalpien ΔG in [kJ mol⁻¹] der Modellreaktion **NHP-{M} + H₂**. Alle Energien wurden auf RI- ω B97x-D4/def2-tzvp// RI- ω B97x-D4/def2-svp-Niveau berechnet (NHP = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphosphenium).

	{M} = V(CO)₅	{M} = Mn(CO)₄	{M} = Co(CO)₃
NHP-{M} + H₂ → NHPH-{M}H	ΔH 30.3	-43.6	-7.3
	ΔG 89.9	1.7	34.3

Die so erhaltenen Werte sind gut vereinbar mit den experimentellen Befunden. Während für den Mangancarbonyl-Komplex **NHPH-Mn(CO)₄H** eine deutlich negative Reaktionsenthalpie ($\Delta H = -43.6$ kJ/mol) und eine nahe bei Null liegende Freie Enthalpie ($\Delta G = 1.7$ kJ/mol) erhalten wird, nehmen für den Cobalt- und den Vanadiumkomplex sowohl die Reaktionsenthalpien ΔH als auch die freien Enthalpien ΔG deutlich stärker positive Werte an, was eine Bildung der Hydrogenierungsprodukte auch unter photochemischen Bedingungen als ungünstig erscheinen lässt.

Bei Umsetzung des zu **[11]** analogen N-Mesityl-substituierten Komplexes **[22]** mit molekularem Wasserstoff unter 4 bar Druck wurde wie im Fall von **[11]** NMR-spektroskopisch weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur eine Reaktion festgestellt. Auch in diesem Fall konnte durch Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe eine Umwandlung initiiert werden, die jedoch überraschenderweise ohne Beteiligung des Wasserstoffs verlief. Analyse der ³¹P- und ¹H-NMR-Daten der Reaktion legen nahe, dass anstelle des Phosphan-Metallhydrid-Komplexes ein zweikerniger Komplex **[33]** entstanden war (Abbildung 48). Eine analoge Decarbonylierung unter Bildung des Zweikernkomplexes **[32]** war bereits bei der Bestrahlung von **[11]** in Abwesenheit von zusätzlichem H₂ beobachtet worden^[64,65] (Abbildung 48).


 Abbildung 48 Bildung der dimeren Decarbonylierungsprodukte **[32]**^[64,65] und **[33]** durch Bestrahlung von **[11]** und **[22]**.

Die nahezu vollständige Umsetzung von **[22]** zu **[33]** kann nach mehrstündiger Bestrahlung unter einer H₂-Atmosphäre beobachtet werden. Alternativ gelingt die quantitative Umsetzung von **[22]** zu **[33]** auch durch 2-stündige Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe in einem nicht geschlossenen System in Toluol als Lösungsmittel und in Abwesenheit von H₂, wobei die gewählte Schichtdicke und die Konzentration der Reaktion eine maßgebliche Rolle für die Umsetzung spielen. Durch zu hohe Konzentration bzw. durch zu große Schichtdicken wird die Reaktion maßgeblich verlangsamt bzw. verläuft nicht mehr quantitativ. Auch die Wahl anderer Lösungsmittel wie THF verlangsamen die Umsetzung. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt als leuchtend orange-roter Feststoff erhalten und durch NMR-Spektroskopie und ein Massenspektrum eindeutig charakterisiert werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **[33]** zeigt ein durch Spinkopplung mit dem ⁵⁵Mn-Kern (I = 5/2, nat. Häufigkeit 100%) stark verbreitertes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 273 ppm, was einer starken Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Signal der Ausgangsverbindung **[22]** (239 ppm) entspricht. Eine ähnliche chemische Verschiebung wurde auch für **[32]** beobachtet ($\delta(^{31}\text{P}) = 277 \text{ ppm}$)^[64]. Die chemische Verschiebung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale von **[33]** zeigen hingegen keine signifikanten Unterschiede gegenüber denen von **[22]**, die durch Kopplung mit den ³¹P-Spins resultierende Aufspaltung in Pseudo-Tripletts kann aber als untrügliches Anzeichen für das Vorliegen eines Moleküls mit zwei identischen NHP-Einheiten angesehen werden. Eine Bestätigung des Vorliegens einer zweikernigen Spezies konnte außerdem durch ein Massenspektrum erfolgen. Die IR-Spektren von **[33]** zeigen insgesamt sieben νCO -Banden im Bereich von 1903 bis 2042 cm⁻¹, welche in einem ähnlichen Bereich wie die drei Banden der Ausgangsverbindung **[22]** liegen. Wie bereits bei **[32]**^[64] konnten auch hier keine Banden verbrückender CO-Liganden gefunden werden.

Durch die Isolierung von **[33]** kann zunächst bestätigt werden, dass auch die N-Mes-substituierte Spezies **[22]** eine Decarbonylierungsreaktion unter Bildung eines zweikernigen Komplexes eingehen kann. Im Vergleich zur analogen Umsetzung von **[11]** verläuft die Reaktion von **[22]** allerdings deutlich selektiver und mit besseren Ausbeuten.

Im Falle der N-Dipp-substituierten Verbindung **[32]** war in vorangegangenen Arbeiten zudem postuliert worden, dass die Bildung als Gleichgewichtsreaktion verläuft^[64]. Um diese Hypothese zu bestätigen sowie potenzielle Einflüsse auf das Gleichgewicht zu identifizieren, wurde **[32]** zunächst nach der bekannten Vorschrift im NMR-Rohr-Maßstab dargestellt. Dabei wurde nach 1 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe ein photostationärer Zustand erreicht, in dem nach Auswertung von ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren eine Mischung von **[32]** und **[11]** in einem Verhältnis von etwa 3:1 vorlagen (Abbildung 49 (a)).

Wird die so erhaltene Mischung anschließend für einige Stunden im Ölbad auf 60°C erhitzt, zeigt sich eine Änderung der Zusammensetzung, wobei die Ausgangsverbindung **[11]** zurückgebildet wird und **[32]** signifikant abnimmt (Abbildung 49 (b)). Eine erneute Bildung von **[32]** kann durch weitere Bestrahlung induziert werden. Ein Kontrollexperiment zeigte weiterhin, dass eine Rückreaktion zu **[11]** bei Raumtemperatur auch nach mehreren Tagen nicht beobachtet werden konnte.

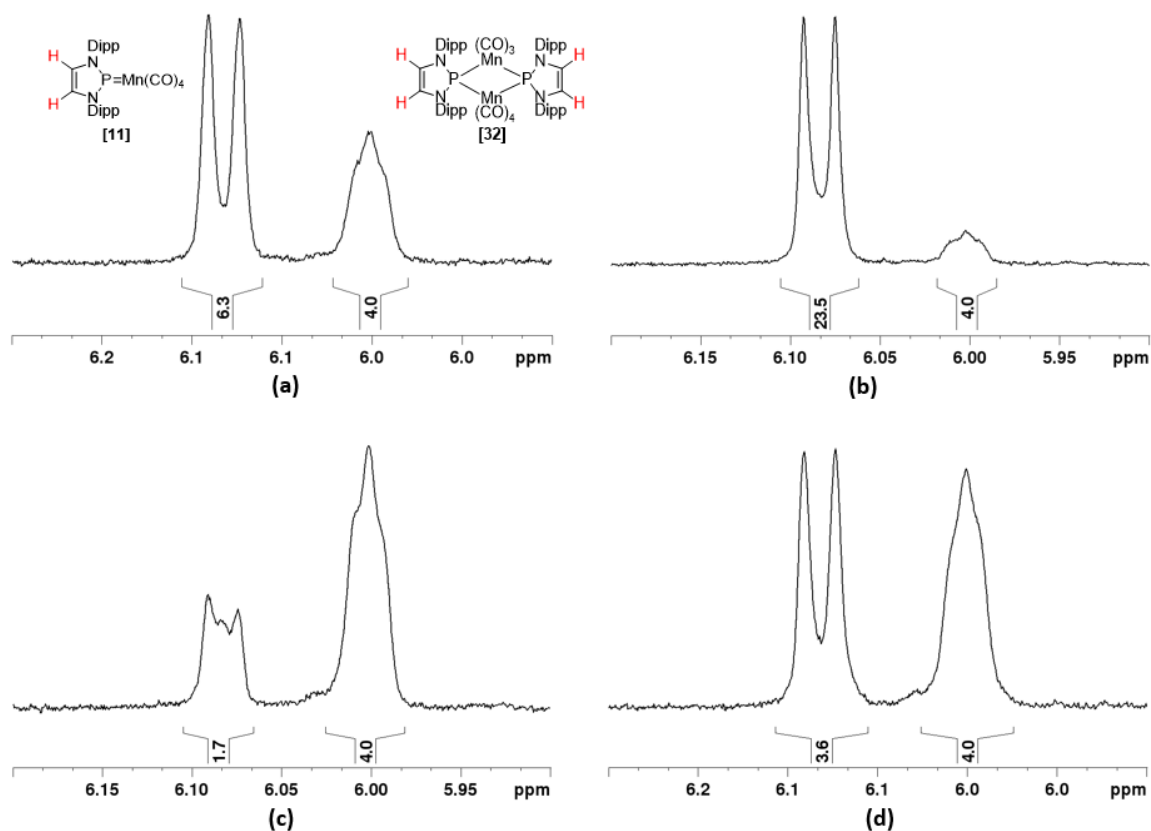


Abbildung 49 Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ Spektren einer Lösung von **[11]** in C_6D_6 (a) nach 90 Minuten Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe, (b) nach anschließendem 17-stündigem Tempern bei 60°C, (c) nach anschließender Entgasung und erneuter 40-minütiger Bestrahlung. (d) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung mit höherer Anfangskonzentration von **[11]** nach 1-stündiger Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe.

Eine weniger ausgeprägte Einflussnahme auf die Lage des Gleichgewichts kann auch durch eine Änderung der Anfangskonzentration von **[11]** in der Reaktion erreicht werden. Eine Verdopplung der eingesetzten Stoffmenge an **[11]** führt hierbei zwar zu einem sichtbaren Anstieg des Anteils von **[32]**, wenn auch nicht zu einer quantitativen Reaktion (Abbildung 49 (d)). Ein Einfluss der Konzentration an CO innerhalb des Reaktionssystems ergibt sich daraus, dass nach Entfernung des nach der initialen Bestrahlung gebildeten CO durch Entgasen und erneuter Xe-Bestrahlung der Grad der Umwandlung von **[11]** zu **[32]** weiter erhöht werden kann (Abbildung 49 (c)). Wird die Bestrahlung in einem offenen Reaktionsgefäß unter kontinuierlicher Abführung des entstandenen CO durchgeführt, kann sogar eine nahezu quantitative Umwandlung von **[11]** zu **[32]** erreicht werden (Siehe Kapitel 8.3).

In ihrer Gesamtheit bestätigen die experimentellen Befunde, dass die Umwandlung von **[11]** zu **[32]** reversibel ist und damit im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden kann. Die Bildung des Dimers erfolgt, wie für viele Decarbonylisierungsreaktionen von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen typisch, nach photochemischer Aktivierung, während

die Rückreaktion als thermische Reaktion bei höherer Temperatur abläuft. Bei Raumtemperatur ist die Einstellung des Gleichgewichts in beiden Richtungen gehemmt. Im Prinzip bestätigen die hier durchgeführten Untersuchungen die schon früher geäußerte Annahme^[64,65], dass ein Molekül **[11]** decarbonyliert und das entstandene Produkt (NHP)Mn(CO)₃ durch ein zweites Molekül **[11]** abgefangen wird. Die für die Rückreaktion notwendige thermische Aktivierung könnte weiter darauf hindeuten, dass die Reaktion durch eine thermisch induzierte Umkehrung des letzten Schritts eingeleitet wird und das wieder entstandene (NHP)Mn(CO)₃ durch CO abgefangen wird. Dies legt nahe, die Umwandlung zwischen **[11]** und **[32]** im Sinn einer zweistufigen Reaktion zu formulieren (Abbildung 50).

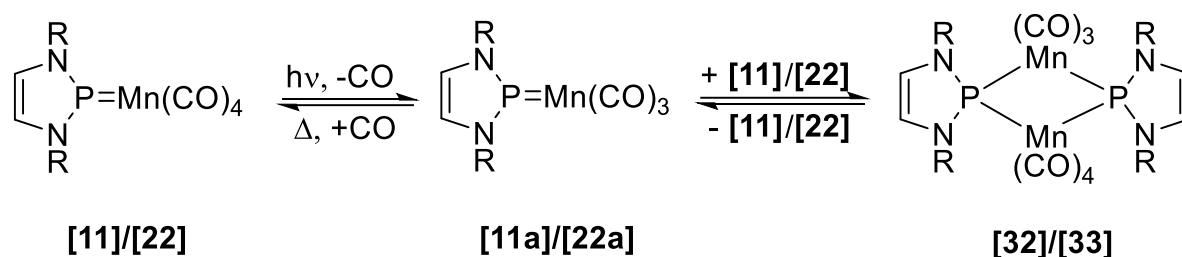


Abbildung 50 Darstellung der gegenseitigen Umwandlung zwischen **[11]** und **[32]** bzw. **[22]** und **[33]** im Sinne einer zweistufigen Gleichgewichtsreaktion über die Tricarbonyl-Intermediate **[11a]/[22a]**.

Im Unterschied zu **[32]** erwies sich der N-Mesityl-substituierte Komplex **[33]** als inert gegenüber CO. Eine Rückreaktion zum Mono-NHP-Komplex **[22]** konnte auch durch längeres Tempern auf 60°C unter erhöhtem CO-Druck (Anfangsdruck 3 bar bei Raumtemperatur) nicht erzwungen werden. Dies könnte dadurch zu erklären sein, dass der zweite Schritt des in Abbildung 50 dargestellten Reaktionsgleichgewichts stärker auf der Seite des Dimers liegt und **[33]** also eine höhere thermodynamische Stabilität gegenüber einer Dissoziation in zwei monomere NHP-Komplexe besitzt als **[32]**. Eine hohe Dissoziationsenergie von **[33]** legt nahe, dass außer der Rückreaktion zu **[22]** auch weitere Folgereaktionen erschwert werden. Ausgehend von dieser Hypothese kann insbesondere eine rationale Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Mono-NHP-Komplexe **[11]** und **[22]** bei Photolyse unter H₂ abgeleitet werden. Dabei wird angenommen, dass primär in beiden Fällen eine photochemische Decarbonylierung zu einem koordinativ ungesättigten Intermediat **[11a]** bzw. **[22a]** (Abbildung 50) erfolgt. Dieses kann entweder mit einem weiteren Molekül des Mono-NHP-Komplexes zu den Zweikernkomplexen **[32]/[33]** reagieren oder mit Wasserstoff und dem freigesetzten CO in einem (wahrscheinlich mehrstufigen) Prozess die entsprechenden Phosphankomplexe **[31]** und **[36]** bilden. Die unterschiedliche Stabilität der Zweikernkomplexe **[32]/[33]** könnte dann ausschlaggebend dafür sein, dass in beiden Fällen unterschiedliche Reaktionskanäle bevorzugt werden.

Um die Rolle von **[32]** in der Reaktion mit H₂ zu untersuchen, wurde dieses zunächst aus **[11]** generiert und anschließend unter verschiedenen Bedingungen mit H₂ umgesetzt. Die Reaktion der resultierenden Gleichgewichtsmischung ([**11**]:[**32**] = 2:1) erfolgte erneut in einem gasdichten Hochdruck-NMR-Rohr unter einem Anfangsdruck von 4 bar H₂ und wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur konnte hierbei auch nach längerer Reaktionszeit keine Umsetzung festgestellt werden. Eine Reaktion von **[32]** mit molekularem Wasserstoff blieb ebenfalls aus, nachdem die CO-Konzentration im System durch zusätzliches Aufpressen von 2 bar CO erhöht wurde. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C

waren nach 15 h Reaktionsdauer in den ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR -Spektren der Reaktionslösung jedoch die Signale des Phosphan-Metallhydridkomplexes **[31]** nachweisbar (Abbildung 51). Die Identifizierung gelingt insbesondere anhand der charakteristischen Signale des Phosphan-Wasserstoffs ($\delta(^1\text{H}) = 8.73$ ppm, d, $^1J_{\text{PH}} = 330$ Hz), des metallständigen Hydrids ($\delta(^1\text{H}) = -7.75$ ppm, d, $^2J_{\text{PH}} = 56$ Hz) sowie der C4-Protonen des N-Heterocyclischen Rings ($\delta(^1\text{H}) = 5.90$ ppm, d, $^3J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz). Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich zudem die Bildung des zugehörigen Signals des Produktes bei 137 ppm beobachten. Da eine Bildung von **[31]** bei der Umsetzung von **[11]** mit molekularem Wasserstoff in Abwesenheit des Zweikernkomplexes ausgeblieben war, kann davon ausgegangen werden, dass **[32]** tatsächlich ein notwendiges Intermediat in der Bildung von **[31]** aus **[11]** und H_2 darstellt. Bei weiterer Verlängerung der Reaktionszeit schreitet die Umsetzung bis zum vollständigen Verbrauch von **[32]** weiter fort, wobei neben der Bildung von **[31]** auch eine Erhöhung des Anteils von **[11]** in der Reaktionslösung nachweisbar ist (Abbildung 51).

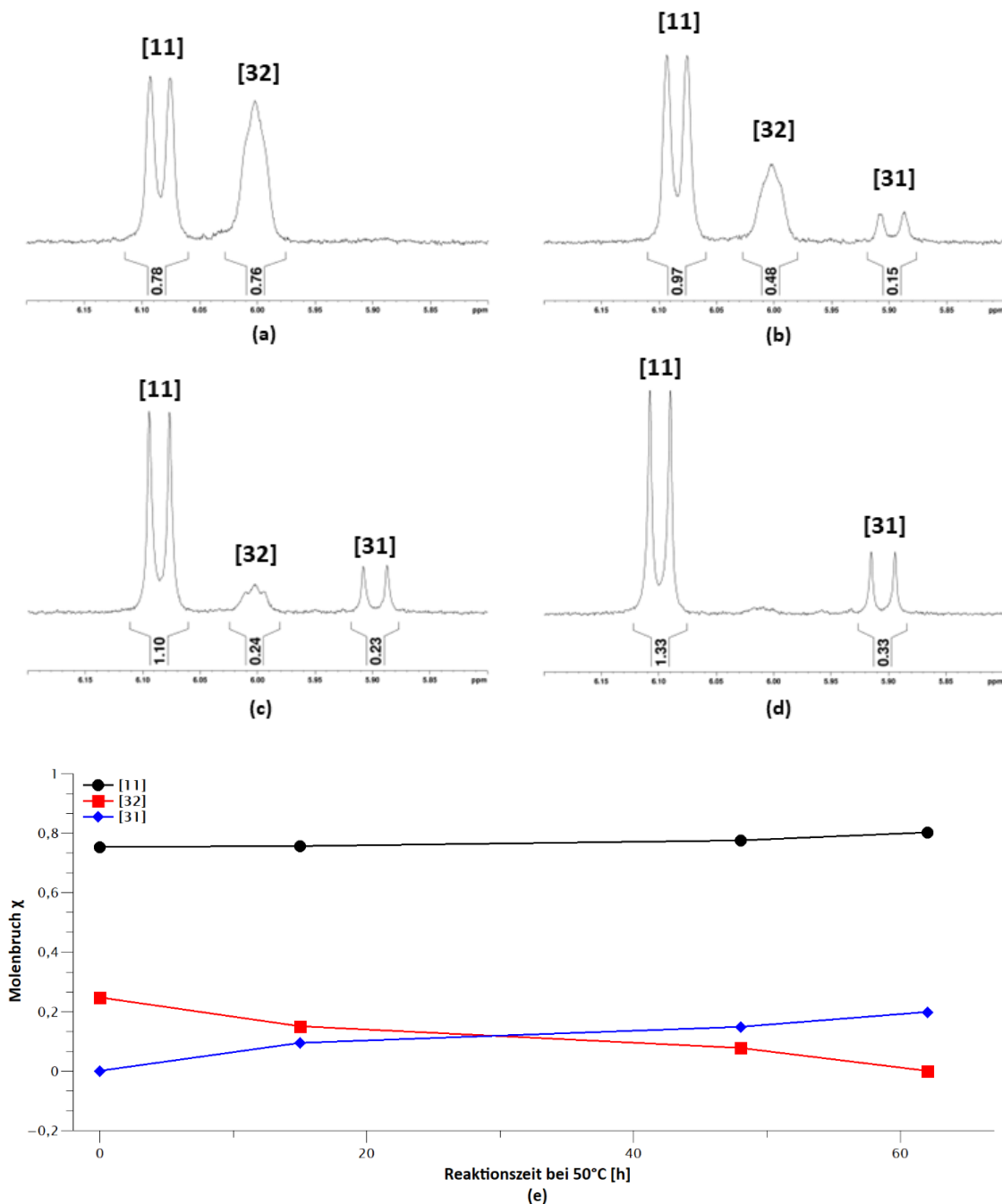


Abbildung 51 Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung einer photochemisch erzeugten Mischung aus **[11]** und **[32]** mit Wasserstoff (4 bar Anfangsdruck bei RT) bei 50°C (**a**) unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung, (**b**) nach 15 h, (**c**) nach 48 h, (**d**) nach 62 h (Referenzierung der Produktsignale jeweils auf konstant in der Lösung vorhandenes Polysiloxan (Integral = 1)) sowie (**e**) Auftragung der Molenbrüche $\chi_{[11]}$, $\chi_{[32]}$ und $\chi_{[31]}$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 50°C.

Wurde eine Lösung mit der photochemisch erzeugten Mischung von **[11]** und **[32]** vor der H_2 -Begasung zusätzlich mit 2 bar CO versetzt, konnte nach 15 h Reaktionszeit bei 50°C NMR-spektroskopisch der nahezu vollständige Verbrauch der dimeren Spezies **[32]** unter Bildung von **[31]** und **[11]** beobachtet werden (Abbildung 52).

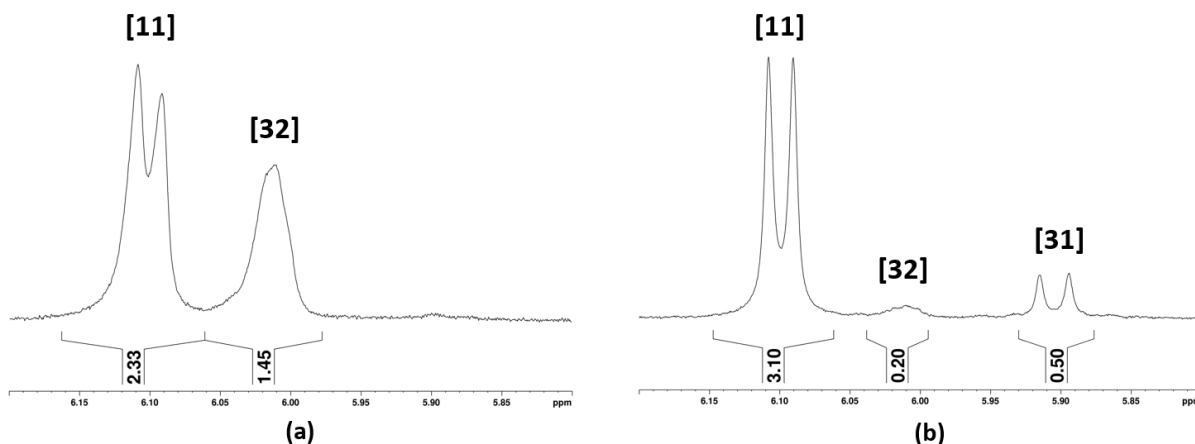


Abbildung 52 Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung einer photochemisch erzeugten Mischung aus **[11]** und **[32]** mit Wasserstoff (4 bar Anfangsdruck bei RT) nach vorgeschalteter Zugabe von CO (2 bar) bei 50°C (a) unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung, (b) nach 15 h.

Die aus Abbildung 51 und Abbildung 52 abgeleiteten Zuwächse von **[11]** bzw. **[31]** während der Reaktion mit und ohne vorgeschalteter CO-Zugabe sind in Tabelle 12 zusammengetragen.

Tabelle 12 Auflistung der Zuwächse von **[11]** bzw. **[31]** bei Umsetzung einer photochemisch erzeugten Mischung aus **[11]** und **[32]** mit Wasserstoff (4 bar Anfangsdruck bei RT) bei 50°C nach verschiedenen Reaktionszeiten. Die Zuwächse ergeben sich jeweils aus der jeweiligen Erhöhung des Integrals des zugehörigen ^1H -NMR-Signals.

Reaktionszeit bei 50°C	Zuwachs [11]	Zuwachs [31]	Verhältnis Zuwachs [11]:[31]
15 h	0.19	0.15	1.3
48 h	0.32	0.23	1.4
62 h	0.55	0.33	1.7
15 h ⁽¹⁾	0.77	0.50	1.4

⁽¹⁾Nach vorgeschalteter Zugabe von CO (2 bar)

Neben der Folgerung, dass **[32]** unter Neubildung von **[11]** und **[31]** reagiert und dass die allgemeine Reaktionsrate durch vorgeschaltete Zugabe von CO (2 bar) erhöht werden kann lässt sich ableiten, dass **[11]** in höherem Anteil als **[31]** gebildet wird. Zudem steigt dieses Verhältnis mit zunehmender Reaktionszeit und das Verhältnis von (neu gebildetem) **[11]:[31]** nach 15 Stunden Reaktionszeit erhöht sich bei höherem CO-Partialdruck. Diese Befunde sind mit einem Mechanismus vereinbar, in dem **[32]** zunächst thermisch in **[11]** und einen Tricarbonyl-Komplex **[11a]** fragmentiert. Dieser kann in Folgereaktionen sowohl mit CO ebenfalls zu **[11]** als auch erst mit H_2 und anschließend mit einem weiteren Molekül CO zu **[31]** reagieren. Dass das Verhältnis des Zuwachses von **[11]:[31]** stets Werte größer > 1 annimmt kann als Beleg dafür gesehen werden, dass beide Reaktionswege parallel beschritten werden. Bei Ausbleiben einer Primärreaktion mit CO würden **[11]** und **[31]** im Verhältnis 1:1 entstehen. Unter Hinzunahme der bereits bekannten Befunde^[64] über die thermische oder photochemische Abspaltung von H_2 aus **[31]** unter Rückbildung **[11]** kann darauf geschlossen werden, dass die beobachtete H_2 -Anlagerung reversibel verläuft (Abbildung 53).

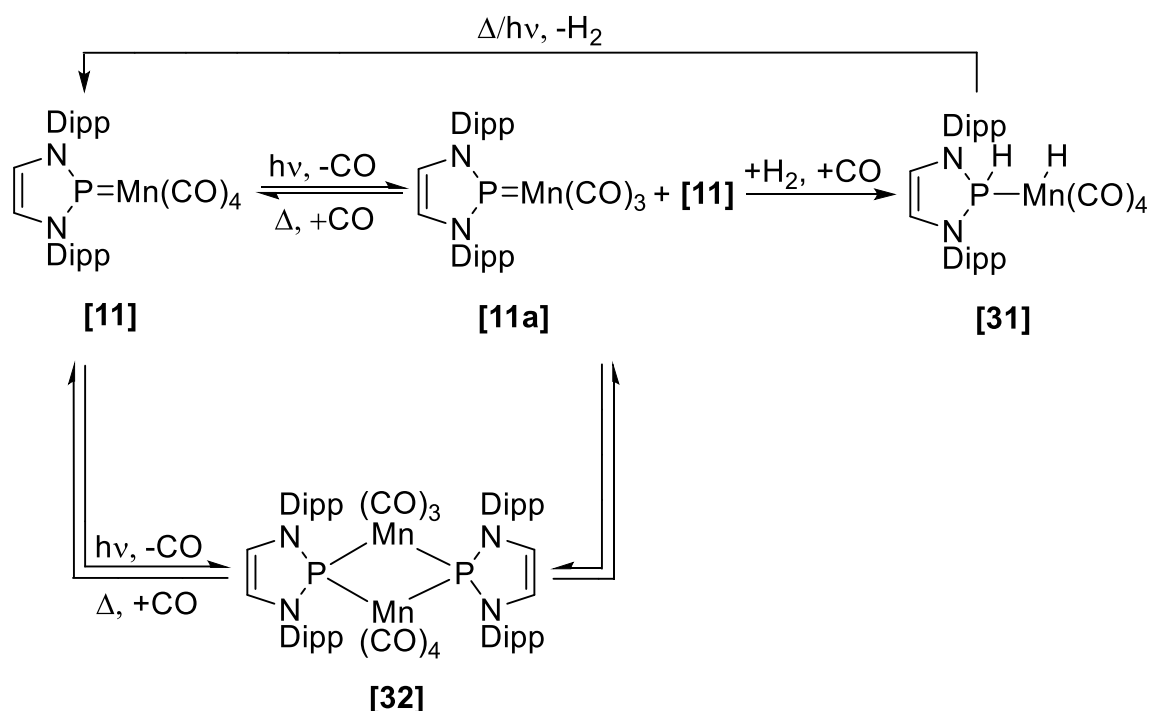


Abbildung 53 Postuliertes Reaktionsschema der reversiblen Hydrogenierung von [11] unter Bildung des Phosphan-Metallhydrid-Komplexes [31] durch Umsetzung mit molekularem Wasserstoff (4 bar) unter Bestrahlung über das Tricarbonyl-Intermediat [11a] bzw. den Zweikernkomplex [32].

Ein wesentliches Element des vorgeschlagenen Mechanismus ist, dass die Bildung von [31] eine nachgelagerte Reaktion eines Intermediats mit gasförmigem CO beinhaltet. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt, bei dem die Reaktionsmischung nach der photochemischen Erzeugung von [32] aus [11] ausgiebig entgast wurde, um im Reaktionsgefäß vorhandenes CO möglichst quantitativ zu entfernen. Nach Aufpressen von H_2 (Anfangsdruck 4 bar) und Erhitzen auf 50°C konnte auch nach über 10 Tagen Reaktionszeit keinerlei Umsetzung zu [31] beobachtet werden.

Die mechanistischen Befunde zur Reaktivität der Mangan-Komplexe [11] und [22] gegenüber H_2 werfen auch neues Licht auf das abweichende Verhalten der analogen Vanadium- ([4] und [5]) und Co-NHP-Komplexe ([14]). Dass eine Bildung von Phosphan-Metallhydriden in diesen Fällen auch unter Bestrahlung ausbleibt, dürfte nicht nur auf die ungünstige Lage des thermischen Gleichgewichts zurückzuführen sein. Vielmehr ist vermutlich entscheidend, dass diese Komplexe sowohl unter einer H_2 -Atmosphäre als auch in Abwesenheit von H_2 als photochemisch inert erscheinen. Damit fehlt eine Möglichkeit zur Generierung eines reaktiven Intermediats, das zur direkten Aktivierung von H_2 in der Lage ist. Infolgedessen ist die Reaktion nicht nur thermodynamisch nicht begünstigt, sondern auch kinetisch gehemmt.

Eine zusätzliche Evaluierung des vorgeschlagenen Mechanismus der reversiblen Hydrierung der NHP-Mangancarbonylkomplexe gelingt durch DFT-Rechnungen, die sowohl für den N-Dipp-substituierten Komplex [11] als auch für das entsprechende N-Mesityl-substituierte Derivat [22] durchgeführt wurden. Anhand dessen lassen sich sowohl die Bildung des Phosphan-Metallhydrid-Komplexes [31] als auch die unterschiedliche Reaktivität von [11] und [22] erklären. Hierzu wurden zunächst die Strukturen der beiden nach Bestrahlung der jeweiligen Monomer-Komplexe entstehenden Dimer-Spezies [32] und [33] modelliert, wobei

sich in beiden Fällen eine zweite Geometrie mit einem verbrückenden und einem terminalen NHP-Liganden **[32a]** bzw. **[33a]** lokalisieren lassen (Abbildung 54).

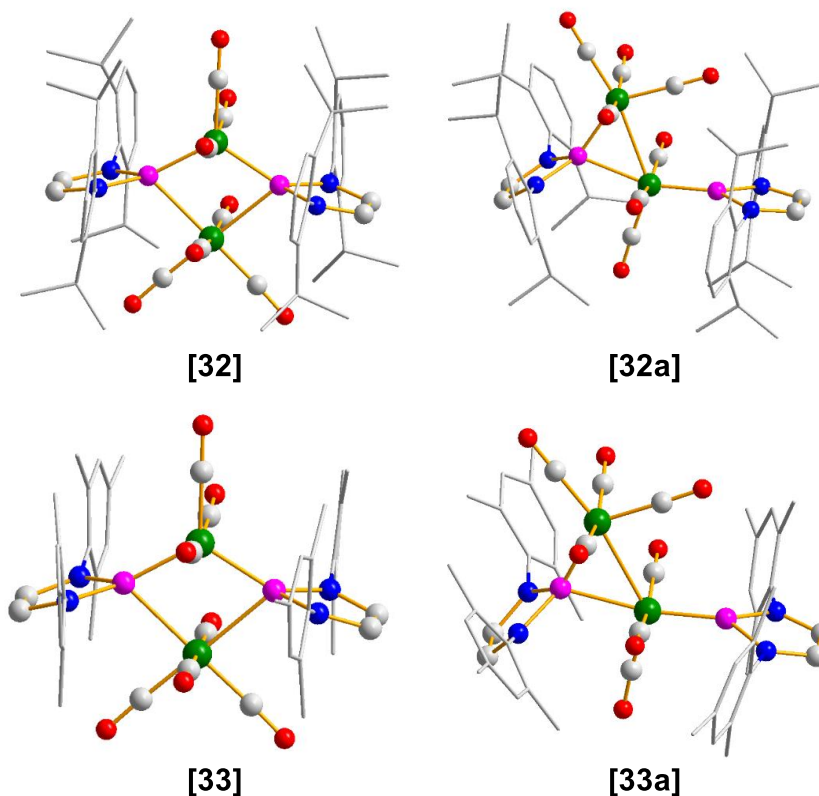


Abbildung 54 Auf DFT-Niveau (RI- ω B97x-D4/def2-svp) berechnete Energie-optimierte Molekülstrukturen der dimeren Komplexe **[32]** bzw. **[33]** sowie **[32a]** bzw. **[33a]**. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen und die N-Aryl-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt.

Die Energien der zugehörigen Gleichgewichtsreaktionen sind in Tabelle 13 dargestellt. Die dimeren Komplexe **[32]** und **[33]** mit zwei verbrückenden NHP-Liganden besitzen hierbei jeweils, wie bereits von Gediga für **[32]** angenommen^[64], die geringste Gesamtenergie. Die Bildung des „offenen“ N-Dipp-Isomers **[32a]** ist hierbei nur schwach endotherm und sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 50°C exergonisch. Es ist also davon auszugehen, dass das N-Dipp-substituierte Derivat als **[32a]** und somit in einer anderen Konstitution als die analoge N-Mes-substituierte Verbindung **[33]** vorliegt. Aufgrund der sehr ähnlichen energetischen Lage der beiden Isomere ist zusätzlich davon auszugehen, dass bei Raumtemperatur eine Fluktuation zwischen **[32]** und **[32a]** besteht und ein NHP-Ligand zwischen terminaler und verbrückender Position wechseln kann. Hierdurch kann auch begründet werden, warum NMR-spektroskopisch bei der Bildung des Dimers **[32]** stets lediglich ein einzelnes ³¹P-NMR-Signal beobachtet werden konnte.

Tabelle 13 Auf DFT-Niveau berechnete relative Energien (mit Nullpunkts-Schwingungskorrektur) ΔE_{zpe} (in kJ mol^{-1}) sowie freie Enthalpien bei Raumtemperatur/298 K (ΔG_{298K}) und 50°C/323 K (ΔG_{323K}) (in kJ mol^{-1}) für Intermediate und Teilreaktionen der Hydrierung von **[11]** bzw. **[22]**. Alle Energien wurden auf RI- ω B97x-D4/def2-tzvp// RI- ω B97x-D4/def2-svp-Niveau und die Korrekturen für die Nullpunkts-Schwingungsenergie und das chemische Potential zur Berechnung von ΔG auf RI- ω B97x-D4/def2-svp-Niveau berechnet.

Reaktion	ΔE_{zpe}	ΔG_{298K}	ΔG_{323K}
[32] \rightarrow [32a]	6.3	-5.9	7.1
[33] \rightarrow [33a]	36.4	33.5	33.5
2 [11] \rightarrow [32a] + CO	19.3	62.8	66.6
2 [22] \rightarrow [33] + CO	-6.3	29.7	32.2
[32a] \rightarrow [11] + T- [11a]	156.6	69.9	62.4
[32a] \rightarrow [11] + S- [11a]	157.4	77.0	69.9
[33] \rightarrow [22] + T- [22a]	185.1	98.0	90.4
[33] \rightarrow [22] + S- [22a]	191.3	112.6	105.5

Die Bildung des Dimers unter Decarbonylierung ist im Falle von **[32a]** schwach endotherm und deutlich endergonisch, während die analoge Bildung von **[33]** schwach exotherm, aber immer noch endergonisch verläuft. Die berechneten freien Enthalpien sind damit im Einklang mit der experimentellen Beobachtung, dass die Reaktionen zum Dimer nicht thermisch, sondern nur photochemisch initiiert werden konnten. Auch die thermische Rückreaktion der jeweiligen Dimeren **[32a]** bzw. **[33]** zu den Monomeren **[11]** bzw. **[22]** lässt sich hiermit begründen, da das Gleichgewicht bei erhöhter Temperatur auf die Seite der Monomere verschoben wird. Die Substituenten-abhängigen Trends von ΔE_{zpe} sowie ΔG können als Folge der Einschränkung der konformativen Beweglichkeit in den Dimeren als Folge zunehmender sterischer Wechselwirkung zwischen den Substituenten verstanden werden. Dies führt dazu, dass insbesondere das N-Dipp-substituierte Dimer **[32]** eine ungewöhnlich kleine Entropie besitzt.

Eine weitere Teilreaktion stellt die Dissoziation der jeweiligen Dimere **[32]** und **[33]** in jeweils ein NHP-Mangantricarbonyl- (**[11a]**/**[22a]**) sowie ein NHP-Mangantetracarbonyl-Fragment **[11]**/**[22]** dar. Die entsprechenden Tricarbonylkomplexe liegen hierbei im Grundzustand als Triplett mit Mangan-zentriertem Spin vor (T-**[11a]**/T-**[22a]**), wobei die energetisch niedrigsten Singulett-Zustände (S-**[11a]**/S-**[22a]**) nur bei wenig höheren Energien auftreten (Tabelle 13, Abbildung 55). Insbesondere im Fall von S-**[11a]** hat der Singulett-Zustand eine deutlich andere Geometrie als der Triplett-Zustand, da dieser durch eine agostische Wechselwirkung zwischen einem CO-Liganden des Metall-Fragments und einer *iso*-Propylgruppe eines N-Dipp-Substituenten stabilisiert ist. In allen Fällen verläuft die Fragmentierungsreaktion sowohl endotherm als auch endergonisch, jedoch bedarf die Bildung von **[11a]** deutlich weniger Energie als für das N-Mesityl-substituierte Derivat **[22a]**.

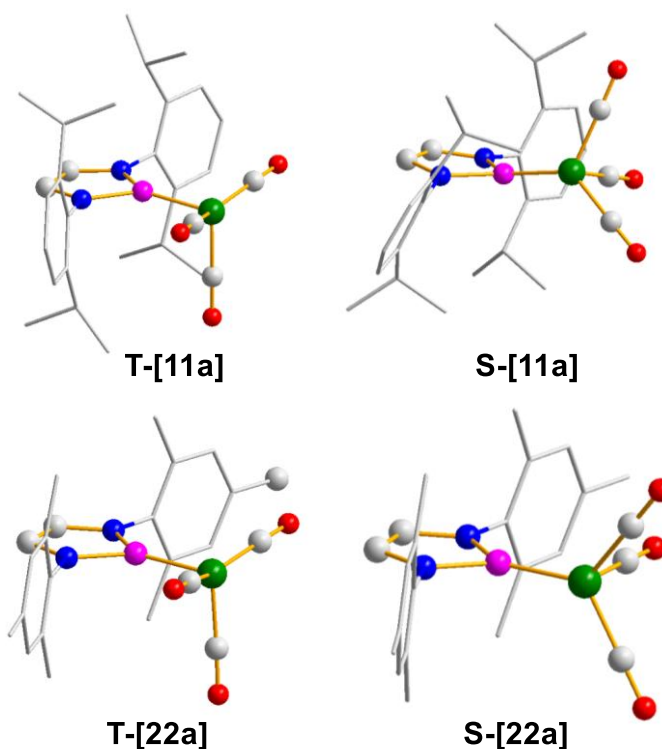


Abbildung 55 Auf DFT-Niveau (RI- ω B97x-D4/def2-svp) berechnete Energie-optimierte Molekülstrukturen der dimeren NHP-Tricarbonyl-Mangankomplexe im Triplett-Zustand **T-[11a]** bzw. **T-[22a]** sowie im Singulett-Zustand **S-[11a]** bzw. **S-[22a]**. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen und die N-Aryl-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt.

Für die bei der Fragmentierung entstandenen Tricarbonylfragmente **[11a]** bzw. **[22a]** existieren darauffolgend neben der Rückreaktion mit **[11]** bzw. **[22]** prinzipiell drei verschiedene Abfangreaktionen. Die erste dabei betrachtete Reaktion stellt die Umsetzung mit einem Äquivalent CO unter Rückbildung von **[11]** bzw. **[22]** dar. Eine zweite mögliche Umsetzung liegt in der Reaktion von **[11a]** bzw. **[22a]** mit H_2 unter Bildung der formalen Additionsprodukte **[11a]-H₂** bzw. **[22a]-H₂** (Abbildung 56).

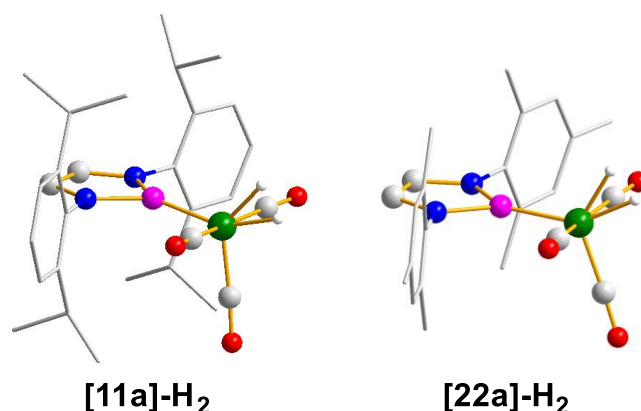


Abbildung 56 Auf DFT-Niveau (RI- ω B97x-D4/def2-svp) berechnete Energie-optimierte Molekülstrukturen H_2 -Additionsprodukte **[11a]-H₂** bzw. **[22a]-H₂**. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen und die N-Aryl-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt.

Die dritte Abfangreaktion wird durch die Reaktionen von **[11a]** bzw. **[22a]** mit einem Äquivalent der jeweiligen Phosphan-Metallhydrid-Komplexe **[31]** bzw. **[36]** beschrieben, wobei die Bildung der entsprechenden dimeren H₂-Additionsprodukte **[32a]-H₂** bzw. **[33a]-H₂** abläuft (Abbildung 57).

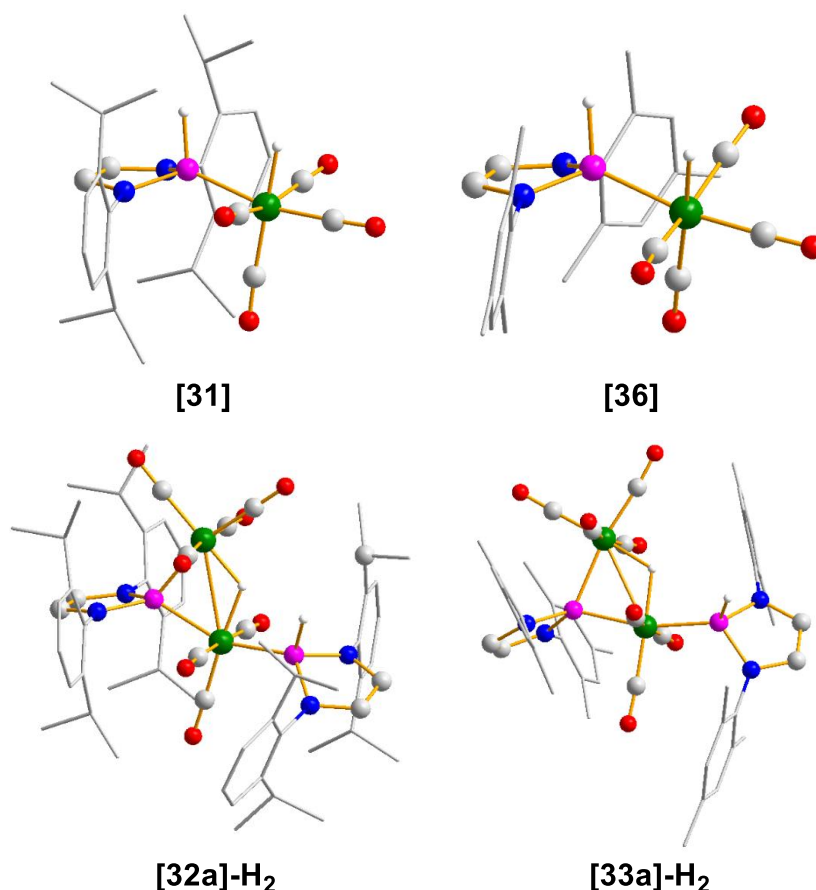


Abbildung 57 Auf DFT-Niveau (RI- ω B97x-D4/def2-svp) berechnete Energie-optimierte Molekülstrukturen Phosphan-Metallhydrid-Komplexe **[31]** bzw. **[36]** sowie der dimeren H₂-Additionsprodukte **[32a]-H₂** bzw. **[33a]-H₂**. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen und die N-Aryl-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt.

Alle drei Abfangreaktionen verlaufen laut den DFT-Rechnungen sowohl exotherm als auch exergonisch (Tabelle 14), wobei unabhängig vom N-Substituenten die Reaktion von **[11a]** bzw. **[22a]** mit CO unter Bildung der Tetracarbonylkomplexe **[11]** bzw. **[22]** jeweils die energetisch bevorzugte Reaktion darstellen sollte. Die Entstehung eines H₂-Komplexes in der Form von **[11a]-H₂** bzw. **[22a]-H₂** könnte jedoch trotzdem hervorgerufen werden, wenn die Reaktion kinetisch kontrolliert ist oder unter Bestrahlung verläuft. Hierbei würden die gebildeten Tetracarbonylkomplexe **[11]** bzw. **[22]** nach Entstehung photochemisch wieder decarbonyliert und dieser Reaktionskanal damit blockiert werden. Die Bildung des auch in den experimentellen Umsetzungen beobachteten Phosphan-Metallhydrid-Komplexes **[31]** bzw. des entsprechenden N-Mesityl-substituierten Komplexes **[36]** könnte in einer Folgereaktion von **[11a]-H₂** bzw. **[22a]-H₂** mit CO gebildet werden, welche in beiden Fällen ebenfalls stark exotherm und exergonisch abläuft (Tabelle 14).

Tabelle 14 Auf DFT-Niveau berechnete relative Energien (mit Nullpunkts-Schwingungskorrektur) ΔE_{zpe} (in kJ mol^{-1}) sowie freie Enthalpien bei Raumtemperatur/298 K (ΔG_{298K}) und 50°C/323 K (ΔG_{323K}) (in kJ mol^{-1}) für Intermediate und Teilreaktionen der Hydrierung von **[11]** bzw. **[22]**. Alle Energien wurden auf RI- ω B97x-D4/def2-tzvp// RI- ω B97x-D4/def2-svp-Niveau und die Korrekturen für die Nullpunkts-Schwingungsenergie und das chemische Potential zur Berechnung von ΔG auf RI- ω B97x-D4/def2-svp-Niveau berechnet.

Reaktion	ΔE_{zpe}	ΔG_{298K}	ΔG_{323K}
[11a] + CO \rightarrow [11]	-176.7	-139.8	-136.5
[22a] + CO \rightarrow [22]	-185.1	-134.8	-130.2
[11a] + H ₂ \rightarrow [11a] -H ₂	-101.3	-87.5	-86.2
[22a] + H ₂ \rightarrow [22a] -H ₂	-98.4	-83.3	-82.1
[11a] + [31] \rightarrow [32a] -H ₂	-109.7	-47.7	-43.1
[22a] + [36] \rightarrow [33a] -H ₂	-114.3	-60.7	-56.5
[11a] -H ₂ + CO \rightarrow [31]	-136.9	-85.8	-80.8
[22a] -H ₂ + CO \rightarrow [36]	-133.6	-82.5	-77.9
[32a] + H ₂ \rightarrow [32a] -H ₂	-62.8	-21.8	-17.6
[33a] + H ₂ \rightarrow [33a] -H ₂	-74.9	-39.8	-36.0
[32a] -H ₂ + CO \rightarrow [11] + [31]	8.4	-39.4	-43.5
[33a] -H ₂ + CO \rightarrow [22] + [36]	12.6	-22.6	-25.5

Die direkte Hydrogenierung der „offenen“ Isomere **[32a]** bzw. **[33a]** wäre unter Bildung der dimeren H₂-Additionsprodukte **[32a]**-H₂ bzw. **[33a]**-H₂ unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ebenfalls möglich, da auch diese Reaktion sowohl exotherm als auch exergonisch verläuft. Eine derartige Struktur wäre vergleichbar mit den von Lacy et al.^[95] etablierten dimeren hydrogenierten Mangancarbonyl-Komplexen mit Diphenylphosphan-Liganden **E39**. Obwohl die Bildung der Komplexe **[32a]**-H₂ bzw. **[33a]**-H₂ energetisch als möglich gilt, konnte eine solche in den experimentellen Untersuchungen NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Eine Erklärung dafür kann ebenfalls in den Ergebnissen der DFT-Rechnungen gefunden werden, indem die entsprechenden Dissoziationsreaktionen betrachtet werden. Die Dissoziationen von **[32a]**-H₂ und **[33a]**-H₂ unter Carbonylierung liefern hierbei jeweils ein Äquivalent des entsprechenden Tetracarbonylkomplexes **[11]** bzw. **[22]** sowie des Phosphan-Metallhydridkomplexes **[31]** bzw. **[36]**, wobei in beiden Fällen eine endotherme, aber exergonische Reaktion vorliegt (Tabelle 14). Die Dimeren sind also energetisch begünstigt, auf Grund ihrer geringeren Entropieterme jedoch gegenüber Dissoziation instabil, was auf eine starke Destabilisierung durch sterische Effekte zurückzuführen ist. Zudem verläuft die Reaktion des N-Dipp-substituierten Derivates stärker exotherm als für den analogen N-Mesityl-substituierten Komplex. Auch dieser Befund kann durch sterische Effekte begründet werden, wobei die hervorgerufene Destabilisierung im Falle einer N-Dipp-Substitution größer ist.

Schließlich ergeben sich für die Gesamtreaktionen ausgehend von den monomeren bzw. dimeren NHP-Mangancarbonyl-Komplexe **[11]** bzw. **[22]** sowie **[32a]** bzw. **[33a]**/**[33]** die in Tabelle 15 dargestellten relativen Energien sowie freien Enthalpien.

Tabelle 15 Auf DFT-Niveau berechnete relative Energien (mit Nullpunkts-Schwingungskorrektur) ΔE_{zpe} in (kJ mol⁻¹) sowie freie Enthalpien bei Raumtemperatur/298 K (ΔG_{298K}) und 50°C/323 K (ΔG_{323K}) (in kJ mol⁻¹) für Intermediate und Teilreaktionen der Hydrierung von **[11]** bzw. **[22]**. Alle Energien wurden auf RI- ω B97x-D4/def2-tzvp// RI- ω B97x-D4/def2-svp-Niveau und die Korrekturen für die Nullpunkts-Schwingungsenergie und das chemische Potential zur Berechnung von ΔG auf RI- ω B97x-D4/def2-svp-Niveau berechnet.

Reaktion	ΔE_{zpe}	ΔG_{298K}	ΔG_{323K}
[11] + H ₂ → [31]	-35.6	1.7	5.4
[22] + H ₂ → [36]	-31.8	0.8	4.2
[32a] + H ₂ + CO → [31] + [11]	-54.8	-61.1	-61.1
[33a] + H ₂ + CO → [36] + [22]	-62.4	-62.4	-61.5
[33] + H ₂ + CO → [36] + [22]	-25.5	-28.9	-28.1

Hierbei scheint die Hydrierung der monomeren Komplexe **[11]** und **[22]** zu **[31]** und **[36]** insgesamt zwar energetisch vorteilhaft, die Stabilisierung kann aber den Entropieverlust nicht ausgleichen und das thermische Gleichgewicht liegt auf Seiten der Ausgangskomplexe (Tabelle 15). Eine Hydrierung der dimeren Komplexe erscheint dagegen auch ohne photochemische Aktivierung prinzipiell als möglich. Die Triebkraft dieser Reaktion wäre jedoch für die N-Mesityl-substituierte Verbindung deutlich geringer unter der Annahme, dass das energetisch stabilere, zweifach NHP-verbrückte Isomer **[33]** vorliegt (Tabelle 15). Die in den Experimenten beobachteten, abweichenden Reaktivitäten der unterschiedlich N-substituierten Komplexe lassen sich also auch in den Resultaten der DFT-Rechnungen wiederfinden. Die gehemmte Reaktivität der N-Mesityl-substituierten Verbindung könnte dadurch erklärt werden, dass das vorliegende zweifach NHP-verbrückte Isomer **[33]** unreaktiv ist und eine zusätzliche Aktivierung notwendig wäre, um das benötigte „offene“ Isomer **[33a]** zu bilden. Ist diese Aktivierungsbarriere hinreichend hoch, ist die Reaktion wiederum kinetisch gehemmt. Das Vorliegen unterschiedlicher, energetisch günstigster Konformationen kann als Folge sterischer Faktoren erklärt werden, wobei die sterisch anspruchsvolleren N-Dipp-Substituenten den entsprechenden dimeren Komplex in die „offene“ Konformation von **[32a]** zwingen.

Die experimentellen Befunde und unterstützenden DFT-Rechnungen zur reversiblen Hydrierung von **[11]** mit H₂ lassen sich gut mit den erst kürzlich von Lacy et al.^[95] veröffentlichten Ergebnissen zur H₂-Aktivierung anhand eines zweikernigen Diaryl-Phosphido-Mangankomplexes **E38** vergleichen (Abbildung 58)^[95]. Die dort beobachtete und teilweise als reversibel postulierte Umsetzung zum entsprechenden hydrierten Produkt **E39** kann im Vergleich zu den Umsetzungen dieser Arbeit bereits bei thermischen Bedingungen und unter atmosphärischem H₂-Druck initiiert werden. Durch die zweikernige Struktur des vorliegenden Komplexes ergibt sich hierbei eine verbrückende Koordination eines Wasserstoffatoms zwischen beiden Metallzentren, während das zweite Wasserstoffatom an einen der Arylphosphan-Liganden gebunden wird. Wie im Falle der Umsetzung von **[11]** mit H₂ wird auch von Lacy et al. eine durch CO-Abstraktion gebildete Zwischenspezies **E40** mit freier Koordinationsstelle am Manganatom als das reaktive Schlüsselintermediat identifiziert, welches schließlich unter thermischen Bedingungen zum Hydrierungsprodukt **E39** abreagiert.

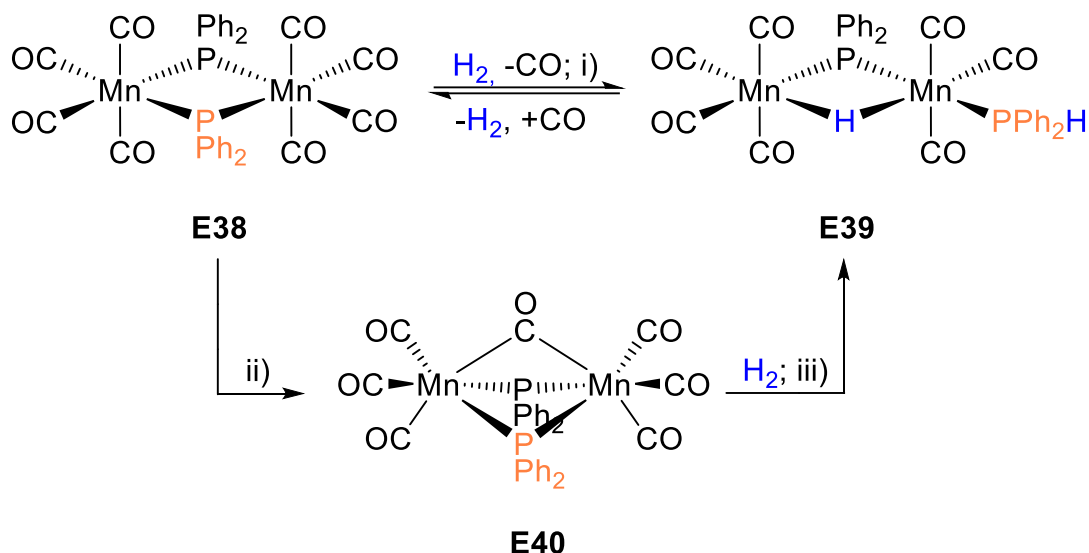


Abbildung 58 Von Lacy et al.^[95] veröffentlichte H₂-Aktivierung an **E38** unter Bildung von **E39** sowie der schrittweisen Reaktion über das Intermediat **E40**^[95]. Reaktionsbedingungen: i) Toluol, 125°C, 33 h ii) hv, DCM, 7°C iii) Benzol, 70°C, 10 h.

Neben den Untersuchungen von Lacy et al.^[95] an den genannten zweikernigen Mangankomplexes **E38** stellt die Reaktion von **[11]** mit H₂ nach dem Bisphosphenium-Chrom-Komplex **E37**^[93] erst das zweite Beispiel für eine Verbindung dar, in der die Reaktivität einer Metall-Phosphor-Doppelbindung zur kooperativen und reversiblen Anlagerung von H₂ in der Lage ist. Die Möglichkeit, das zuvor angelagerte H₂-Molekül auch auf ein Olefin wie Styrol übertragen zu können, konnte in dem Zusammenhang dazu genutzt werden, ein auf der Verwendung von **E37** als Katalysator beruhendes Protokoll zur Hydrierung eines Alkens zu etablieren^[93].

Um festzustellen, ob auch der Phosphankomplex **[31]** zur H₂-Übertragung in der Lage ist, wurde zunächst dessen Reaktion mit einer überstöchiometrischen Menge Styrol untersucht. Während bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h NMR-spektroskopisch keinerlei Umsetzung nachweisbar war, konnte nach 24 h bei 50°C in Spuren die Bildung von Ethylbenzol nachgewiesen werden, das eindeutig anhand seines charakteristischen CH₂-Signals (Quartett mit ³J_{HH} = 7.8 Hz bei 2.43 ppm) identifiziert wurde. Da die Reaktion jedoch auch bei erhöhter Temperatur nur sehr langsam voranschreitet, wurde die Reaktionslösung daraufhin für 30 Minuten mit einer Xe-Bogenlampe bestrahlt. Interessanterweise lässt sich hierbei eine deutliche Reaktionsbeschleunigung beobachten. Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung lässt sich ein deutlicher Anstieg der CH₂- und CH₃-Signale von Ethylbenzol sowie dazu korrespondierend eine Abnahme der Styrol-Signale erkennen. Zudem lässt sich in den ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren eine signifikante Abschwächung der Signale des Komplexes **[31]** erkennen, während gleichzeitig Signale auftreten, die zwei weiteren Mangankomplexen zugeordnet werden können. Einer dieser Komplexe kann als der Phospheniumkomplex **[11]** identifiziert werden, der in Spuren bereits zu Beginn der Reaktion nachweisbar war. Die Bildung dieses Produktes ist vermutlich durch thermisch oder photochemisch induzierte Dehydrogenierung von **[31]**^[64,65] zu erklären. Bei dem zweiten Komplex handelt es sich um eine bislang unbekannte Spezies, die später als ein Styrolkomplex **[34]** identifiziert wurde (siehe unten). Bei weiterer Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe schreitet die Reaktion weiter fort. Hierbei kann sowohl im ¹H- als auch im ³¹P-NMR Spektrum der Reaktionslösung

ein kontinuierlicher Rückgang der Menge an **[31]** beobachtet werden, während der Anteil an **[11]** und **[34]** parallel dazu stetig ansteigt. Ein vollständiger Verbrauch von **[31]** wird nach insgesamt 3 h Bestrahlung erreicht. Eine darüberhinausgehende Bestrahlung ruft zunächst keine weitere Reaktion hervor. Nach deutlich längerer Bestrahlungsdauer kann anhand des Auftretens eines ^{31}P -NMR-Signals bei ca. 215 ppm die Bildung einer geringen Menge eines weiteren P-haltigen Produkts nachgewiesen werden. Eine genaue Identifizierung dieser Spezies erfolgte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht.

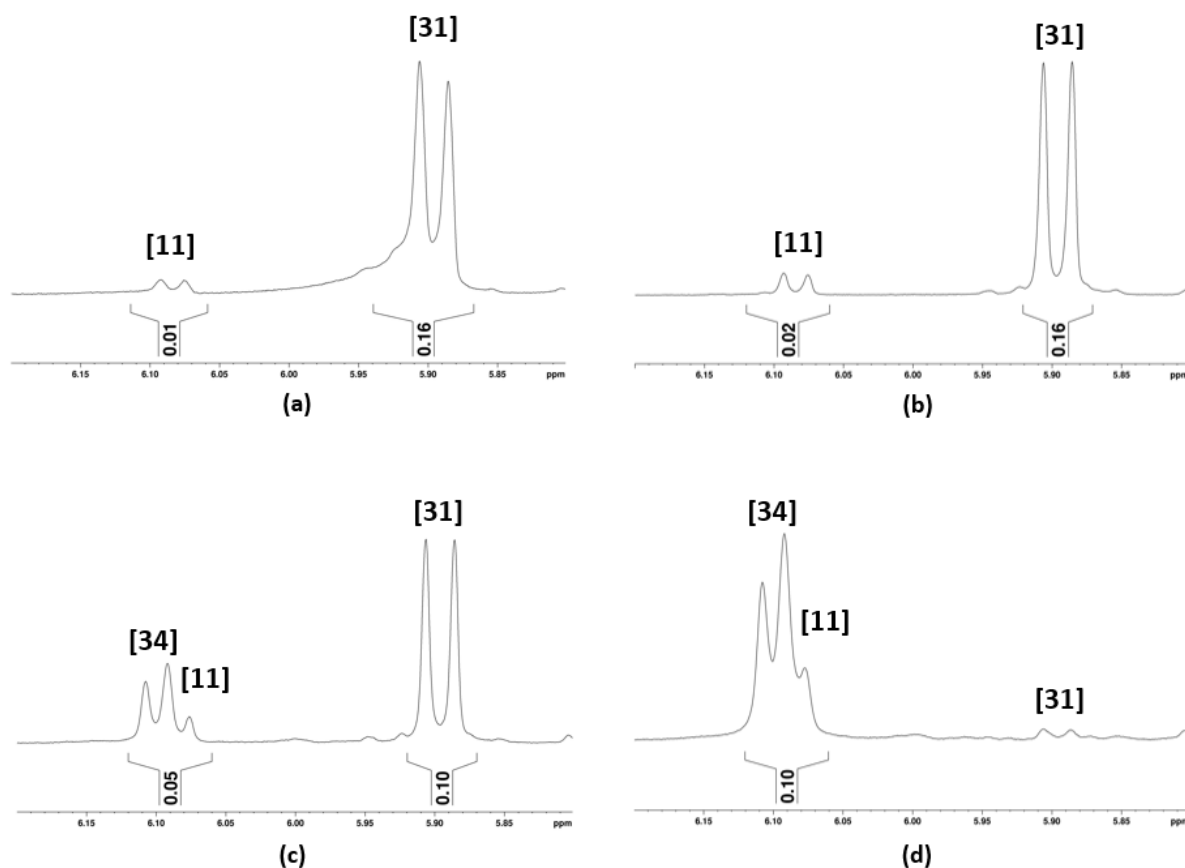


Abbildung 59 Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung einer Mischung aus **[11]** und **[31]** mit Styrol **(a)** zu Beginn der Reaktion, **(b)** nach 24 h bei 50°C , **(c)** nach anschließender 30-minütiger Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe, **(d)** nach insgesamt 3-stündiger Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe.

In Abbildung 59 sind zur Veranschaulichung die relevanten Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren im Bereich der am NHP-Ring gebundenen Protonen der auftretenden Verbindungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion dargestellt. Die Quantifizierung der Produkte erfolgt hierbei mittels der Integralverhältnisse der C4-Protonen, jeweils referenziert gegen konstant in der Lösung vorhandenes Polysiloxan (Integral = 1).

Die Bildung des Styrolkomplexes **[34]** war auch nachweisbar, wenn **[11]** in Abwesenheit von H_2 mit Styrol umgesetzt wurde. Die Reaktion wurde auch hier in einem gasdicht verschlossenen, druckbeständigen NMR-Rohr durchgeführt. Bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur kann hierbei zunächst keine Reaktion beobachtet werden. Nach Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe lässt sich jedoch bereits nach wenigen Minuten die Bildung von **[34]** und ein sehr geringer Anteil der dimeren Spezies **[32]** beobachten. Durch weitere Bestrahlung lässt sich die Reaktion weiter vorantreiben, bis nach 2 h Reaktionsdauer

ein stationärer Zustand erreicht ist, in dem nach Integration der ^{31}P -NMR-Signale die Komplexe **[11]**, **[32]** und **[34]** mit relativen Anteilen von ca. 1:0.1:3 vorliegen (Abbildung 60).

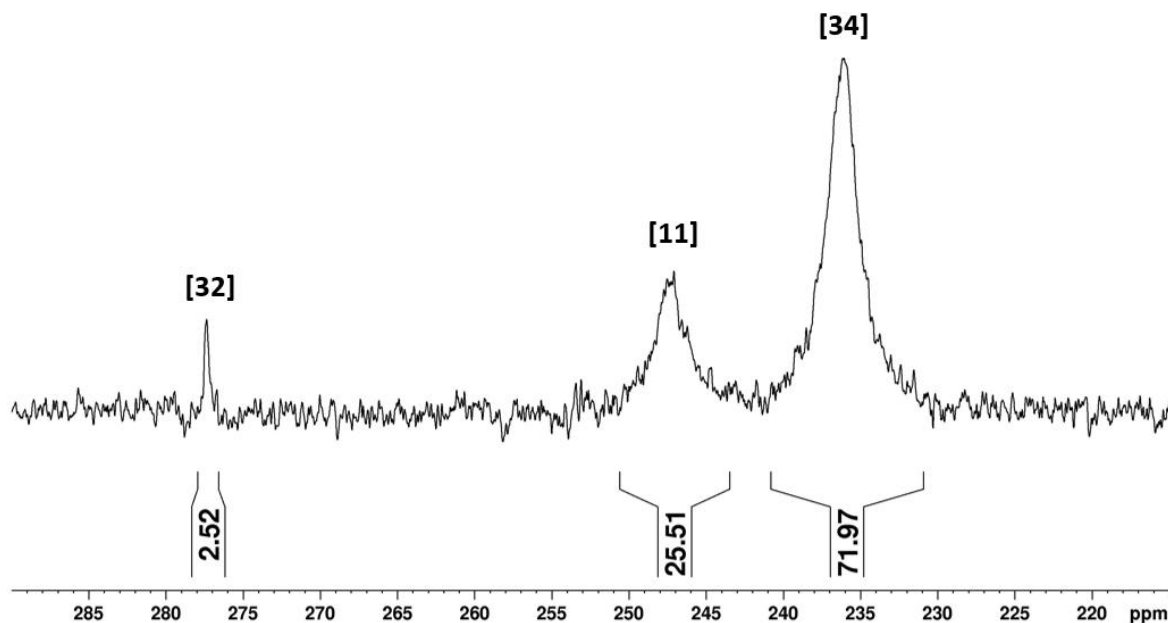


Abbildung 60 Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Umsetzung von **[11]** mit überschüssigem Styrol nach 2 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe.

Das Erreichen eines stationären Zustands bei unvollständigem Umsatz von **[11]** sowie die Bildung von **[32]** aus **[11]** in einer Decarbonylierungsreaktion erscheinen hierbei nicht verwunderlich, da beides unter den vorliegenden Bedingungen bereits zuvor beobachtet werden konnte (s.o.). Auch wenn die Bildung von **[34]** nicht vollständig selektiv erfolgt, kann seine Konstitution eindeutig aus einer Analyse von 1D- (^1H , ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) und 2D-NMR-Spektren (^1H , ^{31}P -HMQC, ^1H -COSY) des Produktgemischs abgeleitet werden (Abbildung 61).

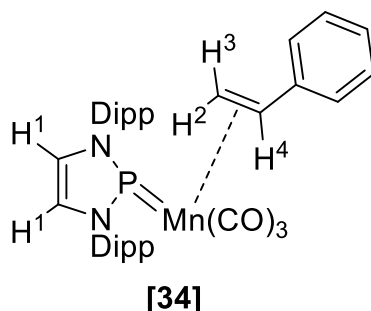


Abbildung 61 Aus spektroskopischen Daten abgeleitete Molekülstruktur von **[34]**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein stark verbreitertes Signal bei 236 ppm beobachtet. Lage und Breite des Signals, welche durch die Spinkopplung mit dem benachbarten ^{55}Mn -Kern hervorgerufen wird, sprechen für das Vorliegen eines Phospheniumkomplexes. Die zur in Abbildung 61 beschriebenen Struktur von **[34]** zugehörigen Signale der Wasserstoffatome am N-Heterocyclischen Ring H^1 ($\delta(^1\text{H}) = 6.11$ ppm) sowie an den *iso*-Propylgruppen des N-Dipp-Substituenten können über 2D-NMR-Spektren identifiziert werden. Das Auftreten von zwei Septetts ($\delta(^1\text{H}) = 3.41$ und 3.28 ppm; $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) und vier Dubletts ($\delta(^1\text{H}) = 1.48$, 1.24 , 1.15 , 1.12 ppm; $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) für die Wasserstoffatome der *iso*-Propylgruppen belegt hierbei das

Vorhandensein zweier unterschiedlicher N-Dipp-Gruppen. Diese Anisochronie kann durch das Vorliegen eines mono-substituierten, „side-on“ koordinierten Olefins erklärt werden. Die Protonen am N-Heterocyclischen Ring H^1 erscheinen näherungsweise als Dublett-Signal ($^3J_{PH} = 6.0$ Hz), das aber durch Signale anderer Komponenten überlagert ist, so dass die Multiplizität nicht eindeutig festzulegen ist. Das Vorhandensein eines Styrol-Liganden kann durch Kreuzpeaks im $^1H,^{31}P$ -HMQC-NMR-Spektrum belegt werden. Die Lage der für die vinyllischen Protonen $H^2 - H^4$ beobachteten Signale bei 2.46, 2.78 und 4.54 ppm ist typisch für einen Komplex mit π -koordinierter Doppelbindung. Das Auftreten deutlicher NOESY-Korrelationen zwischen den Signalen von H^2 , H^3 und Protonen der N-Dipp-Einheiten spricht für eine räumliche Struktur, in der die Protonen H^2 und H^3 deutlich den N-Dipp-Substituenten des N-Heterocyclischen Ringes zugewandt sind. Zudem kann für H^4 eine eindeutige Kopplung zu den aromatischen Protonen des Styrol-Restes in einem 1H - 1H -COSY-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Signale der durch COSY-Kreuzpeaks zu Vinylprotonen identifizierten Phenyl-Protonen bei ca. 7.0 – 7.2 ppm sprechen letztlich für das Vorliegen eines freien, nicht an Mangan koordinierten Phenyl-Substituenten.

Die Anwesenheit einer $Mn(CO)_3$ -Gruppierung kann aus dem IR-Spektrum nicht eindeutig abgeleitet werden, da nur zwei der zu erwartenden drei Banden sicher identifiziert werden können. Eine dritte Bande ist möglicherweise durch eine Bande von **[11]** überlagert und kann schließlich nur unter Vorbehalt zugeordnet werden (Abbildung 62).

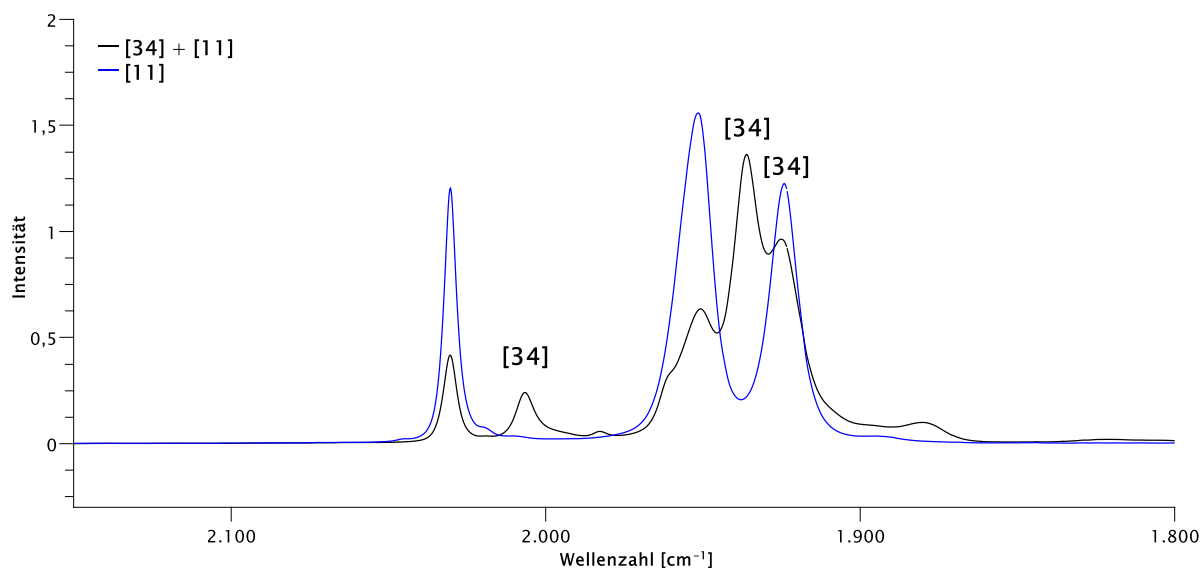


Abbildung 62 Ausschnitt der IR-Spektren (Bereich der CO-Valenzschwingungen) der Produktmischung aus **[32]**, **[34]** und **[11]** (schwarz) sowie eines Referenzspektrums von **[11]** (blau; beide Messungen in C_6D_6).

Um zu klären, ob das Auftreten von **[32]** in der Produktmischung auf eine unproduktive Nebenreaktion zurückgeht oder dieses Produkt im Fall der Reaktion von **[11]** mit H_2 ebenfalls eine mögliche Vorstufe bei der Bildung des Styrolkomplexes **[34]** darstellt, wurde die Reaktion einer isolierten Probe von **[32]** mit überschüssigem Styrol in Abwesenheit von H_2 untersucht. Die Reaktion wurde erneut in einem abgeschlossenen und gasdichten Hochdruck-NMR-Rohr durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur lässt sich auch nach 24 h Reaktionszeit zunächst keine Umsetzung erkennen, **[32]** liegt neben Styrol unverändert vor. Interessanterweise lässt sich jedoch bei Erhöhung der Temperatur auf $50^\circ C$ bereits nach

einer Stunde eine signifikante Abnahme des ^{31}P -NMR-Signals von **[32]** erkennen. Parallel dazu ist die Bildung des neutralen Mangantetracarbonylkomplexes **[11]** und des Komplexes **[34]** sowohl im ^{31}P - als auch im ^1H -NMR-Spektrum nachweisbar. Ein vollständiger Umsatz von **[32]** wird innerhalb von 27 h bei 50°C erreicht (Abbildung 63).

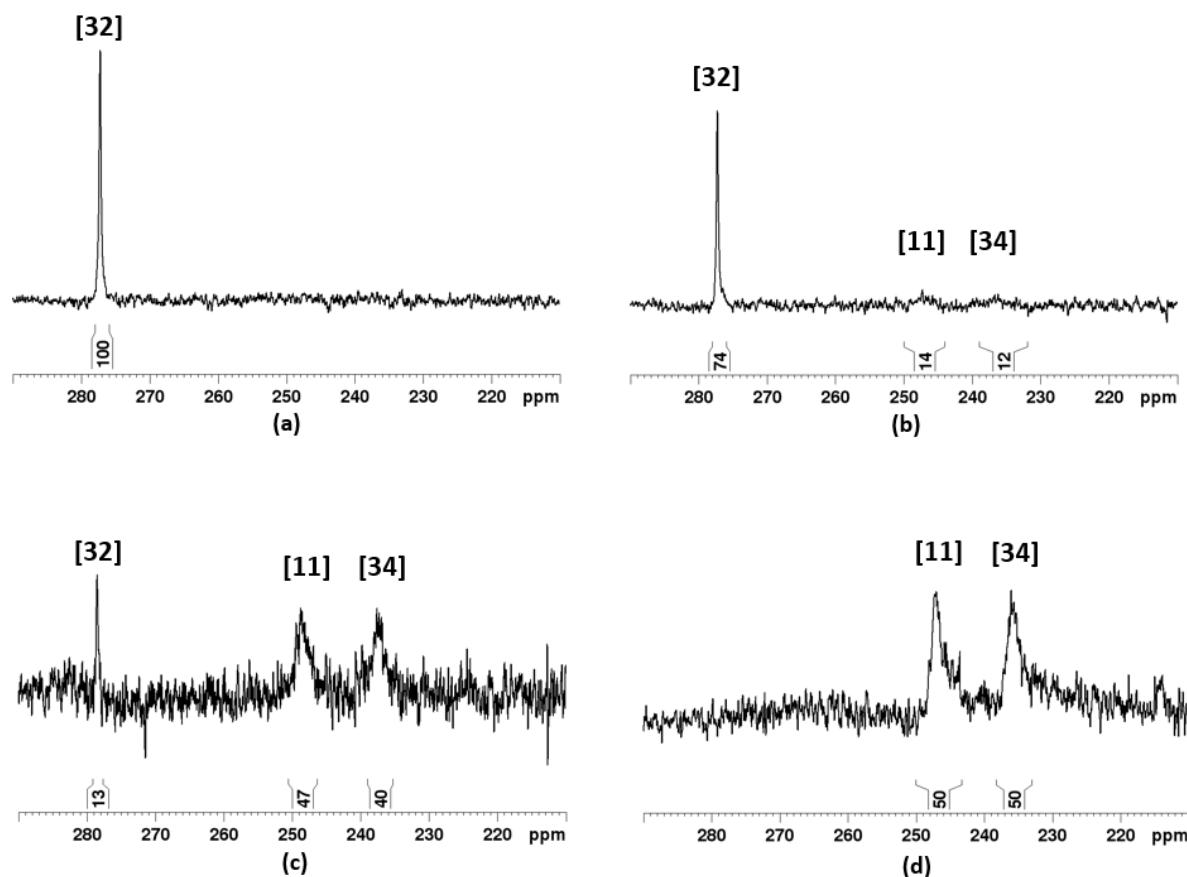


Abbildung 63 Ausschnitte der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Reaktion von **[32]** mit Styrol bei 50°C (a) zu Beginn der Reaktion, (b) nach 1 h, (c) nach 13 h, (d) nach 27 h. Normierung der Gesamtsumme aller Signalintegrale auf 100.

Aus der Integration geeigneter ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale kann dabei abgeleitet werden, dass die beiden Produkte **[11]** und **[34]** jeweils in äquimolarer Menge gebildet werden.

Zur Verfolgung der weiteren Reaktion der erhaltenen Produktmischung mit H_2 wurde die Reaktionslösung in flüssigem N_2 eingefroren, zweifach entgast und das NMR-Rohr mit H_2 (Gesamtdruck 4 bar) beladen. Nach Auftauen der Mischung und Aufbewahrung bei Raumtemperatur war innerhalb von 24 h keine Reaktion nachweisbar. Nach 48 h bei 50°C kann in den ^1H - und ^{31}P -NMR Spektren der Lösung ein deutlicher Rückgang von **[34]** und ein korrespondierender Anstieg an **[11]** beobachtet werden. Zusätzlich ist im ^1H -NMR-Spektrum die Entstehung von Ethylbenzol sowie ein Rückgang des Gehaltes an Styrol eindeutig nachweisbar. Die bei 50°C vergleichsweise langsam ablaufende Reaktion lässt sich durch Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe weiter beschleunigen, so dass bereits nach wenigen Minuten ein deutlicher Anstieg an Ethylbenzol zu beobachten ist. Die Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzol schreitet bei fortgesetzter Bestrahlung weiter fort, allerdings lässt sich mit zunehmender Reaktionszeit auch ein Abbau von **[34]** und schließlich auch **[11]** sowie die Bildung neuer phosphorhaltiger Produkte beobachten. Als eines dieser Produkte kann der Phosphan-Metallhydridkomplex **[31]** identifiziert werden. Nach insgesamt 40 Minuten

Bestrahlungsdauer sind sowohl **[11]** als auch **[34]** nahezu vollständig verbraucht, während **[31]** nunmehr die dominante phosphorhaltige Komponente in der Lösung repräsentiert.

Die Beobachtung, dass die Reaktion von **[32]** mit Styrol in Abwesenheit von H_2 äquimolare Mengen an **[34]** und **[11]** liefert, bestätigt die aus den IR-Daten nicht eindeutig ableitbare Annahme, dass es sich bei **[34]** um einen Mangantricarbonylkomplex handelt. Die bei der nachfolgenden Umsetzung mit H_2 erhaltenen Befunde legen weiter nahe, dass **[34]** in der Hydrierung von Styrol als mögliches Intermediat auftreten kann, das nach thermischer oder photochemischer Aktivierung zu Ethylbenzol hydriert werden kann. Bei Reaktionsverfolgung über 1H -NMR-Spektroskopie kann nach insgesamt 240 min. Bestrahlung ein Umsatz von 60% des eingesetzten Styrols festgestellt werden, während in Abwesenheit von **[11]** unter gleichen Reaktionsbedingungen keine Bildung von Ethylbenzol beobachtet wurde. Bei einer Katalysatorladung von 28 mol-% ergibt sich theoretisch eine „turn over number“ (TON) von 1.34, wobei allerdings die partielle Zersetzung von **[11]** über den Zeitraum der Reaktion unberücksichtigt blieb. Da die Hydrierung von mehr als einem Äquivalent Styrol pro Mol NHP-Komplex **[11]** möglich ist, kann die betrachtete Reaktion prinzipiell als katalytisch angesehen werden. Die Tatsache, dass bei Reaktion mit H_2 und Styrol sowohl **[31]** als auch **[34]** beobachtet werden, legt nahe, dass sowohl die Bindung von H_2 als auch die Hydrierung von Styrol über ähnliche Reaktionskanäle verlaufen können. Ausgehend von dieser Hypothese kann für die Gesamtumsetzung von **[11]** mit Styrol und H_2 eine Reaktionssequenz formuliert werden, in der **[11]** zunächst zu einer hypothetischen Tricarbonyl-Zwischenstufe **[11a]** decarbonyliert wird. Diese kann durch Reaktion mit H_2 zu **[32]** oder mit Styrol zu **[34]** reagieren. Prinzipiell wäre auch eine weitere Umsetzung mit H_2 und CO zu **[31]** möglich, dieser Reaktionspfad scheint jedoch in Gegenwart von überschüssigem Styrol nicht begünstigt. Die Beobachtungen, dass **[34]** und **[11]** auch aus **[32]** und Styrol zugänglich sind und **[32]** mit CO zu **[11]** zurückreagieren können, belegt, dass zumindest einige Schritte reversibel sind. Eine Entscheidung darüber, ob die involvierten thermischen Reaktionen eher nach assoziativen oder dissoziativen Mechanismen verlaufen, kann auf Grundlage der vorliegenden Befunde nicht abschließend geklärt werden. Für einen assoziativen Reaktionsverlauf könnte die Reaktion von **[32]** mit Styrol als bimolekulare Reaktion bezeichnet werden, bei der die Abspaltung von **[11]** konzertiert mit dem Angriff von Styrol oder sogar als nachgelagerte Reaktion verläuft. Ein dissoziativer Reaktionspfad würde eine vorgelagerte Dissoziation von **[32]** voraussetzen, wobei das dabei entstehende, ungesättigte Tricarbonyl-Fragment **[11a]** anschließend durch Styrol abgefangen wird. Eine Unterscheidung der beiden Varianten wäre prinzipiell durch kinetische Messungen möglich, die mit dem verfügbaren Instrumentarium im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mit hinreichender Präzision durchführbar erschienen und deshalb unterblieben. Auch für die Hydrierung von Styrol können prinzipiell zwei verschiedene Reaktionspfade formuliert werden. Neben der Reaktion von H_2 mit **[34]** wäre außerdem eine Umsetzung von **[31]** mit Styrol denkbar. Auch hier könnten möglicherweise kinetische Messungen eine abschließende Aussage darüber ermöglichen, welchem der beiden Reaktionspfade die höchste Wahrscheinlichkeit zugebilligt werden kann. Derartige kinetische Messungen werden jedoch dadurch stark erschwert, dass einige Reaktionsschritte erst nach photochemischer Aktivierung ablaufen und dass auch der Austausch von H_2 zwischen Lösung und Gasphase inklusive eines möglichen Konzentrationsgefälles mit einbezogen werden

müsste. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit verfügbaren Instrumentarium konnten diese Messungen ebenfalls nicht durchgeführt werden.

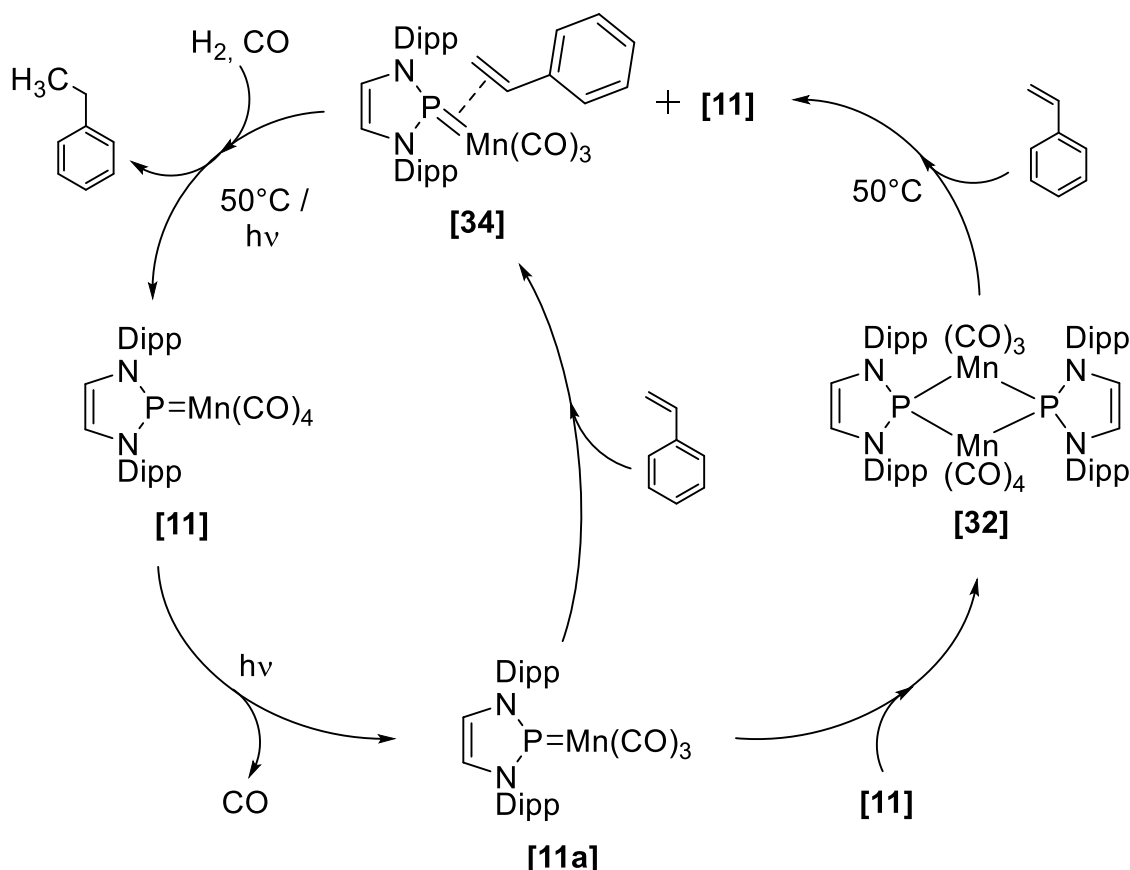


Abbildung 64 Darstellung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter Bildung der reaktiven Intermediate **[11a]**, **[32]** und **[34]**.

Überraschenderweise zeigen der N-Mesityl-substituierte Komplex **[22]** bzw. dessen Dimer **[33]** vergleichbare Reaktivitäten gegenüber Styrol wie **[11]** bzw. **[32]**. So werden Anzeichen für die Bildung eines zu **[34]** analogen Styrolkomplexes auch bei der Reaktion von **[22]** mit Styrol erhalten. Allerdings findet hier eine Reaktion nicht bereits bei leicht erhöhter Temperatur statt, sondern wird erst durch mehrstündige Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe induziert. Dieser Befund ist im Einklang mit der bereits festgestellten hohen thermodynamischen Stabilität und geringen Dissoziationsneigung von **[33]**, schreibt aber auch den N-Mes-substituierten Verbindungen **[22]** bzw. **[33]** die grundsätzliche Befähigung zur Hydrierung von Styrol zu. Bei einer anschließenden Umsetzung des Styrolkomplexes mit H_2 bzw. einer direkten Umsetzung von **[22]** mit Styrol und H_2 kann analog zu **[11]** die Bildung einer überstöchiometrischen Menge an Ethylbenzol beobachtet werden, weshalb auch hier von einer katalytischen Reaktion gesprochen werden könnte. Allerdings zersetzt sich der katalytisch aktive Mangankomplex **[22]** deutlich schneller, weshalb auf tiefere Untersuchungen und quantitative Studien in diesem Fall verzichtet wurde.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass mit **[11]** nach den Bis-NHP-Chromcarbonylkomplexen von Birchall^[93] ein zweites Beispiel gefunden werden konnte, in denen NHP-Komplexe die Hydrogenierung eines Alkens vermitteln können. Auch wenn die katalytische Leistungsfähigkeit des untersuchten Systems im Vergleich zu etablierten Systemen noch nicht zufriedenstellend erscheint, liefern die vorliegenden Ergebnisse eine erste Bestätigung der grundsätzlichen katalytischen Befähigung eines Typs von Komplexen, für den ein Einsatz als Katalysator bislang unbekannt war. Die dargestellten Befunde können daher als potenzieller Einstiegspunkt für weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet gesehen werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten NHP-Vanadiumcarbonylkomplexe erstmals durch Salzmetathese ausgehend von entsprechenden 2-Halogen-Diazaphospholenen dargestellt und charakterisiert werden (Abbildung 65).

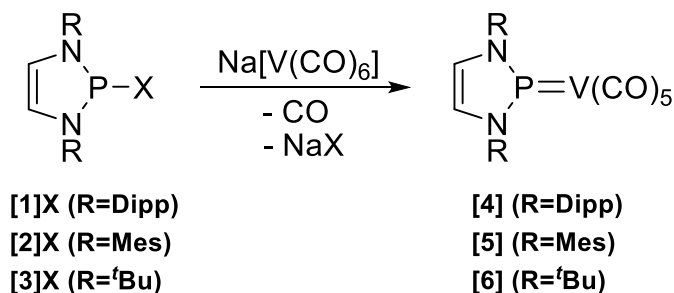


Abbildung 65 Darstellung der NHP-Vanadiumcarbonylkomplexe [4] – [6].

Im Vergleich zu bereits bekannten NHP-Carbonylkomplexen des Cobalts^[64] oder Mangans^[64] verlief im Falle der Vanadiumverbindungen [4] bis [6] die Salzmetathese nicht spontan. Quantitative Umsetzungen konnten nur unter Bestrahlung mit einer Xenon-Bogenlichtlampe erzwungen werden, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den deutlich erhöhten sterischen Anspruch des Metallcarbonyl-Fragmentes zurückzuführen ist. Strukturell zeigen die beiden kristallographisch charakterisierten Komplexe [4] und [5] typische Merkmale von Phospheniumkomplexen sowie einige Parallelen zu den analogen Cobalt- und Mangan-Verbindungen. Anhand NMR- sowie IR-spektroskopischer Daten konnte der starke π -Akzeptor-Charakter der NHP-Liganden in allen drei dargestellten Komplexen belegt werden.

In Reaktionen von [4] mit $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ sowie MeLi konnte jeweils ein nukleophiler Angriff am Phosphoratom des Komplexes beobachtet werden, was zur Bildung der ionischen Phosphankomplexe **Li[9]** und **Li[10]** führte. Im Gegensatz zu analogen Mangan-Phospheniumkomplexen konnte jedoch durch weitere Umsetzung mit einer Protonenquelle keine Überführung in einen Phosphan-Metallhydridkomplex beobachtet werden (Abbildung 66). Die ausbleibende Bildung eines formalen H_2 -Additionsproduktes kann vermutlich auf die bereits gesättigte Koordinationsumgebung des Vanadiumcarbonyl-Fragmentes zurückgeführt werden.

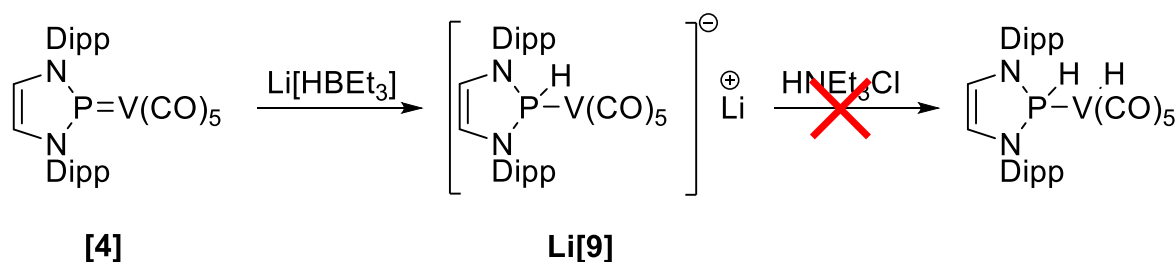


Abbildung 66 Versuche zur Hydrogenierung von [4] durch sukzessiven H/H^+ -Transfer.

Die deutlich unterschiedliche Reaktivität der Mangan-, Cobalt- und Vanadium-Verbindungen bezüglich der sukzessiven formalen H_2 -Addition konnte durch die Betrachtung von DFT-Rechnungen sowie durch die Interpretation von cyclovoltammetrischen Messungen zunächst verifiziert und letztlich begründet werden. Danach kann den in dieser Arbeit dargestellten

Vanadium-Verbindungen zwar die höchste Hydrid-Affinität zugeschrieben werden, die anschließende Protonenaufnahme ist jedoch im Vergleich zu den Cobalt- sowie Mangan-Komplexen deutlich erschwert.

Als ein weiterer Reaktionspfad für den NHP-Vanadiumkomplex **[4]** konnte die schon für analoge Mangan-Komplexe nachgewiesene^[66] C4-Deprotonierung am N-Heterocyclischen Ring des NHP-Liganden erschlossen werden. Die hierbei gebildete anionische Spezies **Li[4]** konnte durch Reaktion mit Trimethylchlorsilan in die C4-silylierte Verbindung **[21]** überführt werden, welche vollständig charakterisiert werden konnte (Abbildung 67).

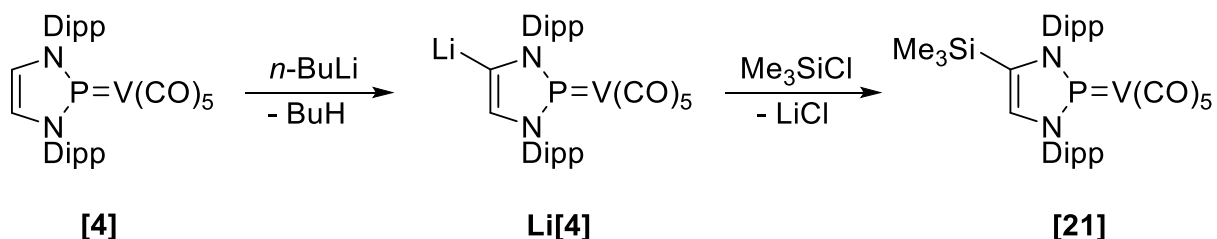


Abbildung 67 Darstellung des C4-metallierten Komplexes **Li[4]** sowie dessen Überführung in die C4-silylierte Spezies **[21]**.

Während bisher nur Phospheniumkomplexe mit Übergangsmetallen der Gruppen 6-10 bekannt waren^[37,51-54], konnten mit **[4]** – **[6]** erstmals Vertreter mit Metallen der 5. Gruppe erschlossen werden. Durch Reaktionsstudien sowie durch unterstützende elektrochemische sowie quantenchemische Studien konnte eine Untersuchung der dieser Komplexe durchgeführt werden, welche den dargestellten Verbindungen teilweise enge Parallelen zu bereits bekannten Verbindungen wie beispielsweise die ligandenzentrierte Reaktivität gegenüber Nukleophilen unter Angriff am Phosphor- oder Ring-Kohlenstoff-Atom attestiert.

Neben der Darstellung neuartiger NHP-Übergangsmetallcarbonylkomplexe war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Weiterentwicklung von Substitutionsreaktionen am C4-Ringatom der NHP-Mangantetracarbonylkomplexe **[11]**^[64] sowie **[22]**^[99]. In diesem Zusammenhang konnte ein bereits früher beobachteter Radikalbildungsprozess ausgehend von **[22]** weiter aufgeklärt werden. Durch weiterführende Studien konnte die entstandene Radikalspezies als Diazabutadienyl-Radikalanion **[24r]⁻** identifiziert werden und ein tiefergehendes Verständnis der bei Versuchen zur C4-Deprotonierung auftretenden Nebenreaktion erlangt werden.

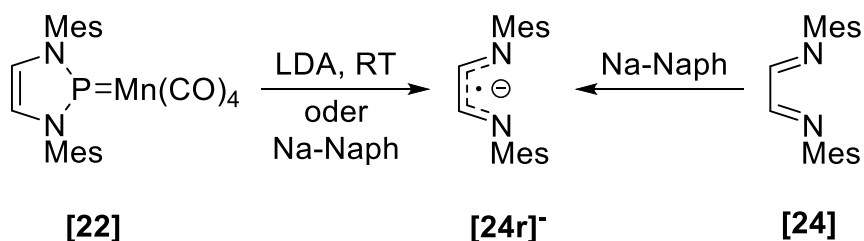
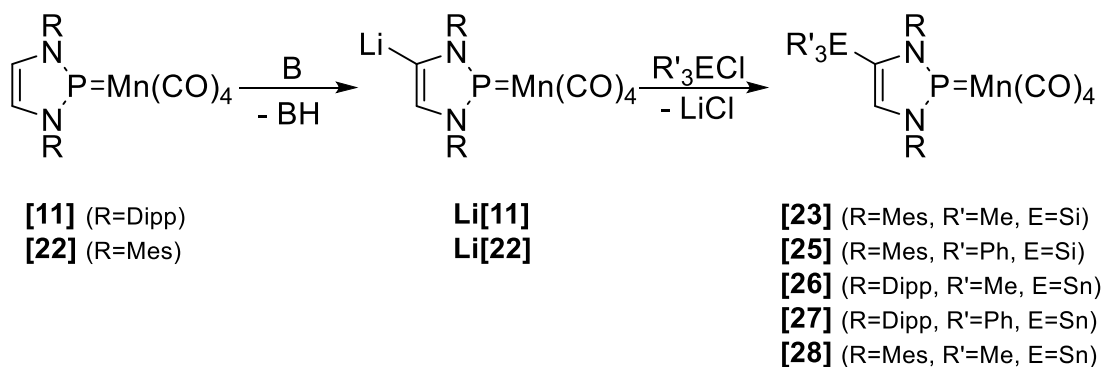


Abbildung 68 Darstellung der Bildung von **[24r]⁻** aus **[22]** sowie **[24]**.

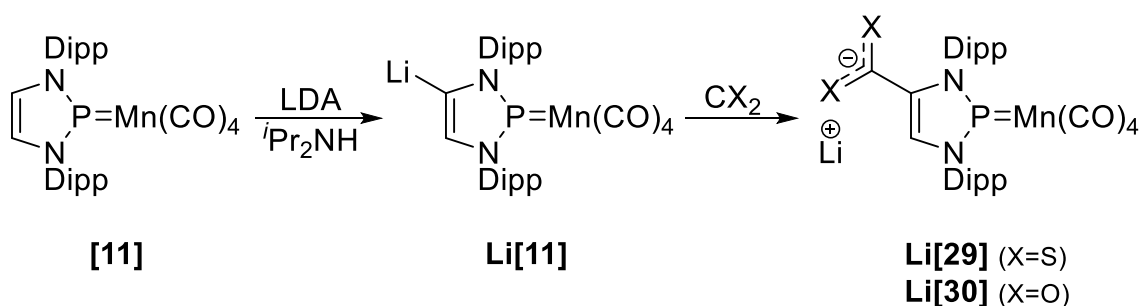
Unter Berücksichtigung der neu erlangten Erkenntnisse gelang zudem die gezielte Darstellung und Charakterisierung der C4-silylierten Komplexe **[23]** und **[25]** sowie der stannylierten Analoga **[24]** – **[26]** (Abbildung 69).

Abbildung 69 Darstellung der C4-funktionalisierten Komplexe **[23]** und **[25]** – **[28]** (B = *n*-BuLi oder LDA).

Die Produkte konnten spektroskopisch und zum Teil kristallographisch charakterisiert werden. Die Analyse spektroskopischer Daten legt nahe, dass die Einführung eines Silyl- oder Stannylsubstituenten die Donor-/Akzeptor-Eigenschaften des NHP-Liganden nicht maßgeblich beeinflusst.

Die Struktur von **[26]** im Kristall bestätigte zudem den Erhalt typischer Strukturmerkmale von Phospheniumkomplexen wie eine trigonal planare Koordinationsumgebung am Phosphoratom und eine verkürzte Phosphor-Metallbindung mit partiellem Doppelbindungscharakter. Die stannylierten Komplexe **[26]** – **[28]** bieten prinzipiell einen Zugang zu Stille-artigen Kreuzkupplungsreaktion^[136]. Eine entsprechende Reaktivität konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

In Versuchen zur Einbringung einer CS₂ – oder CO₂ – Gruppe an der C4-Position des N-Heterocyclischen Ringes konnten spektroskopische Hinweise auf die Existenz der erwarteten Substitutionsprodukte **Li[29]** und **Li[30]** gefunden werden, diese konnte jedoch nicht in Reinform isoliert und weitergehend untersucht werden.

Abbildung 70 Versuche zur Darstellung der CS₂ – sowie CO₂ – substituierten Mangancarbonylkomplexe **Li[29]** und **Li[30]**.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die Reaktivität von NHP-Carbonylkomplexen gegenüber molekularem Wasserstoff untersucht. In vorangegangenen Arbeiten^[64] konnte für die auch in dieser Arbeit bearbeiteten NHP-Mangancarbonylkomplexe keine direkte Umsetzung mit H₂ nachgewiesen werden. Es konnten jedoch eine sukzessive Umsetzung mit einer Hydridquelle und anschließender Protonierung die Bildung eines formalen H₂-Additionsproduktes, sowie die kooperative Reaktivität von **[11]** anhand der katalytischen Dehydrogenierung von Amminboran^[64,65] etabliert werden. Aufbauend auf aktuellen Arbeiten an Bis-NHP-Chromcarbonylkomplexen, für die erstmals die reversible Umsetzung eines Phosphenium-Komplexes mit molekularem Wasserstoff realisiert werden konnte,^[93,96] gelang im Rahmen

dieser Arbeit auch die Umsetzung des NHP-Mangancarbonylkomplexes **[11]** mit molekularem Wasserstoff zum Additionsprodukt **[31]**. Als entscheidend für den Erfolg erwies sich die Durchführung unter Überdruck (4 bar H_2) und die photochemische Initiierung der Reaktion durch Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe. Durch weitergehende Reaktionsstudien sowie durch unterstützende DFT-Rechnungen konnte einerseits die Reversibilität der Reaktion bestätigt werden, als auch eine bereits aus vorigen Arbeiten bekannte dimere Spezies **[32]** sowie ein quantenchemisch berechneter Tricarbonylkomplex **[11a]** als die Schlüsselintermediate der Reaktion ausgemacht werden (Abbildung 71).

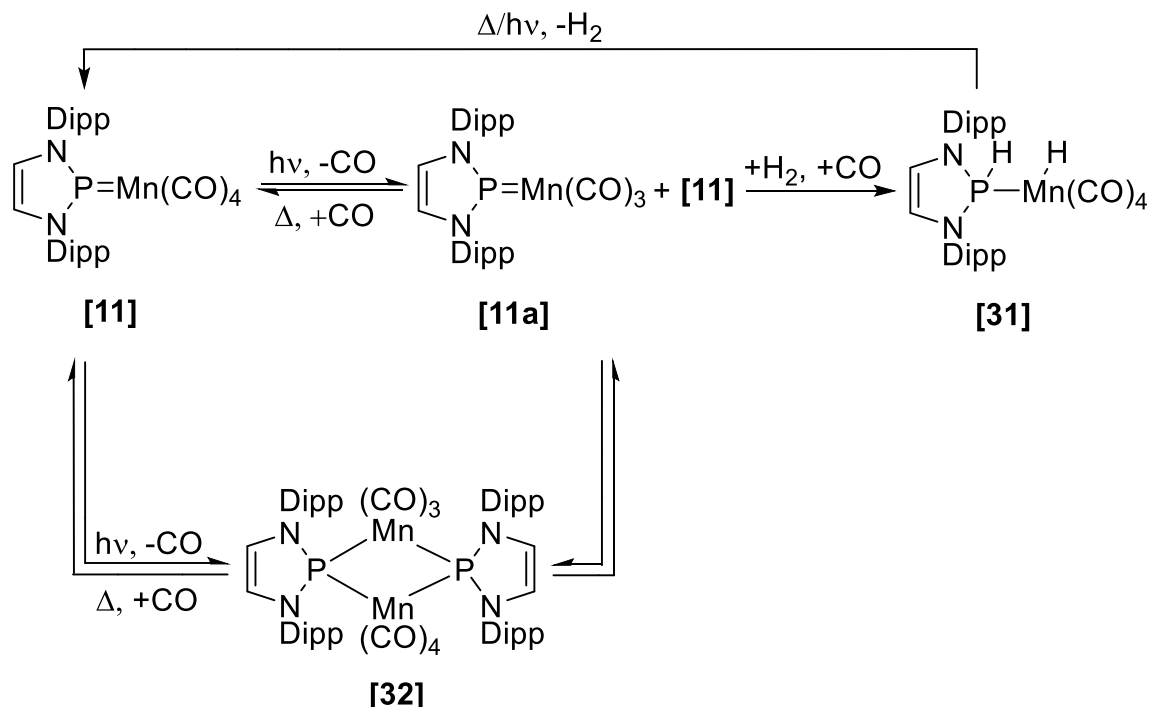


Abbildung 71 Darstellung der reversiblen Bildung von **[31]** durch Addition von molekularem H_2 an **[11]** über das dimere Intermediat **[32]** bzw. über das Tricarbonyl-Intermediat **[11a]**.

In Untersuchungen der analogen Reaktion des N-Mesityl-substituierten Komplexes **[22]** konnte gezeigt werden, dass in diesem Fall zwar die photochemische Decarbonylierung zu einem Zweikern-Komplex **[33]** gelingt, die Hydrogenierung aber nicht mehr möglich ist. Für eine analoge Reaktivität der in dieser Arbeit erstmals dargestellten Vanadiumverbindung **[4]** sowie der bereits bekannten Cobaltverbindung **[14]**^[64] wurden keine Anzeichen gefunden. Als entscheidender Faktor konnte die photochemische Inaktivität beider Komplexe ausgemacht werden. Diese Befunde konnten zudem durch die Ergebnisse von DFT-Rechnungen argumentativ unterstützt werden.

Im abschließenden Teil dieser Arbeit konnte zudem eine direkte Anwendung dieser neu ergründeten Reaktion in der Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzol gefunden werden. Wie die strukturverwandten Bis-NHP-Chromkomplexe^[93] erwies sich auch der Mangan-Komplex **[11]** als prinzipiell in der Lage, unter H_2 – Atmosphäre (4 bar) die Hydrierung von Styrol zu Ethylbenzol zu vermitteln. Durch eingehende Analyse spektroskopischer Befunde konnten hierzu mögliche Einzelschritte der Reaktion aufgeklärt und experimentell nachvollzogen werden und zudem ein potenzieller Reaktionsmechanismus für die zugrundeliegende Reaktion aufgestellt werden (Abbildung 72).

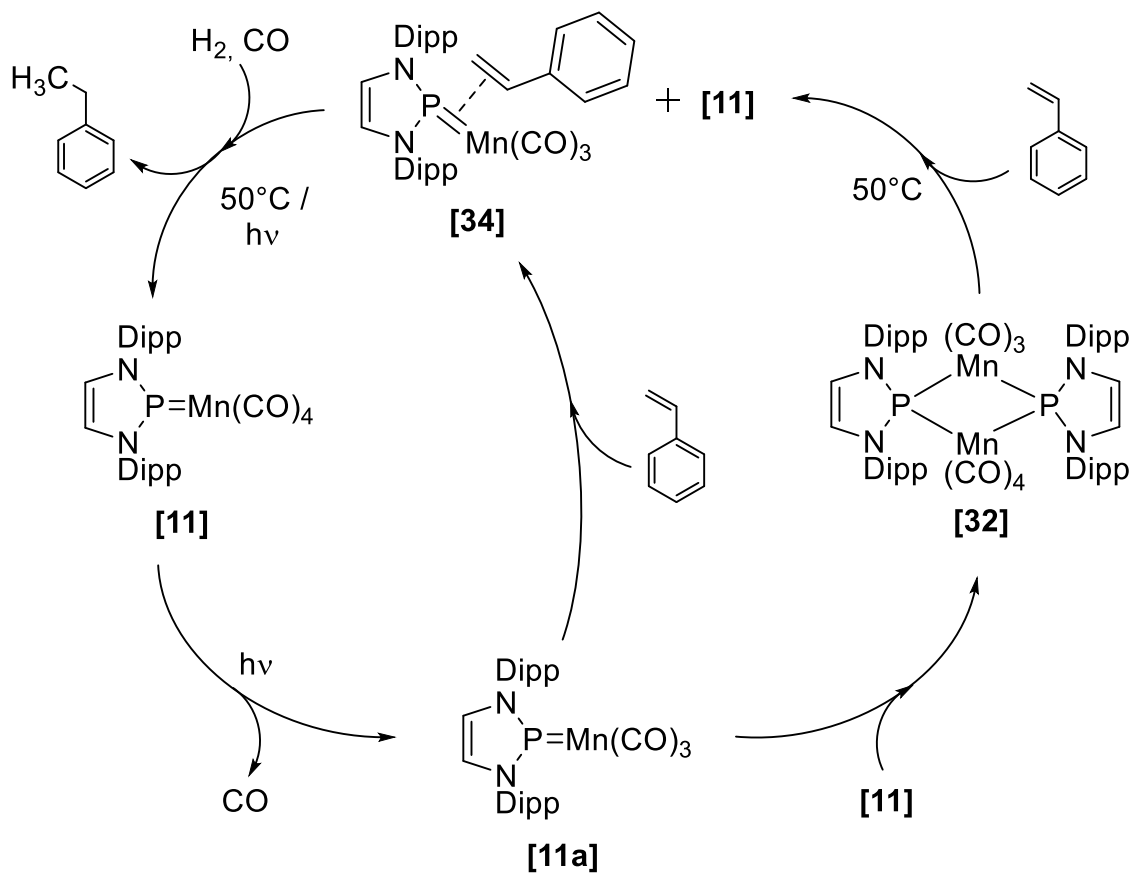


Abbildung 72 Darstellung des postulierten Katalysezyklus der Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter Bildung des Addukt-Komplexes **[34]**.

[11] konnte neben den strukturverwandten Bis-NHP-Chromkomplexen^[93] als eines der wenigen Beispiele für Phospheniumkomplexe etabliert werden, die in derartigen Reaktionen aktiv sind.

7 Conclusion

In this dissertation, the synthesis of NHP-vanadium carbonyl complexes via salt metathesis starting from corresponding Halogen-substituted Diazaphosphenes as well as the characterization of these complexes are reported (Figure 1).

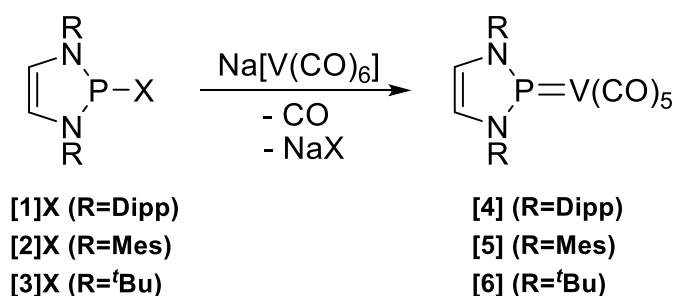


Figure 1 Synthesis of the NHP-vanadium carbonyl complexes [4] – [6].

Compared to already known NHP-carbonyl complexes of cobalt^[64] or manganese^[64], in the case of the vanadium compounds [4] to [6] the salt methasis did not proceed spontaneously. Quantitative conversion could only be obtained after irradiation with a Xenon arc lamp, which is most likely due to the significantly increased steric demand of the metal carbonyl fragment. The molecular structures of the two crystallographically characterized complexes [4] and [5] reveal typical characteristics of phosphonium complexes as well as some parallels to the analogous cobalt and manganese complexes. Based on NMR and IR spectroscopic data the strong π -acceptor character of the NHP ligands could be proven in all of the synthesized complexes.

In reactions of [4] with Li[HBET₃] as well as MeLi, a nucleophilic attack on the phosphorus atom of the complex could be observed in each case, leading to the formation of the ionic phosphane complexes Li[9] and Li[10]. In contrast to analogous manganese phosphonium complexes, however, no conversion into a phosphane metal hydride complex could be observed by further reaction with a proton source (Figure 2). The lack of formation of a formal H₂ addition product can probably be attributed to the already saturated coordination environment of the vanadium carbonyl fragment.

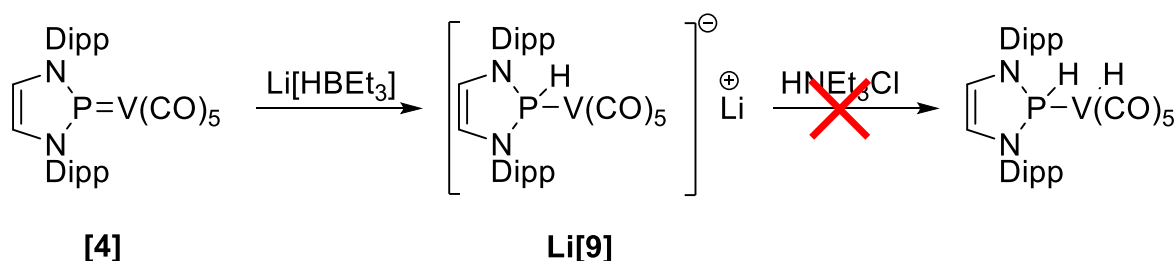


Figure 2 Experiments on the hydrogenation of [4] by successive H-/H⁺ transfer.

The clearly different reactivity of the manganese, cobalt and vanadium compounds with regard to successive formal H₂ addition could first be verified and eventually proven with the help of DFT studies as well as by interpreting cyclic voltammetric measurements. According to this, the vanadium compounds can be attributed the highest hydride affinity, but the

subsequent proton uptake is significantly less favored compared to the cobalt as well as manganese complexes.

As an additional reaction pathway for the NHP-vanadium complex **[4]**, the C4-deprotonation of the N-heterocyclic ring of the NHP ligand could be developed, which has already been demonstrated for analogous manganese complexes^[66]. The anionic species **Li[4]** formed in this process could be converted into the C4-silylated compound **[21]** by reaction with trimethylchlorosilane, which could be fully characterized (Figure 3).

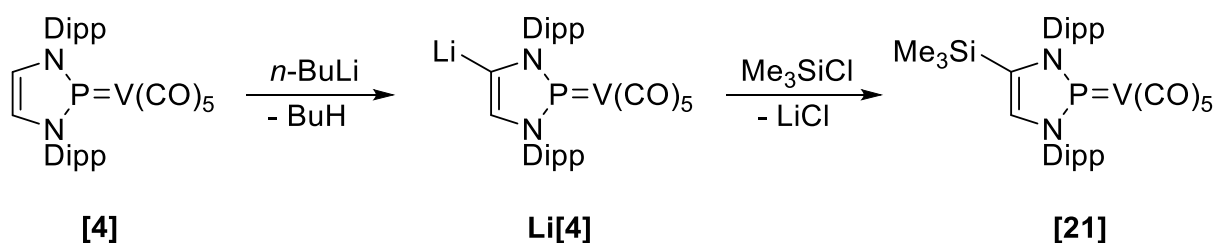


Figure 3 Reaction of **[4]** with *n*-BuLi under formation of **Li[4]** and subsequent preparation of **[21]**.

While up to now only phosphonium complexes with transition metals of groups 6-10 were known^[37,51-54], with **[4]** - **[6]** representatives with metals of group 5 could be accessed for the first time. Through reaction studies as well as supporting electrochemical and DFT studies, an investigation of these complexes could be carried out. Partially close parallels to already known compounds such as the ligand-centred reactivity towards nucleophiles under attack at the phosphorus or C4-atom of the N-heterocyclic ring could be attested.

Besides the preparation of novel NHP transition metal carbonyl complexes, another goal of this dissertation was the further development of substitution reactions at the C4 ring atom of NHP manganese tetracarbonyl complexes **[11]**^[64] and **[22]**^[99]. In this context, a previously observed radical formation process based on **[22]** could be further elucidated. Additional studies identified the resulting radical species as diazabutadienyl radical anion **[24r]⁻** and provided a deeper understanding of the side reaction occurring in C4 deprotonation experiments.

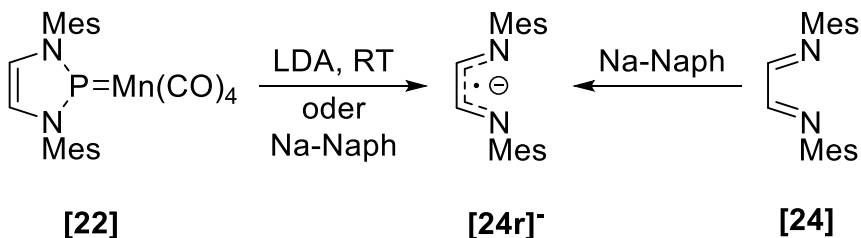


Figure 4 Synthesis of **[24r]⁻** starting from **[22]** or **[24]**.

Taking into account these newly acquired insights, the targeted synthesis and characterization of the C4-silylated complexes **[23]** and **[25]** as well as the stannylated analogues **[24]** - **[26]** was also successful (Figure 5).

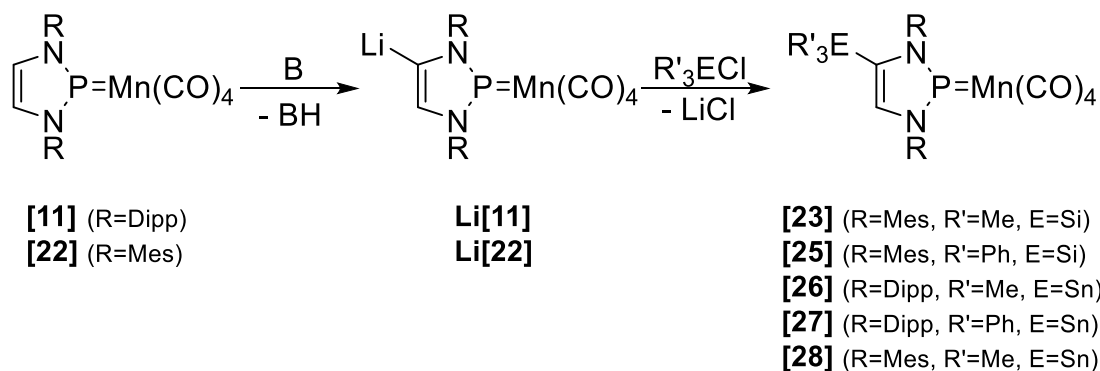


Figure 5 Synthesis of C4-functionalized complexes **[23]** and **[25]** – **[28]** (B = *n*-BuLi or LDA).

The products could be characterized spectroscopically and partly crystallographically. The analysis of spectroscopic data suggests that the introduction of a silyl or stannyl substituent does not affect the donor-acceptor properties of the NHP significantly.

The structure of **[26]** in the crystal also confirmed the preservation of typical features of phosphonium complexes such as a trigonal planar coordination environment at the phosphorus atom and a shortened phosphorus-metal bond with partial double bond character. The stannylated complexes **[26]** – **[28]** offer in principle access to Stille-like cross-coupling reactions^[136]. However, a corresponding reactivity could not be proven within the scope of this work.

In attempts to introduce a CS₂ or CO₂ group at the C4 position of the N-heterocyclic ring, spectroscopic evidence for the existence of the expected substitution products **Li[29]** and **Li[30]** could be found (Figure 6). However, these complexes could not be isolated in pure form and were not investigated further.

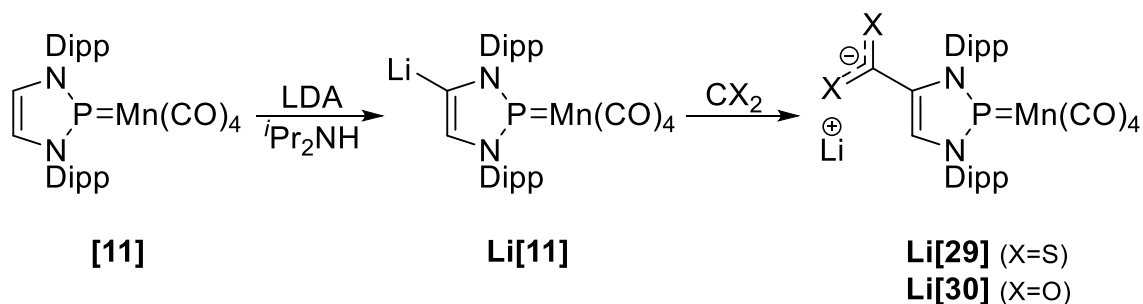


Figure 6 Attempts for the synthesis of CS₂- and CO₂-substituted manganese carbonyl complexes **Li[29]** und **Li[30]**.

In the third part of this work, the reactivity of NHP-carbonyl complexes towards molecular hydrogen was investigated. In previous works^[64], no direct reaction with H₂ could be demonstrated for the NHP-manganese carbonyl complexes that were also used in scope of this work. However, a successive reaction with a hydride source and subsequent protonation could establish the formation of a formal H₂ addition product, as well as the cooperative reactivity of **[11]** based on catalytic dehydrogenation of ammine borane^[64,65]. Based on recent results on bis-NHP-chromcarbonyl complexes, for which the reversible conversion of a phosphonium complex with molecular hydrogen could be realised for the first time^[93,96], the conversion of the NHP-manganese carbonyl complex **[11]** with molecular hydrogen to the addition product **[31]** was also successful in this work. The decisive factor for the successful

reaction proved to be the application of overpressure (4 bar H₂) and the photochemical initiation of the reaction by irradiation with a Xenon arc lamp.

Further reaction studies and supporting DFT calculations confirmed the reversibility of the reaction and identified a literature-known dimeric species **[32]** and a tricarbonyl complex **[11a]** identified via DFT calculations as the key intermediates of the reaction (Figure 7).

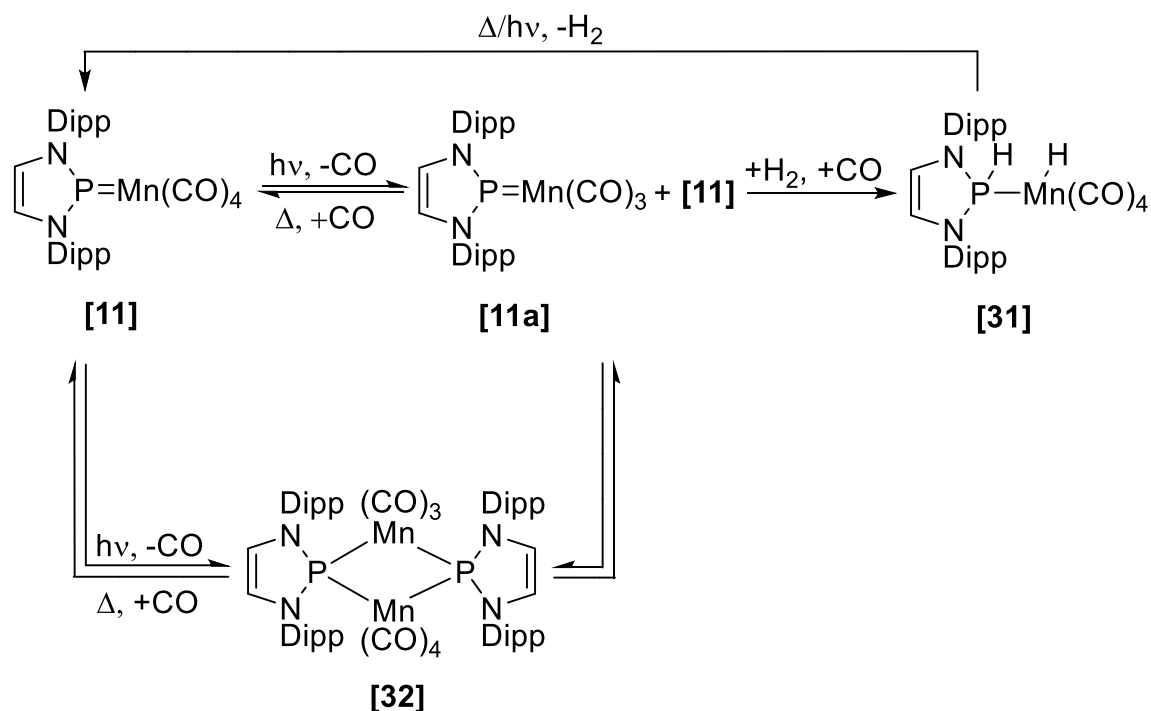


Figure 7 Representation of the reversible formation of **[31]** by addition of molecular H₂ (4 bar) to **[11]** via the dimeric intermediate **[32]** and the tricarbonyl intermediate **[11a]**.

In studies of the analogous reaction of the N-mesityl substituted complex **[22]**, it was shown that in this case photochemical decarbonylation to a dinuclear complex **[33]** succeeds, but hydrogenation is no longer possible. No indications were found for an analogous reactivity of the vanadium compound **[4]** presented in this work for the first time and of the already known cobalt compound **[14]**^[64]. The photochemical inactivity of both complexes could be identified as the decisive factor. These findings were also supported by the results of DFT calculations.

In the final part of this work, a direct application of this newly discovered reactivity was found in the hydrogenation of styrene to ethylbenzene. Like the structurally related Bis-NHP chromium complexes^[93], the manganese complex **[11]** also proved to be capable of mediating the hydrogenation of styrene to ethylbenzene under H₂-atmosphere (4 bar). Through detailed analysis of spectroscopic findings, possible individual steps of the reaction could be clarified and experimentally reconstructed, and a potential mechanism for the underlying reaction could also be established (Figure 8).

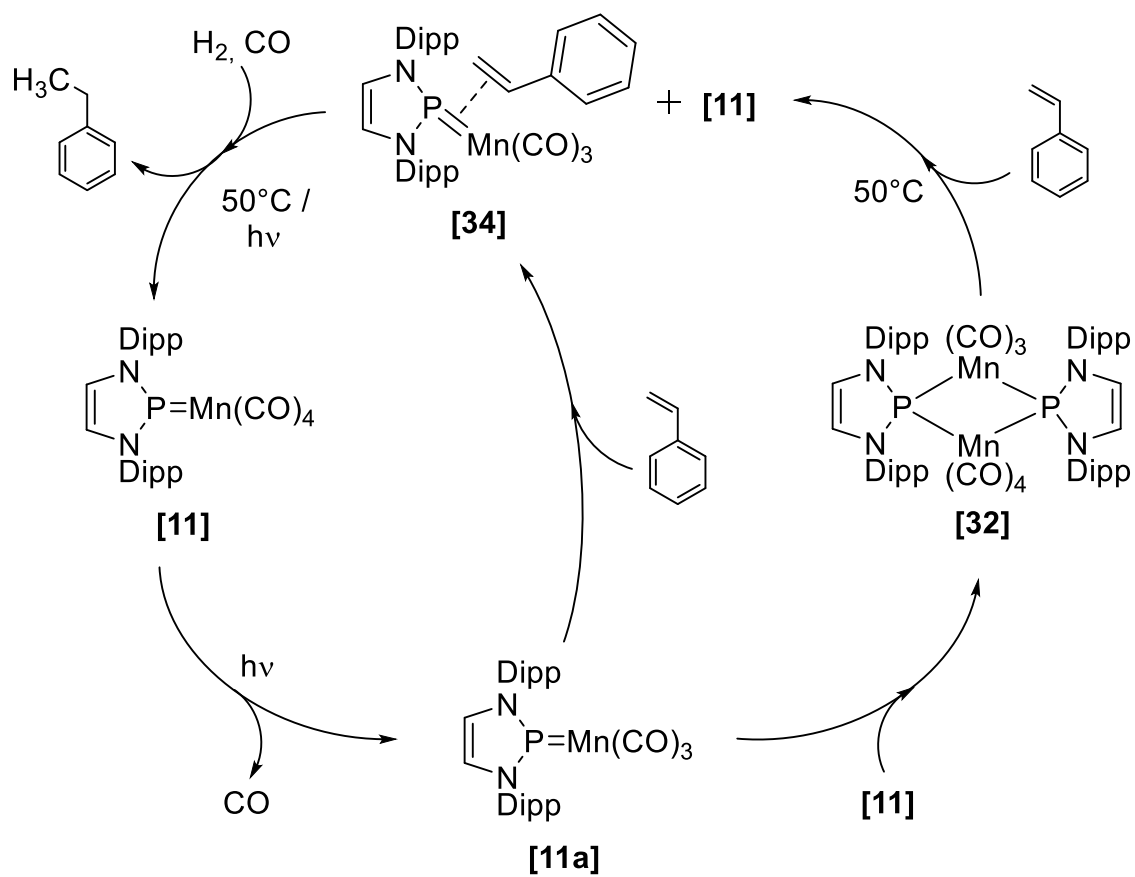


Figure 8 Representation of the postulated catalysis cycle of the hydrogenation of styrene by [11] with formation of the adduct complex [34].

[11] could be established as one of the few examples of phosphonium complexes active in such reactions, along with the structurally related bis-NHP chromium complexes^[93].

8 Experimentaltteil

8.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden alle durchgeführten Reaktionen aufgrund der Empfindlichkeit der verwendeten Ausgangsverbindungen oder Produkte gegenüber Wasser und/oder Luftsauerstoff unter Intergas-Bedingungen (Argon/Stickstoff) in ausgeheizten Glasapparaturen oder in Gloveboxen durchgeführt. Abgesehen von ausdrücklich spezifizierten Ausnahmen wurden alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel nach gängigen Methoden aufgereinigt und getrocknet^[146].

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturverfahren hergestellt oder aus Laborbeständen entnommen:

NH_3BH_3 ^[147]

$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ^[98]

N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-Diazabutadien^[148]

N,N'-Bis(1,3,5-trimethylphenyl)-1,4-diazabutadien **[24]**^[148]

N,N'-Bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadien^[149]

2-Chloro-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[1]Cl**^[150]

2-Bromo-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[1]Br**^[151]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholenium-Triflat **[1]OTf**^[152]

2-Chloro-1,3-bis(1,3,5-trimethylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[2]Cl**^[152]

2-Bromo-1,3-bis(1,3,5-trimethylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[2]Br**^[151]

1,3-Bis(1,3,5-trimethylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholenium-Triflat **[2]OTf**

2-Chloro-1,3-bis(tert-butyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[3]Cl**^[152]

2-Bromo-1,3-bis(tert-butyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[3]Br**^[151]

Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl)^[153]

Photochemie

Bestrahlungsexperimente wurden mit einer LSB523 150 W Xe OF Xenon-Bogenlichtlampe (Emissionsspektrum siehe Abbildung 73) in Verbindung mit einem luftgekühlten LSH102 Gehäuse mit LSC121 Verstärker-Spiegel durchgeführt. Alle Geräte wurden von der Firma LOT Quantum Design bezogen.

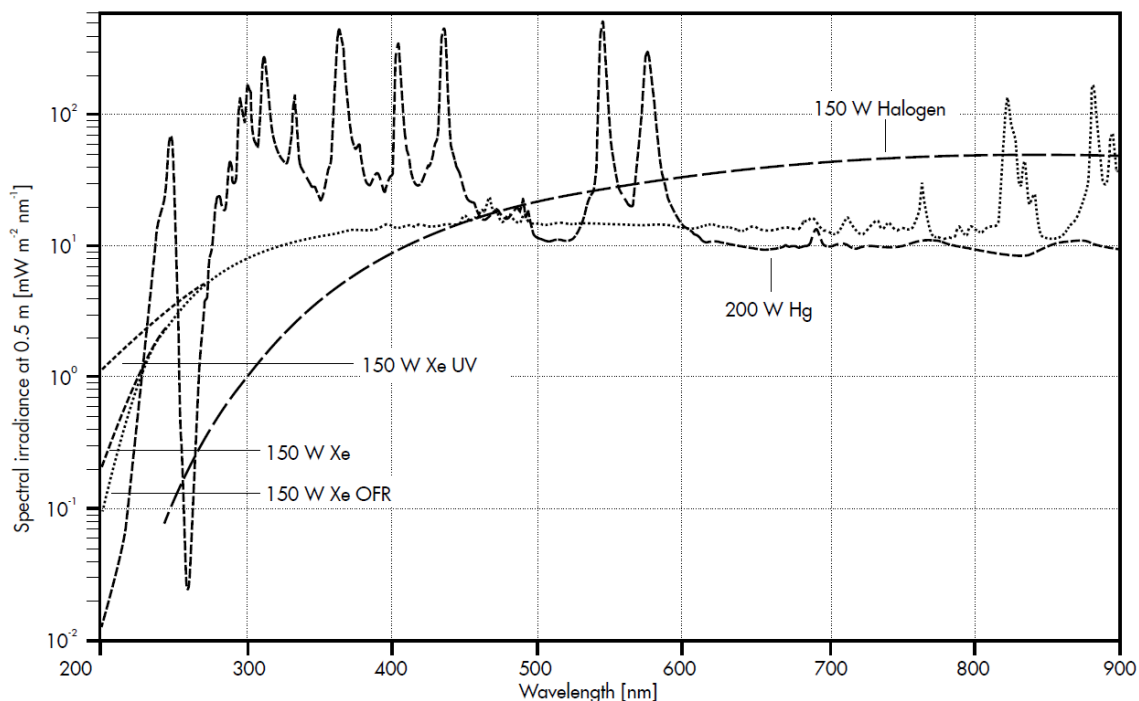


Abbildung 73 Emissions-Spektrum der für Bestrahlungsexperimente verwendeten Xe-Bogenlichtlampe (150 W Xe) sowie alternativer Lichtquellen für photochemische Experimente.

CO-Begasungsexperimente

Begasungsexperimente mit Kohlenstoffmonoxid wurden mit einer fest installierten Begasungsapparatur durchgeführt. Für Experimente unter atmosphärischem Druck wurde das verwendete CO-Gas (Reinheit 3.7) zur Trocknung zunächst durch Schwefelsäure und anschließend zweifach über Phosphorpentoxid geleitet. Die Zuführung und Abführung des Gases in/aus Reaktionsgefäßen erfolgte über speziell hergestellte Gaseinleitungsrohre bzw. Vorrichtungen zur Gasabführung. Für Experimente unter Druck (max. 3 bar) wurde CO-Gas ohne vorgelagerte Aufreinigung oder Trocknung in direkt an die Gaseinleitungsapparatur angeflanschte Hochdruck-NMR-Rohre (*Norell® Extreme Series S-5-500-MW-EX1-HPV-7*) eingeleitet.

H₂-Begasungsexperimente

Begasungsexperimente mit molekularem Wasserstoff wurden an einer fest installierten Edelstahlapparatur durchgeführt. Über ein Gasreinigungssystem (*SAES Pure Gas® MC50-904F*) vorgereinigtes H₂-Gas (Reinheit 5.0) wurde in ein direkt an die Apparatur angeflanshtes Hochdruck-NMR-Rohr (*Norell® Extreme Series S-5-500-MW-EX1-HPV-7*) eingeleitet. Druckkontrolle erfolgte über ein an der Apparatur angebrachtes Manometer bei RT. Falls nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter 4 bar Wasserstoff-Druck durchgeführt.

CO₂-Begasungsexperimente

Begasungsexperimente mit Kohlenstoffdioxid wurden unter atmosphärischem Druck durchgeführt. Das verwendete CO₂-Gas wurde zur Trocknung zunächst durch Schwefelsäure und anschließend zweifach über Phosphorpentoxid geleitet. Die Einleitung des Gases erfolgte über speziell hergestellte Gaseinleitungsrohre aus Glas oder eine Stahlkanüle. Druckausgleich wurde durch eine nachgeschaltete Gasableitung hergestellt.

8.2 Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, auf einem *Bruker AV 250* oder einem *Bruker AV 400* Spektrometer bei 303 K aufgenommen. Die Messungen wurden von B. Rau, B. Förtsch, Prof. Dr. D. Gudat oder mir selbst aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und wurden unter Anwendung der von IUPAC empfohlenen vereinheitlichten Skala^[154] mit TMS als primärem und elementspezifischen sekundären Standards (siehe unten) referenziert. Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben.

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

¹³C-NMR: 100.5/62.9 MHz, ext. Standard: TMS, $\Xi = 25.145020$ MHz, $\delta = 0.0$ ppm.

³¹P-NMR: 161.9/101.2 MHz, ext. Standard: 85 % H₃PO₄, $\Xi = 40.480747$ MHz, $\delta = 0.0$ ppm.

²⁹Si-NMR: 79.5/49.7 MHz, ext. Standard: TMS, $\Xi = 19.867187$ MHz, $\delta = 0.0$ ppm.

¹¹B-NMR: 128.4/80.3 MHz, ext. Standard: BF₃·OEt₂, $\Xi = 32.083974$ MHz, $\delta = 0.0$ ppm.

¹¹⁹Sn-NMR: 93.2 MHz, ext. Standard: Me₄Sn, $\Xi = 37.290632$ MHz, $\delta = 0.0$ ppm.

⁵¹V-NMR: 105.2 MHz, ext. Standard: VOCl₃, $\Xi = 26.302948$ MHz, $\delta = 0.0$ ppm.

FT-IR Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem *Thermo Scientific Nicolet iS5*-Spektrometer mit MCTA-Detektor aufgenommen. Festkörper-Messungen wurden mit einer Smart-Orbit ATR-Einheit mit Diamant Kristall detektiert, für Messungen in Lösung wurde eine iD1 Transmissions-Einheit verwendet. Aus ATR-Messungen erhaltene Wellenzahlen wurden ohne weitere Korrektur verwendet.

Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden von B. Förtsch an einem *Elementar Mirco Cube* Analyser bestimmt.

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden von J. Trinkner, Claudia Guttroff und Katrin Wohlbold am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart mit einem *Bruker Daltonics Microtof Q (ESI)* bzw. mit einem *Thermo Fisher Scientific Exactive GC Orbitrap (EI)* Massenspektrometer aufgenommen.

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 Mo-K α ($\lambda = 0.71703$ Å) oder Cu-K α ($\lambda = 1.54178$ Å) Strahlung durchgeführt. Einkristalle wurden nach dem Einbringen in perfluoriertes Öl (FOMBLIN Y) auf eine Nylonschleife aufgebracht und in einem gekühlten Stickstoffstrom vermessen. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit den

Programmpaketen *SHELXS*, *SHELXL* und *SHELXTL-Plus*^[155]. Die Strukturlösungen wurden von Dr. Christoph M. Feil und Nicholas Birchall durchgeführt. Daten, sowie Einzelheiten zur Lösung und Messung sind dem Anhang dieser Arbeit beigelegt.

ESR-Spektroskopie und -Spektroelektrochemie

ESR-Messungen wurden an einem *Magnettech ESR5000* Spektrometer bei Raumtemperatur oder unter Flüssig-Stickstoff-Kühlung (-196°C) durchgeführt.

ESR-SEC-Messungen wurden von Fridolin Hennhöfer ebenfalls an einem *Magnettech ESR5000* Spektrometer in einem Temperaturbereich von -80°C bis Raumtemperatur durchgeführt. Die Messungen wurden in THF unter Verwendung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBA[PF₆], 0.1 M) als Leitsalz durchgeführt. Zur elektrochemischen Reduktion wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung aus einer Platin-Arbeits Elektrode und –Gegenelektrode sowie einer Ag/Ag⁺-Referenzelektrode verwendet.

DFT-Rechnungen

Die RI-DFT-Berechnungen wurden von Prof. Dr. D. Gudat mit der Programmsuite *TURBOMOLE* (Version 7.5^[156]) durchgeführt. Zur Dateneingabe und Visualisierung wurde die graph. Oberfläche *TMoleX* (Version 4.6^[157]) und das Programm *MOLDEN*^[158] eingesetzt. Zur Energieoptimierung der Molekülstrukturen und der Berechnung der harmonischen Frequenzen wurden das PBE Funktional mit D3BJ-Korrektur^[159] oder das RI- ω B97x-D4^[160] Funktional mit einem def2-tzvp-Basissatz^[161] verwendet. Zur Simulation von Solvatationseffekten wurde das "conductor-like screening model" (COSMO^[162]) mit den Lösungsmittelparametern für THF verwendet. Die gefundenen stationären Punkte wurden durch harmonische Schwingungsfrequenzberechnungen als lokale Minima bzw. Übergangszustände auf der Energiehypersurface identifiziert.

Alle Rechnungen wurden auf den *bwForClustern Justus* oder *Justus2* durchgeführt. Für die Unterstützung dieser Arbeiten sei dem Land Baden-Württemberg über bwHPC und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) durch die Förderung der Projekte INST 40/467 -1 FUGG (JUSTUS Cluster) und INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2-Cluster) gedankt.

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden von Marc Schnierle an einem *PAR 273* Potentiostaten unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung (Glassy Carbon Arbeitselektrode, Pt Gegenelektrode, Ag/AgCl Referenzelektrode) durchgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBA[PF₆], 0.1 M in THF) als Leitsalz durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden über NaK-Legierung getrocknet und vor Verwendung frisch destilliert und entgast. Als interne Referenz dient das Redoxpaar von Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺).

UV/VIS-Spektroskopie

Messungen von Absorptionsspektren wurden von Clemens Lücke an einem *Lambda 900* UV/VIS/NIR Spektrometer in Quartzglas-Küvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt. Die Messungen wurden bei einer Konzentration von ca. 0.001 mol/l und bei Raumtemperatur durchgeführt.

8.3 Synthesen

Synthese von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ (abgewandelt nach ^[107])

Zur Darstellung einer $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ -Suspension wurde VCl_3 (3.00 g, 19.1 mmol) in THF (120 ml) gelöst und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die so entstehende Suspension färbte sich hierbei intensiv rot. Frisch geschnittenes Natrium (1.76 g, 76.5 mmol) wurde in THF (120 ml) suspendiert, auf 0°C gekühlt und mit 1-Methylnaphthalin (16.24 g, 15.92 ml, 114.2 mmol) versetzt. Die hierbei entstehende dunkelgrüne Suspension wurde bis zur vollständigen Auflösung des Natriums 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die erhaltene Lösung erneut auf 0°C gekühlt und über eine Transferkanüle mit der auf -60°C gekühlten $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ -Suspension versetzt. Die tief dunkelbraune Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -60°C wurde die Lösung zunächst 1 h mit stärkerem Volumenstrom und anschließend 10 h unter verringertem Volumenstrom mit CO begast. Die Suspension wurde unter CO-Atmosphäre innerhalb eines Zeitraums von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und über Celite filtriert. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit THF (insgesamt 500 ml) extrahiert. Unter vermindertem Druck wurde das Volumen der vereinigten Filtrate auf 50 ml verringert und das erhaltene Produkt durch Zugabe von n-Hexan (600 ml) gefällt. Der entstandene grün-gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit weiteren 300 ml n-Hexan gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisation aus THF (200 ml) bei -22°C kann das Produkt in Form von leuchtend gelben, nadelförmigen Kristallen erhalten werden.

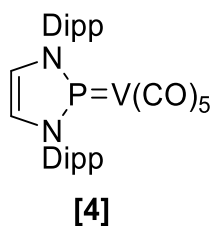
Ausbeute: 63 % (2.91 g, 12.0 mmol).

$^{51}\text{V-NMR}$ (THF): δ [ppm] = -1956.0 (s, breit).

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1799 (s).

IR (Lösung in THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1858 (s).

Synthese von [4]



2-Bromo-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[1]Br** (1.00 g, 2.05 mmol) und $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ (0.49 g, 2.1 mmol) wurden jeweils in THF (15 ml) gelöst. Die Lösungen wurden auf 0°C gekühlt und zusammengegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung 5 h mit einer Xe-Bogenlichtlampe bestrahlt, wobei sich die Reaktionslösung unter stetiger Gasentwicklung tief dunkelrot färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (200 ml) aufgenommen und die resultierende Suspension über Celite filtriert. Zur weiteren Aufreinigung kann die Reaktionslösung zusätzlich über Kieselgel filtriert werden. Die erhaltene dunkelrote Lösung wurde auf 10 ml eingengt und bei -22°C gelagert, wobei das Produkt in Form von dunkelroten, sehr feinen Nadeln erhalten wurde.

Ausbeute: 37% (0.45 g, 0.76 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2 H, *p*-H), 7.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4 H, *m*-H), 6.25 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, 2 H, NCH), 3.23 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 196 (m, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 146.75 (s, *o*-C), 133.50 (s, *ipso*-C), 130.43 (s, *p*-C), 124.47 (s, *m*-C), 127.29 (s, NCH), 29.10 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.06 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.89 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{51}\text{V-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -1753.4 (d, $^1J_{\text{PV}} = 475$ Hz).

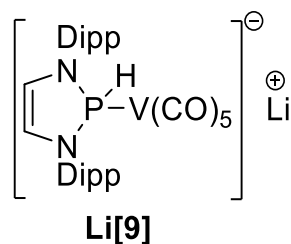
IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1895 (s), 1927 (m), 2010 (m).

IR (Lösung in THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1906 (s), 1937 (w), 1948 (w), 2018 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{PV}$ (598.55 g/mol)

Berechnet: C 62.21, H 6.06, N 4.68; Gemessen: C 62.18, H 6.05, N 4.61.

MS(ESI): $m/z = 621.17$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{PV} = \text{M} + \text{Na}^+$).

Umsetzung von [4] mit Li[HBET₃]


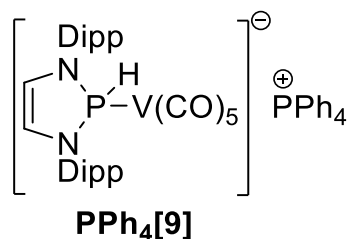
[4] (0.145 g, 0.242 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und bei RT mit einer Lösung von Li[HBET₃] in THF (1.0 M, 0.242 ml, 0.242 mmol) versetzt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde NMR spektroskopisch untersucht. In den ¹H-, ³¹P{¹H}- und ⁵¹V-NMR-Spektren (s. Abbildung 80, Abbildung 81, Abbildung 82) konnten die Signale von **Li[9]** sowie weiterer, bislang nicht identifizierter Produkte nachgewiesen werden.

Li[9] zugeordnete NMR-Signale:

¹H-NMR (THF): δ [ppm] = 8.67 (d, ¹J_{PH} = 265 Hz, 1H, PH), 7.11 – 7.00 (m, arom. H), 5.94 (d, ³J_{PH} = 4.51 Hz, NCH).

³¹P{¹H}-NMR (THF): δ [ppm] = 137 (m, breit).

⁵¹V-NMR (THF): δ [ppm] = -1886.4 (d, ¹J_{PV} = 291 Hz).

Umsetzung von Li[9] mit [PPh₄]Br


Die wie angegeben (siehe oben) hergestellte Lösung von **Li[9]** in THF wurde mit einem Überschuss von [PPh₄]Br versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde über Celite filtriert und das Volumen unter vermindertem Druck stark reduziert. Nach Zugabe von wenig n-Hexan und Lagerung bei -22°C konnte das Produkt **PPh₄[9]** in Form eines orange-beigen Pulvers erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 9.36 (d, breit, ¹J_{PH} = 260 Hz, PH), 7.33 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4 H, m-H), 7.28 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, p-H), 7.23 – 7.03 (m, 20 H, P(C₆H₅)₃), 6.26 (d, ³J_{PH} = 4.2 Hz, 2 H, NCH), 4.24 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, (CH₃)₂CH), 3.83 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, (CH₃)₂CH), 1.74 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, (CH₃)₂CH), 1.63 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, (CH₃)₂CH), 1.46 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, (CH₃)₂CH), 1.35 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, (CH₃)₂CH).

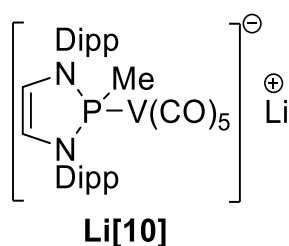
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 137 (m, breit, $\text{PV}(\text{CO})_5$), 24 (s, PPh_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 134.96 (s, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 134.14 (d, $J = 10.3$ Hz, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.12 (s, $J = 12.7$ Hz, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 124.67 (s, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 123.41 (s, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 122.59 (s, NCH), 26.79 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.80 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.63 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.40 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Auf Grund der sehr geringen Löslichkeit konnten nicht alle $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale identifiziert bzw. zugeordnet werden.

^{51}V -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -1886.5 (d, $^1J_{\text{PV}} = 295$ Hz).

Umsetzung von [4] mit Methyllithium



[4] (0.100 g, 0.167 mmol) wurde in THF (6 ml) gelöst und bei RT mit einer Lösung von Methyllithium in Et_2O (1.6 M, 0.104 ml, 0.167 mmol) versetzt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde zunächst durch NMR-Spektroskopie untersucht. Für weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der entstehende dunkelbraune Feststoff in C_6D_6 aufgenommen.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{51}V -NMR-Spektren (s. Abbildung 87, Abbildung 88, Abbildung 80) konnten die Signale von **Li[10]** sowie weiterer, bislang nicht identifizierter Produkte nachgewiesen werden.

Li[10] zugeordnete NMR-Signale:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 158 (m, breit).

^{51}V -NMR (THF): δ [ppm] = -1838.0 (d, $^1J_{\text{PV}} = 295$ Hz).

Umsetzung von [4] mit NH_3BH_3

[4] (3 mg, 5 μmol) und NH_3BH_3 (8 mg, 259 μmol) wurden in THF (0.5 ml) gelöst und die Lösung in ein gasdichtes, durch einen Young-Hahn verschlossenes NMR-Rohr überführt und dieses bei Raumtemperatur gelagert oder in einem Ölbad auf 50°C temperiert. Zur Reaktionsverfolgung wurden in regelmäßigen Abständen ^1H -, ^{11}B -, ^{31}P - sowie ^{51}V -NMR-Spektren aufgenommen. Auch nach längerer Reaktionsdauer konnte NMR-spektroskopisch keine Reaktion nachgewiesen werden.

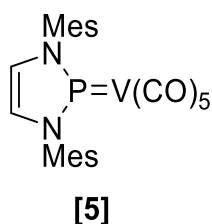
Bestrahlung von [4]

[4] (3 mg, 5 μmol) wurde in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck- NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Mischung mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt und zur Reaktionsverfolgung in regelmäßigen Abständen ^1H -, ^{31}P - sowie ^{51}V -NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden. Für ein temperaturabhängiges Kontrollexperiment wurde die Reaktionslösung bei 60°C in einem Ölbad temperiert. Auch hier kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden.

Umsetzung von [4] mit H_2

[4] (3 mg, 5 μmol) wurde in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Lösung dreimal über die „Freeze-Pump-Thaw“ – Methode entgast, erneut eingefroren und das NMR-Rohr mit H_2 (4 bar) versetzt. Die Probe wurde zunächst 20 h bei RT gelagert, anschließend 24 h bei 50°C in einem Ölbad temperiert und schließlich insgesamt 3 h mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt. Zur Reaktionsverfolgung wurden in regelmäßigen Abständen ^1H , ^{31}P - sowie ^{51}V -NMR-Spektren aufgenommen. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen konnte hierbei in keinem der Fälle NMR-spektroskopisch eine Reaktion beobachtet werden.

Synthese von [5]



2-Bromo-1,3-bis(1,3,5-trimethylphenyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[2]Br** (370 mg, 0.92 mmol) und $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ (222 mg, 0.92 mmol) wurden jeweils in THF (15 ml) gelöst, auf 0°C gekühlt und zusammengegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung 3 h mit einer Xe-Bogenlichtlampe bestrahlt, wobei sich die Reaktionslösung unter stetiger Gasentwicklung tief dunkelrot färbte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (60 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Zur Abtrennung weiterer eventuell vorhandener Nebenprodukte kann die Reaktionslösung zusätzlich über Kieselgel filtriert werden. Die erhaltene dunkelrote Lösung wurde auf 10 ml eingeeengt und bei -22°C gelagert, wobei das Produkt in Form von dunkelroten Kristallen erhalten wurde.

Ausbeute: 67 % (317 mg, 0,616 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 6.78 (s, 4 H, arom. **H**), 5.85 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, NCH), 2.20 (s, 6 H, *p*-**CH**₃), 2.08 (s, 12 H, *o*-**CH**₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 198 (m, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 240.00 (breit, **CO**), 140.17 (s, *p*-**C-CH**₃), 136.93 (s, *o*-**C-CH**₃), 134.34 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, *ipso*-**C**), 130.56 (s, *m*-**C**), 127.00 (s, NCH), 21.61 (s, *p*-**C-CH**₃), 18.50 (s, *o*-**C-CH**₃).

$^{51}\text{V-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -1779.9 (d, $^1J_{\text{PV}} = 465$ Hz).

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1876 (s), 1931 (m), 2012 (m).

IR (Lösung in THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1906 (s), 1944 (w), 2018 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{PV}$ (514.39 g/mol)

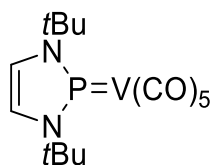
Berechnet: C 58.37, H 4.70, N 5.45; Gemessen: C 58.49, H 4.85, N 5.24.

MS(EI): $m/z = 514.09$ ($\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{PV} = \text{M}^+$).

Bestrahlung von [5]

[5] (3 mg, 5 μmol) wurde in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Mischung mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt und zur Reaktionsverfolgung in regelmäßigen Abständen ^1H -, ^{31}P - sowie ^{51}V -NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden. Für ein temperaturabhängiges Kontrollexperiment wurde die Reaktionslösung bei 60°C in einem Ölbad temperiert. Auch hier kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden.

Synthese von [6]



[6]

2-Bromo-1,3-bis(tert-butyl)-1,3,2-Diazaphospholen **[3]Br** (200 mg, 0.770 mmol) und $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ (186 mg, 0.770 mmol) wurden jeweils in Toluol (20 ml) gelöst, auf 0°C gekühlt und die Lösungen vereinigt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung 3 h mit einer Xe-Bogenlichtlampe bestrahlt. Während dieser Zeit färbte sich die Reaktionslösung unter stetiger Gasentwicklung tief dunkelviolet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in n-Hexan (100 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Das tief dunkelviolette Filtrat wurde auf 10 ml eingeeengt und bei -22°C gelagert, wobei das Produkt in Form eines tief dunkelvioletten Pulvers erhalten wurde. Da die n-Hexan-Suspension auf Grund der erhöhten Hydrolyseempfindlichkeit von **[6]** nicht wie im Fall von **[4]** und **[5]** zusätzlich über Kieselgel filtriert werden kann, können im Rohprodukt noch geringe Mengen Verunreinigungen enthalten sein. Diese können unter starken Ausbeuteverlusten durch Waschen des Produktes mit wenig n-Hexan weitgehend entfernt werden.

Ausbeute: 53 % (160 mg, 0.410 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 6.34 (s, 2 H, NCH), 1.37 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 210 (m, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 122.87 (s, NCH), 60.80 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz), 31.72 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

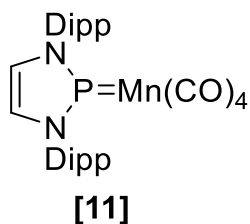
$^{51}\text{V-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -1637.2 (d, $^1J_{\text{PV}} = 420$ Hz).

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1842 (s), 1910 (m), 1999 (m).

IR (Lösung in THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1883 (s), 1921 (w), 2006 (m).

Umsetzungen mit [11]

Für alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurde [11] zunächst nach der in der Literatur bekannten Synthesevorschrift dargestellt^[64,65].



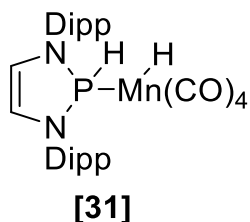
Umsetzung von [11] mit NH₃BH₃

[11] (3 mg, 5 μmol) und NH₃BH₃ (8 mg, 259 μmol) wurden in THF (0.5 ml) gelöst und in ein gasdichtes, durch einen Young-Hahn verschlossene NMR-Rohr gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gelagert oder in einem Ölbad bei 50°C temperiert und in regelmäßigen Abständen ¹H-, ³¹P, sowie ¹¹B-NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei konnte NMR-spektroskopisch die katalytische Umsetzung von NH₃BH₃ und die damit einhergehende Bildung von Cyclotriborazan, Bicyclodiborazan, Borazin sowie Polyborazylen beobachtet werden. Die Beobachtungen entsprechen den aus der Literatur^[65] bekannten Befunden.

Umsetzung von [11] mit Na-Naphthalenid

[11] (10 mg, 17 μmol) wurde in THF (2 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Natrium-Naphthalenid-Lösung (0.225 M in THF, 100 μl, 22.0 μmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend ESR-spektroskopisch untersucht, wobei sich die Bildung des entsprechenden Diazabutadienylradikals nachweisen lässt (Abbildung 213).

Photochemische Erzeugung von [31] aus [11] und H₂



[11] (3 mg, 5 μmol) wurde in C₆D₆ (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Mischung dreimal über die „Freeze-Pump-Thaw“-Methode entgast, erneut eingefroren und mit 4 bar H₂ – Druck versetzt. Anschließend wurde die Lösung im Hochdruck-NMR-Rohr mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt. Hierbei kann bereits

nach 2 h NMR-spektroskopisch eine nahezu quantitative Umsetzung zu **[31]** beobachtet werden, wobei neben Resten von **[11]** geringe Mengen weiterer, bislang nicht identifizierter Spezies verbleiben. Für ein temperaturabhängiges Kontrollexperiment wurde die Reaktionslösung bei 50°C in einem Ölbad temperiert. Hierbei kann NMR-spektroskopisch auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit keine Reaktion beobachtet werden.

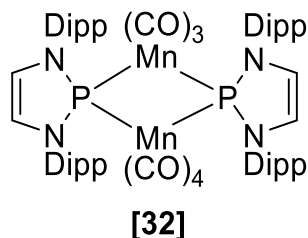
[31] zugeordnete Signale:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 8.73 (d, $^1J_{\text{PH}} = 330$ Hz, 1 H, **PH**), 7.23 – 6.95 (m, 6 H, arom. **H**), 5.90 (d, $^3J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz, 2 H, **NCH**), 3.46 – 3.05 (m, 4 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.37 – 1.08 (m, 24 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), -7.75 (d, $^2J_{\text{PH}} = 56$ Hz, 1 H, **MnH**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 137.3 (s, breit).

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

Photochemische Erzeugung von **[32]** aus **[11]**



Für die nachfolgend beschriebenen Experimente wurde eine Probe von **[11]** jeweils in C_6D_6 gelöst und die Lösung in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Die unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen ablaufenden Reaktionen wurden durch in regelmäßigen Abständen aufgenommene ^1H -, ^{31}P - sowie entsprechende 2D-NMR-Spektren verfolgt. Die Verhältnisse der Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich der Integrale der NHP-C4-Protonen der jeweiligen ^1H -NMR-Spektren ermittelt.

Zunächst wurde **[11]** (3 mg, 5 μmol) in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und die Lösung mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt. Hierbei kann NMR-spektroskopisch nach 90 min. eine Mischung aus **[32]** und **[11]** im Verhältnis 1 : 3 beobachtet werden.

Um den Einfluss der CO-Konzentration auf das Reaktionsgleichgewicht zu untersuchen, wurde eine Lösung aus **[11]** (3 mg, 5 μmol) in C_6D_6 (0.350 ml) zunächst initial mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt. Anschließend wurde die Lösung zur Entgasung bei -78°C eingefroren und das Gasvolumen unter vermindertem Druck entfernt (15 min.). Nach erneuter Bestrahlung der Reaktionslösung mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT kann NMR-

spektroskopisch nach 40 min. eine Mischung aus **[32]** und **[11]** im Verhältnis 1 : 0.9 beobachtet werden.

Um den Einfluss der Ausgangskonzentration von **[11]** auf das Reaktionsgleichgewicht zu untersuchen, wurde eine Lösung aus **[11]** (6 mg, 5 μ mol) in C_6D_6 (0.350 ml) mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt. Hierbei kann NMR-spektroskopisch nach 60 min. Bestrahlung eine Mischung aus **[32]** und **[11]** im Verhältnis 1 : 1.8 beobachtet werden.

Für ein temperaturabhängiges Kontrollexperiment wurde die Reaktionslösung bei 60°C in einem Ölbad temperiert. Hierbei kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden.

Für eine selektive Darstellung von **[32]** wurde **[11]** (350 mg, 0.610 mmol) in Toluol (30 ml) gelöst und die Lösung auf zwei enge Schlenkrohre (Innendurchmesser ca. 10 mm) verteilt, um für die folgende Bestrahlung eine möglichst geringe Schichtdicke zu gewährleisten. Beide Lösungen wurden separat jeweils 90 min. an einer Xe-Bogenlampe bestrahlt (bei Einsatz von Gefäßen mit größerem Innendurchmesser oder bei höherer Konzentration sowie bei Verwendung anderer Lösungsmittel (THF) werden geringere Ausbeuten bzw. keine quantitativen Umsetzungen erreicht). Die quantitative Umsetzung zu **[32]** wurde durch 1H - sowie ^{31}P -NMR-Spektroskopie verifiziert und das Produkt anhand eines Vergleichs mit bereits bekannten spektroskopischen Daten eindeutig identifiziert^[64]. Anschließend wurden beide Lösungen vereint und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstehende tief dunkelrote Rückstand wurde in n-Hexan (10 ml) aufgenommen und die Lösung bei -22°C gelagert, wobei das Produkt in Form eines tief dunkelroten, nahezu schwarzen Pulvers ausfällt.

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 7.00 (m, 12 H, arom. H), 6.00 (m, 4 H, NCH), 3.65 (m, 8 H, $(CH_3)_2CH$), 1.55 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 24 H), 1.12 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 24 H).

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

Umsetzung einer photochemisch erzeugten Mischung von [32] und [11] mit H₂

[11] (3 mg, 5 μmol) wurde in C₆D₆ (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Die Lösung wurde im Hochdruck-NMR-Rohr mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT für 2 h bestrahlt. Hierbei kann NMR-spektroskopisch eine Gleichgewichtsmischung im Verhältnis 2:1 ([11]:[32]) festgestellt werden. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei -78°C eingefroren, mit 4 bar H₂ – Druck versetzt und der Reaktionsverlauf durch in regelmäßigen Abständen aufgenommene ¹H-, ³¹P-NMR-Spektren verfolgt. Bei Raumtemperatur konnte auch nach mehrstündiger Reaktionszeit NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt werden. Die Reaktionslösung wurde anschließend in einem Ölbad bei 50°C temperiert. Hierbei lässt sich nach 15 h Reaktionszeit NMR-spektroskopisch die Bildung von [31] und der Rückgang von [32] nachweisen. Nach insgesamt 62 h Reaktionszeit kann NMR-spektroskopisch der nahezu vollständige Verbrauch von [32] festgestellt werden während [11] und [31] im Verhältnis 4:1 verbleiben. Der Verlauf der Reaktion dargestellt über die Molenbrüche der beteiligten Spezies in Abhängigkeit der Reaktionszeit ist in Abbildung 74 aufgetragen.

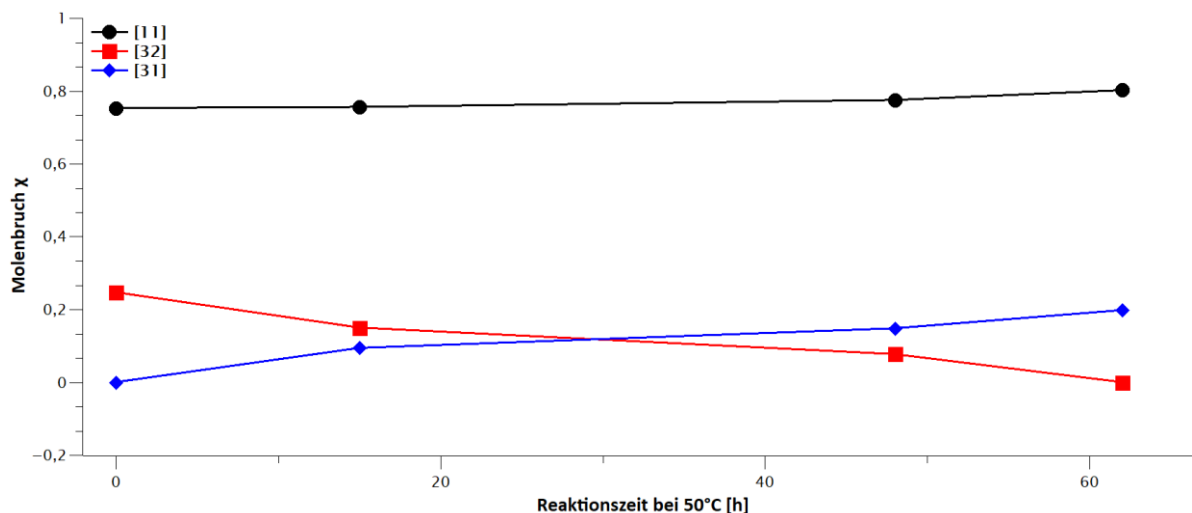


Abbildung 74 Auftragung der Molenbrüche $\chi_{[11]}$, $\chi_{[32]}$ und $\chi_{[31]}$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit der Umsetzung einer photochemisch erzeugten Mischung aus [11] und [32] mit Wasserstoff (4 bar Anfangsdruck bei RT) bei 50°C.

Zur Untersuchung des Einflusses der CO-Konzentration auf die vorliegende Reaktion wurde **[11]** (3 mg, 5 μ mol) erneut in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Die Lösung wurde im Hochdruck-NMR-Rohr mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT für 2 h bestrahlt. Hierbei kann NMR-spektroskopisch eine Gleichgewichtsmischung im Verhältnis 3:1 (**[11]**:**[32]**) festgestellt werden. Anschließend wurde die Mischung dreimal über die „Freeze-Pump-Thaw“-Methode bei $-78^\circ C$ entgast, erneut eingefroren und mit 2 bar CO-Druck versetzt. Unmittelbar danach wurde die Reaktionslösung bei $-196^\circ C$ eingefroren und bei dieser Temperatur mit 4 bar H_2 – Druck versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der Reaktionsverlauf durch in regelmäßigen Abständen aufgenommene 1H -, ^{31}P -NMR-Spektren verfolgt. Bei Raumtemperatur konnte auch nach mehrstündiger Reaktionszeit NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt werden. Die Reaktionslösung wurde anschließend in einem Ölbad bei $50^\circ C$ temperiert. Hierbei lässt sich bereits nach 15 h Reaktionszeit NMR-spektroskopisch der nahezu vollständige Verbrauch von **[32]** und eine damit einhergehende Bildung von **[31]** nachweisen, während **[11]** und **[31]** im Verhältnis 6:1 verbleiben.

Der Zuwachs von **[11]** bzw. **[31]** im Verlauf der Reaktion bei $50^\circ C$ mit und ohne vorgeschalteter CO-Zugabe sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

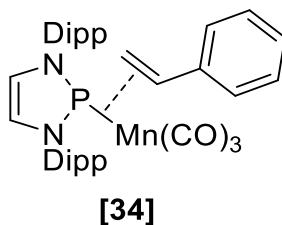
Tabelle 16 Auflistung der Zuwächse von **[11]** bzw. **[31]** bei Umsetzung einer photochemisch erzeugten Mischung aus **[11]** und **[32]** mit Wasserstoff (4 bar Anfangsdruck bei RT) bei $50^\circ C$ nach verschiedenen Reaktionszeiten. Die Zuwächse ergeben sich jeweils aus der jeweiligen Erhöhung des Integrals des zugehörigen 1H -NMR-Signals.

Reaktionszeit bei $50^\circ C$	Zuwachs [11]	Zuwachs [31]	Verhältnis Zuwachs [11] : [31]
15	0.19	0.15	1.3
48	0.32	0.23	1.4
62	0.55	0.33	1.7
15 ⁽¹⁾	0.77	0.50	1.4

⁽¹⁾Nach vorgeschalteter Zugabe von CO (2 bar)

Photochemische Erzeugung von [34] aus [11] und Styrol

[11] (10 mg, 17 μmol) und Styrol (12.0 mg, 13.0 ml, 115 μmol) wurden in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Lösung im Hochdruck-NMR-Rohr mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt. Nach 3,5 h kann NMR-spektroskopisch [34] als Hauptprodukt (80 %) beobachtet werden, während [11] (20 %) ebenfalls in der Reaktionslösung verbleibt.



[34] zugeordnete Signale:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) [ppm]: $\delta = 7.23 - 6.99$ (m, 11 H, arom. H), 6.11 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, 2 H, NCH), 4.54 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 2.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 2.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 3.41 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 3.28 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 236.1 (s, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 147.33 (s, arom. C), 145.35 (s, arom. C), 133.98 (s, arom. C), 126.21 (s, arom. C), 124.64 (s, arom. C), 124.36 (s, arom. C), 226.00 (s, CO), 124.19 (s, NCH), 61.58 (s, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 30.69 (s, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 28.94 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.89 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.62 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.53 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.09 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.88 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

IR (Lösung in C_6D_6): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1936 (s), 2007 (w).

Photochemische Umsetzung von [11] mit Styrol und H_2

[11] (5.0 mg, 8.7 μmol) und Styrol (30.6 μmol) wurden in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Die Lösung wurde dreimal über die „Freeze-Pump-Thaw“-Methode entgast, erneut eingefroren und das NMR-Rohr mit H_2 (4 bar) versetzt. Anschließend wurde die Lösung an einer Xe-Bogenlampe bei RT bestrahlt und zur Reaktionsverfolgung in regelmäßigen Abständen ^{31}P - sowie ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei kann bereits nach wenigen Minuten Reaktionszeit die katalytische Bildung von Ethylbenzol beobachtet werden.

Zur Quantifizierung der Umsetzung wurde die Bildung von Ethylbenzol bzw. der Umsatz der Reaktion anhand der in Tabelle 17 festgelegten Zeitintervalle festgehalten. Die Bestimmung der Kenngrößen erfolgte hierbei über einen Vergleich der Integrale der beobachteten Produktsignale zu einem konstant in der Lösung auftretenden Signal von Polysiloxan in den jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Tabelle 17 Kenndaten der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) und Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe.

Reaktionszeit [min]	n(Ethylbenzol) [μmol]	Umsatz [%]	TON
0	0.00	0.00	0.00
5	0.37	1.46	0.04
10	1.26	4.12	0.15
15	1.79	5.86	0.21
25	2.75	9,24	0.32
55	5.04	17.07	0.58
115	9.29	38.63	1.07
235	11.67	59.15	1.34

Thermische/Photochemische Erzeugung von **[34]** aus **[31]** und Styrol

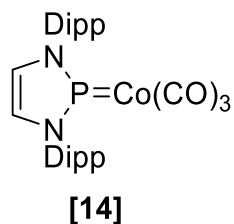
[31] (10 mg, 17 μmol) und Styrol (12.0 mg, 13.0 ml, 115 μmol) wurden in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Die Lösung wurde anschließend im Hochdruck-NMR-Rohr in einem Ölbad bei 50°C temperiert. Hierbei lässt sich NMR-spektroskopisch auch nach 24 h Reaktionszeit die Bildung von **[34]** nur in Spuren beobachten (Abbildung 142, Abbildung 149). Durch Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe lässt sich nach 3 h NMR-spektroskopisch eine nahezu quantitative Umsetzung von **[31]** zu **[34]** beobachten. Zusätzlich lassen sich die Bildung von Ethylbenzol und **[11]** sowie in Spuren die Bildung eines weiteren, bislang nicht identifizierten phosphorhaltigen Nebenproduktes feststellen (Abbildung 145, Abbildung 152).

Thermische Erzeugung von **[34]** aus **[32]** und Styrol

[32] (10 mg, 17 μmol) und Styrol (12.0 mg, 13.0 ml, 115 μmol) wurden in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Die Lösung wurde anschließend im Hochdruck-NMR-Rohr in einem Ölbad bei 50°C temperiert. Hierbei lässt sich NMR-spektroskopisch nach 27 h Reaktionszeit die quantitative Umsetzung von **[32]** zu **[34]** und **[11]** im Verhältnis 1:1 beobachten (Abbildung 163).

Synthese von [14]

Die Darstellung erfolgte nach einer Abwandlung des ursprünglich publizierten Verfahrens^[64].



Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl) (250 mg, 0.310 mmol) und frisch sublimiertes Co_2CO_8 wurden in THF (25 ml) gelöst und die grünlich braune Reaktionslösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnte das erhaltene grünlich braune Rohprodukt aus siedendem n-Hexan (15 ml) umkristallisiert werden. Das Produkt wurde nach Lagerung bei -22°C in Form von orangenen Nadeln isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2 H, *p*-H), 7.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, *m*-H), 6.30 (d, $^3J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, 2 H, NCH), 3.03 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 230 (s, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 208.4 (s, br, CO), 146.25 (s, *ipso*-C), 133.15 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, *o*-C), 130.08 (s, *p*-C), 125.17 (s, NCH), 124.23 (s, *m*-C), 28.95 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.65 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.03 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1932 (s), 1953 (m), 2015 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{CoN}_2\text{O}_3\text{P}$ (550.52 g/mol)

Berechnet: C 63.27, H 6.59, N 5.09; Gemessen: C 63.66, H 6.54, N 5.02.

Umsetzung von [14] mit NH_3BH_3

[14] (3 mg, 5 μmol) und NH_3BH_3 (8.00 mg, 259 μmol) wurden in THF (0.5 ml) gelöst und in ein gasdichtes, durch einen Young-Hahn verschlossenes NMR-Rohr gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur oder in einem Ölbad bei 50°C temperiert. Zur Reaktionsverfolgung wurden in regelmäßigen Abständen ^1H -, ^{11}B - sowie ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Auch nach längerer Reaktionsdauer konnte NMR-spektroskopisch keine Reaktion nachgewiesen werden.

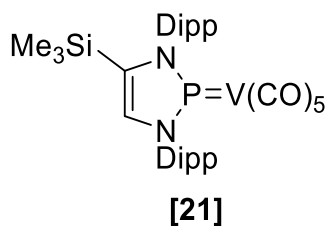
Bestrahlung von [14]

[14] (3 mg, 5 μmol) wurde in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Mischung mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt und zur Reaktionsverfolgung in regelmäßigen Abständen ^1H -, sowie ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden. Für ein temperaturabhängiges Kontrollexperiment wurde die Reaktionslösung bei 60°C in einem Ölbad temperiert. Auch hier kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden

Umsetzung von [14] mit H_2

[14] (3 mg, 5 μmol) wurde in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Mischung dreimal über die „Freeze-Pump-Thaw“ – Methode entgast, erneut eingefroren und mit 4 bar H_2 – Druck versetzt. Die Mischung wurde mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt und zur Reaktionsverfolgung in regelmäßigen Abständen ^1H - sowie ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden. Für ein temperaturabhängiges Kontrollexperiment wurde die Reaktionslösung bei 60°C in einem Ölbad temperiert. Auch hier kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden

Synthese von [21]



[4] (50.0 mg, 0.08 mmol) wurde in THF (6 ml) gelöst und n-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan, 0.04 ml, 0.09 mmol) bei RT zugegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Trimethylsilylchlorid (10.0 mg, 12.0 ml, 0.09 mmol) versetzt. Nach weiteren 12 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der tief dunkelrote Feststoff in n-Hexan (20 ml) aufgenommen. Die Suspension wurde über Celite filtriert und das Volumen unter vermindertem Druck auf 5 ml reduziert. Nach Lagerung dieser Lösung bei -22°C konnte das Produkt in Form feiner, roter Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: Wenige Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.25 - 7.07 (m, 6 H, *p*-H & *m*-H), 6.59 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, 1 H, NCH), 3.24 (dsept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), -0.22 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 208 (m, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 146.96 (s, *ipso*-C), 146.46 (s, *ipso*-C), 140.70 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, $\text{NCSi}(\text{CH}_3)_3$), 136.66 (s, NCH), 134.29 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, *o*-C), 133.86 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, *o*-C), 130.39 (s, *p*-C), 130.29 (s, *p*-C), 124.64 (s, *m*-C), 124.46 (s, *m*-C), 29.16 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.76 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.03 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.48 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.90 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.73 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -0.44 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^{51}V -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -1752.0 (d, $^1J_{\text{PV}} = 468$ Hz).

^{29}Si -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -7.4 (s).

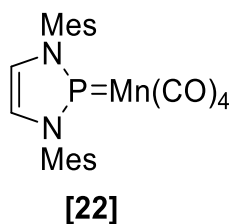
IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1891 (s), 1931 (m), 1952 (m), 2014 (m).

IR (Lösung in THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1905 (s), 1935 (w), 1945 (w), 2017 (m).

MS(ESI): $m/z = 693.21$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5\text{PSiV} = \text{M} + \text{Na}^+$).

Umsetzungen mit [22]

Für alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurde [22] zunächst nach der in der Literatur bekannten Synthesevorschrift dargestellt^[63,99]



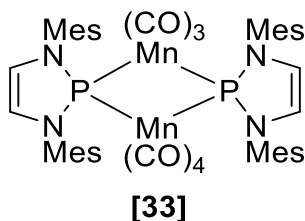
¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 6.74 (s, 4 H, arom. H), 5.76 (d, ³J_{PH} = 6.5 Hz, 2 H, NCH), 2.11 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.08 (s, 6 H, *p*-CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 239 (m, breit).

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm⁻¹] = 1903, 1930, 1950, 2019.

IR (Lösung in THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm⁻¹] = 1917, 1948, 2025.

Photochemische Erzeugung von [33] aus [22]



[22] (3 mg, 5 μmol) wurde in C₆D₆ (0.350 ml) gelöst und die Lösung in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Mischung mit einer Xe-Bogenlichtlampe bei RT bestrahlt und der Reaktionsverlauf durch in regelmäßigen Abständen aufgenommene ¹H-, ³¹P- sowie entsprechende 2D-NMR-Spektren verfolgt. Nach 1 h Bestrahlung kann hierbei NMR-spektroskopisch neben Spuren von weiteren, bislang nicht identifizierten Nebenprodukten eine nahezu quantitative Bildung von [33] festgestellt werden.

Zur selektiven Darstellung von [33] wurde [22] (350 mg, 0.760 mmol) in Toluol (75 ml) gelöst und in mehreren Chargen zu je 8 ml 90 min. an einer Xe-Bogenlampe bestrahlt. Die Bestrahlung wurde in einem Schlenkrohr mit geringem Innendurchmesser für eine optimale Schichtdicke durchgeführt. Bei Durchführung in Gefäßen mit größerem Innendurchmesser, bei höherer Konzentration oder bei Verwendung anderer Lösungsmittel (THF) werden geringere Ausbeuten bzw. keine quantitativen Umsetzungen erreicht. Nach Vereinigung der separaten Bestrahlungschargen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt

und der erhaltene Rückstand in *n*-Hexan (20 ml) aufgenommen. Bei Lagerung einer solchen Lösung bei -28°C fiel das Produkt als intensiv orange-roter FS aus, welcher abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet wurde.

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 6.48 (s, 8 H, arom. H), 5.66 (m, 4 H, NCH), 2.56 (s, 24 H, *o*-CH₃), 1.92 (s, 12 H, *p*-CH₃).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 273 (m, breit).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 137.96 (*p*-C), 137.20 (*ipso*-C), 135.78 (*o*-C), 129.37 (s, *m*-C), 122.95 (s, NCH), 20.34 (s, *p*-C), 19.45 (s, *o*-C).

Die ¹³C-Signale der CO-Liganden konnten auf Grund mangelnder Qualität der ¹³C-NMR-Spektren nicht zugeordnet werden.

IR (Lösung in C₆D₆): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm⁻¹] = 1903 (m), 1927 (m), 1951 (m), 1972 (s), 2002 (m), 2029 (w), 2042 (w).

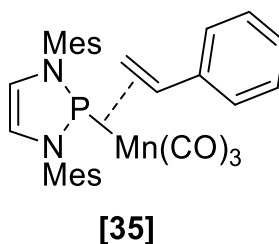
MS(ESI): $m/z = 953.18$ (C₄₇H₄₈Mn₂N₄O₇P₂ + H⁺ = M + H⁺).

Umsetzung von [22] mit H₂

[22] (3 mg, 5 μmol) wurde in C₆D₆ (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Anschließend wurde die Mischung dreimal über die „Freeze-Pump-Thaw“-Methode entgast, erneut eingefroren und mit 4 bar H₂ – Druck versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei 50°C im Ölbad temperiert und der Reaktionsverlauf durch in regelmäßigen Abständen aufgenommene ¹H-, ³¹P- sowie entsprechende 2D-NMR-Spektren verfolgt. Auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit kann hierbei NMR-spektroskopisch keine Reaktion festgestellt werden. Anschließend wurde die Lösung im Hochdruck-NMR-Rohr an einer Xe-Bogenlampe bei RT bestrahlt. Auch hierbei lässt sich NMR-spektroskopisch nach bis zu 6 h Bestrahlungsdauer keine Reaktion feststellen.

Umsetzung von [22] mit Styrol

[22] (5.0 mg, 10 μmol) und Styrol (6.0 mg, 6.0 ml, 55 μmol) wurden in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Die Lösung wurde anschließend mit einer Xe-Bogenlichtlampe bestrahlt und der Reaktionsverlauf durch in regelmäßigen Abständen aufgenommene ^1H -, ^{31}P -NMR-Spektren verfolgt. Hierbei kann nach 2 h Bestrahlung ein vollständiger Verbrauch von [22] beobachtet werden, wobei neben der Bildung von [33] sowie eines weiteren, bislang nicht identifizierten Nebenproduktes die Bildung von [35] in sehr geringen Mengen beobachtet werden kann.



[35] zugeordnete Signale:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]= 231.2 (s, breit).

Umsetzung von [22] mit Styrol und H_2

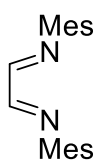
[22] (5.0 mg, 8.7 μmol) und Styrol (30.6 μmol) wurden in C_6D_6 (0.350 ml) gelöst und in ein Hochdruck-NMR-Rohr überführt. Die Lösung wurde anschließend mit einer Xe-Bogenlichtlampe bestrahlt und der Reaktionsverlauf durch in regelmäßigen Abständen aufgenommene ^1H -, ^{31}P -NMR-Spektren verfolgt.

Hierbei kann NMR-spektroskopisch qualitativ eine schwache Bildung von Ethylbenzol beobachtet werden.

Umsetzung von [22] mit Na-Naphthalenid

[22] (10 mg, 20 μmol) wurde in THF (2 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Natrium-Naphthalenid-Lösung (0.225 M in THF, 100 μl , 22.0 μmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend ESR-spektroskopisch untersucht.

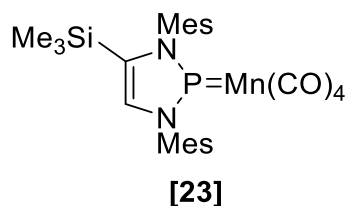
Umsetzung von [24] mit Na-Naphthalenid



[24]

[24] (290 mg, 1.0 mmol) wurde in THF (8 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Natrium-Naphthalenid-Lösung (0.225 M in THF, 6.7 ml, 1.5 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend ESR-spektroskopisch untersucht.

Synthese von [23]



[22] (490 mg, 1.00 mmol) wurde in THF (20 ml) gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurde eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von Lithiumdiisopropylamid (128 mg, 1.20 mmol) in THF (20 ml) über einen auf -78°C gekühlten Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 30 Minuten bei -78°C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur mit Trimethylsilylchlorid (130 mg, 152 μl , 1.2 mmol) versetzt. Die Lösung wurde über einen Zeitraum von 12 h auf RT erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der orangene Feststoff wurde in *n*-Hexan (50 ml) aufgenommen, über Celite filtriert und das Volumen anschließend unter vermindertem Druck auf 10 ml reduziert. Nach Lagerung dieser Lösung bei -22°C konnte das Produkt als leuchtend orangene Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 72 % (405 mg, 0.720 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 6.78 (s, 2 H, arom. H), 6.73 (s, 2 H, arom. H), 6.34 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 7.1$ Hz, NCH), 2.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 12 H, *o*-CH₃), 2.10 (s, 3 H, *p*-CH₃), 2.05 (s, 3 H, *p*-CH₃), -0.23 (s, 9 H, Si(CH₃)₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 250 (s, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 226.64 (s, CO), 139.52 (s, *p*-CH₃), 139.26 (s, *p*-CH₃), 137.34 (s, *ipso*-C), 136.18 (s, *ipso*-C), 135.54 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, NCSi), 133.23 (m, *o*-C) 132.09 (s, NCH), 129.72 (s, *m*-C), 129.67 (s, *m*-C), 20.71 (s, *p*-CH₃), 20.67 (s, *p*-CH₃), 18.14 (s, *o*-CH₃), 17.76 (s, *o*-CH₃), -1.37 (s, Si(CH₃)₃).

^{29}Si -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -10.3 (s, NCSi(CH₃)₃).

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1896 (s), 1933 (m), 1941 (w), 2020 (m).

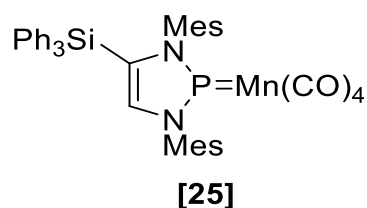
IR (Lösung in C_6D_6): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1919 (m), 1949 (s), 2017 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{PSi}$ (562.56 g/mol)

Berechnet: C 57.65, H 5.73, N 4.98; Gemessen: C 57.58, H 5.82, N 5.00.

MS(EI): $m/z = 562.12$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{PSi} = \text{M}$).

Synthese von [25]



[22] (300 mg, 0.610 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurde eine *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in *n*-Hexan, 0.32 ml, 0.80 mmol) bei -78°C zugegeben und die Lösung über einen Zeitraum von 3 h auf RT erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei RT mit einer Lösung von Triphenylsilylchlorid (235 mg, 0.800 mmol) in THF (5 ml) versetzt und 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der entstehende Feststoff in *n*-Hexan (30 ml) aufgenommen und die Suspension über Celite filtriert. Das Volumen des Filtrats wurde unter vermindertem Druck auf 5 ml reduziert und das Produkt konnte nach Lagerung dieser Mischung bei -22°C als orangenes, mikrokristallines Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 53 % (240 mg, 0.320 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 6 H, Si(*o*- C_6H_5) $_3$), 7.09 (m, 4 H, *m*-H), 7.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6 H, Si(*m*- C_6H_5) $_3$), 6.72 (s, 2 H, Si(*p*- C_6H_5) $_3$), 6.55 (d, $^3J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, 1 H, NCH), 6.30 (s, 2 H, Si(*p*- C_6H_5) $_3$), 2.22 (s, 6 H, *o*- CH_3), 2.08 (s, 3 H, *p*- CH_3), 1.96 (s, 3 H, *p*- CH_3), 1.92 (s, 6 H, *o*- CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 251 (s, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 226.32 (s, CO), 137.13 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, NCH), 136.26 (s, Si(*o*- C_6H_5) $_3$), 129.82 (s, Si(*p*- C_6H_5) $_3$), 129.75 (s, Si(*p*- C_6H_5) $_3$), 129.46 (s, *m*-C), 129.27 (s, *m*-C), 127.74 (Si(*m*- C_6H_5) $_3$), 20.64 (s, *p*- CH_3), 20.54 (s, *p*- CH_3), 17.97 (s, *o*- CH_3), 17.88 (s, *o*- CH_3).

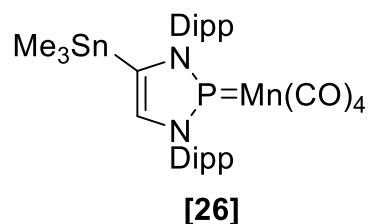
Quartäre Kohlenstoffatome konnten auf Grund mangelnder Qualität der ^{13}C -NMR-Daten nicht eindeutig zugeordnet werden.

^{29}Si -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -21.9 (s, NCSi(C_6H_5) $_3$).

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1904 (s), 1932 (m), 1948 (s), 2025 (m).

IR (Lösung in THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1918 (m), 1950 (s), 2036 (m).

Synthese von [26]



[11] (440 mg, 0.770 mmol) und Lithiumdiisopropylamid (99 mg, 0.92 mmol) wurden zusammengegeben und in THF (15 ml) bei RT gelöst. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit einer Lösung von Trimethylzinnchlorid (183 mg, 0.920 mmol) in THF (5 ml) versetzt. Nach weiteren 12 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der entstehende orangene Feststoff in n-Hexan (50 ml) aufgenommen. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Volumen unter vermindertem Druck stark reduziert. Nach Lagerung dieser Lösung bei -22°C konnte das Produkt als orangene Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.22 (m, 2 H, *p*-H), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H, *m*-H), 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H, *m*-H), 6.26 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6.6$ Hz, 1 H, NCH), 3.13 (m, 4 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), -0.16 (s, 9 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$).

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

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 226.63 (s, breit, CO), 147.44 (s, *ipso*-C), 147.09 (s, *ipso*-C), 138.88 (d, $J = 9.2$ Hz, NCSn), 132.64 (s, NCH), 130.37 (s, *o*-C), 130.13 (s, *o*-C), 124.85 (s, *m*-C), 124.53 (s, *m*-C), 28.98 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.63 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.47 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.79 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.76 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.91 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), -8.14 (s, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$).

^{119}Sn -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -35.2 (d, $^3J_{\text{PSn}} = 12.5$ Hz).

IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1910 (s), 1938 (m), 2015 (m).

IR (Lösung in THF): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1916 (m), 1947 (s), 2024 (m).

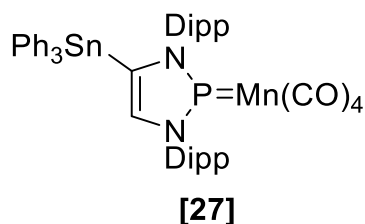
Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{PSn}$ (737.35 g/mol)

Berechnet: C 53.76, H 6.02, N 3.80; Gemessen: C 52.68, H 6.24, N 3.56.

Umsetzung von [26] mit Iodbenzol

[26] (50 mg, 68 μmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (25 mg, 22 μmol) wurden in Toluol (6 ml) gelöst, mit einem leichten Überschuss an Iodbenzol versetzt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Temperatur wurde im Verlauf der Reaktion von Raumtemperatur auf 110°C erhöht und die Reaktion bis zu 12 h bei dieser Temperatur gehalten. NMR-spektroskopisch konnte nur die unselektive Zersetzung von [26] festgestellt werden.

Synthese von [27]



[11] (300 mg, 0.520 mmol) und Lithiumdiisopropylamid (67.0 mg, 0.624 mmol) wurden zusammengegeben und in THF (25 ml) bei RT gelöst. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit einer Lösung von Triphenylzinnchlorid (241 mg, 0.625 mmol) in THF (5 ml) versetzt. Nach weiteren 12 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der entstehende orangene Feststoff in n-Hexan (150 ml) aufgenommen. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Volumen unter vermindertem Druck stark reduziert. Nach Lagerung dieser Lösung bei -22°C konnte das Produkt als orange-gelbes, mikrokristallines Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 26 % (125 mg, 0.135 mmol).

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 7.29, 7.16, 7.01 (m, 15 H, Sn(C₆H₅)₃), , 7.22 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 4 H, *m*-H), 6.94 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, *p*-H), 6.59 (d, ³J_{PH} = 6.4 Hz, 1 H, NCH), 3.27 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H, (CH₃)₂CH), 3.19 (sept, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H, (CH₃)₂CH), 1.40 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H, (CH₃)₂CH), 1.38 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, (CH₃)₂CH), 1.15 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, (CH₃)₂CH), 0.71 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6 H, (CH₃)₂CH).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 257 (s, breit).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 226.14 (s, breit, CO), 147.83 (s, Sn(C₆H₅)₃-*ipso*-C), 147.11 (s, *ipso*-C), 137.51 (s, Sn(C₆H₅)₃), 137.31 (s, Sn(C₆H₅)₃), 136.91 (s, Sn(C₆H₅)₃), 136.70 (s, *m*-C), 136.46 (s, Sn(C₆H₅)₃), 135.30 (s, NCH), 133.10 (d, Sn(C₆H₅)₃), 130.55 (s, *o*-C), 130.27 (s, Sn(C₆H₅)₃), 129.45 (s, Sn(C₆H₅)₃), 129.05 (s, Sn(C₆H₅)₃), 128.69 (Sn(C₆H₅)₃), 125.27 (s, *p*-C), 124.64 (s, Sn(C₆H₅)₃), 29.03 (s, CH(CH₃)₂), 28.82 (s, CH(CH₃)₂), 24.57 (s, CH(CH₃)₂), 24.12 (s, CH(CH₃)₂), 23.26 (s, CH(CH₃)₂), 22.94 (s, CH(CH₃)₂).

¹¹⁹SnNMR (C₆D₆): δ [ppm] = -135.6 (d, ³J_{PSn} = 9.4 Hz).

IR: $\tilde{\nu}$ (CO) [cm⁻¹] = 1907 (s), 1936 (m), 1949 (m), 2024 (m).

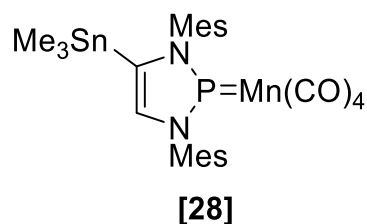
IR (Lösung in C₆D₆): $\tilde{\nu}$ (CO) [cm⁻¹] = 1923 (m), 1951 (s), 2029 (m).

Elementaranalyse: C₄₈H₅₀MnN₂O₄PSn (923.56 g/mol)

Berechnet: C 62.42, H 5.46, N 3.03; Gemessen: C 60.72, H 5.49, N 2.66.

MS(ESI): m/z = 925.19 (C₄₈H₅₀N₂O₄PSnMn = M + H⁺).

Synthese von [28]



[22] (810 mg, 1.65 mmol) wurde in THF (30 ml) gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurde eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von Lithiumdiisopropylamid (212 mg, 1.98 mmol) in THF (30 ml) über einen auf -78°C gekühlten Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 45 Minuten bei -78°C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur mit einer Lösung von Trimethylzinnchlorid (395 mg, 1.98 mmol) in THF versetzt. Die Lösung wurde über einen Zeitraum von 12 h auf RT erwärmt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstehende gelb-orangene Feststoff wurde in *n*-Hexan (80 ml) aufgenommen, über Celite filtriert und das Volumen anschließend unter vermindertem Druck auf 30 ml reduziert. Nach Lagerung dieser Lösung bei -28°C konnte das Produkt als orangenes, mikrokristallines Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 46 % (453 mg, 0.693 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 6.78 (s, 2 H, arom. H), 6.71 (s, 2 H, arom. H), 6.25 (d, 2 H, $^3J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, NCH), 2.19 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2.15 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2.10 (s, 6 H, *p*-CH₃), -0.21 (s, 9 H, Sn(CH₃)₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 249 (s, breit).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 226.90 (breit, CO), 136.28 (s, NCSn), 134.46 (s, arom. C), 133.24 (s, arom. C), 130.97 (s, NCH), 129.72 (s, arom. C), 20.71 (s, *p*-C), 18.05 (s, *o*-C), 17.83 (s, *o*-C), -9.24 (s, Sn(CH₃)₃).

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -38.8 (d, $^3J_{\text{PSn}} = 9.2$ Hz).

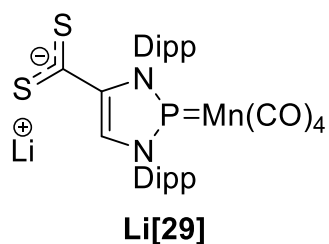
IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1900 (s), 1936 (m), 2017 (m).

IR (Lösung in C_6D_6): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1918 (m), 1947 (s), 2026 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{PSn}$ (653.18 g/mol)

Berechnet: C 49.65, H 4.94, N 4.29; Gemessen: C 49.53, H 4.98, N 4.31.

MS(ESI): $m/z = 655.05$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{MnN}_2\text{O}_4\text{PSn} = \text{M} + \text{H}^+$).

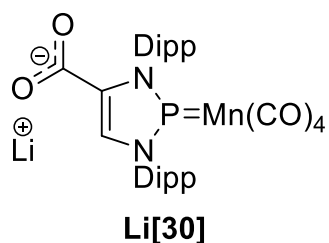
Umsetzung von **[11]** mit LDA/CS₂


[11] (350 mg, 0.610 mmol) wurde zusammen mit Lithiumdiisopropylamid (100 mg, 0.930 mmol) in THF (15 ml) gelöst und 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung bei RT mit CS₂ (76 mg, 60 µl, 0.99 mmol) versetzt und 12 h bei RT gerührt. Da die Isolierung des gewünschten Produktes nicht gelang, wurde lediglich das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung in C₆D₆ aufgenommen.

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 7.34 (m, 1 H, NCH), 7.21 (m, 4 H, *m*-H), 7.09 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, *p*-H), 3.52 – 3.31 (m, 2 H, (CH₃)₂CH), 1.59 (s, 6 H, (CH₃)₂CH), 1.40 (s, 6 H, (CH₃)₂CH), 1.23 (s, 6 H, (CH₃)₂CH), 1.09 (s, 6 H, (CH₃)₂CH).

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 256 (s, breit).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 239.89 (s, CS₂), 225.28 (s, CO), 147.37 (s, *o*-C), 133.19 (s, *ipso*-C), 130.53 (s, *m*-C), 130.12 (s, NCH), 124.75 (s, *p*-C), 29.12 (s, CH(CH₃)₂), 25.08 (s, CH(CH₃)₂), 24.56 (s, CH(CH₃)₂), 24.21 (s, CH(CH₃)₂), 23.03 (s, CH(CH₃)₂).

 Umsetzung von **[11]** mit LDA/CO₂


[11] (350 mg, 0.610 mmol) wurde zusammen mit Lithiumdiisopropylamid (100 mg, 0.930 mmol) in THF (15 ml) gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung 30 min. mit CO₂ begast. Da die Isolierung des gewünschten Produktes nicht gelang, wurde lediglich die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 258 (s, breit).

9 Literaturverzeichnis

- [1] E. Jungermann, J. J. MrBride, R. Clutter, A. Mais, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 606.
- [2] M. J. Halmann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3270.
- [3] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 2535–2540.
- [4] B. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3475–3480.
- [5] R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3042–3046.
- [6] C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3046–3050.
- [7] D. Gudat, *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, *163*, 71–106.
- [8] D. Gudat, in *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, **2013**.
- [9] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.
- [10] N. Burford, B. W. Royan, A. Linden, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 144–150.
- [11] J. Zhang, T. Huang, H. Lu, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1993**, *76*, 79–82.
- [12] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 693.
- [13] R. W. Reed, Z. Xie, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 5002–5004.
- [14] I. A. Litvinov, V. A. Naumov, T. V. Gryaznova, A. N. Pudovik, A. N. Kibardin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, *312*, 623–625.
- [15] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. van der Goenna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1513–1517.
- [16] A. B. Drapailo, A. N. Chernega, V. D. Romanenko, R. Madhouni, J.-M. Sotiropoulos, L. Lamandé, M. Sanchez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2925–2931.
- [17] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [18] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [19] N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440–1449.
- [20] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [21] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [22] M. Schedler, D.-S. Wang, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2585–2589.
- [23] W. W. Schoeller, U. Tubbesing, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1995**, *343*, 49–55.
- [24] S. Burck, *Dissertation*, Stuttgart, **2006**.
- [25] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295.
- [26] W. W. Schoeller, T. Busch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 971–973.
- [27] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1087–1094.
- [28] H. M. Tuononen, R. Roesler, J. L. Dutton, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10693–10706.
- [29] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- [30] G. S. Day, B. Pan, D. L. Kellenberger, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3634.
- [31] L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4521–4523.
- [32] M. Regitz, O. J. Scherer, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**, pp. 129–156.
- [33] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403–1412.
- [34] M. L. H. Green, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *500*, 127–148.

- [35] B. Pan, Z. Xu, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4170–4179.
- [36] B. Pan, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Organometallics* **2011**, *30*, 5560–5563.
- [37] L. Rosenberg, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 606–626.
- [38] M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8717–8726.
- [39] J. T. Price, M. Lui, N. D. Jones, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12810–12817.
- [40] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Kawamura, K. Miyoshi, *Organometallics* **1997**, *16*, 4626–4635.
- [41] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *617–618*, 383–394.
- [42] C. A. Caputo, A. L. Brazeau, Z. Hynes, J. T. Price, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organometallics* **2009**, *28*, 5261–5265.
- [43] H. A. Spinney, G. P. A. Yap, I. Korobkov, G. DiLabio, D. S. Richeson, *Organometallics* **2006**, *25*, 3541–3543.
- [44] S. S. Snow, D. X. Jiang, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1629–1631.
- [45] D. Förster, J. Nickolaus, M. Nieger, Z. Benkő, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7699–7708.
- [46] B. Pan, D. A. Evers-McGregor, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9583–9589.
- [47] L. Ackermann, A. R. Kapdi, S. Fenner, C. Kornhaas, C. Schulzke, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2965–2971.
- [48] J. Nickolaus, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3030–3036.
- [49] M. M. Tomashevskaya, S. P. Tunik, I. S. Podkorytov, B. T. Heaton, J. A. Iggo, M. Haukka, T. A. Pakkanen, P. L. Pirilä, J. Pursiainen, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 2911–2923.
- [50] L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **1982**, *1*, 1254–1256.
- [51] J. Nickolaus, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1849–1854.
- [52] D. M. Roddick, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4670–4678.
- [53] G. Bonnet, M. M. Kubicki, C. Moise, R. Lazzaroni, P. Salvadori, G. Vitulli, *Organometallics* **1992**, *11*, 964–967.
- [54] R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* **1983**, *2*, 1049–1051.
- [55] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4289–4293.
- [56] H. Nakazawa, M. Ohta, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Organometallics* **1989**, *8*, 638–644.
- [57] E. L. Muetterties, J. F. Kirner, W. J. Evans, P. L. Watson, S. Abdel-Meguid, I. Tavanaiepour, V. W. Day, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1978**, *75*, 1056–1059.
- [58] 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.
- [59] E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 705–706.
- [60] A. M. Poitras, S. E. Knight, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1497–1500.
- [61] R. W. Light, R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2230–2231.
- [62] B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6023–6031.
- [63] M. Papendick, *Masterarbeit*, Stuttgart, **2018**.

- [64] M. Gediga, *Dissertation*, Stuttgart, **2017**.
- [65] M. Gediga, C. M. Feil, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11560–11569.
- [66] M. Gediga, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15718–15722.
- [67] C. M. Feil, *Dissertation*, Stuttgart, **2020**.
- [68] C. M. Feil, *Masterarbeit*, Stuttgart, **2015**.
- [69] Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, M. Kishishita, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, *15*, 4383–4388.
- [70] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, S. Ichimura, K. Miyoshi, *Organometallics* **1995**, *14*, 4635–4643.
- [71] B. Pan, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9083.
- [72] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller Robert, H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274.
- [73] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–559.
- [74] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.
- [75] L. Alig, M. Fritz, S. Schneider, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681–2751.
- [76] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.
- [77] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008.
- [78] C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602.
- [79] H.-U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *564*, 13–20.
- [80] G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205.
- [81] J. Halpern, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *200*, 133–144.
- [82] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129.
- [83] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [84] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1711.
- [85] B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7622–7622.
- [86] S. Medici, M. Peana, A. Pelucelli, M. A. Zoroddu, *Molecules* **2021**, *26*, 2553.
- [87] Y. Sawatsugawa, K. Tamura, N. Sano, T. Imamoto, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8874–8878.
- [88] V. Perez, P. Audet, W. Bi, F.-G. Fontaine, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2130–2137.
- [89] M. D. Fryzuk, Kiran. Bhangu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 961–963.
- [90] L. Dahlenburg, N. Hoeck, H. Berke, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2083–2093.
- [91] E. J. Derrah, D. A. Pantazis, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics* **2007**, *26*, 1473–1482.
- [92] M.-A. M. Hoyle, D. A. Pantazis, H. M. Burton, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 6458–6465.
- [93] N. Birchall, C. M. Feil, M. Gediga, M. Nieger, D. Gudat, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9571–9576.
- [94] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 452–454.
- [95] P. Abhyankar, S. N. MacMillan, D. C. Lacy, *Organometallics* **2022**, *41*, 60–66.
- [96] N. Birchall, *Dissertation*, Stuttgart, **2022**.
- [97] J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322–3338.
- [98] W. Hieber, G. Wagner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1958**, *13b*, 339.
- [99] M. Papendick, C. M. Feil, M. Nieger, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1006–1010.
- [100] J. E. Ellis, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *86*, 1–56.

- [101] J. Ellis, *Chem. Educ.* **1976**, *53*.
- [102] F. Calderazzo, G. Pampaloni, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 49.
- [103] J. E. Ellis, R. A. Faltynek, G. L. Rochfort, R. E. Stevens, G. A. Zank, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1082–1085.
- [104] R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2966–2967.
- [105] F. Calderazzo, G. Pampaloni, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *250*, C33–C35.
- [106] M. V. Barybin, M. K. Pomije, J. E. Ellis, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *269*, 58–62.
- [107] J. R. Shapley, in *Inorganic Syntheses*, J. Wiley & Sons, New-York, **2004**, pp. 96–103.
- [108] F. Calderazzo, G. Pampaloni, G. Pelizzi, F. Vitali, *Organometallics* **1988**, *7*, 1083–1092.
- [109] F. Buß, M. B. Röthel, J. A. Werra, P. Rotering, L. F. B. Wilm, C. G. Daniliuc, P. Löwe, F. Dielmann, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, DOI 10.1002/chem.202104021.
- [110] D. Rehder, W. L. Dorn, J. Schmidt, *Transition Metal Chemistry* **1976**, *1*, 74–76.
- [111] H. Schmidt, D. Rehder, *Transition Metal Chemistry* **1980**, *5*, 214–220.
- [112] R. Talay, D. Rehder, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1978–1988.
- [113] D. Rehder, J. Schmidt, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1974**, *36*, 333–337.
- [114] D. Rehder, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1977**, *25*, 177–181.
- [115] D. Rehder, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2209–2223.
- [116] L. E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 25–29.
- [117] M. Schneider, E. Weiss, *Journal of Organometallic Chemistry* **1976**, *121*, 189–198.
- [118] J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2755–2762.
- [119] A. M. Arif, A. H. Cowley, Marek. Pakulski, N. C. Norman, A. Guy. Orpen, *Organometallics* **1987**, *6*, 189–191.
- [120] C. Dreher, *Dissertation*, Regensburg, **2011**.
- [121] H.-F. Hsu, W.-C. Chu, C.-H. Hung, J.-H. Liao, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7369–7371.
- [122] C. M. Feil, T. D. Hettich, K. Beyer, C. Sondermann, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6517–6528.
- [123] S. C. Sau, P. K. Hota, S. K. Mandal, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1233–1252.
- [124] H. C. Marsmann, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, **1999**, pp. 2031–2042.
- [125] V. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691.
- [126] A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto, M. Zecca, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249–2295.
- [127] D. Azarian, S. S. Dua, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *Journal of Organometallic Chemistry* **1976**, *117*, C55–C57.
- [128] M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 301–302.
- [129] M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 1423–1424.
- [130] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636–3638.
- [131] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524.
- [132] C. Cordovilla, C. Bartolomé, J. M. Martínez-Ilarduya, P. Espinet, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3040–3053.
- [133] Y. Arakawa, O. Wada, T. H. Yu, *Toxicology and Applied Pharmacology* **1981**, *60*, 1–7.
- [134] M. L. Crawley, B. M. Trost, in *Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development: An Industrial Perspective*, Wiley, Hoboken, **2012**, pp. 25–95.
- [135] M. Gielen, A. G. Davies, K. Pannel, E. Tiekink, in *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers And Applications*, Wiley, Chichester, **2008**, pp. 653–665.
- [136] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992–4998.
- [137] T. R. Karl, K. E. Trenberth, *Science* **2003**, *302*, 1719–1723.
- [138] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 15729–15735.

- [139] H. Gilman, P. R. V. Ess, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1258–1261.
- [140] E. Kaufmann, S. Sieber, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4005–4008.
- [141] M. J. Jorgenson, *Org. React.* **1970**, *1*.
- [142] D. J. Darensbourg, R. A. Kudarowski, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1983**, pp. 129–168.
- [143] D. J. Darensbourg, G. Grótsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7473–7476.
- [144] W. C. Kaska, S. Nemeh, A. Shirazi, S. Potuznik, *Organometallics* **1988**, *7*, 13–15.
- [145] J. Grote, F. Friedrich, K. Berthold, L. Hericks, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2626–2633.
- [146] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals.*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam; Boston, **2003**.
- [147] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7810–7817.
- [148] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36*, 823–832.
- [149] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2555–2560.
- [150] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. Du Mont, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3946–3955.
- [151] D. Herrmannsdörfer, M. Kaaz, O. Puntigam, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4819–4828.
- [152] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5112–5119.
- [153] O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2041–2050.
- [154] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [155] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71*, 3–8.
- [156] A development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, *TURBOMOLE V7.5* **2020**, available from <http://www.turbomole.com>.
- [157] A development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, *TmoleX V4.6* **2020**, available from <http://www.turbomole.com>.
- [158] Gijs Schaftenaar, *Molden* **2020**, available from <https://www3.cmbi.umcn.nl/molden/>.
- [159] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [160] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *147*, 034112.
- [161] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [162] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.

10 Anhang

10.1 Kristallographische Daten

Tabelle 18 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [4].

Identification code	gud687a	
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₆ N ₂ O ₅ P V	
Formula weight	598.53	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /m	
Unit cell dimensions	a = 8.9822(9) Å	α = 90°.
	b = 19.566(2) Å	β = 108.161(7)°.
	c = 9.4063(9) Å	γ = 90°.
Volume	1570.7(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.265 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.445 mm ⁻¹	
F(000)	628	
Crystal size	0.249 x 0.084 x 0.021 mm ³	
Theta range for data collection	4.520 to 66.644°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 21, -11 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	9488	
Independent reflections	2764 [R(int) = 0.0671]	
Completeness to theta = 66.644°	96.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.5652	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2764 / 0 / 193	
Goodness-of-fit on F ²	1.016	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0991	
R indices (all data)	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1121	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.479 and -0.366 e.Å ⁻³	

Tabelle 19 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [5].

Identification code	gud711	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ O ₅ P V	
Formula weight	514.37	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.0128(9) Å	α = 93.877(7)°.
	b = 8.4712(9) Å	β = 101.490(8)°.
	c = 19.924(2) Å	γ = 101.795(7)°.
Volume	1289.0(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.325 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.113 mm ⁻¹	
F(000)	532	
Crystal size	0.190 x 0.140 x 0.047 mm ³	
Theta range for data collection	2.277 to 66.372°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	14419	
Independent reflections	4318 [R(int) = 0.0406]	
Completeness to theta = 66.372°	95.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9191 and 0.5924	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4318 / 0 / 313	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0991	
R indices (all data)	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1051	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.408 and -0.198 e.Å ⁻³	

Tabelle 20 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [21].

Identification code	gud724_a	
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₄ N ₂ O ₅ P Si V	
Formula weight	670.71	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.4746(13) Å	α = 90°.
	b = 18.9287(17) Å	β = 101.614(6)°.
	c = 17.0309(19) Å	γ = 90°.
Volume	3623.4(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.230 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.345 mm ⁻¹	
F(000)	1416	
Crystal size	0.221 x 0.085 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	3.531 to 66.830°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	19620	
Independent reflections	6031 [R(int) = 0.1710]	
Completeness to theta = 66.830°	93.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.5111	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6031 / 0 / 401	
Goodness-of-fit on F ²	1.009	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1207, wR2 = 0.2744	
R indices (all data)	R1 = 0.1890, wR2 = 0.3278	
Extinction coefficient	0.00040(17)	
Largest diff. peak and hole	1.195 and -1.072 e.Å ⁻³	

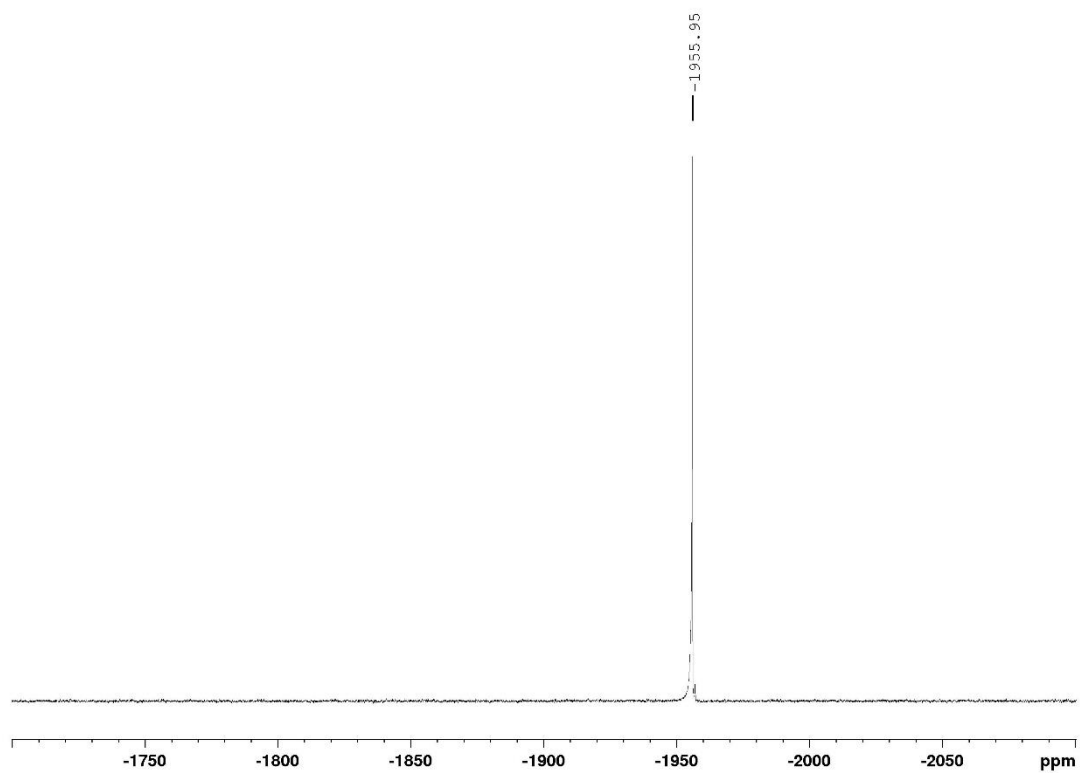
Tabelle 21 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [23].

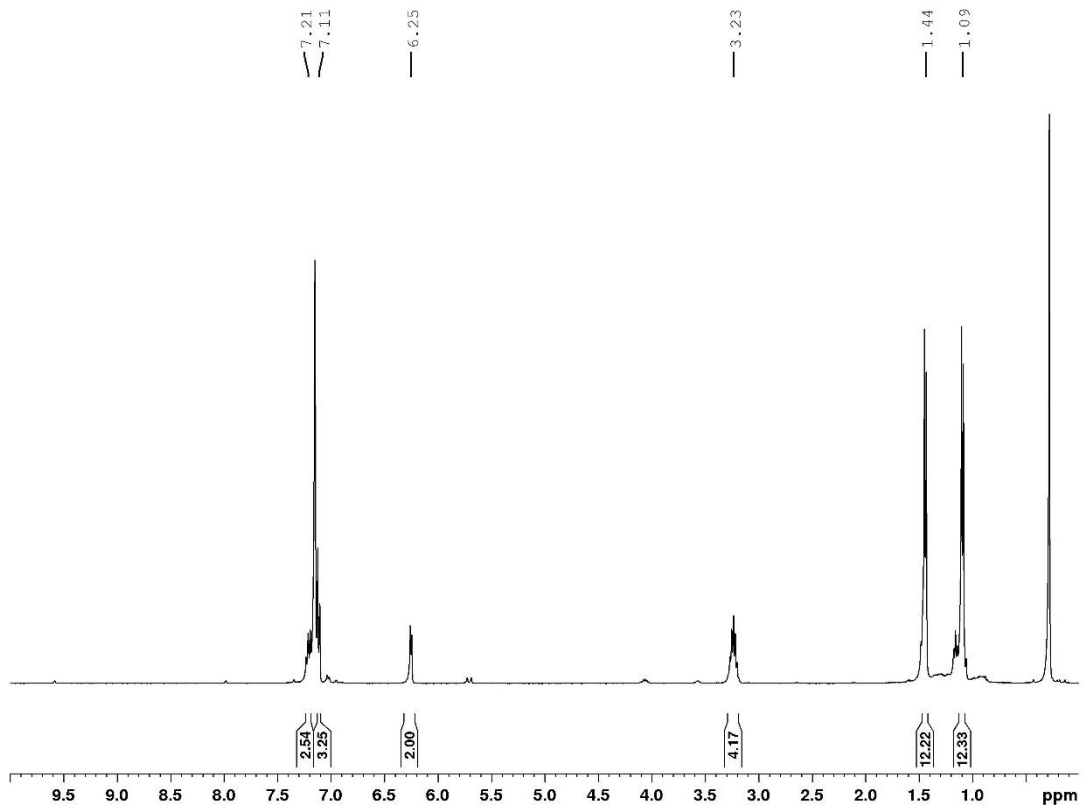
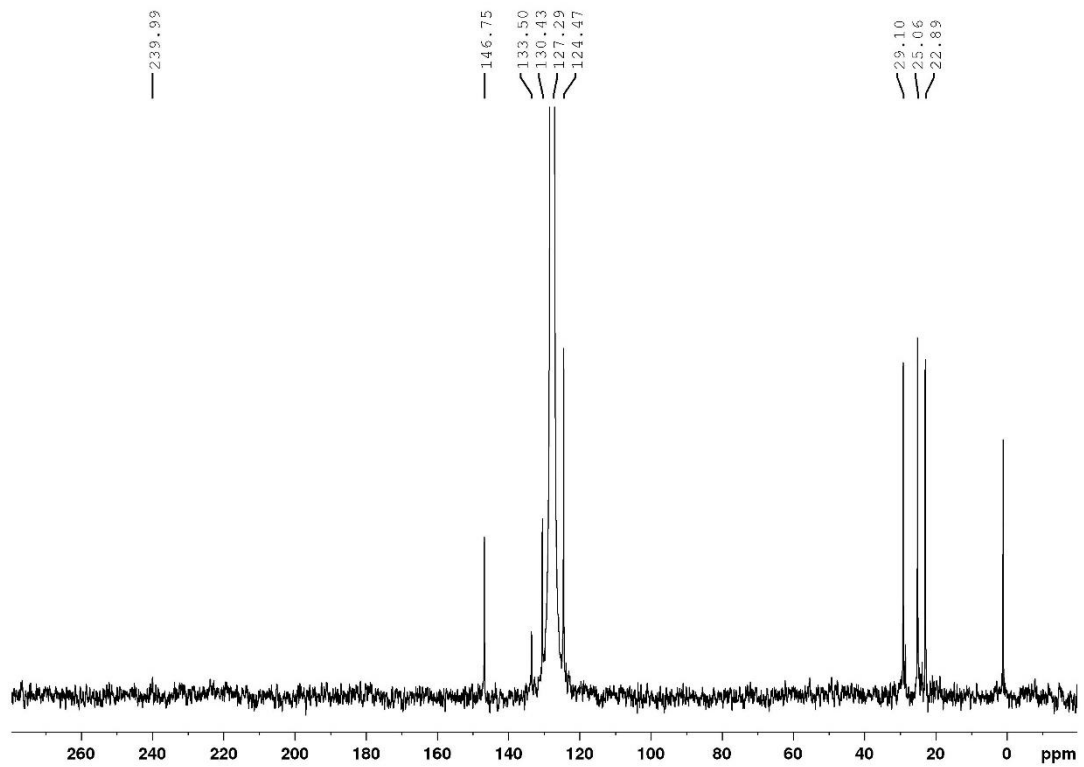
Identification code	gud551	
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₂ Mn N ₂ O ₄ P Si	
Formula weight	562.54	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 9.8803(4) Å	α = 90°.
	b = 15.3691(6) Å	β = 90°.
	c = 19.3004(6) Å	γ = 90°.
Volume	2930.79(19) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.275 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.579 mm ⁻¹	
F(000)	1176	
Crystal size	0.596 x 0.312 x 0.230 mm ³	
Theta range for data collection	1.694 to 33.216°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	50012	
Independent reflections	11129 [R(int) = 0.0367]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7465 and 0.6850	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11129 / 0 / 331	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0706	
R indices (all data)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0761	
Absolute structure parameter	0.003(4)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.349 and -0.274 e.Å ⁻³	

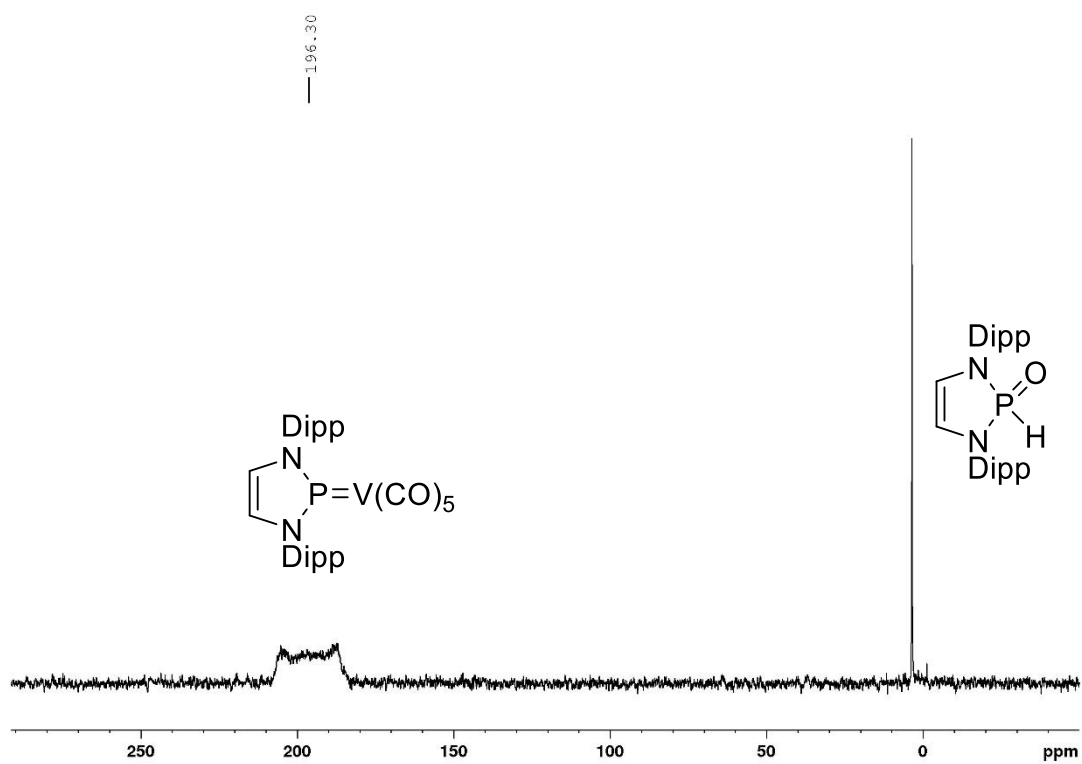
Tabelle 22 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für [26].

Identification code	gud584	
Empirical formula	C ₃₃ H ₄₄ Mn N ₂ O ₄ P Sn	
Formula weight	737.30	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 12.9791(8) Å	α = 90°.
	b = 16.8885(9) Å	β = 100.269(3)°.
	c = 16.1920(11) Å	γ = 90°.
Volume	3492.4(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.402 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.159 mm ⁻¹	
F(000)	1512	
Crystal size	0.118 x 0.101 x 0.064 mm ³	
Theta range for data collection	1.757 to 26.431°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 21, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	34420	
Independent reflections	7168 [R(int) = 0.0779]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7391 and 0.7073	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7168 / 0 / 382	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0715	
R indices (all data)	R1 = 0.0860, wR2 = 0.0819	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.495 and -0.612 e.Å ⁻³	

10.2 NMR-Spektren

Abbildung 75 ^{51}V -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ (THF).

Abbildung 76 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **[4]** (C_6D_6).Abbildung 77 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[4]** (C_6D_6).

Abbildung 78 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von [4] (C_6D_6).

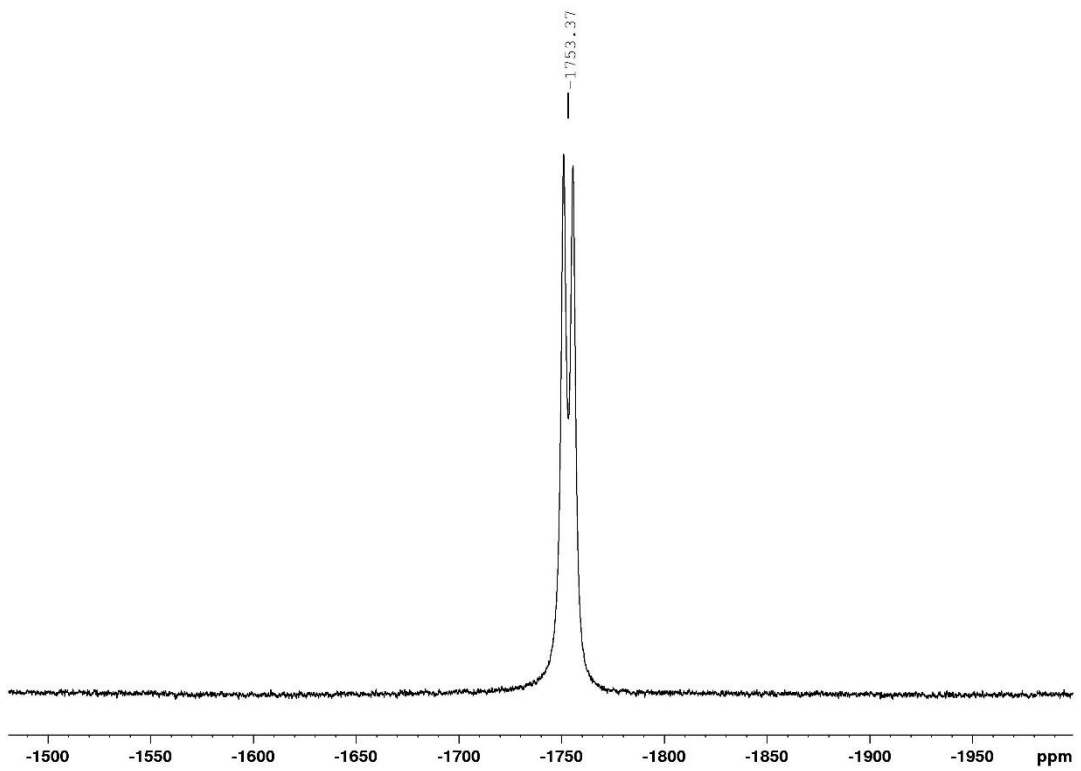
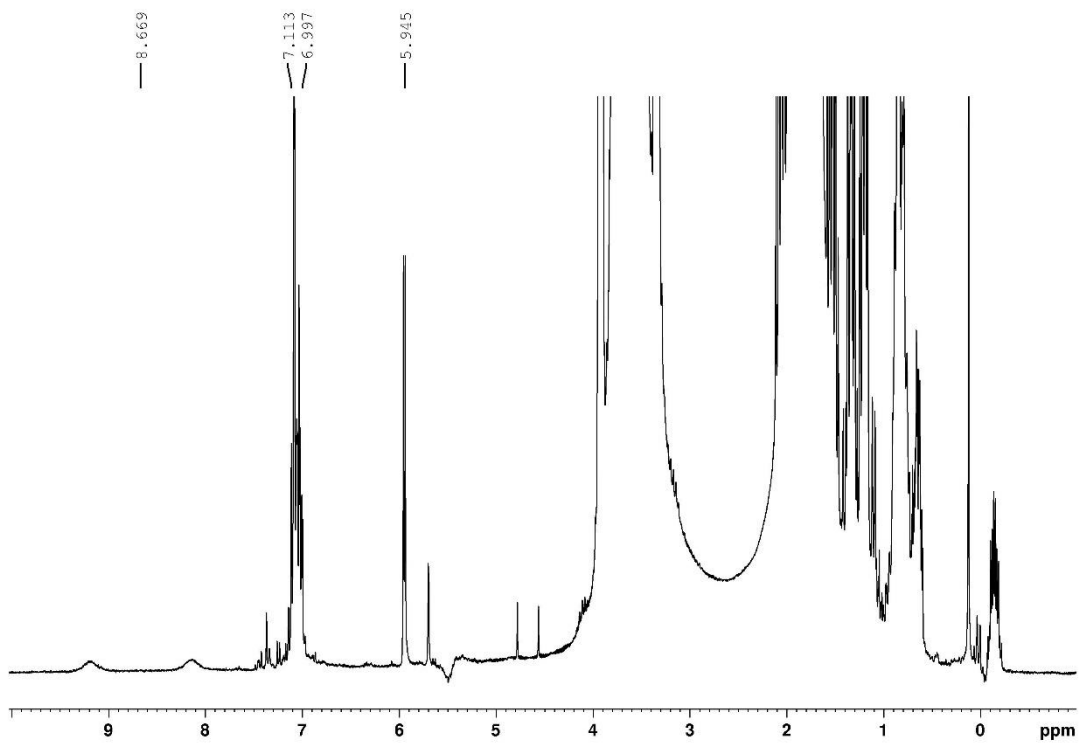
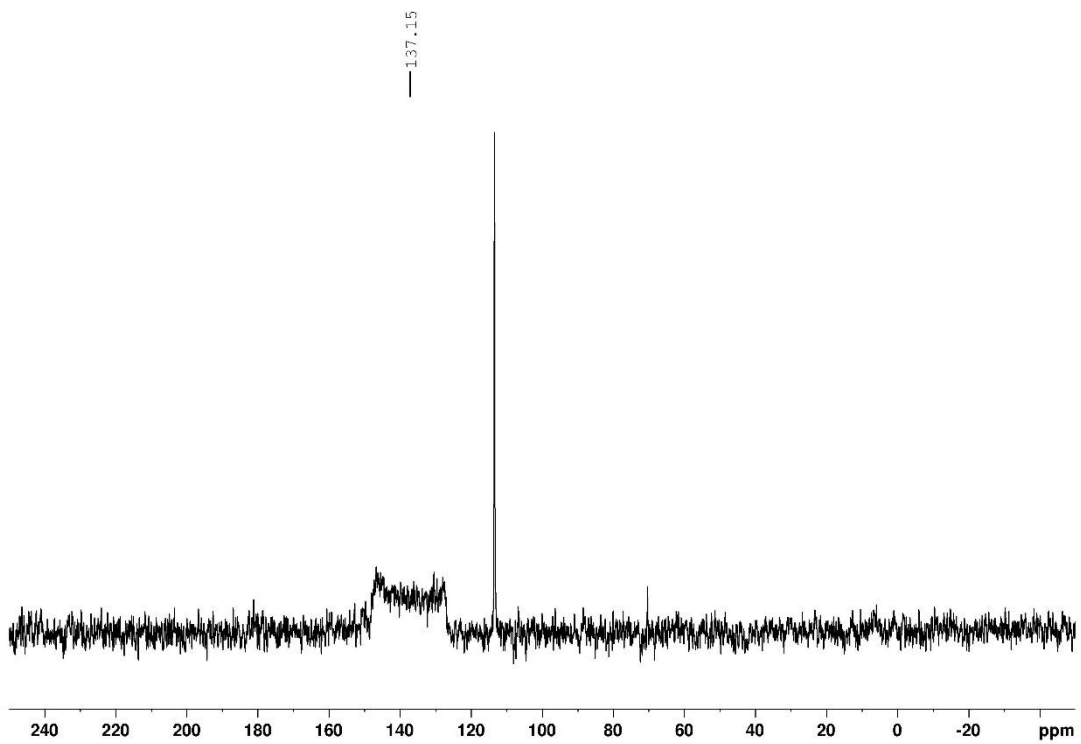


Abbildung 79 ^{51}V -NMR Spektrum von [4] (C_6D_6).

Abbildung 80 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Li[9] (Reaktionslösung in THF).Abbildung 81 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Li[9] (Reaktionslösung in THF).

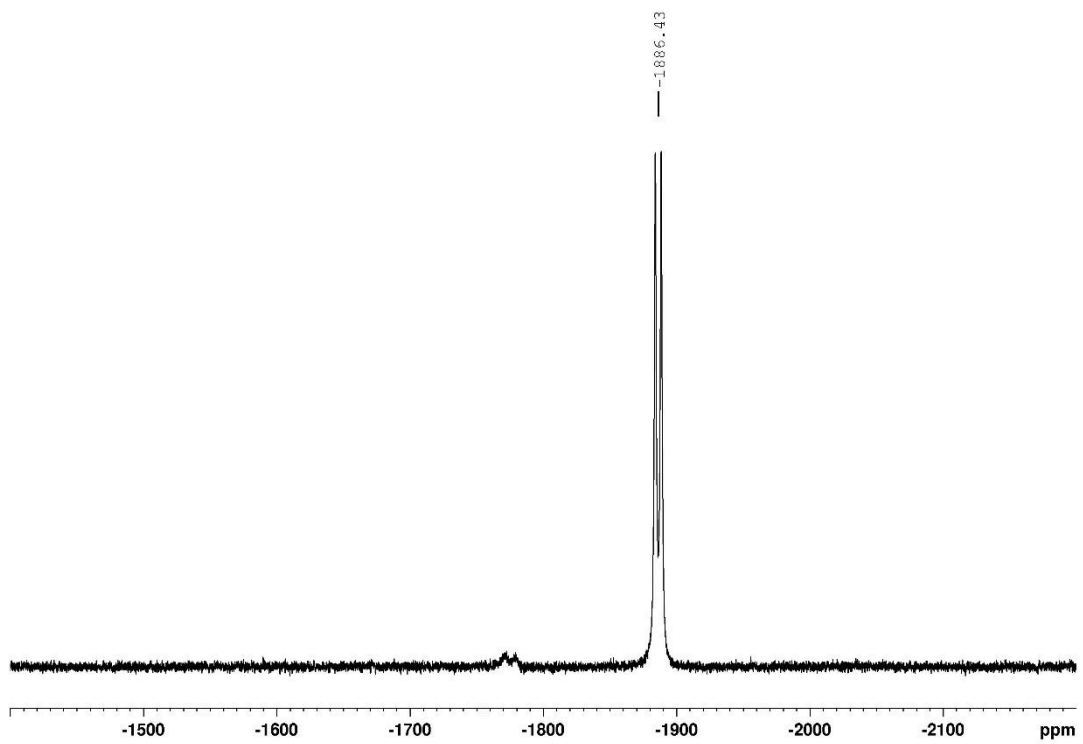
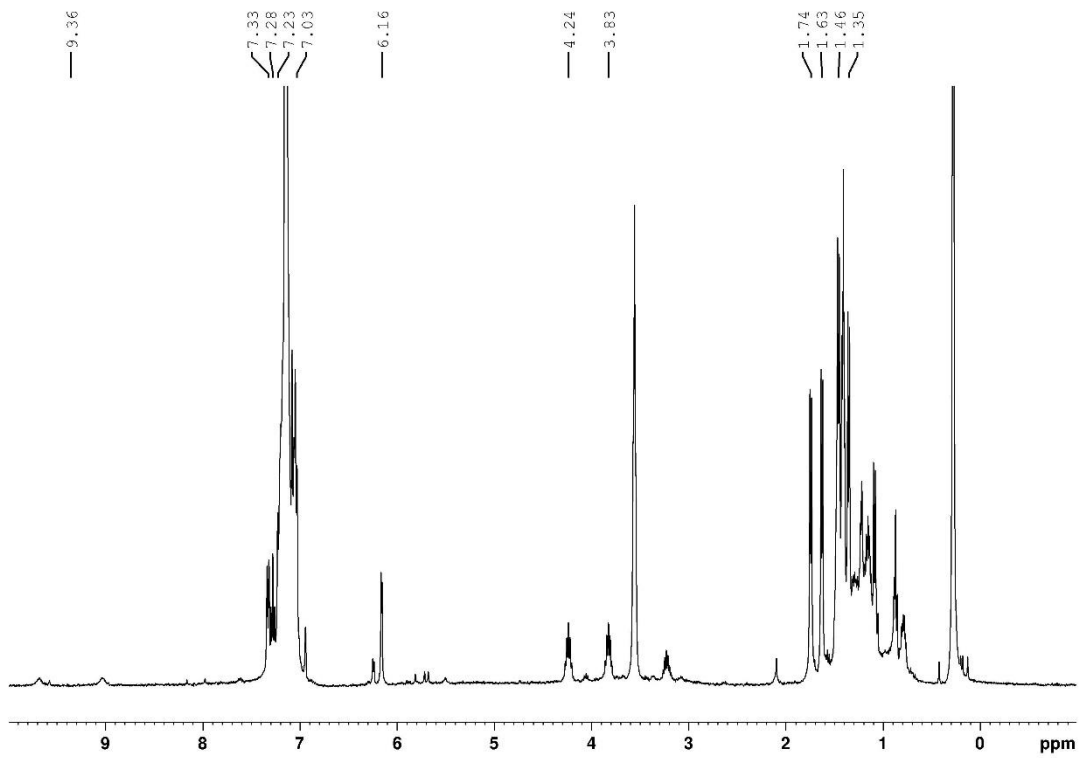
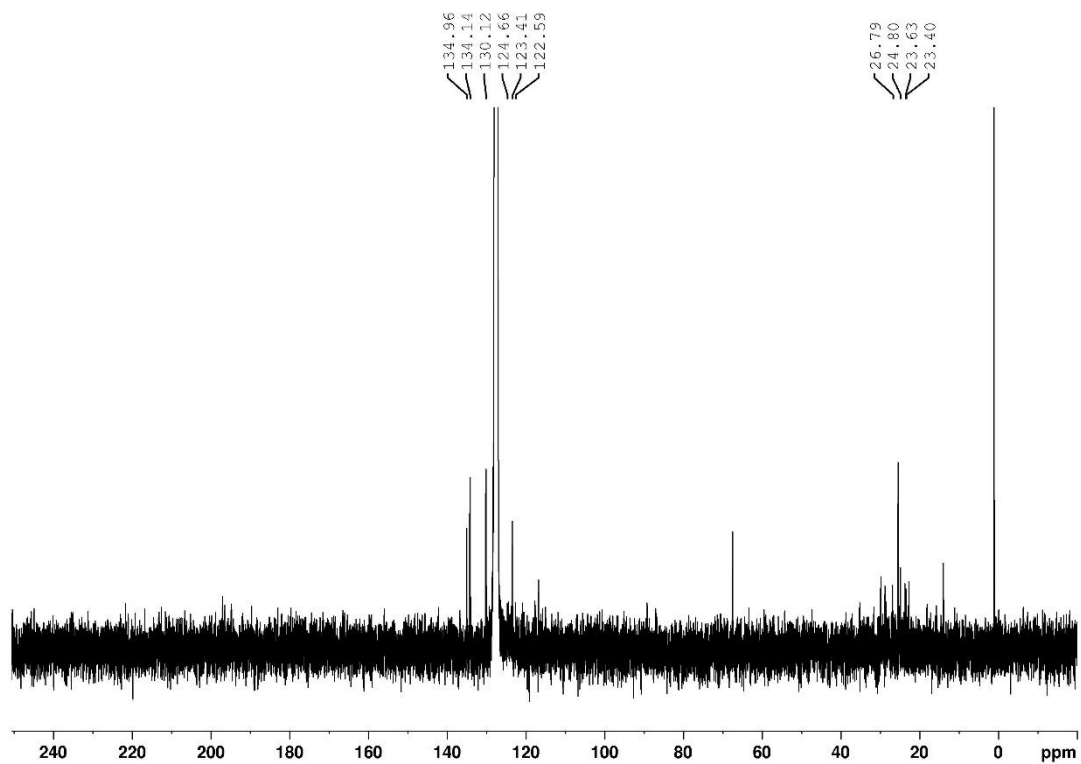
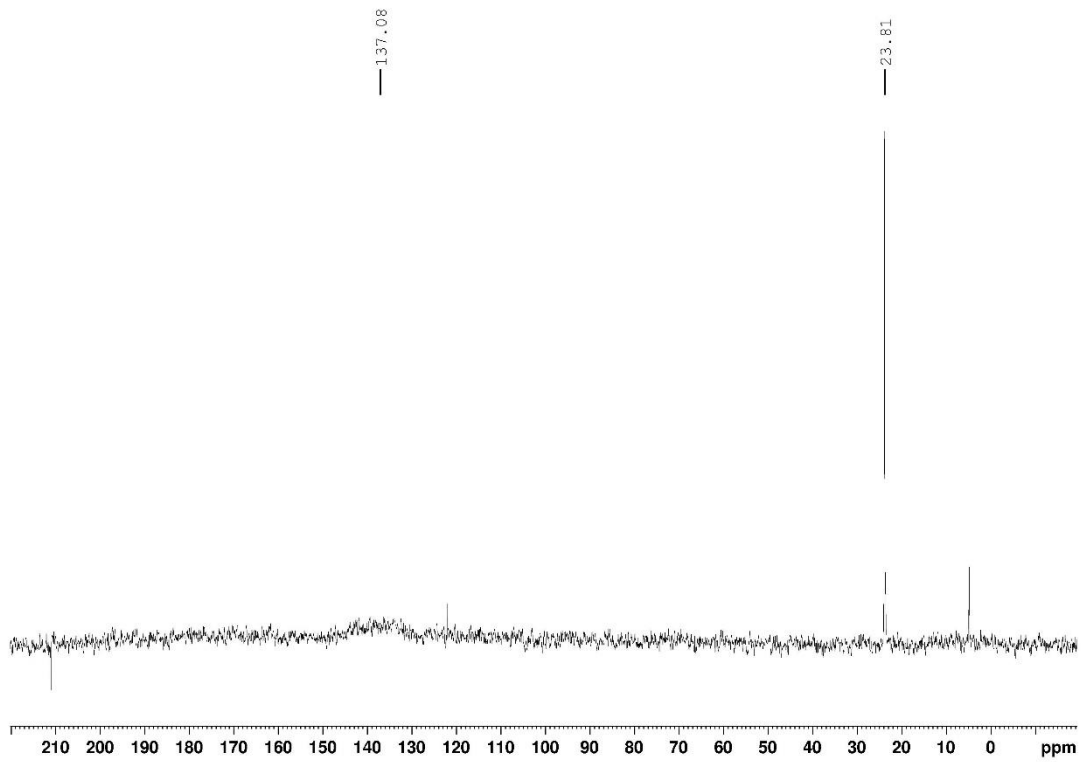
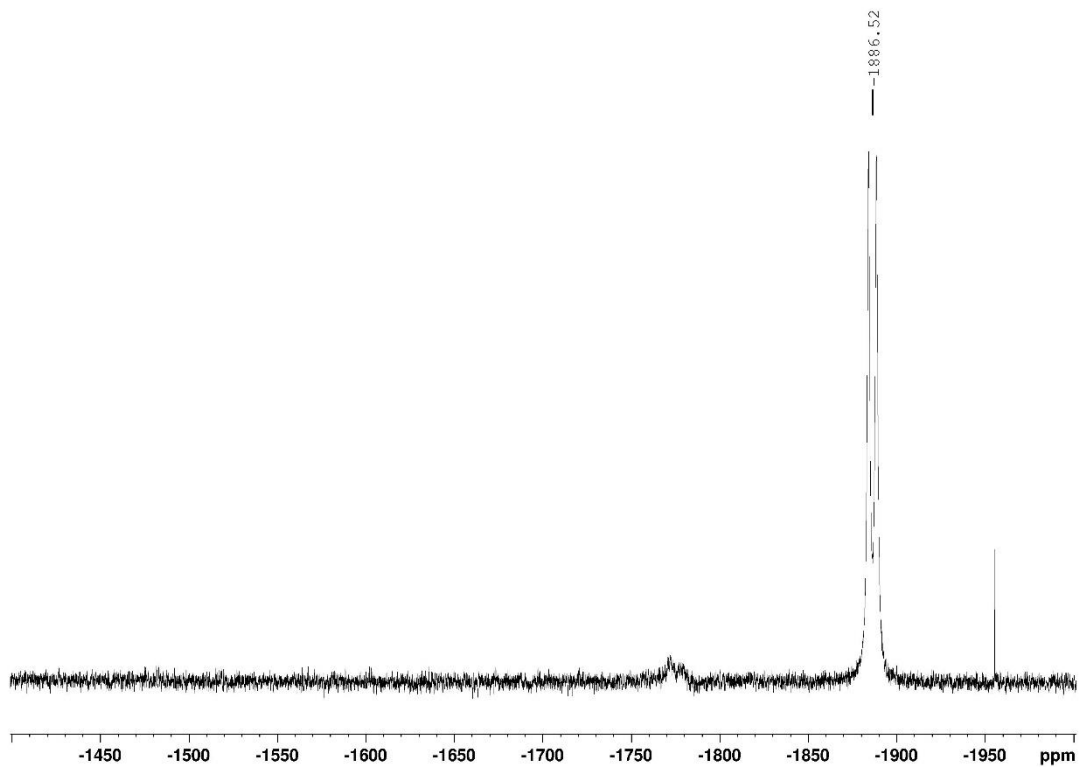
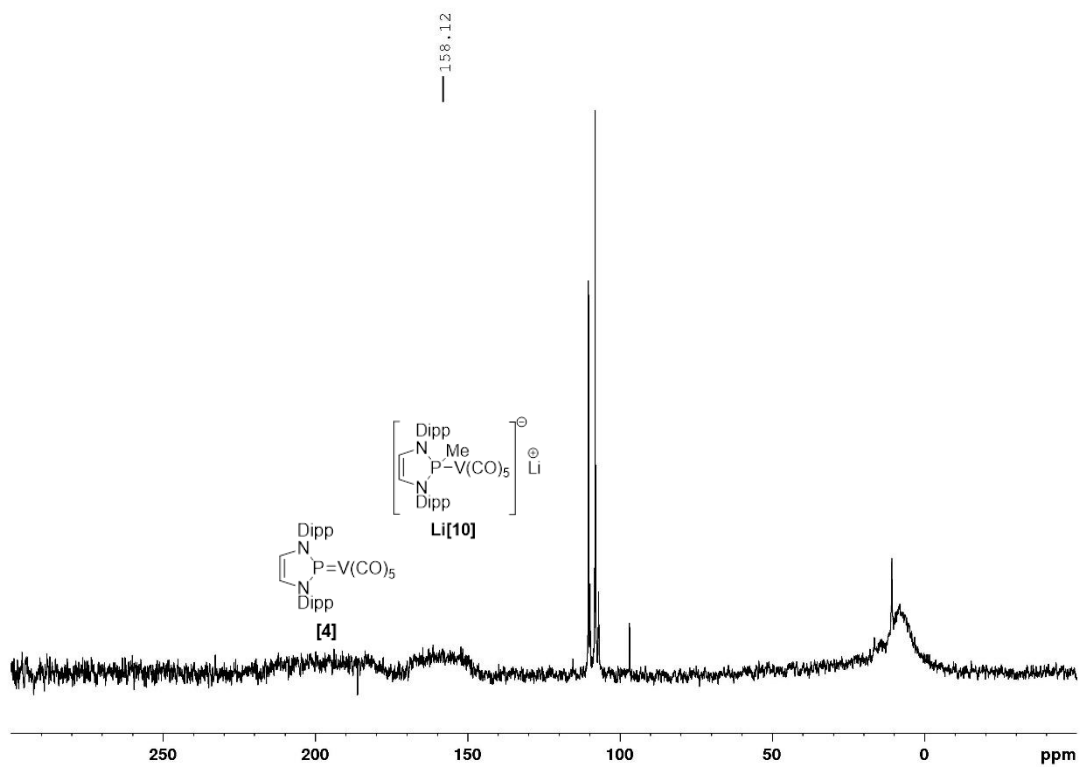
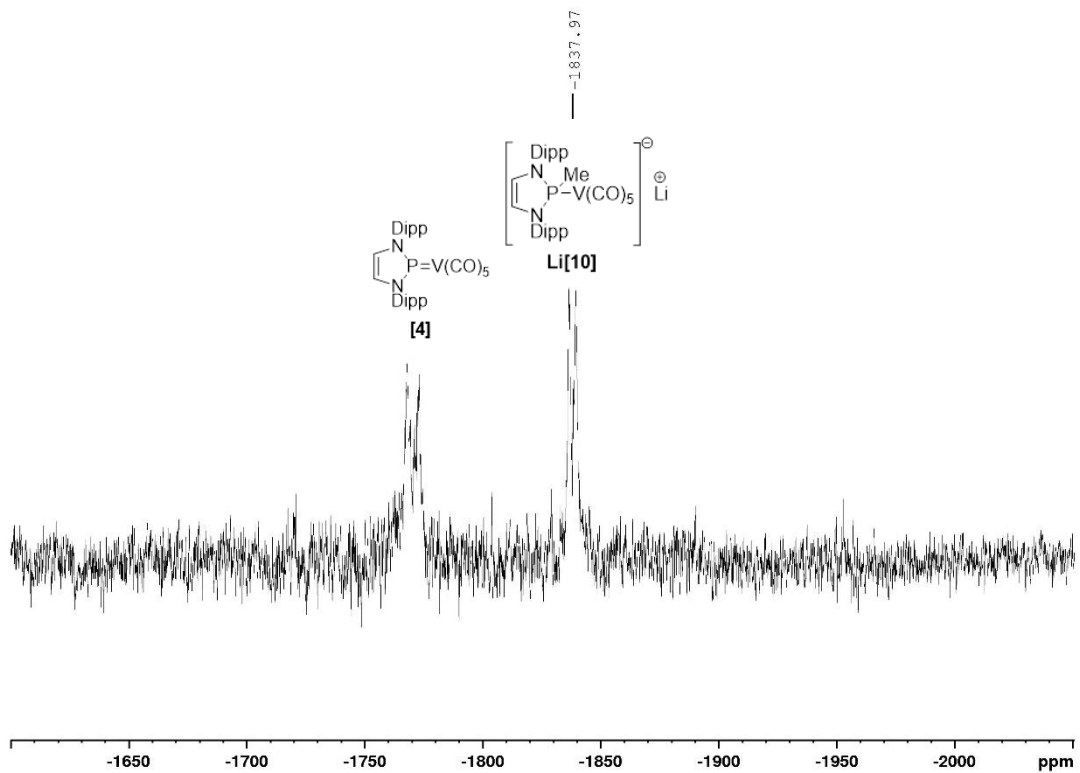
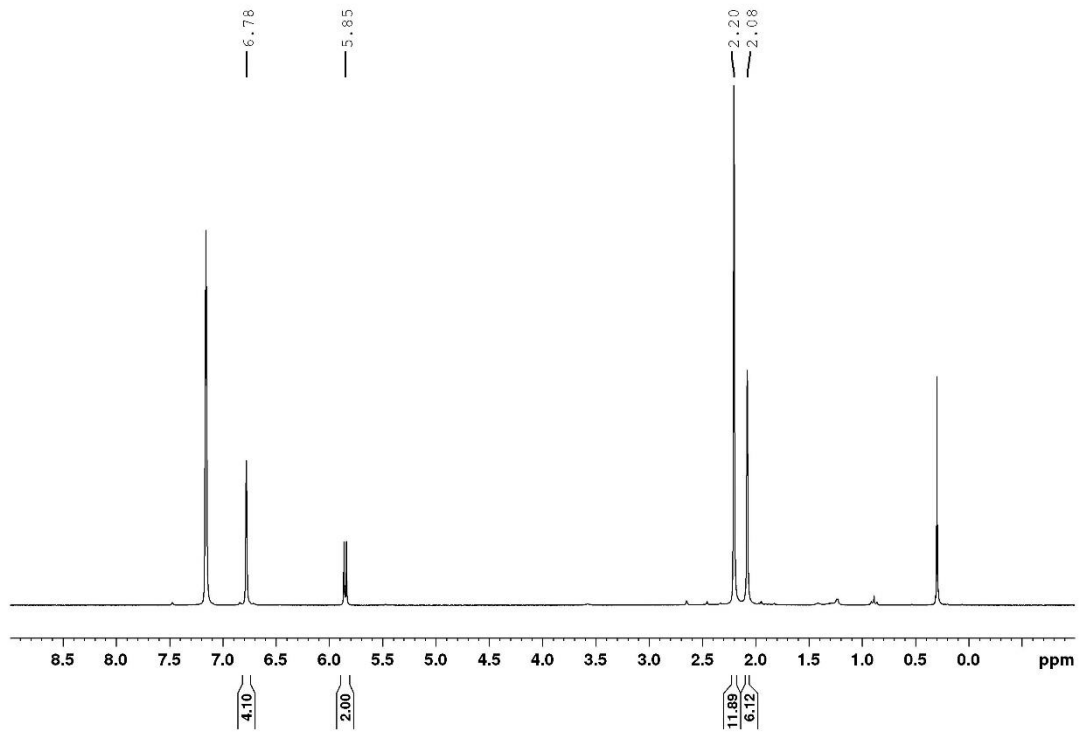
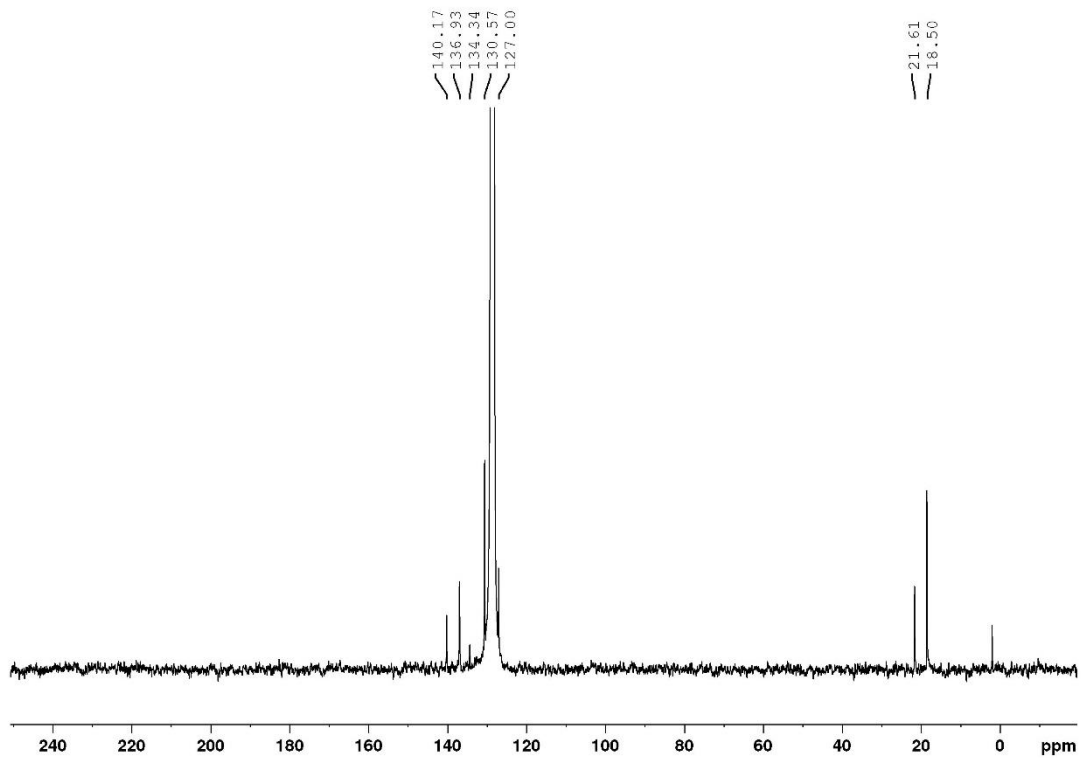


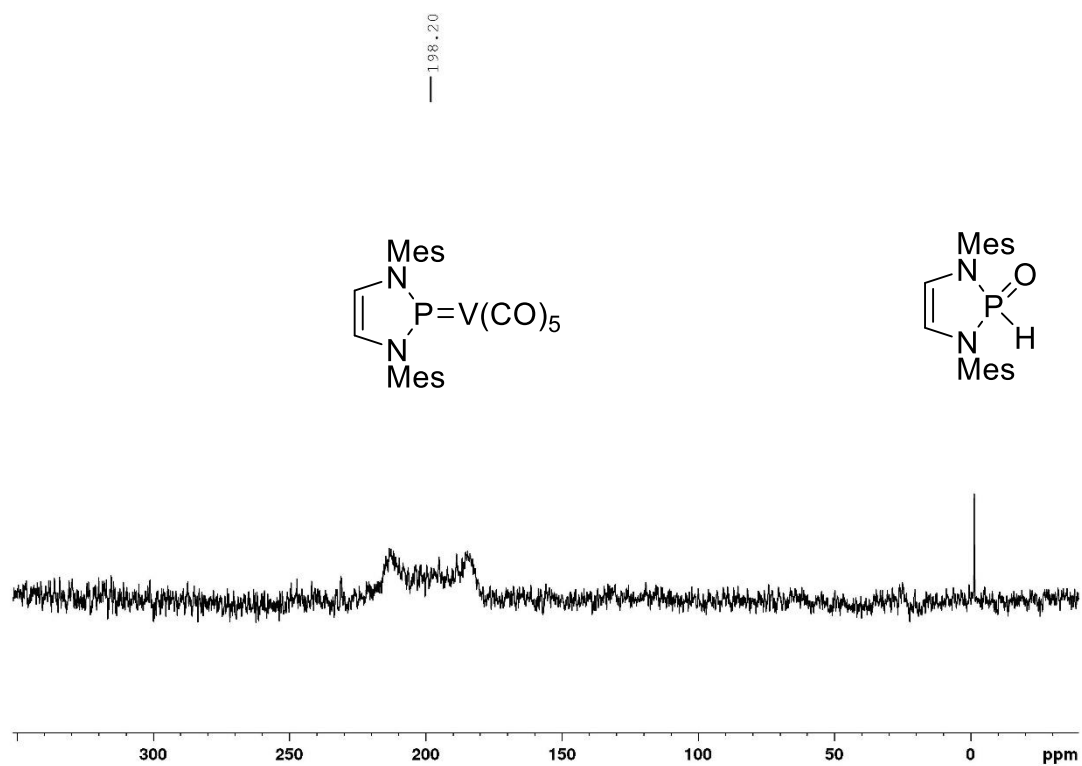
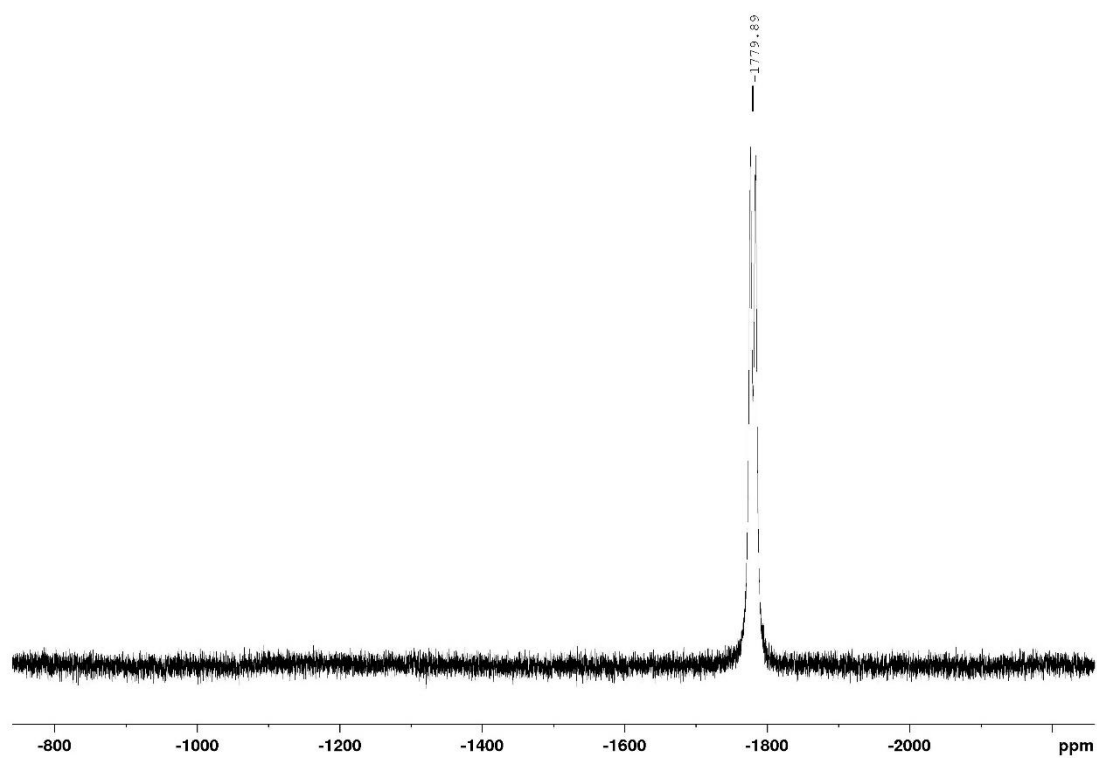
Abbildung 82 ^{51}V -NMR Spektrum von Li[9] (Reaktionslösung in THF).

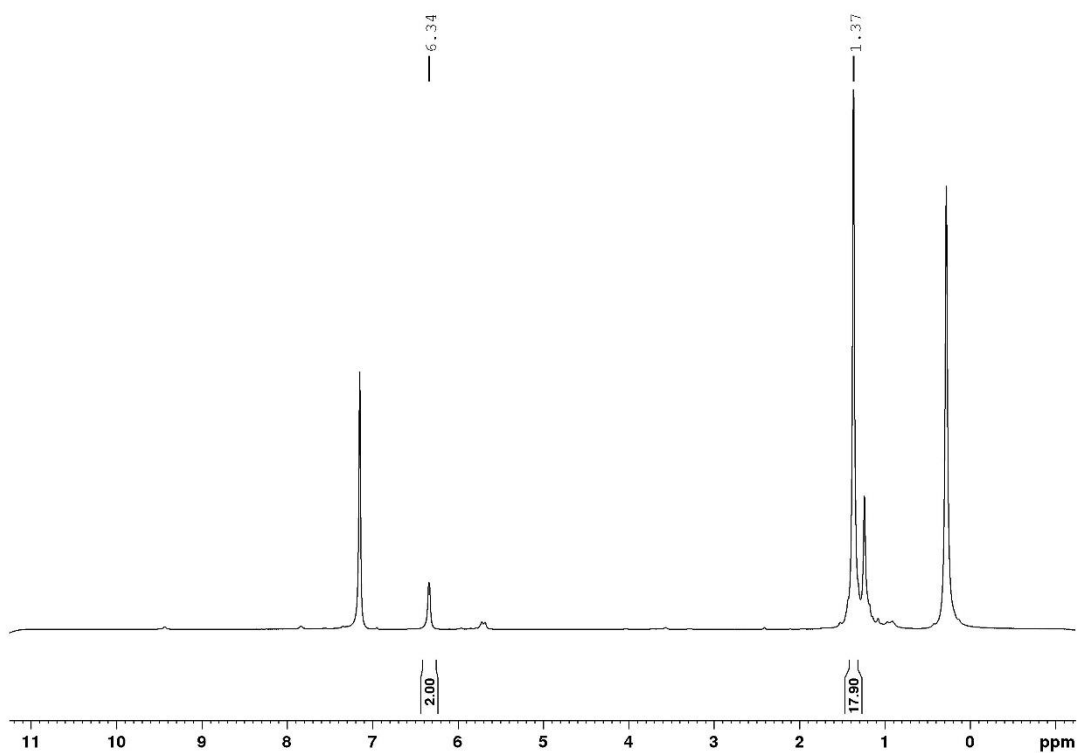
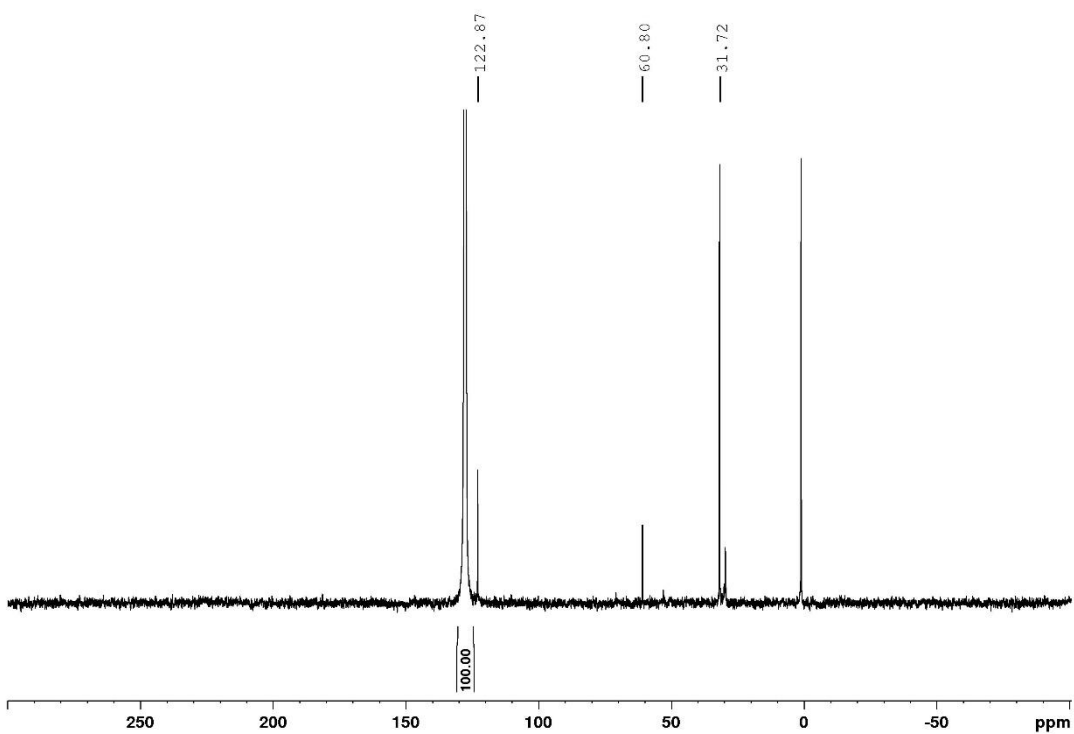
Abbildung 83 ¹H-NMR Spektrum von PPh₄[9] (C₆D₆).Abbildung 84 ¹³C[¹H]-NMR Spektrum von PPh₄[9] (C₆D₆).

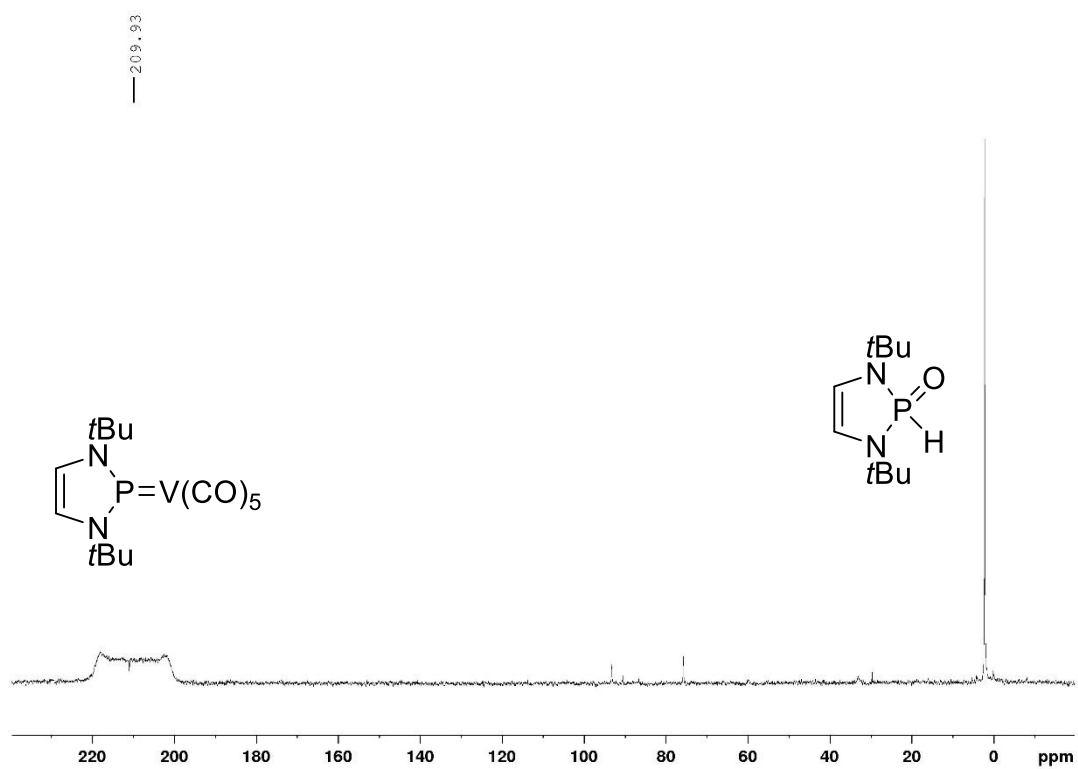
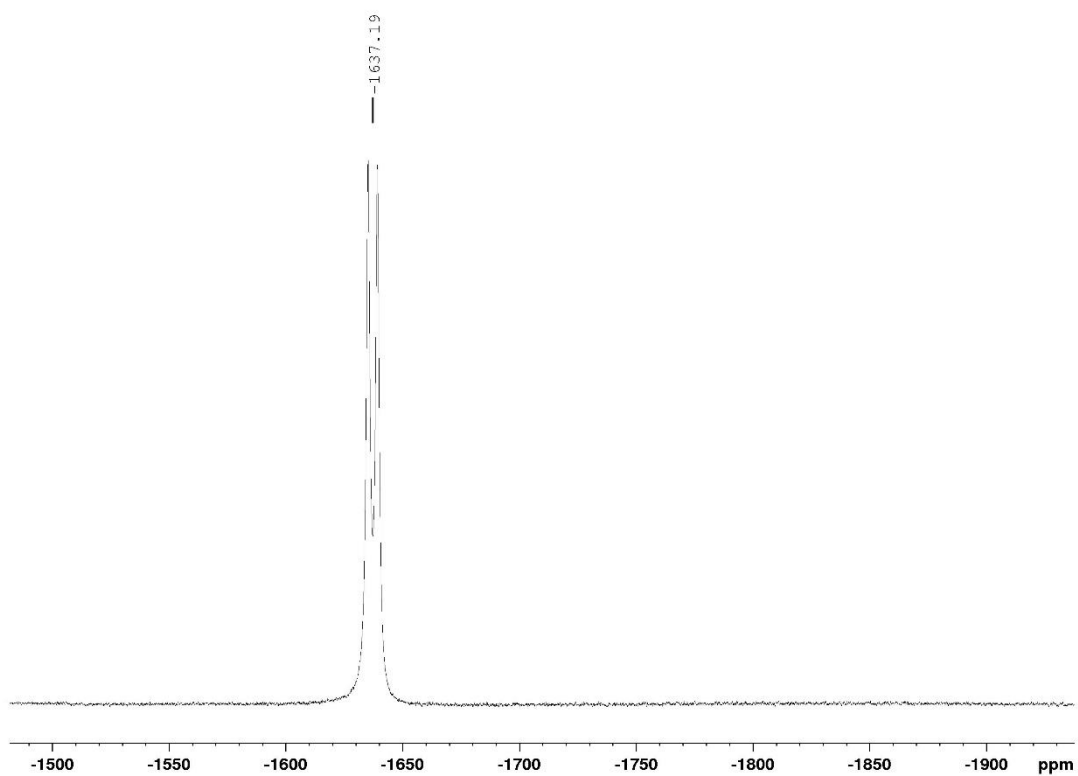
Abbildung 85 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von $\text{PPh}_4[\mathbf{9}]$ (C_6D_6).Abbildung 86 ^{51}V -NMR Spektrum von $\text{PPh}_4[\mathbf{9}]$ (C_6D_6).

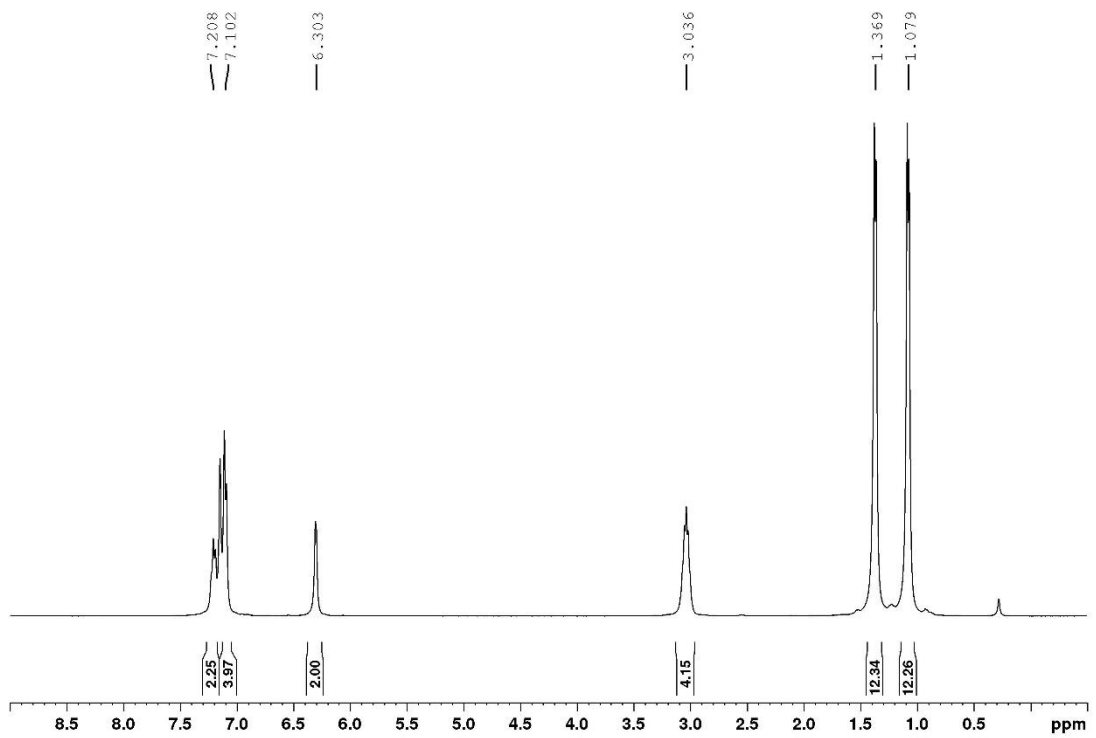
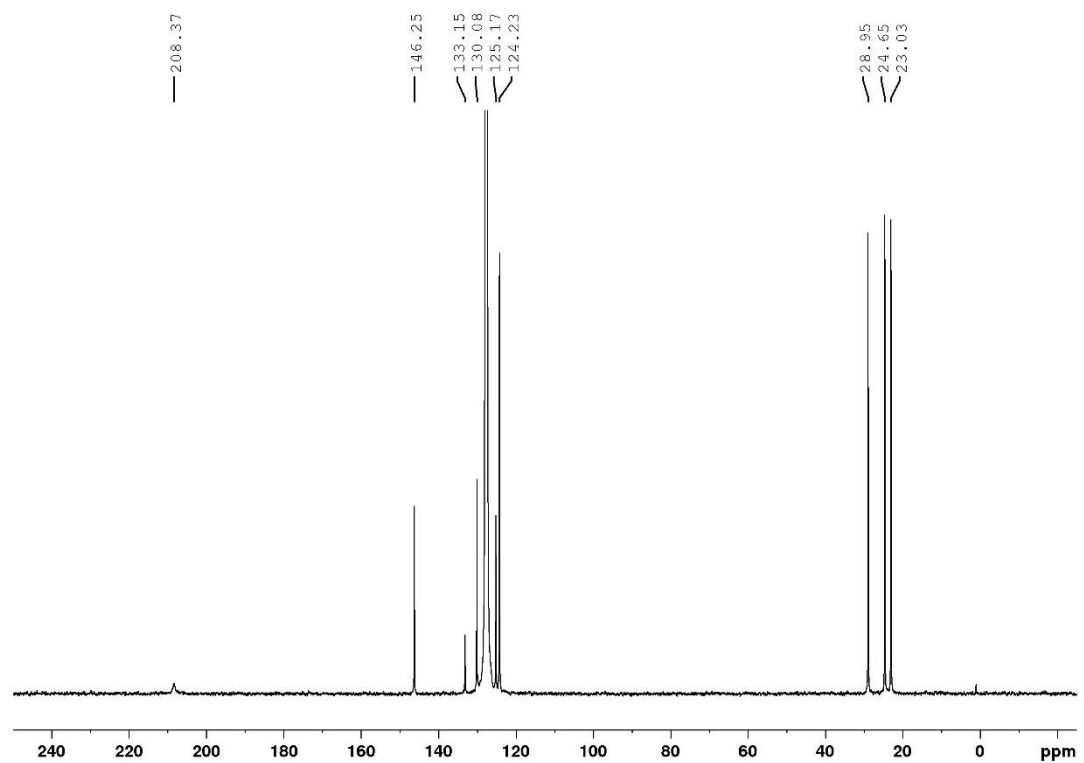
Abbildung 87 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Umsetzung von **[4]** mit MeLi unter Bildung von Li**[10]** (C_6D_6).Abbildung 88 ^{51}V -NMR Spektrum der Umsetzung von **[4]** mit MeLi unter Bildung von Li**[10]** (C_6D_6).

Abbildung 89 ¹H-NMR Spektrum von [5] (C₆D₆).Abbildung 90 ¹³C{¹H}-NMR Spektrum von [5] (C₆D₆).

Abbildung 91 ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von [5] (C₆D₆).Abbildung 92 ⁵¹V-NMR Spektrum von [5] (C₆D₆).

Abbildung 93 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von [6] (C_6D_6).Abbildung 94 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von [6] (C_6D_6).

Abbildung 95 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von [6] (C_6D_6).Abbildung 96 ^{51}V -NMR Spektrum von [6] (C_6D_6).

Abbildung 97 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von [14] (C_6D_6).Abbildung 98 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von [14] (C_6D_6).

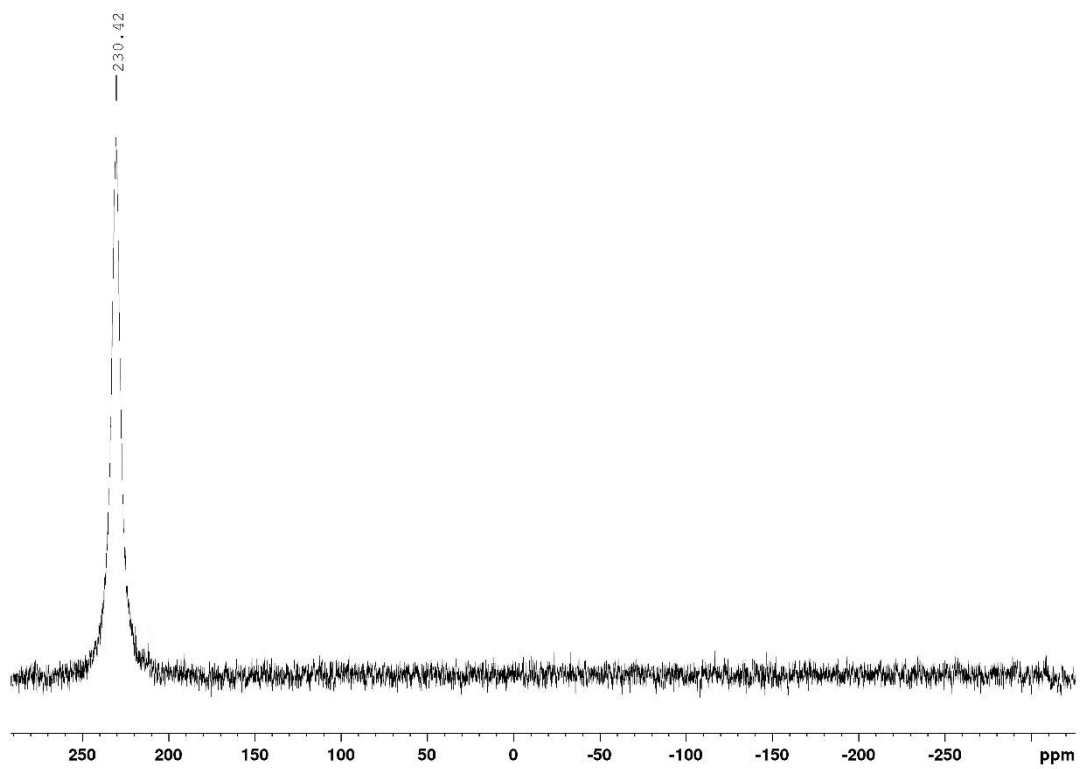
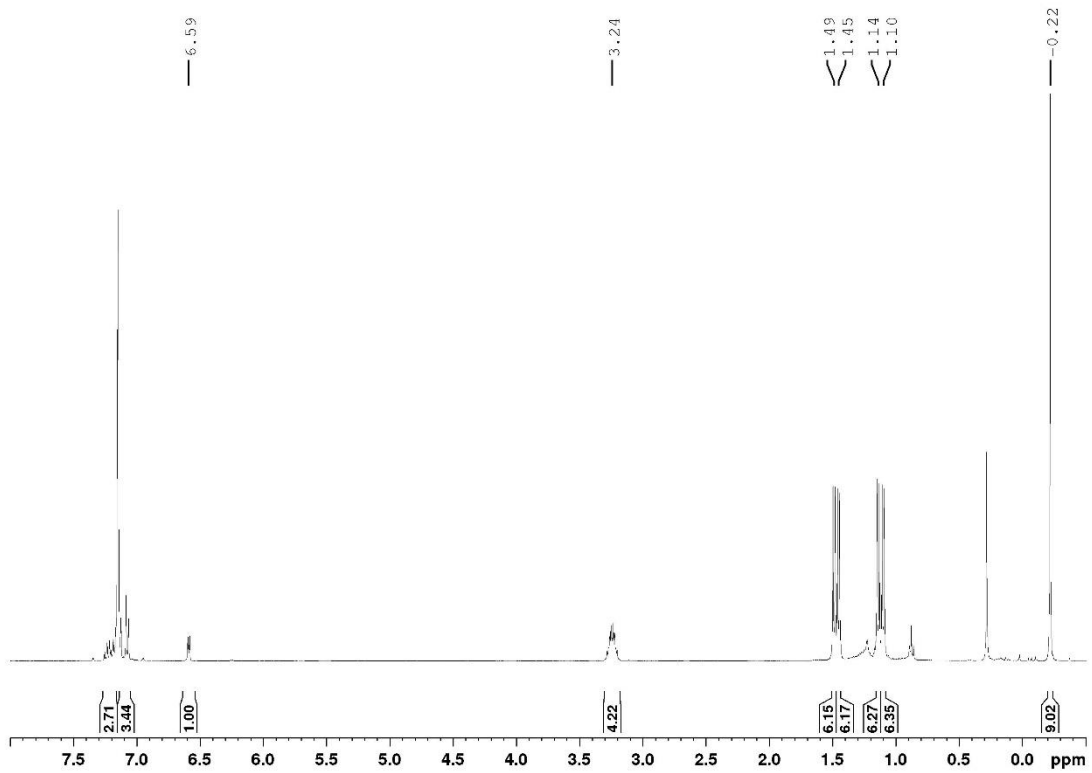
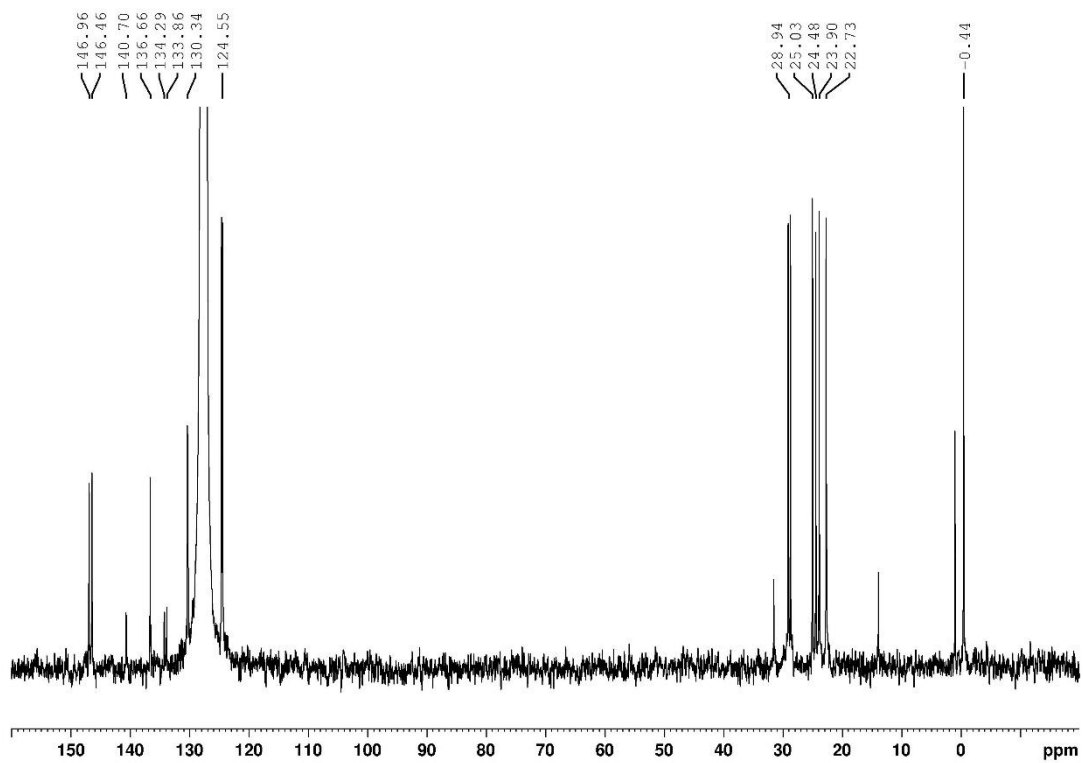
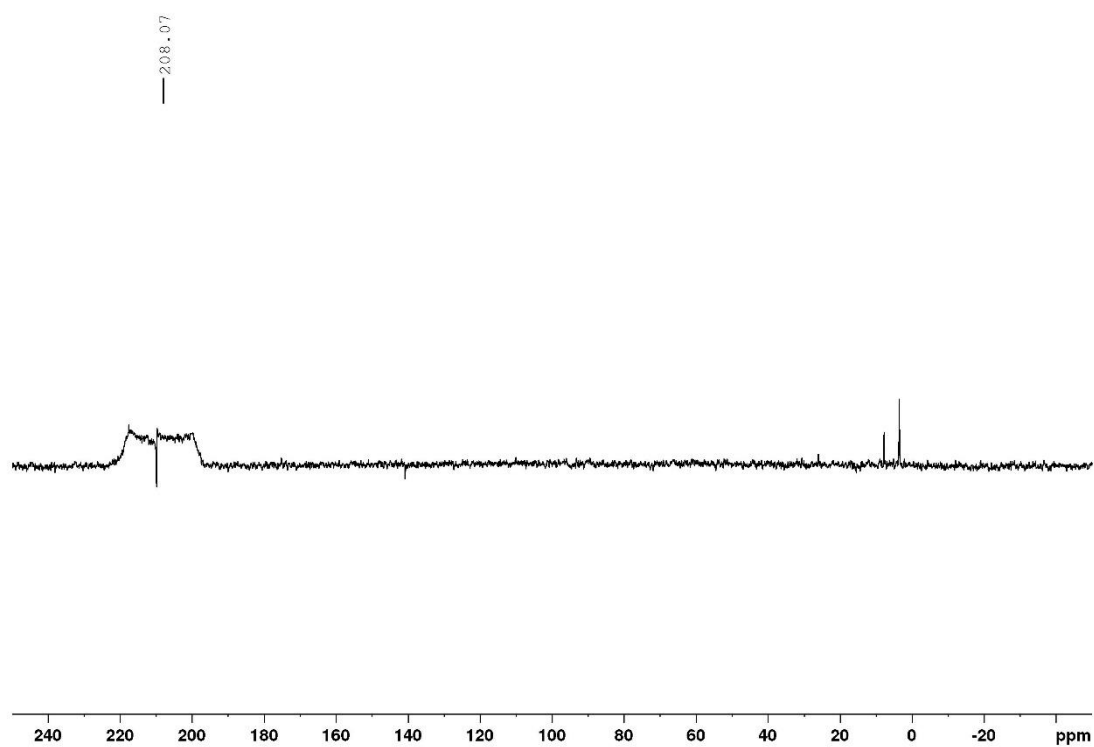
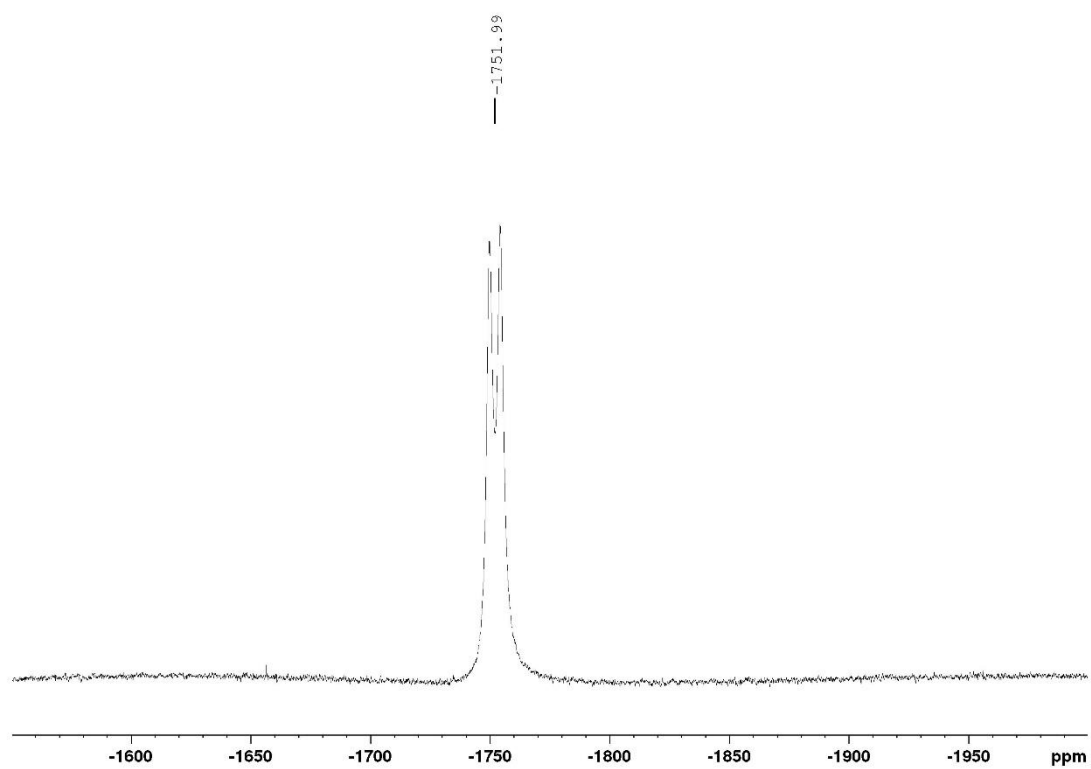


Abbildung 99 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[14]** (C_6D_6).

Abbildung 100 ^1H -NMR-Spektrum von **[21]** (C_6D_6).Abbildung 101 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **[21]** (C_6D_6).

Abbildung 102 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von [21] (C_6D_6).Abbildung 103 ^{51}V -NMR-Spektrum von [21] (C_6D_6).

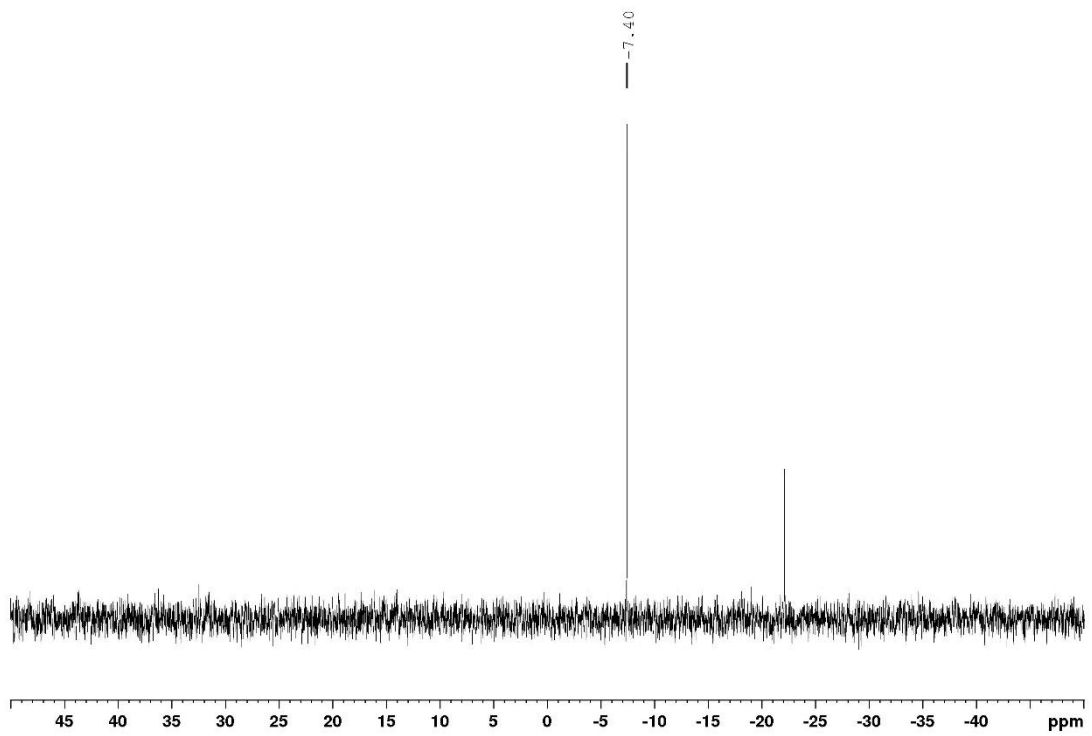
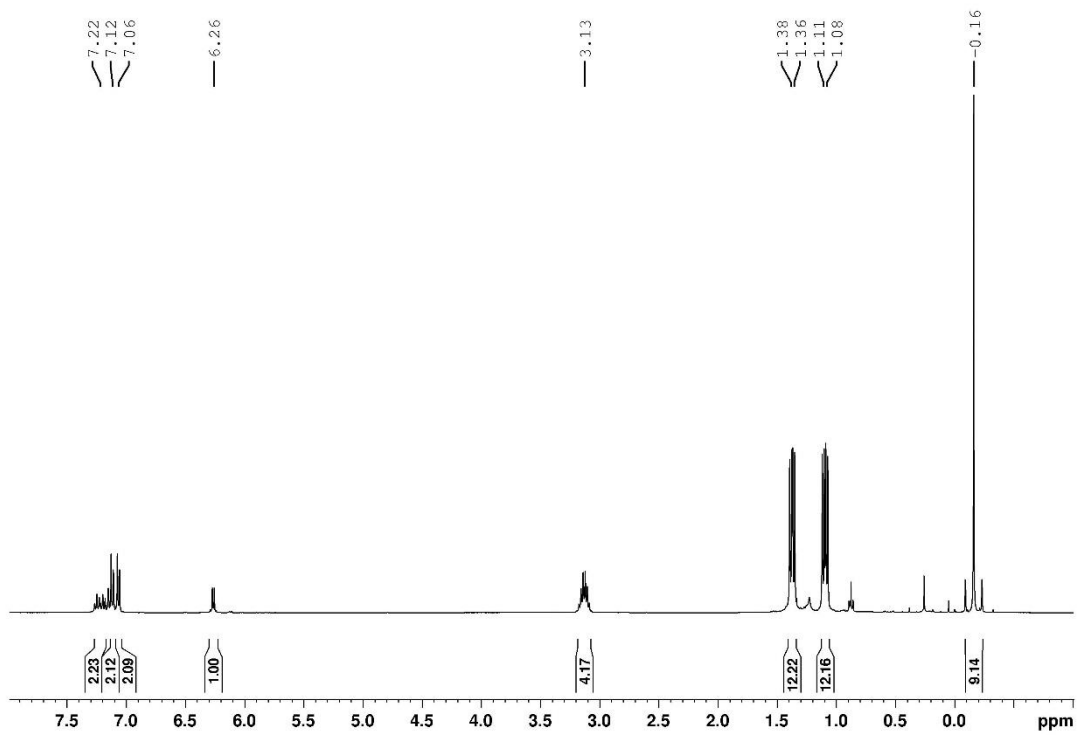
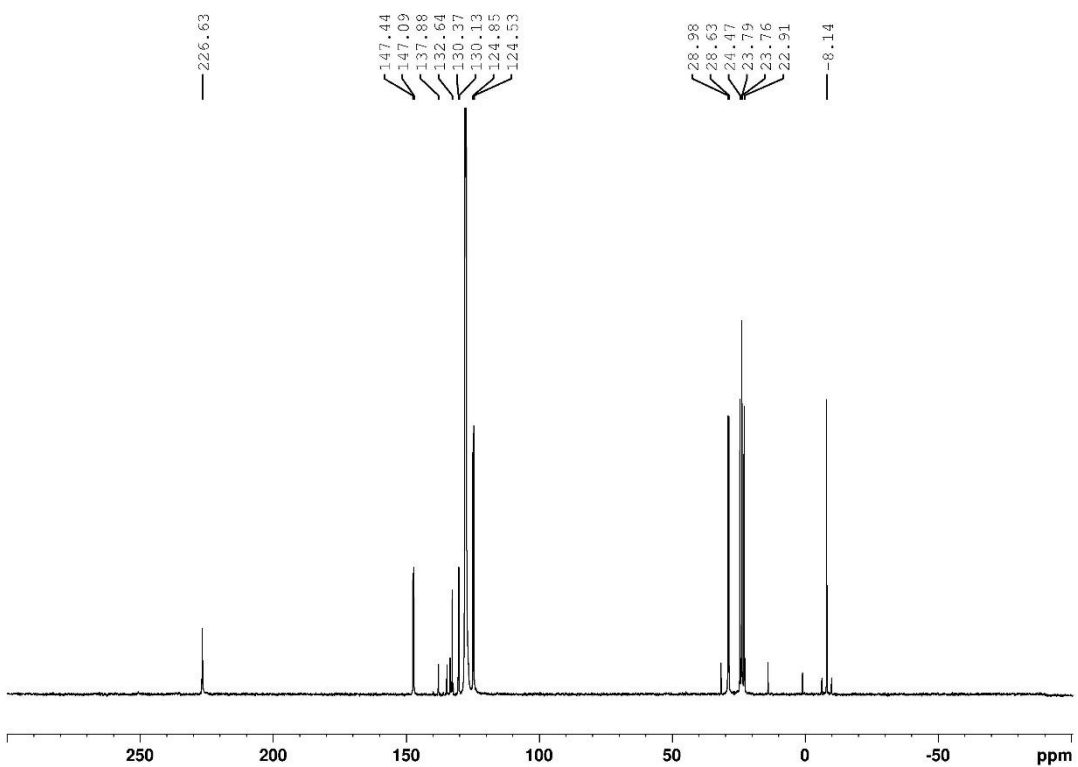
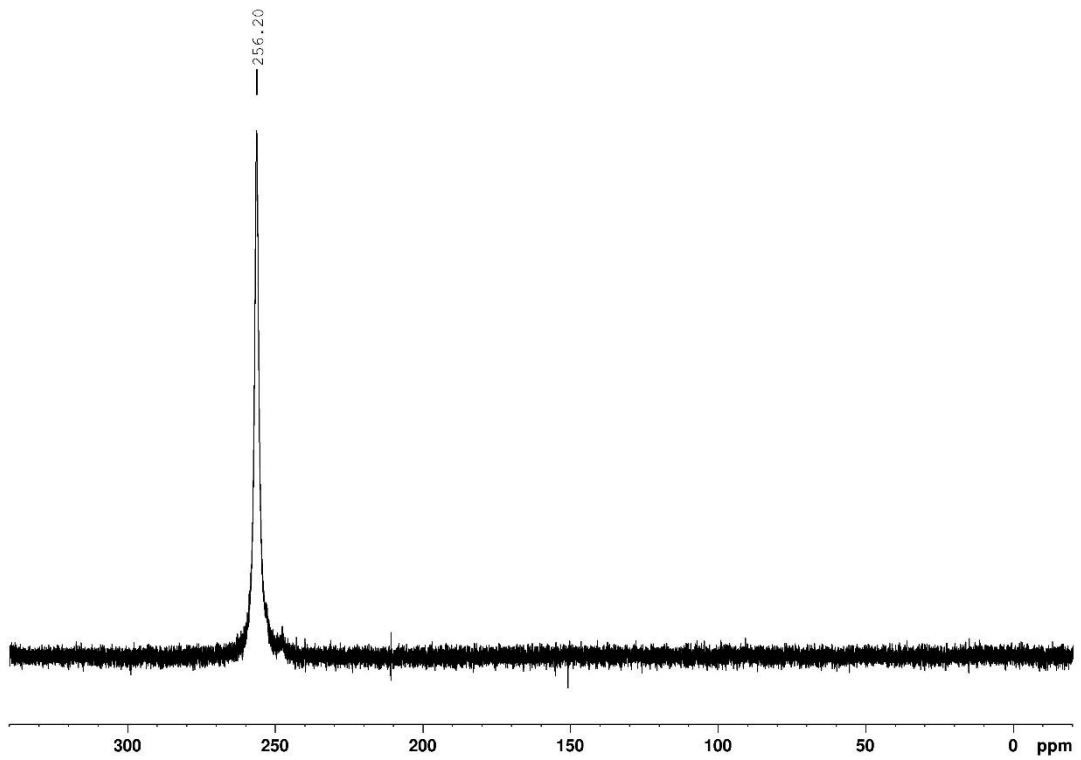
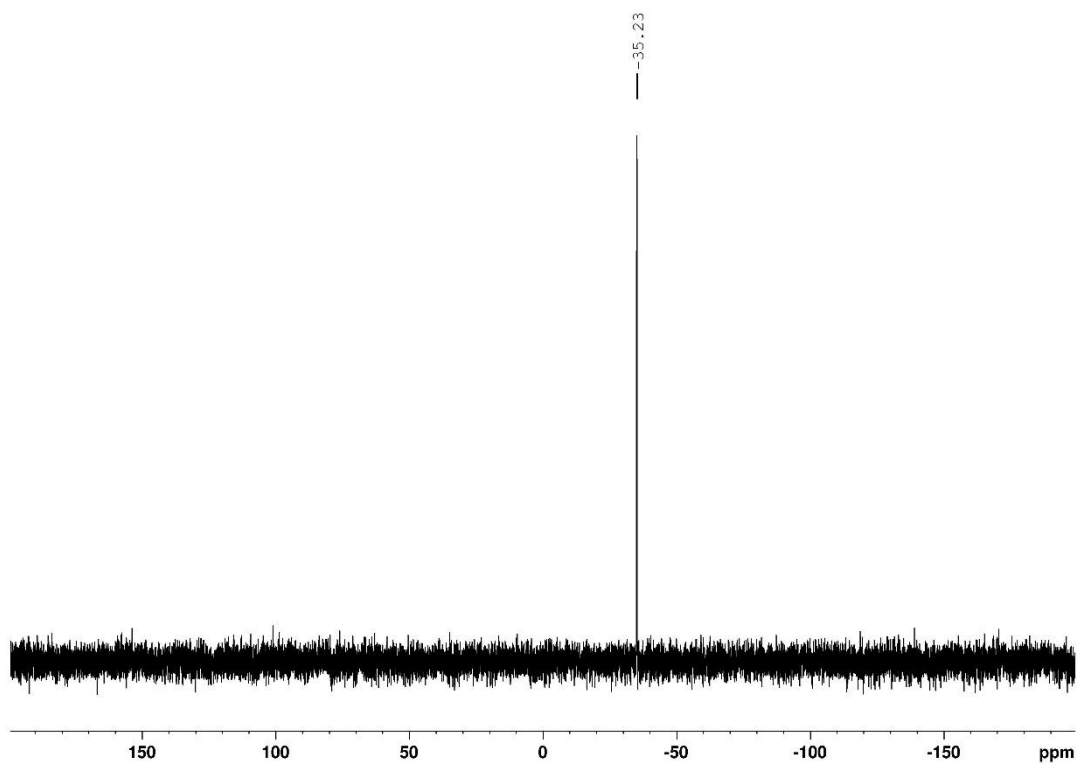
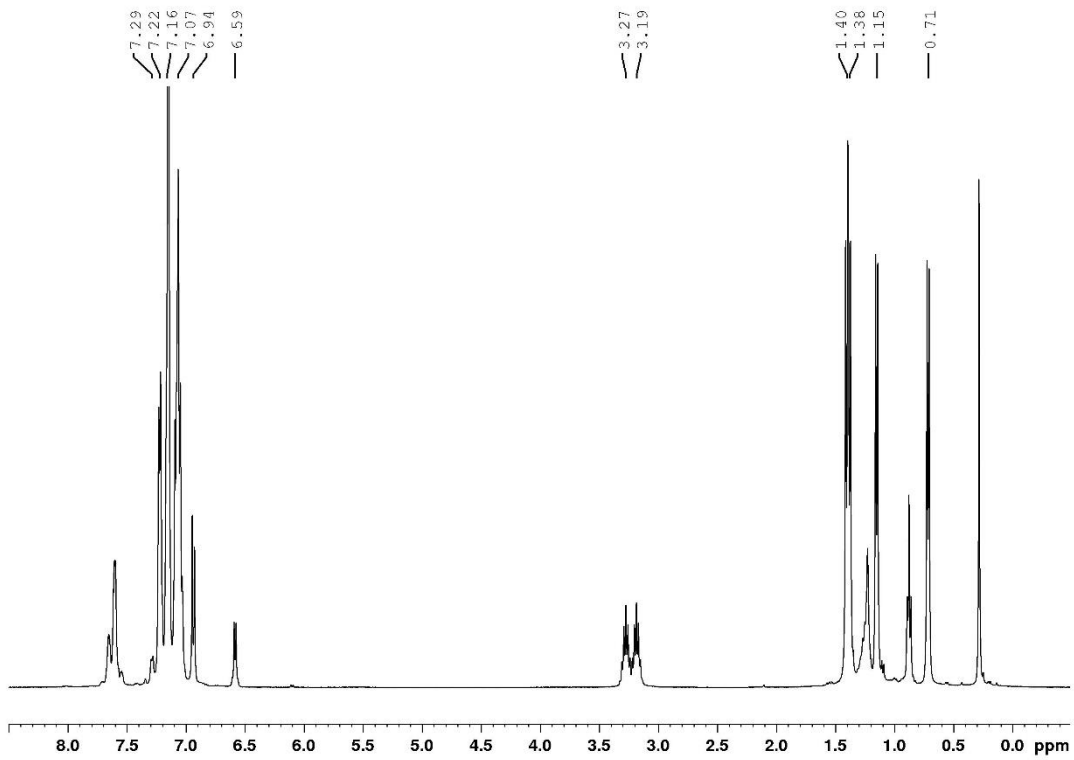
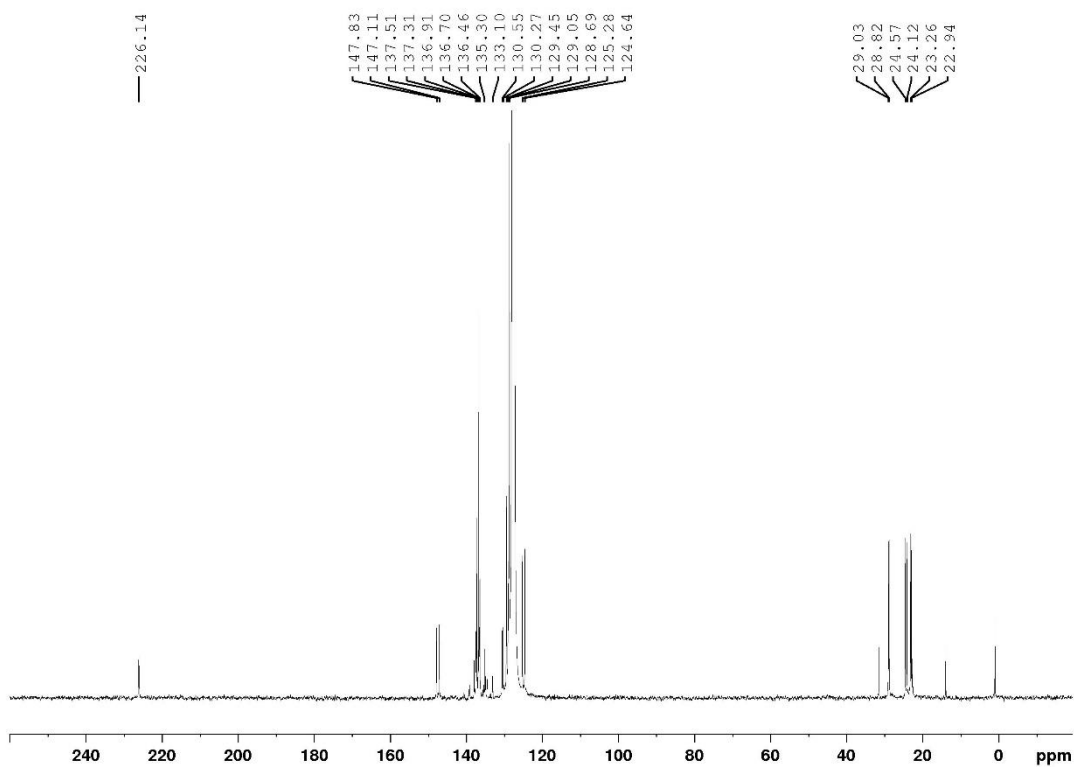
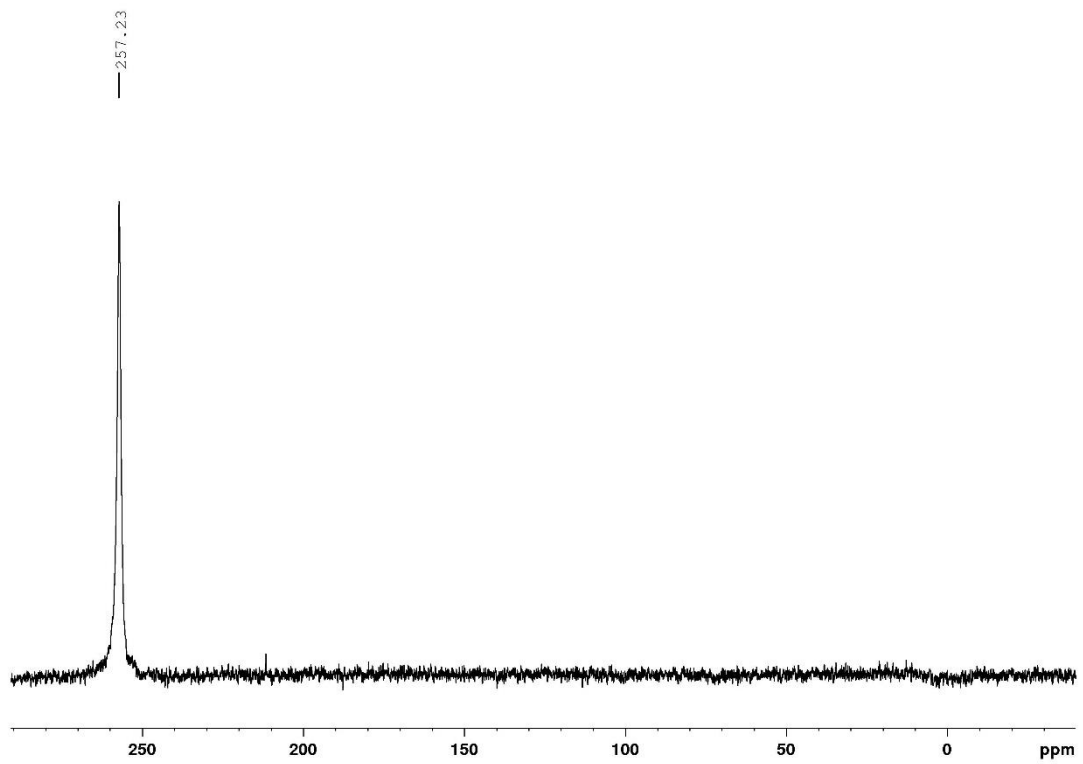
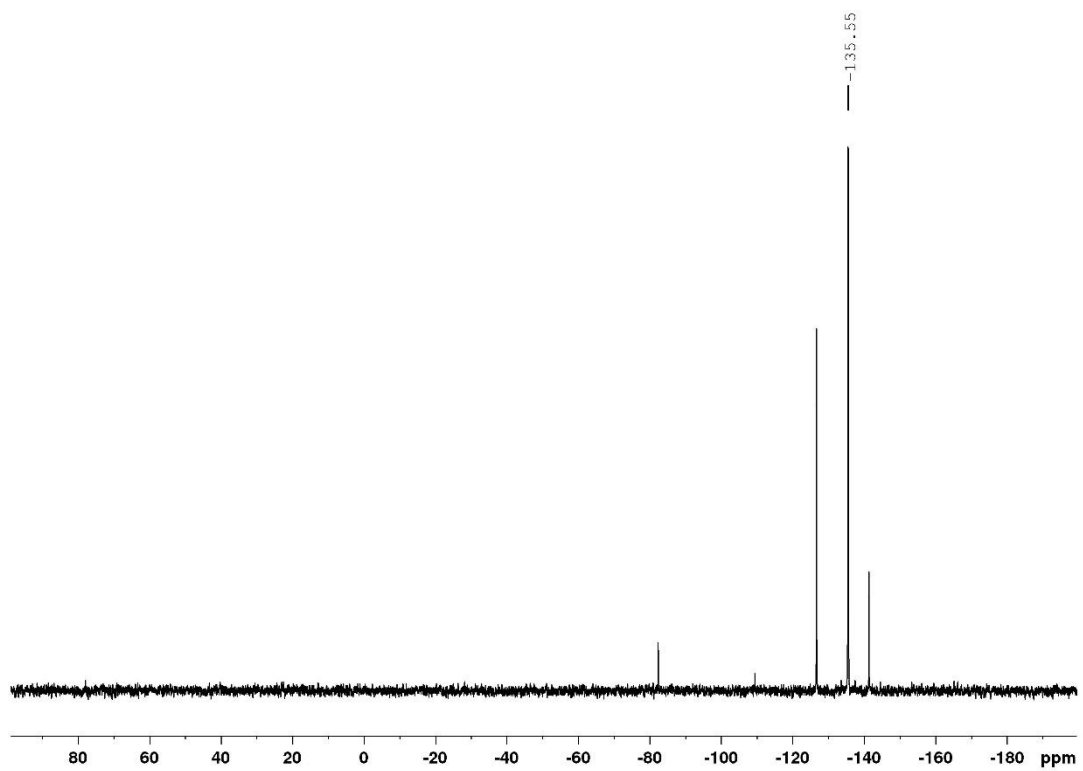


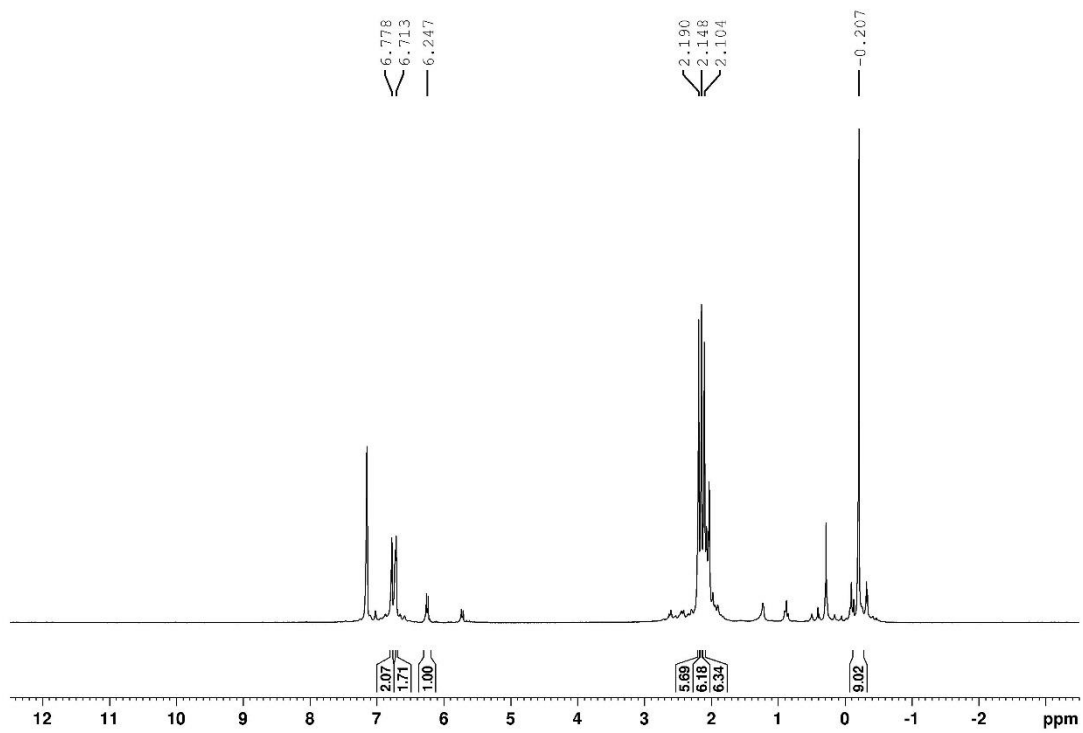
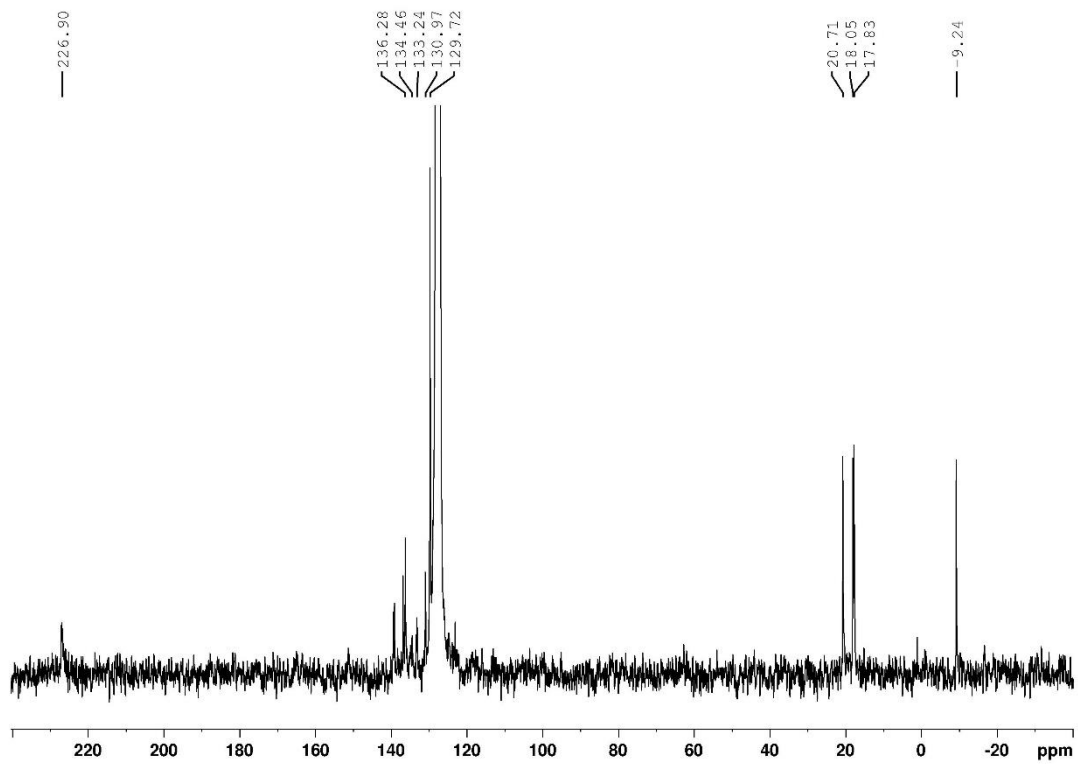
Abbildung 104 ^{29}Si -NMR-Spektrum von **[21]** (C_6D_6).

Abbildung 105 ¹H-NMR-Spektrum von [26] (CDCl₃).Abbildung 106 ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von [26] (C₆D₆).

Abbildung 107 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[26]** (CDCl_3).Abbildung 108 ^{119}Sn -NMR Spektrum von **[26]** (CDCl_3).

Abbildung 109 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von [27] (C_6D_6).Abbildung 110 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von [27] (C_6D_6).

Abbildung 111 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von [27] (C_6D_6).Abbildung 112 ^{119}Sn -NMR Spektrum von [27] (C_6D_6).

Abbildung 113 ^1H -NMR Spektrum von **[28]** (C_6D_6).Abbildung 114 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[28]** (C_6D_6).

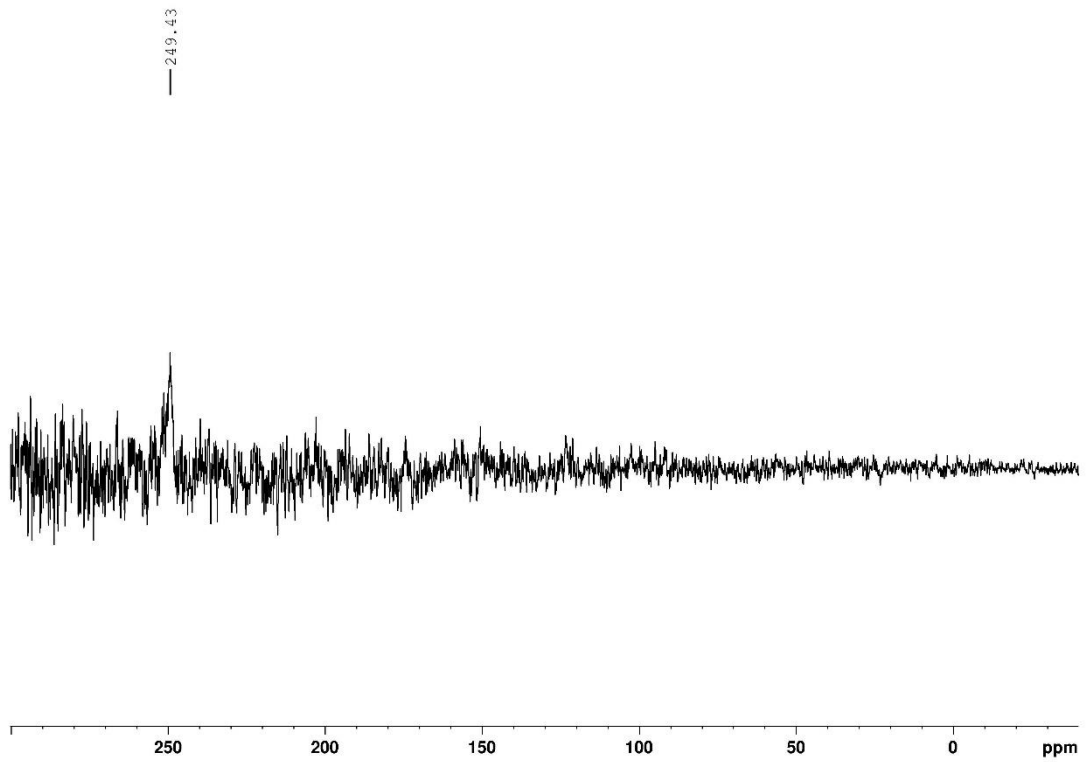


Abbildung 115 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum **[28]** (C_6D_6).

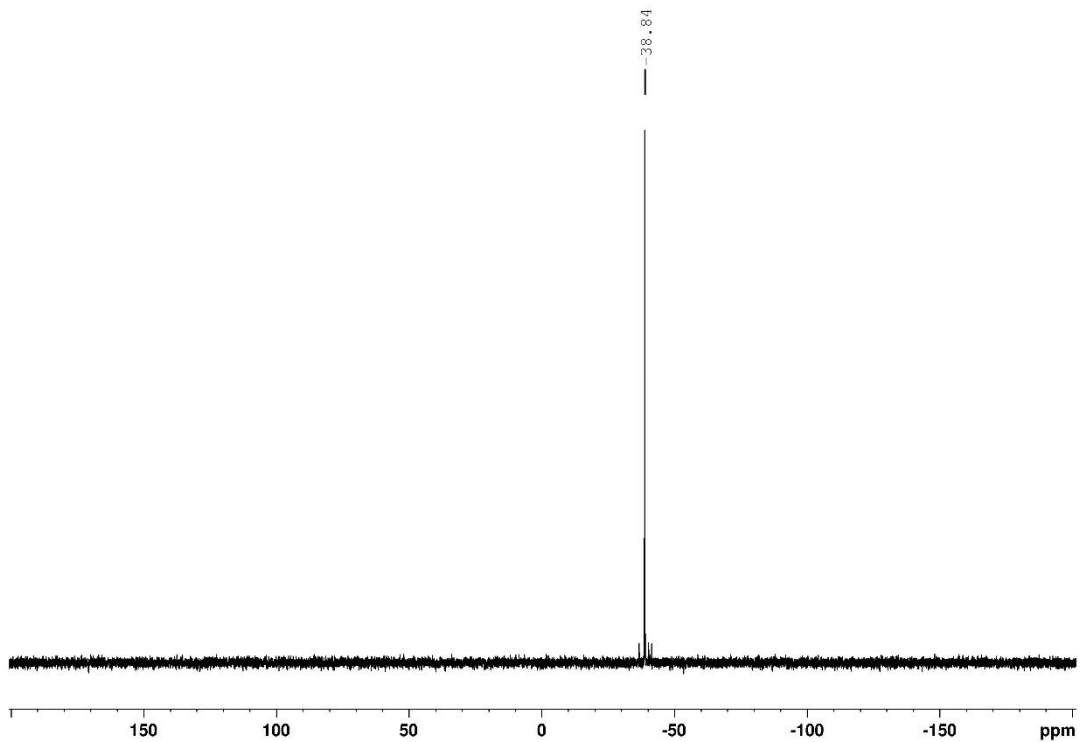
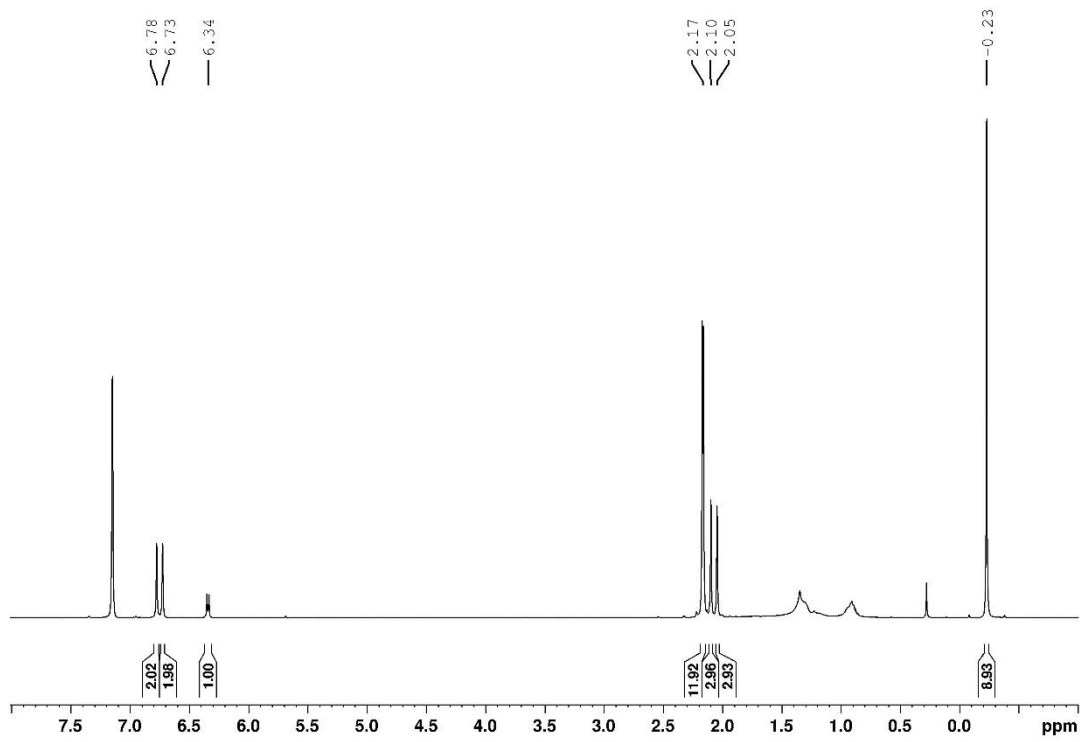
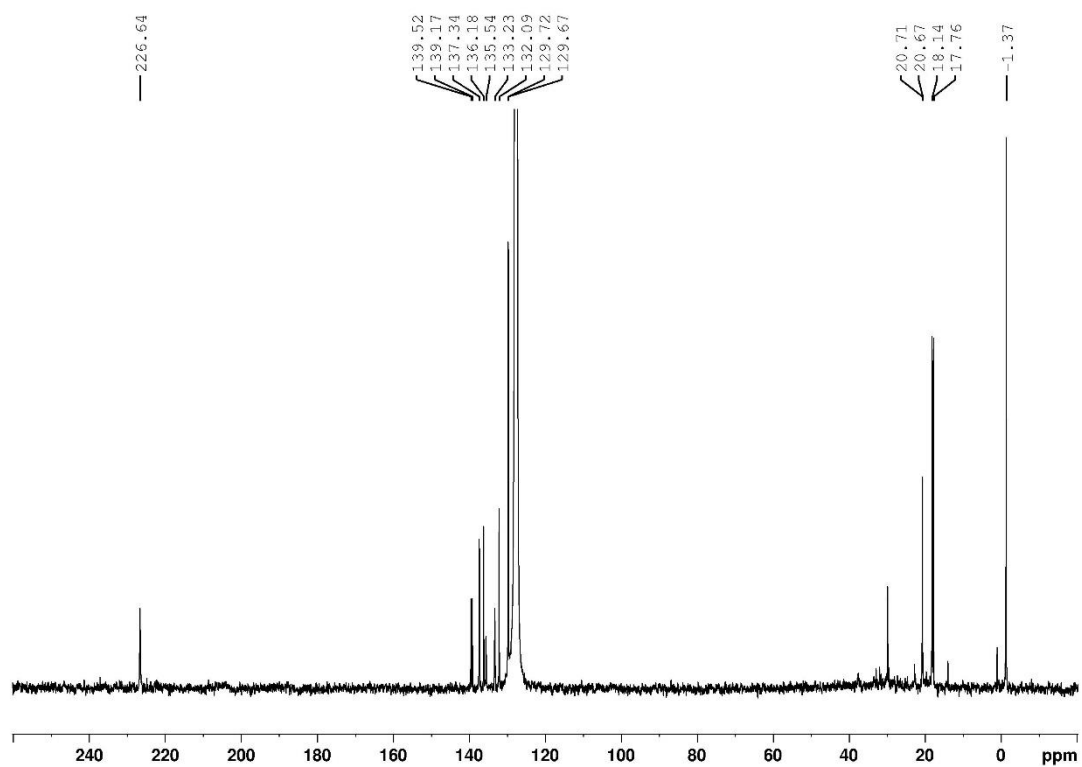
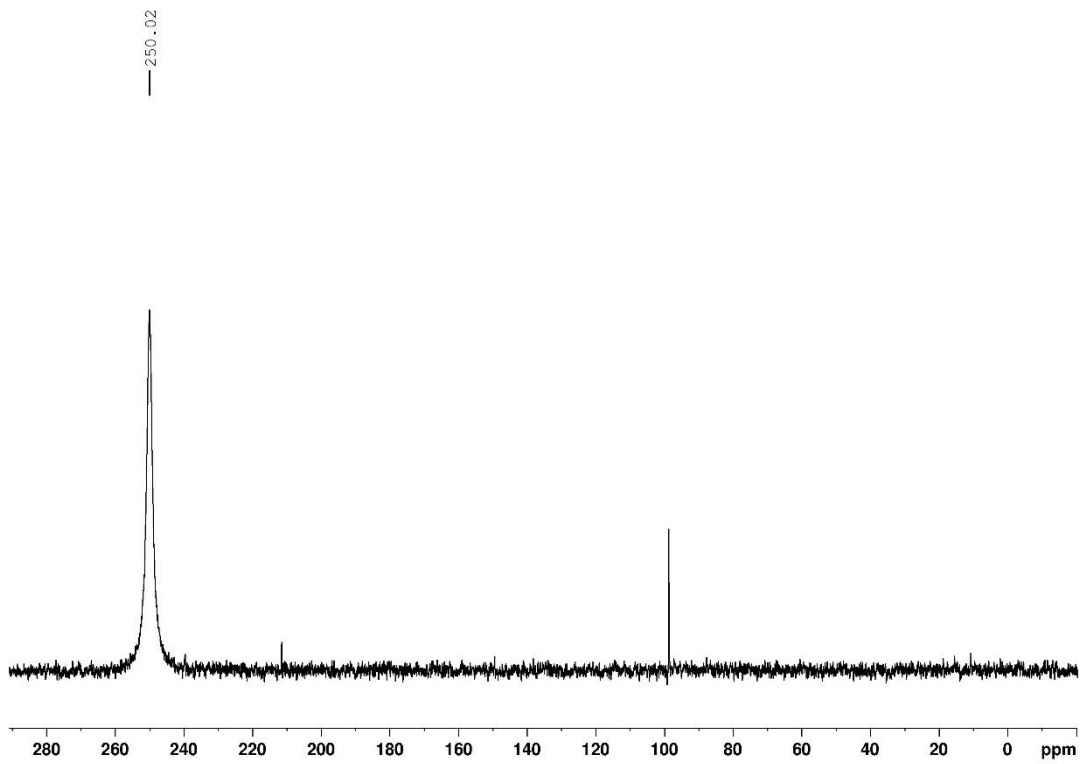
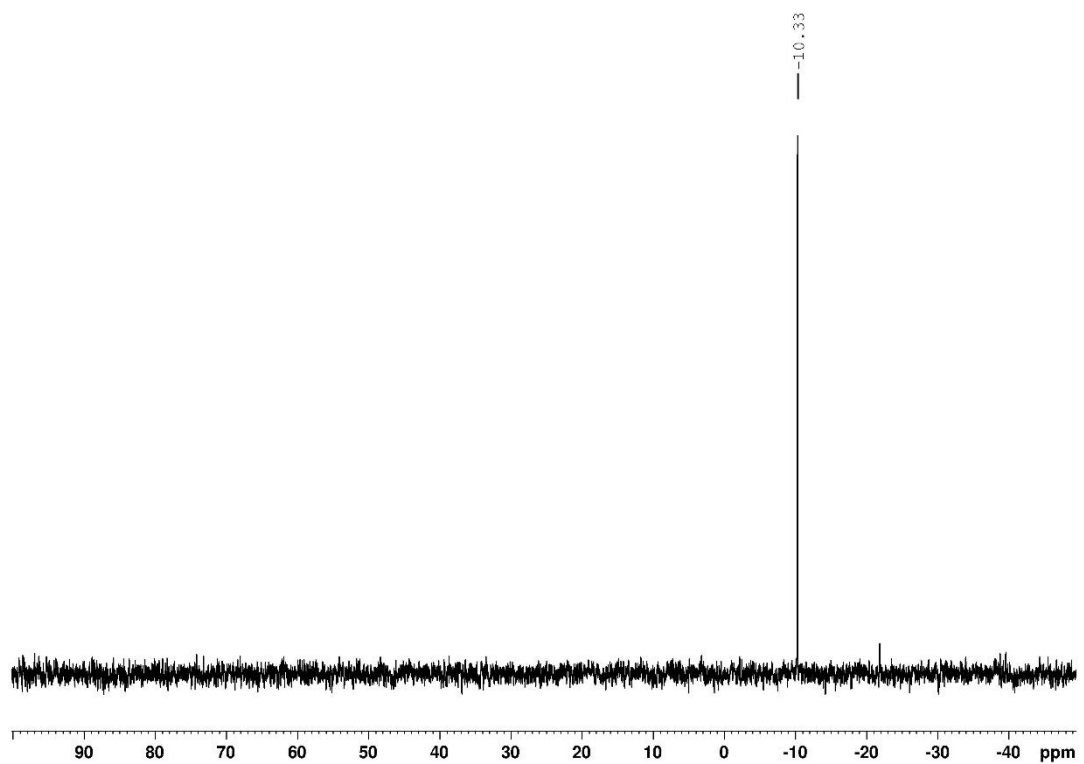
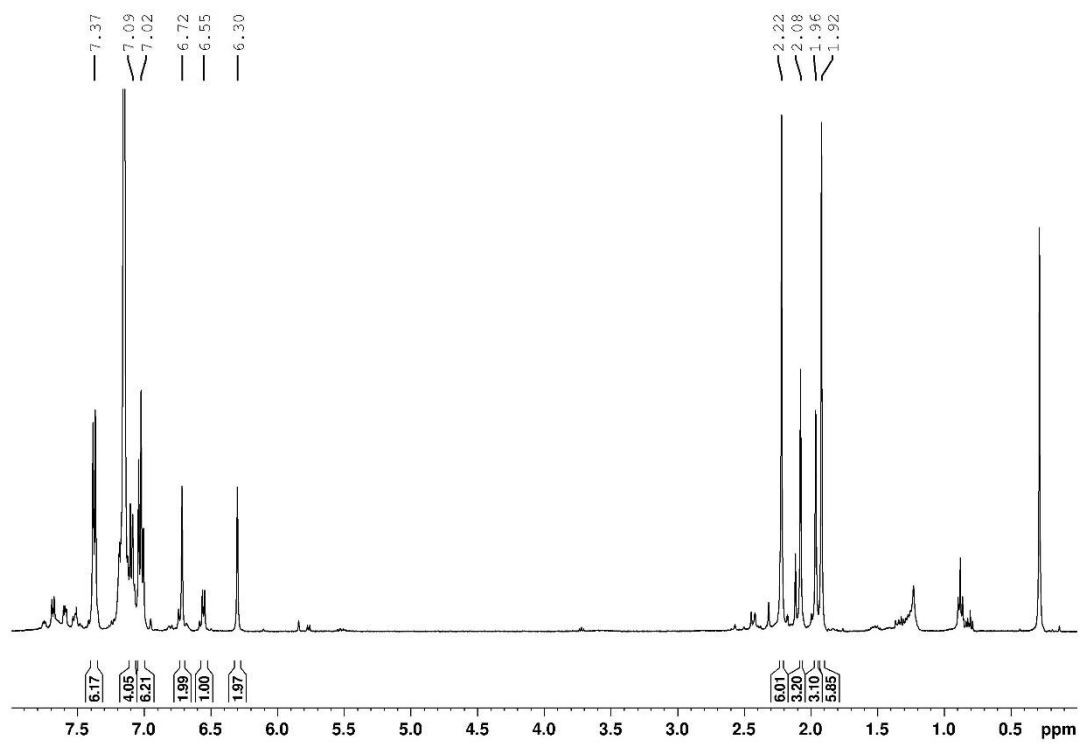
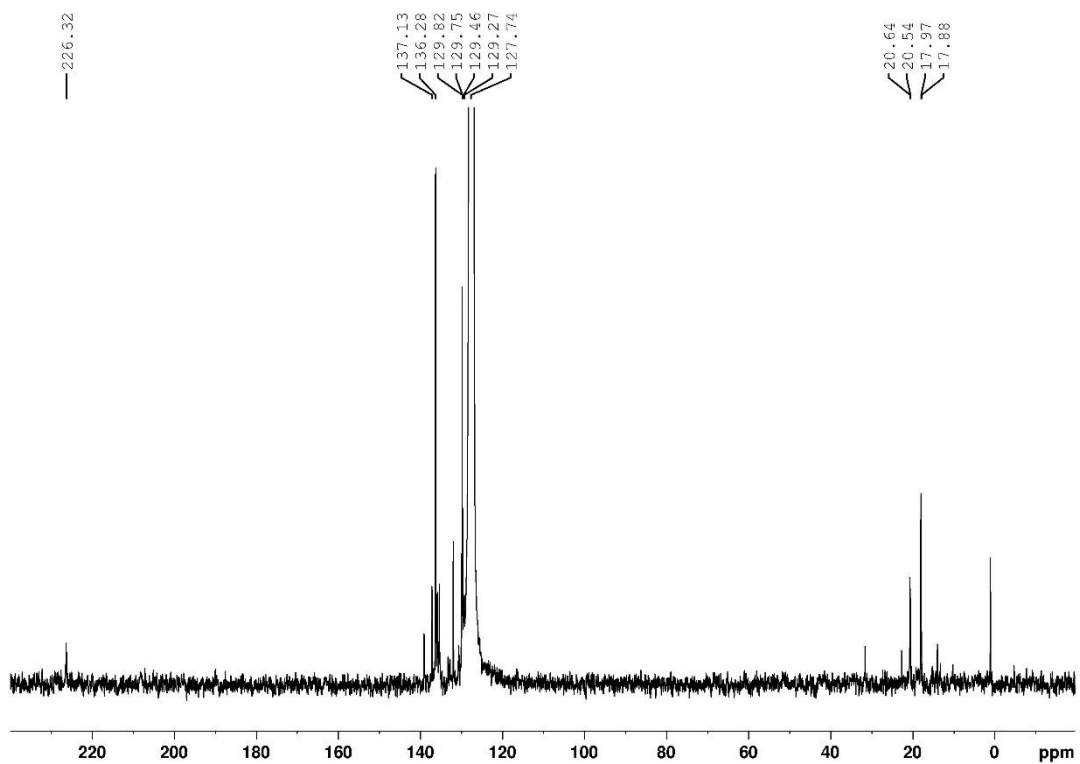
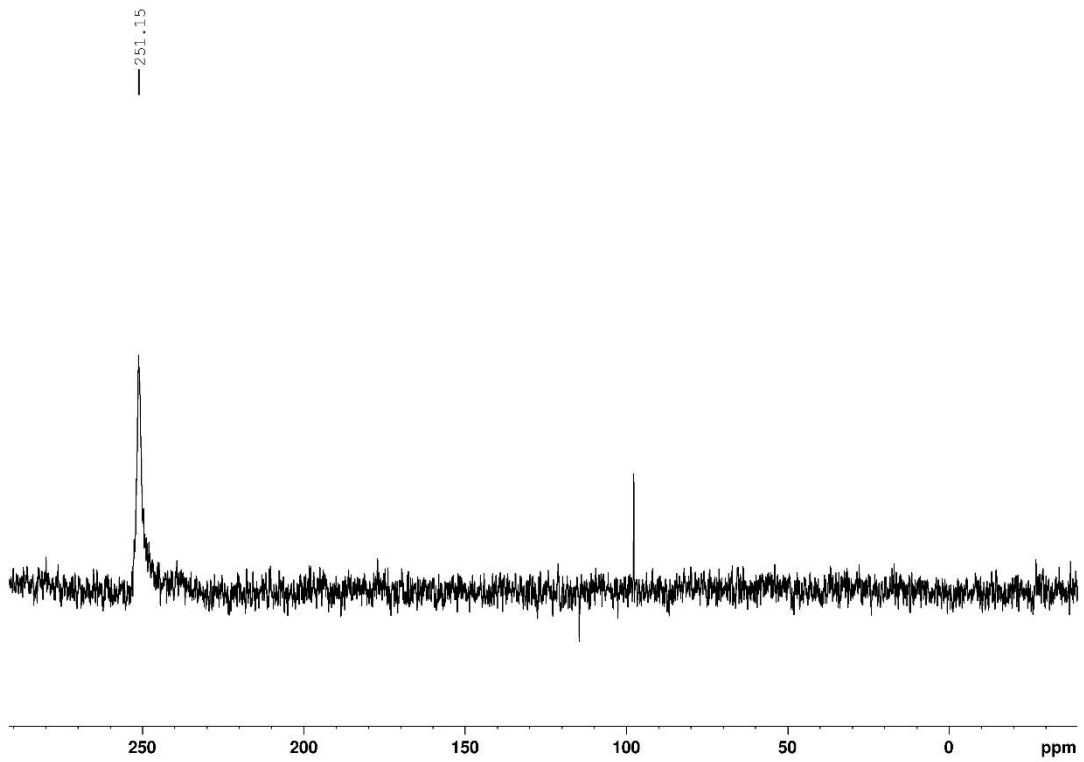
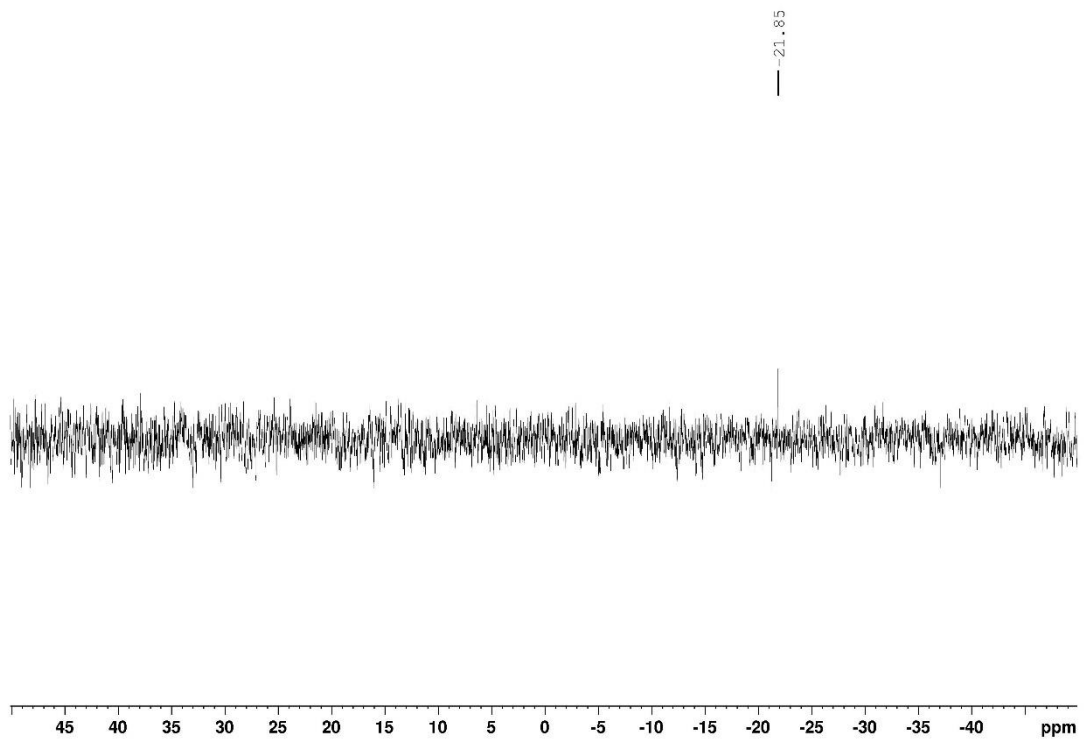


Abbildung 116 ^{119}Sn -NMR Spektrum von **[28]** (C_6D_6).

Abbildung 117 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **[23]** (C_6D_6).Abbildung 118 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[23]** (C_6D_6).

Abbildung 119 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[23]** (C_6D_6).Abbildung 120 ^{29}Si -NMR Spektrum von **[23]** (C_6D_6).

Abbildung 121 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[25]** (C_6D_6).Abbildung 122 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[25]** (C_6D_6).

Abbildung 123 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **[25]** (C_6D_6).Abbildung 124 ^{29}Si -NMR Spektrum von **[25]** (C_6D_6).

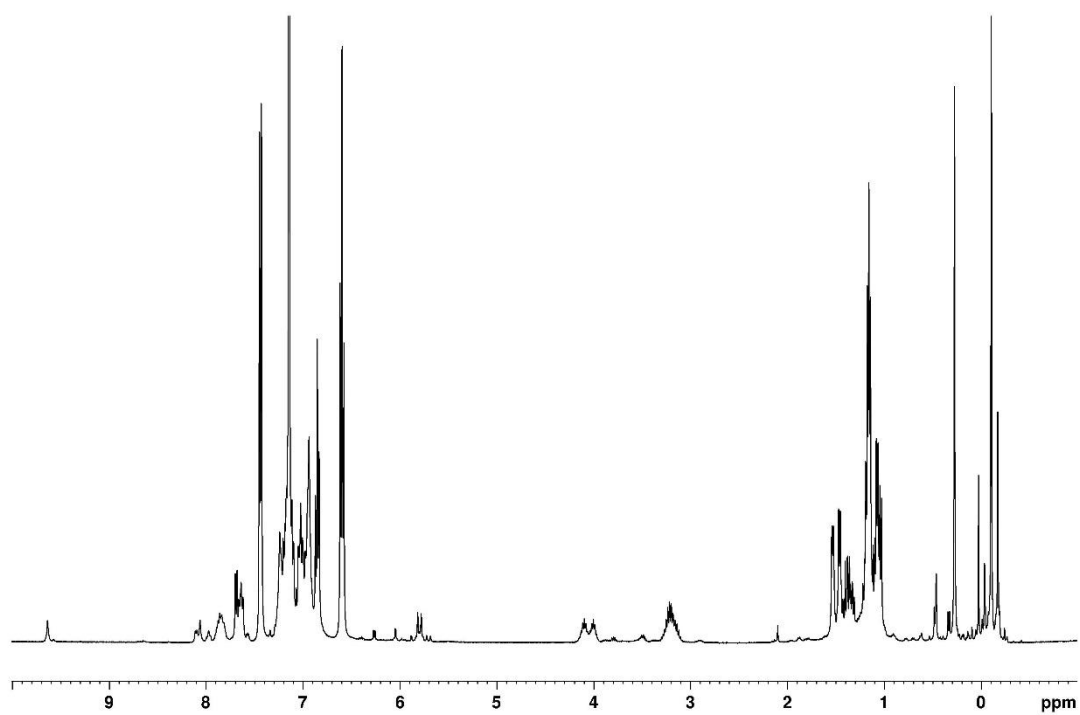


Abbildung 125 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Umsetzung von **[26]** mit Iodbenzol und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nach 12 h bei 110°C (Reaktionslösung in Toluol).

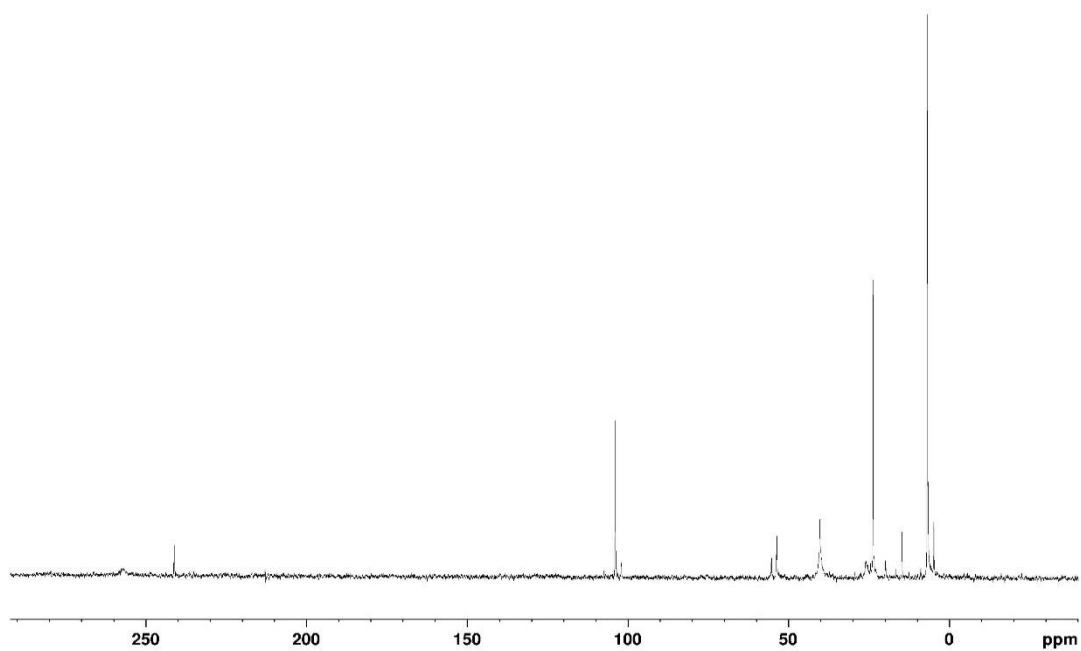


Abbildung 126 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum der Umsetzung von **[26]** mit Iodbenzol und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nach 12 h bei 110°C (Reaktionslösung in Toluol).

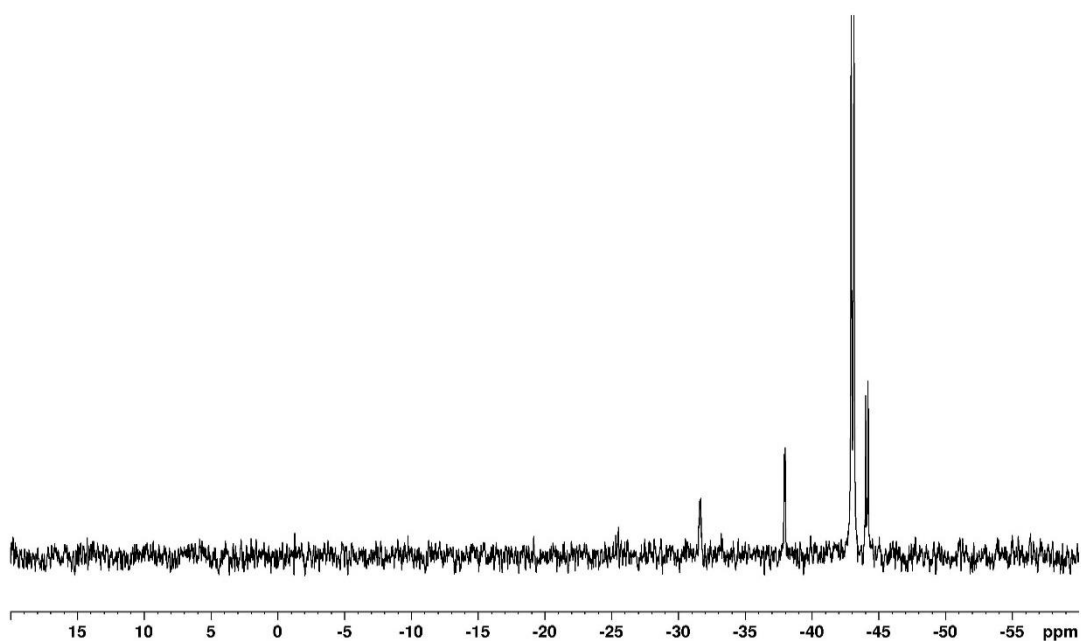
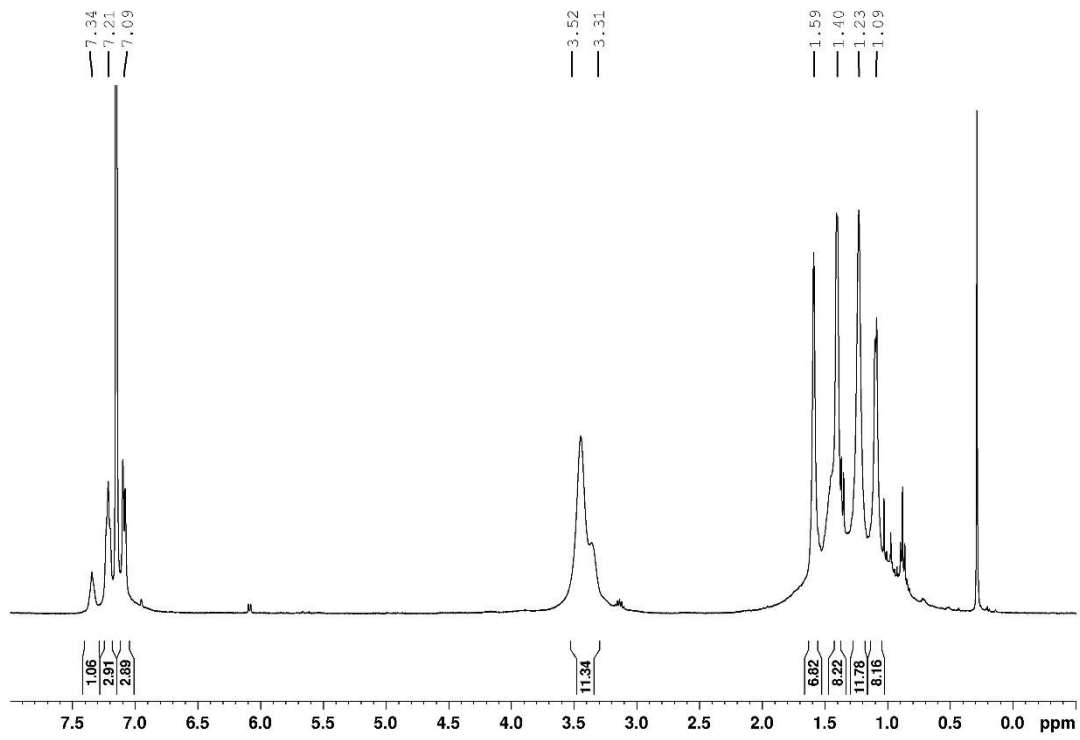
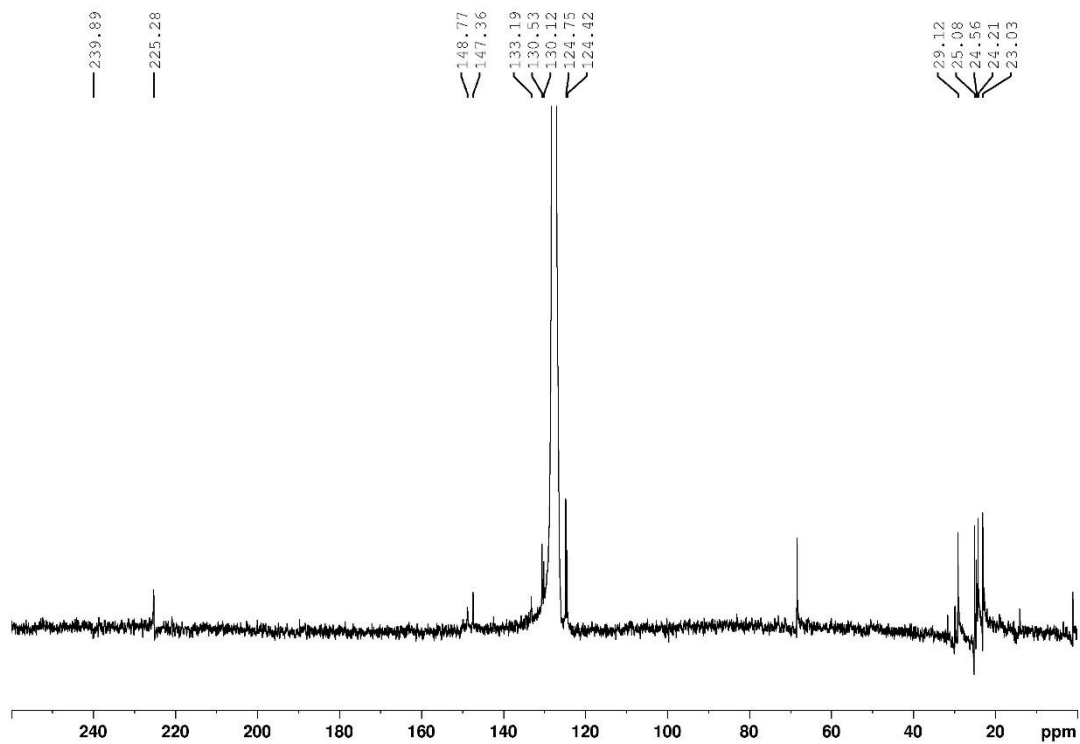
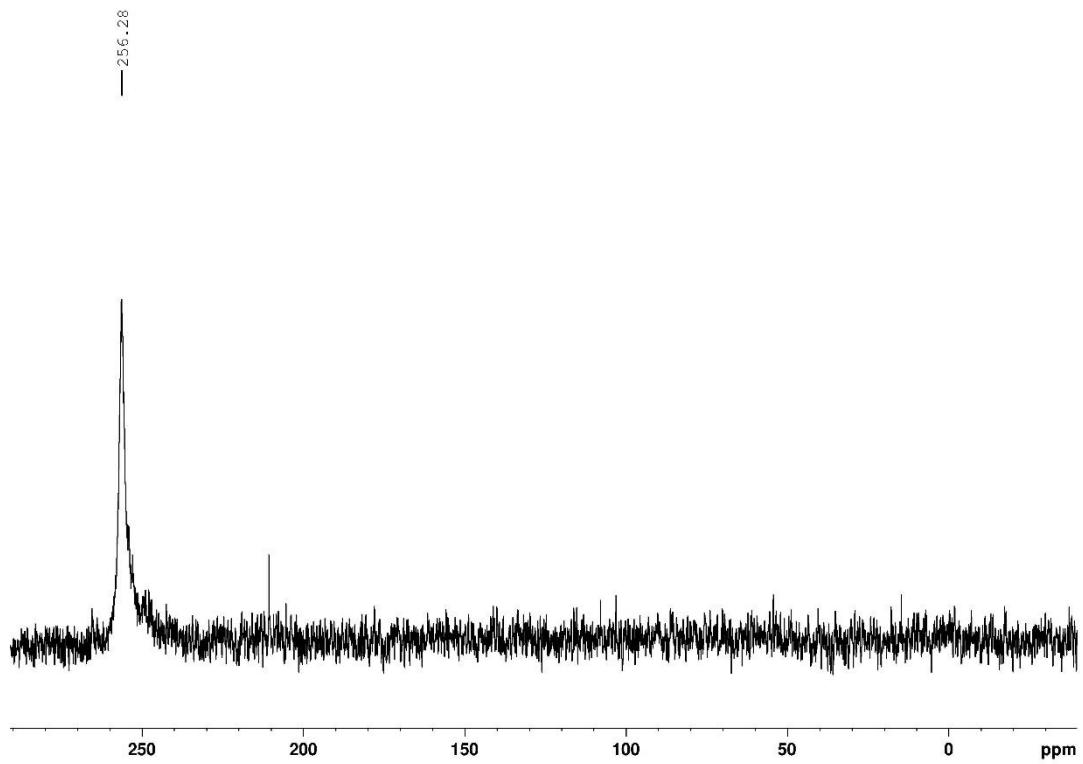
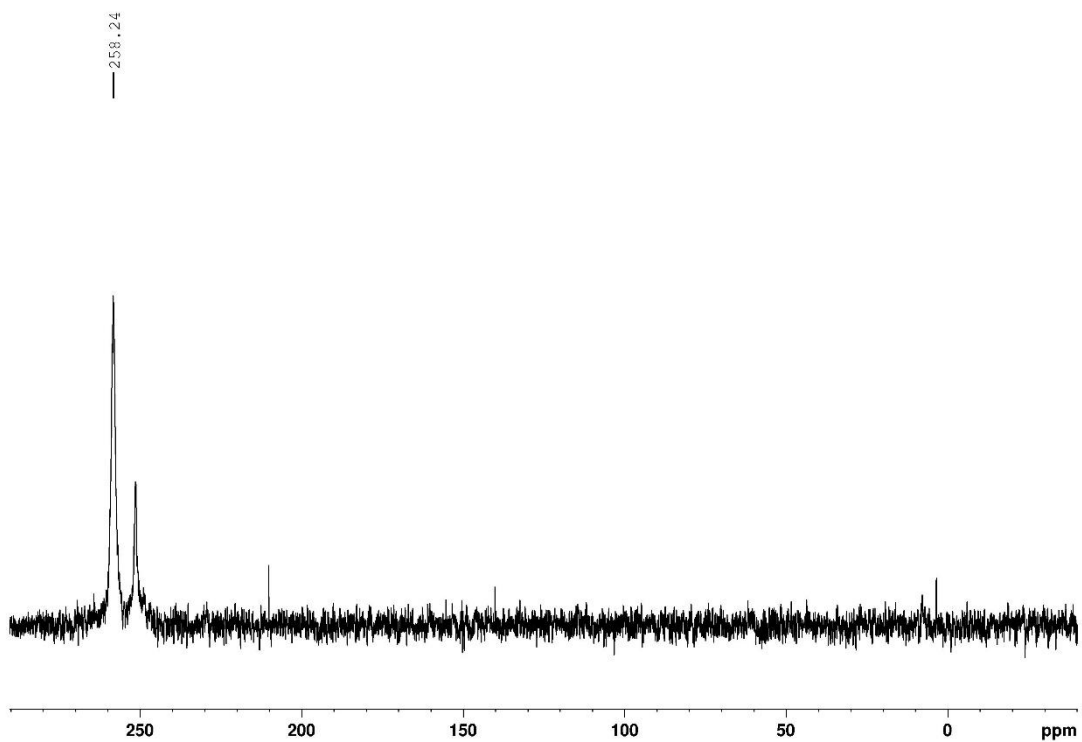


Abbildung 127 ^{119}Sn -NMR Spektrum der Umsetzung von **[26]** mit Iodbenzol und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nach 12 h bei 110°C (Reaktionslösung in Toluol).

Abbildung 128 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Li[29] (C_6D_6).Abbildung 129 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von Li[29] (C_6D_6).

Abbildung 130 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **Li[29]** (C_6D_6).Abbildung 131 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **Li[30]** (C_6D_6).

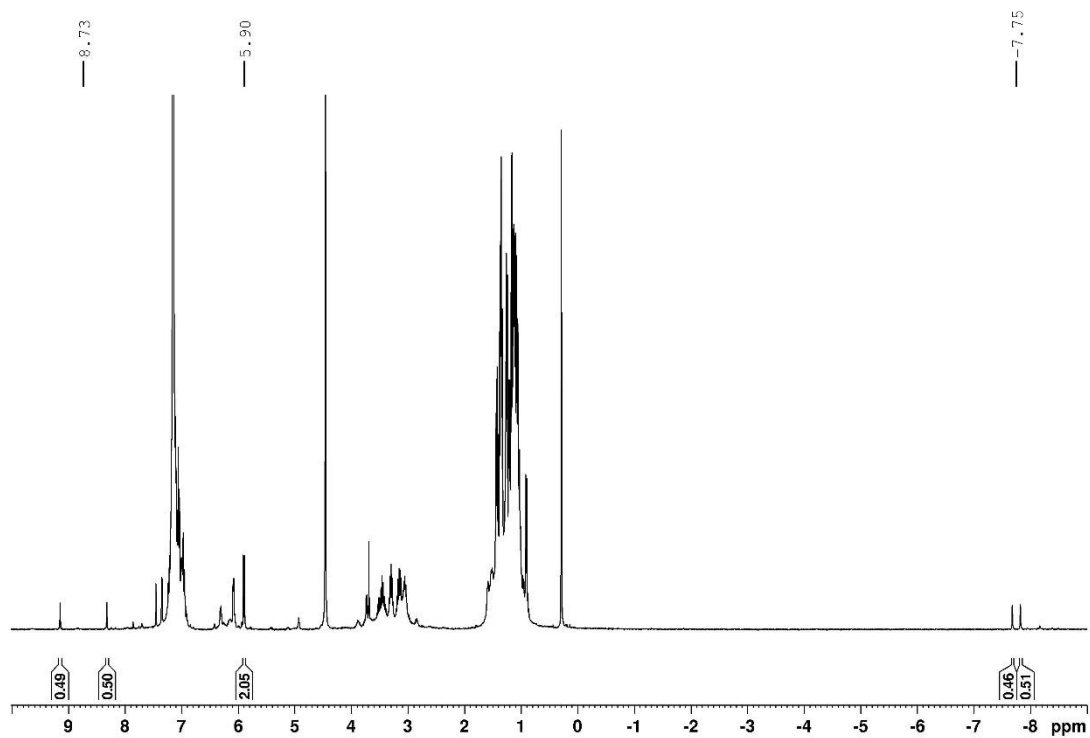


Abbildung 132 $^1\text{H-NMR}$ einer Reaktionslösung der Umsetzung von **[11]** mit H_2 unter Bestrahlung mit **[31]** als Hauptprodukt (C_6D_6).

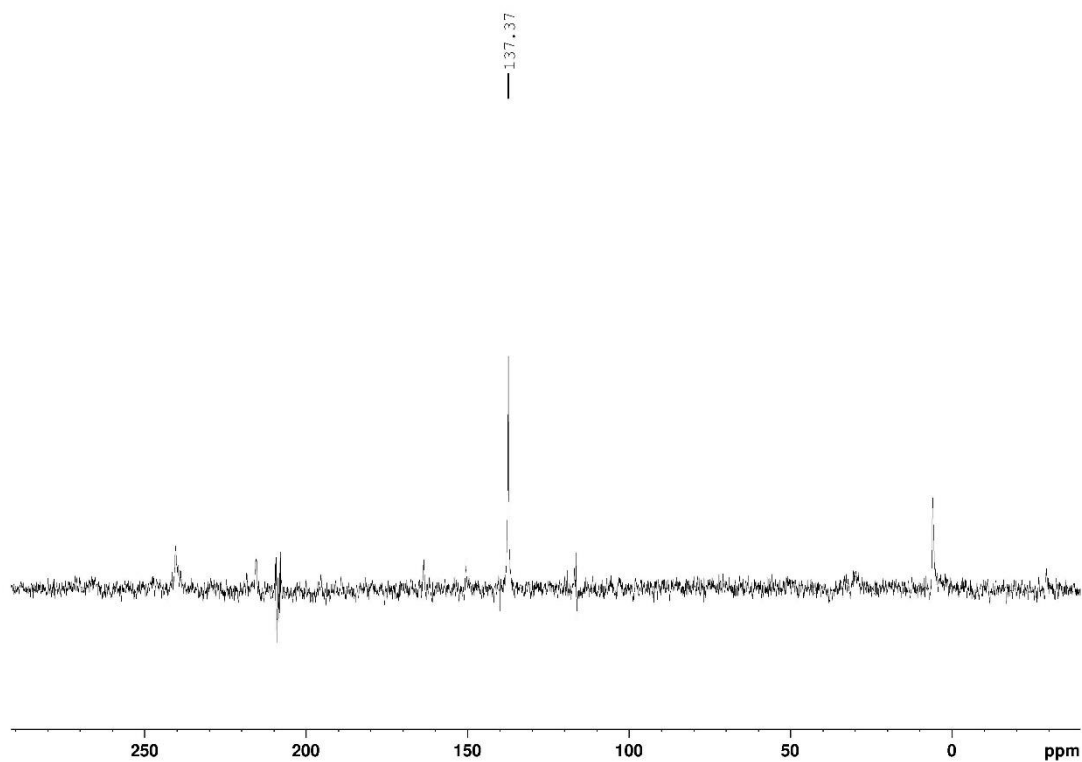


Abbildung 133 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Reaktionslösung der Umsetzung von **[11]** mit H_2 unter Bestrahlung mit **[31]** als Hauptprodukt (C_6D_6).

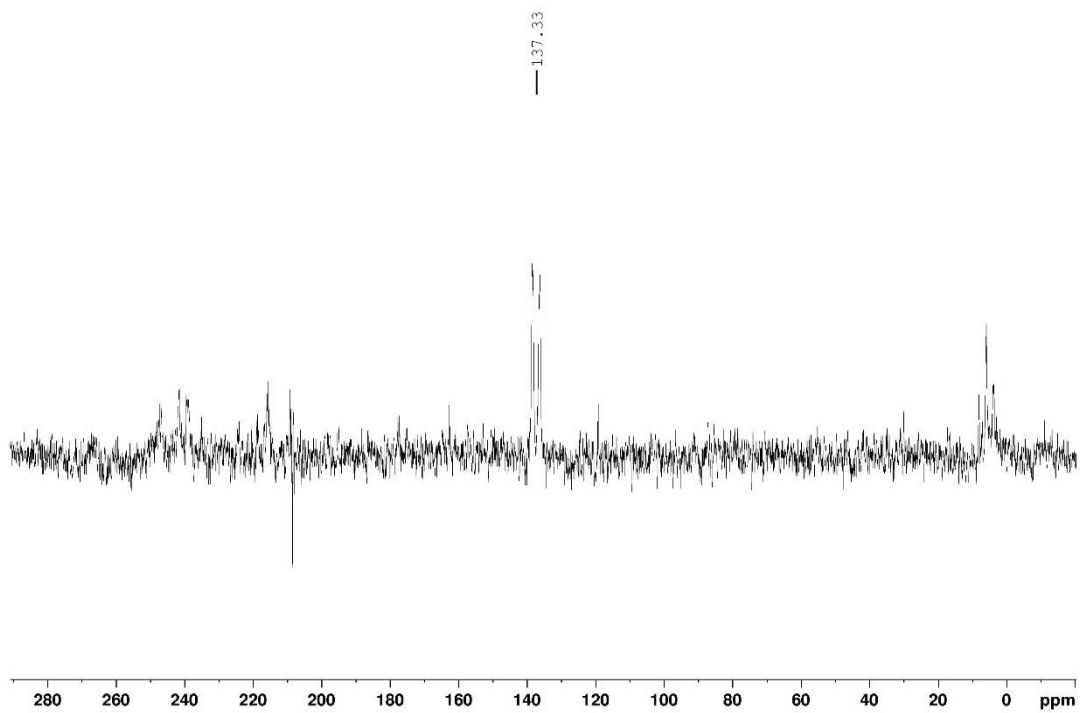


Abbildung 134 ^{31}P -NMR einer Reaktionslösung der Umsetzung von **[11]** mit H_2 unter Bestrahlung mit **[31]** als Hauptprodukt (C_6D_6).

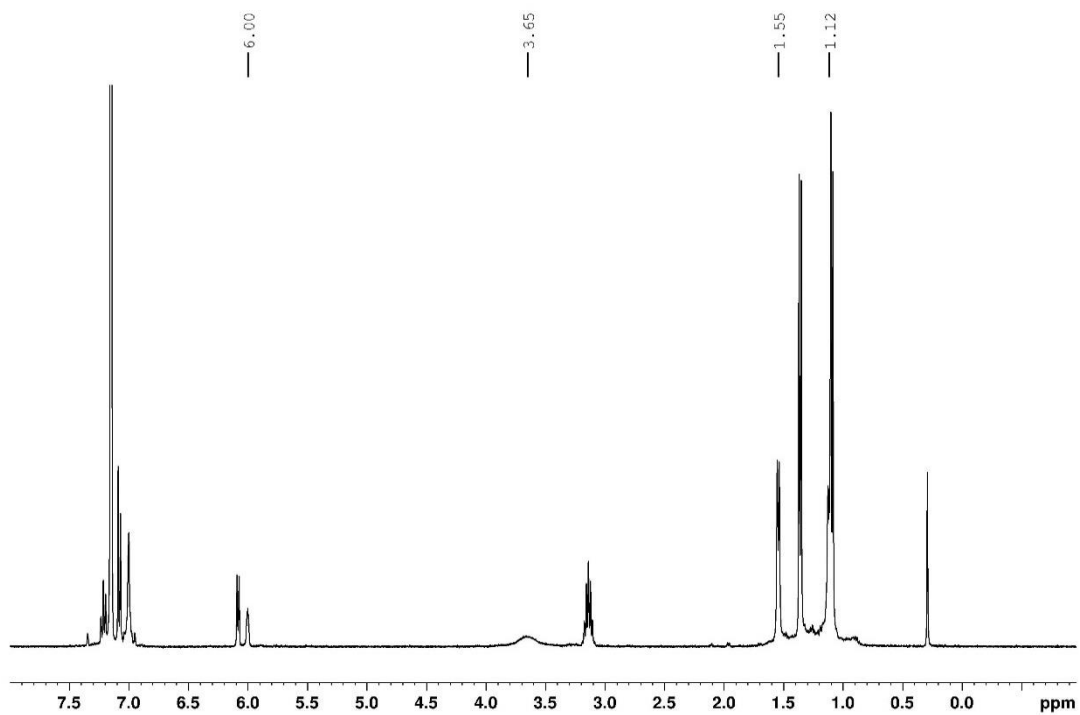


Abbildung 135 ^1H -NMR einer Reaktionslösung der Bestrahlung von **[11]** resultierend in einer Mischung aus **[32]** und **[11]** (C_6D_6).

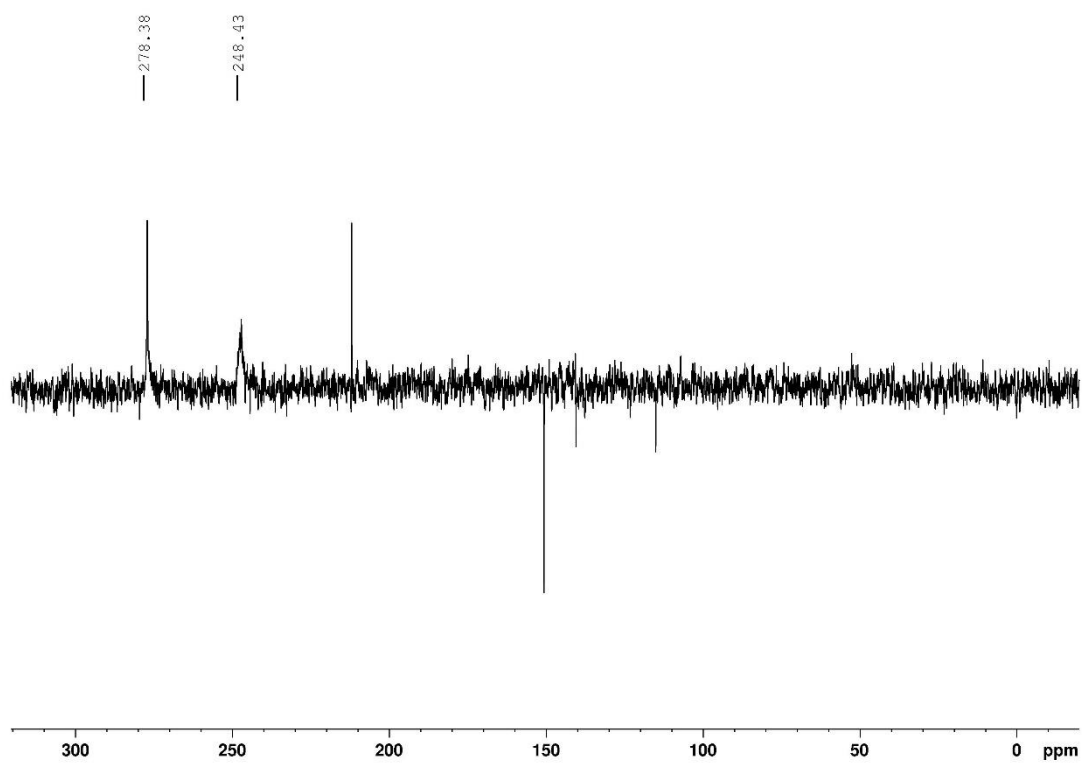


Abbildung 136 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Reaktionslösung der Bestrahlung von **[11]** resultierend in einer Mischung aus **[32]** und **[11]** (C_6D_6).

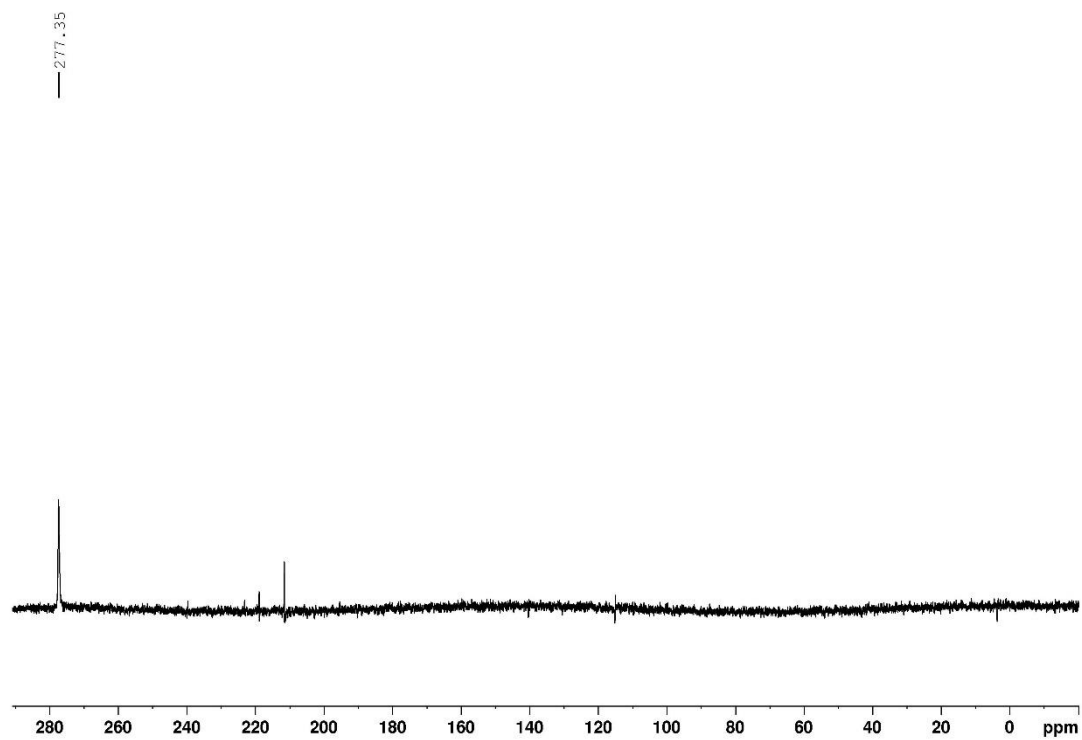
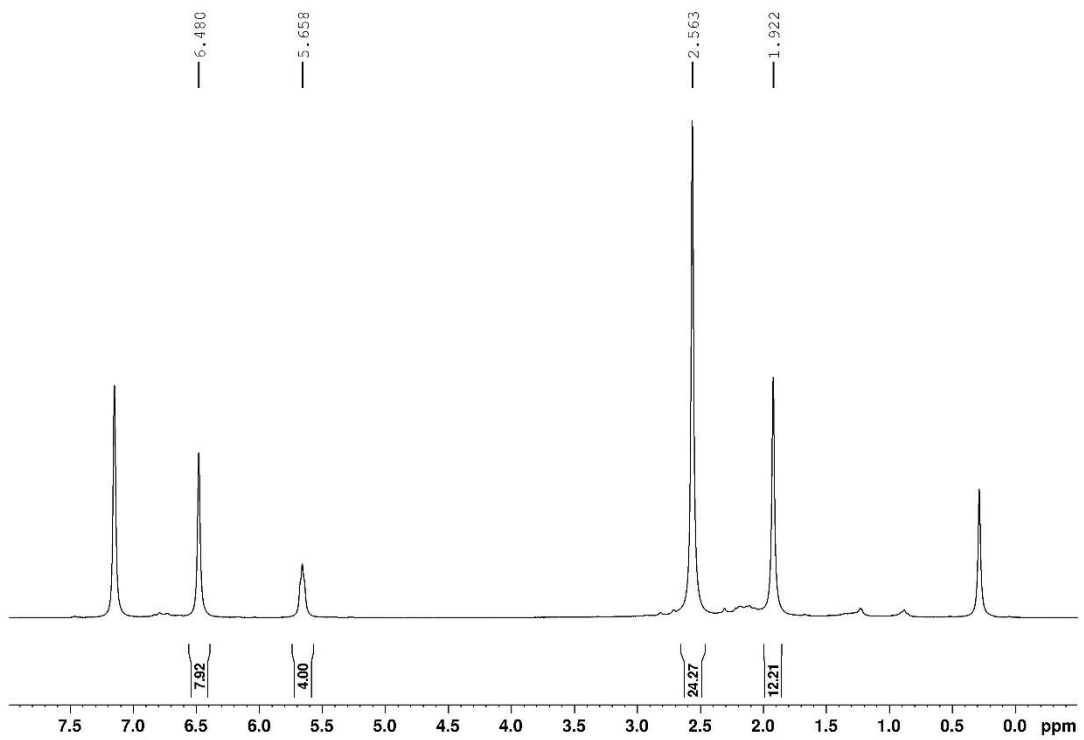
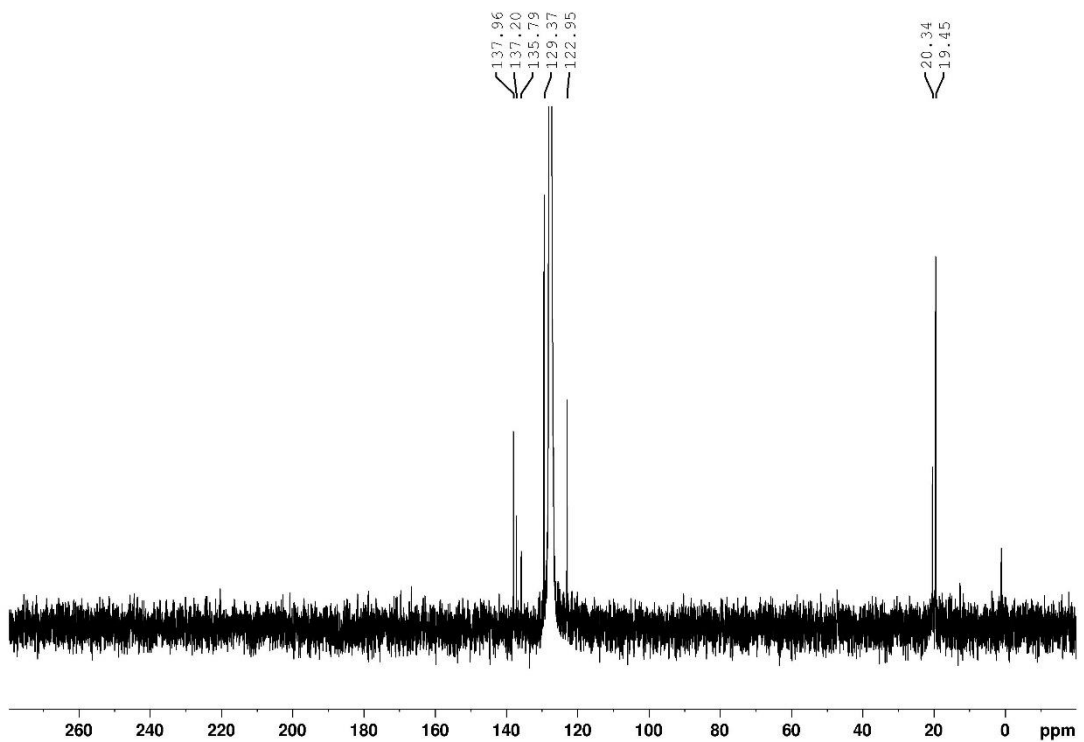
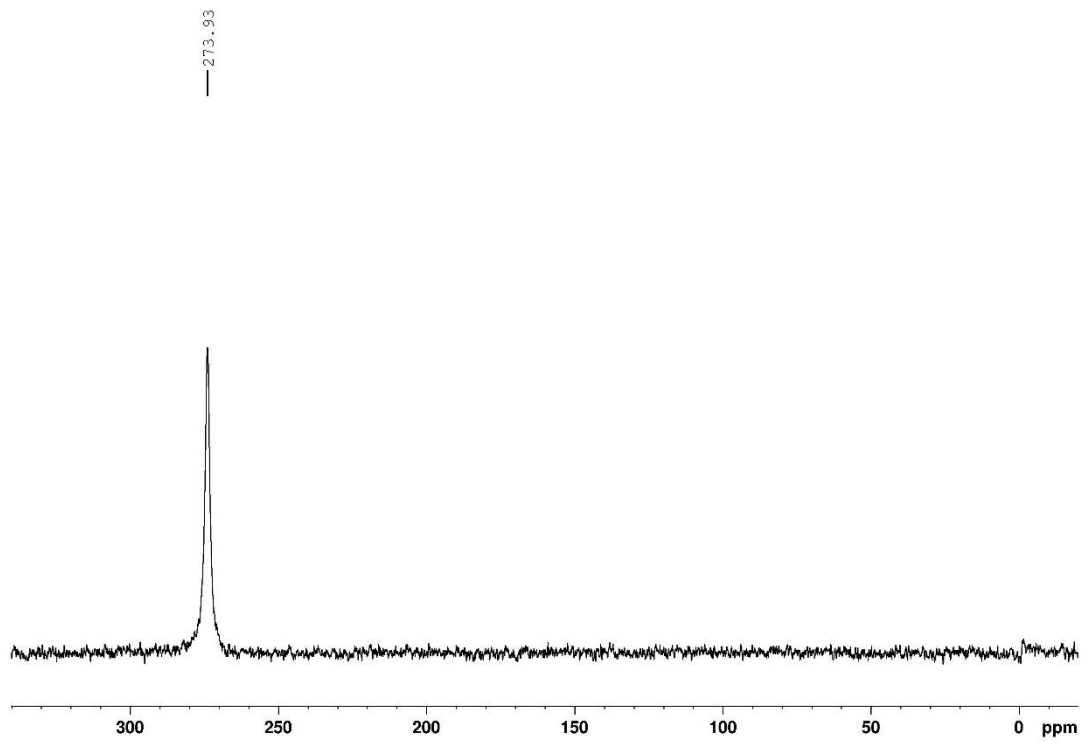
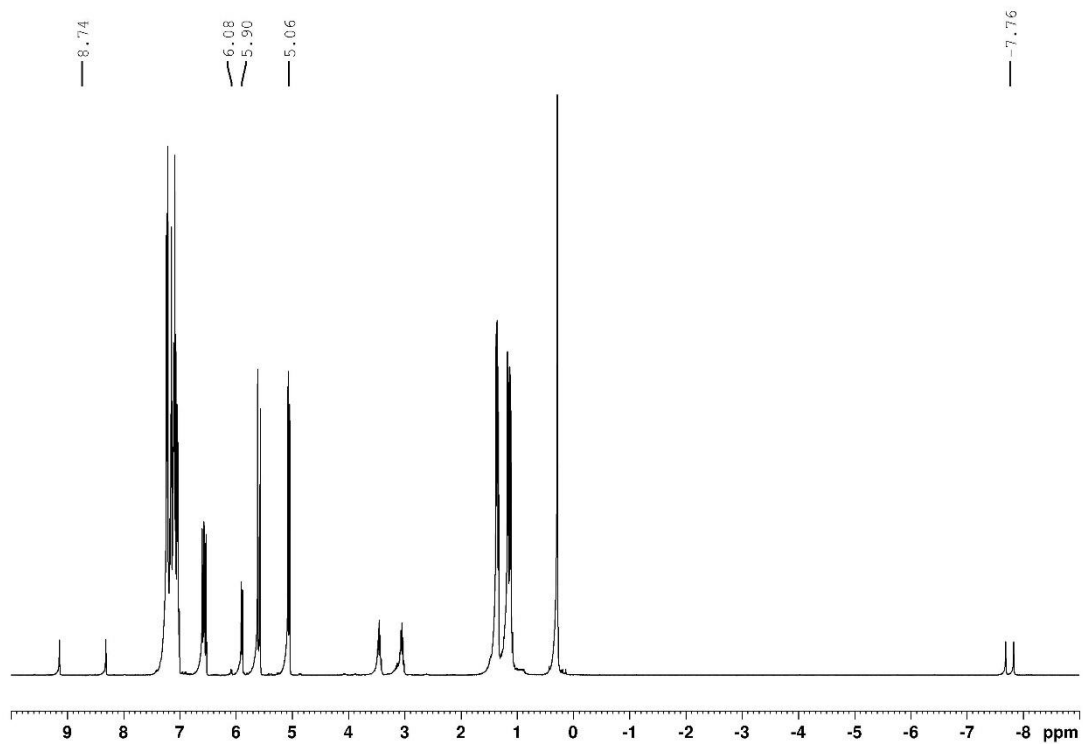
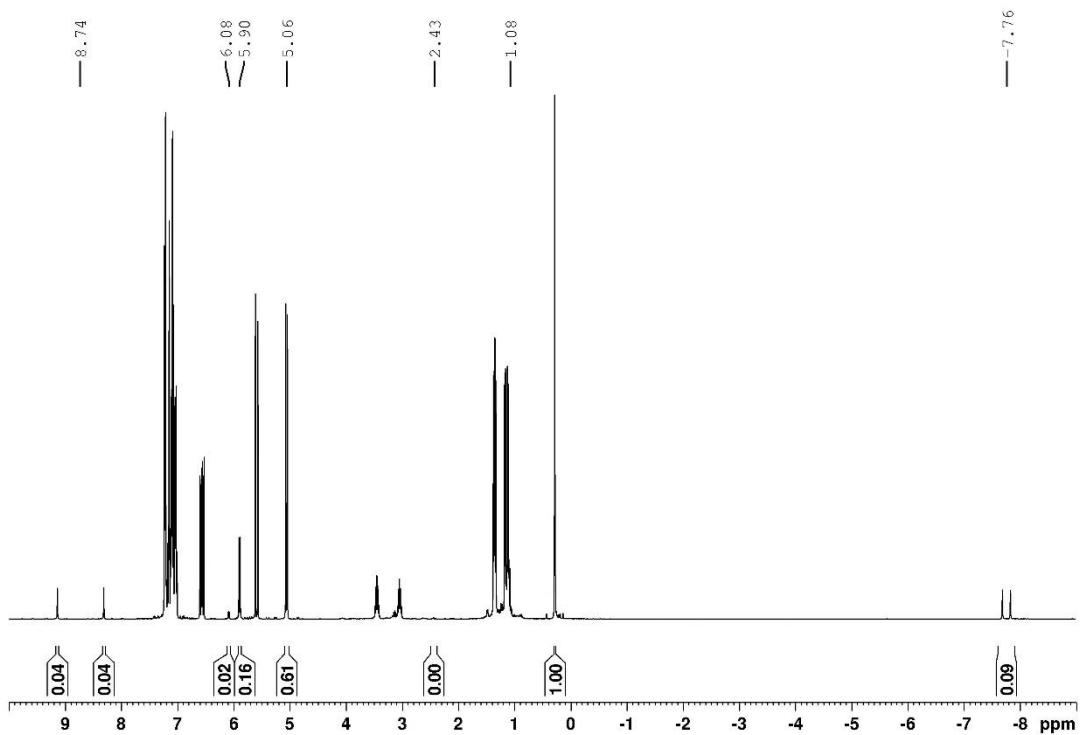
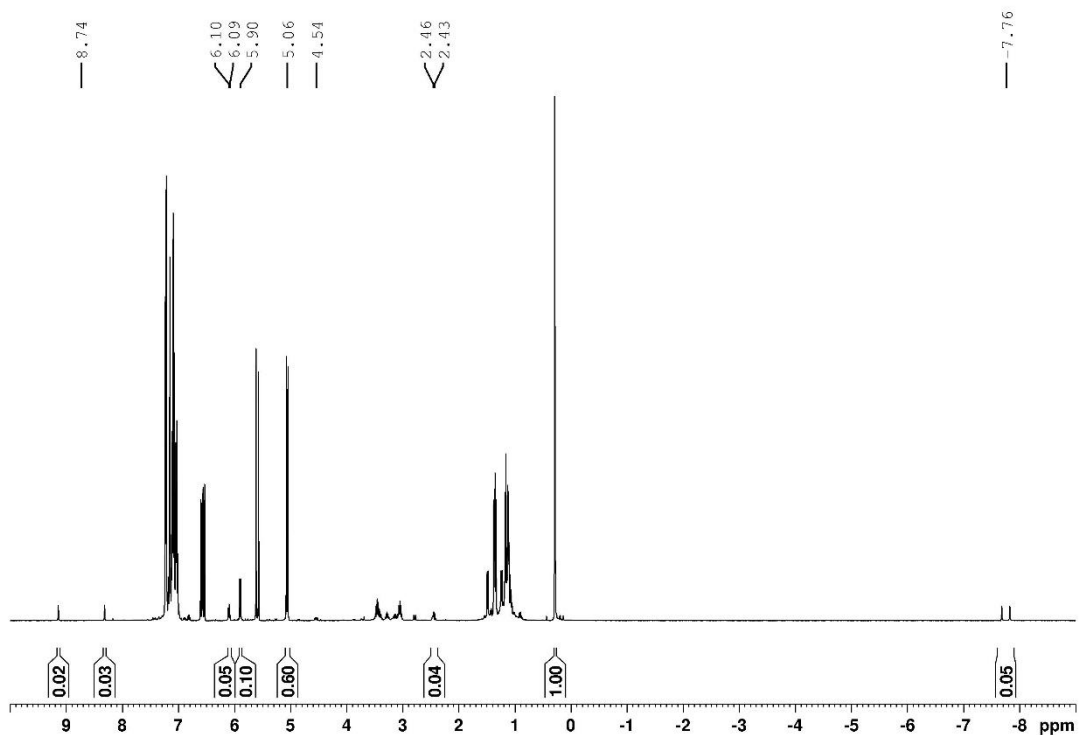


Abbildung 137 $^{137}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **[32]** (C_6D_6).

Abbildung 138 ^1H -NMR von **[33]** (C_6D_6).Abbildung 139 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **[33]** (C_6D_6).

Abbildung 140 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **[33]** (C_6D_6).Abbildung 141 ^1H -NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 0 h bei RT (Initialspektrum) (C_6D_6).

Abbildung 142 $^1\text{H-NMR}$ einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 24 h bei 50°C (C_6D_6).Abbildung 143 $^1\text{H-NMR}$ einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 30 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlichtlampe (C_6D_6).

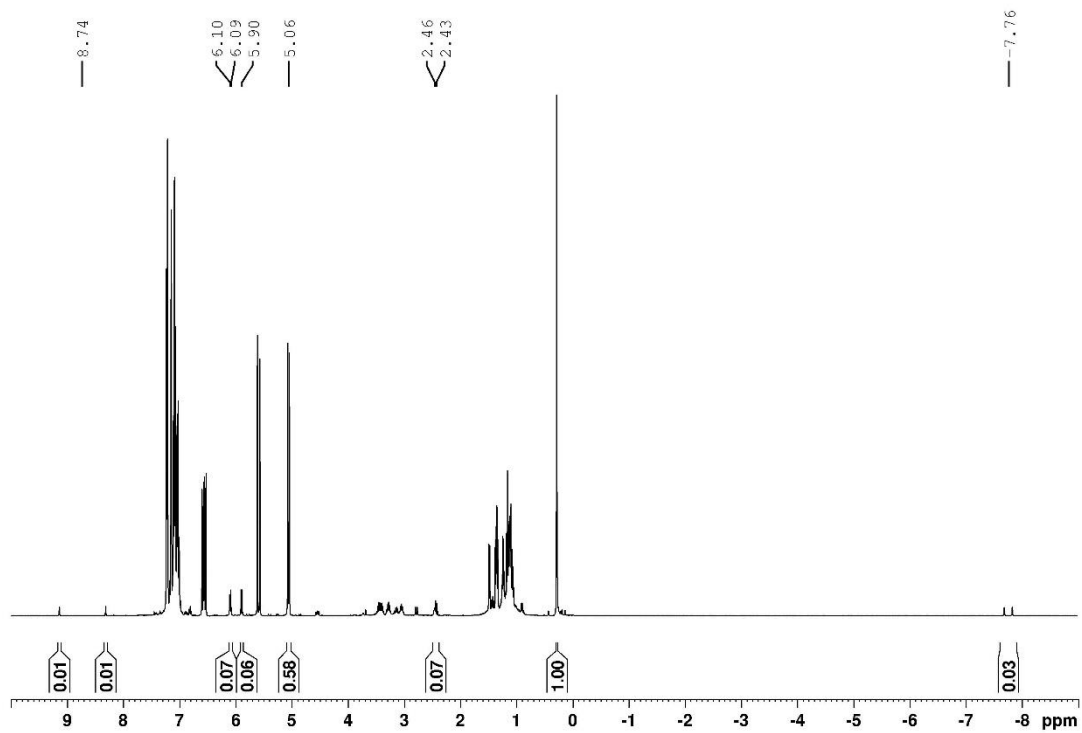


Abbildung 144 ¹H-NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 1 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlichtlampe (C₆D₆).

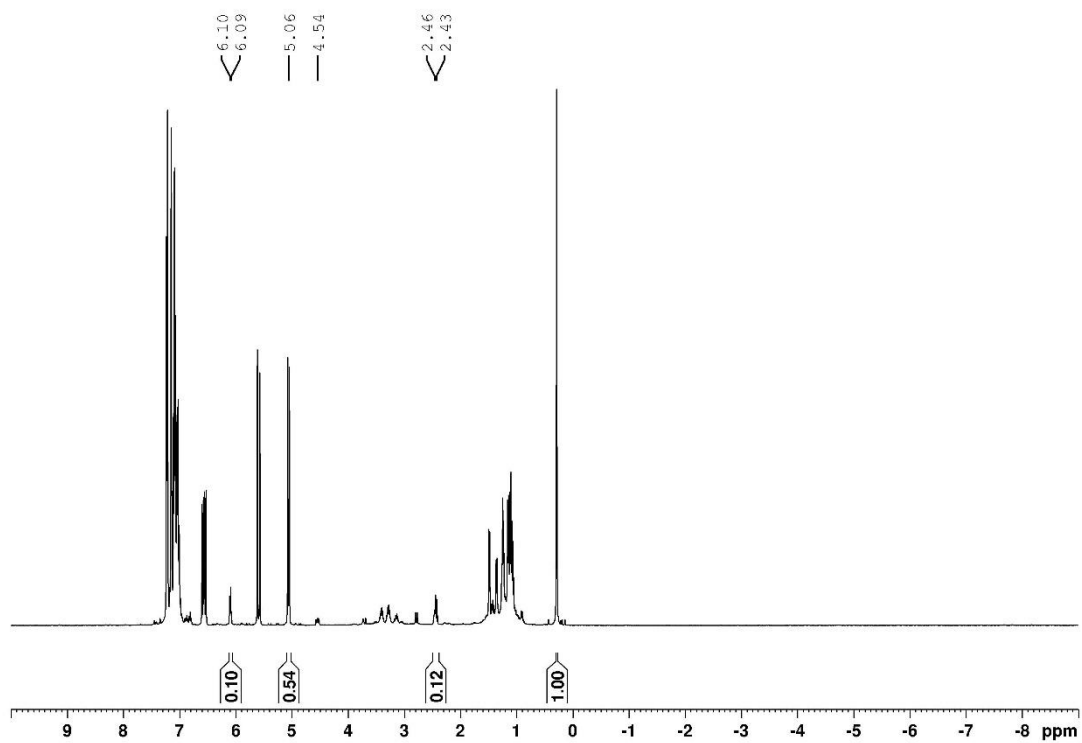


Abbildung 145 ¹H-NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 3 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlichtlampe (C₆D₆).

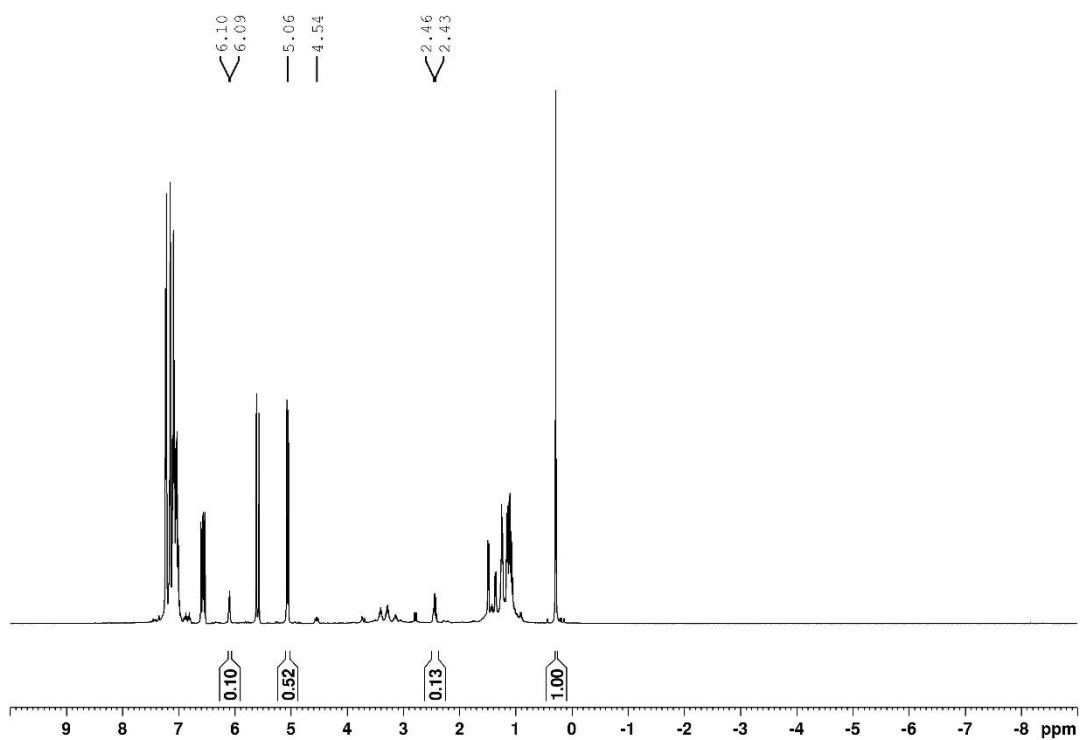


Abbildung 146 $^1\text{H-NMR}$ einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 5 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlichtlampe (C_6D_6).

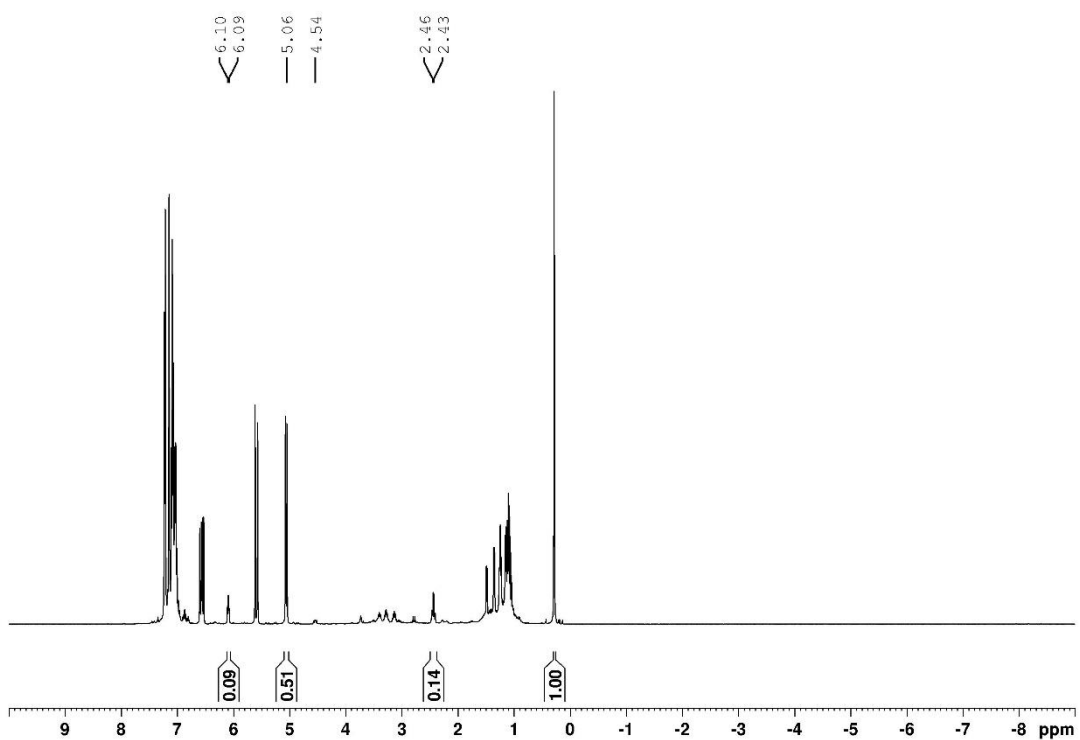


Abbildung 147 $^1\text{H-NMR}$ einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 8 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlichtlampe (C_6D_6).

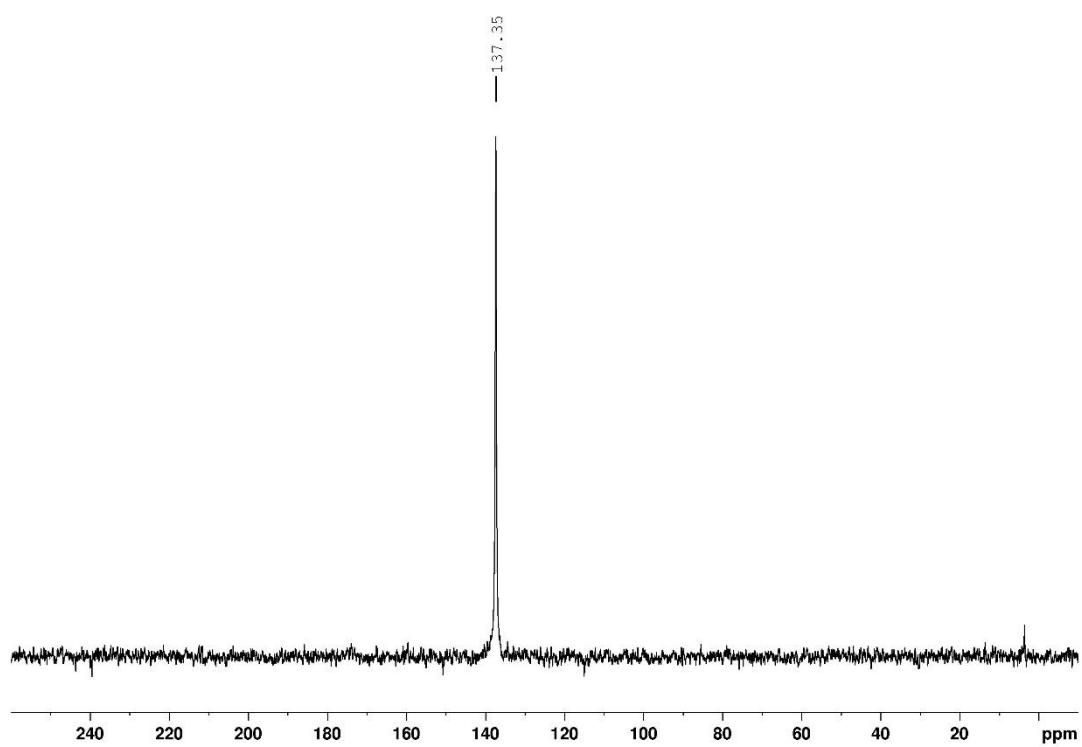


Abbildung 148 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 0 h bei RT (Initialspektrum) (C_6D_6).

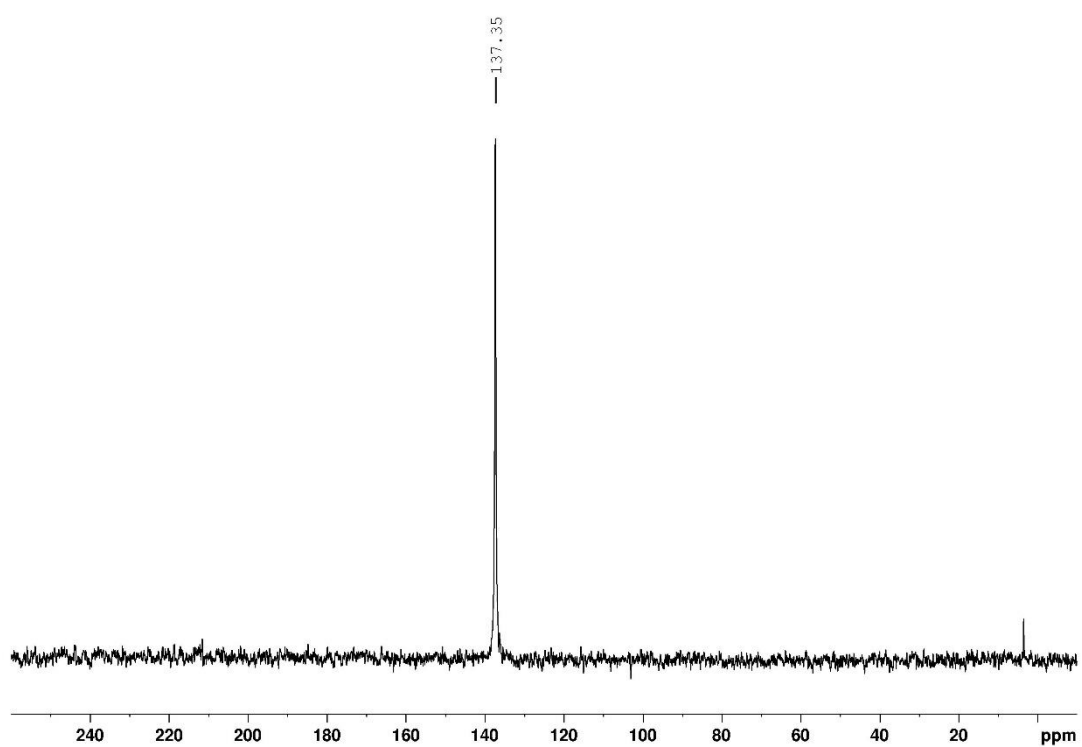


Abbildung 149 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 24 h bei 50°C (C_6D_6).

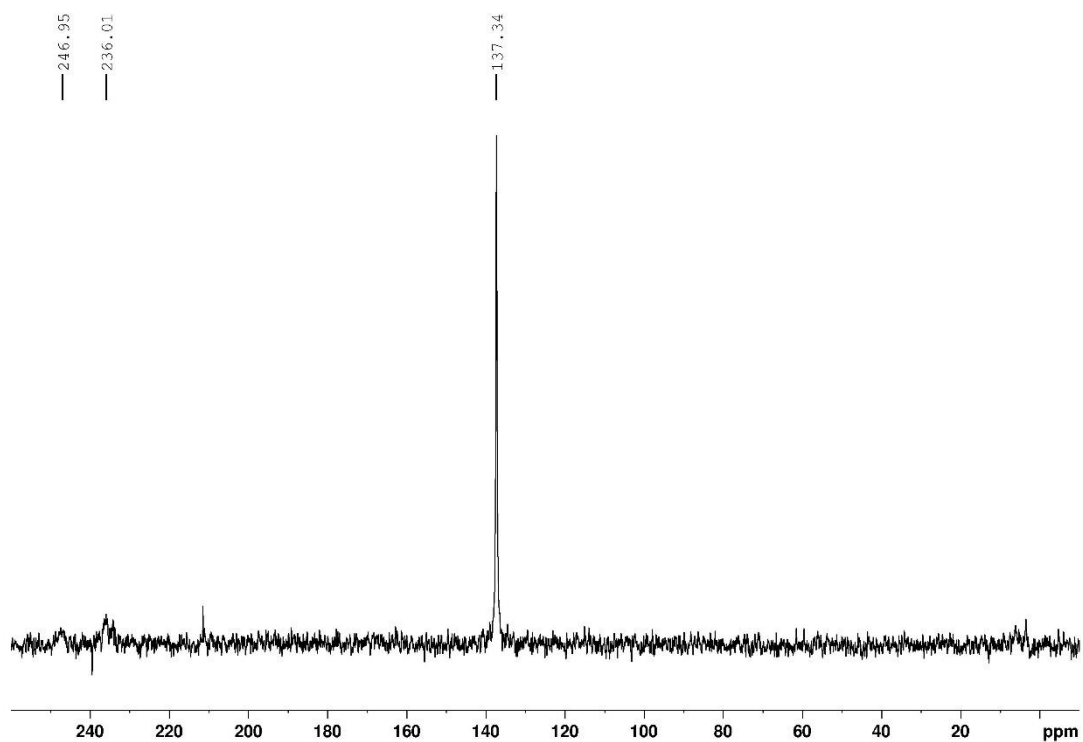


Abbildung 150 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 30 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

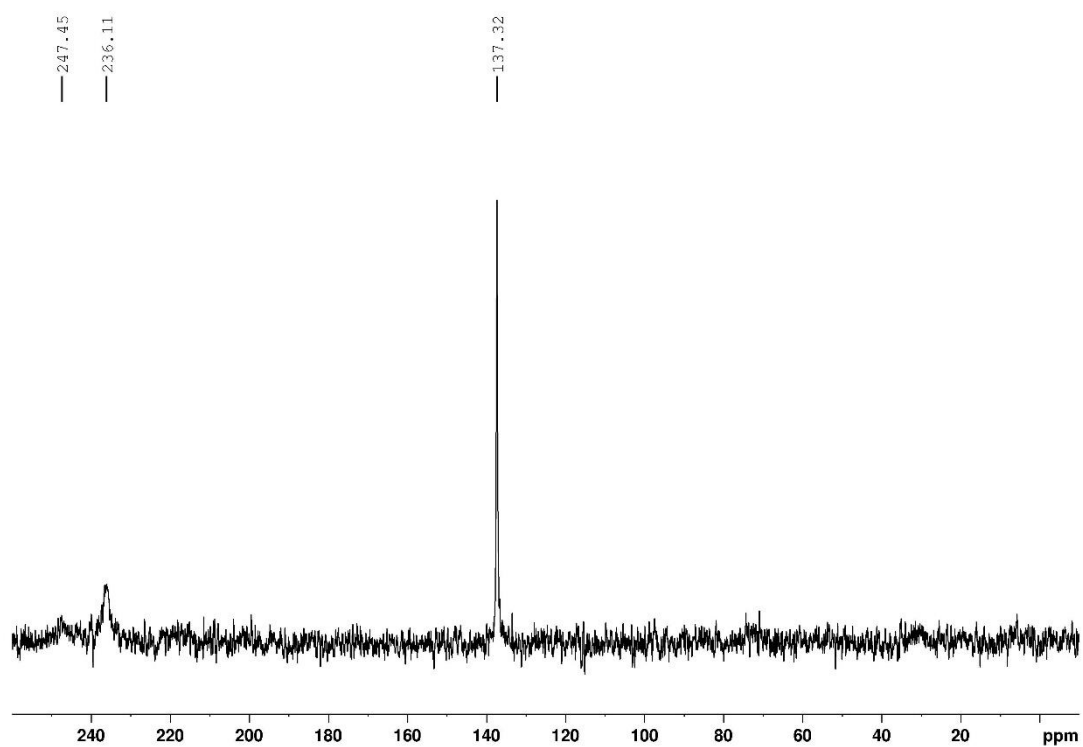


Abbildung 151 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 1 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

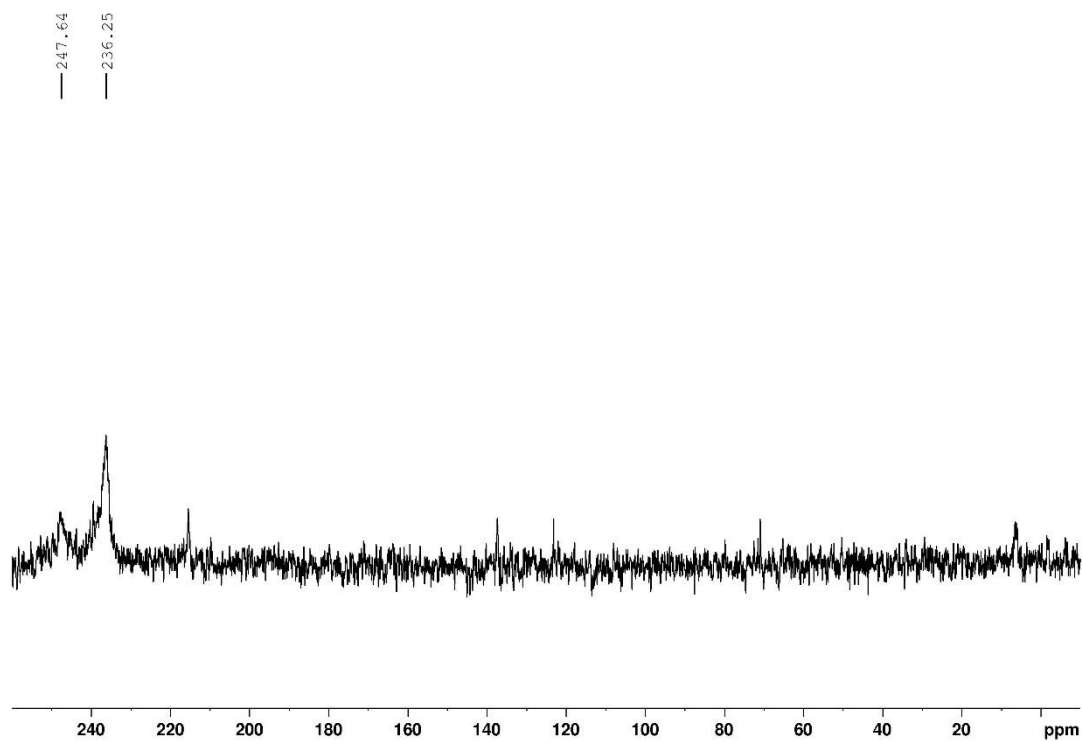


Abbildung 152 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 3 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

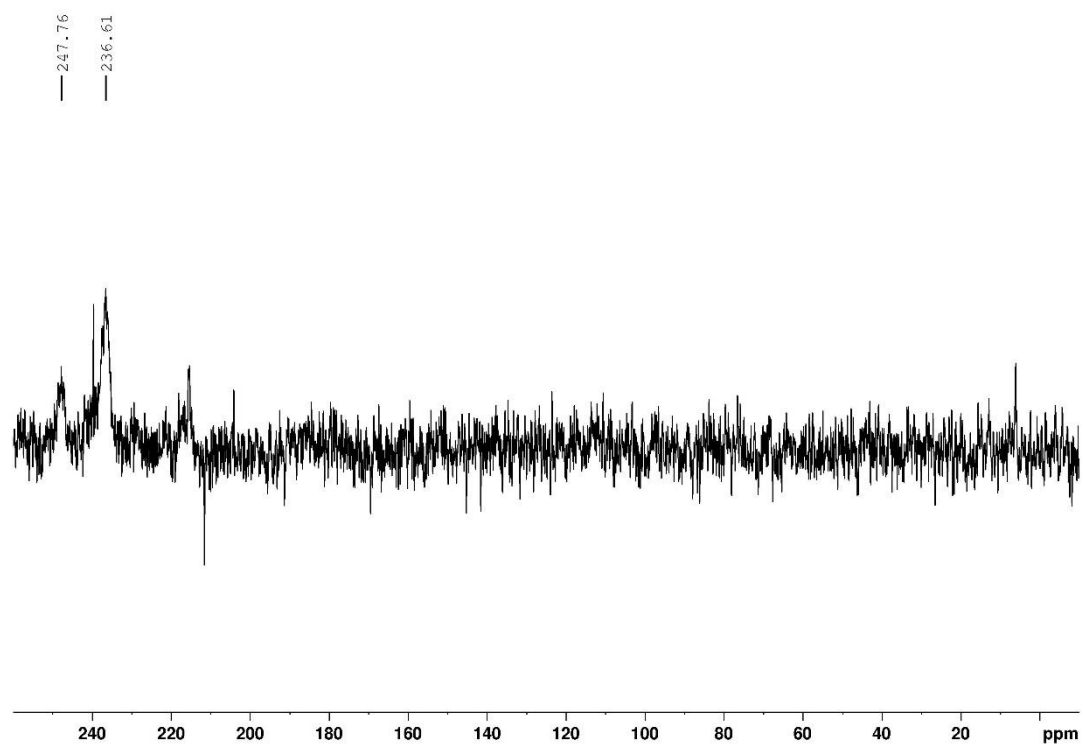


Abbildung 153 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 5 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

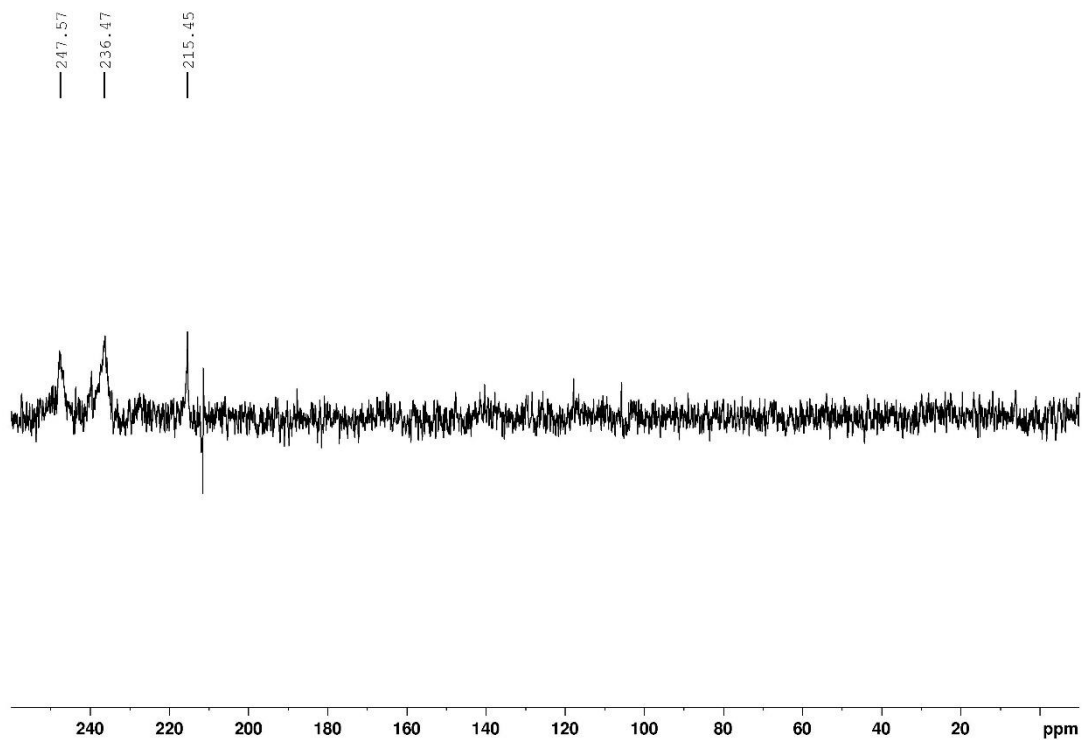


Abbildung 154 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[31]** mit Styrol nach 8 h Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

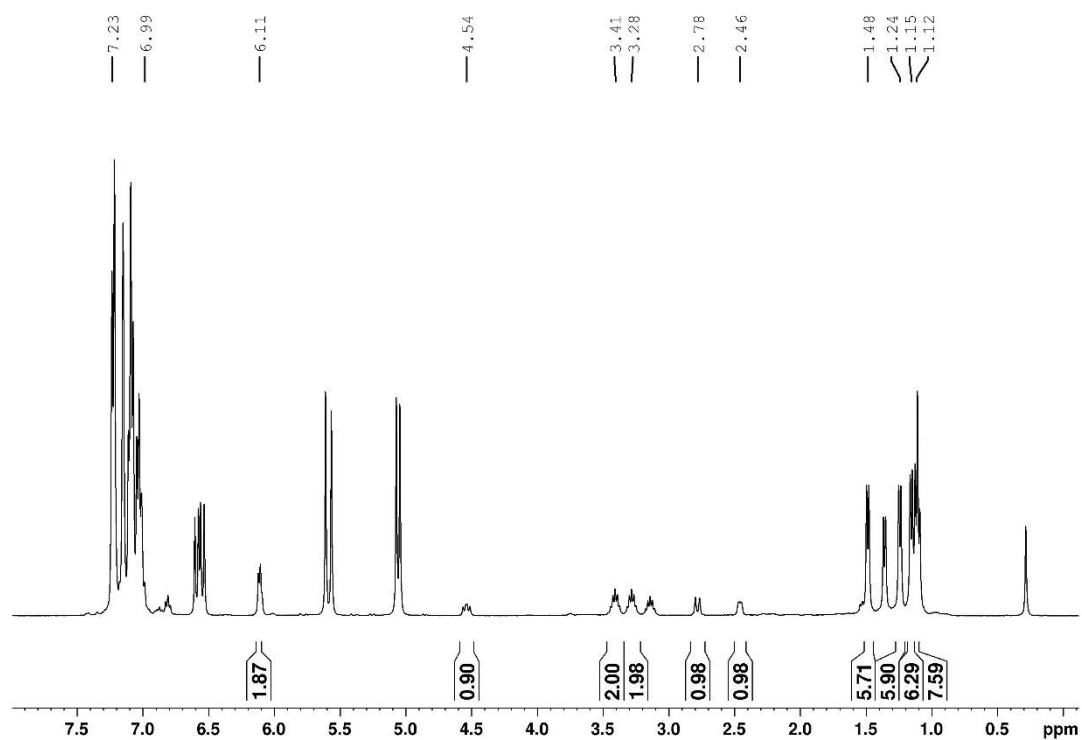


Abbildung 155 ^1H -NMR einer Umsetzung von **[11]** mit Styrol unter Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe mit **[34]** als Hauptprodukt (C_6D_6).

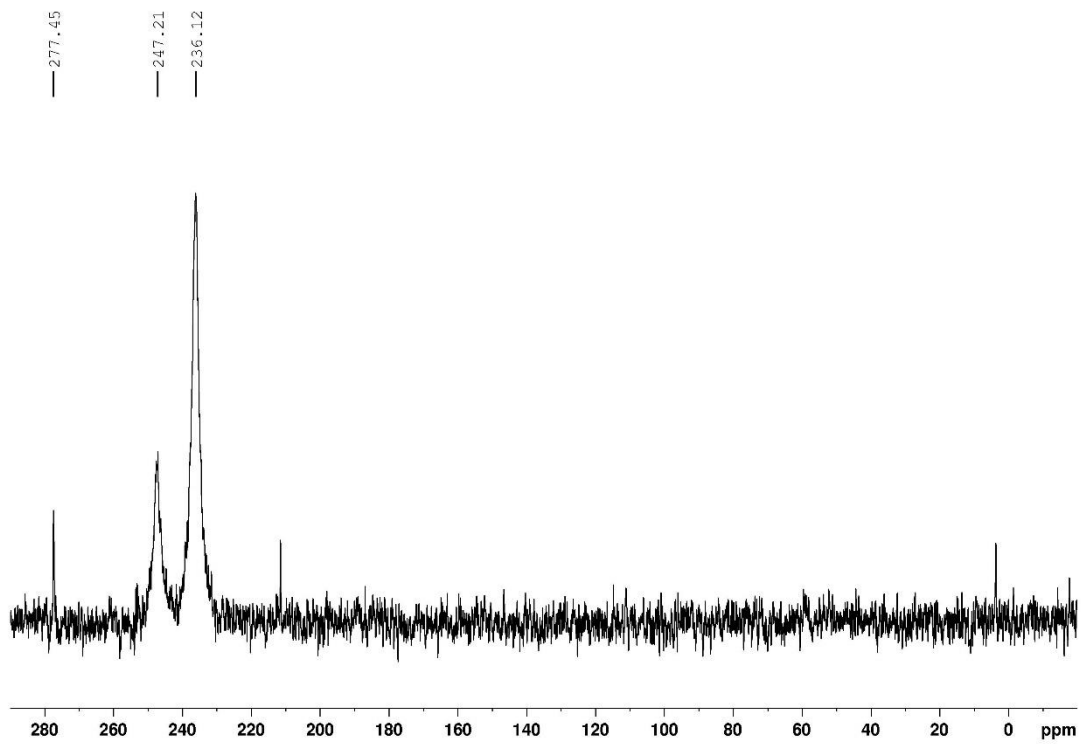


Abbildung 156 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[11]** mit Styrol unter Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe mit **[34]** als Hauptprodukt (C_6D_6).

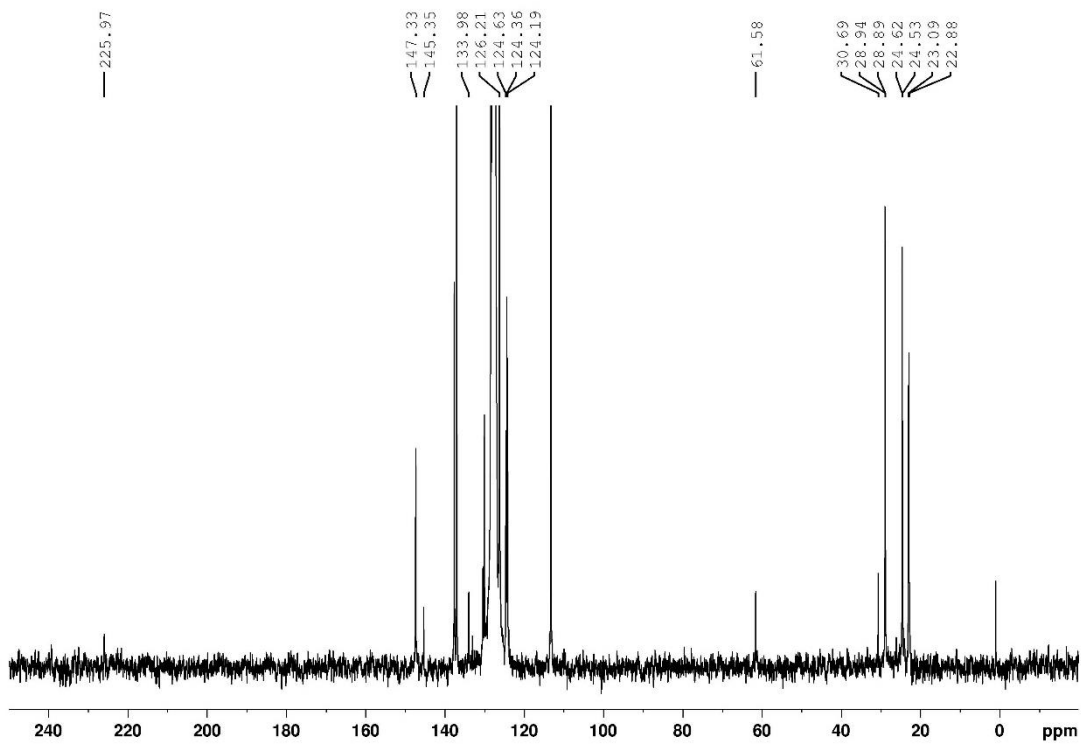


Abbildung 157 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[11]** mit Styrol unter Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe mit **[34]** als Hauptprodukt (C_6D_6).

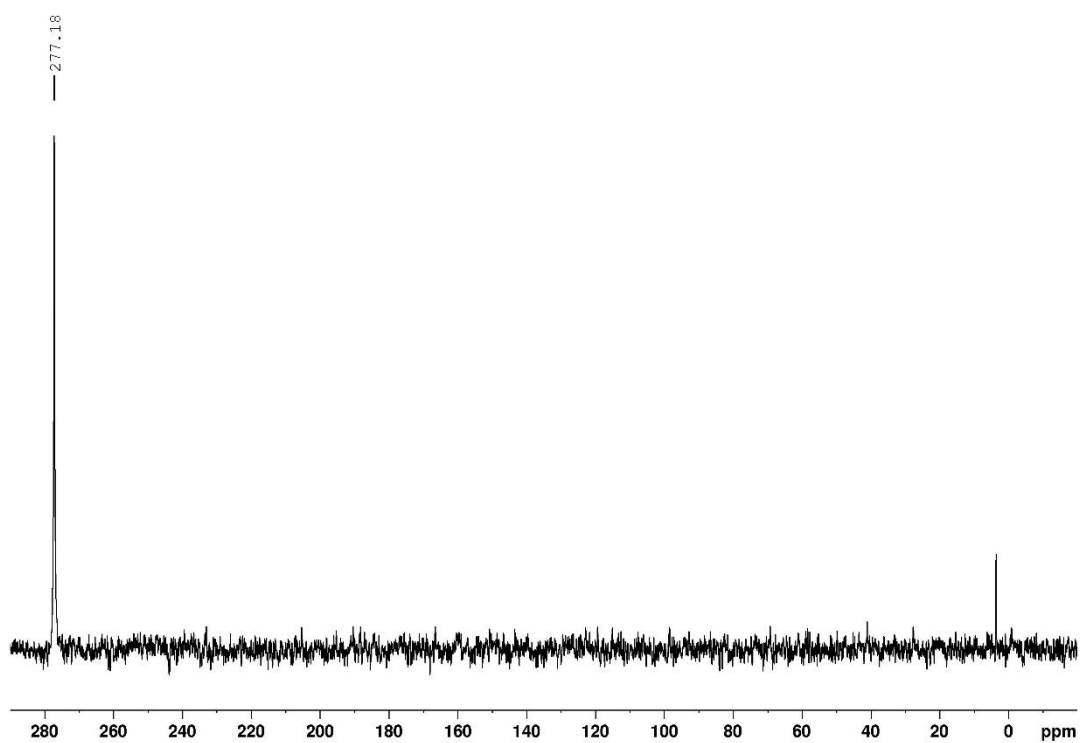


Abbildung 158 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von [32] mit Styrol zu Beginn der Reaktion (C_6D_6).

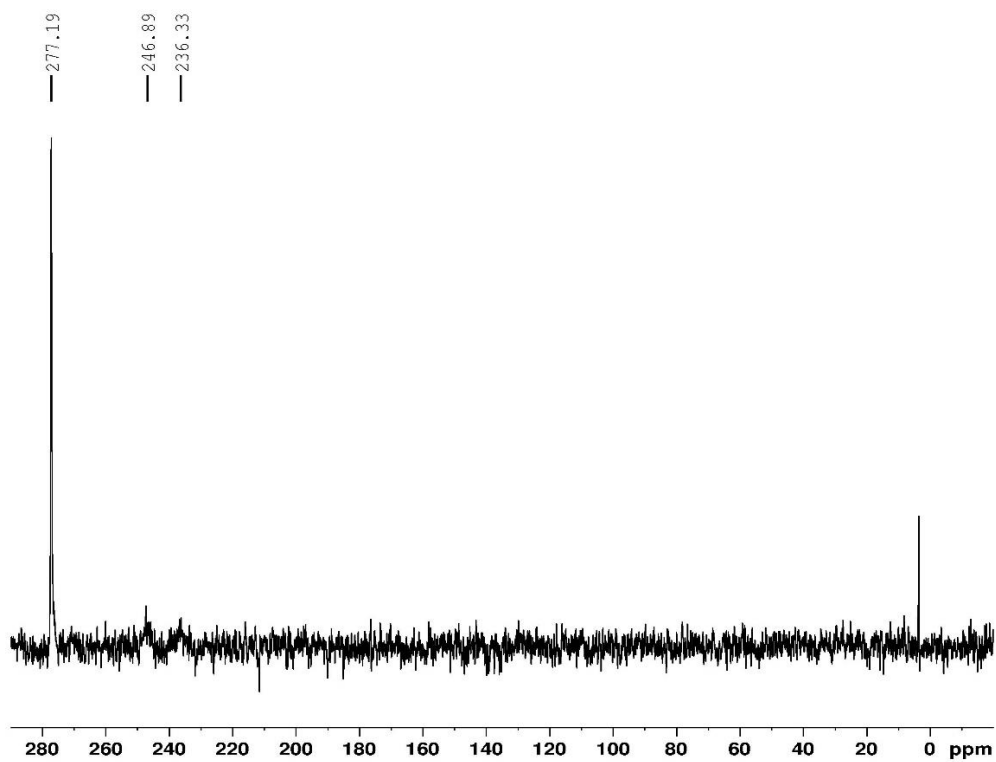
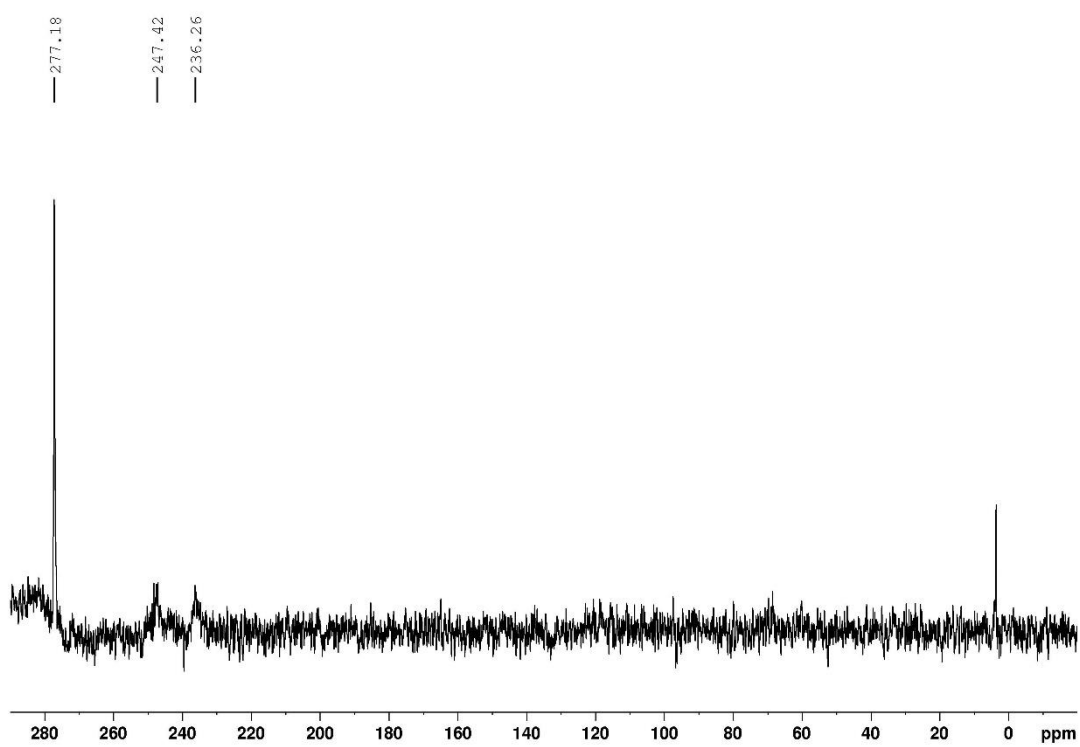
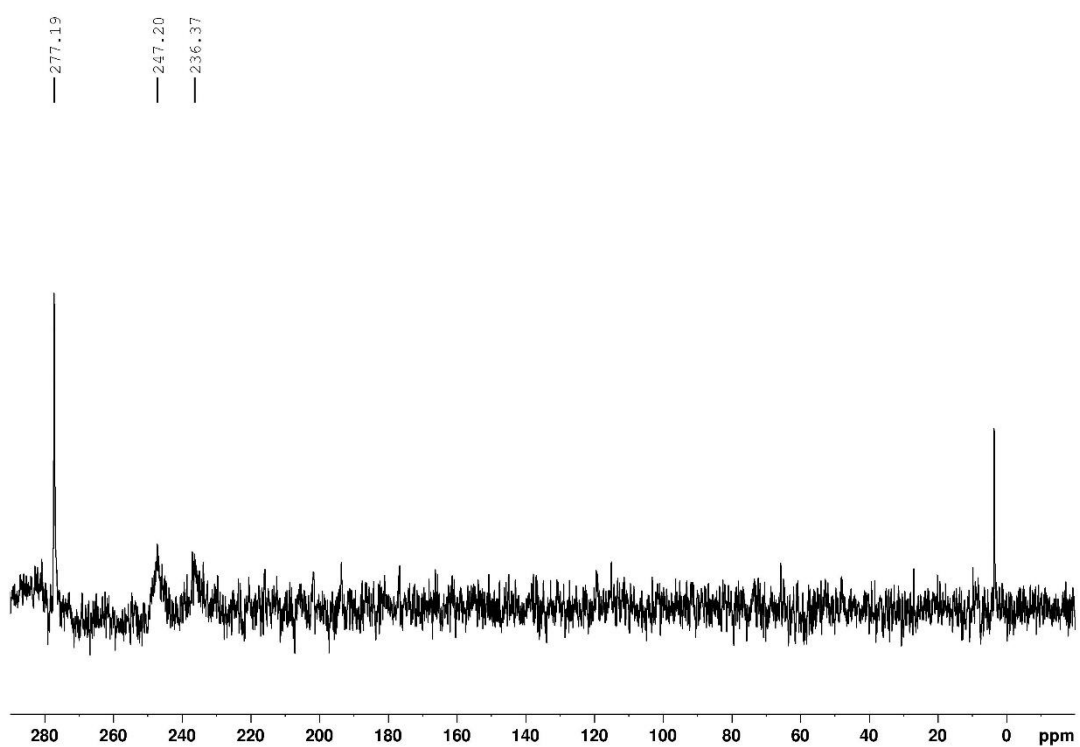
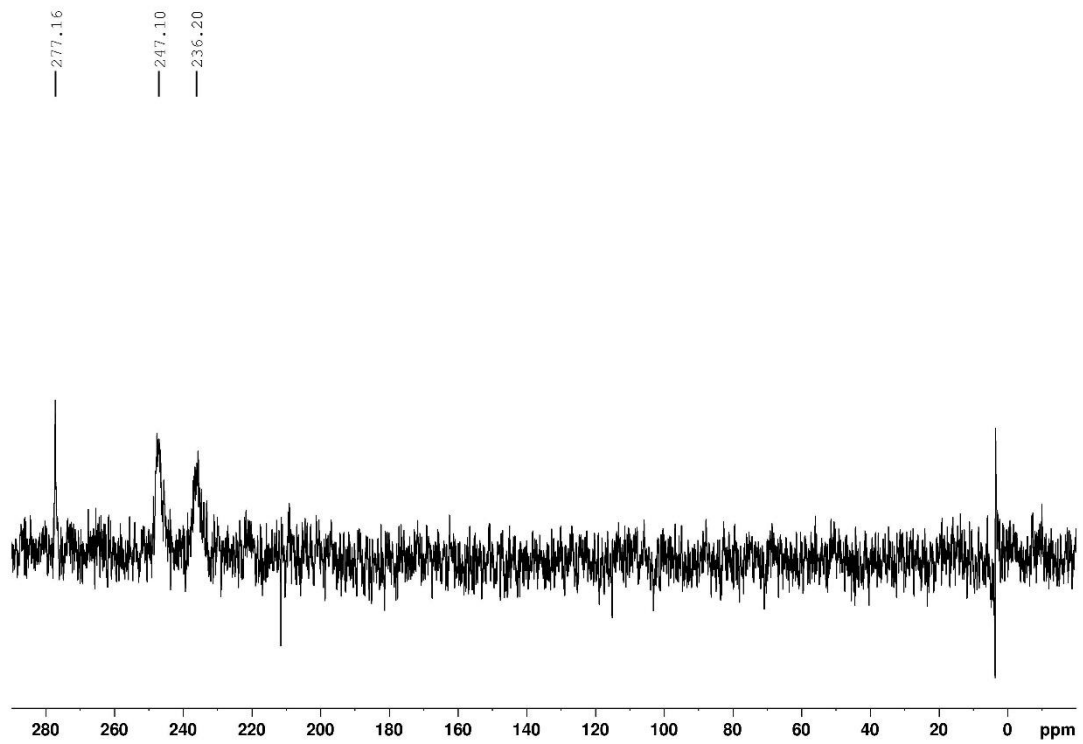
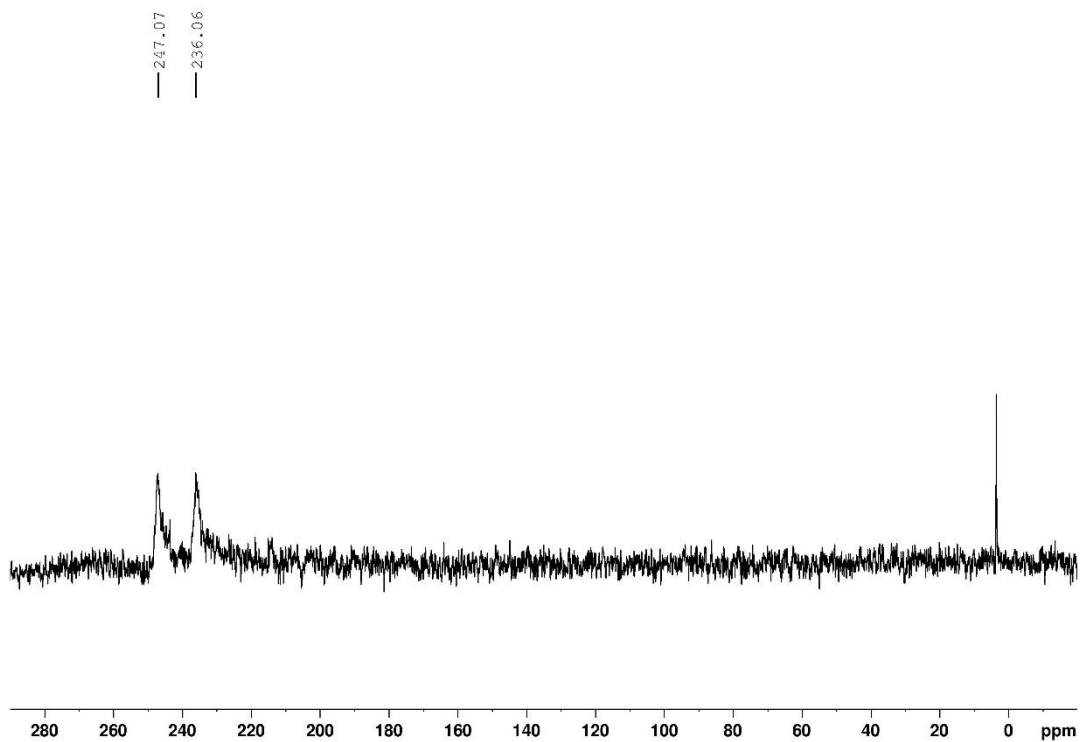


Abbildung 159 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von [32] mit Styrol nach 1 h bei 50°C (C_6D_6).

Abbildung 160 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[32]** mit Styrol nach 2 h bei 50°C (C_6D_6).Abbildung 161 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[32]** mit Styrol nach 4 h bei 50°C (C_6D_6).

Abbildung 162 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[32]** mit Styrol nach 13 h bei 50°C (C_6D_6).Abbildung 163 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR einer Umsetzung von **[32]** mit Styrol nach 27 h bei 50°C (C_6D_6).

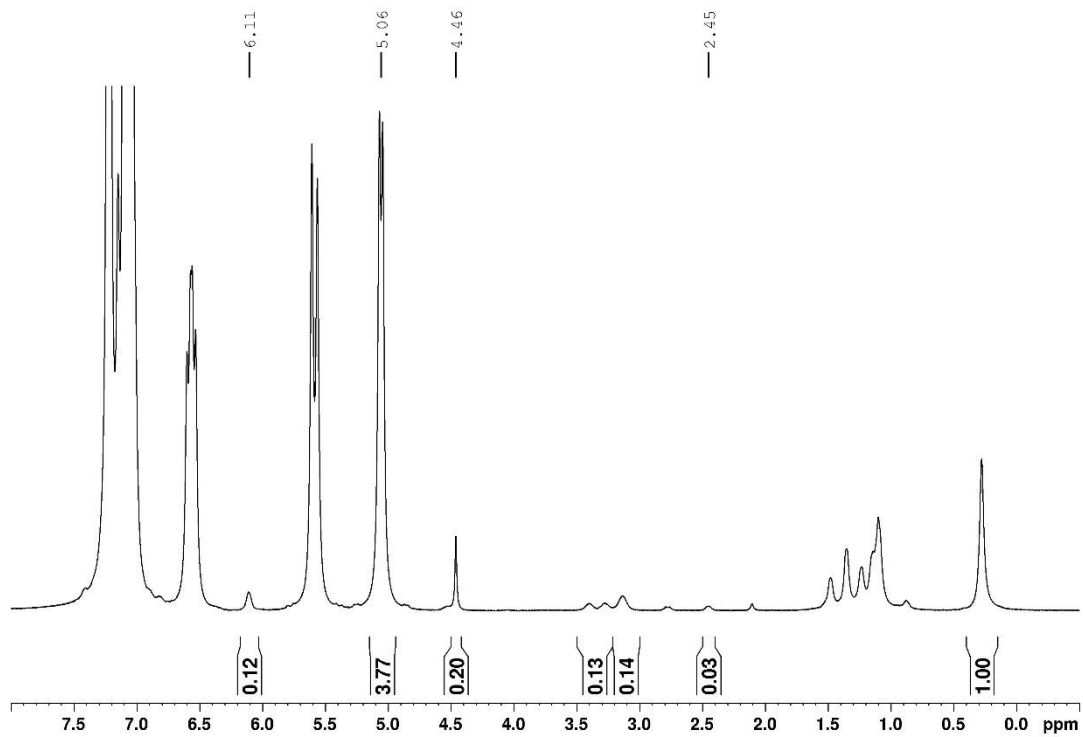


Abbildung 164 $^1\text{H-NMR}$ der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) zu Beginn der Reaktion (C_6D_6).

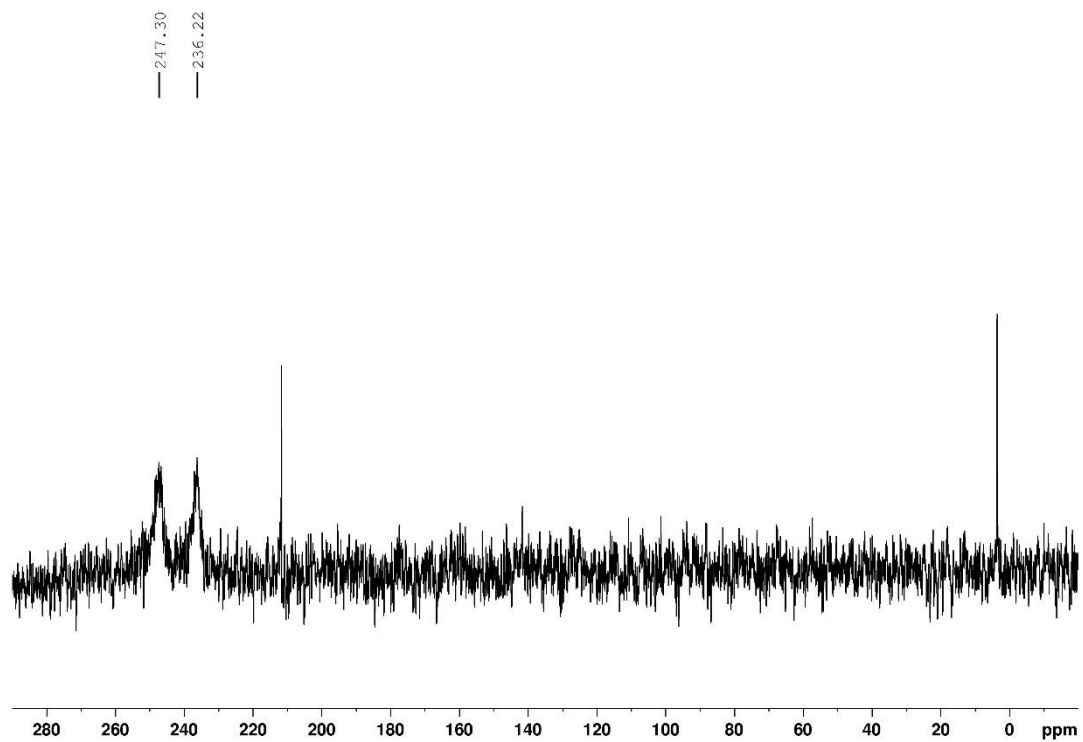


Abbildung 165 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) zu Beginn der Reaktion (C_6D_6).

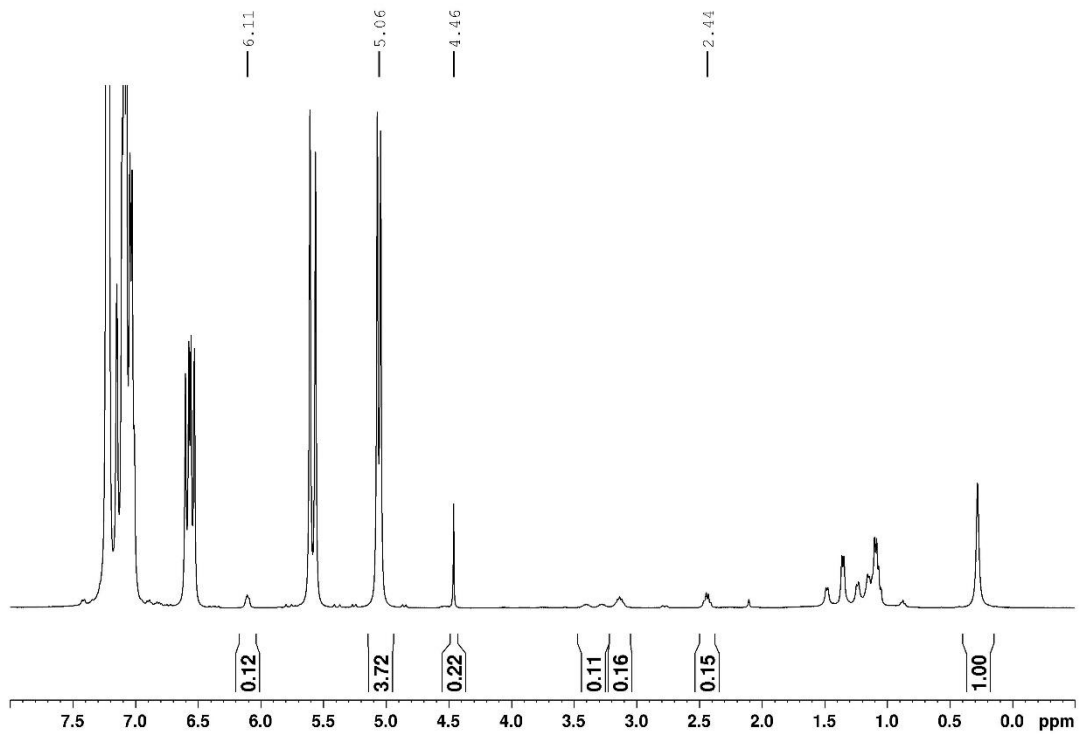


Abbildung 166 $^1\text{H-NMR}$ der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 48 bei 50°C (C_6D_6).

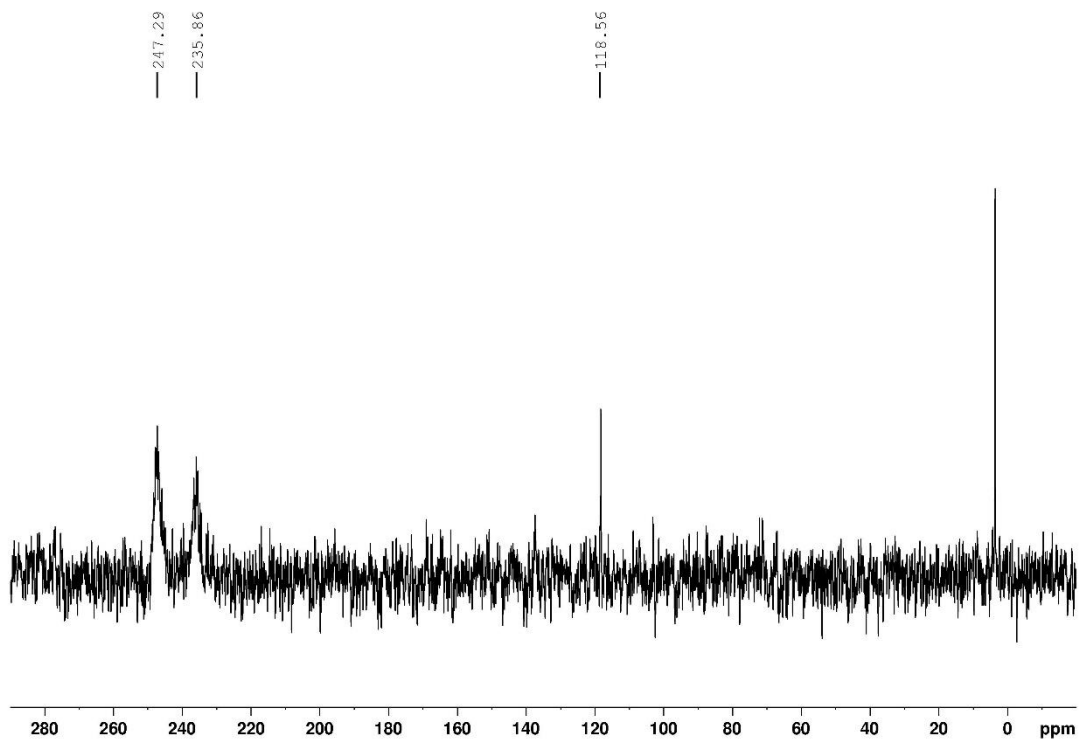


Abbildung 167 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 48 bei 50°C (C_6D_6).

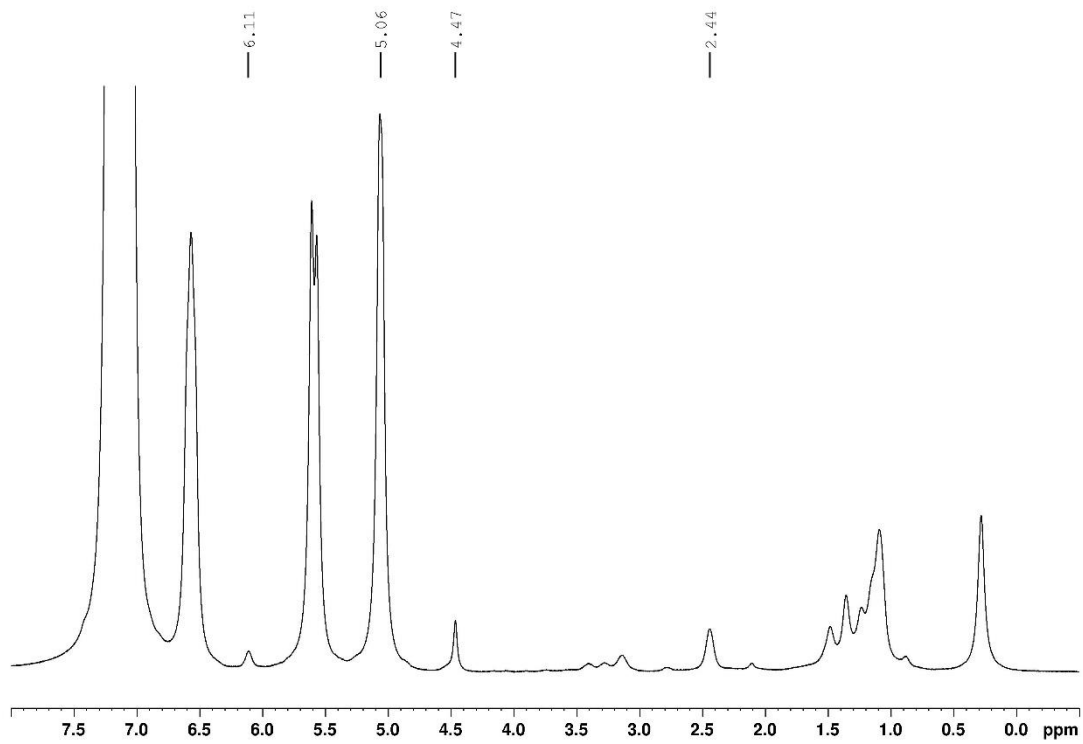


Abbildung 168 $^1\text{H-NMR}$ der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 5 min. Xe-Bestrahlung (C_6D_6).

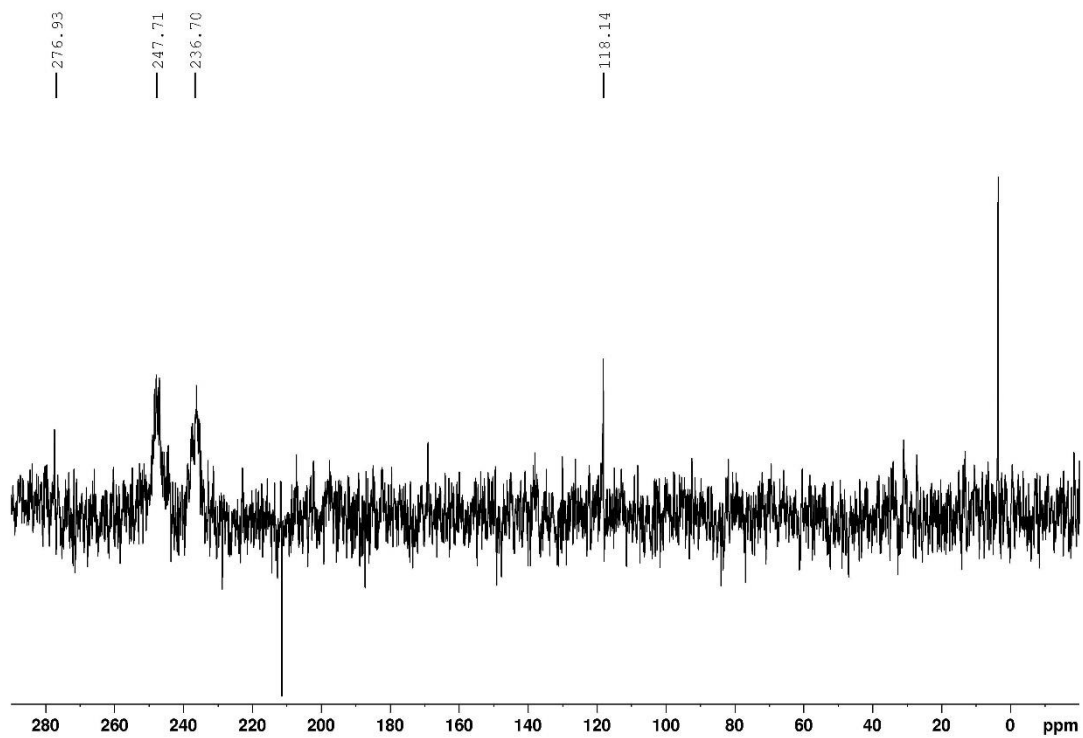


Abbildung 169 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 5 min. Xe-Bestrahlung (C_6D_6).

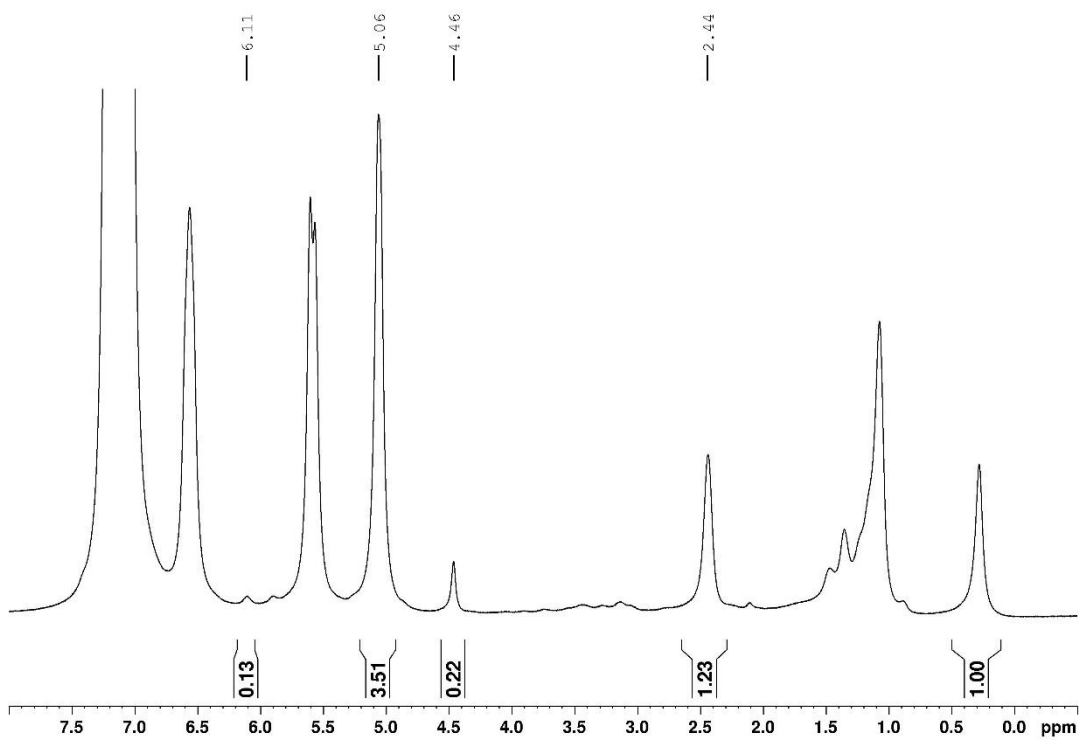


Abbildung 170 ^1H -NMR der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 20 min. Xe-Bestrahlung (C_6D_6).

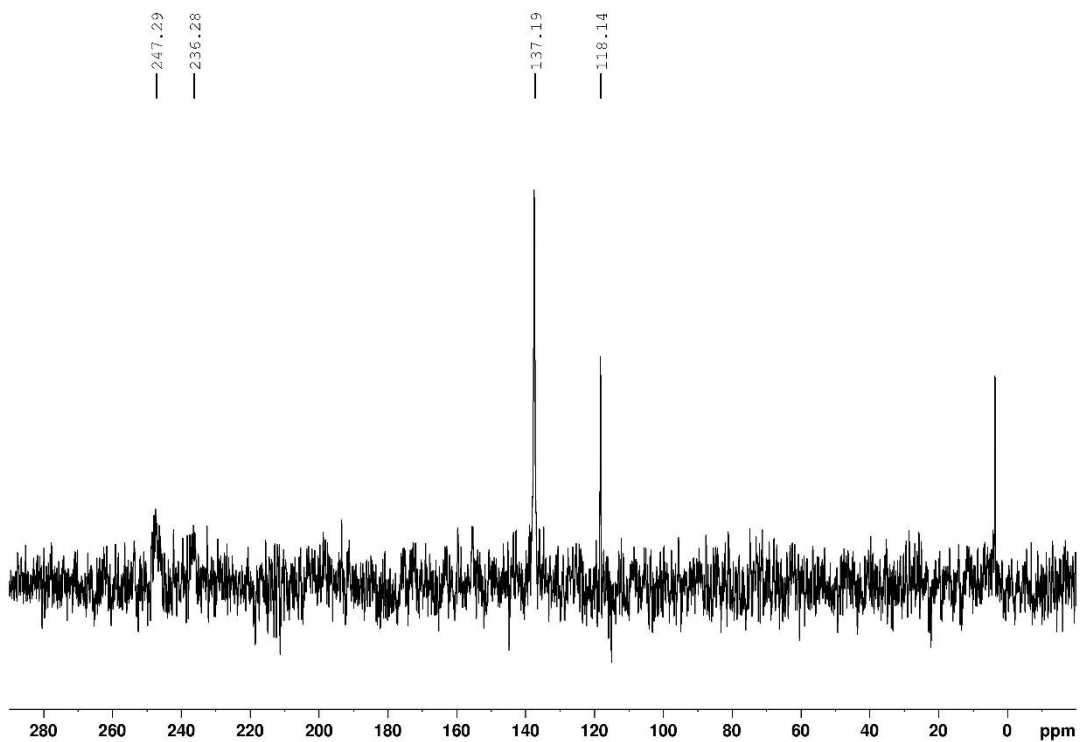


Abbildung 171 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 20 min. Xe-Bestrahlung (C_6D_6).

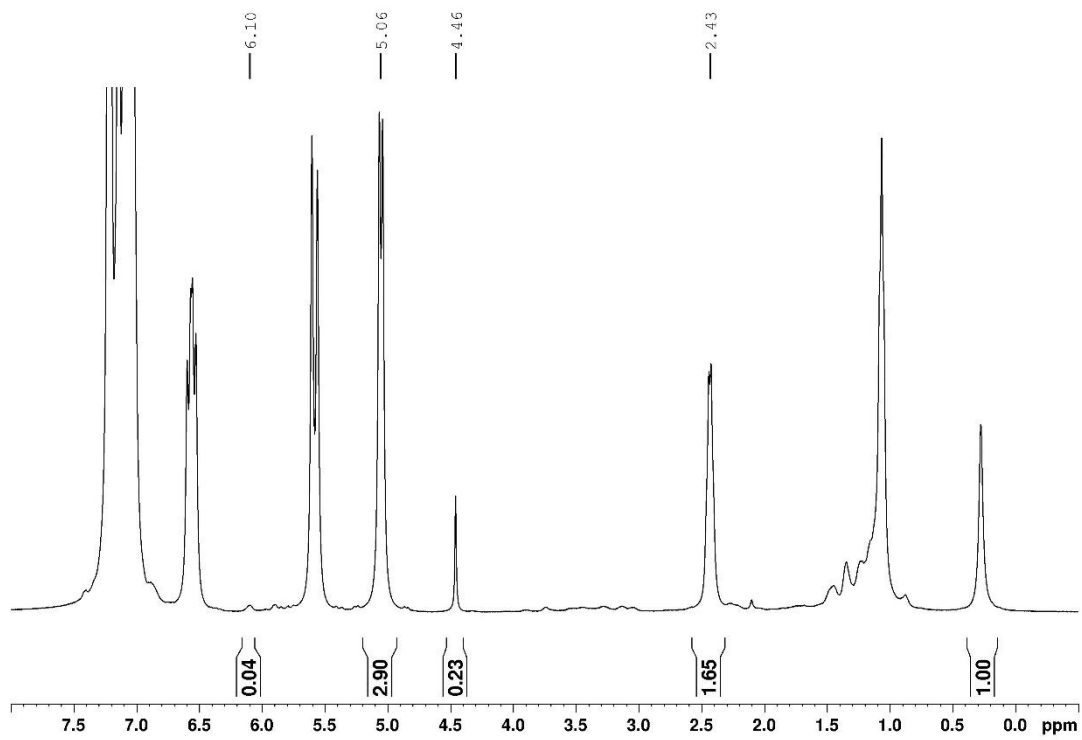


Abbildung 172 $^1\text{H-NMR}$ der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 40 min. Xe-Bestrahlung (C_6D_6).

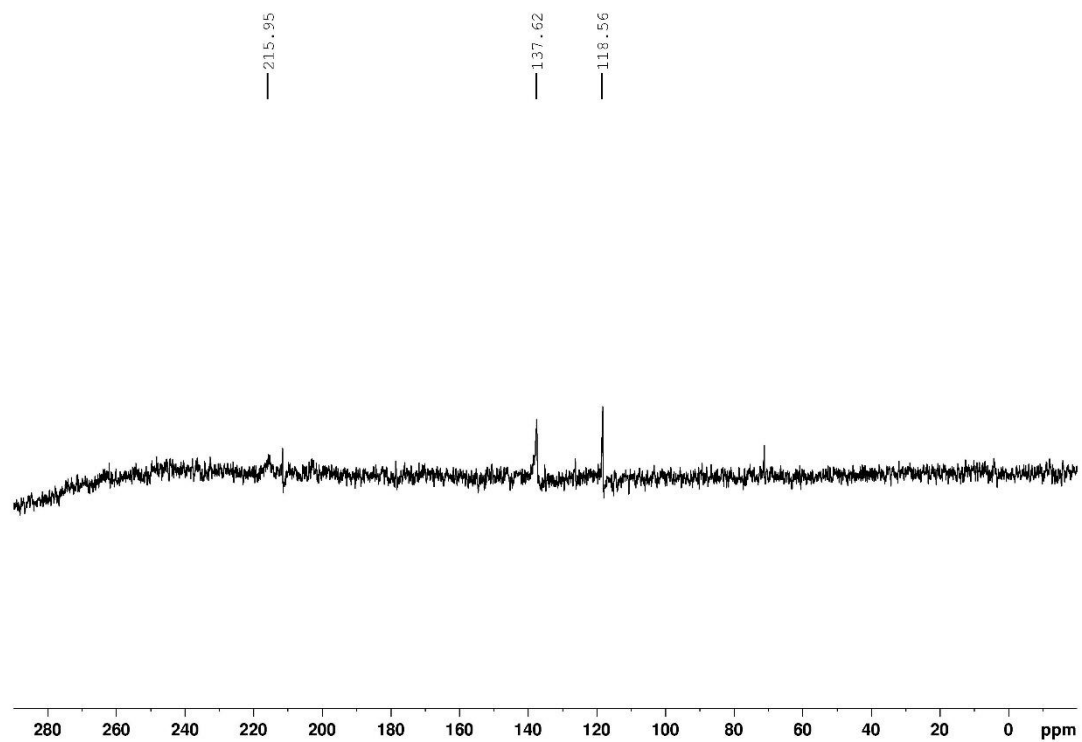


Abbildung 173 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung einer Mischung aus von **[34]** und **[11]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 40 min. Xe-Bestrahlung (C_6D_6).

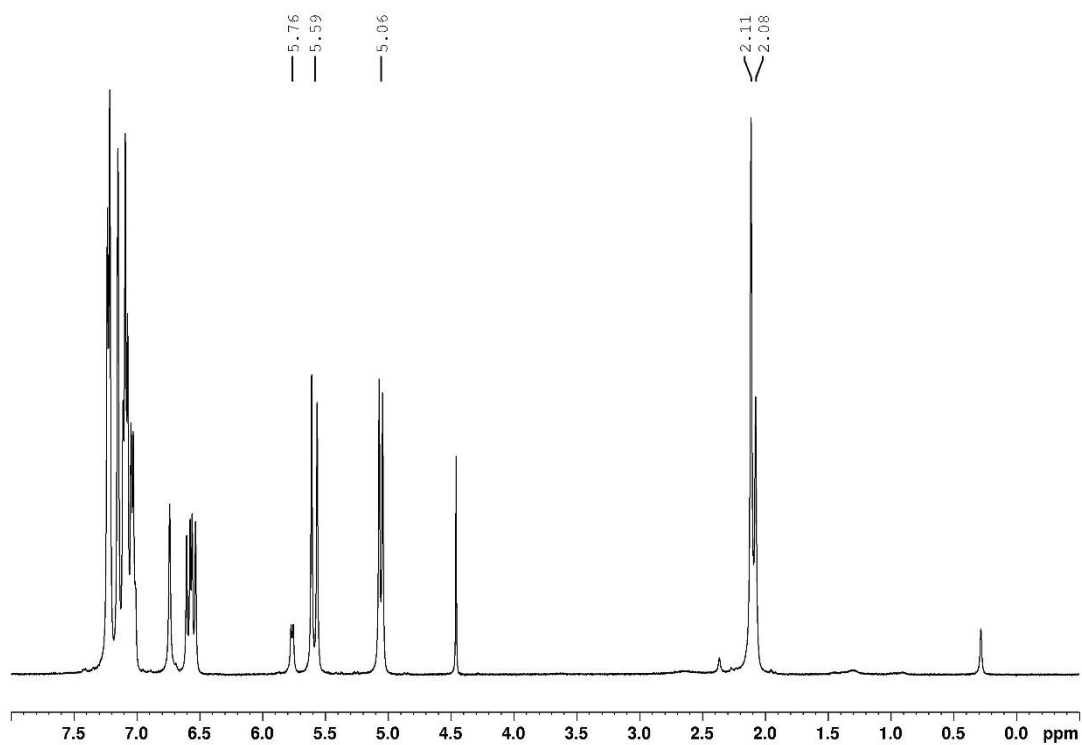


Abbildung 174 ^1H -NMR der Umsetzung von **[22]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) zu Beginn der Reaktion (C_6D_6).

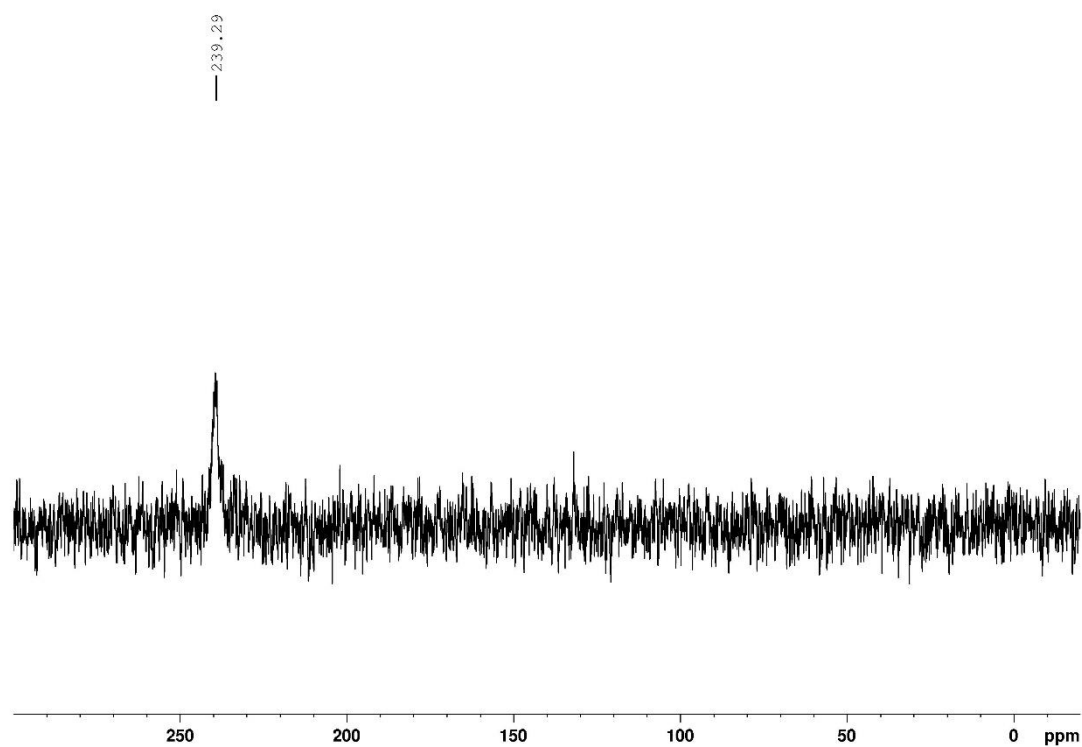


Abbildung 175 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung von **[22]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) zu Beginn der Reaktion (C_6D_6).

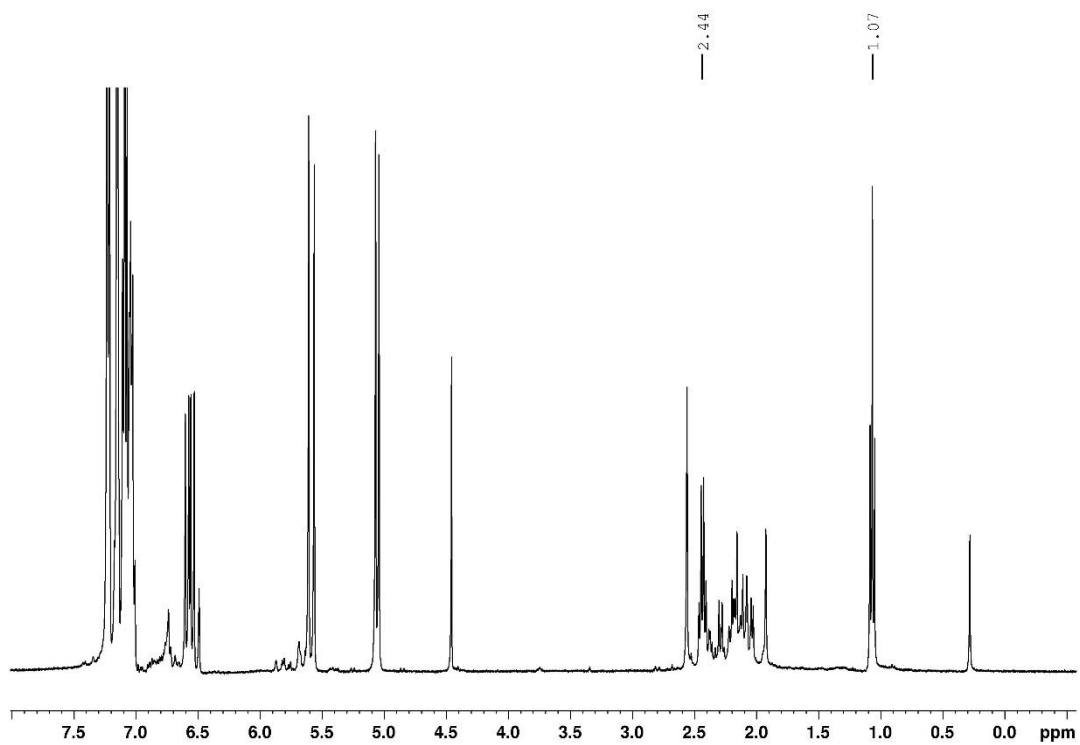


Abbildung 176 $^1\text{H-NMR}$ der Umsetzung von **[22]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 50 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

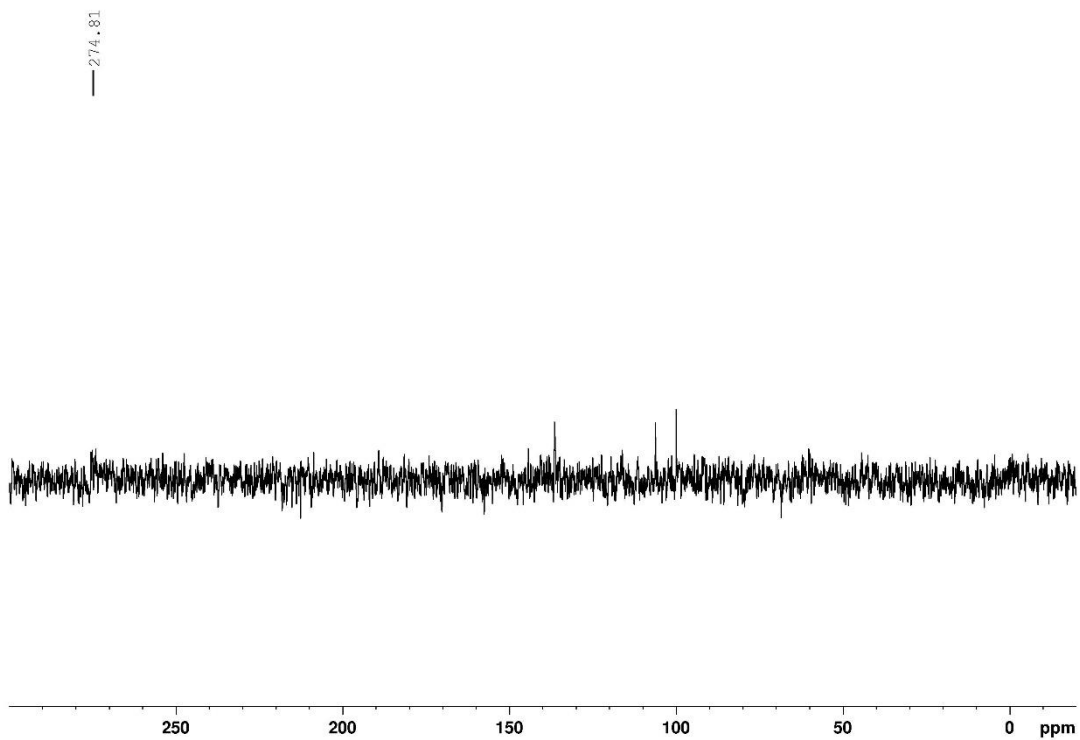


Abbildung 177 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Umsetzung von **[22]** mit Styrol unter H_2 -Atmosphäre (4 bar) nach 50 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

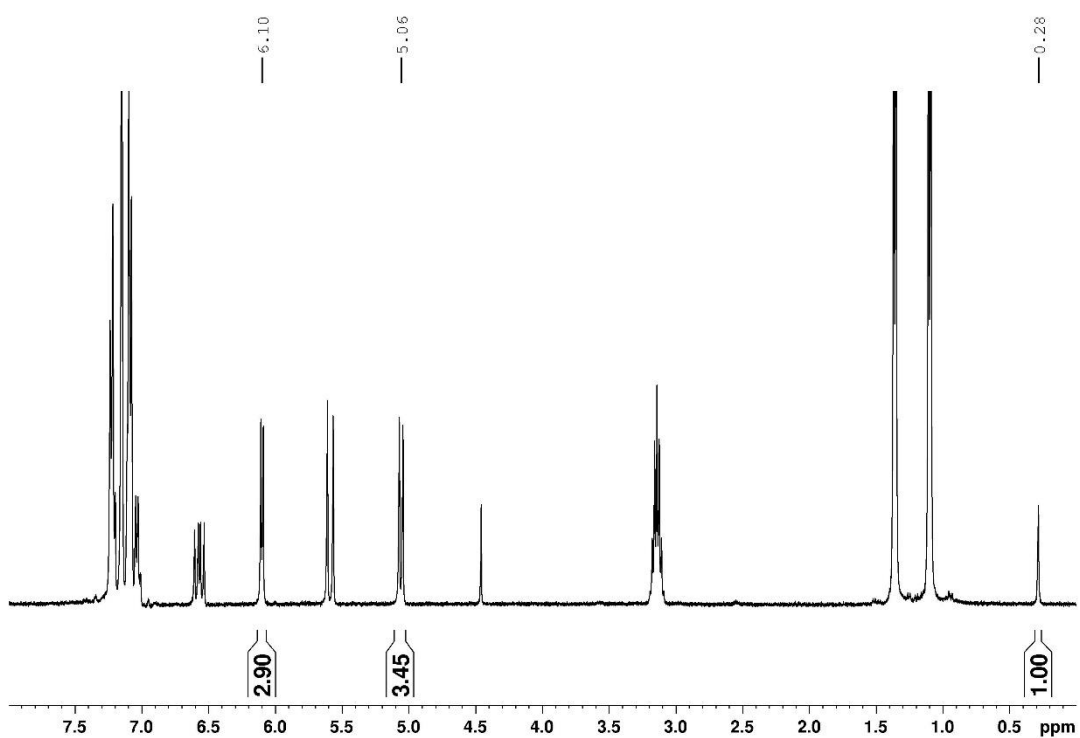


Abbildung 178 $^1\text{H-NMR}$ der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) zu Beginn der Reaktion (C_6D_6).

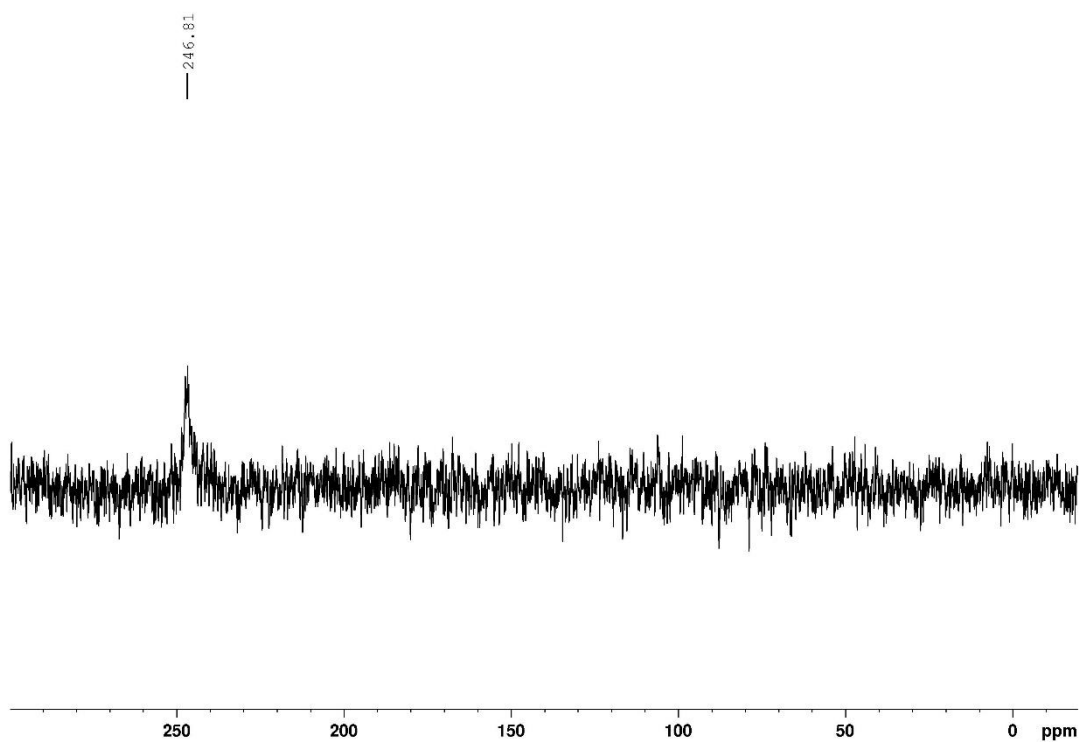


Abbildung 179 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) zu Beginn der Reaktion (C_6D_6).

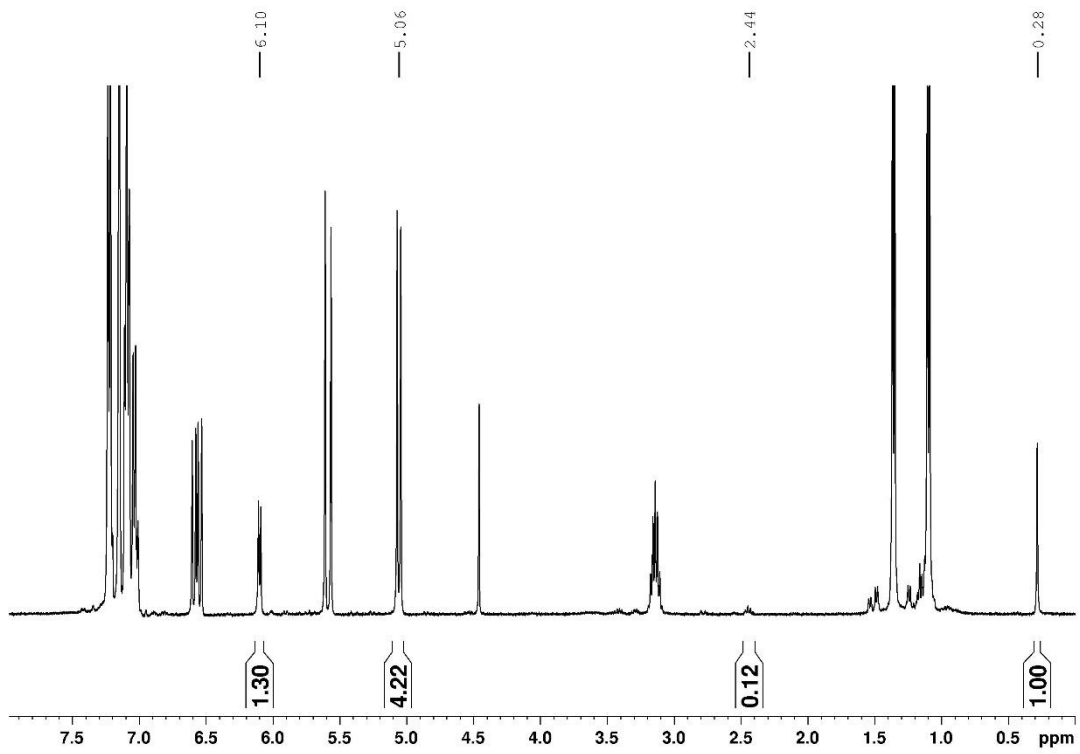


Abbildung 180 $^1\text{H-NMR}$ der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) nach 5 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

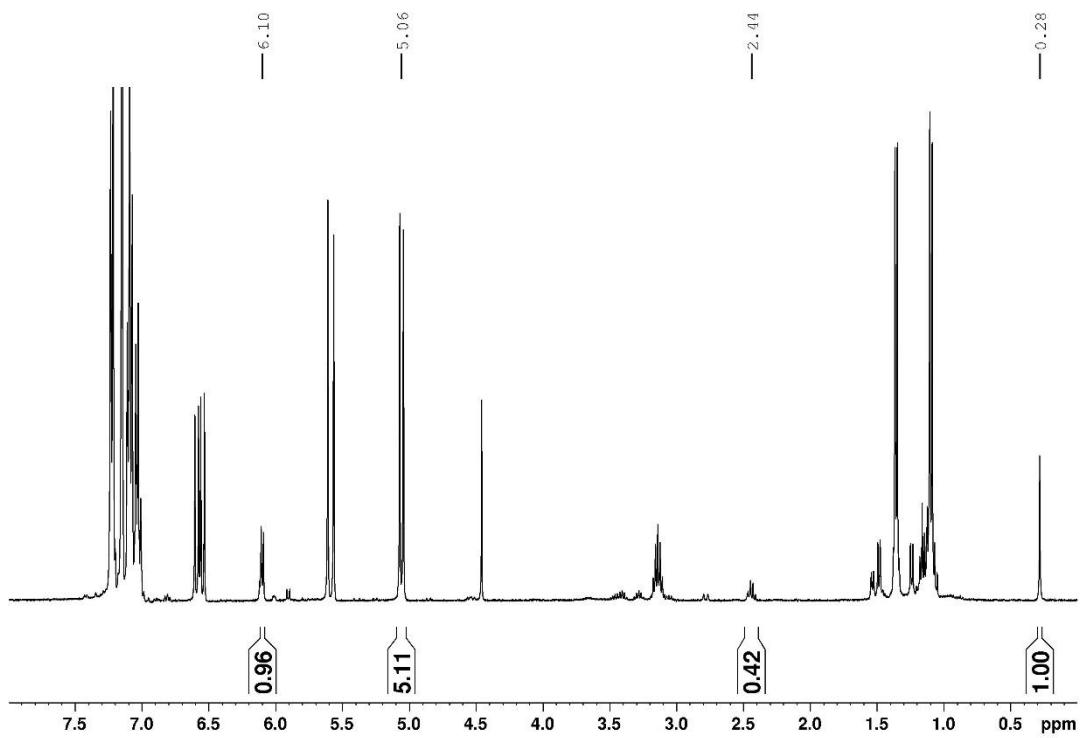


Abbildung 181 $^1\text{H-NMR}$ der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) nach 10 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

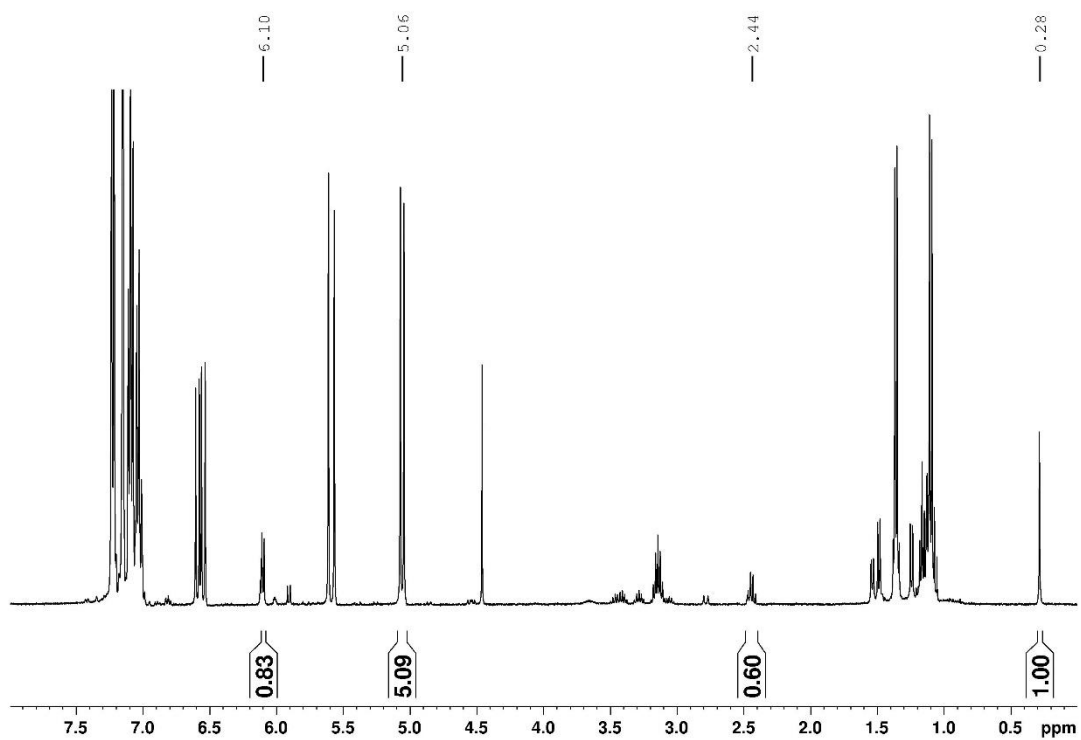


Abbildung 182 $^1\text{H-NMR}$ der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) nach 15 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

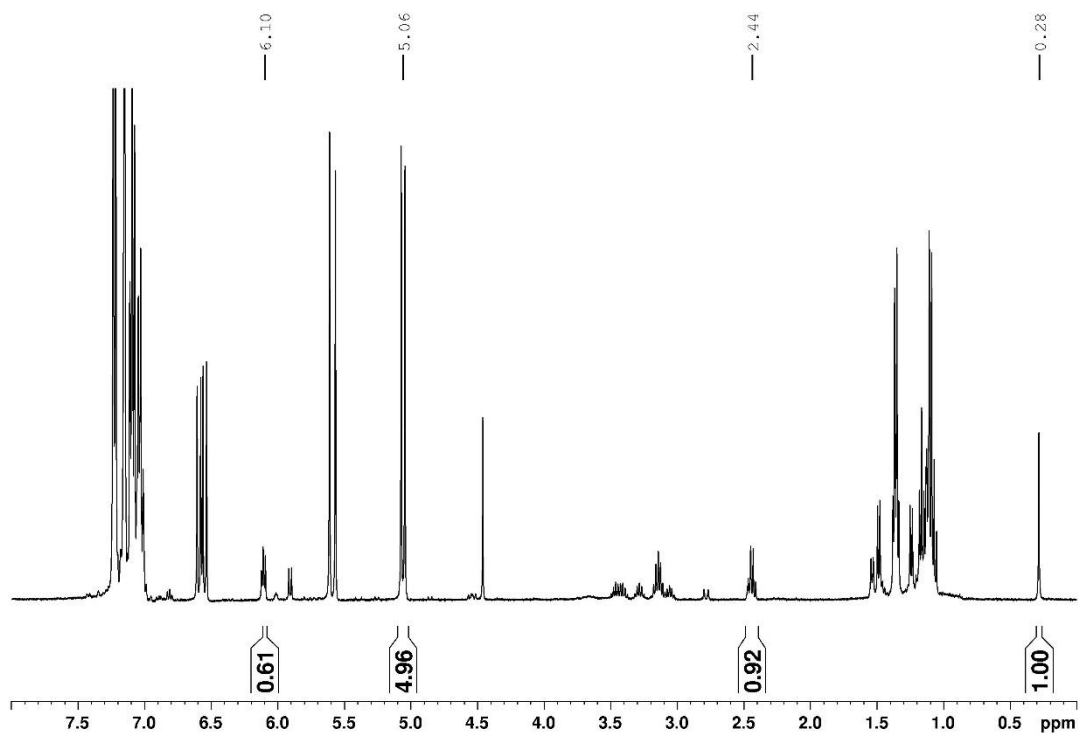


Abbildung 183 $^1\text{H-NMR}$ der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) nach 25 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

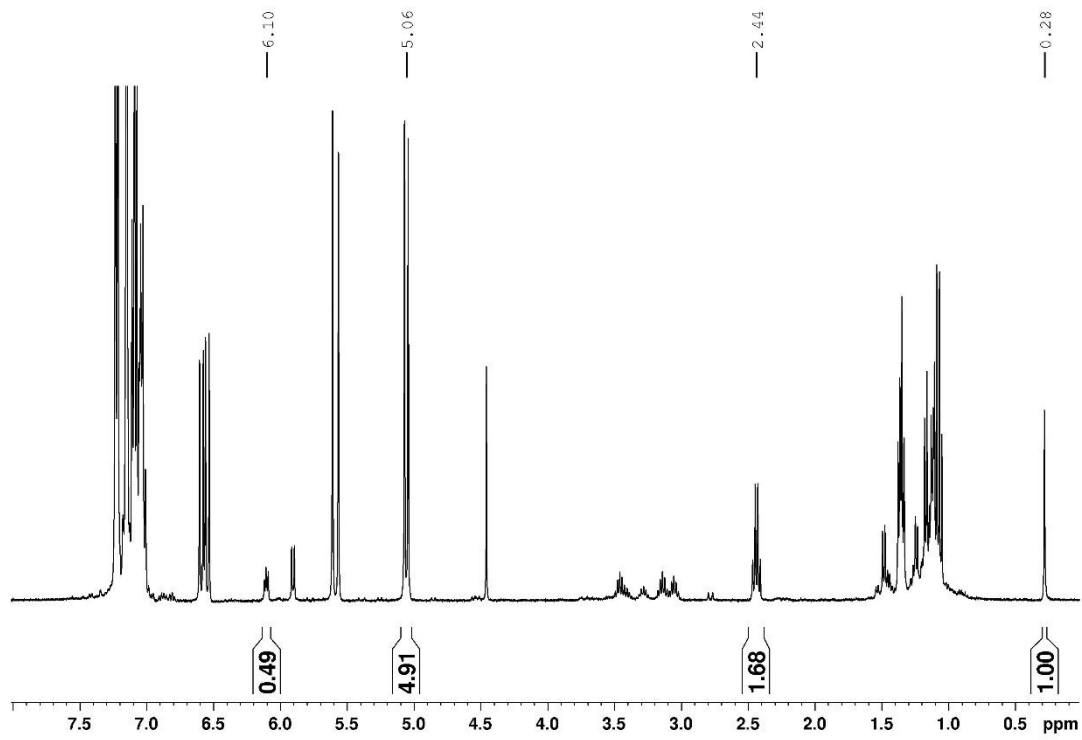


Abbildung 184 $^1\text{H-NMR}$ der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) nach 55 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

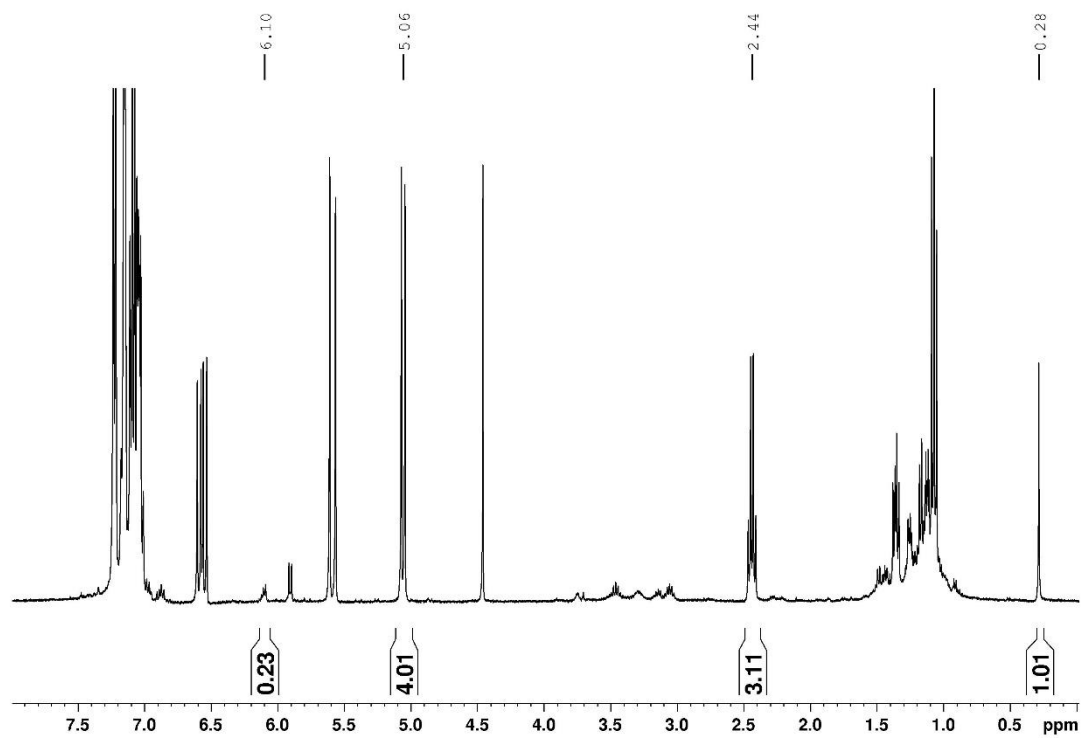


Abbildung 185 $^1\text{H-NMR}$ der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) nach 115 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

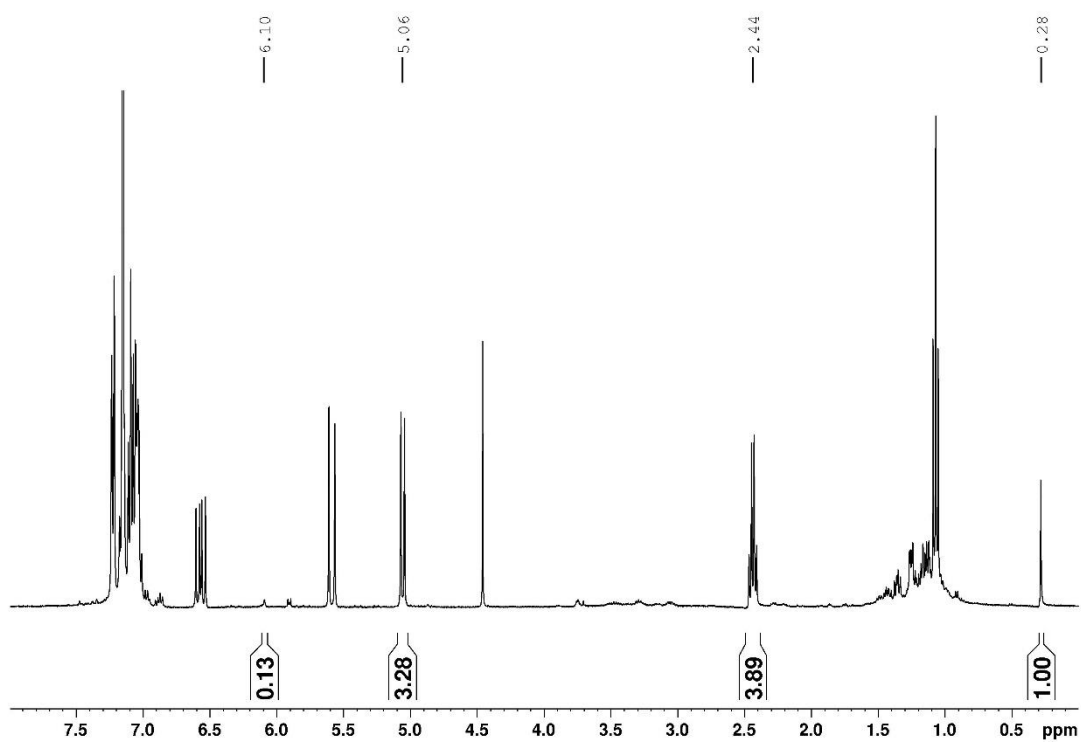


Abbildung 186 $^1\text{H-NMR}$ der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) nach 235 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

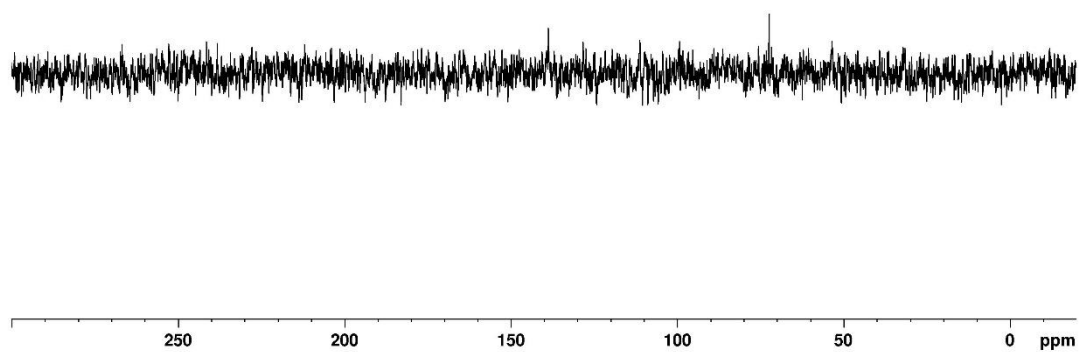
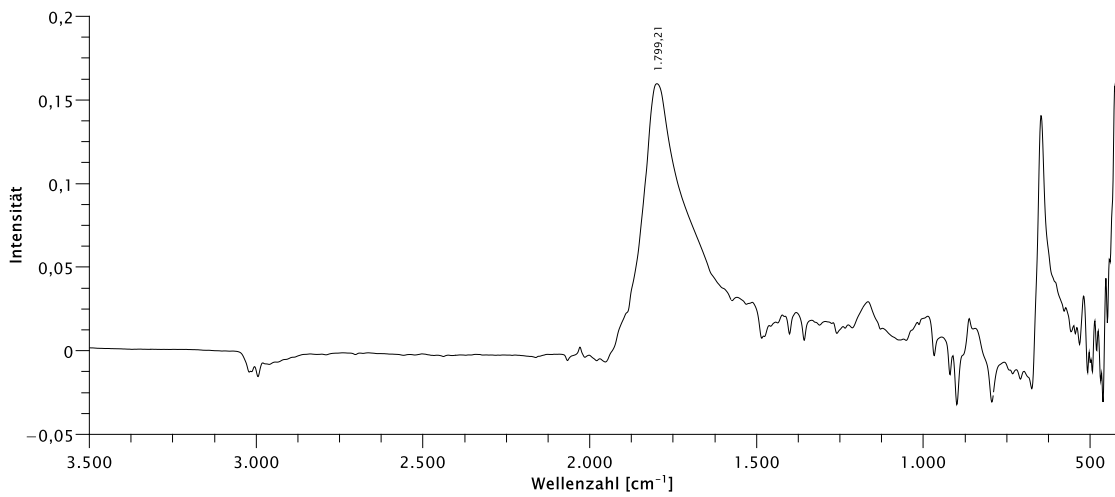
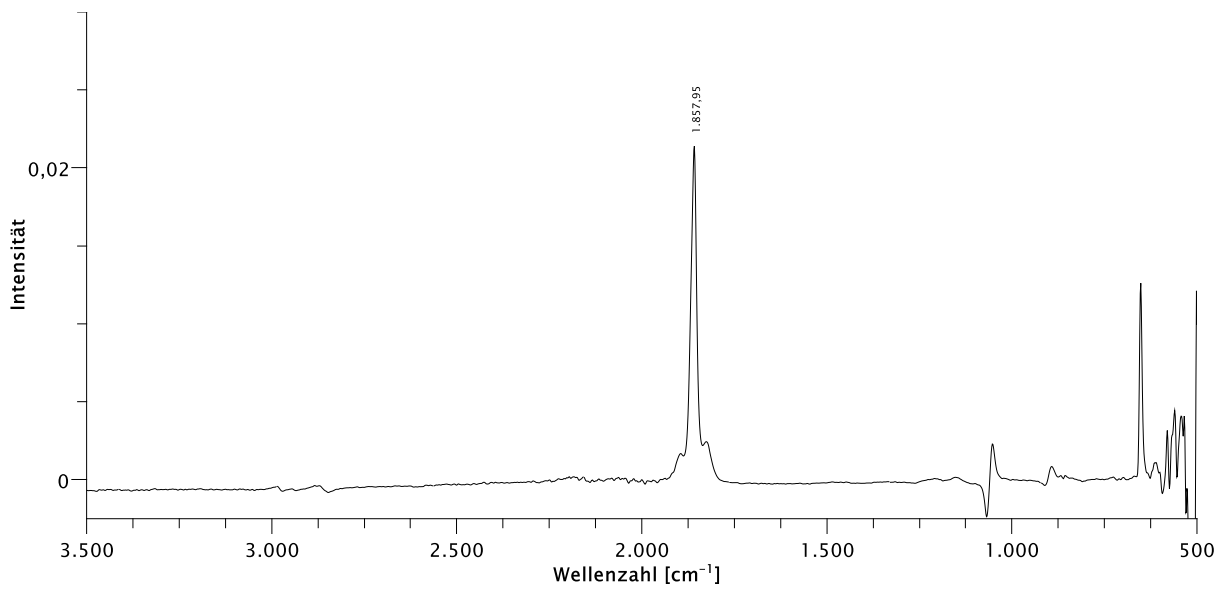


Abbildung 187 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der katalytischen Hydrierung von Styrol durch **[11]** unter H_2 -Atmosphäre (4bar) nach 235 min. Bestrahlung mit einer Xe-Bogenlampe (C_6D_6).

10.3 IR-Spektren

Abbildung 188 IR-Spektrum von Na[V(CO)₆].Abbildung 189 IR-Spektrum von Na[V(CO)₆] Lösung in THF.

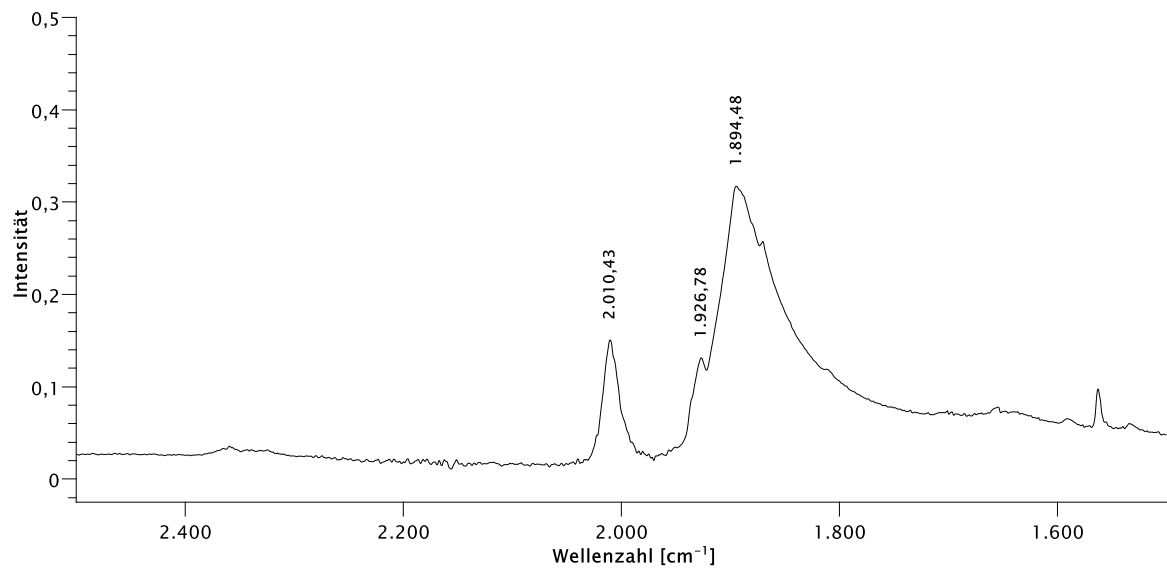


Abbildung 190 IR-Spektrum von [4].

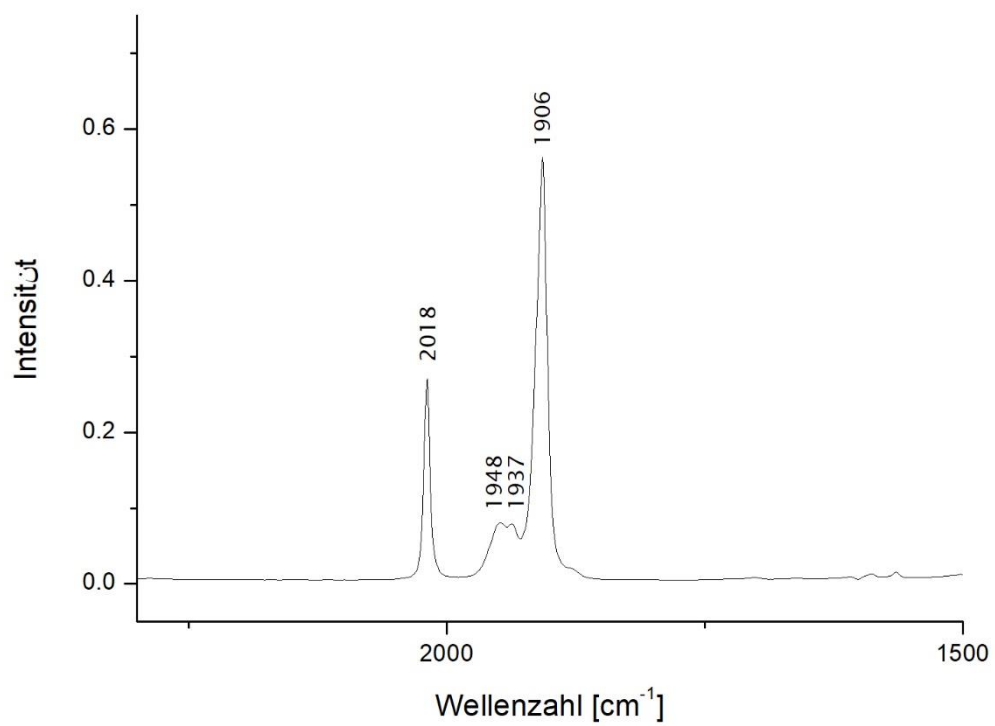


Abbildung 191 IR-Spektrum von [4] (Lösung in THF).

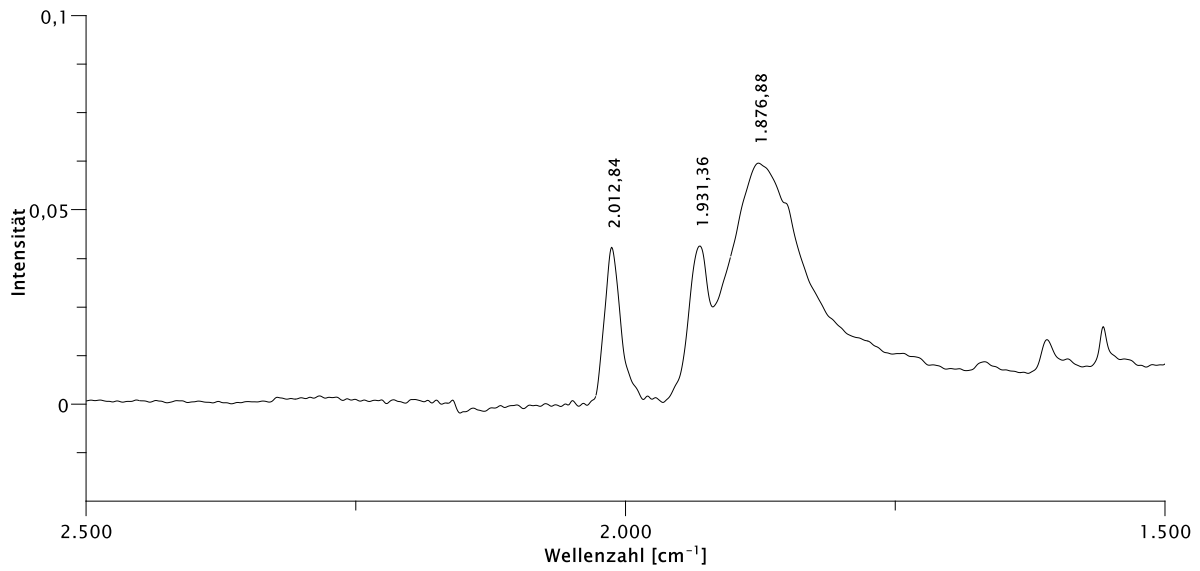


Abbildung 192 IR Spektrum von [5].

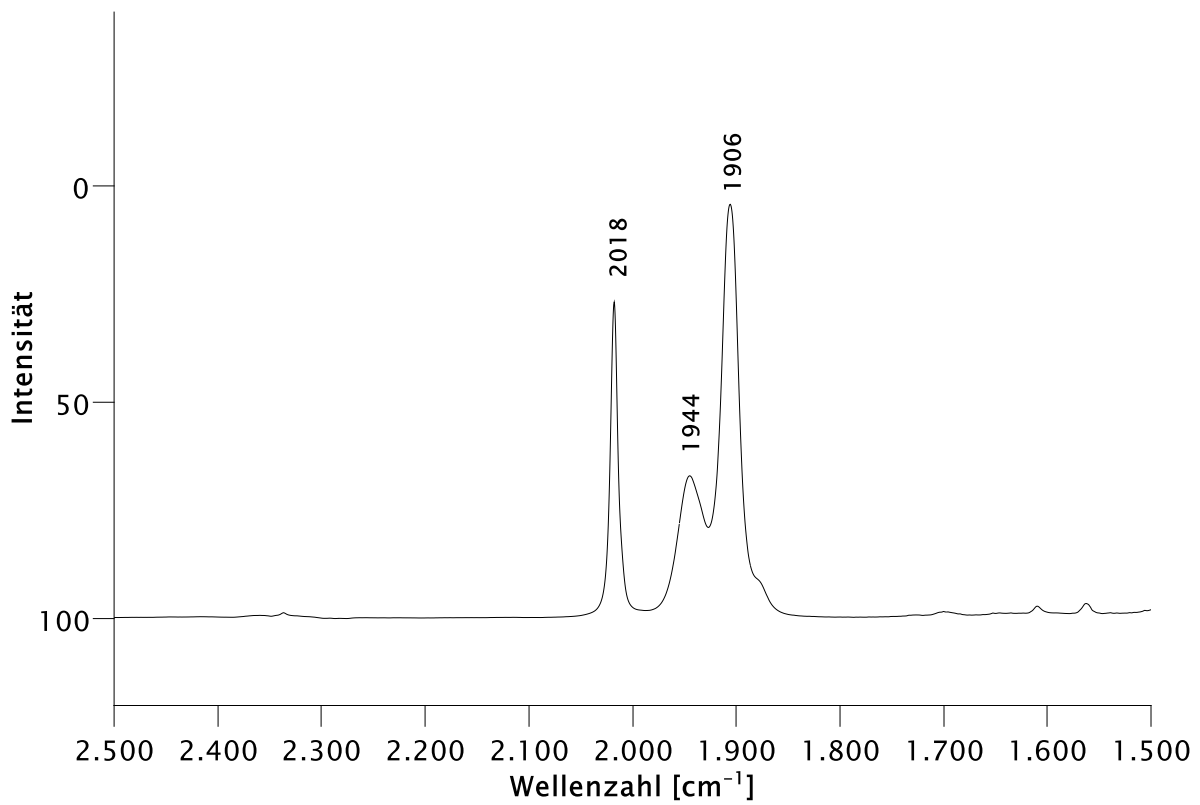


Abbildung 193 IR Spektrum von [5] (Lösung in THF).

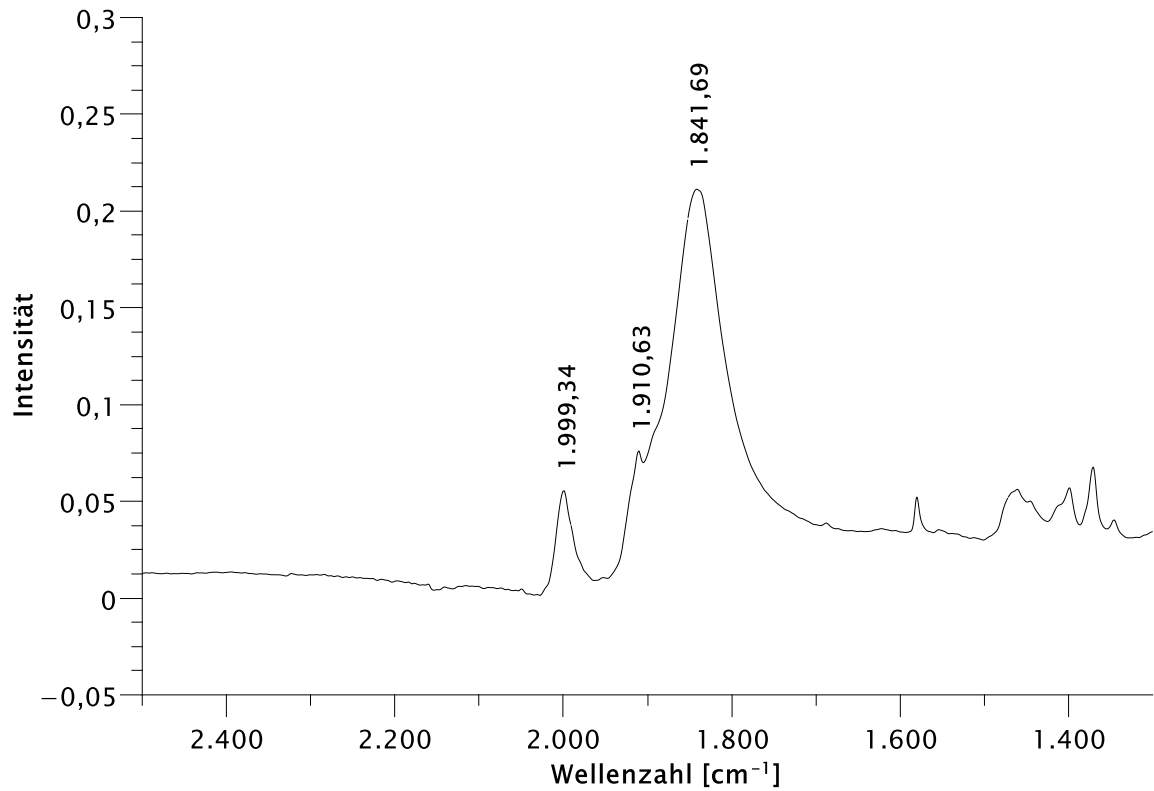
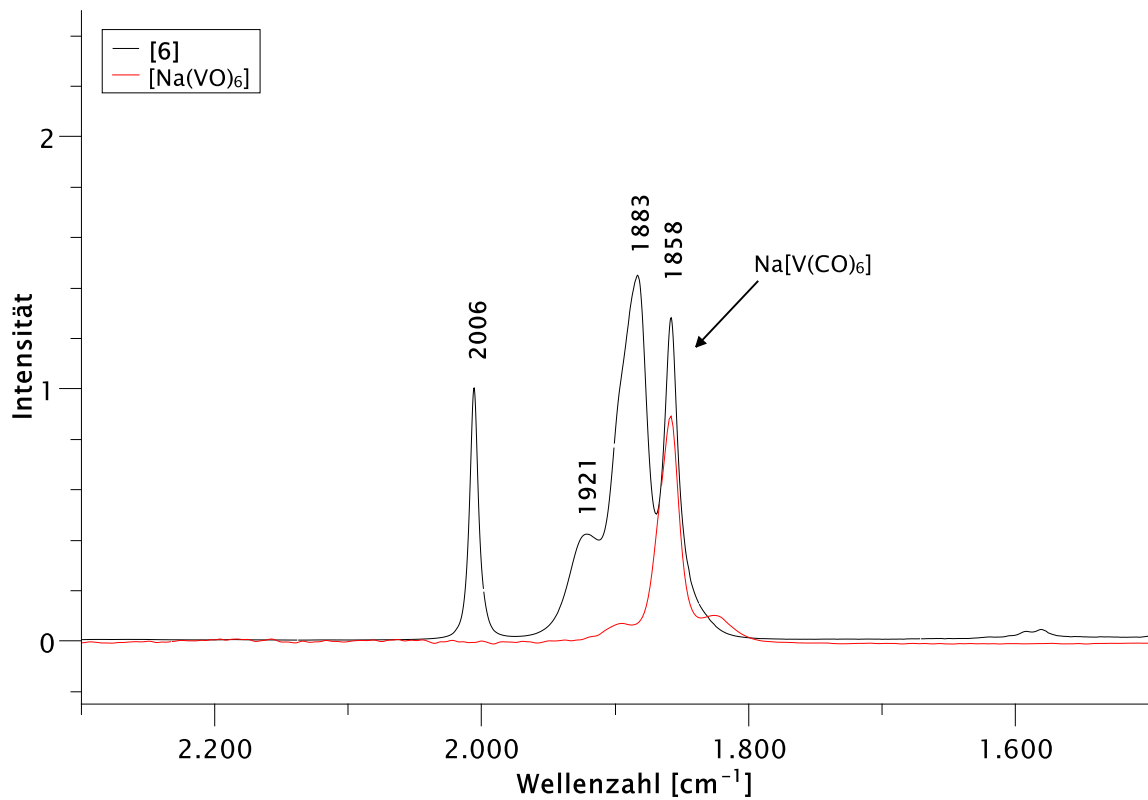


Abbildung 194 IR Spektrum von [6].

Abbildung 195 IR Spektren von [6] (schwarz, Lösung in THF, Reaktions-Mischung mit Na[V(CO)₆]) und Vergleichs-Spektrum von reinem Na[V(CO)₆] (rot, Lösung in THF).

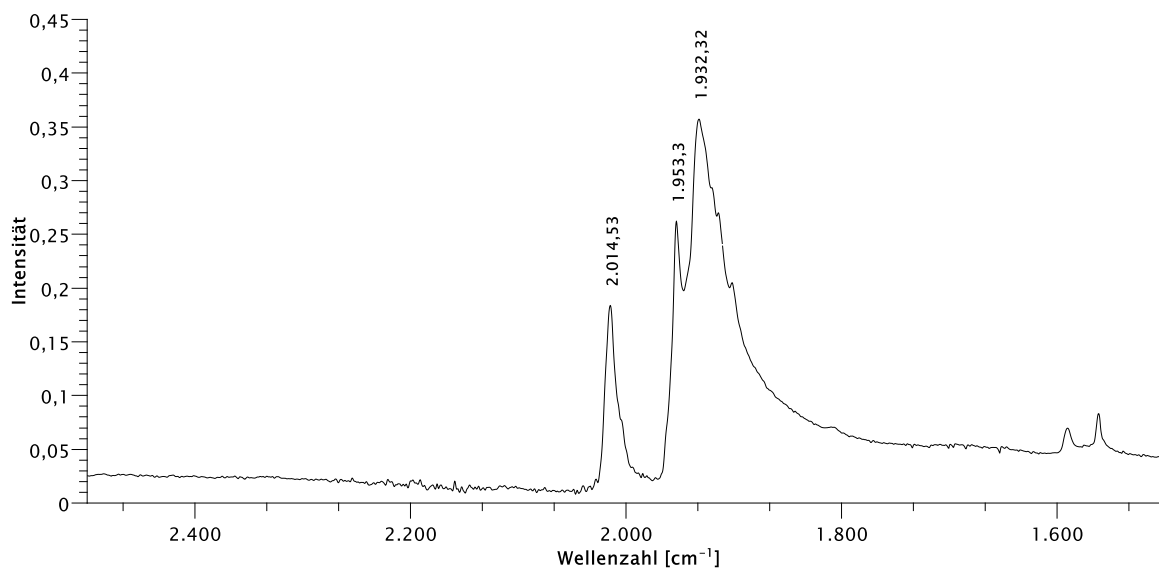


Abbildung 196 IR Spektrum von [14].

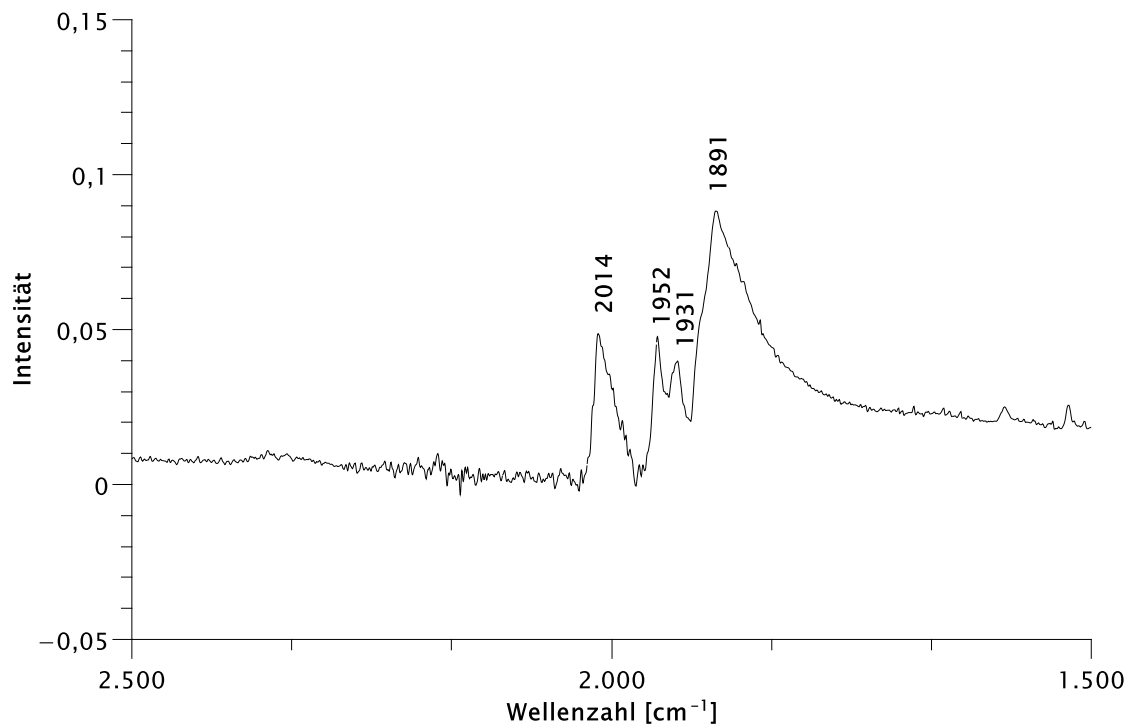


Abbildung 197 IR Spektrum von [21].

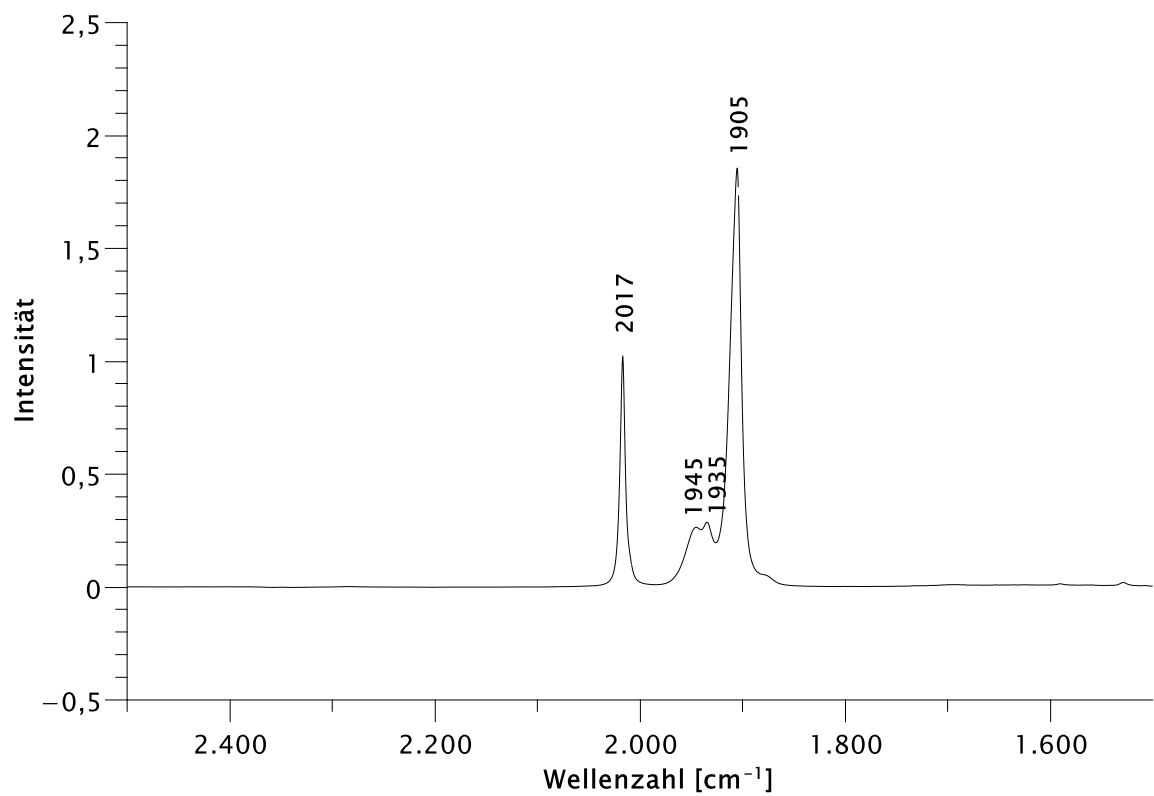


Abbildung 198 IR Spektrum von [21] (Lösung in THF).

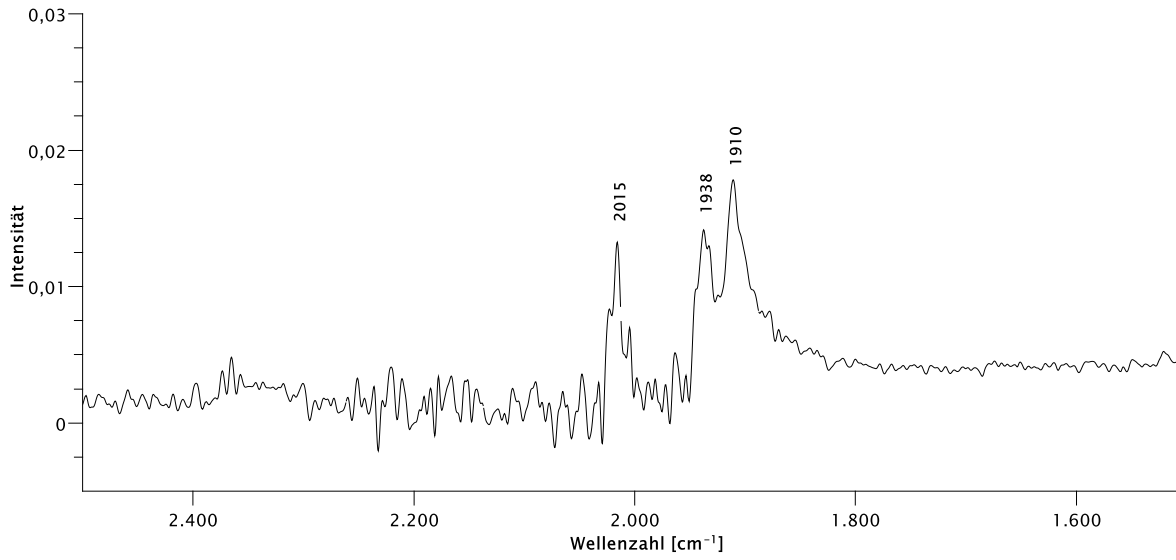


Abbildung 199 IR Spektrum von [26].

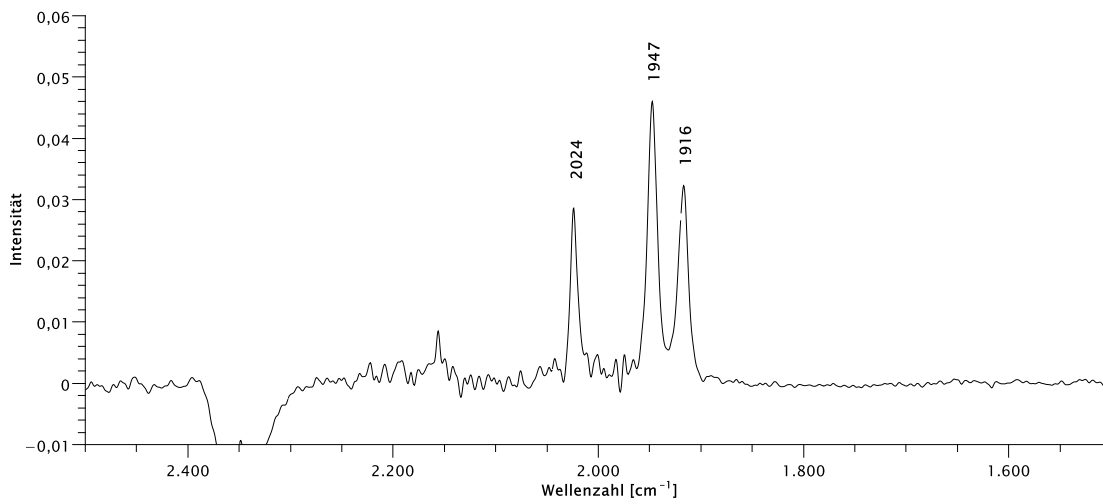


Abbildung 200 IR Spektrum von [26] (Lösung in THF).

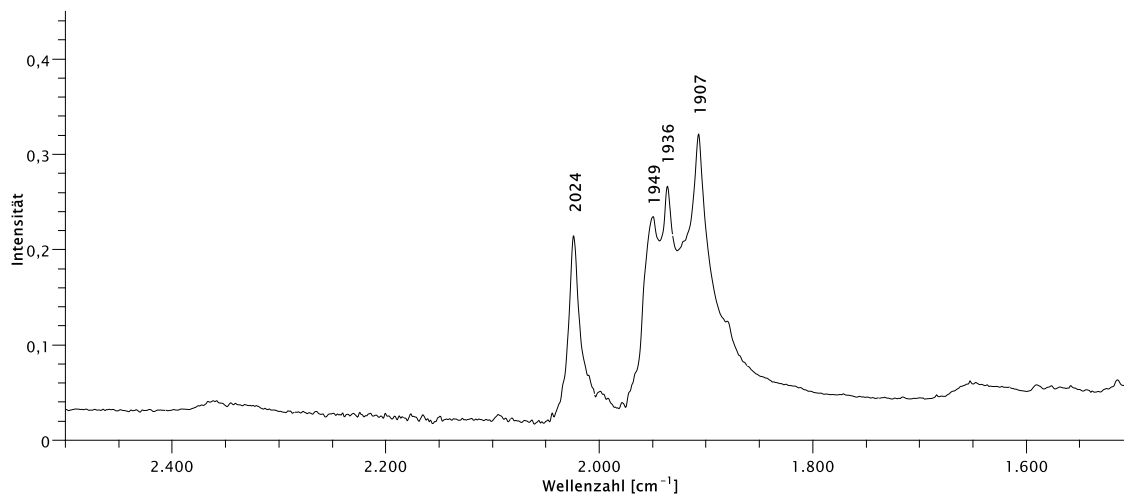


Abbildung 201 IR Spektrum von [27].

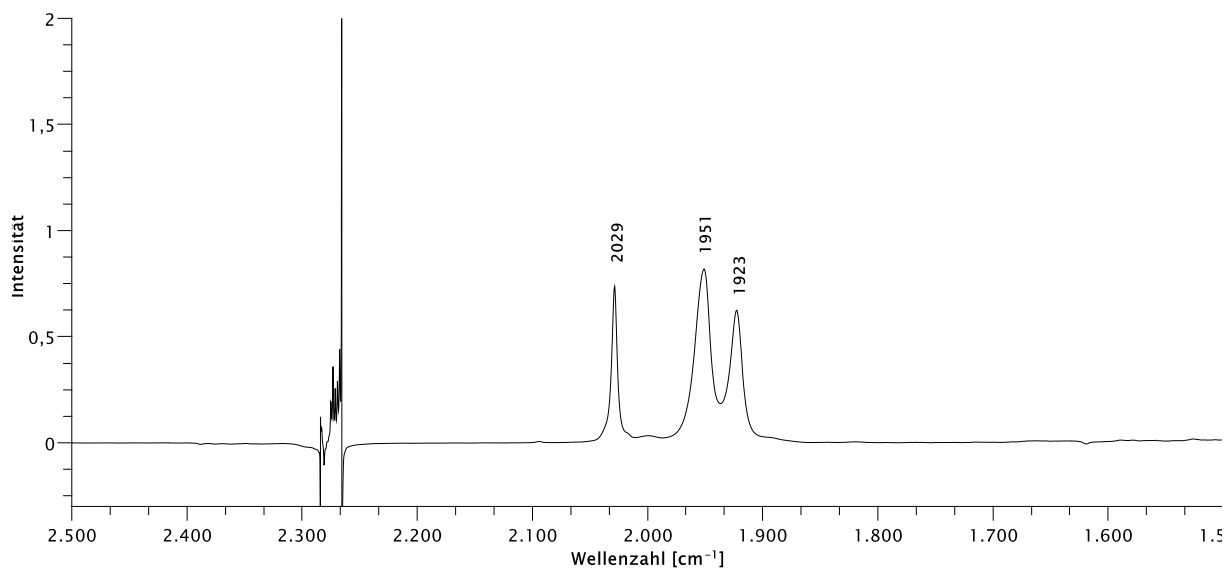


Abbildung 202 IR Spektrum von [27] (Lösung in THF).

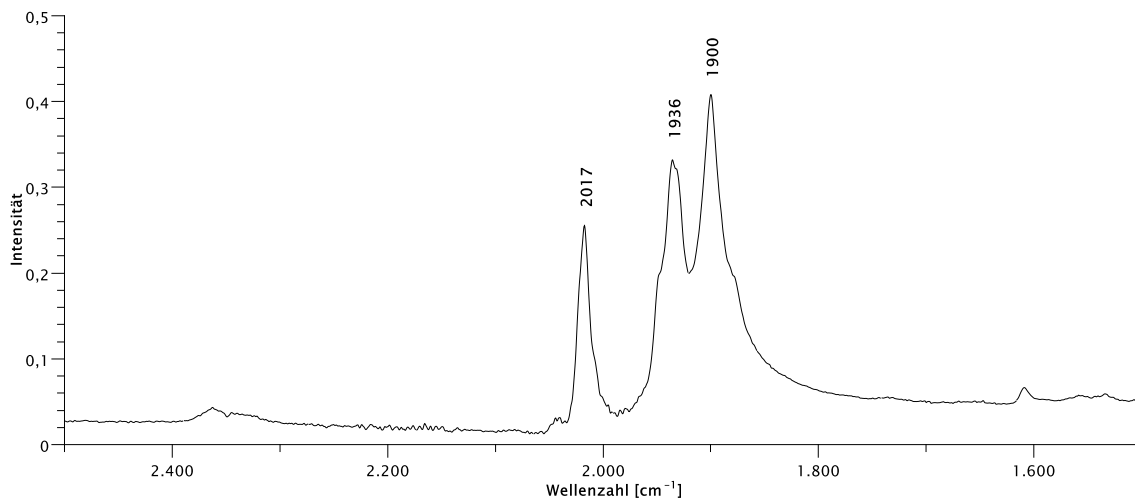


Abbildung 203 IR Spektrum von [28].

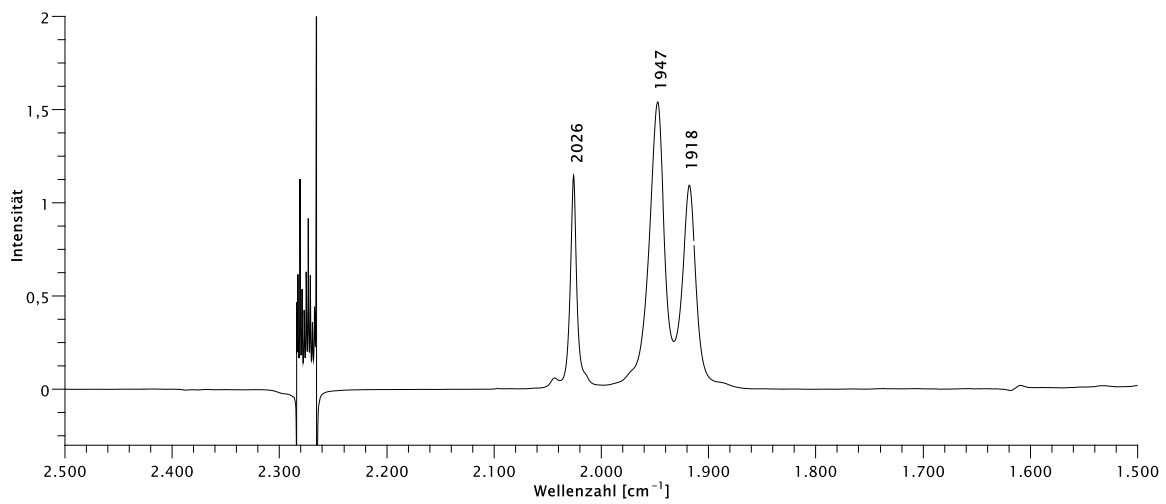


Abbildung 204 IR Spektrum von [28] (Lösung in THF).

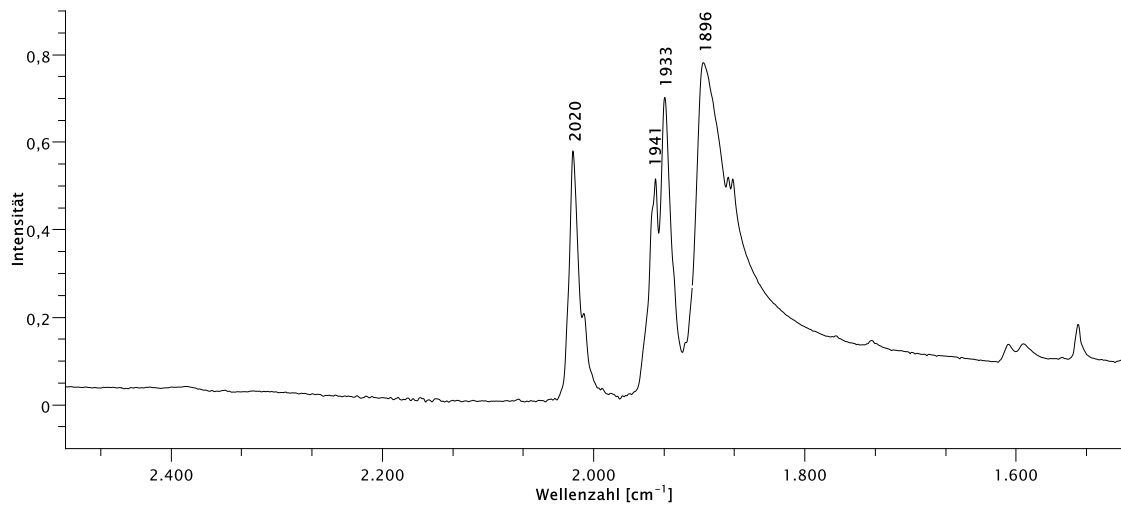
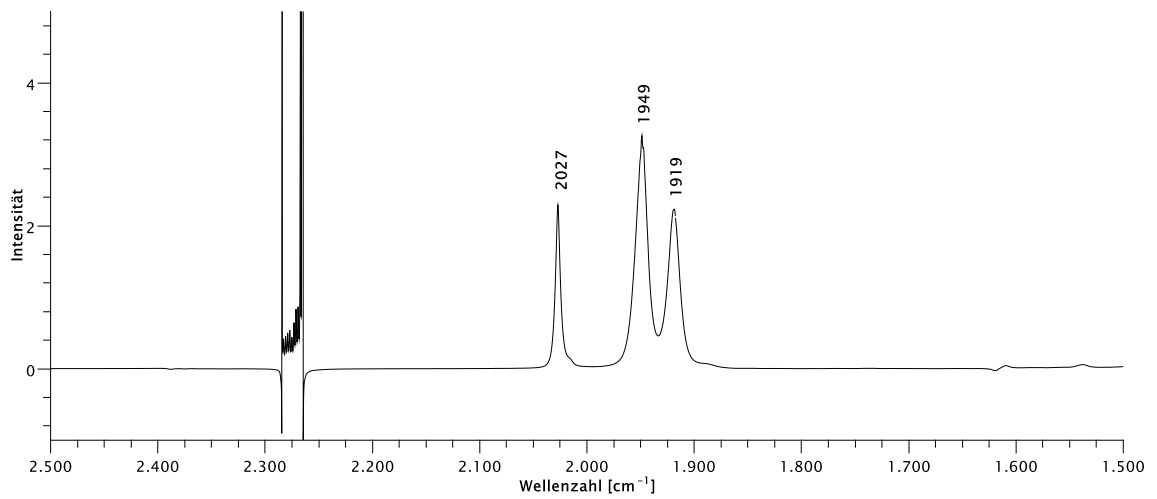


Abbildung 205 IR Spektrum von [23].

Abbildung 206 IR Spektrum von [23] (Lösung in C₆D₆).

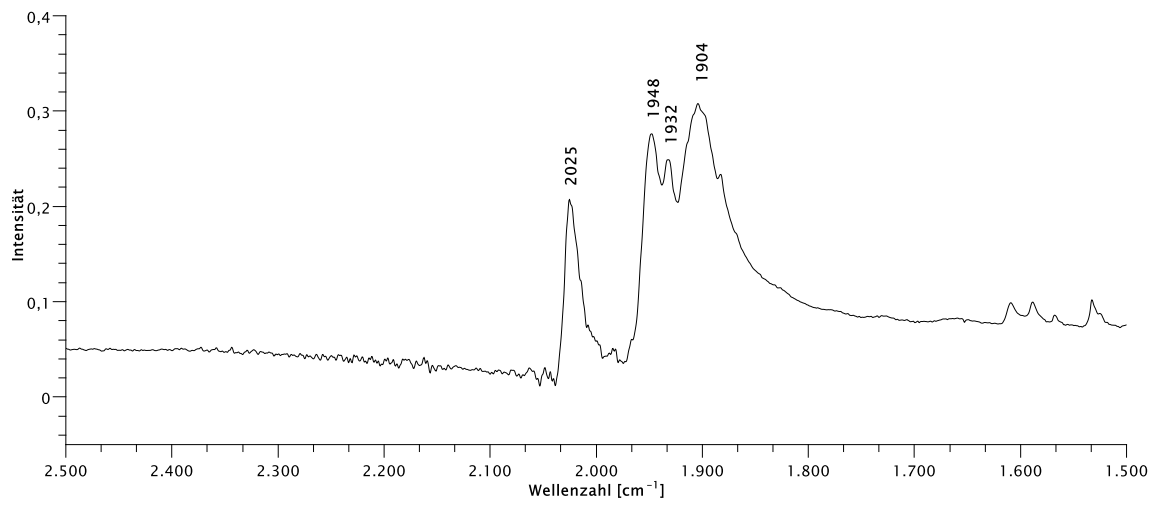


Abbildung 207 IR Spektrum von [25].

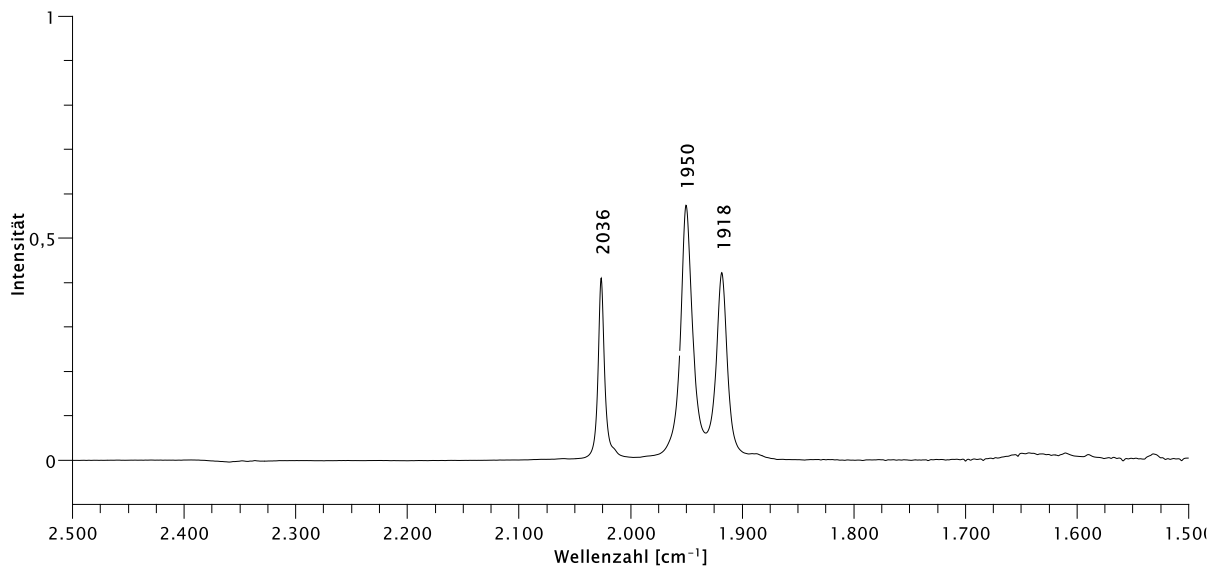
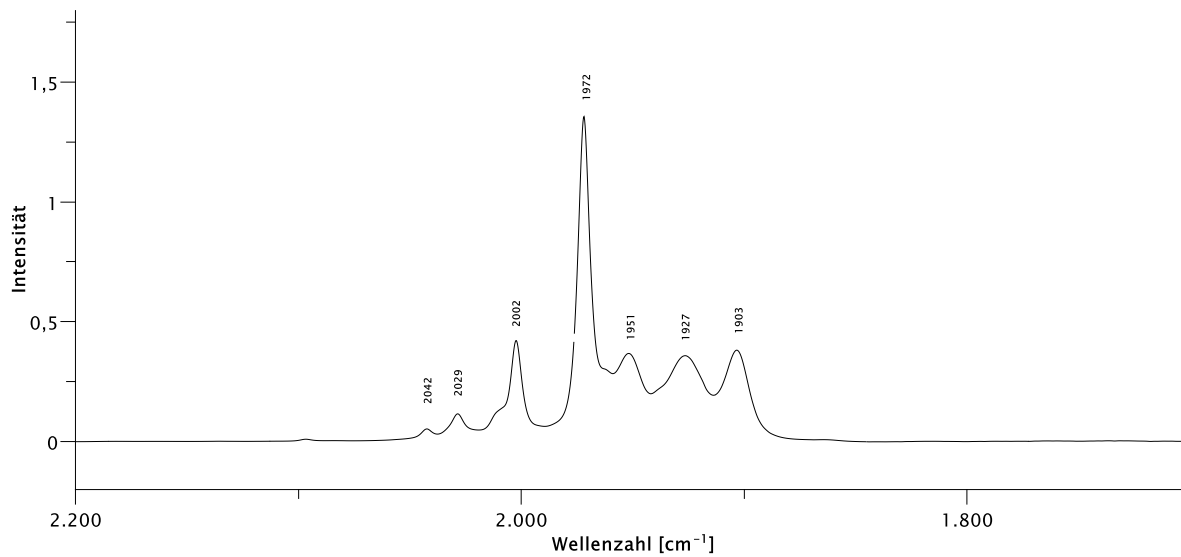
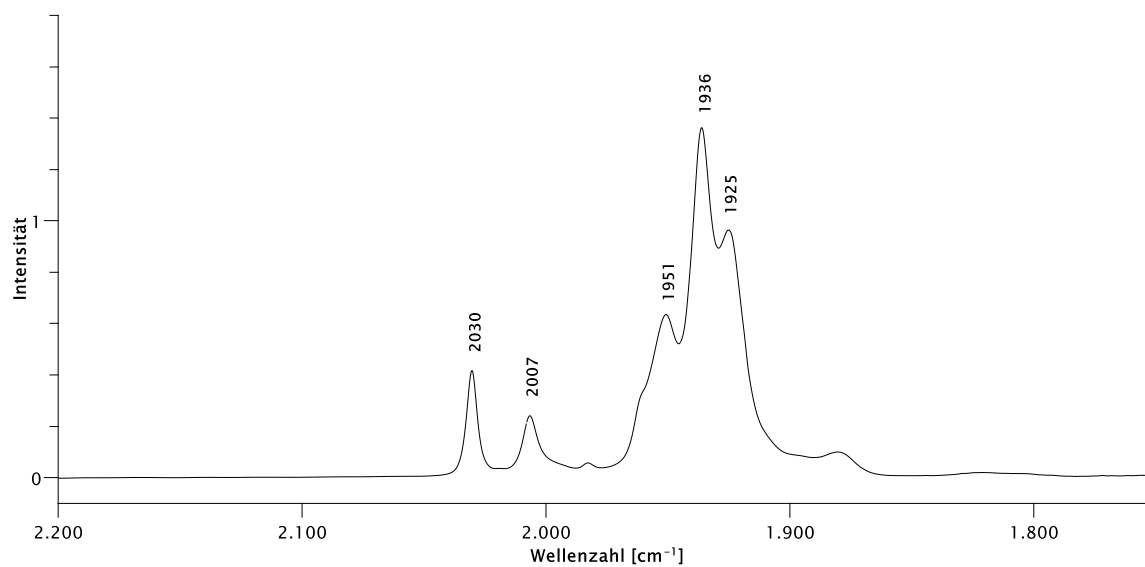
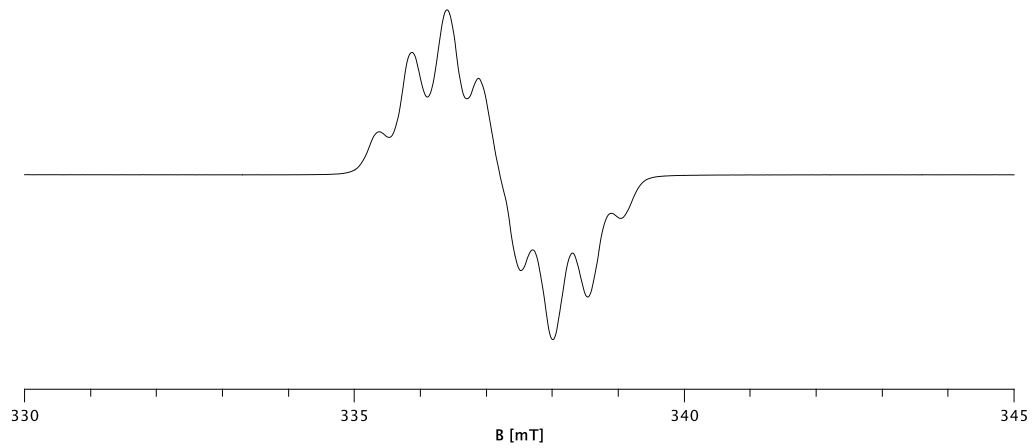
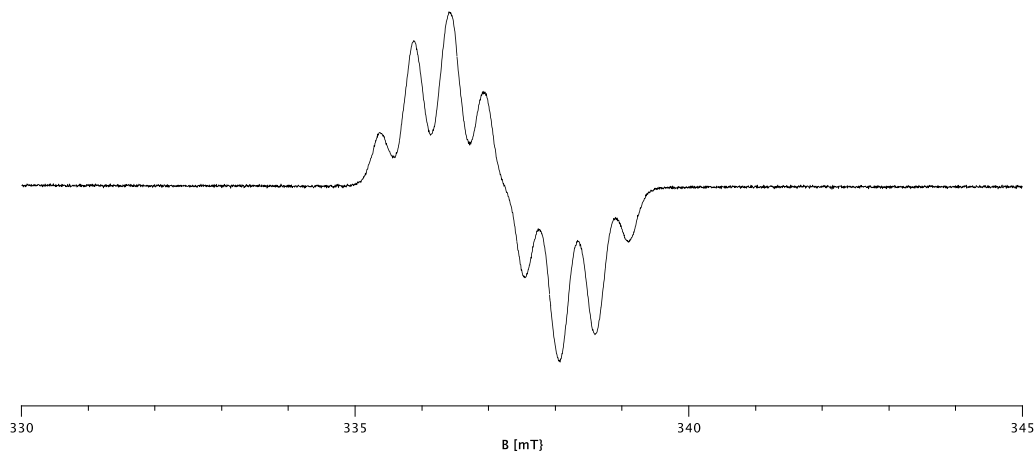
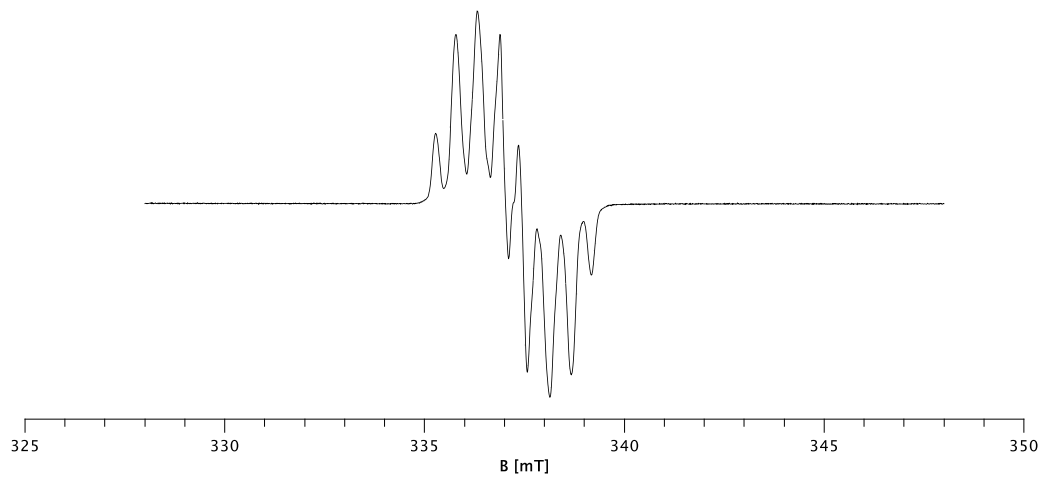


Abbildung 208 IR Spektrum von [25] (Lösung in THF).

Abbildung 209 IR Spektrum von **[33]** (Lösung in C₆D₆).Abbildung 210 IR Spektrum einer Gleichgewichtsmischung aus **[34]** und **[11]** (Lösung in C₆D₆).

10.4 ESR-Spektren

Abbildung 211 ESR-Spektrum einer Reaktionslösung aus **[24]** und Na-Naphthalenid (Lösung in THF).Abbildung 212 ESR-Spektrum einer Reaktionslösung aus **[22]** und Na-Naphthalenid (Lösung in THF).Abbildung 213 ESR-Spektrum einer Reaktionslösung aus **[11]** und Na-Naphthalenid (Lösung in THF).

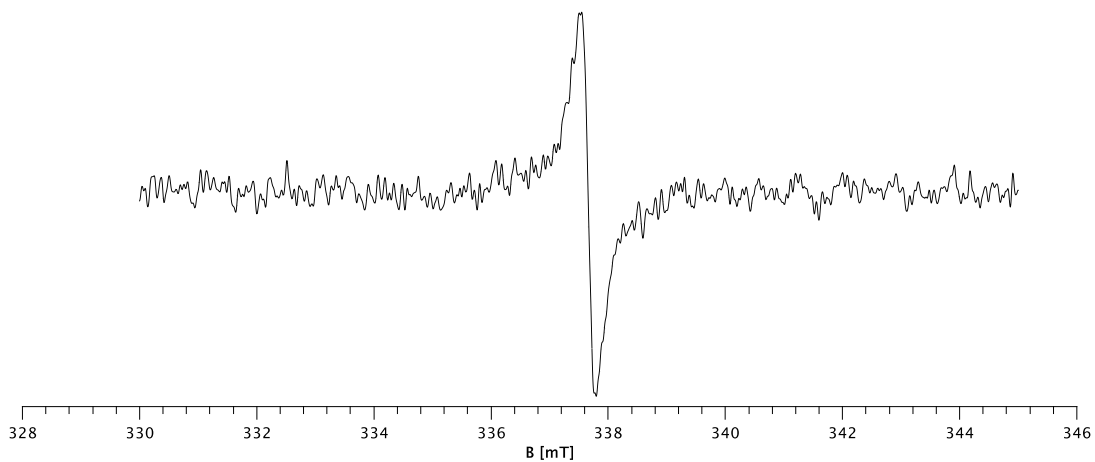


Abbildung 214 ESR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von **[11]** in THF/TBA[PF₆] während der Elektrolyse bei konstanter Spannung.

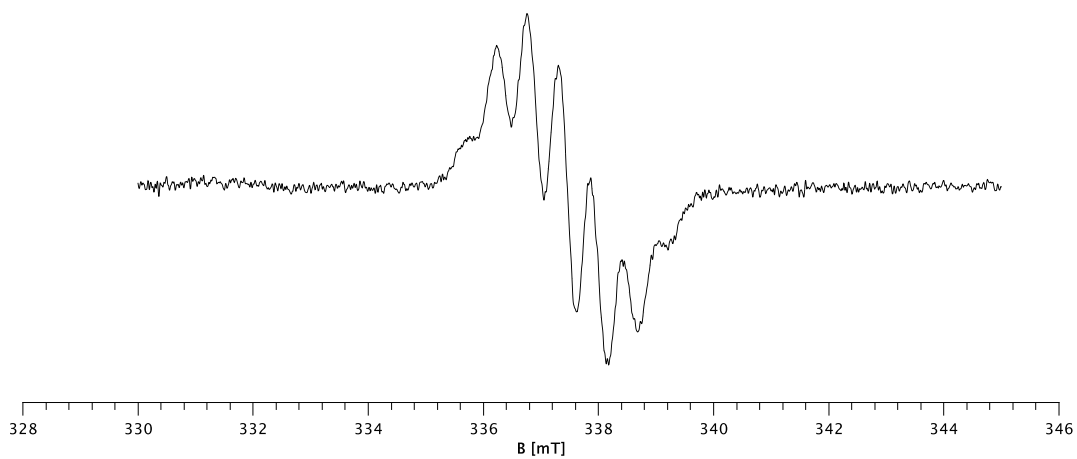


Abbildung 215 ESR-Spektrum einer Reaktionslösung aus **[22]** und *n*-Butyllithium (Lösung in THF).

10.5 Massenspektren

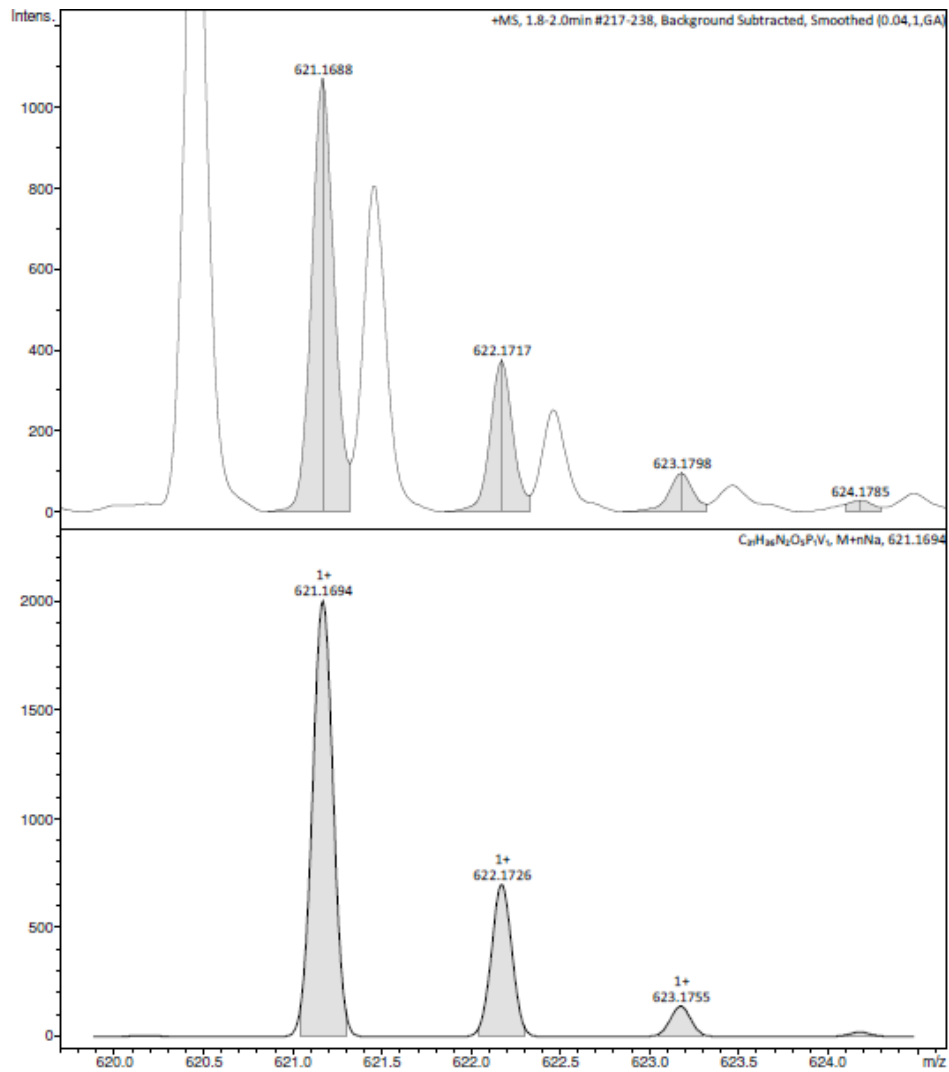


Abbildung 216 Massenspektrum von [4].

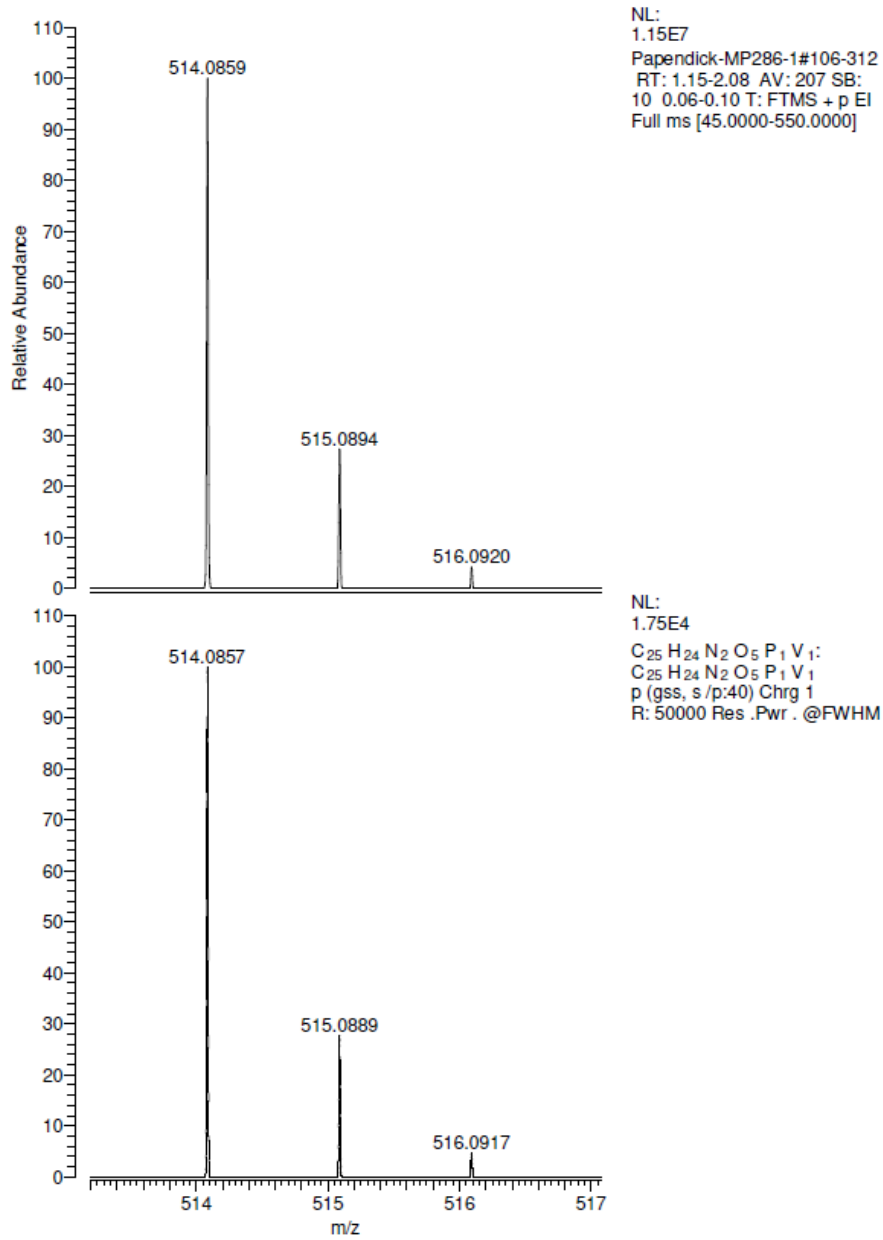


Abbildung 217 Massenspektrum von [5].

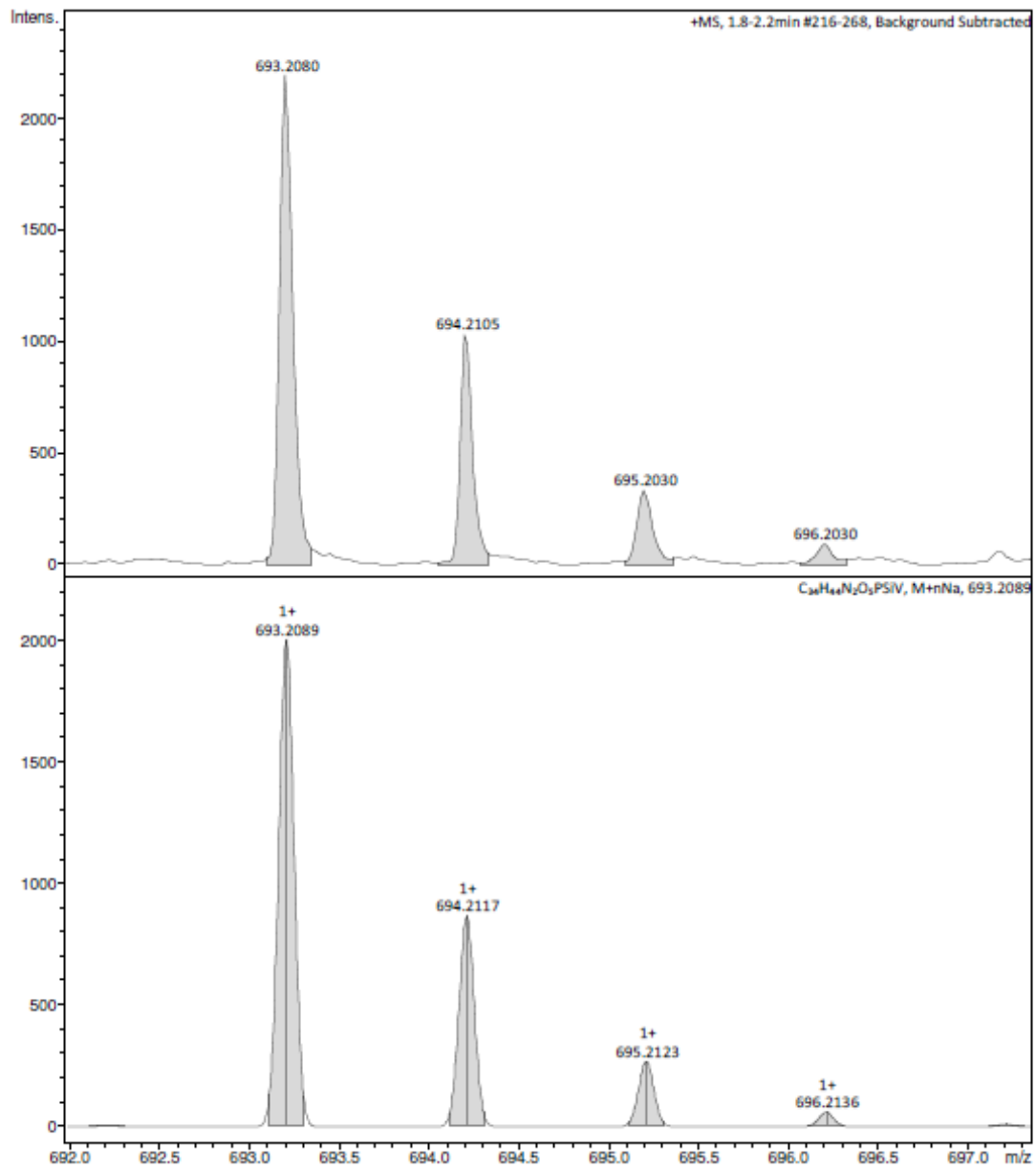


Abbildung 218 Massenspektrum von [21].

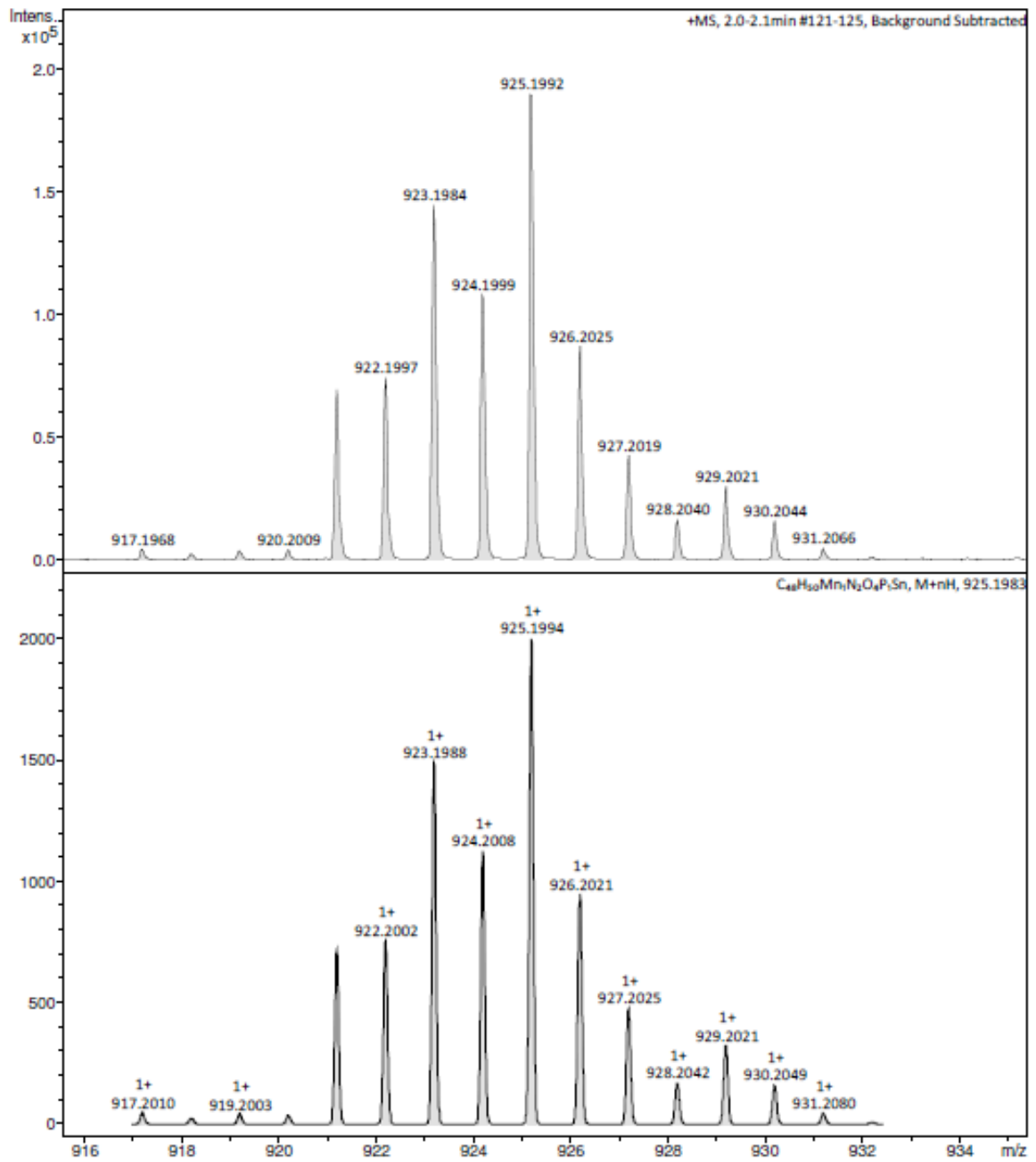


Abbildung 219 Massenspektrum von [27].

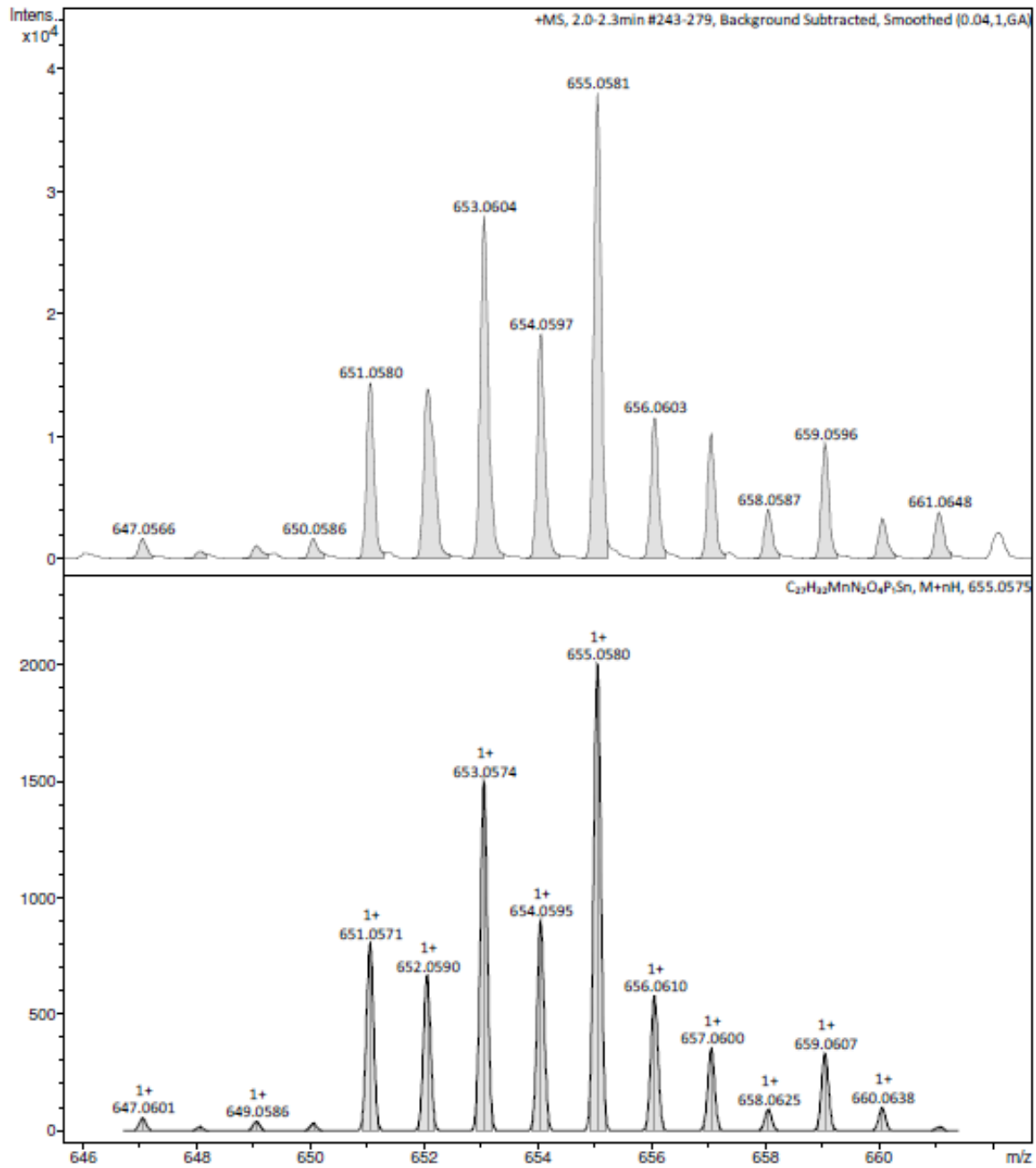


Abbildung 220 Massenspektrum von [28].

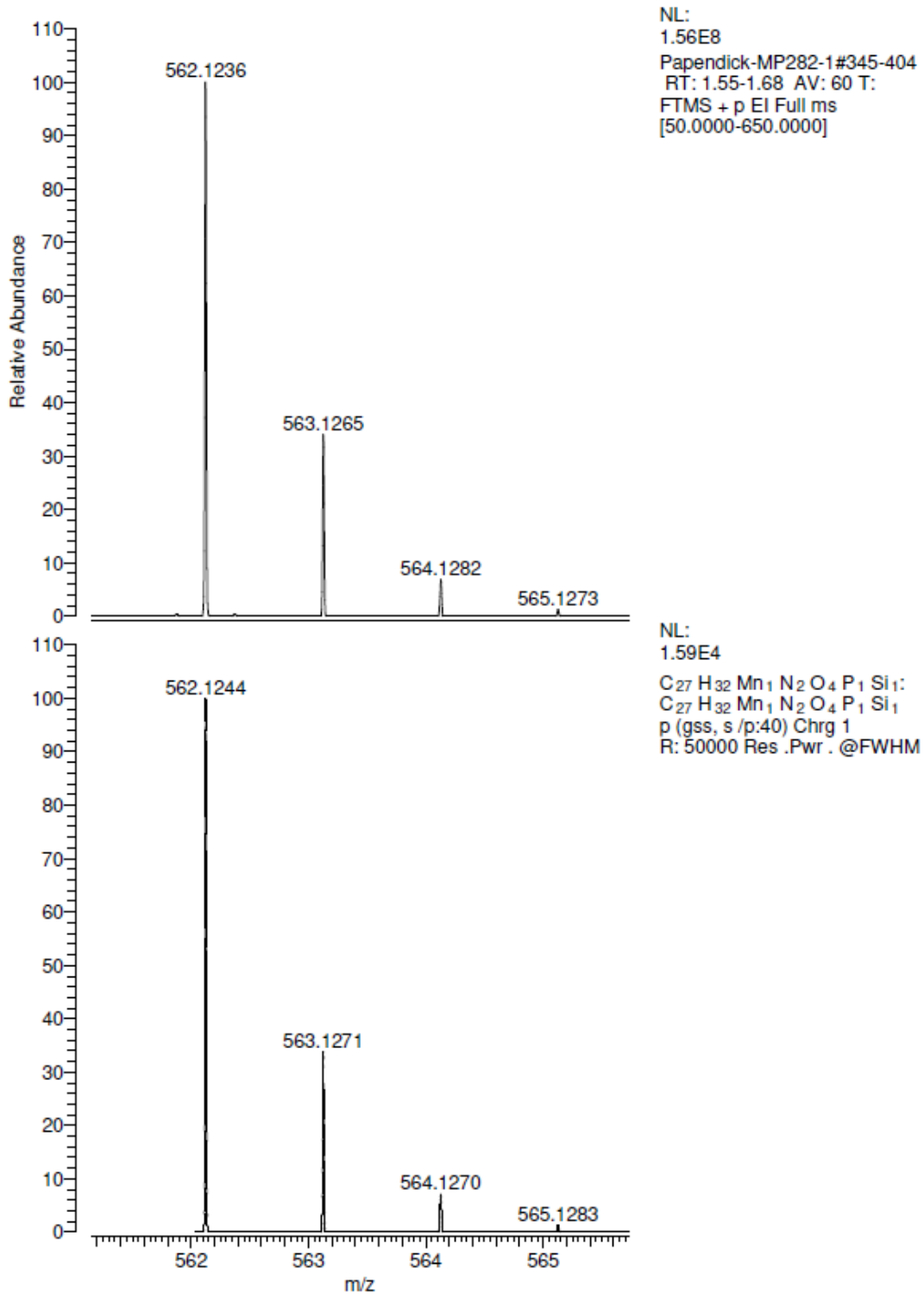


Abbildung 221 Massenspektrum von [23].

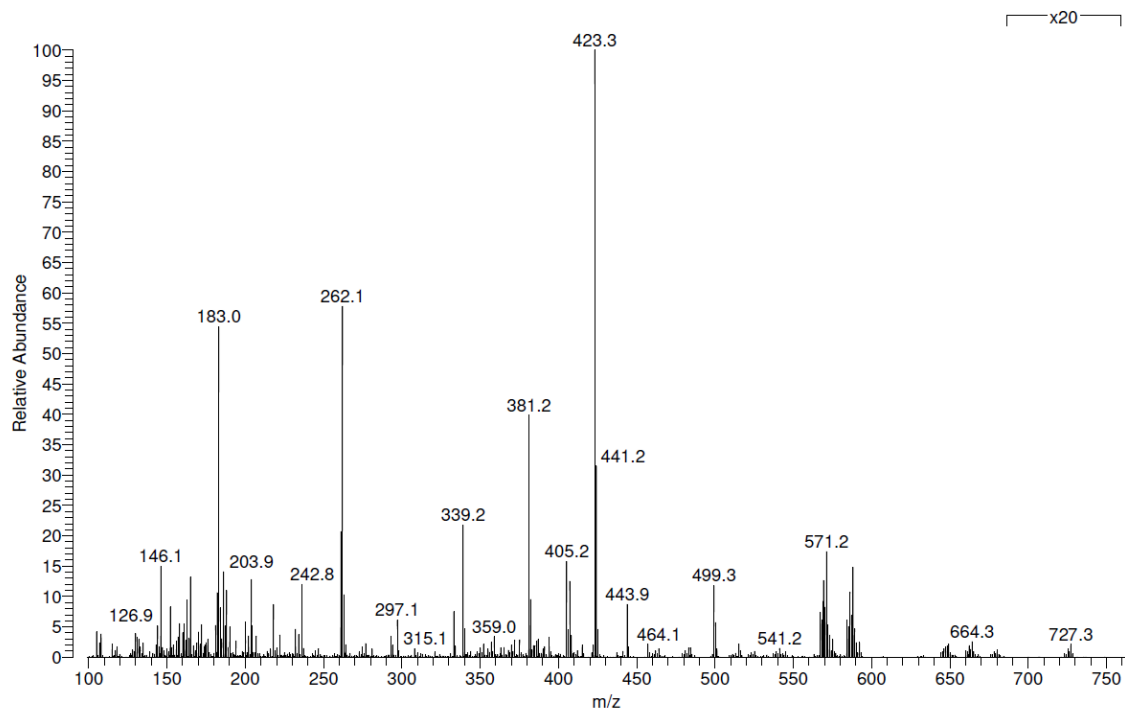


Abbildung 222 Massenspektrum der Umsetzung von [26] mit Iodbenzol und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nach 12 h bei 110°C .

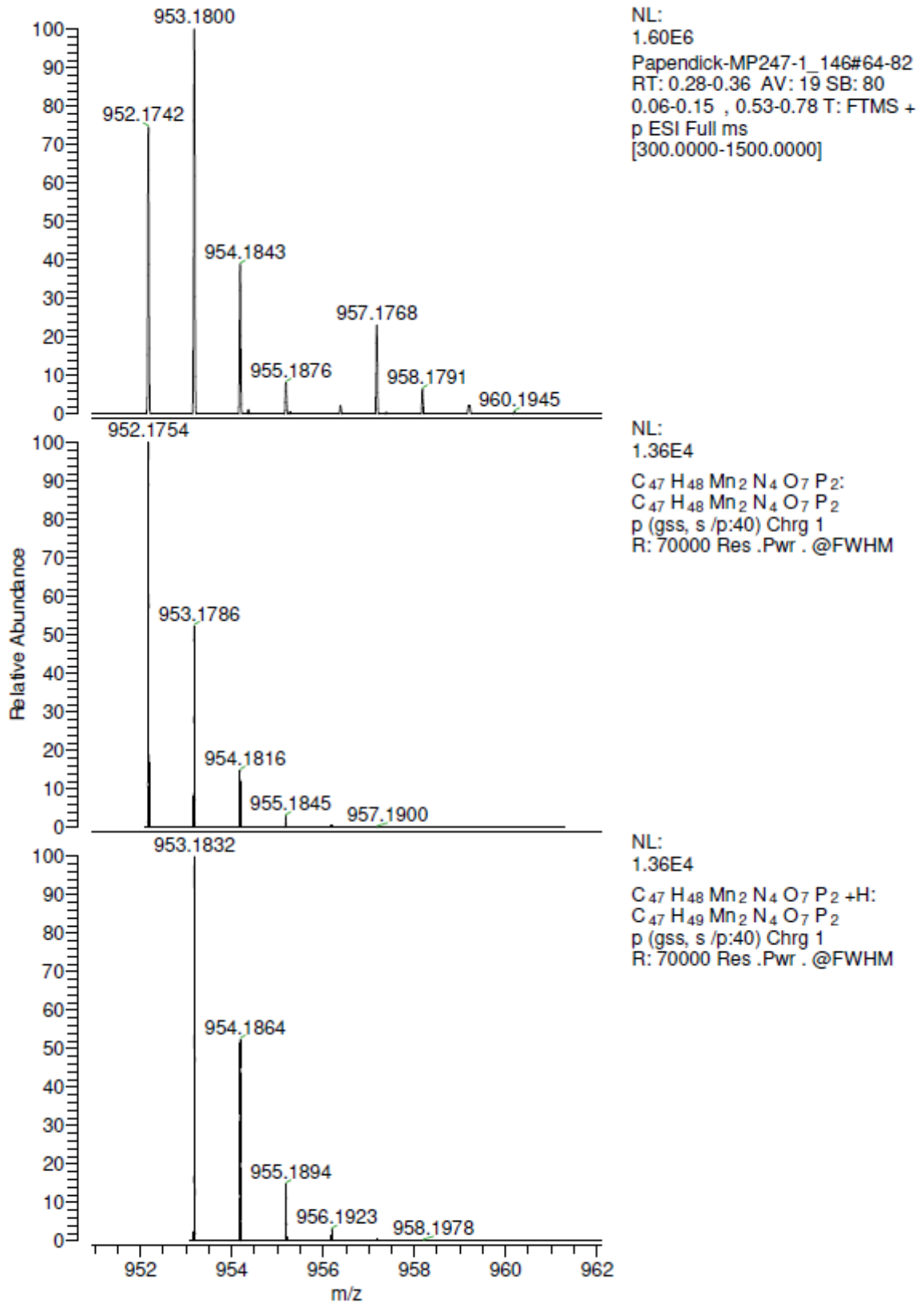


Abbildung 223 Massenspektrum von [33].

10.6 UV/VIS-Spektren

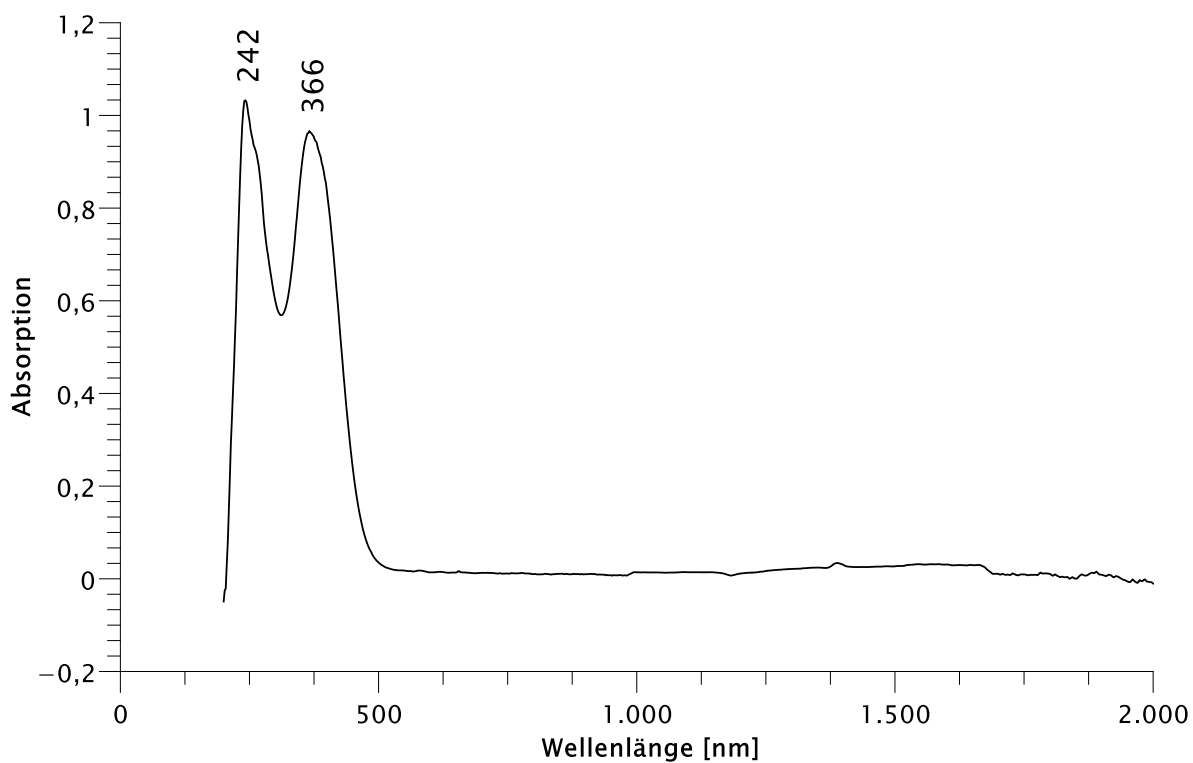


Abbildung 224 UV/VIS-Spektrum von [11] (0.001 M Lösung in THF).

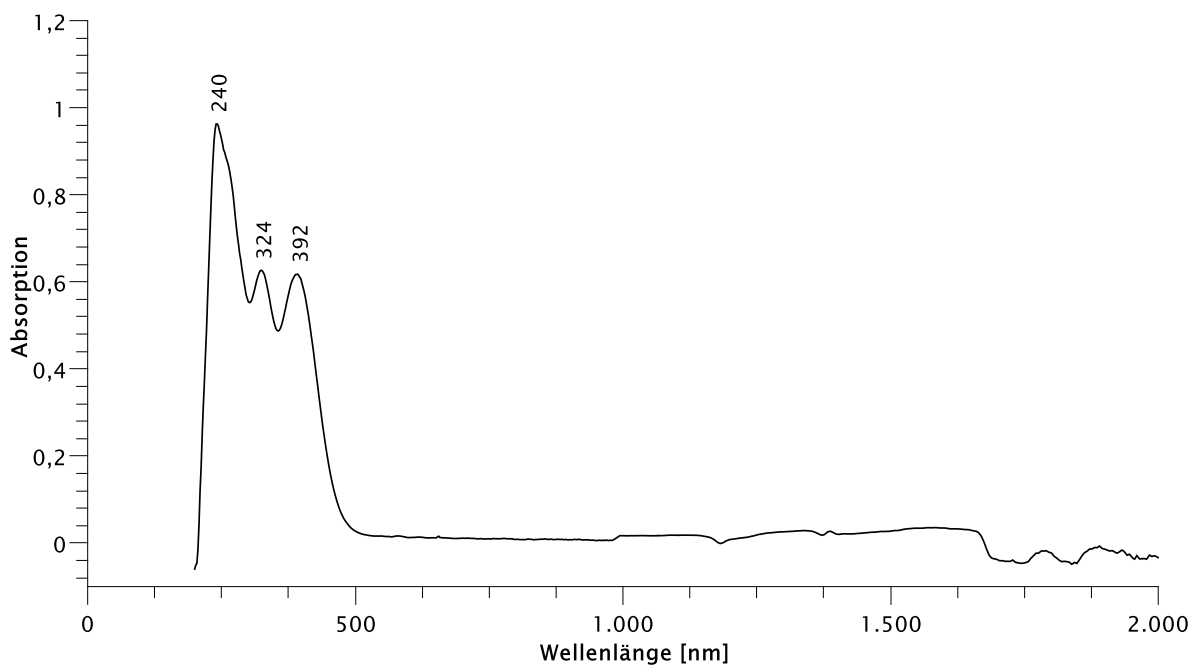


Abbildung 225 UV/VIS-Spektrum von [14] (0.001 M Lösung in THF).

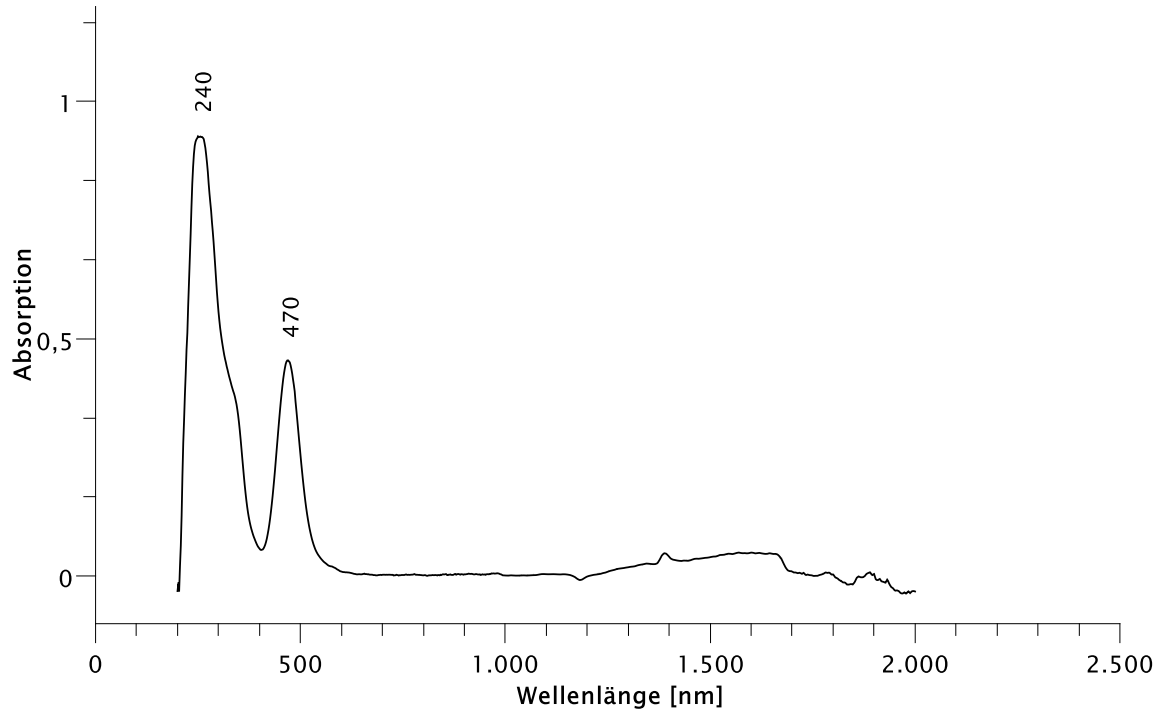


Abbildung 226 UV/VIS-Spektrum von [4] (0.001 M Lösung in THF).