

**Untersuchungen zur
Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität
P-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimine**

von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten

Abhandlung

vorgelegt von

Georgios Mourgas

aus Stuttgart

Hauptberichter:

Prof. Dr. D. Gudat

Mitberichter:

Prof. Dr. Th. Schleid

Tag der mündlichen Prüfung:

30.01.2013

Eidesstattliche Erklärung

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von Oktober 2007 bis Juli 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart unter Leitung von Prof. Dr. Dietrich Gudat durchgeführt.

Ich versichere hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

A handwritten signature in blue ink that reads "Georgios Mourgas". The script is cursive and fluid.

Georgios Mourgas

Danksagung

Besonders bedanken will ich mich vor allem bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Dietrich Gudat, der durch seine zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen (vor allem in NMR-spektroskopischen Fragestellungen) beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. Th. Schleid danke ich für die Übernahme des Korreferrats.

Herrn Prof. Dr. R. Peters möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Der größte Dank geht an meine Familie, für ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihr Verständnis während all dieser Zeit (keine Sorge, wenn ich es geschafft habe, schafft es auch Hellas aus der Krise).

Meiner Freundin Melanie Melcher danke ich besonders für ihr tolles Wesen und ihre Unterstützung während meiner Promotion.

Ein sehr großer Dank geht auch an Dr. I. Tiritiris, der mir vor allem seit den Anfängen des Studiums und meiner Promotion schöne Zeiten beschert hat und immer einen guten Rat parat hatte.

An meine tollen Kollegen des AK Gudat, J. („Russe“) Bender, D. Förster, O. (Pudelkopf) Puntigam, B. (Notdusche) Stadelmann, Dr. I. (Unicum) Hajdok, N. (Engländer) Shore, Dr. S. (Bengal Tiger) Komath, G. Bauer, M. Kaaz, S. Weller, S. (Handy) Schlindwein und A. Niethammer, die mir eine tolle Zeit und eine angenehme Atmosphäre im AK beschert haben.

Herrn Dr. M. Nieger, Herrn Dr. W. Frey und Frau Dr. S. Strobel möchte ich besonders für die kristallographischen Messungen danken. Herrn Dr. M. Nieger, Herrn Dr. I. Tiritiris und Frau D. Förster möchte ich für die Lösung der Einkristallstrukturen danken.

Frau K. Török und Frau B. Förtsch möchte ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und der Bestimmung der Elementaranalysen danken.

Herrn J. Trinkner und Frau K. Wohlbold danke ich für die Aufnahme der vielen Massenspektren.

M. Krafft und S. Plebst danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.

Danken möchte ich weiterhin sämtlichen Angestellten und Mitgliedern der Arbeitskreise am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, die ich nicht namentlich erwähnt habe, die aber auch ihren Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geleistet haben.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	N-heterocyclische Carbene	1
1.2.	Phospheniumionen als Carbenanaloga	5
1.3.	Diazaphospholenium- und Diazaphospholidiniumkationen.....	6
1.4.	Einsatzgebiete von Diazaphospholidinen	8
1.5.	Diazaphospholidine als Metall-koordinierende Liganden.....	11
1.6.	Phosphorverbindungen als Januskopf-Liganden	14
1.7.	Retrosynthetische Betrachtung	18
2.	Zielsetzung	19
3.	Synthese von Oxalamidinen	20
3.1.	Generelle Betrachtungen zu Oxalamidinen	20
3.2.	Darstellung der Aryl-substituierten Oxalamidine.....	22
3.3.	Darstellung eines cyclischen Oxalamidins	27
4.	P-substituierte monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine	29
4.1.	Darstellung N-Aryl-substituierter-Diazaphospholidin-4,5-diimine	30
4.2.	2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine.....	33
4.2.1.	Spektroskopische Untersuchung der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine.....	33
4.2.2.	Kristallstrukturuntersuchung am 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [45]c	35
4.3.	Chemische Umsetzungen zur Darstellung eines Diazaphospholidiniumkations	38
4.3.1.	Generelle Betrachtungen	38
4.3.2.	Reaktionen zur Darstellung von Diazaphospholidiniumionen.....	39
4.4.	DFT-Rechnungen an Chlor-substituierten 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diiminen ..	43
4.5.	2-Amino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine	46
4.5.1.	Allgemeine Betrachtungen zu Trisaminophosphane.....	46

4.5.2.	Synthese und spektroskopische Untersuchungen am 2-N,N-Dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [55]	47
4.5.3.	Kristallstrukturuntersuchung am 2-Dimethylamin-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [55].....	49
4.6.	P-Phenyl-diazaphospholidin-4,5-diimine	53
4.6.1.	Allgemeine Betrachtungen zu 2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidine	53
4.6.2.	Synthese und spektroskopische Untersuchungen am 2-Phenyl-diazaphospholidin-4,5-diimin	54
4.6.3.	Kristallstrukturuntersuchung am 2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [61]	55
5.	Polycyclische P-substituierte Diazaphospholidin-4,5-diimine.....	57
5.1.	Synthese und strukturelle Charakterisierung der polycyclischen P-substituierten Diazaphospholidin-4,5-diimine	57
6.	Metallkomplexe der Diazaphospholidin-4,5-diimine	59
6.1.	Übersicht.....	59
6.2.	Darstellung von Metallcarbonylkomplexen N-Aryl-substituierter Diazaphospholidin-4,5-diimine.....	60
6.2.1.	Strukturelle Untersuchungen der Metallcarbonylkomplexe.....	62
6.3.	Darstellung eines Palladium(II)chlorid-Komplexes	65
6.3.1.	Strukturelle Untersuchung des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin-palladium(II)chlorid	66
7.	Umsetzung des polycyclischen Diazaphospholidin-diimins [65] mit Metallsalzen	69
7.1.	Umsetzungen mit Metallcarbonyle.....	69
7.2.	Strukturelle Untersuchungen des Metallcarbonylkomplexes	71
7.3.	Umsetzung mit Kupfer- und Palladiumsalzen.....	77
8.	Funktionalisierung der Diimineinheit	81
8.1.	Reaktionen zur Umwandlung der Diimineinheit in einen P-Heterocyclus	81
8.2.	Reaktionen der acyclischen Diazaphospholidin-4,5-diimine	87

8.3.	Reaktionen zur Umwandlung der Diimineinheit mit cyclischen Diazaphospholidin-diiminen	97
8.4.	Versuche zur Bildung eines annellierten heterocyclischen Ringsystems mit [95]..	107
8.5.	Versuche zur Funktionalisierung der P- und Diiminseite von [65].....	109
8.6.	DFT-Rechnungen	112
9.	Zusammenfassung	115
10.	Experimentalteil	123
10.1.	Arbeitsbedingungen.....	123
10.2.	Verwendete Chemikalien	123
10.3.	Analytische Untersuchungsmethoden	123
10.4.	Chemischen Umsetzungen	125
10.4.1.	Allgemeine Darstellungsweise für Oxalamide.....	125
10.4.2.	Allgemeine Darstellungsweise für Imidoylchloride.....	127
10.4.3.	Allgemeine Darstellungsweise der Oxalamidine	128
10.4.4.	Allgemeine Darstellungsweise P-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimine.....	131
10.4.5.	Allgemeine Darstellung der Metallkomplexe	137
10.4.6.	Allgemeine Darstellung der Chlor- und Phenyl- substituierten cyclischen Diazaphospholidin-diimine	142
10.4.7.	Allgemeine Darstellung der Elementtrichlorid-Komplexe des As und Sb	145
11.	Literaturverzeichnis	148
	Kristallographischer Anhang.....	155

Verwendete Abkürzungen

Abb. = Abbildung

Bn = Benzyl

Cp = Cyclopentadienyl

CP/MAS = Cross Polarization / Magic Angle Spinning

DAB = 1,4-Diazabutadien

Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl

Dmp = 2,6-Dimethylphenyl

EI = Electron Ionization

HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital

HP = Bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien

IR = Infrarot

Kap. = Kapitel

LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Mes = Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl

MS = Massenspektrometrie

ND = Nonadien

NHP = N- heterocyclisches Phospheniumion

NMR = Nuclear Magnetic Resonance

NPA = Natural Population Analysis

OHB = 1,1,4,4,6,6-Octahydro-2,2-bipyrimidin

OTf = Trifluormethansulfonat

Ph = Phenyl

R = Rest (Alkyl- oder Arylrest)

Tab. = Tabelle

^tBu = tertiärer Butyl

THF = Tetrahydrofuran

TMS = Tetramethylsilan

Verwendete Abkürzungen

Tms = Trimethylsilyl (Me_3Si)

1. Einleitung

Eine Klasse von Verbindungen, die in den letzten Jahren zunehmend Aufmerksamkeit fand, sind Analoga von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs)^[1] mit den Elementen der Gruppe 14 (Si, Ge, Sn)^[2] oder Gruppe 15 (P⁺, As⁺, Sb⁺)^[3]. Phosphoranaloga der N-heterocyclischen Carbene, sogenannte N-heterocyclische Phospheniumionen (NHPs)^[4], können dabei wie Carbene als Komplexliganden^[5] auftreten, aber auch mit anionischen Fragmenten zu neutralen Produkten NHP-X reagieren. Diese sind einerseits als neutrale Phosphane, also als gute Phosphor-Donorliganden anzusehen, zeigen aber nach wie vor eine Verwandtschaft zu den carbenanalogen Kationen (die sich z. B. in einer spezifischen chemischen Aktivität der P-X-Bindung äußert). Eine interessante Fragestellung ist in diesem Zusammenhang, ob das NHP-Gerüst die Einführung einer zusätzlichen Funktionalität, wie z. B. eine Diimineinheit, zulässt. Voluminöse Substituenten an den Stickstoffatomen und die Starrheit des Gerüsts bewirken dabei eine räumliche Trennung der beiden Koordinationsstellen, so dass solche Liganden als eine neue Klasse von Januskopfliganden^[6] zu bezeichnen wären. Da eine Vielzahl von Synthesewegen für die Umwandlung von Diiminen in NHP-Ringe existiert^[7], wären diese Liganden auch als Vorstufe für bislang unbekannte annellierte Ringsysteme mit zwei benachbarten NHP-Ringen interessant. Die einzelnen Aspekte dieser Chemie werden im Einzelnen beleuchtet.

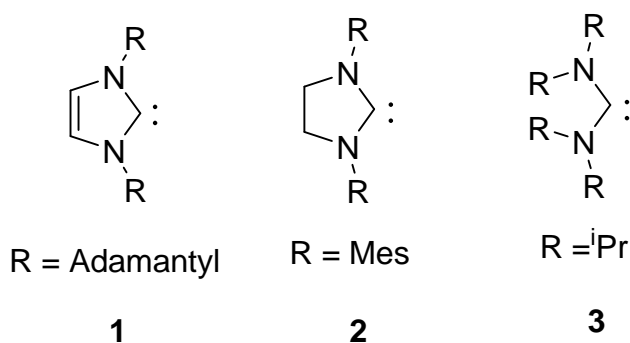
1.1. N-heterocyclische Carbene

Die Isolierung von Verbindungen, die zuvor nur als kurzlebige Zwischenspezies betrachtet wurden, erweiterte und verschob gleichzeitig die Grenzen des Machbaren. Ein Beispiel dafür sind die heutzutage allgegenwärtig vorkommenden Carbene^[1], die lange Zeit als nicht isolierbare Spezies galten. Nachdem es den Gruppen um Arduengo^[8] und Bertrand^[9] gelungen war, das erste stabile Carben (**1**) zu isolieren, entstand ein regelrechter Boom um diese Verbindungen. Ihr Einsatz zur Stabilisierung hochreaktiver, subvalenter Spezies^[10] sowie als Liganden in Übergangsmetall katalysierten Reaktionen^[6] macht sie heute zu unersetzlichen Verbindungen. Sehr schnell kam die Frage nach der Stabilität dieser Verbindungen auf. Dabei haben wurden vor allem drei Faktoren untersucht:

1. Einleitung

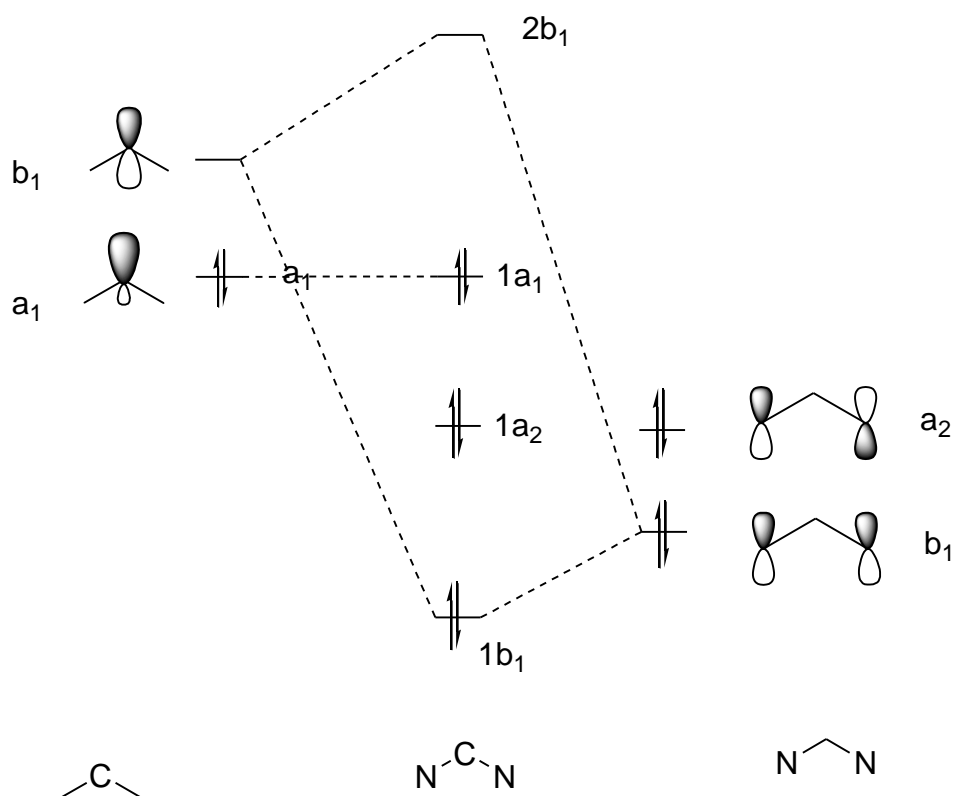
- Die Aromatizität im Imidazolring
- Die Wechselwirkung des divalenten Kohlenstoffatoms mit den benachbarten Stickstoffatomen
- Die hohe Elektronegativität der Stickstoffatome

Die Aromatizität dieser Arduengo-Carbene^[12] resultiert aus den 4π -Elektronen des NCN-Allylsystems und den 2π -Elektronen der C=C-Doppelbindung, die über den gesamten Fünfring delokalisiert sind. Somit kann die π -Elektronenverteilung wie in einem Cyclopentadienyl-Anion beschrieben werden. Dass der Beitrag der Aromatizität kein notwendiges Kriterium für die Stabilität ist, zeigte die Isolierung des stabilen, gesättigten Imidazolin-2-ylidens (**2**)^[13] und des acyclischen Diaminocarbens (**3**)^[14].



Schema 1.1.1: Imidazolcarben (**1**) sowie zwei nicht aromatische Carbene (**2,3**).

Der wesentliche Beitrag zur Stabilität sowohl der Arduengo-Carbene wie auch der nicht aromatischen Carbene resultiert aus der Wechselwirkung des divalenten Kohlenstoffatoms mit den benachbarten Stickstoffatomen. In Schema 1.1.2 ist ein qualitatives Grenzorbitaldiagramm von Diaminocarbenen dargestellt, das diese Wechselwirkungen veranschaulichen soll. Die freien Elektronenpaare der N-Atome bilden Linearkombinationen mit lokaler a_2 - und b_1 -Symmetrie. Das Carbenzentrum besitzt ein leeres p-Orbital mit b_1 -Symmetrie, welches mit den oben genannten Orbitalen der N-Atome wechselwirkt. Dadurch entsteht ein delokalisiertes 4-Elektronen-3-Zentren-System, welches isolobal zu einem Allylanion ist. Die Wechselwirkung der b_1 -Fragmentorbitale beschreibt eine mesomere Stabilisierung des Elektronensextetts am C-Atom durch π -Donorwechselwirkungen der freien Elektronenpaare des Stickstoffs. Dies führt zu einer Erhöhung des HOMO-LUMO-Abstandes und damit zu einer geringeren Reaktivität gegenüber Nucleophilen.

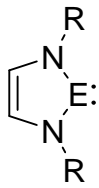


Schema 1.1.2: Grenzorbital-Korrelationsdiagramm von Diaminocarbenen.

Die hohe Elektronegativität der Stickstoffatome führt zu einer Absenkung des a₁-Orbitals des Carbenfragments. Dies ist ebenfalls mit einer Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes verbunden und führt zu einer Verringerung der Reaktivität gegenüber Elektrophilen. Beide Effekte führen zu einer starken Vergrößerung des HOMO-LUMO-Energieunterschieds und zu einer Bevorzugung des Singulett-Zustandes und der Stabilisierung des Carbens als Ganzes.

Nachdem die Stabilität derartiger Singulett-(Arduengo)-Carbene verstanden wurde, richtete sich der Fokus auf Verbindungen, in denen das zweiwertige Kohlenstoffatom formal durch andere isolobale Fragmente von Elementen der Gruppen 13-16 ersetzt ist (siehe Schema 1.1.3)^[15a-k]. Nach einer Definition von Hoffmann sind zwei Fragmente als isolobal zu betrachten, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie, Gestalt und Elektronenbesetzung ihrer Grenzorbitale vergleichbar sind^[16]. Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die Phosphor-substituierten Analoga der Singulett-(Arduengo)-Carbene und sollen daher etwas näher betrachtet werden.

1. Einleitung

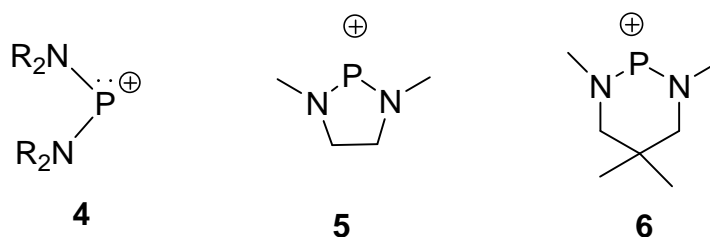


E = B⁻, Ga⁻
C, Si, Ge, Sn, Pb
N⁺, P⁺, As⁺, Sb⁺, Bi⁺
S²⁺, Se²⁺

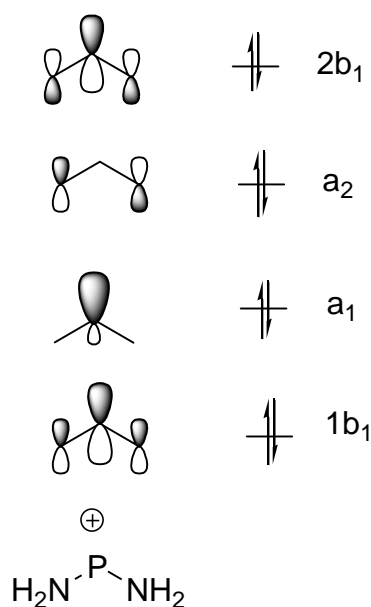
Schema 1.1.3: Bekannte Carbenanaloga mit Zentralatomen der 13.-16. Gruppe.

1.2. Phospheniumionen als Carbenanaloge

Diaminophospheniumionen (**4**) sind Verbindungen mit einem divalenten, kationischen Phosphor^[17], der von zwei Aminosubstituenten flankiert ist und sechs Valenzelektronen besitzt (siehe Schema 1.2.1). Die ersten Phospheniumionen wurden schon in den frühen 1960er Jahren in Massenspektren nachgewiesen^[18]. Erst 1972 konnten Fleming et al.^[19] und Maryanoff et al.^[20] die ersten stabilen Diaminophospheniumionen (**5**) und (**6**) gezielt darstellen und isolieren, indem sie mit Lewis-Säuren eine Halogenidabstraktion durchführten.



Schema 1.2.1: Allgemeine Formel eines Diamino-Phospheniumions (**4**) und zweier N-heterocyclischer Phospheniumionen (NHPs) (**5**, **6**).

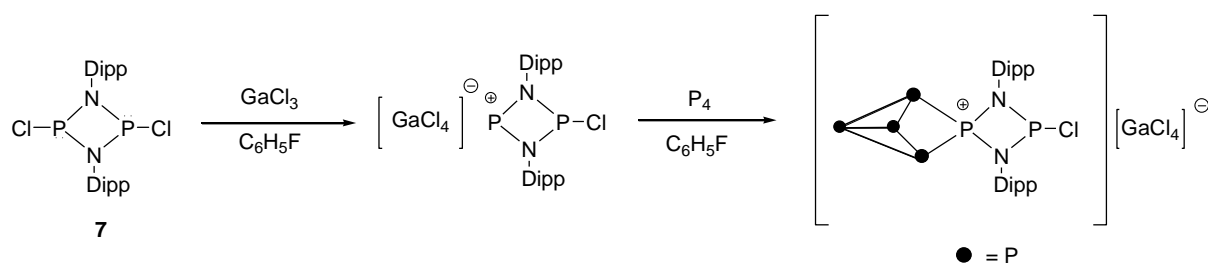


Theoretische Berechnungen zeigen, dass für das einfachste Diaminophospheniumion $[\text{P}(\text{NH}_2)_2]^+$ eine heteroallylische 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung vorliegt und die Frontorbitale denen eines Allylanions ähneln. Im Vergleich zu den Diaminocarbenen liegt das a_1 -Orbital unter dem a_2 -Orbital und es findet eine Kreuzung der besetzten Orbitale statt (siehe Schema 1.2.2).

Schema 1.2.2: Grenzorbitale in einem Diaminophospheniumion.

1. Einleitung

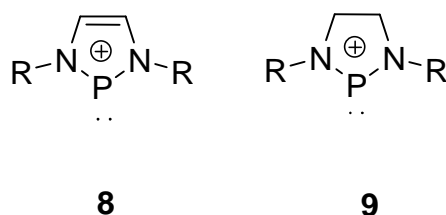
N-heterocyclische Phospheniumionen (NHPs) zeigen eine ähnliche Grenzorbitalsequenz wie $[\text{P}(\text{NH}_2)_2]^+$ und werden durch den Einbau eines positiv geladenen Phosphorfragments in einen Stickstoff-Heterocyclus erhalten. Diese sind stabiler als ihre acyclischen Vertreter, da ihr Einbau in einen Ring zu einer besseren Überlappung der freien Elektronenpaare der N-Atome führt. Ein Beispiel für die große Reaktionsfähigkeit derartiger N-heterocyclischer Phospheniumionen lieferte kürzlich die Arbeitsgruppe von Weigand^[21]. Sie synthetisierte aus Cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazan $[\text{DippNPCl}]_2$ (**7**) (Schema 1.2.3) durch Halogenidabstraktion mittels Galliumtrichlorid ein Phospheniumion, das in einem starren, gespannten Vierring eingebaut ist und die Aktivierung von P_4 durch die Bildung phosphorreicher Cluster ermöglicht.



Schema 1.2.3: Das von Weigand synthetisierte Molekül $[\text{DippNPCl}]_2$ (**7**) und sein Einsatz zur Aktivierung von P_4 .

1.3. Diazaphosphenium- und Diazaphospholidiniumkationen

Von allen N-heterocyclischen Phospheniumionen sind die den Arduengo-Carbenen isoelektronischen Diazaphospheniumionen (**8**) die am besten untersuchten. Trotz dieser Ähnlichkeit zeigen die NHPs jedoch inverse elektronische Eigenschaften^[25]. Im Gegensatz zu NHCs, die starke σ -Donoren und somit starke Nucleophile sind, sind NHPs schwache σ -Donoren, haben aber exzellente π -Akzeptor-Eigenschaften und können im Wesentlichen als schwach elektrophil angesehen werden. Die Reaktionsvielfalt dieser Verbindungen zeigt sich neben ihrem Einsatz als Liganden für Übergangsmetalle^[22,23], in reversiblen Cycloadditionsreaktionen^[24] und als Bestandteil von polarisierten Diphosphanen^[25,26] sowie Azid^[27]- und Hydriderivaten^[28]. Obwohl sich Diazaphospholidiniumionen (**9**) von Diazaphospheniumionen (**8**) offenbar nur durch eine fehlende Doppelbindung im Gerüst unterscheiden, zeigen sie ein verändertes Reaktionsverhalten.



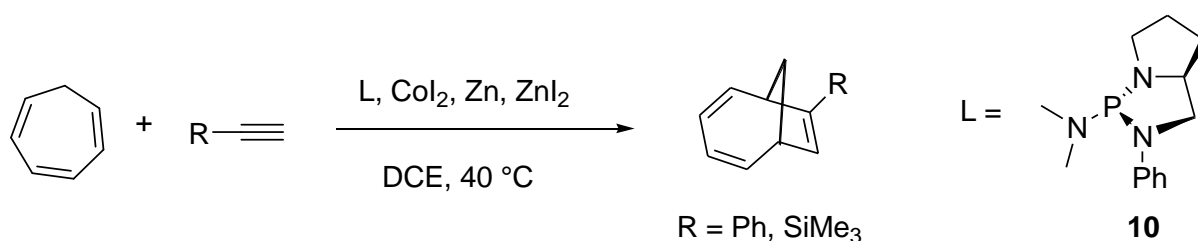
Schema 1.3.1: Diazaphosphenium- (**8**) und Diazaphospholidinium-Molekül (**9**).

Bei den Diazaphospholidiniumkationen erfolgt die Stabilisierung durch die heteroallylische Wechselwirkung der Stickstoff lone-pairs im Fünfring mit dem kationischen Phosphorzentrum. Hier fehlt der Beitrag der aromatischen Stabilisierung, die bei den Diazaphospheniumionen durch die Doppelbindung im Rückgrat vorhanden ist. Die unterschiedliche mesomere Stabilisierung zeigt sich insbesondere in der Reaktivität. Zum Beispiel besitzt der Wasserstoff bei P-H substituierten Diazaphosphenolen hydridischen Charakter, während das entsprechende Wasserstoff-substituierte Diazaphospholidin von kovalenter Natur ist und nicht als Hydrid reagiert. Die Fünfringheterocyclen beider Spezies zeigen auch einen unterschiedlichen Grad der Verdrillung^[29]. Diazaphospholidine sind stark gewellt und verdrillt, während dieser Effekt bei den Diazaphosphenolen sehr gering ausgeprägt ist, da die Aromatizität nur geringe Abweichungen von der Planarität erlaubt. Die Verdrillung wird auch durch die zusätzlichen Wasserstoffatome im backbone des Diazaphospholidins gefördert, da sie eine trans-Stellung zueinander einnehmen um Abstoßungen untereinander zu minimieren. Letztendlich lässt sich sagen, dass Diazaphospheniumionen härtere und somit weniger elektrophile Lewis-Säuren sind als die entsprechenden Diazaphospholidiniumkationen^[25].

N-heterocyclische Phospheniumionen können aus den für diese Arbeit wichtigen Diazaphospholidinen durch Halogenidabstraktion mit Lewis-Säuren oder Salzmetathesen gewonnen werden. Obwohl Diazaphospholidine schon in den frühen 1980er Jahren^[20] synthetisiert wurden, fanden sie zunächst wenig Beachtung. Ihre einfache Darstellung und die große Variationsbreite der Substituenten sowohl am Phosphor als auch am N-Heterocyclus, machen diese Verbindungen vielseitig einsetzbar. Einige ausgewählte Reaktionen sollen dies im nächsten Abschnitt aufzeigen.

1.4. Einsatzgebiete von Diazaphospholidinen

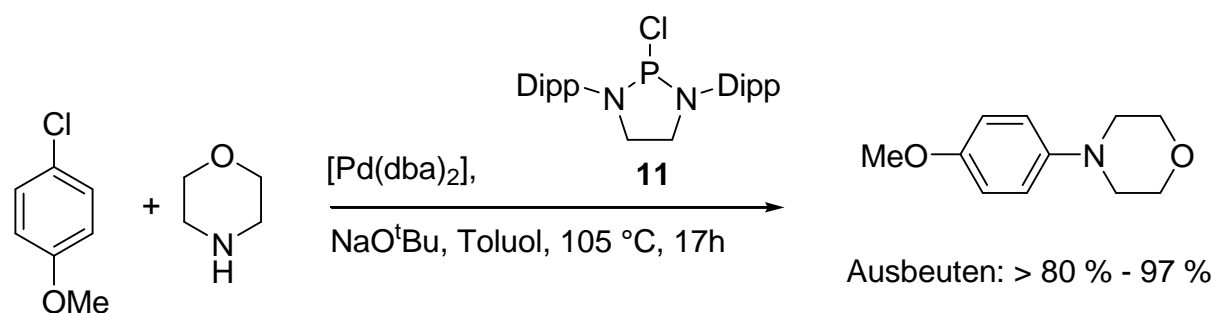
Die spezifische Reaktivität der exocyclischen P-N-Bindung in 2-Dimethylamino-diazaphospholidinen wurde beim Einsatz chiraler Diazaphospholidine als Reagenzien zur Bestimmung der optischen Reinheit von primären, sekundären und tertiären chiralen Alkoholen und Thiolen genutzt^[30]. Außerdem werden sterisch gewölbte Dimethylaminodiazaphospholidin-Derivate als Liganden in der asymmetrischen Cobalt-katalysierten [6+2]-Cycloaddition von Cycloheptatrien mit terminalen Alkinen eingesetzt^[31]. Die Reaktion ist in Schema 1.4.1 dargestellt.



Schema 1.4.1: Einsatz eines Dimethylaminodiazaphospholidins (**10**) in einer Cobalt-katalysierten asymmetrischen [6+2]-Cycloaddition von terminalen Alkinen mit Cycloheptatrien.

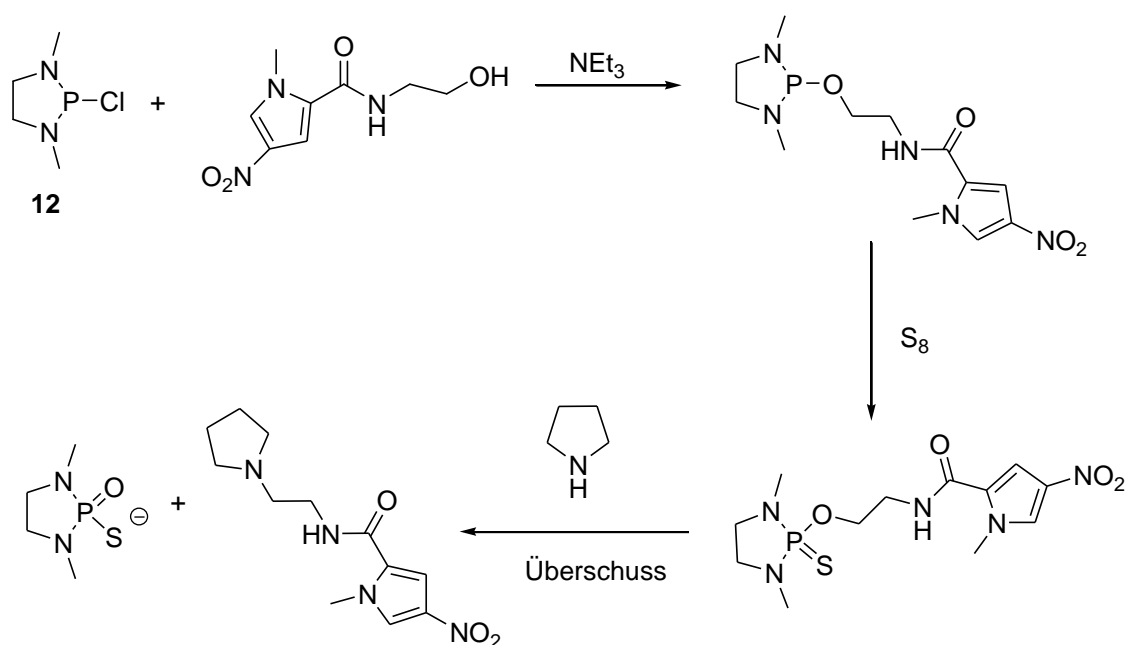
Chlorodiazaphospholidine finden Verwendung als sterisch überladene Liganden in Suzuki-Miyaura-Kupplungen^[32], wo sie die Kupplung von tetra-ortho-substituierten Biarylen ermöglichen. Ein wesentlicher Vorteil der 2-Chlorodiazaphospholidine ist, dass sie den Einsatz preiswerter und leicht verfügbarer Chlorarene als Edukte erlauben. Die Palladium-katalysierte Arylierung von Ketonen und Aminen ist mit diesen Liganden möglich. Schema 1.4.2 zeigt ein Beispiel einer derartigen Kupplung, in der Morpholin als sekundäre Aminquelle und das Dipp-substituierte 2-Chloro-diazaphospholidin (**11**) als Ligand zur Stabilisierung des aktiven Metallzentrums eingesetzt wird. Bei diesem Verfahren werden sehr hohe Ausbeuten erzielt.

1. Einleitung



Schema 1.4.2: Palladium-katalysierte Aminierung von Chlorarenen nach Ackermann et al.^[27] unter Verwendung des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidins (**11**) als Ligand.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Diazaphospholidine ist ihr Einsatz als Kupplungsreagenz in der Synthese von Polyamid-Makromolekülen, sogenannten „minor groove binders“ (MGBs)^[33], die als Inhibitoren für Enzyme, wie etwa die DNA-Gyrasen, fungieren. Schema 1.4.3 zeigt die Kupplung des Chlorodiazaphospholidins (**12**) mit einer terminalen Hydroxylgruppe. Durch Sulfurierung oxidiert man den Phosphor von der Oxidationsstufe +3 auf +5 und erhöht somit seine Fähigkeit als Abgangsgruppe zu fungieren. Durch den Einsatz eines Überschusses eines Amins kann man so Makromoleküle schaffen, die antiinfektiöse und anticarcinogene Eigenschaften besitzen^[34].

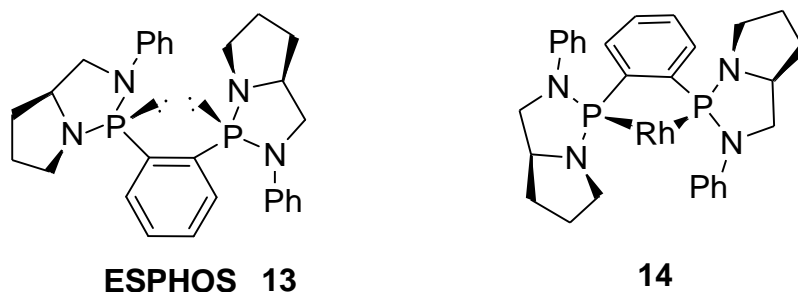


Schema 1.4.3: Einsatz eines Chlorodiazaphospholidins zur Darstellung von Polyamidmolekülen, die als MGBs fungieren können.

1. Einleitung

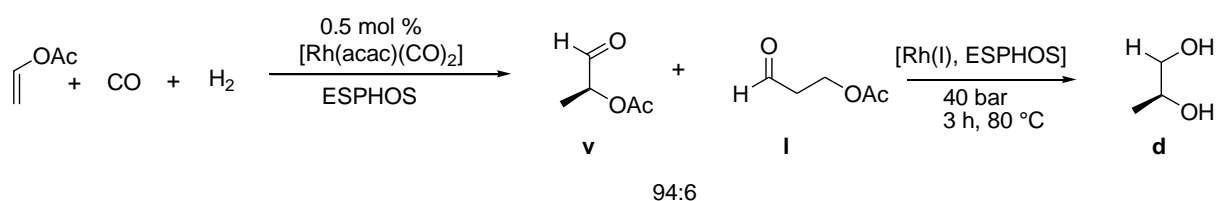
Eine industriell wichtige Reaktion ist die asymmetrische Hydroformylierung, in der ein Alken, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff an einem Rhodium(I)-Katalysator in Aldehyde umgewandelt werden. Wills et al. konnten zeigen, dass der zweizählige, chelatisierende Bis(diazaphospholidin)-Ligand **ESPHOS (13)** besonders gut in der asymmetrischen Hydroformylierung, wie sie in Schema 1.4.5 dargestellt ist, eingesetzt werden kann^[35].

Der Ligand ist unter den neutralen Bedingungen, die normalerweise auch bei der Hydroformylierung vorherrschen, stabil. Zudem verschiebt er das Verhältnis zwischen verzweigten und linearen Hydroformylierungsprodukten fast vollständig auf die Seite der in diesem Fall gewünschten verzweigten Produkte.



Schema 1.4.4: ESPHOS als Ligand für die asymmetrischen Hydroformylierung.

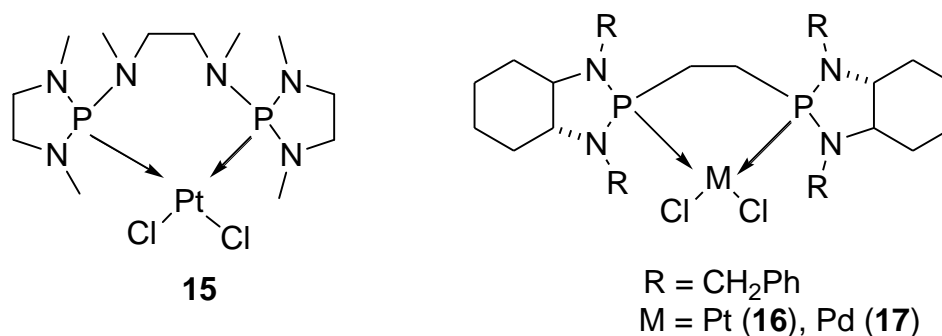
Dabei sind die zweizählige, C_2 -symmetrische Natur des Liganden und die stereochemisch gut definierte Umgebung, die durch die Koordination des Liganden am Metallzentrum erzeugt wird, von entscheidender Bedeutung für die hohe Enantioselektivität. Der besondere Vorteil des ESPHOS/Rh(I)-Katalysatorsystems ist, dass bei längeren Reaktionszeiten in derselben Reaktionslösung die weitere Hydrierung der Aldehyde zu Diolen erreicht werden kann. Dieser Schritt ist mit den gängigen P-Donorliganden nicht möglich und muss in einem separaten Schritt durchgeführt werden.



Schema 1.4.5: Einsatz von ESPHOS in der asymmetrischen Hydroformylierung von Vinylacetat und der anschließenden Hydrierung zu Propandiol (**d**) nach Wills et al.^[35]. Wie die Produktverteilung verdeutlicht, werden die verzweigten Aldehyde (**v**) gegenüber den linearen (**l**) bevorzugt gebildet.

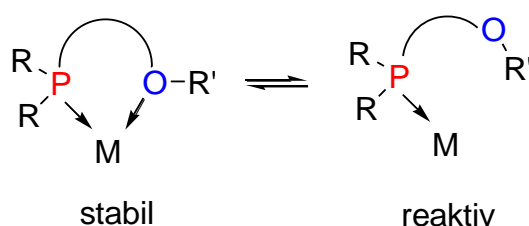
1.5. Diazaphospholidine als Metall-koordinierende Liganden

Die oben aufgeführten Beispiele zeigen, dass Diazaphospholidine überwiegend als ein- oder mehrzählige Liganden in der Katalyse eingesetzt werden. Dabei macht man sich die Eigenschaft zunutze, dass Diaminophosphane relativ weiche Basen darstellen und das freie Elektronenpaar am Phosphor zur Komplexbildung von Metallen genutzt werden kann. Verknüpft man Diazaphospholidine über eine Ethylen- oder N, N-Dimethylethylendiamin-Brücke (**15**), so erhält man zweizählige Chelatliganden, die mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen Komplexe bilden^[36]. Zwei Beispiele sind in Schema 1.5.1 dargestellt. Durch Variation der Brückenstruktur kann dabei deren Flexibilität und der Bisswinkel der beiden P-Donorfunktionen gesteuert werden, und somit auch die Klammerwirkung der beiden Phosphorgruppen. Chelatliganden dieses Typs sind stabiler gegenüber Oxidationsreaktionen und Luftfeuchtigkeit als einzählige Diazaphospholidine. Der Palladium(II)-Komplex (**17**) wurde in asymmetrischen allylischen Alkylierungen eingesetzt^[37]. Trotz seiner katalytischen Aktivität wurden jedoch nur geringe Ausbeuten und niedrige Stereoselektivitäten erreicht. Ein Grund ist wahrscheinlich, dass die sterische Hinderung durch die großen Substituenten an den Stickstoffatomen die Umsetzung erschwert. Einzählige Phenyl-substituierte Diazaphospholidine erwiesen sich als geeigneter für derartige Umsetzungen.



Schema 1.5.1: Diazaphospholidine als zweizählige Chelatliganden.

Eine Weiterentwicklung derartiger Liganden ist die Kombination zweier Donorzentren unterschiedlicher Härte zu sogenannten hemilabilen Liganden. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine starke und eine schwache, aber reversibel an das Metallzentrum koordinierende Gruppe aus. Die Gruppen können Phosphanylether ($R_2P(CR_2)_nOR'$), -ester ($R_2P(CR_2)_nCOOR'$) oder -amine ($R_2P(CR_2)_nNR_2'$) sein^[38]. Sie sind in der Lage, eine Koordinationsstelle vorläufig zu maskieren und anschließend während der Reaktion wieder zur Verfügung zu stellen (siehe Schema 1.5.2). Die Wirkung dieser Liganden beruht im Wesentlichen auf der Reduzierung der möglichen Katalysator-Substrat-Anlagerungen und der damit verbundenen Verringerung von Übergangszuständen und Reaktionswegen. Besonders in homogenen metallkatalysierten Transformationen hat sich dieser Typ Ligand als nützlich erwiesen^[39].

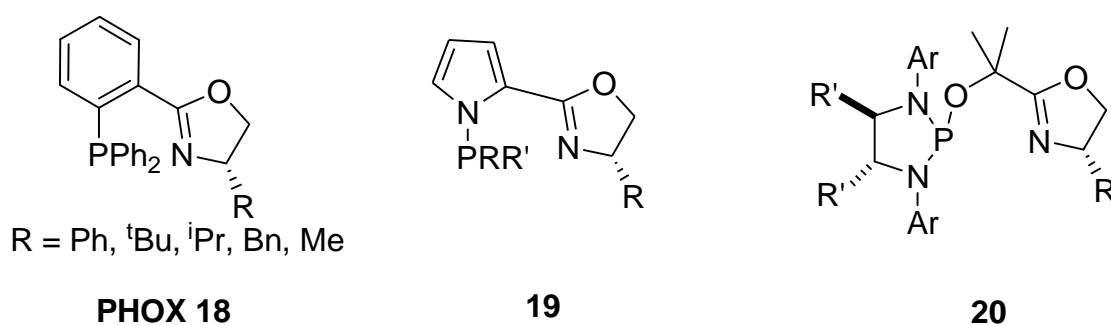


Schema 1.5.2: Hemilabile Liganden, die mit einer reversibel koordinierenden Gruppe das Metallzentrum chelatisieren.

Als besonders erfolgreiche Hybridliganden haben sich die sogenannten P,N-Liganden erwiesen. Hierbei wird ein Donorzentrum durch ein hartes Stickstoffatom besetzt und die reversible Koordination unterbunden. Die C_1 -symmetrische Struktur des Liganden und die unterschiedlichen Donoratome erlauben eine elektronische Differenzierung. Ein klassisches Beispiel eines P,N-chelatisierenden Liganden ist der von Helmchen^[40], Pfaltz^[41] und

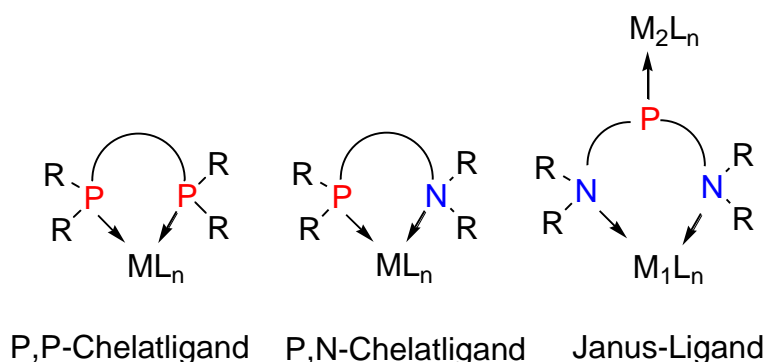
1. Einleitung

Williams^[42] hergestellte Phosphinoxazolinligand (**PHOX**) in Schema 1.5.3. Die Variation der PHOX-Struktur hat zu einer Vielzahl von neuartigen P,N-Liganden geführt, die in vielen katalytischen Reaktionen einsetzbar sind, wie z. B. Iridium-katalysierte Hydrierungen von Alkenen^[43], Rhodium-katalysierte Hydrosilylierungen von Ketonen^[44] und Transferhydrierungen von Ketonen^[45], und für sehr gute Enantioselektivitäten sorgen. Der Phosphoramidit-Oxazolinligand (**20**) entsteht aus der Kondensation eines Oxazolinalkohols mit einem P-Chloro-Diazaphospholidin und zeigt, dass sich Diazaphospholidine auch für derartige Liganden hervorragend einsetzen lassen^[46].



Schema 1.5.3: PHOX-Ligand (**18**) und zwei Strukturvariationen als Beispiele P,N-chelatisierender Liganden (**19, 20**).

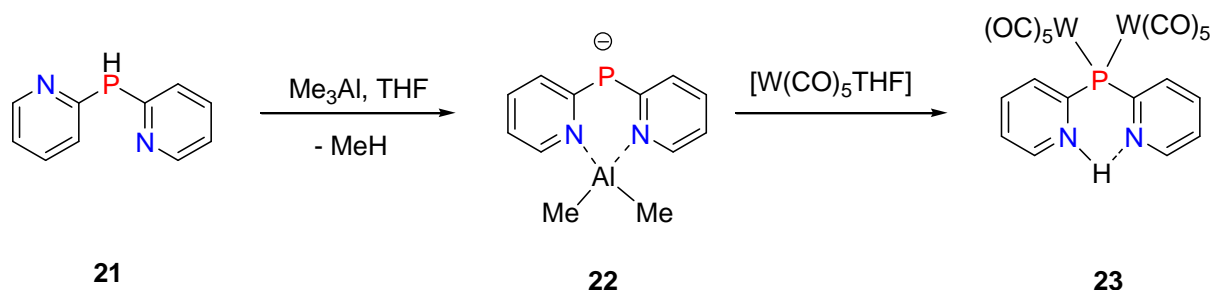
Während die bisher beschriebenen Liganden an dasselbe Metallzentrum binden und somit nur ein Metallfragment koordinieren, können P-zentrierte Januskopf-Liganden zwei unterschiedliche metallorganische Fragmente koordinieren. Schema 1.5.4 illustriert dabei das obige Design derartiger Liganden. Einige Beispiele derartiger Januskopf-Liganden werden im nächsten Abschnitt beschrieben und ihre Koordinationsmöglichkeiten aufgezeigt.



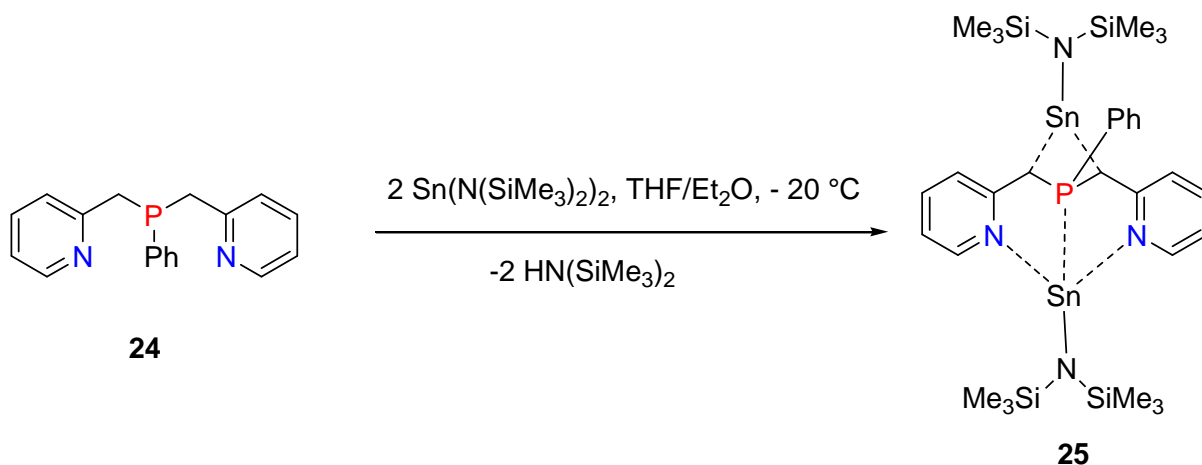
Schema 1.5.4: Di- und multidentate Phosphorliganden und ihre unterschiedlichen Koordinationsstellen.

1.6. Phosphorverbindungen als Januskopf-Liganden

Eine neue wichtige Klasse von Liganden stellen die sogenannten Janus-Verbindungen dar. Der Name Janus hat seinen Ursprung in der römischen Mythologie und beschreibt einen doppelköpfigen Gott. Seine Köpfe schauen in entgegengesetzte Richtungen und symbolisieren die Vergangenheit und die Zukunft, den Anfang und das Ende, oder aber auch den Eingang und den Ausgang. Das Konzept des Januskopf-Liganden beruht somit auf der Eigenschaft, einem Metall zwei unterschiedliche Koordinationsseiten zur Verfügung zu stellen. Dies wird durch den Einbau unterschiedlicher Donoratome, deren Elektronenpaare in entgegengesetzte Richtungen zeigen und nach dem HSAB-Konzept von Pearson unterschiedliche Härten besitzen, ermöglicht^[47]. Eine Vielzahl von phosphorhaltigen Januskopf-Liganden entwickelte die Arbeitsgruppe um Stalke^[48]. Einige dieser Liganden sind in Schema 1.6.1 - 1.6.3 dargestellt und demonstrieren ihre Funktionsweise. Elektronenreiche Heteroaromaten wie Pyridin oder Benzothiazol, stellen harte Donorfunktionen zur Verfügung, während ein Phosphoratom als weicherer Donor fungiert. Der in Schema 1.6.1 dargestellte Komplex (**21**), der ein Metallcarbonylfragment über das weiche Phosphoratom (**23**) und ein kationisches Dimethylaluminiumfragment über die Pyridin-N-Atome bindet (**22**)^[49], verdeutlicht dies. Durch den Einbau von Methyleneinheiten, die als verbrückendes Strukturelement den Abstand der Koordinationsstellen beeinflussen, wird die Flexibilität des Liganden vergrößert. Zudem können die Methyleneinheiten durch Deprotonierung auch als eigenständige Koordinationsstellen agieren. Komplex (**25**) entsteht durch eine Transaminierungsreaktion, wobei der Wasserstoff des extrudierten Bis(trimethylsilyl)amins von der Methyleneinheit stammt^[50].

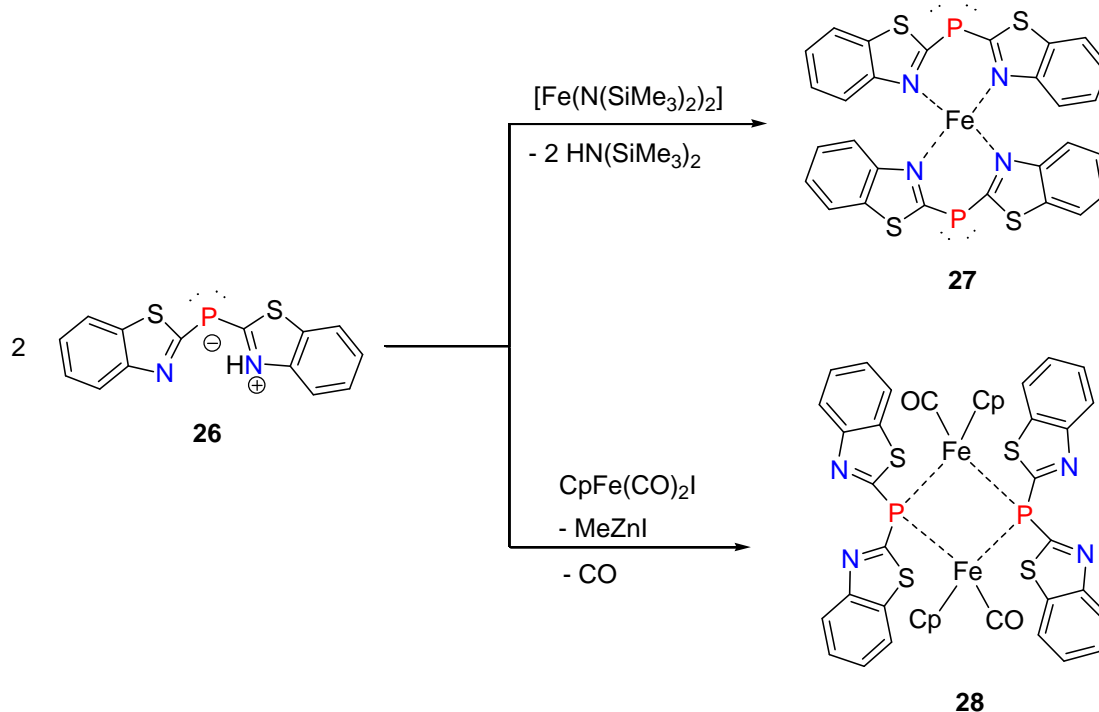


Schema 1.6.1: Ambidenter Januskopf-Ligand (**21**), der durch die Kombination zweier unterschiedlich harter Atome eine seitendifferenzierte Koordination ermöglicht.



Schema 1.6.2: Durch Deprotonierung der Methylenheiten erzeugter, dianionischer Januskopf-Ligand (**25**).

Das zwitterionische Bis(benzothiazol-2-yl)phosphan (**26**) beinhaltet ein divalentes Phosphoratom, da das H-Atom an ein N-Atom eines Benzothiazolrings koordiniert ist^[51]. Das aus **26** abgeleitete Anion stellt ebenfalls einen Januskopf-Liganden dar und kann sowohl über das P-Atom als auch über die entgegengesetzt ausgerichteten N-Atome an ein Metallzentrum binden.

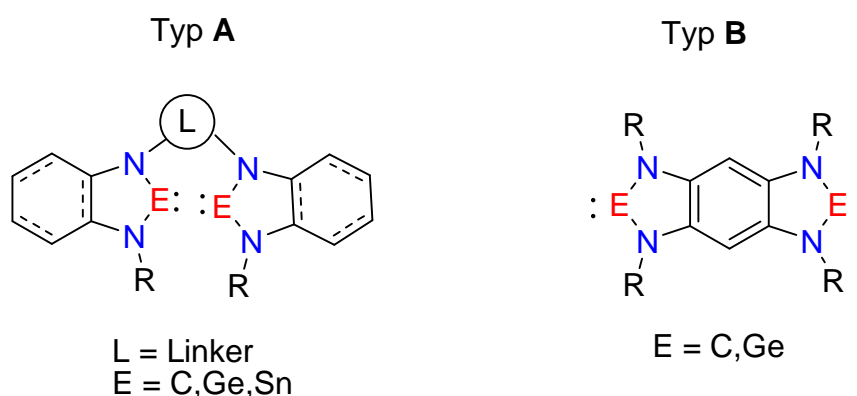


Schema 1.6.3: Januskopf-Ligand (**26**) und zwei verschiedene Metallkomplexe (**27,28**) desselben Elementes. Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann eine unterschiedliche Koordination ermöglicht werden.

1. Einleitung

Die in Schema 1.6.3 dargestellten Reaktionen zeigen, dass bei geschickter Reaktionsführung beide Seiten des Januskopf-Liganden durch das gleiche Metallkation gezielt adressiert werden können. Verbindung **27** stellt einen 14-Elektronen-Komplex dar und wird durch Extrusion von Bis(dimethylsilyl)amin und einer selektiven N,N-Chelatisierung erhalten. Verbindung **28**, die aus zwei μ_2 -verbrückenden FeCpCO-Einheiten besteht, repräsentiert dagegen einen 18-Elektronen-Komplex und ist durch eine endständige Koordination am Phosphor mittels Verlust von CO und Methylzinkiodid darstellbar^[52].

Eine weitere Klasse von Januskopf-Liganden leitet sich von Biscarbene ab, deren Donorzentren über ein starren Linker verbunden sind. Je nach der Struktur des Linkers werden Pincer-artige Biscarbene **A** oder Januskopf-Biscarbene **B** erhalten (Schema 1.6.4). Vertreter des Typs **A** können bei der Umsetzung mit geeigneten Übergangsmetallkationen Chelatkomplexe bilden und werden ausschließlich als Steuerliganden in der Übergangsmetallkatalyse eingesetzt^[53]. Die Wahl des Linkers steuert dabei den Bisswinkel und die für die Bindung zusätzlicher Liganden verfügbare Koordinationstasche am Metall. Bei den von Bielawski entwickelten Januskopf-Carbene^[54] (Typ **B**) stehen sich zwei linear ausgerichtete Carbeneinheiten gegenüber. Diese Ausrichtung wird erzielt, indem der Einbau beider Donorzentren in ein anneliertes Ringgerüst erfolgt.



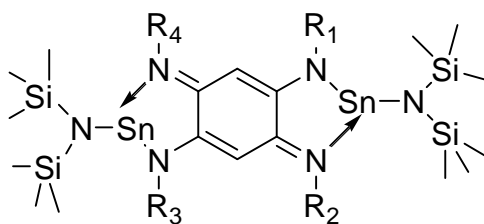
Schema 1.6.4: Pincer-artige Biscarbene (Typ **A**), die durch einen Linker (**L**) miteinander verbunden sind, und die von Bielawski entwickelten Januskopf-Biscarbene (Typ **B**).

Durch die Wahl des Linkers, der Heteroatome und der Substituenten an den Heteroatomen lässt sich eine große Variationsbreite erzielen. Durch Koordination an ein Übergangsmetallkation können bimetallische Komplexe dargestellt werden^[55]. Viele dieser Verbindungen zeigen polymeres Verhalten im Festkörper, zerfallen aber in Lösung in ihre

1. Einleitung

bimetallischen Monomere. Dabei wurde festgestellt, dass einige Vertreter dieser Bimetall-Carbenkomplexe supramolekulare Strukturen formen^[56].

Der Arbeitsgruppe von Hahn et al.^[57] ist es dabei gelungen, das Konzept der Januskopf-Biscarbene auf carbenanalogue Germylene auszuweiten. Diese Germylene zeigen im Festkörper eine polymere Kettenstruktur, die aus der π -Stapelwechselwirkung benachbarter Moleküle resultiert. Der Versuch, auch die entsprechenden Stannylene darzustellen, resultierte lediglich in der Isolierung der Verbindung (**29**). Während monofunktionelle Stannylene mit o-Phenylendiamingerüst (wo eine $2e^-$ -Oxidation des zentralen π -Elektronensystems erfolgt ist) gut bekannte Verbindungen darstellen^[57b], wird die Synthese der bifunktionellen Derivate offenbar durch die hohe Oxidationsempfindlichkeit der zentralen 1,2,4,5-Tetra(alkylamin)benzoleinheit verhindert.

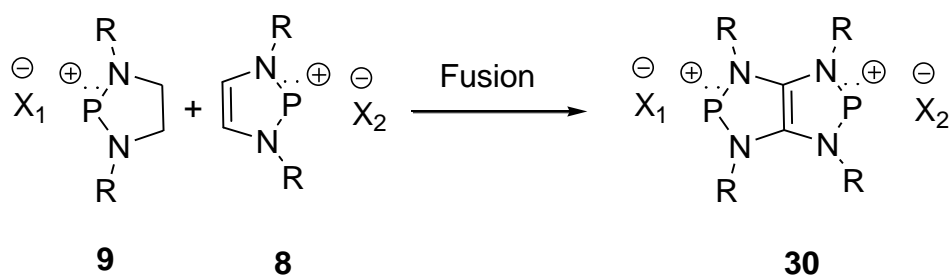


29

Schema 1.6.5: Isolierte R_1, R_3 -Bis-(neopentylamino)- R_2, R_4 -bis-(neopentylimino)-1,4-benzochinondiimin-bis(trimethylsilyl)zinn-Verbindung (**29**) nach Hahn et al^[55].

Die beiden letztgenannten Beispiele zeigen, dass aktuelles Interesse an der Entwicklung isoelektronischer Analoga von Januskopf-Biscarbenen besteht. Obwohl Diazaphospholene schon seit langem als Carbenanaloga bekannt und sehr gut untersucht sind^[58,59], wurde über Versuche zur Darstellung analoger Phospheniumionen bisher nicht berichtet. Ein sehr direkter Weg zu solchen Spezies wird durch die in Schema 1.6.6 dargestellte formale Fusion zweier cyclischer Phospheniumionen illustriert. Solche Dikationen sollten ebenfalls konjugierte π -Elektronensysteme und planare Strukturen besitzen, und wie die Biscarbene eine Januskopfartige Koordination an verschiedene Metallzentren erlauben.

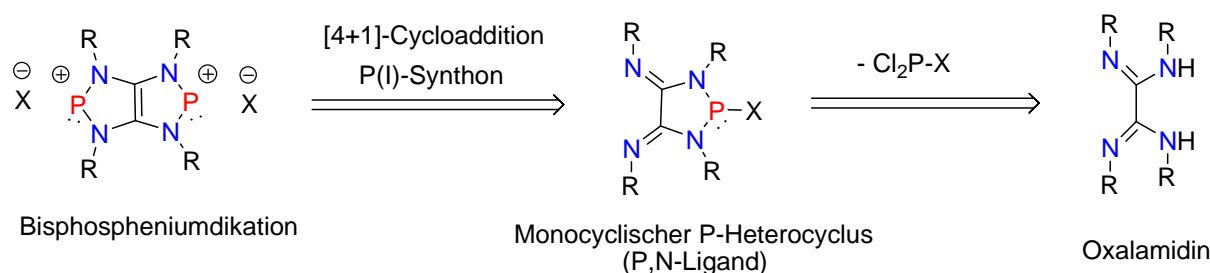
1. Einleitung



Schema 1.6.6: Erzeugung von Bisphospheniumdikationen (**30**) durch die formale Fusion eines Diazaphospholidinium (**9**) und eines Diazaphospholeniumrings (**8**).

1.7. Retrosynthetische Betrachtung

Die Frage nach einem praktischen Zugang zu Kationen vom Typ (**30**) kann durch eine retrosynthetische Analyse betrachtet werden (siehe Schema 1.7.1). Das Bisphospheniummoleküldikation könnte aus einem zuvor gebildeten P-Heterocyclus hervorgehen, welcher eine 1,4-Diazabutadieneinheit im Gerüst trägt und eine [4+1]-Cycloaddition mit einem P(I)-Synthon eingeht. Die monocyclische Phosphorverbindung könnte durch eine baseninduzierte Kondensation eines Diamins mit Halogenphosphanen hervorgehen. Durch das freie Elektronenpaar am Phosphor und die freie Diimineinheit würde diese monocyclische Verbindung zwei Koordinationsmöglichkeiten unterschiedlicher Pearson-Härte aufweisen, und somit die Eigenschaften eines Januskopf-Liganden besitzen. Ein Diamin-Diimin-Grundgerüst, welches für derartige Umsetzungen benötigt wird, kann auf die bereits bekannten Oxalamidine zurückgeführt werden.



Schema 1.7.1: Der monocyclische P,N-Ligand und das Bisphospheniummoleküldikation können retrosynthetisch formal aus dem Diamin-Diimin-Grundgerüst des Oxalamidins erzeugt werden.

2. Zielsetzung

Erstes Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung bislang noch unbekannter Diazaphospholidin-4,5-diimine (**I**). Es sollte ein einfacher und reproduzierbarer Syntheseweg gefunden werden, der sowohl die Variation der Substituenten am Phosphoratom, als auch am Oxalamidin erlaubt, da diese die sterischen und elektronischen Eigenschaften beeinflussen. Besonderes Augenmerk sollte zudem auf die Synthese Chlor-substituierter Diazaphospholidin-4,5-diimine gerichtet werden, da diese als mögliche Vorstufen für imin-funktionalisierte NHPs von Interesse sind. Zur Erzeugung dieser Kationen sollen Reaktionen unter Abstraktion des Chlorids mit Hilfe einer Lewis-Säure untersucht werden.

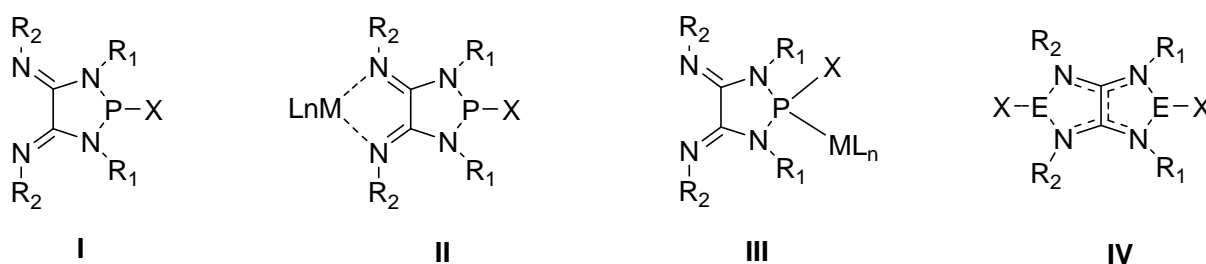


Abbildung 2.1: Zielmoleküle **I** sowie Untersuchungen zu ihren Koordinationseigenschaften **II/III** und die Umwandlung der Diimineinheit in einen zweiten heterocyclischen Ring **IV**.

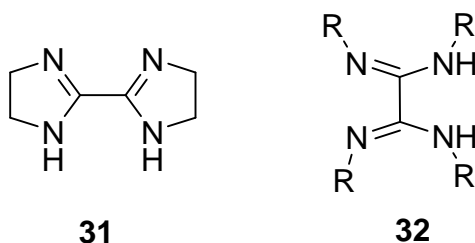
Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Untersuchung der Koordinationseigenschaften der dargestellten Diazaphospholidin-4,5-diimine. Von besonderem Interesse ist dabei festzustellen, inwieweit diese Verbindungen Metallfragmente über die Diimineinheit zu Komplexen (**II**) oder aber über den weicheren Phosphor zu Komplexen des Typs (**III**) binden können und somit Januskopf-Liganden darstellen. Eingehende Strukturuntersuchungen können dabei Aufschluss über die Stärke von σ -Bindungs- und π -Rückbindungsfähigkeit liefern.

Zusätzlich dazu soll untersucht werden, ob die Umwandlung der Diiminfunktion in einen zweiten heterocyclischen Ring möglich ist. Dies würde einen Zugang zu annellierten Heterocyclen vom Typ (**IV**) ermöglichen, die ebenfalls als potentielle Januskopf-Liganden von Interesse sind. Verbindungen dieses Typs könnten interessante intermolekulare Wechselwirkungen eingehen („ π -Stacking“) und sind als potentielle Vorstufen von Bisphospheniumionen von Interesse.

3. Synthese von Oxalamidinen

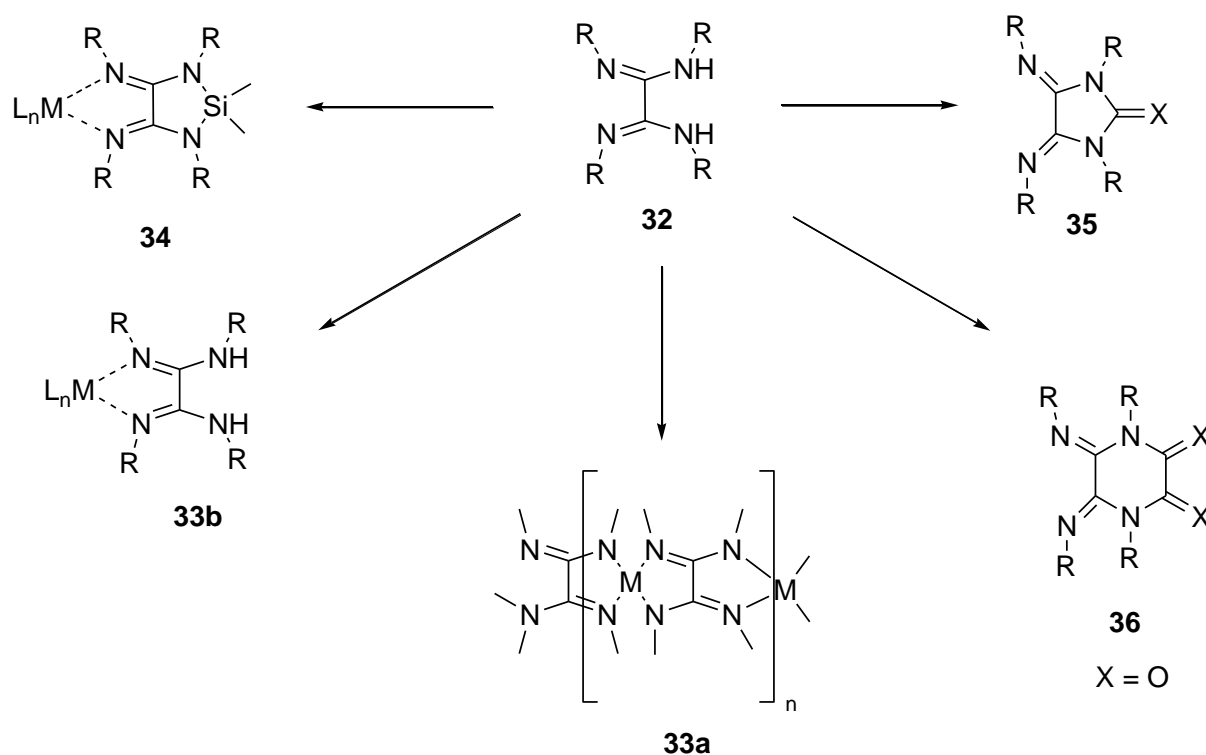
3.1. Generelle Betrachtungen zu Oxalamidinen

Die schon sehr lange bekannten Oxalamidine wurden erstmals 1846 von Forssell beschrieben, der die Einwirkung von Ethylendiamin auf Dithioamid untersuchte. Dabei konnte er das cyclische 2,2'-bis-2-Imidazolin (**31**) als Nebenprodukt isolieren^[60]. Anschließend folgte auch die Synthese der acyclischen Vertreter (**32**). Dass das Interesse an diesen Verbindungen bis heute noch nicht abgebrochen ist, beruht darauf, dass ihr aus einer 1,4-Diazabutadieneinheit und einer 1,2-Ethylendiaminfunktion bestehendes Diimin-Diamin-Gerüst nach Deprotonierung der Aminfunktionen einen 2-fach negativ geladenen, potentiell 4-zähligen Brückenliganden liefert. Umsetzungen mit verschiedenen Übergangsmetallen liefern homo- oder heteronukleare Zwei- oder Mehrkernkomplexe (**33a**)^[61]. Der erste dinukleare Komplex der Zusammensetzung $[\text{CpTi}(\mu\text{-Oxalamidinato})\text{TiCp}]$ wurde von Floriani et al.^[62] um 1970 beschrieben. Eine Vielzahl weiterer Mono- und dinuklearer Komplexe mit $\text{M}(\text{CO})_4$ - oder Cp_2Ti -Fragmenten wurden von Döring und Beckert^[63] synthetisiert, die auch einen sehr guten Überblick in die Struktur und die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen gaben. Derartige Verbindungen sind weiterhin attraktiv, da die Konstruktion von gut definierten linearen Komplexen die Synthese von Koordinationspolymeren ermöglicht, die für katalytische Anwendungen besonders interessant sind. Die μ -Oxalamidinatokomplexe können für vielfältige katalytische Prozesse eingesetzt werden, wie z. B. der C-C-Bindungsknüpfung^[64] und die Polymerisation und Oligomerisierung^[65] von Ethylen.



Schema 3.1.1: Cyclische (**31**) und acyclische (**32**) Oxalamidine.

3. Synthese von Oxalamidinen



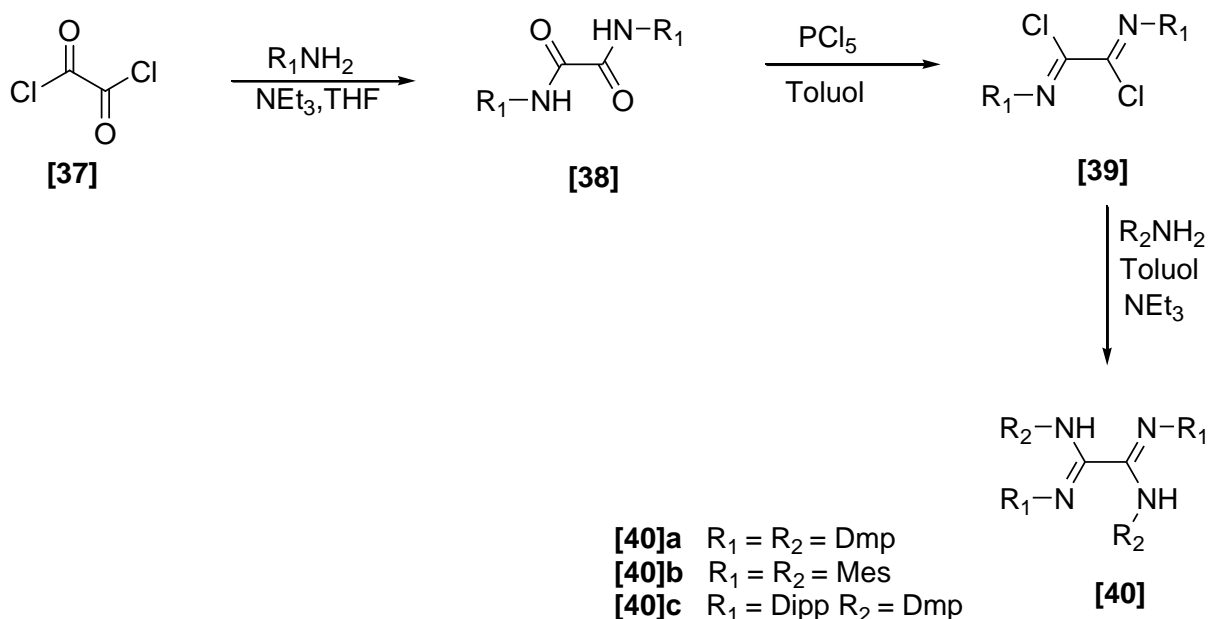
Schema 3.1.2: Ausgewählte Reaktionen der Oxalamidine.

Die Diimineinheit der Oxalamidine kann aber auch zur Komplexierung verschiedener Metalle verwendet werden (**33b**). Eine Vielzahl von Metallkomplexen der acyclischen als auch der cyclischen Oxalamidine ist mittlerweile bekannt und gut untersucht. Beckert et al. konnte durch Einwirkung von Basen den in Schema 3.1.2 dargestellten Silacyclus (**34**) synthetisieren und aufzeigen, dass die Aminfunktionen des Oxalamidins für derartige Umsetzungen zugänglich sind^[67]. Obwohl derartige Reaktionen möglich sind, wurden außer für (**34**) keine weiteren Umsetzungen mit anderen Hauptgruppenelementen berichtet. Tetraaryloxalamidine reagieren mit C2-Bausteinen (z. B. Oxalylchlorid) zu Piperazinderivaten (**36**) und mit C1-Bausteinen (z. B. Kohlensäurederivate) zu den entsprechenden Imidazolidinen (**35**). Beide Verbindungsklassen ermöglichen einen leichten Zugang zu einer Vielzahl heterocyclischer Systeme mit interessanten biologischen Eigenschaften und zu Naturstoffen^[66].

3. Synthese von Oxalamidinen

3.2. Darstellung der Aryl-substituierten Oxalamidine

Die hier verwendeten literaturbekannten Oxalamidine **[40]a+b** sowie das bislang noch nicht beschriebene **[40]c** wurden nach Beckert et al.^[68] hergestellt. Durch eine Optimierung der ursprünglich beschriebenen Aufarbeitungsstrategie konnten dabei höhere Produktausbeuten erzielt werden. Ein Überblick über die Synthese ist in Schema 3.2.1 dargestellt.



Schema 3.2.1: Synthese der gewünschten Oxalamidine **[40]a-c** nach Beckert et al.^[68]

Die Synthese beginnt mit der Kondensation eines Amins mit Oxalylchlorid **[37]** in Gegenwart von Triethylamin bei 0 °C in THF zum Oxalamid **[38]a-c**. Durch die Wahl des ersten Amins werden die Substituenten an der späteren Diiminfunktion festgelegt. Als nächstes erfolgt die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid zu den Imidoylchloriden **[39]a-c**. Diese werden im letzten Schritt mit dem zweiten Amin zu den Amidinen **[40]a-c** umgesetzt, wobei wiederum Triethylamin als Base zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffs eingesetzt wird.

Sowohl die Imidoylchloride **[39]a-c** als auch die Oxalamidine **[40]a-c** werden zunächst in Form brauner oder gelber Öle erhalten, die beide säulenchromatographisch aufgereinigt werden müssen. Nach der Aufreinigung werden die Oxalamidine als hellgelbe oder farblose, kristalline Feststoffe aus Methanol bzw. Toluol kristallisiert. Die Ausbeuten an **[40]a-c** betragen zwischen 56 und 83 %.

3. Synthese von Oxalamidinen

Die literaturbekannten Oxalamidine wurden durch die Aufnahme von NMR-Spektren und ihrem Vergleich mit den Literaturdaten^[69] identifiziert. Im Fall von **[40]c** sind die unterschiedlichen Amin- bzw. Imin-Substituenten klar im ¹H-NMR-Spektrum differenzierbar. Während die Signale der Diisopropylgruppen als zwei Dubletts im Spektrum erscheinen, grenzen sich die Signale der Dimethylgruppen deutlich als ein Singulet bei tieferem Feld ab. Alle drei synthetisierten Oxalamidine wurden außerdem röntgenkristallographisch analysiert. Die Molekülstruktur von **[40]c** soll im Folgenden näher besprochen werden. Die Strukturen der Oxalamidine **[40]a+b** sind zum strukturellen Vergleich in Abb. 3.2.2 dargestellt.

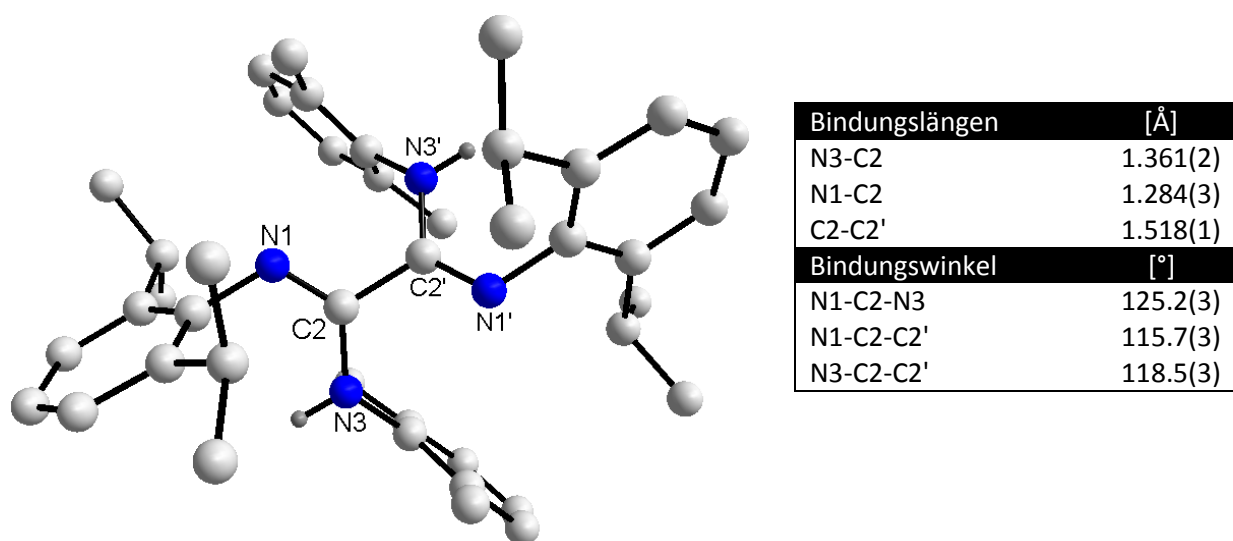
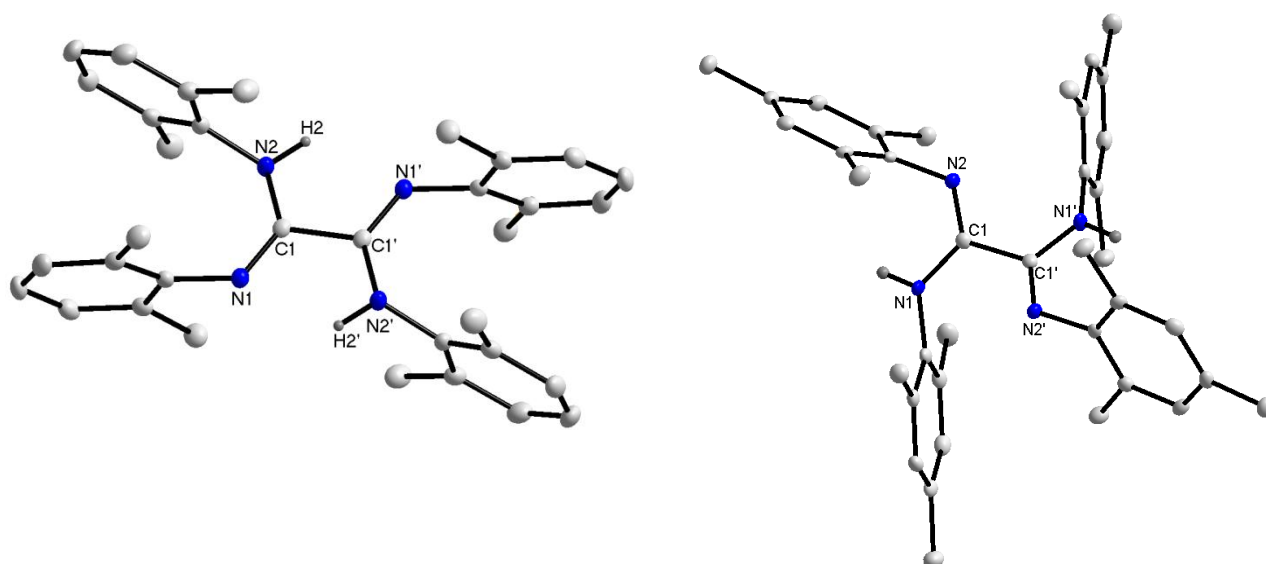


Abbildung 3.2.1: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur des Oxalamidins **[40]c** und wichtige Bindungslängen und -winkel. Die Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme der Amin-Wasserstoffe, der Übersicht halber weggelassen.

Einkristalle von **[40]c** wurden aus n-Hexan bei -20 °C erhalten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.2.1 dargestellt und zeigt, dass das Oxalamidin eine C₂-symmetrische, transoide Konformation annimmt. Diese starke Verdrillung der in sich planaren Amidineinheiten (Diederwinkel 44.1°) ist beim symmetrisch substituierten Teträphenyloxalamidin^[65] oder beim Tetra-2,6-dimethylphenyloxalamidin **[40]a** nicht zu beobachten. In diesen Molekülen liegen alle NCN-Atome in einer Ebene, so dass eine intramolekulare NH...N'-Wasserstoffbrückenbindung zwischen Amin und Imidgruppe ausgebildet werden kann. Da im sterisch überladenen Oxalamidin **[40]b** aber eine ähnliche Verdrillung wie in **[40]c** auftritt, ist dieser Effekt mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die größere Raumbeanspruchung durch die Mesityl- und Diisopropylsubstituenten zurückzuführen. Die C=N-Bindung in **[40]c** besitzt eine E-

3. Synthese von Oxalamidinen

Konfiguration und entspricht mit 1.284(3) Å einem typischen Doppelbindungsabstand. Auch der C2-N3-Abstand ist mit 1.361(2) Å typisch für eine Einfachbindung. **[40]a+b** zeigen nahezu identische Abstände. Die Werte weisen auf einen geringen Grad der Konjugation zwischen beiden NCN-Einheiten hin. Der N1-C1-N2-Bindungswinkel von **[40]b** (124.7(4)°) und **[40]c** (125.2(3)°) ist deutlich kleiner als bei **[40]a** (130.2(1)°) und kann eindeutig auf die Stellung der voluminöseren Substituenten zurückgeführt werden, die eine E/Z-Konfiguration bewirken. Die E/E-Konformation von **[40]a** wurde schon beim Tetraphenylloxalamidin^[63a] beobachtet und ermöglicht eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, die bei **[40]c** und **[40]b** nicht vorhanden ist.



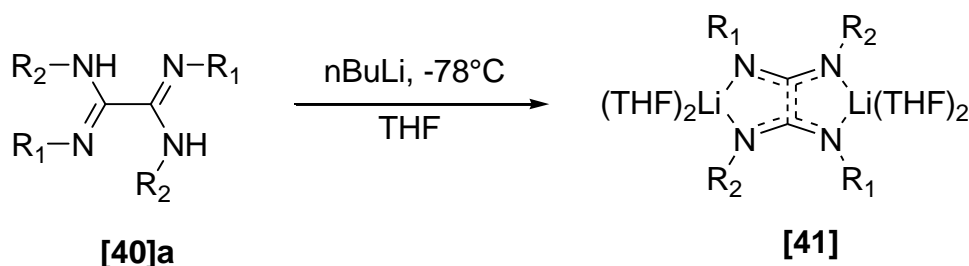
Bindungslängen	[Å]
N1-C1	1.283(2)
N2-C1	1.365(2)
C1-C1'	1.526(1)
H2-N1'	2.141(2)
Bindungswinkel	[°]
N1-C1-N2	130.2(1)
N1-C1-C1'	116.4(1)
N2-C1-C1'	113.4(1)

Bindungslängen	[Å]
N2-C1	1.275(1)
N1-C1	1.373(1)
C1-C1'	1.511(1)
Bindungswinkel	[°]
N1-C1-N2	124.7(4)
N1-C1-C1'	118.0(3)
N2-C1-C1'	117.0(6)

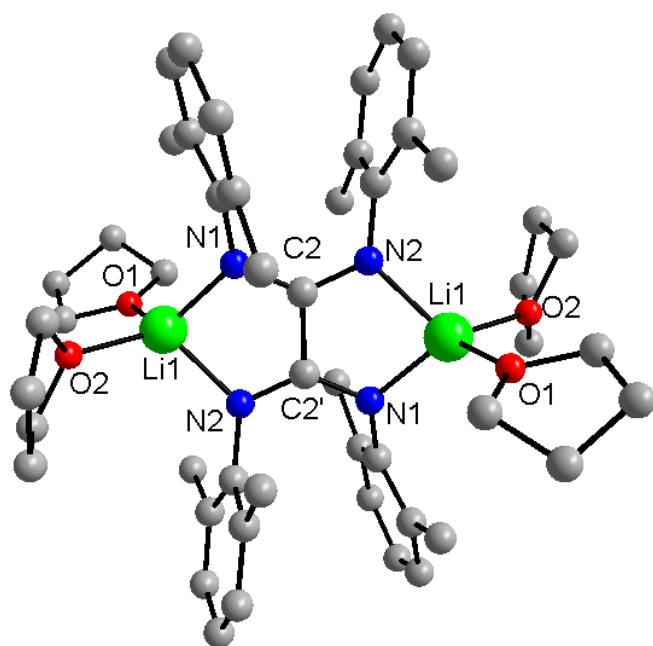
Abbildung 3.2.2: Links die Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von **[40]a**. Rechts die der Molekülstruktur von **[40]b**. Darunter die jeweils zugehörigen Bindungslängen und Winkel. Die Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme des Amin-Wasserstoffs, der Übersicht halber weggelassen.

3. Synthese von Oxalamidinen

Die Aminprotonen von **[40]a** können mit Basen wie Butyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF sehr einfach deprotoniert werden. Wie das Schema 3.2.2 zeigt, bildet sich dabei der Lithiumkomplex **[41]a**. Durch Einengen der Reaktionslösung konnten Einkristalle dieser Verbindung erhalten und strukturanalytisch charakterisiert werden. Die Molekülstruktur ist in Abb. 3.2.2 dargestellt und zeigt die doppelte Komplexierung der Alkalimetallionen durch jeweils eine Amidineinheit. Durch die zusätzliche Koordination zweier THF-Moleküle resultiert eine tetraedrische Umgebung am Lithiumkation. Durch die Komplexierung wird das gesamte NCN-Gerüst in eine Ebene gezwungen. Sowohl die Diimineinheiten als auch die Diamidanioneinheiten sind in trans-Position zueinander angeordnet. Erwähnenswert ist auch die Angleichung der Bindungsabstände zwischen N1-C2 und N2-C2 ($1.331(0)\text{ \AA}$ und $1.328(1)\text{ \AA}$). Die homogenen Bindungsabstände verdeutlichen, dass das Dianion delokalisiert und somit eine cis/trans-Unterscheidung nicht mehr möglich ist. Eine ähnliche Struktur wird von Floriani et al.^[62] für einen dinuklearen Tetratolyloxalamidinat-titan(III)-Komplex diskutiert, der im Gegensatz zu anderen Oxalamidin-Metallkomplexen keinen Endiamidanteil mehr enthält.



Schema 3.2.2: Deprotonierung des Oxalamidins **[40]a** mit Butyllithium zum Dilithium-Oxalamidinat **[41]a**.

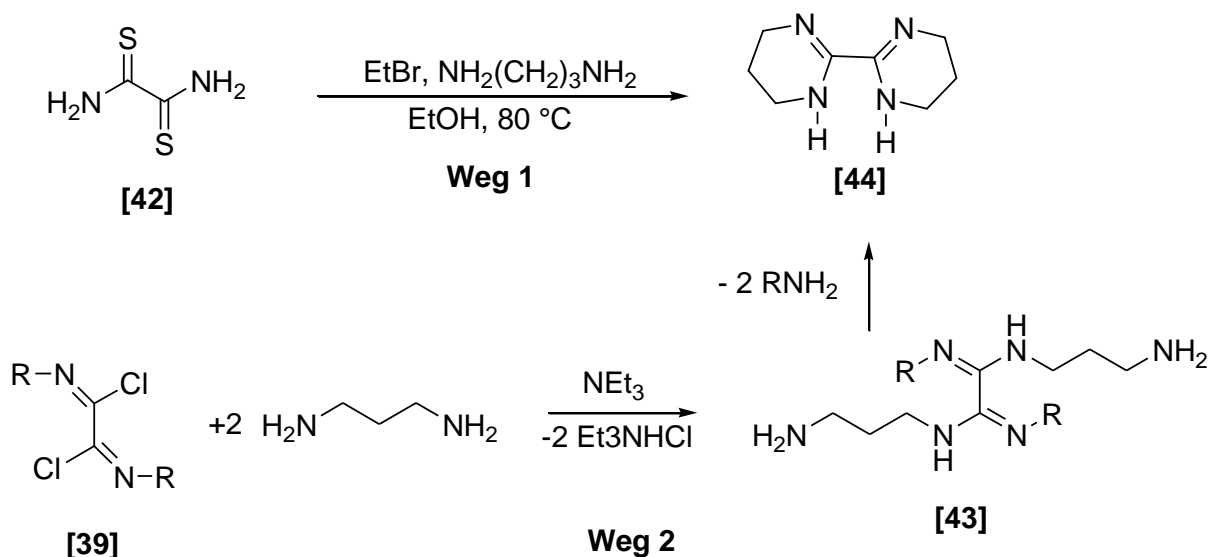


Bindungslängen	[Å]
N1-Li1	2.003(1)
N2-Li1	1.986(1)
N1-C2	1.331(1)
N2-C2	1.328(1)
C2-C2'	1.562(1)
Li1-O1	1.994(1)
Li1-O2	1.933(1)
Bindungswinkel	[°]
N1-Li1-N2	84.2(2)
N1-C2-C2	115.1(3)
N2-C2-C2'	114.4(2)
N1-C2-N2	130.5(3)
O1-Li1-O2	98.2(2)
O1-Li1-N1	120.8(2)
O2-Li1-N2	114.6(2)

Abbildung 3.2.2: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur des Lithium-Tetra-2,6-dimethylphenyl-oxalimidat-Komplexes [41] sowie wichtige Bindungsabstände und Winkel. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen.

3.3. Darstellung eines cyclischen Oxalamidins

In den acyclischen Amidinen [40]a-c ist die Ausbildung einer E-Konfiguration der Imineinheit bevorzugt, während für eine Cyclisierung die Ausbildung einer Z-Konfiguration (wie in [41]a dargestellt) notwendig ist. Der Einbau der Amidineinheit in eine cyclische Struktur erlaubt es, auch im Amidin schon eine Z-Konformation zu fixieren. Da sich dies günstig für eine spätere Cyclisierung erweisen könnte, soll auch ein cyclisches Amidin für die P-Heterocyclensynthese eingesetzt werden. Dabei fiel die Auswahl auf das 1,1,4,4,6,6-Octahydro-2,2-bipyrimidin [44], das erstmals von Nelson et al. beschrieben wurde^[70]. Die Synthese erfolgte über eine Variante einer zuvor von Wang und Bauman^[71] beschriebenen Methode (Weg 1 in Schema 3.3.1). Dabei wird Dithioamid [42] mit 1,3-Diaminopropan und Ethylbromid umgesetzt. Unter Freisetzung von Schwefelwasserstoff und Ammoniumsalz entsteht das Produkt in guten Ausbeuten. Eine alternative Darstellung von [44] wurde von Grüßing^[72] beschrieben (Schema 3.3.1, Weg 2). Reaktion von Imidoylchloriden [39] mit 1,3-Diaminopropan und Triethylamin liefert danach zunächst die N-Alkyl-Oxalamidine [43], die anschließend in einer unerwarteten Ringschlussreaktion unter Freisetzung eines primären Amins zu [44] cyclisieren.



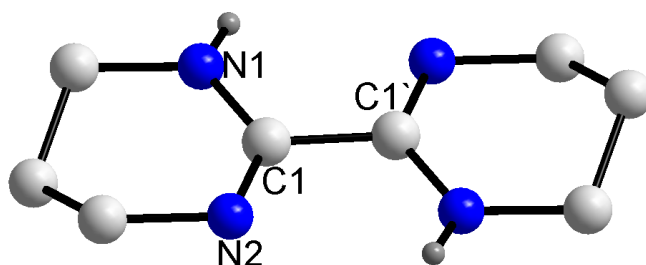
Schema 3.3.1: Darstellungsmöglichkeiten des cyclischen Oxalamidins [44].

Weg 1 wurde in dieser Arbeit bevorzugt, da dieser eine direkte Darstellung von [44] ermöglicht, ohne über den Umweg der Synthese des Imidoylchlorides gehen zu müssen. Die

3. Synthese von Oxalamidinen

Konstitution des Oxalamidins [44] wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Daten, Elementaranalyse und schließlich durch eine Kristallstruktur bestätigt.

Die in Abb. 3.3.1 dargestellte Molekülstruktur zeigt, dass beide NCN-Einheiten nahezu coplanar sind und in einer s-trans-Konformation vorliegen, welche die typische Konformation der sterisch weniger gehinderten Oxalamidine ist. Die C1-N2-Abstände und die C1-N1-Abstände weisen typische Werte für Doppelbindungen bzw. Einfachbindungen auf und belegen das Diimin-Diamin-Grundgerüst, ganz so wie es von Grüßing^[72] beschrieben wurde. Der C1-C1'-Abstand hat mit 1.517(1) Å einen für Einfachbindungen typischen Wert. Die Bindungsabstände in der cyclischen Oxalamidineinheit von [44] sind damit nahezu identisch mit denen im Aryl-substituierten Oxalamidin [40]c.



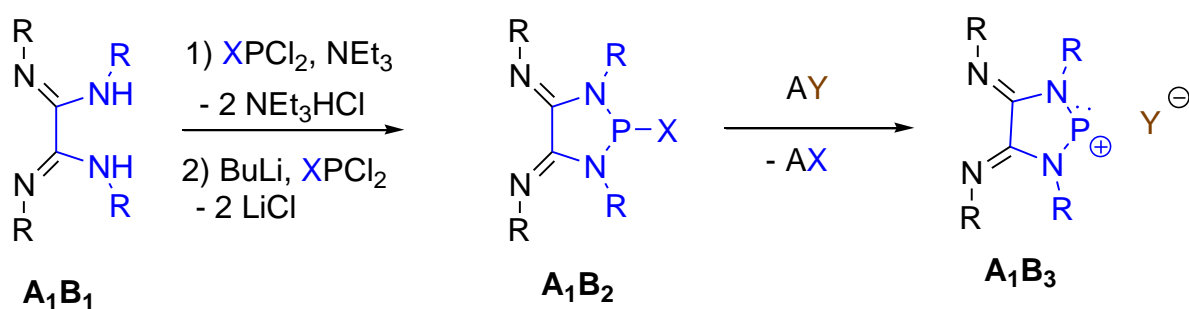
Bindungsabstände (Å)		Bindungswinkel (°)	
C1-N2 :	1.288(1)	N2-C1-N1 :	126.7(8)
C1-N1 :	1.350(1)	N1-C1-C1' :	115.1(4)
C1-C1' :	1.517(1)	N2-C1-C1' :	118.3(4)

Abbildung 3.3.1: Struktur des cyclischen Oxalamidins [44] mit Bindungsabständen und -winkeln.

Die geringe Abweichung vom 120° -Winkel für die trigonal planar koordinierten Kohlenstoffatome C1/C1' haben ihre Ursache in der Verdrillung der Sechsring-Heterocyclen. Da die Sechsringe keine Sessel- oder Wannenkonformation einnehmen können, wird Ringspannung abgebaut, indem die mittleren CH_2 -Einheiten nach oben bzw. nach unten abknicken.

4. P-substituierte monocyclische 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimine

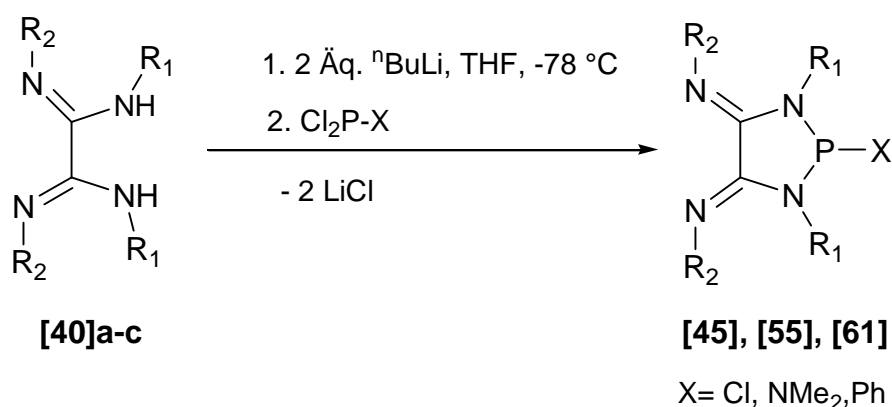
Prinzipiell ist es möglich, beide Seiten eines Oxalamidins in einen P-haltigen Heterocyclus umzuwandeln. Beckert et al. konnte durch Einwirkung von Basen wie NEt_3 oder $\text{Na}(\text{NSiMe}_3)_2$ auf ein Oxalamidin und anschließende Kondensation mit Dichlordiphenylsilan den in Schema 3.1.2 dargestellten Silacyclus (**34**) darstellen^[65]. Die bekannte Darstellung von Diazaphospholidinen durch baseninduzierte Kondensation von Dichlorphosphanen mit substituierten 1,2-Ethylendiaminen^{[73],[74],[75]} sollte Transformationen der beiden Aminfunktionen eines allgemeinen Oxalamidins (**A₁B₁** in Schema 4.1.1) in ein Diazaphospholidin (**A₁B₂**) ermöglichen. Die zweite Möglichkeit besteht in der Deprotonierung der aciden Aminprotonen unter Bildung des gezeigten Dilithium-Tetraaryl-oxalimidinat-Komplexes [**41**] und anschließender P-Heterocyclenbildung durch Salzeliminierung. Bei Einsatz von PCl_3 sollten entsprechende 2-Chloro-Derivate zugänglich sein, die über Halogenidabstraktion in Diazaphospholidiniumionen (**A₁B₃**) umgewandelt werden können.



Schema 4.1.1: Umwandlung der Aminfunktionen des Oxalamidins zu einem P-Heterocyclus und abschließende Halogenidabstraktion zur Darstellung eines Diazaphospholidiniumions.

4.1. Darstellung N-Aryl-substituierter Diazaphospholidin-4,5-diimine

Da bei der Synthese des Oxalamidins die Substituenten an den Stickstoffatomen schon vorher festgelegt wurden, soll hier die Variation des Substituenten am Phosphor untersucht werden. Das symmetrische Tetra-(2,6-dimethylphenyl)oxalamidin **[40]a** wurde mit unterschiedlichen Dichlorphosphanderivaten zu den gewünschten Diazaphospholidin-4,5-diimininen umgesetzt. Aufgrund ihrer Bedeutung als Edukte für weitere in dieser Arbeit durchgeführte Synthesen (z. B. ausgeführten Halogenidabstraktionen) wurden mehrere Chlor-1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimine mit unterschiedlichen N-Aryl-Substituenten hergestellt. Für einen strukturellen Vergleich wurde zusätzlich dazu ein Phenyl- und Dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin dargestellt. Die Kupplungsreaktion ist in Schema 4.2.1 dargestellt. Die Aminprotonen des Oxalamidins werden mit Butyllithium bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF deprotoniert. Durch anschließende Zugabe des entsprechenden Dichlorphosphans werden die entsprechenden Diazaphospholidin-4,5-diimine erhalten. Um das als Nebenprodukt erhaltene LiCl vom gewünschten Produkt zu trennen, muss der erhaltene Feststoff mehrmals in unpolaren Lösemitteln wie Diethylether oder Toluol aufgenommen werden und über eine Celite-Säule filtriert werden. Die Diazaphospholidin-4,5-diimine **[45]a-c**, **[55]** und **[61]** werden nach Aufarbeitung als hellgelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe in Ausbeuten von 63-83 % erhalten (Tabelle 4.1.1).



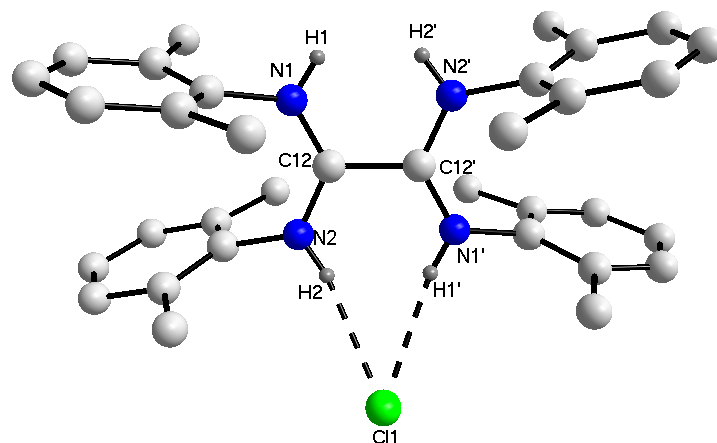
Schema 4.1.1: Darstellung der Diazaphospholidine-4,5-diimine **[45]a-c**, **[55]** und **[61]**.

Substituent X	R1	R2	Ausbeute [%]
Cl [45]a	Dmp	Dmp	74
Cl [45]b	Mes	Mes	63
Cl [45]c	Dmp	Dipp	76
NMe ₂ , [55]	Dmp	Dmp	65
Ph [61]	Dmp	Dmp	83

Tabelle 4.1.1: Ausbeuten dargestellter P-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimine.

Versuche, die 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimine durch baseninduzierte Kondensation mit Triethylamin als Base darzustellen, wie es für andere Diazaphospholidine beschrieben ist^[74,76], misslingen. Da die Diiminfunktion des Oxalamidins stärker basisch ist als das Triethylamin, wird der bei der Kondensation zum P-Heterocyclus freigesetzte Chlorwasserstoff bevorzugt von der vorhandenen Diimineinheit und nicht von der Hilfsbase Triethylamin abgefangen. Dadurch wird die Produktausbeute stark vermindert und die Aufarbeitung extrem erschwert. Als Hauptprodukt wurde hierbei lediglich das in Abb. 4.1.1 gezeigte Oxalamidinhydrochlorid isoliert, von denen das N-(2,6-Dmp)-substituierte Derivat [46] kristallographisch charakterisiert werden konnte.

Die Struktur von [46] zeigt ein vollständig planares NCN-Gerüst, indem beide Diimineinheiten protoniert wurden. Die Bindungslängen der Diimineinheit (N1-C12 bzw. N1'-C12') sind durch die Protonierung leicht vergrößert gegenüber den Abständen von [40]c (1.284(3) Å) und [44] (1.288(1) Å). Die Werte der Bindungslängen und -winkel ähneln denen von [41] (1.328(1) Å), sind jedoch geringfügig kleiner, da hier keine Anionendelokalisation vorhanden ist. Im Kristall bilden die durch NH...Cl-Brücken verbundenen Oxalamidinium- und Chloridionen eine unendlich lange Kette entlang der b-Achse aus (Abb. 4.2.2). Das Cl-Anion ist in der Kette irregulär von vier NH-Bindungen umgeben, die durch die verdrillte Anordnung der Oxalamidiniumeinheiten resultieren. Die NH...Cl-Abstände weisen mit einer Länge von etwa 2.4 Å einen typischen Wert für mittelstarke NH...Cl-Brücken auf^[77].



Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
N1-C12	1.291(1)	N1-C12-N2	127.1(4)
N2-C12	1.312(1)	N1-C12-C12'	118.6(4)
C12-C12'	1.533(1)	N2-C12-C12'	114.3(9)
H2-Cl1	2.422(2)	H2-Cl1-H1'	43.1(2)
H1'-Cl1	2.405(1)		

Abbildung 4.1.1: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur des Tetrakis-(2,6-dimethylphenyl)-Oxalamidin-Hydrochlorids [46]. Darunter wichtige Bindungslängen und -winkel. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen, mit Ausnahme der relevanten Aminprotonen, welche die $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Brückenbindungen aufbauen.

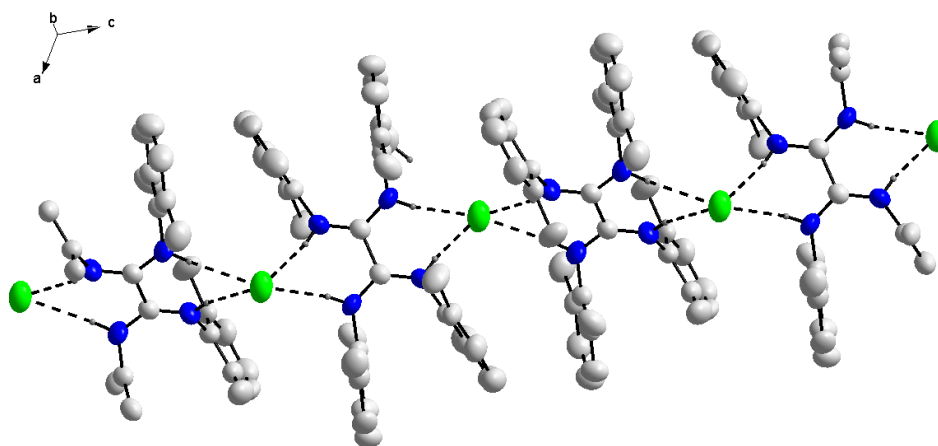
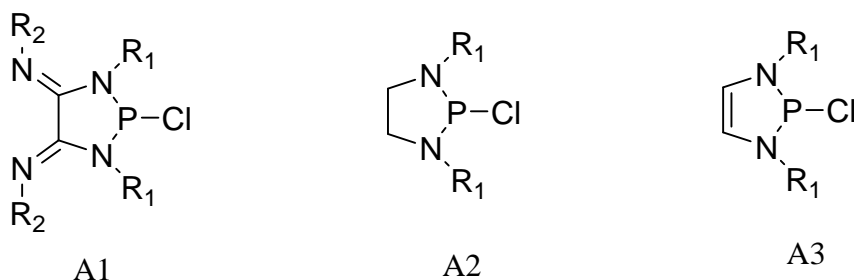


Abbildung 4.1.2: Kugel-Stab-Darstellung der Tetrakis-(2,6-dimethylphenyl)-Oxalamidin-Hydrochlorid-Ionenpaare, welche über $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Brücken verbunden sind und eine unendlich lange Kette im Kristall bilden.

4.2. 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

4.2.1. Spektroskopische Untersuchung der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Zwei der drei 2-Chloro-diazaphospholidin-4,5-diimine ([45]a und [45]b) zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum scharfe Singulettensignale. Im Fall von [45]c ist neben einem Hauptsignal bei $\delta = 134.8$ ppm noch ein zusätzliches Signal bei $\delta = 131$ ppm vorhanden, welches von etwas geringerer Intensität ist. Dieses Phänomen kann durch die Bildung zweier Isomere erklärt werden. Da hier ein gemischt substituiertes Diazaphospholidin vorliegt, deuten die beiden Signale darauf hin, dass sich die Stellung der Dipp- und Dmp-Gruppen an den endo- und exocyclischen Stickstoffatomen unterscheiden. Mehrere Versuche, [45]c umzukristallisieren und die beiden Isomere zu trennen, schlugen fehl. Überraschend ist allerdings die chemische Verschiebung dieser Verbindungen. Wie das Schema 4.2.1.1 zeigt, sind die Phosphoratome in allen drei Verbindungen stärker abgeschirmt als bei den verwandten Diazaphospholidinen (A2)^[71] und Diazaphospholenen (A3)^[78,79]. Das einzige Strukturbeispiel eines Diazaphospholidins mit einer ähnlich starken Abschirmung ist das 2-Chlor-1,3-diphenyl-1,3,2-diazaphospholidin mit einer Verschiebung von 137.2 ppm^[73]. Es scheint, als ob die Abschirmung bei voluminösen Substituenten geringfügig größer ist, allerdings kann aufgrund der geringen Zahl von Verbindungen keine exakte Aussage gemacht werden. Die ^1H -NMR-Spektren von [45]a+b zeigen aufgrund der P-Heterocyclenbildung im Vergleich zu den freien Oxalamidinen geringere Linienbreiten. Dagegen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von [45]c, wo die sperrigen 2,6-Diisopropylphenylgruppen an den Stickstoffatomen der Diimineinheit zu einer gehinderten Rotation der N-Aryleinheiten und wahrscheinlich auch zu einer Inversion der Imino-Stickstoffatome führt, sehr stark verbreiterte Signale.



Substituent	A1	A2 ^[71]	A3 ^[73]
R ₁ = R ₂ = Dmp	134.7	151.2	149.2
R ₁ = R ₂ = Mes	134.5	156.2	149.2
R ₂ = Dipp; R ₁ = Dmp	134.8		

Schema 4.2.1.1: ³¹P-NMR-Verschiebungen der Diazaphospholidine mit Diimineinheit (**A1**), ohne Diimineinheit, aber gesättigtem Backbone (**A2**), und der Diazaphospholene (**A3**) mit unterschiedlichen Substituenten.

Verbindung	v[cm ⁻¹]	Oxalamidin	v[cm ⁻¹]
[45]a	1656.5	[40]a	1639.9
[45]b	1666.1	[40]b	1637.7
[45]c	1660.9	[40]c	1635.3

Tabelle 4.2.1.1: Vergleich der v(CN)-Valenzschwingungen der freien Oxalamidine **[40]a-c** (rechts) und der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine **[45]a-c** (links).

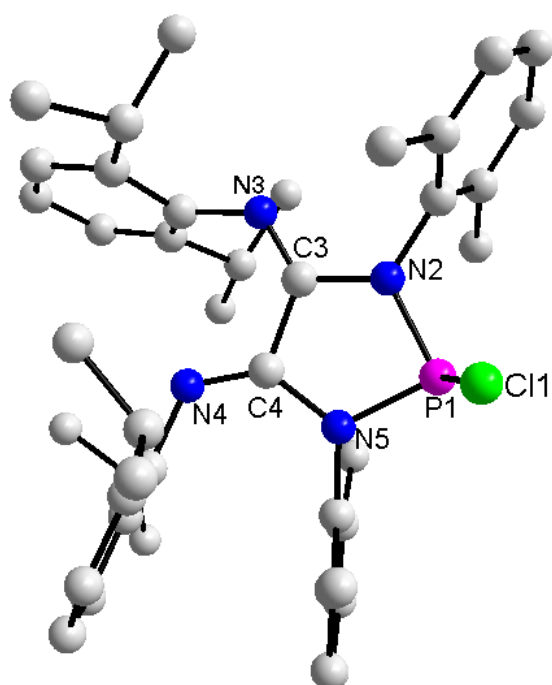
In den IR-Spektren von **[41]a-c** zeigt sich, dass die Banden der v(CN)-Valenzschwingungen im Vergleich zu den freien Oxalamidinen um 17-25 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen hin verschoben sind. Dies deutet darauf hin, dass als Folge der Heterocyclenbildung eine herabgesetzte π-Delokalisation in den Amidineinheiten resultiert, die zur beobachteten Verschiebung der C=N-Banden zu höheren Wellenzahlen hin bewirkt.

Eine Besonderheit ergibt sich auch aus der massenspektroskopischen Untersuchung der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine. Für alle drei Verbindungen konnte kein Signal für ein aus dem Molekülion durch Chloridabspaltung hervorgegangenes Phosphenium-

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Fragmentation nachgewiesen werden, welches für die Verbindungen **A2** und **A3** charakteristisch ist. Das intensivste Fragmentation resultiert aus der Abspaltung einer Methylgruppe aus den N-Arylsubstituenten, während das restliche Molekül intakt bleibt und danach unspezifisch zerfällt. Die Abwesenheit eines Phosphenium-Fragmentations in **[41]a-c** ist ein Indiz dafür, dass eine sehr starke P-Cl-Bindung vorliegt.

4.2.2. Kristallstrukturuntersuchung am 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin **[45]c**



Bindungslängen	[Å]
P1-C11	2.127(2)
P1-N2	1.700(4)
P1-N5	1.708(5)
C3-N3	1.267(6)
C4-N4	1.253(6)
C3-C4	1.521(7)
N5-C4	1.425(6)
N2-C3	1.390(6)

Bindungswinkel	[°]
N2-P1-Cl1	101.8 (2)
N5-P1-Cl1	103.9 (2)
N2-P1-N5	90.1 (2)
C3-N2-P1	117.1 (3)
N2-C3-C4	108.1 (4)
C3-C4-N5	108.3 (4)
C4-N5-P1	115.3 (3)
C4-N4-C34	123.7 (4)
C3-N3-C22	124.7 (4)

Abbildung 4.2.2.1: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von **[45]c**, daneben wichtige Bindungslängen und -winkel. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

Das 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin **[45]c** konnte aus n-Hexan bei -20 °C auskristallisiert und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die Kristallstruktur ist in Abb. 4.2.2.1 abgebildet, daneben sind wichtige Bindungsabstände und -winkel angegeben. Das auffälligste Strukturmerkmal ist die unterschiedliche Konfiguration der Diiminostickstoffatome. Diese Konformation lässt sich auf die intramolekulare

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Abstoßung zwischen den beiden freien Elektronenpaaren der Imino-Stickstoffatome zurückführen. Die nahezu parallel ausgerichteten Arylringe am N4- und N5-Atom scheinen übereinander zu liegen und lassen eine π - π -Wechselwirkung zwischen den beiden Arylgruppen vermuten. Die Untersuchung des Abstands ergibt einen Wert von 3.84(3) Å und beweist somit, dass dieser viel zu groß für eine π - π -Wechselwirkung ist. Die Dmp-Substituenten an den endocyclischen Stickstoffatomen stehen mit einem Diederwinkel von 86.7° beinahe senkrecht zur Ebene des Diazaphospholidinrings. Die Differenz zwischen den exocyclischen C3-N3/C4-N4 [1.267(6) / 1.253(6) Å] und den endocyclischen N2-C3/C4-N5 [1.390(6) / 1.4256(6) Å]-Bindungsabständen ist stärker ausgeprägt als im freien Oxalamidin [40]c und zeigt einen geringeren Grad der N-C-N-Konjugation innerhalb der Amidineinheiten an. Die Koordinationsgeometrie aller endocyclischen N-Atome ist trigonal planar (Summe der Bindungswinkel für N2: 359.5(11)°, und für N5: 356.7(10)°). Das Phosphoratom zeigt die für Diazaphospholidine erwartete pyramidale Koordination (Summe der Bindungswinkel am P1: 295.7(6)°), jedoch sind die P1-N2- und der P1-N5-Abstände mit 1.700(4) und 1.708(5) Å länger als in bekannten 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen (1.65 - 1.68 Å)^[76]. Im Gegensatz dazu sind die N2-C3- und die N5-C4-Abstände deutlich verkürzt (1.466-1.478 Å) und ähneln eher den Abständen von Diazaphospholenen^[78,79] (Tab. 4.2.2.1).

Bindungsabstand [Å]	A1	A2 ^[76]	A3 ^[78]
P-Cl	2.127(2)	2.236(7)	2.362(1)
P1-N2	1.700(4)	1.656(2)	1.678(2)
P1-N5	1.708(5)	1.664(2)	1.675(2)
N5-C4	1.425(6)	1.474(2)	1.398(2)
N2-C3	1.390(6)	1.474(3)	1.335(3)

Tabelle 4.2.2.1: Vergleich der P-Cl- sowie der endocyclischen P-N-Bindungslängen von **A1**-**A3**. Deutlich zu sehen ist der höhere Wert der endocyclischen Bindungslängen von **A1** und der verkürzte P-Cl-Abstand im Vergleich zu **A2** und **A3** (Schema 4.2.2.1). Zum Vergleich wurde jeweils die Dmp-substituierte Verbindung herangezogen.

Das Chlor-Atom nimmt eine Flagpole-Position ein. Der P-Cl-Abstand von 2.127(2) Å in [45]c ähnelt eher denjenigen acyclischer Diaminochlorphosphane [$d(\text{P-Cl}) = 2.13(6)$ Å] als jenen in 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen [$d(\text{P-Cl}) = 2.17 - 2.25$ Å]^[76] oder den 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen [$d(\text{P-Cl}) = 2.24 - 2.76$ Å]^[78].

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Die von Burck et al.^[78,79] bzw. Puntigam et al.^[76] für die beobachtete Aufweitung der P-Cl-Abstände und deren inverse Korrelation mit verkürzten P-N-Abständen wird als eine Folge der n(N)- σ^* (P-Cl)-Hyperkonjugation interpretiert. In den 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diiminen konkurrieren die elektronenarmen Iminogruppen zusammen mit der P-Cl Einheit um die freien Elektronenpaare der endocyclischen Stickstoffatome. Dieser Effekt schwächt die Hyperkonjugation zwischen den freien Elektronenpaaren der Ringstickstoffatome und dem antibindenden σ^* (P-Cl)-Orbital. Es wird weniger Elektronendichte in das antibindende σ^* (P-Cl)-Orbital übertragen, was zu einer P-Cl-Bindungslängenverkürzung führt, die jedoch einen höheren kovalenten Bindungscharakter besitzt. Als Folge davon sollte die Dissoziation in ein positiv geladenes N-heterocyclisches Diazaphospholidiniumkation-Fragment und ein Anion energetisch erschwert sein.

Zusammengenommen liefern alle beobachteten strukturellen und spektroskopischen Besonderheiten, wie:

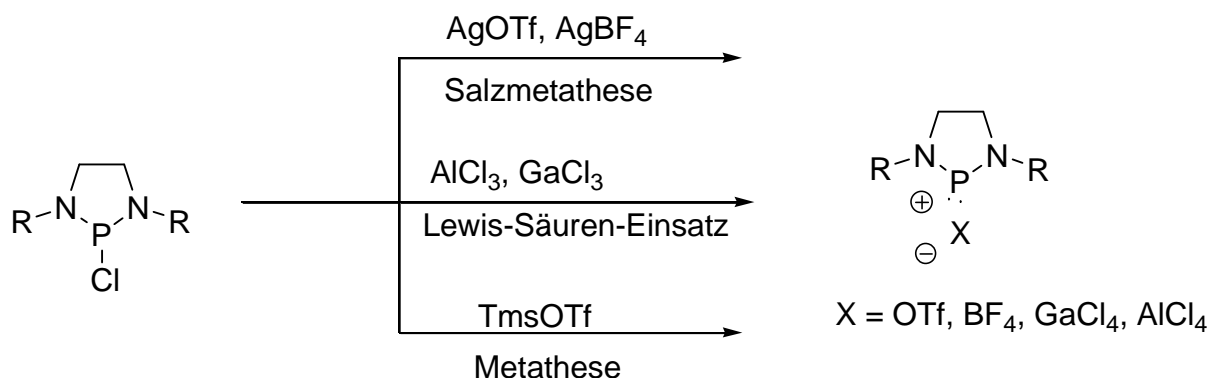
- die Verschiebung der ³¹P-NMR-Signale ins höhere Feld
- das Fehlen eines Phosphenium-Fragmentions im Massenspektrum
- die verkürzte P-Cl-Bindung sowie die verlängerten P1-N2- und P1-N-Bindungsabstände

eindeutige Indizien dafür, dass in diesen Molekülen eine andere Bindungssituation vorliegt als bei den bisher bekannten Diazaphospholidinen und Diazaphospholenen. Entscheidend sind hierbei offenbar die beiden Iminogruppen, deren elektronenziehender Charakter den Kovalenzanteil der P-Cl-Bindung stärkt und somit eine Chloridabstraktion erschweren sollte. Zudem sollte das dabei entstehende Kationenfragment durch die Diimineinheiten destabilisiert sein. Diese Hypothesen wurden im Zuge einer experimentellen Untersuchung zur Lewis-Säure-vermittelten Chloridabstraktion bestätigt.

4.3. Chemische Umsetzungen zur Darstellung eines Diazaphospholidiniumkations

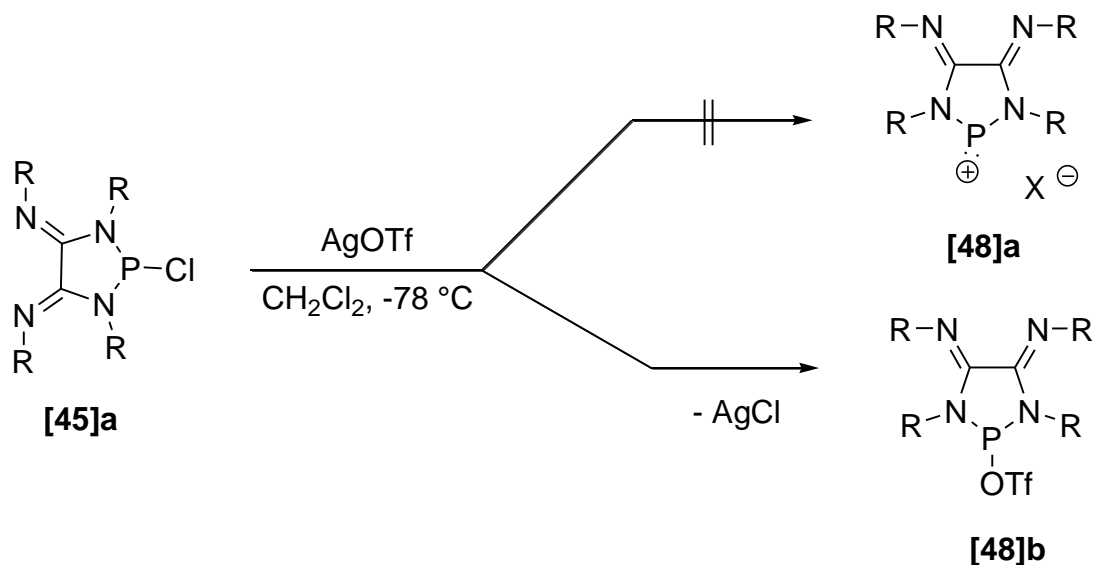
4.3.1. Generelle Betrachtungen

Diazaphospholidiniumionen werden am besten über eine heterolytische Spaltung der polaren kovalenten Element-Halogen-Bindung von P-Halogeno-Diazaphospholidinen erzeugt^[80,81]. Zu diesem Zweck werden die Halogenverbindungen mit Silbersalzen oder Trimethylsilyltriflat einer Anionenmetathese unterworfen. Die Halogenidionen werden dabei als Silberchlorid oder Trimethylsilylchlorid abgefangen und durch weniger nucleophile Gegenionen, wie das Triflat- oder das Tetraphenylborat-Anion ersetzt. Caputo et al.^[24] und Abrams et al.^[75] zeigten, dass die Umsetzung von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen mit Silbertriflat oder Trimethylsilyltriflat in guten Ausbeuten verlaufen. Auch die Umsetzung mit starken Lewis-Säuren führt zum gewünschten Produkt^[81]. Als geeignete Lewis-Säuren für derartige Transformationen haben sich im Allgemeinen Galliumtrichlorid oder Aluminiumtrichlorid erwiesen^[82]. Dabei ist die Koordinationsfähigkeit der Gegenionen entscheidend für die chemische und kinetische Stabilität des kationischen Diazaphospholidiniumfragments^[83]. Die Wahl des Anions spielt auch eine große Rolle bei der Löslichkeit in organischen Lösemitteln^[84]. Die Bildung eines Diazaphospholidiniumkations geht in der Regel mit einer starken Entschirmung des Phosphorkerns einher und führt zu einer Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals zu tieferem Feld. Aufgrund dieser unterschiedlichen Verschiebungen, die die neutralen Diazaphospholidine und die gebildeten Kationen besitzen, ist somit eine einfache und schnelle Identifizierung möglich.



Schema 4.3.1.1: Darstellungsmöglichkeiten eines Diazaphospholidiniumkations.

4.3.2. Reaktionen zur Darstellung von Diazaphospholidiniumionen



Schema 4.3.2.1: Umsetzung von [45]a mit Silbertriflat (AgOTf).

Die Umsetzung von [45]a mit Silbertriflat wurde in Dichlormethan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeführt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung orange und ein weißer Feststoff fiel aus. Der ausgefallene weiße Feststoff verfärbte sich nach zwei Tagen hellviolett, was ein Indiz dafür ist, dass Silberchlorid ausgefallen ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrats (Abb. 4.3.2.1, rotes Spektrum) zeigt ein einzelnes Singulett bei $\delta = 109\text{ ppm}$, welches gegenüber dem Signal von [45]a um etwa 25 ppm ins höhere Feld verschoben ist. Diese Verschiebung des Signals ist damit vereinbar, dass ein Chlorid-Triflat-Austausch stattgefunden hat, das Produkt jedoch nicht die erwartete ionische Struktur [48]a, sondern eine kovalente Struktur [48]b besitzt. Die Verbindung konnte trotz mehrfacher Versuche nicht isoliert werden.

Die obige Reaktion wurde mit Trimethylsilyltriflat wiederholt, allerdings wurde hier als Lösemittel Toluol gewählt. Die Reaktionsmischung wurde zur besseren Umsetzung einen Tag unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsspektrum ist in Abb. 4.3.2.1 (blaues Spektrum) gezeigt. Ein neues Signal bei $\delta = 113\text{ ppm}$ ist zu sehen, welches dem Produkt [48]b zuzuordnen ist. Die kleine Tieffeldverschiebung kommt durch das Lösemittel zustande. Das Spektrum zeigt auch zwei kleine Signale bei $\delta = 110\text{ ppm}$ mit sehr geringer Intensität. Das Auftreten mehrerer Signale zeigt, dass die Umsetzung mit Trimethylsilyltriflat unselektiver verläuft als mit Silbertriflat. Die Umsetzung bei höherer Temperatur und über einen längeren Zeitraum kann die Ursache dafür sein. Die Ausführung der Reaktion bei tieferen

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Temperaturen (80 °C) oder über kürzere Reaktionszeiten (4-5 h) zeigt keine weiteren Signale außer dem Eduktsignal.

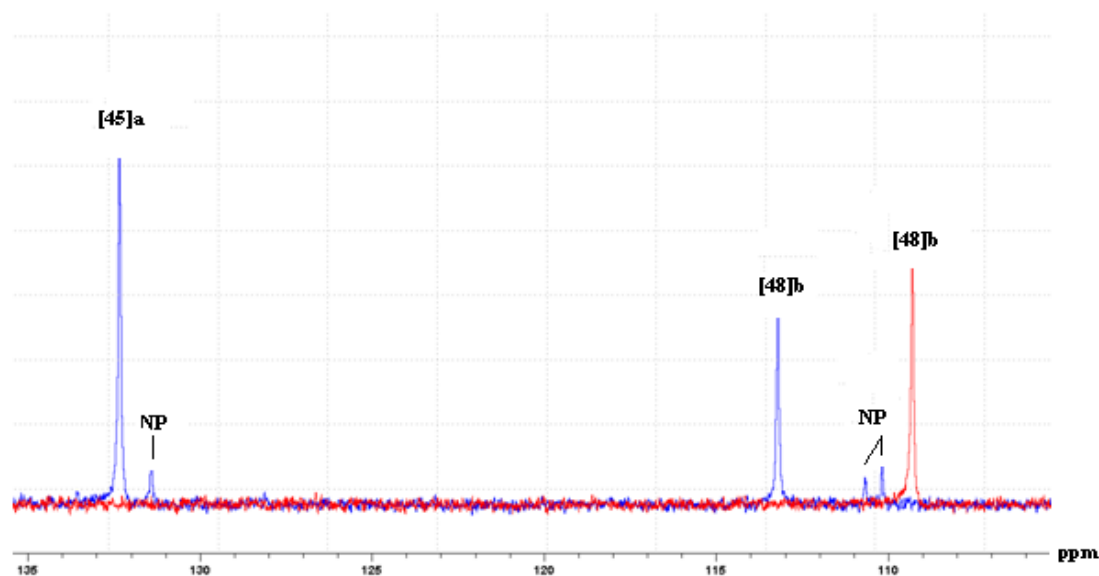


Abbildung 4.3.2.1: ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von **[45]a** mit TMSOTf (blaues Spektrum) und AgOTf (rotes Spektrum). Aus dem Spektrum wird ersichtlich, dass die Umsetzung mit AgOTf selektiver verläuft und keine Nebenprodukte (NP) liefert.

Als nächstes wurde versucht, die Chloridabstraktion mit Hilfe von GaCl_3 auszuführen. Im Unterschied zur Reaktion mit AgOTf oder Me_3SiOTf verläuft die Reaktion von **[45]a** mit GaCl_3 unspezifisch. Das Reaktionsspektrum zeigt neben dem Eduktsignal bei $\delta = 134$ ppm rechts und links davon Signale geringerer Intensität, die auf ringöffnende Zersetzungsprodukte schließen lassen (Abb. 4.3.2.2). Aus den oben aufgeführten Reaktionen wird deutlich, dass der Chloridsubstituent in **[45]a** sich nicht einfach mit einem Elektrophil abstrahieren lässt. Bei keinem der durchgeführten Experimente konnte ein für ein Diazaphospholidiniumkation charakteristisches ^{31}P -NMR-Signal beobachtet werden. Die ^{31}P -NMR-Spektren geben Hinweise auf unspezifische Zersetzungsreaktionen, wie im Falle der Reaktion mit GaCl_3 , oder aber sie sprechen für die Bildung einer kovalent gebundenen Spezies, wie im Falle der Reaktion mit Silbertriflat.

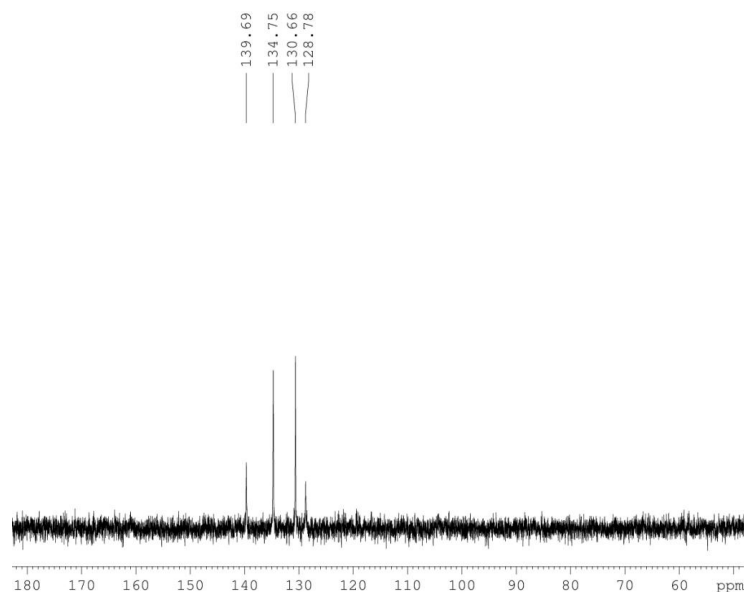
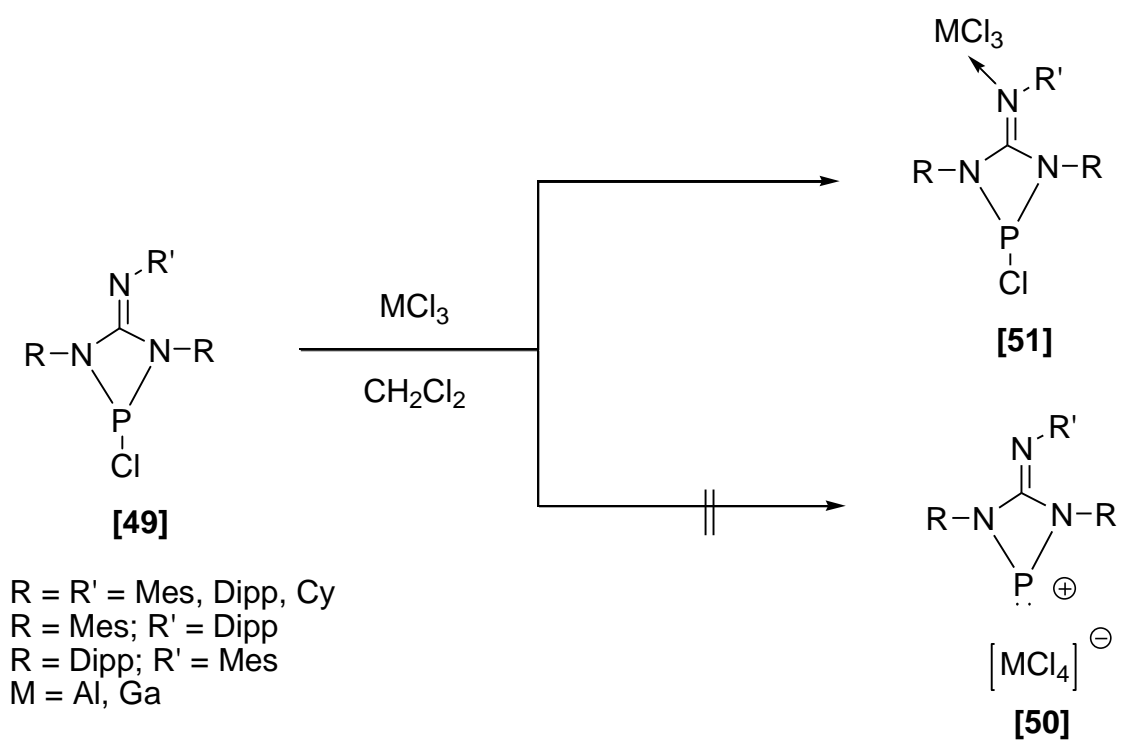


Abbildung 4.3.2.2: ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von [45]a mit GaCl_3 .

Ein ähnliches Reaktionsverhalten wurde kürzlich auch für ein Diazaphosphetan [49] mit einem einzelnen exocyclischen Iminosubstituenten beobachtet^[85]. Auch hier konnte der Chlorsubstituent nicht mit AlCl_3 oder GaCl_3 abstrahiert werden. Stattdessen koordinierte die Lewis-Säure an das freie Elektronenpaar des Iminostickstoffs am Rückgrat von [49]. Durch NPA-Analysen (Natural Population Analysis) der Elektronendichten wurde nahegelegt, dass solche Verbindungen aufgrund der Iminogruppe eine kovalente P-Cl-Bindung besitzen (Schema 4.3.2.2).

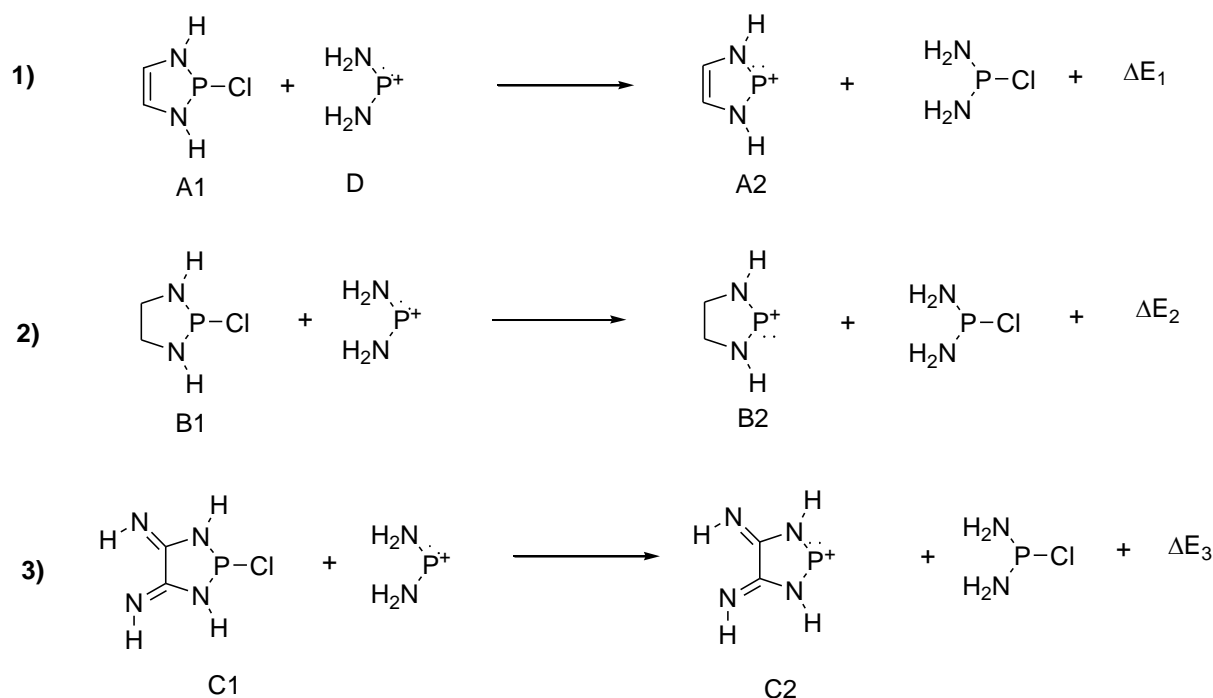
4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine



Schema 4.3.2.2: Das von Ragona et al.^[85] berichtete Diazaphosphetan **[49]**, welches einen einzelnen exocyclischen Iminosubstituenten trägt. Versuche, daraus ein N-heterocyclisches Phospheniumion **[50]** darzustellen, schlugen fehl. Stattdessen erfolgte die Metallkoordination an das Imin-N-Atom **[51]**.

4.4. DFT-Rechnungen an Chlor-substituierten 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diiminen

Das Scheitern der Versuche zur Chloridabstraktion aus [45]a lässt vermuten, dass die exocyclischen Imino-Gruppen einen nachteiligen Effekt auf die Stabilität des Diazaphospholidinium-Fragments ausüben und seine Bildung somit verhindern. Um die Ursache der experimentellen Befunde besser zu verstehen wurden DFT-Modellrechnungen durchgeführt. Hierbei wurden die relativen Gasphasenstabilitäten N-heterocyclischer Aminophosphoniumionen mit und ohne exocyclische Iminogruppen im Vergleich zum Diaminophosphonium-Ion $[(H_2N)_2P]^+$ über die Energien einer isodesmischen Chlorid-Übertragungsreaktion abgeschätzt (Schema 4.4.1).



	B3LYP/G-31+G*	B3LYP/G-31+G**	MP2/aug-ccpVDZ	CBS-QB3
1) $\Delta E_1/\text{kcal mol}^{-1}$	-18.5	-17.5	-23.8	-16.7
2) $\Delta E_2/\text{kcal mol}^{-1}$	-7.7	-7.5	-7.2	-6.7
3) $\Delta E_3/\text{kcal mol}^{-1}$	13.2	13.3	13.2	13.7

Schema 4.4.1: Isodesmische Chloridübertragungsreaktionen und die auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus berechneten Reaktionsenergien (in kcal mol^{-1}).

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Da in Gleichung 1-3 die Anzahl der neutralen und kationischen Produkte auf beiden Seiten der Gleichung unverändert bleibt, ist zu erwarten, dass Solvatationseffekte, die zu einer starken Gleichgewichtsverschiebung führen könnten, von untergeordneter Bedeutung sind. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts wurde auf eine Simulation derartiger Reaktionen in Lösung verzichtet.

Die generell negativen Reaktionsenergien ΔE_1 und ΔE_2 bestätigen die aus früheren Analysen erhaltenen Befunde^[86], dass die Bildung der N-heterocyclischen Kationen **A2** und **B2** gegenüber dem Diaminophospheniumion energetisch begünstigt ist. Demgegenüber belegt der berechnete Wert von ΔE_3 , dass **C2** deutlich ($+13\text{kcal mol}^{-1}$) weniger stabil ist als die Referenzverbindung. Der Differenzwert $\Delta E_3 - \Delta E_2$ zeigt, dass die durch den formalen Ersatz des C_2H_4 -Rückgrats in **B2** durch zwei Imingruppen verursachte Destabilisierung ungefähr $+20.9\text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Dieser Effekt ist nahezu doppelt so groß, wie die aus der Einführung einer zusätzlichen Doppelbindung resultierende aromatische Stabilisierung von **A2** gegenüber **B2** ($\Delta E_1 - \Delta E_2 -10.8\text{ kcal mol}^{-1}$).

Aus der Analyse der berechneten Werte für die P-Cl-Bindungsabstände, Wiberg Bindungsindices und Elektronendichten an bindungskritischen Punkten der P-Cl-Bindung für die Modellsubstanzen **A2**, **B2** und **C2** geht hervor, dass die abnehmende Kationenstabilität von **A2** zu **C2** also mit einer zunehmenden Bindungsverkürzung und damit einhergehenden Erhöhung der Kovalenz in den Neutralmolekülen korreliert.

	P-Cl / Å	ρ / a.u.	WBI	q(P)/a.u.	q(Cl)/a.u.
A1	2.267	0.0872	0.6905	1.206	-0.477
B1	2.305	0.0822	0.6334	1.162	-0.500
C1	2.185	0.1030	0.8055	1.193	-0.376

Tabelle 4.4.1: Auf B3LYP/G-31+G**-Niveau berechnete P-Cl-Bindungsabstände, Elektronendichten an bindungskritischen Punkten (ρ), und aus Natural Population Analysis berechnete Wiberg-Bindungsindices und Atomladungen $q(\text{P})$, $q(\text{Cl})$, der Modellverbindungen **A1**, **B1** und **C1**.

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

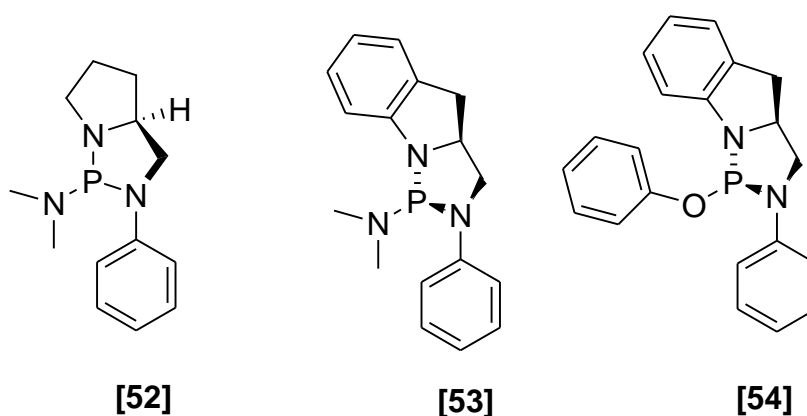
Die Abnahme der aus NPA erhaltenen Atomladungen $q(\text{Cl})$ am Chloratom und die zunehmende P-Cl-Bindungsverkürzung können in Anbetracht der Resultate vorheriger Studien^[74,78] auch als Folge einer Abnahme der Hyperkonjugation zwischen den Stickstoff-lone pairs und dem σ^* -(P-Cl)-Orbital betrachtet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Diimineinheiten am heterocyclischen Ring eines 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidins die P-Cl-Bindung stabilisieren und gleichzeitig das aus einer Chlorid-Abstraktion resultierende Kation destabilisieren. Dies macht die P-Cl-Bindung belastbarer und unempfindlicher gegenüber einem Substituentenaustausch mit Elektrophilen. Das Zusammenspiel beider Effekte führt zu einer vernünftigen Erklärung, warum die Reaktionen zur heterolytischen Chloridabstraktion nicht das gewünschte Ergebnis liefern. Eine derartige, ungewöhnliche Bindungssituation ist bei den bisherigen Diazaphospholidinen noch nicht beobachtet worden und außer bei [49] bei derartigen Molekülen nicht bekannt.

4.5. 2-Amino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

4.5.1. Allgemeine Betrachtungen zu Trisaminophosphane

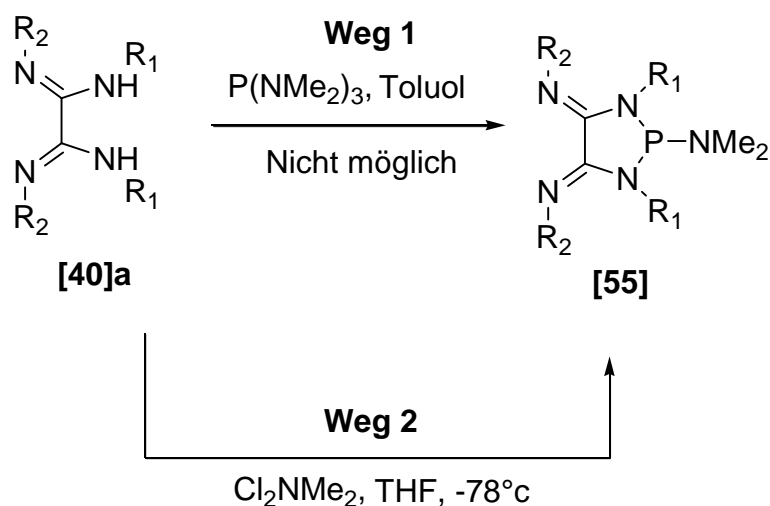
Trisalkylaminophosphane sind schon seit langem Gegenstand intensiver Forschungen^[87a,b]. Dies liegt daran, dass die Phosphor-Stickstoff-Bindung nicht als gewöhnliche Einfachbindung betrachtet werden kann. Elektrostatische Effekte und negative Hyperkonjugation begünstigen verkürzte Bindungslängen und formale sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome^[87c]. Diese geometrischen Veränderungen am Stickstoffsubstituenten beeinflussen wiederum die elektronischen Eigenschaften am Phosphoratom. So agiert ein pyramidaler Aminosubstituent als eine elektronenziehende Gruppe, während ein sp^2 -hybridisierter Aminosubstituent als π -Donor betrachtet werden kann^[88], was diese Verbindungen als Liganden für Übergangmetallkatalysierte Umsetzungen interessant macht. Darüber hinaus lässt sich die Dimethylaminoeinheit sehr leicht derivatisieren^[89]. Dies führte in letzter Zeit zur Darstellung chiraler Dimethylaminodiazaphospholidine **[52, 53]**, deren Derivate **[54]** sich als chirale Liganden in enantioselektive Übergangmetallkatalysen einsetzen lassen^[90]. Im Gegensatz zu den 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen kann bei einem 2-Dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin durch das lone-pair der Dimethylaminoeinheit auch eine $n(\text{NMe}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{P-N}_{\text{Ring}})$ Ladungsübertragung erfolgen.^[25]



Schema 4.5.1.1: Chirale Dimethylamino-Diazaphospholidinylidene Liganden **[52, 53]** und ein Derivat **[54]** davon.

4.5.2. Synthese und spektroskopische Untersuchungen am 2-N,N-Dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [55]

Versuche das 2-Dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [55] durch Kondensation des Oxalamidins [40]a mit Tris(dimethylamino)phosphan unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Dimethylamin in Toluol darzustellen, wie es Malavaud et al.^[91] für 2-(N-alkyl)-1-Aminobenzole beschrieben hat, führten nicht zum gewünschten Produkt (Schema 4.5.2.1, Weg 1). Auch hier musste in situ erst das Dichlordimethylaminophosphan erzeugt werden, welches mit dem lithiierten Oxalamidin zum gewünschten Produkt umgesetzt werden konnte (Weg 2). Möglicherweise ist die hohe Basizität der Oxalamidine hinderlich oder die Reaktion kinetisch gehemmt, so dass [55] nicht über den Weg 1 zugänglich ist. [55] zeigt eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

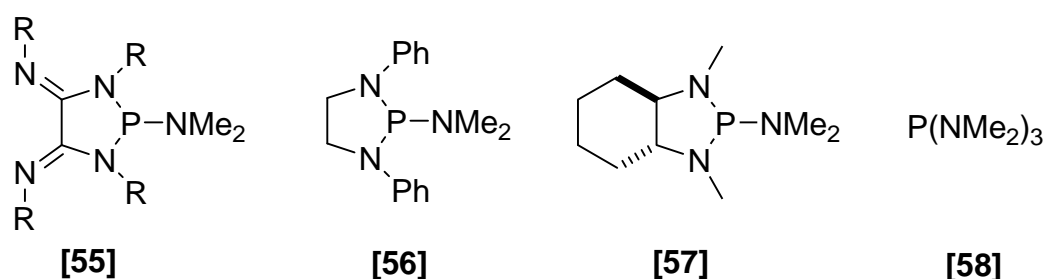


Schema 4.5.2.1: Darstellung des 2-N,N-Dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimins [55].

Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt [55] ein scharfes Singulettsignal, das bei δ = 90 ppm liegt und das Signal von [55] im Vergleich zu den üblichen chemischen Verschiebungen von Triaminophosphanen (um 120 ppm, siehe Bsp. in Schema 4.5.2.2) deutlich abgeschirmt^[92,93] ist. Lediglich das Signal für das 2-dimethylamino-1,3-diphenyl-diazaphospholidin [56] ist mit 97.6 ppm in der Nähe des beobachteten Signals für [55]. Diese Ausnahme ist wahrscheinlich auf die spezielle Stellung der Phenylsubstituenten an den Stickstoffatomen zurückzuführen. Ein ähnlicher Effekt ist bei den 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinen zu beobachten, wo die

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Phenylsubstituenten an den Stickstoffatomen ebenfalls eine Hochfeldverschiebung bewirken^[76].



	[55]	[56] ^[92]	[57] ^[93]	[58] ^[94]
$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ppm	90	97.6	122.5	120

Schema 4.5.2.2: Chemische Verschiebungen verschiedener 2-Dimethylamino-substituierter Diazaphospholidine und Trisdimethylaminophosphan, als acyclischer Vertreter.

Das ¹H-NMR-Spektrum von [55] zeigt ebenso wie [45]c verbreiterte Signale, die aus der gehinderten Rotation der Arylsubstituenten herrührt. Der Dimethylaminosubstituent zeigt ein sehr breites Singulett und nicht die für solche Verbindungen typische Dublettaufspaltung.

Das EI-Massenspektrum von [55] (70 eV, 540 K) zeigt ein Fragmentation bei m/z = 531.3 einer relativen Intensität von 22 %, dass durch Abspaltung des Dimethylaminosubstituenten unter Bildung eines Diazaphospholidiniumkations entsteht.

4.5.3. Kristallstrukturuntersuchung am 2-Dimethylamin-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [55]

Von der Verbindung [55] konnten aus Diethylether bei +4°C Einkristalle gewonnen werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltene Struktur ist in Abb. 4.5.3.1 abgebildet.

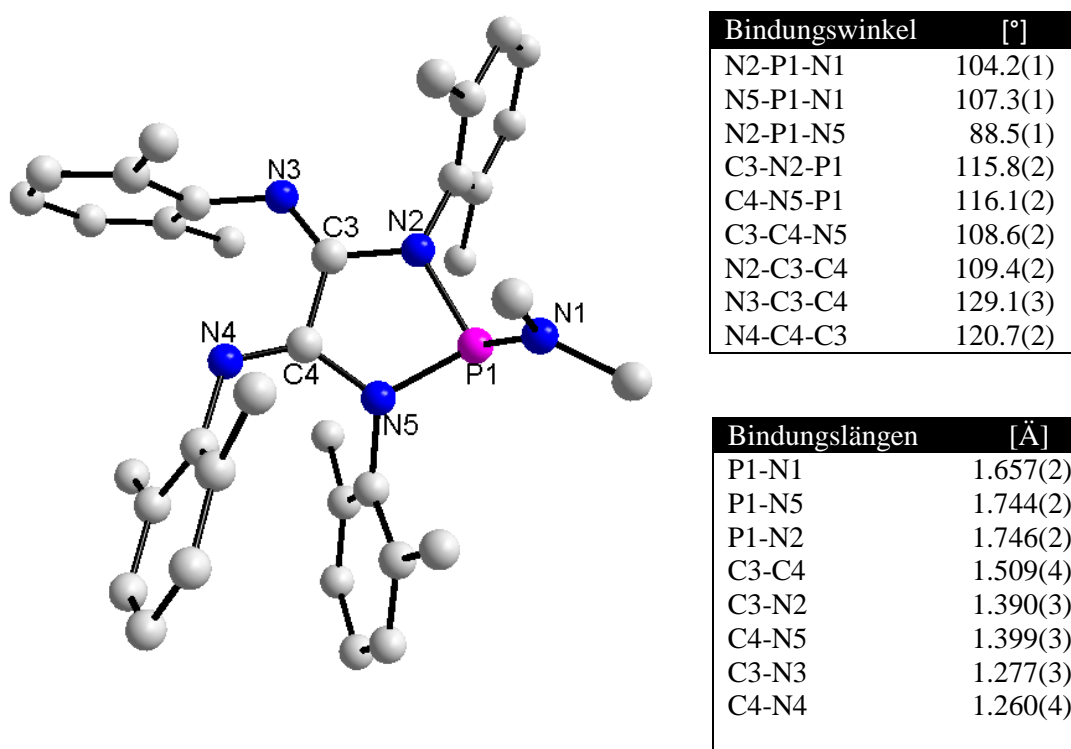


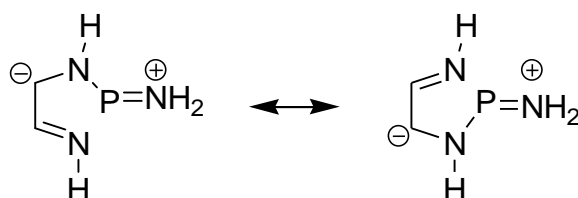
Abbildung 4.5.3.1: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von [55] im Kristall mit ausgewählten Strukturparametern. H-Atome wurden der Übersicht halber weggelassen.

Analog zum 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [45]c liegt auch in [55] eine gemischte E/Z-Konfiguration in der Diimineinheit vor. Die N-Dimethylaminoeinheit nimmt auch hier die Flagpole-Position ein, der Diederwinkel zwischen dem P-Heterocyclus und des exocyclischen Dimethylaminosubstituenten beträgt 84.9° und zeigt, dass dieser beinahe senkrecht zum Fünfringheterocyclus steht. Sowohl das exocyclische, als auch die endocyclischen N-Atome sind planar koordiniert (Summe der Bindungswinkel: N1 = 358.9(4)°, N2 = 357.5(6)° und N5 = 355.9(6)°).

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Das Phosphoratom ist pyramidal koordiniert (Summe der Bindungswinkel am P = $300.0(3)^\circ$). Die im Vergleich zu **[45]c** ($295.6(7)^\circ$) etwas größere Winkelsumme zeigt, dass der Phosphor hier etwas schwächer pyramidalisiert ist. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Winkelaufweitung am Phosphoratom könnte aus der Stellung des Aryl-Substituenten am N2-Atom resultieren. Hier zeigt eine Methylgruppe des Arylsubstituenten auf den Fünfring und wird von diesem offenbar abgestoßen. Auch hier ist wieder die Verdrillung des Diazaphospholidinrings zu beobachten. Die endocyclischen P1-N5- und P1-N2-Bindungen sind mit $1.744(2)$ und $1.746(2)$ Å deutlich länger als in **[45]c** (1.70 Å), liegen aber gerade noch im Bereich normaler P-N-Abstände in Triaminophosphanen (1.72 ± 0.05 Å), wie eine Recherche von Burck et al. in der CSD-Datenbank ergab^[79]. Die exocyclische P-N-Bindung ist demgegenüber um ca. 0.09 Å verkürzt. Der exocyclische P1-N1-Abstand liegt mit $1.657(2)$ Å im Bereich wie der für andere N-Dimethyl-substituierte Diazaphospholidine^[84] (1.65 - 1.68 Å) berichtet wird.

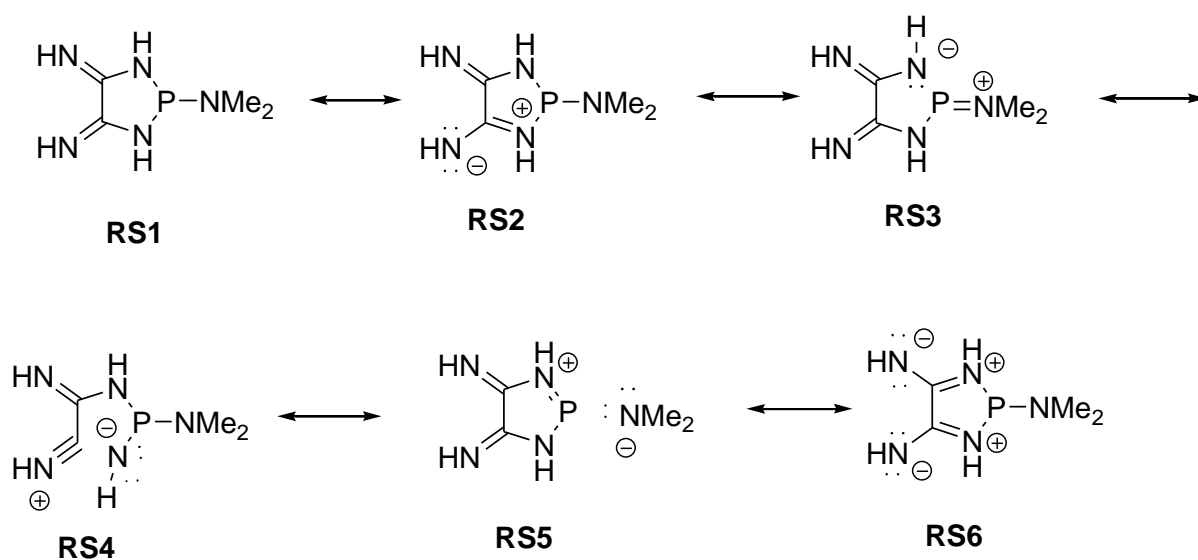
Burck et al. führten für 2-Amino-substituierte Diazaphospholene NRT-Analysen (Natural Resonance Theory) durch^[84]. Sie zeigten, dass das $\sigma^*(\text{P-NMe}_2)$ -Orbital ein schwächerer π -Akzeptor ist als das $\sigma^*(\text{P-Cl})$ -Orbital. Die Bedeutung der $n(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{P-X})$ -Hyperkonjugation durch die lone-pairs der Ringstickstoffatome in Richtung der P-X-Bindung sinkt deshalb stark von P-Cl zu PNMe_2 . In 2-Amino-diazaphospholenen muss jedoch auch die $n(\text{X}) \rightarrow \sigma^*(\text{P-N})$ -Ladungsübertragung berücksichtigt werden, also der Beitrag der lone-pairs der exocyclischen N-Dimethyl-amineinheit in $\sigma^*(\text{P-N})$ -Orbitale, der durch die in Schema 4.5.3.1 dargestellten Resonanzstrukturen dargestellt werden kann. Dabei zeigte sich, dass bei den Amino-Diazaphospholenen beide Effekte ausbalanciert und alle bindungsschwächenden Einflüsse mehr oder weniger gleich über alle P-N-Bindungen verteilt sind. Die im Vergleich zu den endocyclischen P-N-Bindungen verkürzte exocyclische P-NMe₂-Bindungslänge ist ein Indiz, dass bei diesen Verbindungen die $n(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{P-X})$ -Ladungsübertragung bedeutender wird.



Schema 4.5.3.1: Zusätzliche Resonanzstrukturen, die bei exocyclischen Aminosubstituenten auftreten.

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

Gudat et al. führte eine NRT-Analyse an 2-Amino-diazaphospholidin-4,5-diiminen durch um die Gewichtung derjenigen Resonanzstrukturen zu ermitteln, welche zur Beschreibung der elektronischen Struktur einen entscheidenden Beitrag leisten. Bei den Rechnungen wurden zwei der drei möglichen Diimin-Stereoisomere berücksichtigt. Das dritte Isomer mit E/E-Konfiguration der C=N-Doppelbindungen ist bei N-substituierten Derivaten als Folge starker intramolekularer Abstoßung ohne Bedeutung. Die gefundenen Resonanzstrukturen sind in Schema 4.5.3.2 abgebildet. Die Tabelle 4.5.3.1 zeigt ihre prozentuale Verteilung. Da es für die Resonanzstruktur von **RS2-RS6** zwei symmetrieäquivalente Grenzformeln gibt, ist in der Tabelle 4.5.3.2 die Summe beider Formeln angegeben. Die prozentuale Verteilung der verschiedenen Resonanzstrukturen variiert für beide Isomere und beim exo, exo-Isomer ist **RS6** nicht unter den dominanten Strukturen. Die gefundenen Werte machen deutlich, dass die Resonanzstruktur **RS3** beim 2-Amino-diazaphospholidin-4,5-diimin von geringer Bedeutung ist und dass neben der Grundstruktur **RS1** allenfalls **RS2** eine größere Bedeutung besitzt. Der Beitrag dieser Grenzstruktur spiegelt die Elektronendelokalisation innerhalb der beiden NCN-Einheiten wider und bewirkt, dass Elektronendichte vom P-Heterocyclus in Richtung der Diimineinheit transferiert wird. Der Beitrag der $n(\text{NMe}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{P-N})$ -Ladungsübertragung (dargestellt durch **RS3**) ist mit 6.5 % bzw. 3.4 % sehr gering. Der Beitrag der $n(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{P-X})$ -Hyperkonjugation durch die lone-pairs der Ringstickstoffatome in Richtung der P-X-Bindung ist durch **RS5** dargestellt und dürfte für die Diazaphospholidin-diimine ebenfalls sehr gering sein.



Schema 4.5.3.2: Aus NRT-Analysen ermittelte Resonanzstrukturen.

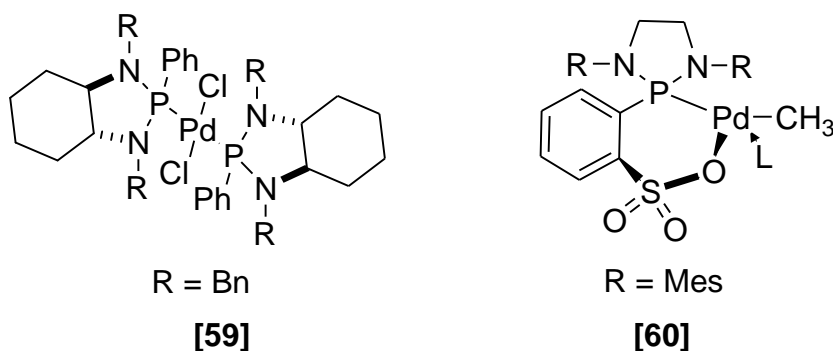
Resonanzstruktur	exo-exo-Isomer [%]	endo-exo [%]
RS1	48.7	45.0
RS2	19.1	19.8
RS3	6.5	3.4
RS4	5.2	2.4
RS5	4.3	2.1
RS6	Kommt nicht vor	5.3
Sonstige	16.2	22.0

Tabelle 4.5.3.1: Ergebnisse der NRT-Analyse (auf B3LYP-6-31G*-Niveau berechnete Isomerenverteilung). Für jede Resonanzstruktur von **RS2-RS6** ist die Summe beider symmetrieäquivalenten Grenzformeln angegeben. Die Bezeichnung exo-exo und endo-exo bezieht sich hier auf die Wasserstoffsubstituenten der Diimineinheiten.

4.6. P-Phenyl-diazaphospholidin-4,5-diimine

4.6.1. Allgemeine Betrachtungen zu 2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidine

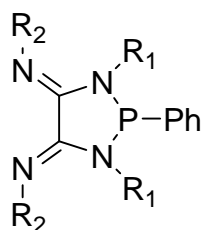
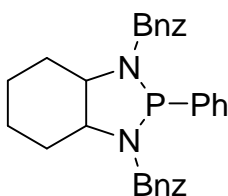
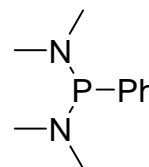
Als starke σ -Donoren gehören P-Phenylphospholidine schon seit langem zu den etablierten Liganden in der Übergangsmetallkatalyse. Ihre einfache Darstellung und Umsetzung zu den entsprechenden Metallkomplexen hat sie in jüngerer Zeit wieder als Liganden für die asymmetrische Katalyse interessant gemacht. Vasconcelos et al.^[95] und Willis et al.^[90], beschreiben die Darstellung chiraler 2-Phenyl-diazaphospholidine, ausgehend von 1,2-diaminocyclohexan und ihren Einsatz in einer palladiumkatalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung. [59] zeigt den katalytisch aktiven Komplex der dabei gebildet wird. Mallat et al.^[96] beschreiben eine Platin vermittelte Oxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure unter Einsatz von wasserlöslichem 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaphospholidin als Hilfsliganden. Erstaunlich ist dabei, dass das Phenylphosphan dabei nicht zum Phosphanoxid oxidiert wird und unter neutralen wässrigen Bedingungen stabil ist. Die Einführung eines Thiolrests am Phenylsubstituent des Phospholidins ermöglicht die Darstellung katalytisch aktiver Ni(II), Rh(I) und Pd(II)-Komplexe^[97]. Vor allem der modifizierte Pd-Komplex [60] wird für Mizoroki-Heck-Reaktionen^[98] eingesetzt. Die hierbei beobachtete Bildung eines regio-irregulären Produkts wird dadurch erklärt, dass sterische Wechselwirkungen den Übergangszustand destabilisieren, welcher für eine normale 2,1-Insertion resultieren würde.



Schema 4.6.1.1: 2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidine als Liganden in Metallkomplexen.

4.6.2. Synthese und spektroskopische Untersuchungen am 2-Phenyl-diazaphospholidin-4,5-diimin

Von allen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Diazaphospholidin-4,5-diiminen zeigt das P-Phenylderivat **[61]** die höchste Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff. Das 2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin **[61]** wird nach der in Schema 4.6.2.1 dargestellten Methode unter Zugabe von Dichlorphenylphosphan zum lithiierten Dmp-substituierten Oxalamidinat **[40]a** dargestellt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **[61]** zeigt ein Signal bei $\delta = 90$ ppm, dessen chemische Verschiebung der des N-Dimethylaminoderivats **[55]** ähnelt. Im Vergleich zu anderen Diaminophenylphosphanen (Schema 4.6.2.1) ist das Signal von **[61]** ins höhere Feld hin verschoben.

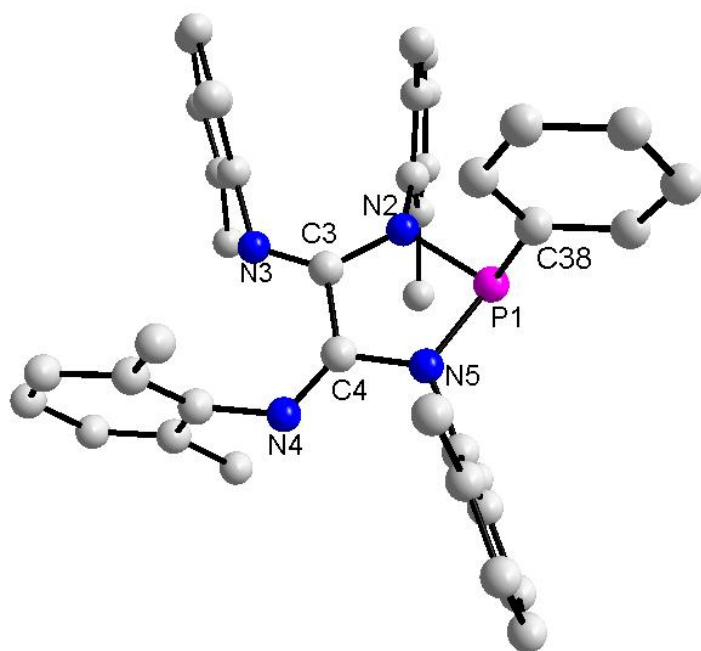
**[61]****[62]****[63]**

$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ppm	[61]	[62] ^[99]	[63] ^[100]
	90.1	109.6	100.3

Schema 4.6.2.1: Vergleich der ^{31}P -NMR-Verschiebungen unterschiedlicher P-Phenyl-diazaphospholidine **[61]**, **[62]** und des acyclischen Bis(dimethylamino)phenyl-phosphans **[63]**.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Phenylprotonen bei tieferem Feld als die aromatischen Protonen in den Dmp-Substituenten. Die 2,6-Dimethylphenylgruppen an den Stickstoffatomen des Phosphorheterocyclus zeigen zwei sehr breite Singulett-Signale und erscheinen bei höherem Feld, als die entsprechenden 2,6-Dimethylphenylsignale der Diimineinheit. Auch hier wird eine gehinderte Rotation der N-Aryleinheiten als Ursache der Signalverbreiterung angenommen.

4.6.3. Kristallstrukturuntersuchung am 2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [61]



Bindungslängen	[Å]
P1-C38	1.823(2)
P1-N5	1.727(2)
P1-N2	1.737(1)
C3-C4	1.510(2)
C3-N2	1.404(2)
C4-N5	1.383(2)
C3-N3	1.268(2)
C4-N4	1.268(2)

Bindungswinkel	[°]
N2-P1-C38	104.3(7)
N5-P1-C38	102.7(8)
N2-P1-N5	89.7(7)
C3-N2-P1	114.9(6)
C4-N5-P1	116.2(1)
C3-C4-N5	109.5(5)
N2-C3-C4	109.6(1)
N3-C3-C4	119.1(1)
N4-C4-C3	129.3(2)

Abbildung 4.6.3.1: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von [61] im Kristall mit ausgewählten Strukturparametern. H-Atome wurden der Übersicht halber weggelassen.

Einkristalle von [61], die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus Toluol erhalten werden. Die Untersuchung ergab die in der Abb. 4.6.3.1 gezeigte Struktur. Auch [61] zeigt - wie schon bei [45]c und [55] erörtert - unterschiedliche E/Z-Konfiguration der Iminogruppen, planare Konfiguration der N-Atome im Ring (Summe der Bindungswinkel am N2: 354.0(6)° und an N5: 359.1(6)°) und pyramidale Konfiguration am P-Atom (Summe der Bindungswinkel am P1: 296.7(5)°), so dass diese Eigenschaften damit wohl typisch für Diazaphospholidin-4,5-diimine angesehen werden können. Der C4-N5-Bindungsabstand mit 1.383(2) Å ist etwas kürzer als der gegenüberliegende C3-N2-Abstand mit 1.404(2) Å, was auf das Abwinkeln des Arylsubstituenten am N4-Atom zurückführbar ist. Beide Abstände sind viel kürzer als die C3-N2- und C4-N5-Abstände (beide 1.463 Å), die für das 2-Phenyl-1,3-bistolyl-diazaphospholidin [64] beschrieben worden sind^[101]. Die P1-N5 und P1-N2-

4. P-substituierte Monocyclische 1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine

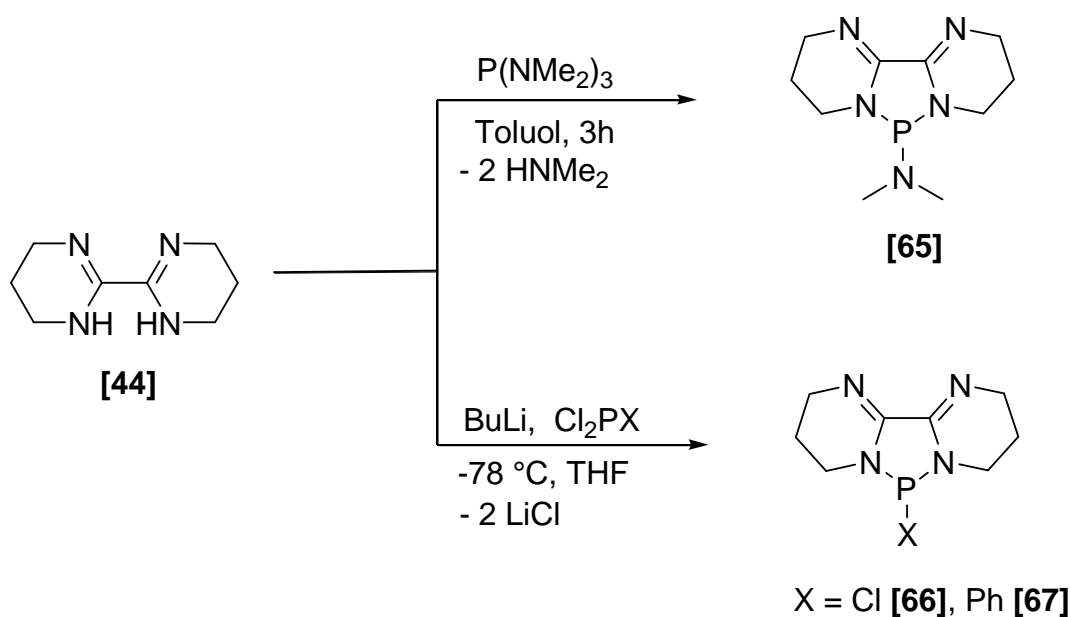
Abstände liegen mit 1.727(2) Å und 1.737(1) Å zwischen den Bindungslängen im P-Chloro-Derivat [45]c und dem P-Dimethylamino-Derivat [55]. Sie sind um ca. 0.4 Å vergrößert im Vergleich zu [64], wo die Bindungslängen für beide Abstände 1.697 Å betragen. Im Gegensatz zu [55] und [45]c ist der Heterocyclus in [61] eher planar. Der Diederwinkel zwischen dem P-Phenylsubstituent und der P-Heterocyclusebene, beträgt 86.4° und zeigt, dass die Phenyleinheit nahezu parallel zur Richtung der Winkelhalbierenden des NPN-Winkels ausgerichtet ist. Die Länge der P1-C38-Bindung ist mit 1.823(2) Å etwas kürzer als bekannte P-C-Abstände in Phenylphosphanen (1.831 Å - 1.845 Å)^[99,100,101]. Auch hier ist anzunehmen, dass für die leichte Verkürzung des Arylabstandes die elektronenziehenden Diimineinheiten verantwortlich sind.

Die isolierten Verbindungen [45]a-c, [55] und [61] belegen, dass der erste Ringschluss mit den Aryl-substituierten Oxalamidinen erfolgreich durchgeführt werden kann. Die Variation des Substituenten am Phosphor gestaltet sich dabei problemlos. Die spektroskopischen und strukturellen Untersuchungen zeigen, dass sich diese Diazaphospholidin-4,5-diimine von den bisher bekannten Diazaphospholidinen unterscheiden. Vergleicht man die Phosphorverschiebungen von allen 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diiminen mit ihren entsprechenden Vertretern, so wird deutlich, dass diese alle zu höherem Feld hin verschoben sind und eine größere Abschirmung des Phosphorkerns zeigen. Die Chlor-Verbindungen zeigen, dass eine Abstraktion des Chlorsubstituenten mit einer Lewis-Säure nicht das gewünschte Diazaphospholidiniumkation liefert, wie dies bei den bisher bekannten Diazaphospholidinen und Diazaphospholenen der Fall ist. Alle isolierten Verbindungen zeigen, dass eine der C=N-Doppelbindungen E-Konfiguration besitzt. Dieser würde bei der Funktionalisierung der Diimineinheit oder bei der Komplexierung von Metallen störend wirken. Die Darstellung eines cyclischen Diazaphospholidins, wo sperrige Substituenten nicht vorhanden sind, hätte den Vorteil, dass eine Präorganisation der Diimineinheit durch eine Fixierung in einem Ring erleichtert wäre. Dies könnte sich bei der späteren Darstellung von Metallkomplexen als vorteilhaft erweisen.

5. Polycyclische P-substituierte Diazaphospholidin-4,5-diimine

5.1. Synthese und strukturelle Charakterisierung der polycyclischen P-substituierten Diazaphospholidin-4,5-diimine

Im Unterschied zur Darstellung von [45], [55], [61] erfolgt die Darstellung des tricyclischen P-dimethylaminosubstituierten Derivats [65] am besten durch Erhitzen von [44] mit Trisdimethylaminophosphan in Toluol. Die unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Dimethylamin verlaufende Reaktion ist nach etwa 3 h abgeschlossen. Der Vorteil dieser Darstellungsmethode ist, dass die Reaktion nahezu quantitativ erfolgt, keine Nebenprodukte beobachtet werden und aufwendige Aufarbeitungsschritte entfallen. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird [65] in 94 % Ausbeute als gelbes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Öl erhalten (Schema 5.1.1).



Schema 5.1.1: Darstellung der tricyclischen Diazaphospholidin-diimine [65]-[67].

Die Synthese der P-Phenyl- bzw. P-Chlor-substituierten Derivate erfolgt in Analogie zur Darstellung der monocyclischen Vertreter [45] und [61]. Dabei wird [44] mit Butyllithium in THF deprotoniert und die Kondensation durch Zugabe von Dichlorphenylphosphan bzw. Phosphortrichlorid bewirkt. Die nach der Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukte sind hellgelbe Öle, die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Die hohe Empfindlichkeit von [66] und [67] erlaubte es trotz mehrerer Aufreinigungsversuche nicht, sie in reiner Form zu isolieren.

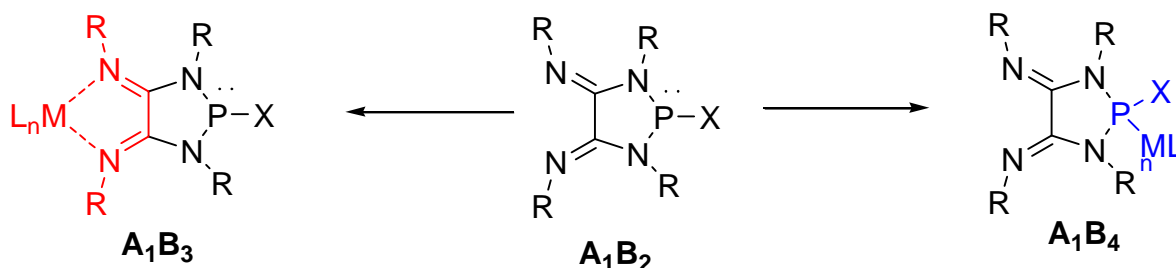
Daher wurden **[66]** und **[67]** nur durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Verbindung **[67]** zeigt ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 100$ ppm, welches zu tieferem Feld verschoben ist im Vergleich zum 2-Phenyl-diazaphospholidin-4,5-diimin **[61]**. Dagegen zeigt die Chlorverbindung **[66]** eine Verschiebung von $\delta = 130$ ppm, welche geringfügig kleiner ist als das beobachtete Signal für die 2-Chlor-diazaphospholidin-4,5-diimine **[45]a-c**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **[65]** zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 90$ ppm, dessen chemische Verschiebung praktisch identisch mit der des 2-N,N-dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin **[65]** ist. Abgesehen von der geringfügigen Abweichung des ^{31}P -NMR-Signals für **[67]** entsprechen alle beobachteten chemischen Verschiebungen denen der monocyclischen Vertreter. **[65]** konnte zusätzlich über ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum bewirkt die P-Heterocyclenbildung, dass alle Signale gegenüber **[44]** zu höherem Feld verschoben werden und die Ringprotonen der beiden Bipyrimidine zu breiten Multipletts werden. Der Substituent am pyramidalen Phosphoratom bewirkt, dass eine Ringinversion nicht mehr zu einem identischen Molekül führt. Daher werden die Signale breiter und verlieren die charakteristischen Aufspaltungsmuster die der Ligand **[44]** zeigt. Die Dimethylaminokohlenstoff-Signale erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 39.2$ ppm und ähneln in dieser Hinsicht literbekannten Verbindungen^[102].

Die monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diimine zeigen eine E/Z-Konfiguration der Diimineinheit, die sich hinderlich bei der Komplexierung auswirken und eine N,N-Koordination durch den nach innen abgewinkelten Arylsubstituenten erschwert sein könnte. Dies ist bei den cyclischen Diazaphospholidinen **[65-67]** nicht der Fall. Die Diimineinheit besitzt durch die P-Heterocyclenbildung schon die richtige Konformation und kann als präorganisierter Ligand bei der Komplexierung fungieren. Um das Reaktions- und Komplexbildungsverhalten zu untersuchen wurden die mono- und polycyclischen Diazaphospholidin-diimine mit verschiedenen Metallfragmenten umgesetzt.

6. Metallkomplexe der Diazaphospholidin-4,5-diimine

6.1. Übersicht

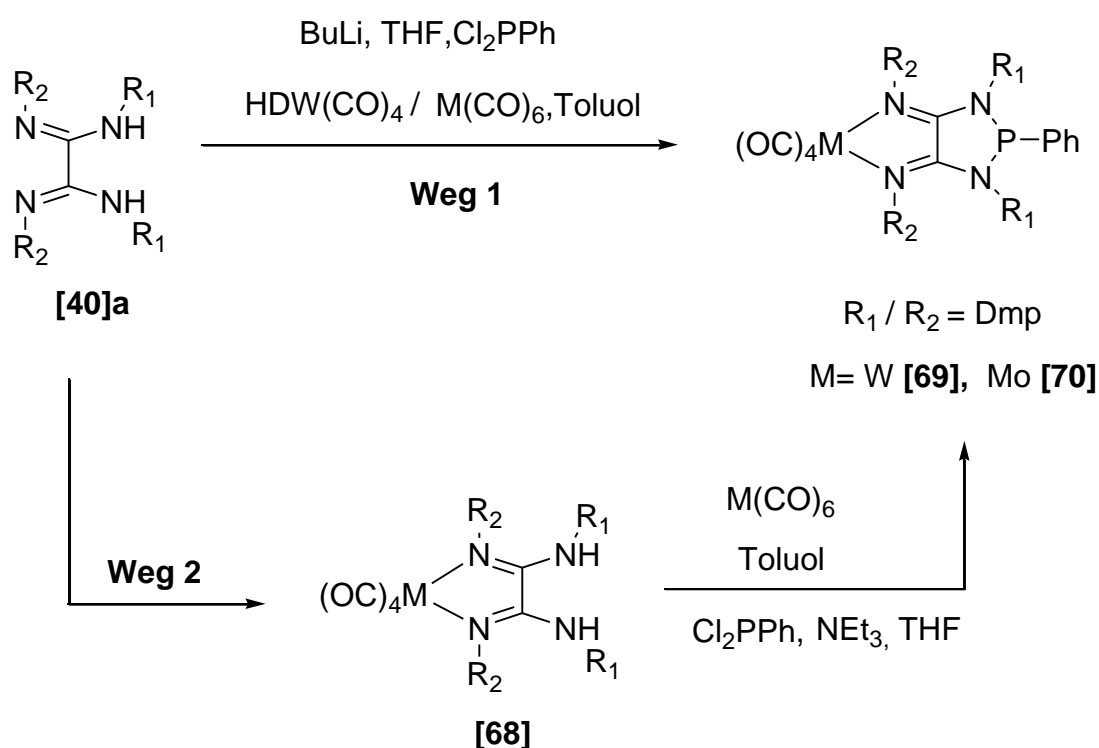
Der Einsatz von 1,4-Diazabutadienen zur Komplexierung von Metallen ist schon lange bekannt. Kationische Nickel^{II}- und Pd^{II}-Komplexe mit einem Diiminliganden bilden in Gegenwart von MAO (Methylalumoxan) als Co-Katalysator, hochaktive Katalysatoren^[103,104], die bei der Oligomerisierung von Acetylen oder der gezielten Steuerung von Polymerisationen eingesetzt werden. Vor allem die Wahl der Substituenten an den Stickstoffatomen der Diimineinheit spielt bei diesen Prozessen eine entscheidende Rolle. So erschweren sperrige 2-6-substituierte Arylsubstituenten Kettenübertragungen und beeinflussen somit die Länge des Polymers. Sun et al.^[105] berichten über Aryl-Diimin-Pd^{II}-Komplexe, die durch Sulfonierung der Arylliganden an der Diimineinheit, die Wasserlöslichkeit erhöhen und somit Suzuki-Kupplungen im wässrigen Medium ermöglichen. Dimere kationische Pt^{II}-diimin-dihydroxy-Komplexe [(diimin)-Pt^{II}(OH)]₂²⁺ können bei der C-H-Bindungsaktivierung eingesetzt werden und haben den großen Vorteil, dass sie gegenüber Luft stabil sind und eine einfache Handhabung ermöglichen. Cowley et al.^[106] konnte durch Verwendung des bis(aryl-imino-acenaphthen-Liganden (Ar-BIAN), Antimon-, Bismut- und Indiumchlorid-Komplexe darstellen. H. tom Dieck^[107] stellten eine Vielzahl von Diimin-Metallcarbonylkomplexe her und untersuchten den Beitrag der Metall-Diimin π -Rückbindung, sowie den intramolekularen cis/trans Austausch von Carbonylliganden. Beckert et al. konnten zeigen, dass auch die Diimineinheit der Oxalamidine zur Darstellung isolierbarer Wolfram und Molybdäntetracarbonylkomplexe funktionalisiert werden kann^[67]. Die Diazaphospholidin-4,5-diimine bilden mit ihrer zusätzlichen Diimineinheit und dem freien Elektronenpaar am Phosphor die Möglichkeit, vielfältige und interessante Metallkomplexe darzustellen (siehe Schema 6.1.1).



Schema 6.1.1: Diazaphospholidin-4,5-diimine als P- oder N,N-kordinierende Liganden.

6.2. Darstellung von Metallcarbonylkomplexen N-Aryl-substituierter Diazaphospholidin-4,5-diimine

Das 2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidin [61] wurde mit jeweils einem geringen Überschuss Bicyclo[2.2.1]-heptadien-wolframtetracarbonyl [HDW(CO)₄] und Molybdänhexacarbonyl [Mo(CO)₆] in Toluol umgesetzt (Weg 1, Schema 6.2.1). Die Umsetzung des Wolframtetracarbonylkomplexes verläuft hierbei schneller als die mit Molybdänhexacarbonyl. Beide Reaktionslösungen verfärbten sich dunkelviolett und es fielen geringe Mengen metallischen Wolframs bzw. Molybdäns aus.



Schema 6.2.1: Darstellung der Wolfram- und Molybdäntetracarbonylkomplexe [69] und [70].

Durch Filtration der Reaktionslösungen über Celite wurden klare Filtrate erhalten, welche eingengt und im Kühlschrank aufbewahrt wurden. Der Wolframtetracarbonylkomplex fiel dabei als dunkelvioletter Feststoff an, während der Molybdäntetracarbonylkomplex als roter Feststoff aus der Reaktionslösung kristallisierte. Die Ausbeuten betragen 57 % für [69] und 54 % für [70].

In Anlehnung an die Arbeiten von Beckert et al.^[67], kann auch das Oxalamidin [40]a mit den Metallcarbonylen zunächst zu einem Tetracarbonylkomplex mit fixierter Diimineinheit umgesetzt werden. Anschließende Kondensation mit Dichlorphenylphosphan in Gegenwart

6. Metallkomplexe der Diazaphospholidin-4,5-diimine

von Triethylamin liefert ebenfalls die Komplexe **[69]** und **[70]** (Weg 2, Schema 6.2.1). Nachteile dieser Darstellungsmethode sind geringere Ausbeuten und der höhere präparative Aufwand. Beide Metallcarbonylkomplexe zeigen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft, Licht und Feuchtigkeit.

Die Verbindung **[69]** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 120$ ppm, während **[70]** eine Verschiebung bei $\delta = 117$ ppm aufweist. Die Tieffeldverschiebung gegenüber **[61]** verdeutlicht, dass die dative $\text{N} \rightarrow \text{M}$ -Bindung Elektronendichte aus dem Heterocyclus abzieht und vermutlich zu einer energetischen Absenkung des LUMO führt. Das IR-Spektrum von **[69]** zeigt vier Carbonylbanden zwischen 1830 cm^{-1} bis 1985 cm^{-1} und eine Diiminbande bei 1565 cm^{-1} . Dies ist im Vergleich zur Diiminbande von **[61]**, die bei 1651 cm^{-1} erscheint, eine deutliche Rotverschiebung von 85 cm^{-1} . Die Verschiebung deutet auf eine deutliche Schwächung der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung. **[69]** und **[70]** zeigen identische ^1H -NMR-Spektren mit scharfen Signalen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für **[69]** zwei Carbonylsignale bei $\delta = 213$ und $\delta = 191$ ppm. Bei **[70]** liegen die Carbonylbanden bei $\delta = 221$ und $\delta = 204$ ppm. Diese Daten sind beinahe identisch mit ähnlichen Metallcarbonyldiimin-Chelatkomplexen ^[67,107,108].

6.2.1. Strukturelle Untersuchungen der Metallcarbonylkomplexe

Aus den eingengten Filtraten konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Da beide Metalle der sechsten Nebengruppe angehören, zeigen beide sehr ähnliche Strukturen und werden deshalb zusammen diskutiert. Die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 6.2.1.1 und 6.2.1.2 dargestellt und verdeutlichen die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen mit verzerrt oktaedrischer Koordination am Metallzentrum und einer chelatisierenden Koordination der Diimineinheit. Die Tabelle 6.2.1.1 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

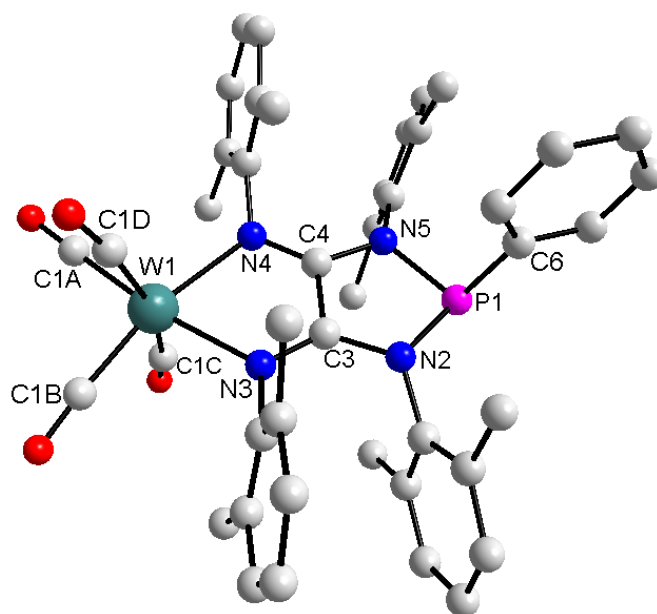


Abbildung 6.2.1.1: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von [69] im Kristall. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

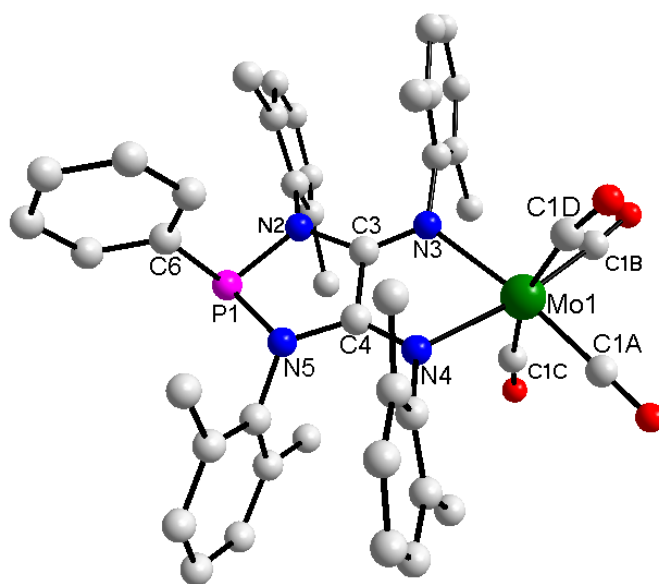


Abbildung 6.2.1.2: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von **[70]** im Kristall. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Beide Strukturen zeigen, dass die senkrecht zur N3-N4-M1-Ebene (M = W, Mo) stehenden "axialen" Carbonylliganden stark aus der Ideallage ausgelenkt sind. Dies wird deutlich, wenn man sich die Bindungswinkel anschaut: bei **[69]** beträgt der C1C-W-C1D-Winkel $164.9(2)^\circ$, bei **[70]** $164.6(2)^\circ$, und beide Winkel sind damit weit kleiner als in anderen Diiminwolfram- bzw. Molybdäntetracarbonylkomplexen ($170\text{--}172^\circ$).^[67,108] Diese starke Abwinkelung wird offensichtlich durch die sperrigen Mesityl-Substituenten verursacht, deren aromatische Ringe annähernd senkrecht (die Diederwinkel zur zentralen Ebene des Chelatrings betragen 76.6° **[69]** und 75.6° **[70]**) angeordnet sind. Hierdurch wird das Metallatom an den axialen Koordinationsstellen abgeschirmt und so die Abwinkelung der Carbonylliganden erzwungen. Der Phenylsubstituent steht bei beiden Verbindungen im 87° -Winkel zur PN2N5C3C4-Ebene beinahe senkrecht drauf. Beide Komplexe enthalten trigonal planar umgebende Stickstoffatome und ein pyramidal koordiniertes Phosphoratom und ähneln in diesem Punkt dem freien Liganden **[61]**. Die Komplexierung führt zu leichten Vergrößerungen der P2-N5- und P1-N2-Abstände ($1.748(4)$ und $1.757(5)$ Å gegenüber $1.727(2)$ und $1.737(1)$ Å in **[61]**). Eine Vergrößerung ist auch bei den C=N-Abständen der Diimineinheit zu beobachten während die übrigen Abstände (C4-C3, C4-N5 und C3-N2) eine leichte Verkürzung erfahren (vgl. Tab. 6.2.2.1). Erwähnenswert ist, dass der P1-C6-Abstand bei **[69]** mit $1.824(5)$ Å und **[70]** mit

6. Metallkomplexe der Diazaphospholidin-4,5-diimine

1.832(6) Å annähernd gleich bleibt gegenüber **[61]** (1.823(2) Å) und einen normalen Wert für P-C-Einfachbindungsabstände in Phosphanen darstellt.

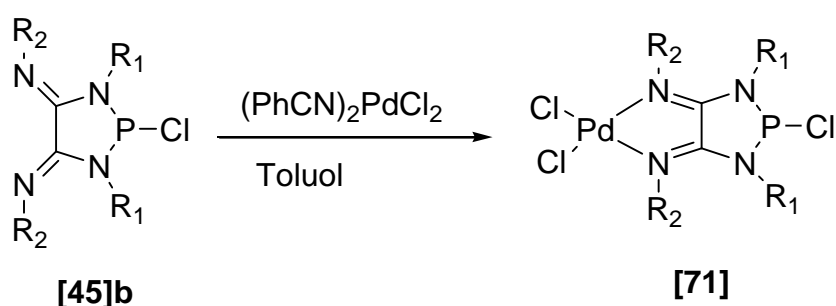
Die W1-N3- und W1-N4-Abstände liegen mit 2.254(4) Å und 2.247(4) Å im Bereich wie für andere literaturbekannte Diimin-Tetracarbonyl-Komplexe ^[107,108]. Dasselbe gilt auch für die Mo1-N3- und Mo1-N4-Abstände mit 2.297(5) Å und 2.282(5) Å ^[67]. Der transannulare Abstand zwischen den Diiminstickstoffatomen N3 und N4 wird im Vergleich zu **[61]** (2.932(3) Å) durch die Bildung der Chelatringe auf 2.656(4) Å (**[69]**) bzw. 2.707(3) Å (**[70]**) verkürzt.

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		
	[69]	[70]	[69]	[70]	
P1-C6	1.824(5)	1.832(6)	N5-P1-C6	100.9(2)	101.3(2)
P1-N5	1.757(5)	1.750(5)	N2-P1-C6	105.0(2)	105.2 (2)
P1-N2	1.748(4)	1.757(5)	N5-P1-N2	90.1(2)	90.0(2)
C3-N2	1.384(7)	1.378(8)	C4-N5-P1	114.1(4)	113.4(4)
C4-N5	1.375(6)	1.386(7)	C3-N2-P1	113.1(4)	113.7(4)
C3-C4	1.484(8)	1.480(8)	C4-C3-N2	111.9(4)	111.0(5)
C3-N3	1.302(6)	1.292(7)	C3-C4-N5	110.4(5)	111.4(5)
C4-N4	1.282(7)	1.298(7)	C4-N4-M1	116.3(4)	114.0(4)
N4-M1	2.254(4)	2.297(5)	C3-N3-M1	116.1(4)	115.2(4)
N3-M1	2.247(4)	2.282(5)	N4-M1-N3	72.3(7)	72.5(2)
M1-C1A	1.973(6)	1.957(7)	N4-M1C1A	99.8(8)	99.9(2)
M1-C1B	1.964(6)	1.970(7)	N4-M1C1B	167.2(2)	167.8(2)
M1-C1C	2.042(5)	2.038(7)	N4-M1-C1C	91.4(2)	91.5(2)
M1-C1D	2.026(6)	2.032(6)	N4-M1-C1D	99.2(2)	99.6(2)
			C1D-M1-C1C	164.9(2)	164.6(2)
			N3-M1-C1A	172.1(2)	172.4(2)
			N3-M1-C1B	95.6(2)	96.2(2)
			N3-M1-C1C	94.8(2)	95.1(2)
			N3-M1-C1D	98.6(2)	98.5(2)

Tabelle 6.2.1.1: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel für **[69]** und **[70]**.

6.3. Darstellung eines Palladium(II)chlorid-Komplexes

Da Palladium eines der meistgenutzten Übergangsmetalle in der Katalyse ist, wurde als nächstes versucht einen Palladiumkomplex eines 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimins darzustellen. Als Edukte wurden dafür das 2-Chloro-Derivat **[45]b** und Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ eingesetzt. Das Metallatom hat dabei zwei Koordinationsmöglichkeiten; es kann von der Diimineinheit chelatisiert^[109] werden oder aber unter Koordination an das freie Elektronenpaar des Phosphors ein Chlor-verbrücktes Dimer bilden^[32]. Analoge Komplexe sind aus der Literatur gut bekannt^[113].



Schema 6.3.1: Darstellung des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin-palladium(II)-chlorids **[71]** aus $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ und **[45]b** in Toluol.

Zur Durchführung der Reaktion wurden eine Lösung äquimolarer Mengen von **[45]b** und $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ in Toluol über Nacht refluxiert. Nach Entfernen des Lösemittels und Trocknung im Hochvakuum wird ein orangener Feststoff erhalten. Das ^{31}P -NMR-Signal dieser Verbindung liegt bei $\delta = 162$ ppm und ist damit gegenüber dem Signal von **[45]b** um 28 ppm zu tieferem Feld hin verschoben. Die Koordinationsverschiebung ist damit ähnlich groß wie in den Metallcarbonylkomplexen **[69]** und **[70]** und legt nahe, dass auch das Palladiumatom wie in Schema 6.3.1 dargestellt, an die Diimineinheit und nicht an das Phosphoratom koordiniert.

6.3.1. Strukturelle Untersuchung des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin-palladium(II)chlorid

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [71] konnten bei -20°C aus Toluol erhalten werden. Die in Abb. 6.3.1.1 dargestellte Molekülstruktur bestätigt, dass wie erwartet einkernige Komplexe vorliegen, deren Metallatom an die Diimineinheit koordiniert. Im Unterschied zum unkomplexierten Diimin [45]c sind beide C=N-Gruppen trans-konfiguriert. Wie bei [69] und [70] bewirkt auch hier die Koordination des Palladiums das Ausweichen der sperrigen Mesitylsubstituenten nach außen. Deutlich zu sehen ist die verzerrt quadratisch-planare Anordnung des Palladiums, welche typisch für solche d^8 -Komplexe ist. Das auffälligste Merkmal dieser Struktur ist der sehr kurze P-Cl-Bindungsabstand von $2.075(1) \text{ \AA}$, der gegenüber dem P-Cl-Abstand von $2.127(2) \text{ \AA}$ im freien Liganden [45]c weiter verkürzt ist. Auch hier nimmt der Chlorsubstituent die flagpole-Position ein. Auch hier ist wieder der Effekt zu beobachten, dass mit der Verkürzung der P-Cl-Bindung eine Verlängerung der benachbarten P1-N4- und P1-N3-Abstände einhergeht ($1.721(1) \text{ \AA}$ und $1.718(1) \text{ \AA}$ gegenüber $1.700(4) \text{ \AA}$ und $1.708(5) \text{ \AA}$ in [45]c). Demgegenüber sind die C2-N4- und die C1-N3-Abstände deutlich verkürzt ($1.376(1) \text{ \AA}$ und $1.378(1) \text{ \AA}$ gegenüber $1.425(6) \text{ \AA}$ und $1.390(2) \text{ \AA}$ in [45]c). Auch bei [71] sind die Bindungsabstände homogener als bei [45]c. Die Stickstoffatome sind trigonal planar koordiniert, und der Phosphor zeigt die gewohnte pyramidale Koordination (Summe der Bindungswinkel $356.5(3) (N2)$, $358.3(3) (N3)$ und $293.9(2)^{\circ}(P1)$). Die Strukturparameter in der Dichlorpalladium-Diimineinheit zeigen, dass [71] eine sehr große Ähnlichkeit mit den Daten bekannter Diiminkomplexe wie [72]^[110] oder [73]^[111] aufweist, deren Molekülstrukturen und ausgewählte Bindungslängen zusammen mit denen von [71] in Tab.6.3.1.2. dargestellt sind. Der N1-Pd1-N2-Bindungswinkel beträgt $80.9(2)^{\circ}$ und ist nur leicht vergrößert im Vergleich zu den Verbindungen [72] ($79.3(6)^{\circ}$) und [73] (79.4°). Der transannulare Abstand der Diiminstickstoffatome wird auch hier durch die Chelatisierung des Palladiums ebenfalls verkürzt und zwar von $2.991(3) \text{ \AA}$ auf $2.660(1) \text{ \AA}$. Der Palladium-Diimin-Fünfring und der Phosphorheterocyclus sind um 2.47° gegeneinander verdreht, was ein Indiz dafür ist, dass das Molekül gespannt ist.

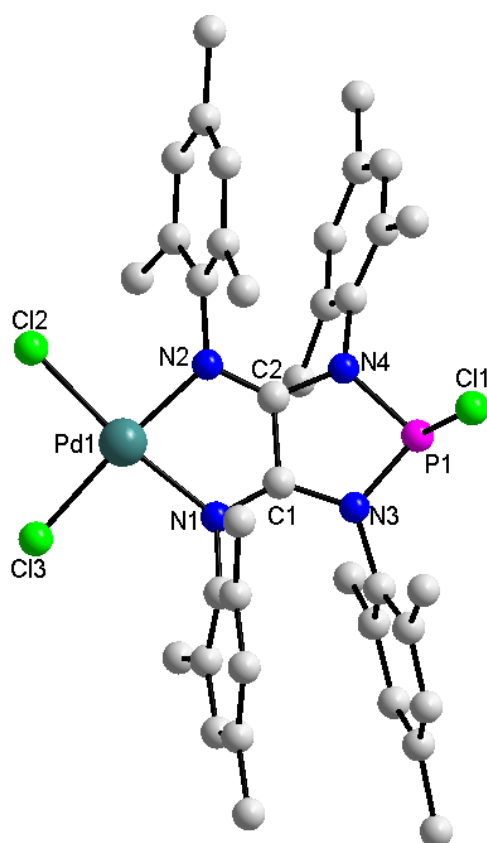


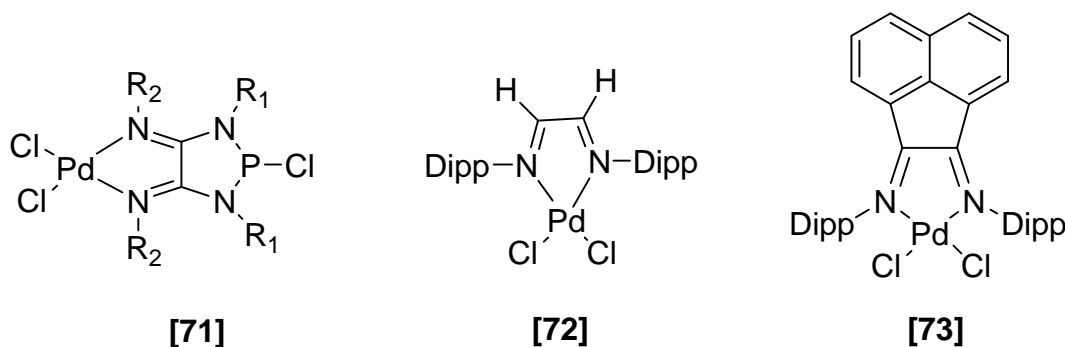
Abbildung 6.3.1.1: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von [71] im Kristall. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1-Cl1	2.075(1)	N4-P1-Cl1	101.6(2)
P1-N4	1.721(1)	N3-P1-Cl1	101.0(2)
P1-N3	1.718(1)	N4-P1-N3	91.4(2)
C1-N3	1.376(1)	C1-C2-N4	110.9(3)
C2-N4	1.378(1)	C2-C1-N3	109.9(3)
C1-C2	1.498(1)	C1-N3-P1	114.9(2)
C1-N1	1.289(1)	C2-N2-Pd1	112.7(2)
C2-N2	1.282(1)	C1-N1-Pd1	112.4(2)
N2-Pd1	2.046(1)	N2-Pd1-N1	80.9(2)
N1-Pd1	2.052(1)	Cl3-Pd1-N1	93.9(2)
Pd1-Cl2	2.278(1)	Cl2-Pd1-N2	93.4(2)
Pd1-Cl3	2.280(1)	Cl2-Pd1-Cl3	92.1(2)
		C2-N4-P1	113.4(2)

Tabelle 6.3.1.1: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von [71].

6. Metallkomplexe der Diazaphospholidin-4,5-diimine

Die Variation von PN-, CN- und CC-Abständen im Chelatring von **[71]** gegenüber den entsprechenden Abständen im freien Liganden **[45]c** könnte aus der π -Delokalisation resultieren, die durch die $M \rightarrow L$ - π -Rückbindung verursacht wird und auch bei den Komplexen **[72]** und **[73]** schon beobachtet wurde^[110,111].



Bindungslängen [Å]	Verbindung		
	[71]	[72] ^[110]	[73] ^[111]
M-Cl	2.278(1)	2.283(5)	2.266(5)
	2.280(1)	2.279(5)	2.268(5)
M-N	2.046(1)	2.014(2)	2.053(2)
	2.052(1)	2.024(1)	2.051(2)
C=N	1.289(1)	1.280(2)	1.293(2)
	1.282(1)	1.282(2)	1.292(2)

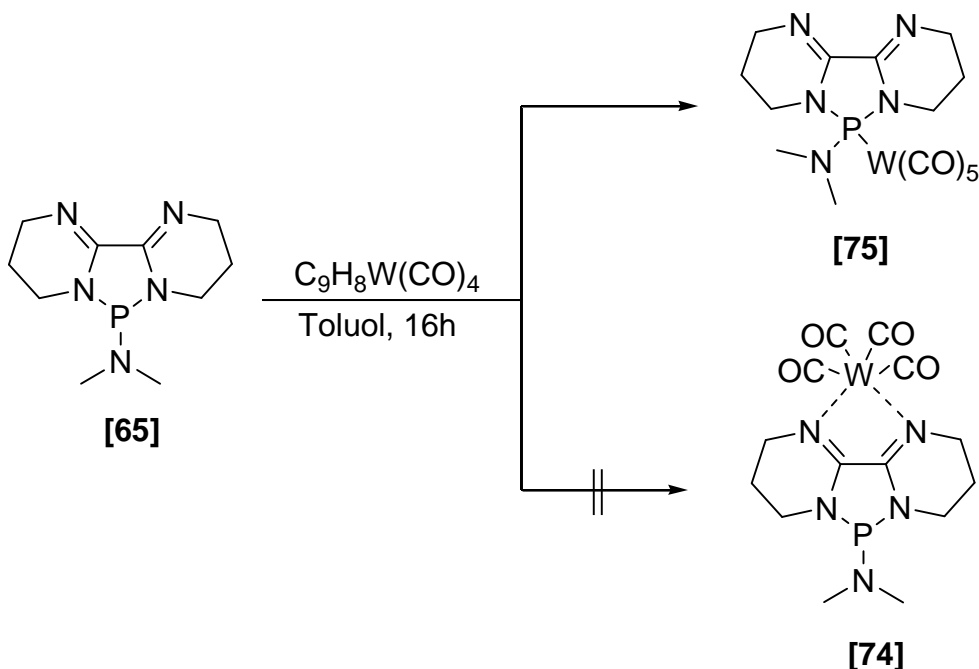
Tabelle 6.3.1.2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in den Pd-Komplexen **[71]**, **[72]** und **[73]**.

Die erfolgreiche Darstellung und Isolierung der Metallkomplexe belegt die koordinationschemische Aktivität der Diimineinheit. Die harschen Reaktionsbedingungen zeigen, dass die Bildung dieser Komplexe nicht bereitwillig abläuft. Dies erscheint bei den Metallcarbonylkomplexen verständlich, da zu ihrer Bildung vorerst die Verdrängung fest gebundener CO-Liganden erfolgen muss. Wie die Molekülstrukturen von **[69]** und **[70]** zeigten, stehen die sperrigen Arylsubstituenten fast im 90°-Winkel zur C₂N₂M-Ebene und blockieren so die axialen Positionen des Metalls. Dies wird besonders in der starken Neigung der axialen CO-Liganden veranschaulicht. Bei der Bildung von **[71]** resultiert die hohe Aktivierungsenergie wahrscheinlich aus der Notwendigkeit eine cis/trans-Isomerisierung einer Iminogruppe herbeizuführen und Abstoßungskräfte überwinden zu müssen. Somit würde potentiell noch eine Koordinationstelle zur Verfügung stehen.

7. Umsetzung des polycyclischen Diazaphospholidin-diimins [65] mit Metallsalzen

7.1. Umsetzungen mit Metallcarbonylen

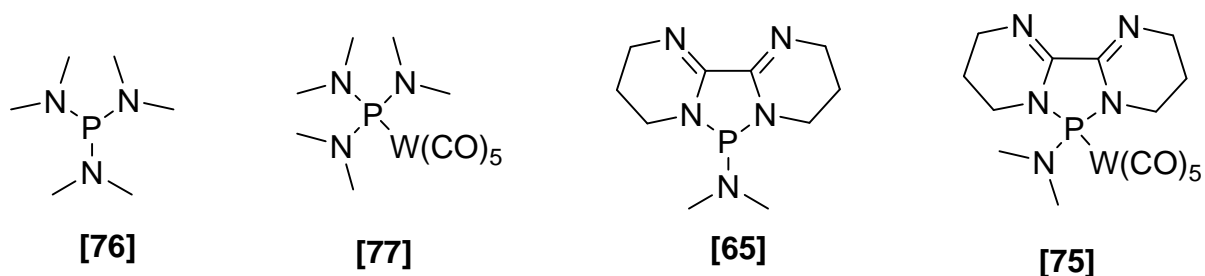
Als nächstes wurde das N-Dimethylamino-substituierte cyclische Diazaphospholidin [65] mit Metallcarbonylen umgesetzt. Dies ermöglicht einen strukturellen Vergleich beider Verbindungen als Metallchelatkomplexbildner zu reagieren. Wurde eine Lösung von [65] in Gegenwart einer äquimolaren Menge Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien-wolframtetracarbonyl in Toluol refluxiert, trat sofort eine hellorangene Färbung auf. Der Reaktionsverlauf wurde ^{31}P -NMR spektroskopisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über Celite filtriert, um ausgefallenes metallisches Wolfram abzutrennen, und das Filtrat im Hochvakuum zur Trockne eingengt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des verbliebenen hellorangenen Feststoffes zeigt ein gegenüber [65] zu tiefem Feld verschobenes Singulett bei $\delta = 103$ ppm mit Wolframsatelliten ($^1J_{\text{PW}} = 332.9$ Hz). Die Größe der $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplung belegt, dass die Metallcarbonyleinheit nicht wie [69] / [70] über die Diimineinheit komplexiert wurde, sondern dass vielmehr ein Phosphankomplex [75] vorliegt (Schema 7.1.1).



Schema 7.1.1: Darstellung des Phosphankomplexes [75].

7. Umsetzung des polycyclischen 1,3-Diazaphospholidin-4,5diimins mit Metallcarbonylen

Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt fünf einzelne Signale zwischen 195 und 197 ppm, welche eindeutig Carbonyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Die Signale der Kohlenstoffatome im Phosphanliganden sind gegenüber **[65]** um 3-5 ppm zum höheren Feld hin verschoben. Das IR-Spektrum zeigt zwei scharfe kleinere Banden bei 2074 cm^{-1} und 1992 cm^{-1} und eine sehr breite Bande bei 1898 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen der Carbonyle der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit zuzuordnen ist. Die Frequenz der Diiminbande ist mit 1646 cm^{-1} gegenüber der des freien Liganden **[65]** (1643 cm^{-1}) annähernd gleich geblieben.



	[76] ^[100]	[77] ^[107]	[65]	[75]
^{31}P -Signal (ppm)	120	129.9	90	103
$^1J_{\text{PW}}$ (Hz)		310		332.9
$\Delta^{31}\text{P}$ -Signal (ppm)	9.9		13	

Schema 7.1.2: Analogie beider Strukturen sowie Ihrer beider Komplexe.

Insgesamt sind die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta^{31}\text{P}$ und die $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplungskonstante von **[75]** damit vergleichbar mit den in der Literatur beschriebenen Werten des Komplexes **[77]**^[112] (Schema 7.1.2).

7.2. Strukturelle Untersuchungen des Metallcarbonylkomplexes

Kristallisation aus Toluol bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte Kristalle von [75] die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert als meroedrischer Zwilling mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abb. 7.2.1.1 dargestellt und bestätigt die aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturannahmen. Deutlich zu sehen ist die Koordination der Wolframcarbonyleinheit an das Phosphoratom.

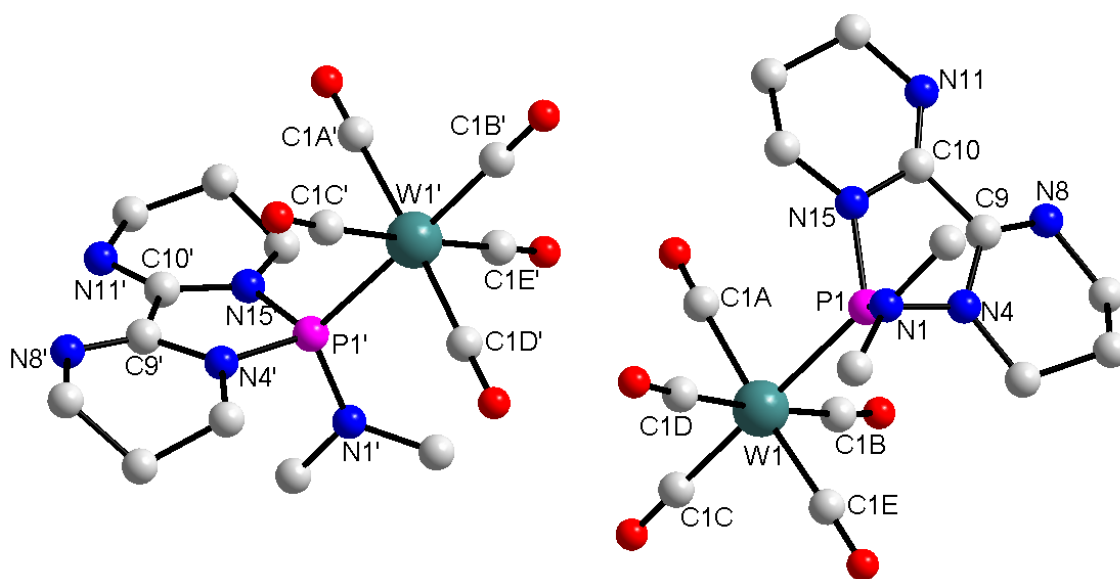


Abbildung 7.2.1.1: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von [75] im Kristall. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Die Metallkoordinationssphäre bildet ein fast perfektes Oktaeder in dem die cis-ständigen Bindungswinkel zwischen 89.2 und 92.5° liegen. Die N-Atome sind planar (Winkelsumme für die Stickstoffatome liegt zwischen $360.0(1)$ Å $359.8(1)$ Å) und ähneln in dieser Hinsicht der Struktur des freien Liganden [65]. Die Abbildung zeigt auch die tetraedrische Koordination des Phosphoratoms. Die Phosphor-dimethylamino-Abstände sind mit $1.637(2)$ Å (P1-N1) und $1.653(2)$ Å (P1'-N1'), im unteren Bereich der Werte, der für andere Amino-substituierte Diazaphospholidine berichtet wird (1.65 - 1.68 Å)^[89]. Dieser geringfügig kleinere Wert ist auf die Koordination des Wolframpentacarbonyls zurückzuführen. Die abgewinkelten Tetrahydropyrimidinringe zeigen eine Briefumschlag-Konformation, in der die mittlere CH₂-Gruppe aus der mittleren Ringebene jeweils entgegengesetzt abknickt. Die Verringerung des transannularen Abstandes ist bei den Atomen N8-N11 mit $2.864(3)$ Å sehr viel geringer ausgeprägt als bei den Metallkomplexen [69], [70], [71] und wird ausschließlich

7. Umsetzung des polycyclischen 1,3-Diazaphospholidin-4,5diimins mit Metallcarbonylen

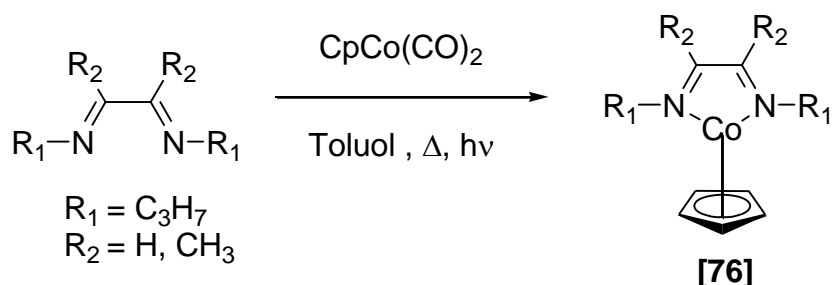
nur durch die Krümmung des Ligandengerüsts verursacht. Beide Moleküle besitzen ähnliche Bindungslängen und -winkel die sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Vergleicht man die Diederwinkel beider unabhängigen Moleküle (die Ebenen verlaufen durch die Atome N8-C9-N4 und N11-C10-N15), zeigen diese einen unterschiedlichen Grad der Verdrillung. Während bei einem Molekül der Wert 1.0° beträgt, zeigt das zweite Molekül eine Verdrillung von 5.2° .

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
N4-P1	1.724(2)	[1.697(2)]	N1-P1-W1	120.7(6)	[117.6(6)]
N15-P1	1.695(2)	[1.703(2)]	N4-P1-N1	106.8(8)	[106.8(8)]
P1-N1	1.637(2)	[1.653(2)]	N15-P1-N1	115.7(6)	[106.4(7)]
P1-W1	2.473(4)	[2.493(4)]	N4-P1-W1	114.4(5)	[116.2(5)]
N15-C10	1.41(2)	[1.36(2)]	C9-N4-P1	115.6(1)	[115.9(1)]
N4-C9	1.39(2)	[1.40(2)]	C10-N15-P1	116.4(1)	[116.3(1)]
C9-C10	1.50(3)	[1.48(3)]	C10-C9-N4	109.4(2)	[108.4(2)]
C9-N8	1.27(2)	[1.30(2)]	C10-C9-N8	123.6(2)	[125.0(2)]
C10-N11	1.24(2)	[1.28(2)]	C9-C10-N11	122.0(2)	[121.0(2)]
			N15-C10-C9	108.4(2)	[110.0(2)]
			N15-P1-N4	89.8(8)	[89.4(8)]
			P1-W1-C1A	87.7(5)	[88.4(4)]
			P1-W1-C1B	86.6(5)	[177.7(6)]
			P1-W1-C1C	176.3(6)	[90.6(7)]
			P1-W1-C1D	92.5(6)	[90.6(7)]
			P1-W1-C1E	89.1(7)	[90.1(5)]
			C1E-W1-C1A	176.1(8)	[89.2(7)]
			C1B-W1-C1D	175.9(8)	[91.6(9)]

Tabelle 7.2.1.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für [75]. Die Zahlen in Klammern entsprechen den Bindungslängen und -winkeln des zweiten Moleküls.

7. Umsetzung des polycyclischen 1,3-Diazaphospholidin-4,5diimins mit Metallcarbonylen

Ein weiteres Metallcarbonyl, das stabile Komplexe mit 1,4-Diazabutadien bildet, ist das Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl^[113]. Die durch Substitution der Carbonyle entstehenden Diazabutadienkomplexe des Cobalts ([76] in Schema 7.2.1.1) und des Nickels fanden schon frühes Interesse, da sie für viele katalytische Reaktionen einsetzbar sind^[114]. Diese Komplexe lassen sich sehr einfach durch photochemische Substitution von zwei Carbonylen durch die Diazabutadieneinheit darstellen. Diese Methode funktioniert mit primären, sekundären, tertiären Alkylresten als auch mit aromatischen Substituenten an den Diiminstickstoffatomen. Nachteil dieser Methode sind allerdings die selbst bei längerer Bestrahlung sehr schlechten Ausbeuten. Die Komplexe [76] sind alternativ auch durch Erhitzen in Xylol oder Toluol zugänglich, jedoch ist die Trennung des Produktes vom Ausgangsmaterial sehr schwierig, und die Umsetzungen verlaufen sehr langsam.



Schema 7.2.1.1: Umsetzung von 1,4-Diazabutadienen mit $CpCo(CO)_2$.

Um zu überprüfen ob [65] mit $CpCo(CO)_2$ unter Bildung eines analogen Diazadienkomplexes reagiert, wurde eine Lösung beider Edukte in Toluol und über Nacht refluxiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung (Abb. 7.2.1.2) zeigt ein verbreitertes Signal bei $\delta = 145$ ppm neben der Linie einer kleinen Menge nicht umgesetzten Edukts ($\delta = 91$ ppm). Die Verbreiterung des Signals ist typisch für Co-Komplexe von Phosphanen mit einer Co-P-Bindung und ist als Folge unaufgelöster Spinkopplung zwischen dem ^{31}P - und ^{59}Co -Kern zu erklären.

Die Reaktionslösung wurde eingeeignet und bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Dabei wurden vereinzelte Kristalle gewonnen, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Die in Abb. 7.2.1.3 dargestellte Molekülstruktur bestätigt die Bildung eines Co-Komplexes mit P-Koordination des Diazaphospholidin-diimins [77]. In der Tabelle 7.2.1.2 sind wichtige Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

7. Umsetzung des polycyclischen 1,3-Diazaphospholidin-4,5diimins mit Metallcarbonylen

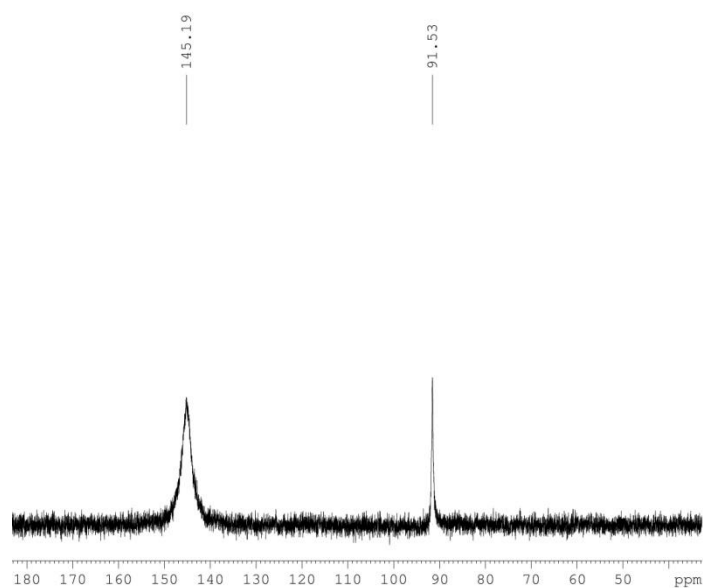


Abbildung 7.2.1.2: ^{31}P -NMR-Spektrum von der Umsetzung von [65] mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$.

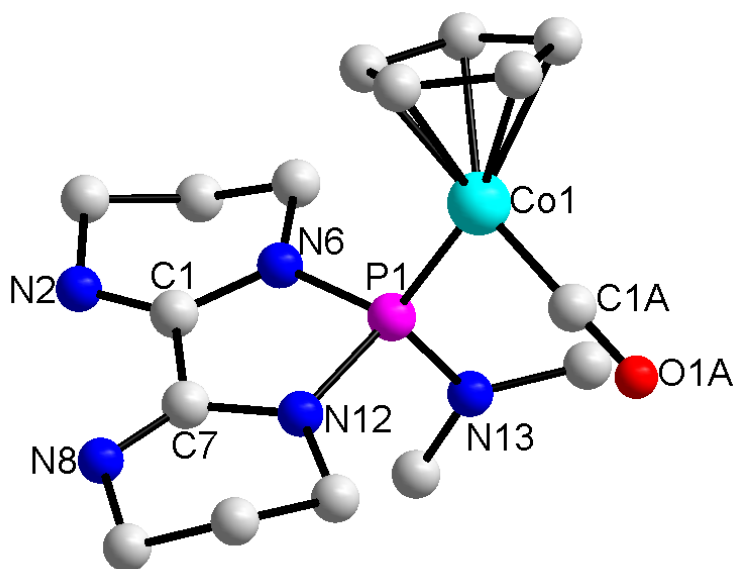


Abbildung 7.2.1.3: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von [77] im Kristall. Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1-N13	1.652(2)	N13-P1-N6	106.1(8)
P1-N6	1.707(2)	N13-P1-N12	104.2(8)
P1-N12	1.710(2)	N6-P1-N12	88.9(7)
P1-Co1	2.100(5)	N13-P1-Co1	117.1(6)
C1-N6	1.377(2)	N6-P1-Co1	118.3(6)
C7-N12	1.388(2)	N12-P1-Co1	118.2(6)
C1-C7	1.499(2)	N2-C1-C7	123.0(2)
C1-N2	1.280(2)	N6-C1-C7	109.2(2)
C7-N8	1.272(2)	C1-N6-P1	116.7(1)
		C7-N12-P1	116.5(1)
		N8-C7-C1	123.0(2)
		N12-C7-C1	108.5(2)
		C1A-Co1-P1	92.18(7)

Tabelle 7.2.1.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes [77].

Die Strukturparameter des koordinierten Diazaphospholidin-diimin-Liganden in [77] haben generell große Ähnlichkeit mit denen im Wolframcarbonylkomplex [75]. Auch [77] bildet einen Donor-Akzeptor-Komplex, indem das Metall durch Verlust eines Carbonylliganden an die P-NMe₂-Einheit koordiniert. Die Cobaltcyclopentadienylcarbonyleinheit ist elektronenreicher als die Wolframpentacarbonyleinheit, und wird stärker an das Phosphoratom koordiniert, was mit einer leichten Verlängerung des P-NMe₂-Bindungsabstandes einhergeht (P1-N13: 1.652(2) Å). Der P1-Co1-Abstand ist mit 2.100(5) Å nur geringfügig kleiner als für andere bekannte Phosphan-Co-Komplexe (2.145-2.198 Å)^[115]. Auch hier nehmen das exocyclische, wie auch die endocyclischen N-Atome die trigonal planare Anordnung an (Summe der Bindungswinkel: N13: 357.6°, N12: 359.8°, N6: 359.6°). Der Phosphor ist pyramidal koordiniert, während das Cobalt die für Halbsandwichkomplexe typische Klavierstuhlkoordination zeigt. Die Werte der P1-N12 und P1-N6-Bindungsabstände sind mit 1.710(2) Å und 1.707(2) Å viel homogener als bei [75] (1.724(2) Å und 1.695(2) Å). Der N8-N2 Abstand ist mit 2.889(1) Å nur marginal größer als in [75]. Auch in [77] sind die abgewinkelten Methyleneinheiten zu beobachten.

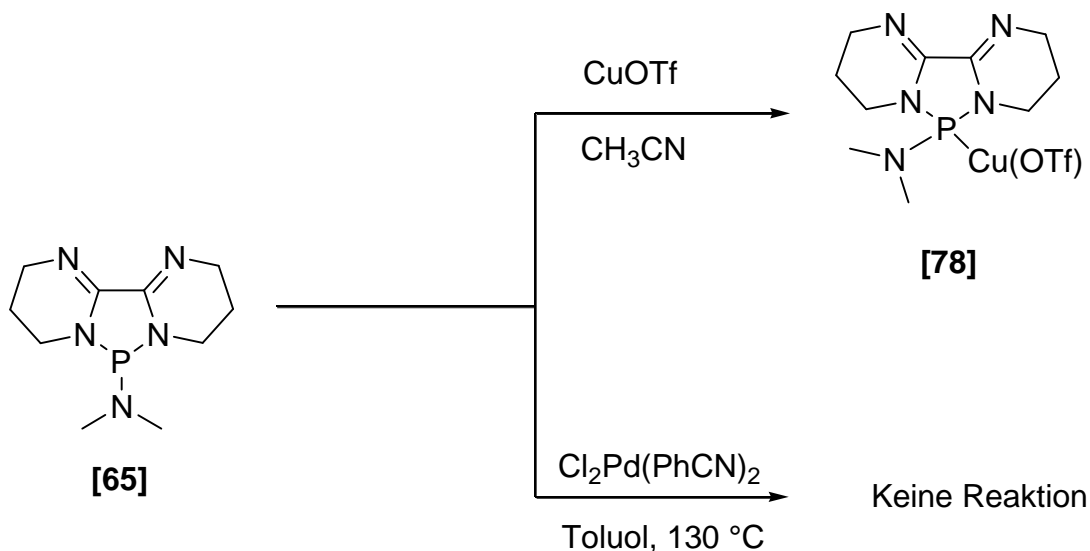
Versuche auch den verbleibenden Carbonylliganden in [77] durch ein zweites 2-Dimethylamino-diazaphospholidin-diimin [65] zu ersetzen und einen μ_2 -verbrückten-dimeren Co-Komplex^[116] zu bilden, schlugen fehl. Im ³¹P-NMR Spektrum der Reaktionslösung ist neben dem Signal bei $\delta = 145$ ppm von [77] nicht umgesetztes Eduktsignal bei $\delta = 91$ ppm zu sehen. Auch die Umsetzung von [65] mit einem dreifachen Überschuss an CpCo(CO)₂

7. Umsetzung des polycyclischen 1,3-Diazaphospholidin-4,5diimins mit Metallcarbonylen

lieferte keinen homonuklearen Dicobalt-Komplex. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist außer dem Signal bei $\delta = 145$ ppm für [77] kein weiteres Signal zu sehen. Offensichtlich bewirkt die Koordination des Cobalts an das Phosphoratom eine Herabsetzung der Komplexierungsfähigkeit der Diimineinheit.

7.3 Umsetzung mit Kupfer- und Palladiumsalzen

Da bei der Umsetzung von **[65]** mit Metallcarbonylen offensichtlich nur eine P-Koordination erfolgt, wurde das Reaktions- und Koordinationsverhalten von anderen Metallen untersucht. H. tom Dieck konnte durch die Umsetzung von Diazabutadienen mit verschiedenen Kupfersalzen aufzeigen, dass diese von der Diimineinheit komplexiert werden konnten^[117]. Da bei der Umsetzung des acyclischen 2-Chloro-diazaphospholidin-4,5-diimin mit $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ der Komplex **[71]** erhalten werden konnte, wurde auch **[65]** mit $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ umgesetzt. Betrachtet man den transannularen Abstand der Diiminstickstoffatome der Metallcarbonylkomplexe **[75,77]** und des acyclischen Dimethylaminoderivats **[55]**, weisen diese einen Wert von 2.864(3) Å **[75]**, 2.889(1) Å **[77]** und 2.967(2) Å **[55]** auf. Das cyclische Dimethylamino-Derivat **[65]** sollte einen ähnlichen Diiminabstand aufweisen und somit beide Metallionen komplexieren können. Betrachtet man die Metallionradien beider Metalle (quadratisch-planares Pd^{2+} -Ion besitzt einen Ionenradius von 0.78 Å, während beim Cu^+ -Ion der Ionenradius von seiner Koordinationzahl 0.60 Å (KZ = 2) und 0.74 Å (KZ = 4) abhängt)^[118] sollten beide eine geeignete Größe haben um für derartige Reaktionen eingesetzt werden zu können. Die Resultate der durchgeführten Umsetzungen sind im Reaktionsschema 7.3.1 aufgezeigt.



Schema 7.3.1: Umsetzungen von **[65]** mit verschiedenen Metallsalzen.

7. Umsetzung des polycyclischen 1,3-Diazaphospholidin-4,5diimins mit Metallcarbonylen

Die Umsetzung von **[65]** mit CuOTf in Acetonitril zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein verbreitertes Signal bei $\delta = 93$ ppm (Abb. 7.3.1), was für eine Koordination des Kupfers an die Dimethylaminophosphaneinheit spricht. Nach Entfernung des Acetonitrils wird ein öliges Produkt erhalten. Aufnahme in Toluol und Filtration über Celite liefert eine Lösung, deren ^{31}P -NMR-Spektrum wieder das Signal des Eduktes **[65]** bei $\delta = 91$ ppm zeigt. Die spektroskopischen Daten sprechen dafür, dass in der Reaktionslösung vermutlich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Liganden **[65]** und einem thermodynamisch und kinetisch instabilen Komplex vorliegt. Beim Versuch der Isolierung wird unter Abspaltung des Metallfragments wieder der ursprünglich eingesetzte Ligand **[65]** erhalten.

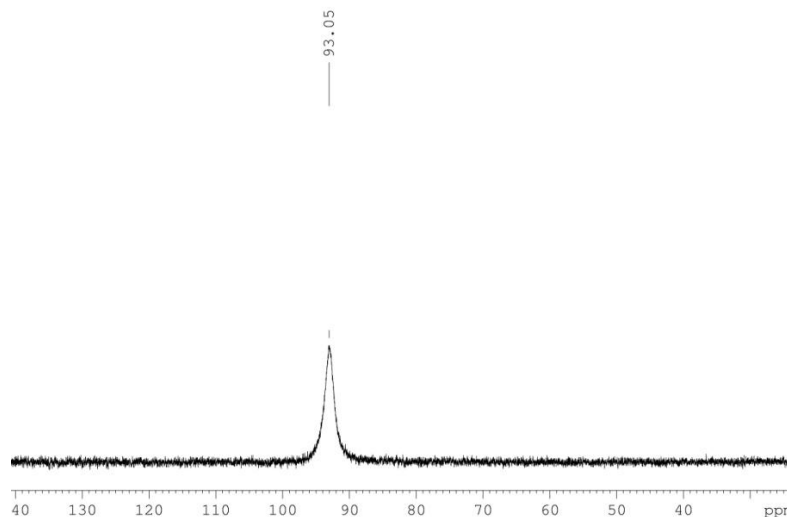
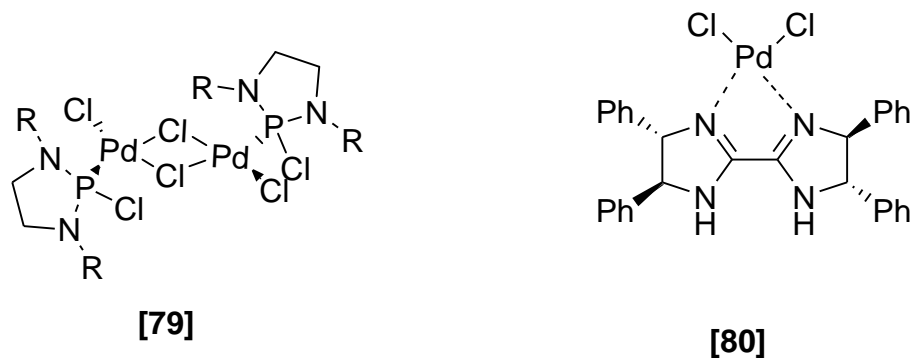


Abbildung 7.3.1: ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von **[65]** mit CuOTf.

Mit Bis-(benzonitril)-palladium(II)chlorid ist überraschenderweise überhaupt keine Reaktion zu beobachten. Selbst in refluxierendem Toluol ist außer dem Eduktsignal bei $\delta = 91$ ppm und Hydrolyseprodukten bei $\delta = 16$ ppm kein weiteres Signal zu sehen, das auf die Bildung eines Komplexes hindeutet. Dies ist eher ungewöhnlich, angesichts der Befunde von Ackermann et al., die einen dinuklearen, Chlorid-verbrückten 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-palladiumkomplex **[79]** beschrieben (Schema 7.3.2), welcher in der Suzuki-Miyaura-Kupplung eingesetzt wird und die Bildung von tetra-ortho-substituierten Biarylen^[32] ermöglicht. Auch ein Palladiumkomplex der von der Diimineinheit eines cyclischen Oxalamidins komplexiert wurde ist beschrieben^[119].

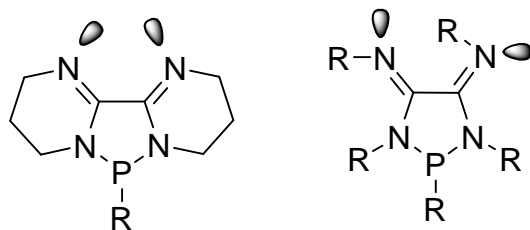


Schema 7.3.2: Der von Ackermann et al. berichtete dinukleare 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidinpalladium(II)chloridkomplex **[79]**^[32] sowie ein cyclischer Oxalamidin-Palladium(II)-chlorid-Komplex **[80]**^[119].

Die Beispiele zeigen, dass sich die Komplexbildung bei den polycyclischen Diazaphospholidin-4,5-diiminen deutlich von den monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diiminen unterscheidet. Während die ersteren ausschließlich eine P-Koordination der Metallfragmente zeigen, bevorzugen letztere die N,N-Koordination. Beim Vergleich ihrer Metallkomplexe, lässt sich ihr Unterschied an zwei Merkmalen festmachen:

- 1) Geometrische Situation an der Diimineinheit
- 2) Donorfähigkeit des Substituenten am Phosphor-Atom und seine daraus resultierende veränderte Nucleophilie

Während die Diimineinheiten im freien OHB-Liganden in einer trans-Konformation vorliegen führt die Bildung des P-Heterocyclus zu einer cis-Konformation der Diimineinheit. Dies suggeriert, dass eine Präorganisation der Stickstoff-lone-pairs erleichtert und eine N,N-Koordination damit begünstigt ist, zumal hier auch die voluminösen Arylsubstituenten fehlen und den Zugang zur Diimineinheit nicht blockieren. Die freien Elektronenpaare der Imino-Stickstoffatome kommen sich dabei jedoch sehr nahe und die Abstoßung zwischen den beiden Elektronenpaaren macht sich verstärkt bemerkbar (Schema 7.3.3). Bei den monocyclischen P-Verbindungen führt die P-Heterocyclenbildung zu einer gemischten E/Z-Konfiguration der Diimingruppen die jedoch unter Energieaufwand und bei genügend großen Metallfragmenten isomerisiert werden kann.



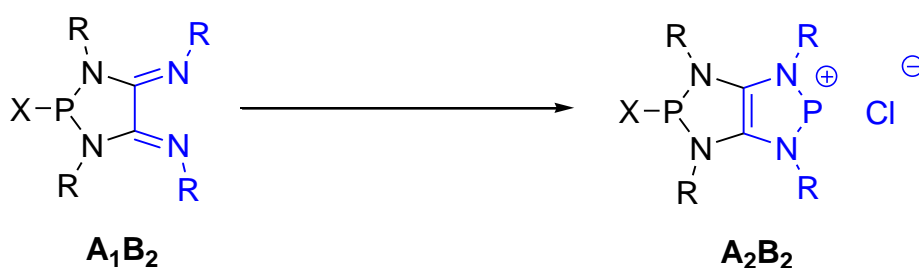
Schema 7.3.3: Stellung der Stickstoff-lone-pairs nach der P-Heterocyclenbildung bei den tricyclischen und monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diiminen.

Wie die Beispiele der Metallcarbonyle und die Koordination des CuOTf zeigen, erfolgt bei den tricyclischen Diazaphospholidin-4,5-diiminen im Gegensatz zu den monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diiminen die Metallkoordination hauptsächlich über das freie Elektronenpaar des Phosphors, der eine weichere Koordinationsstelle (nach dem HSAB-Prinzip) im Vergleich zu den harten Diiminstickstoffatomen darstellt. Offensichtlich erhöht der Dimethylaminosubstituent die Nucleophilie des Phosphoratoms, so dass eine Metallkoordination am Phosphor begünstigt wird. Dies hat wahrscheinlich zur Folge, dass die Nucleophilie der Diimineinheit über induktive Effekte herabgesetzt wird und so eine Koordination eines zweiten Metallfragments erschwert bzw. verhindert wird. Dies ist wahrscheinlich die Ursache der erfolglosen Umsetzung von [65] mit einem Überschuss von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, zur Darstellung eines homonuklearen bimetalischen Komplexes. Eine mögliche Erklärung für die bevorzugte Koordination der Metallfragmente durch die Diimineinheit bei den monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diiminen ist, dass diese Reaktionen mit schwachen Donorsubstituenten (Phenyl- und Chlorid) im Vergleich zum Dimethylaminosubstituenten ausgeführt wurden. Vermutlich wirken die voluminösen Arylsubstituenten ebenfalls hinderlich für eine Koordination am Phosphoratom. Das Zusammenspiel aller Faktoren wie Diimin-Geometrien, Substituenteneinfluss der Arylgruppen und die Donorfähigkeit der Substituenten am Phosphoratom, macht das unterschiedliche Reaktionsverhalten dieser Verbindungen verständlich.

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

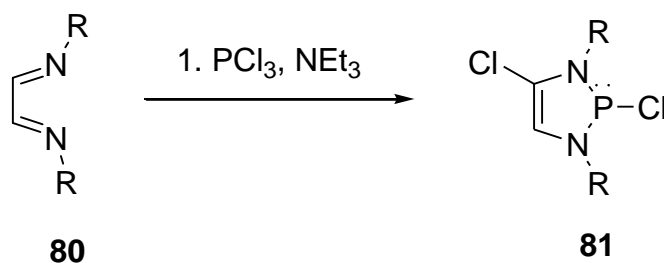
8.1. Reaktionen zur Umwandlung der Diimineinheit in einen P-Heterocyclus

Zur Darstellung eines annellierten Bicyclus A_2B_2 , aus dem aus einem Oxalamidin hergestellten Vorläufer A_1B_2 , muss die verbleibende Diimineinheit in einen zweiten P-Heterocyclus überführt werden. Für eine solche Cyclisierung eines 1,4-Diazabutadiens sind prinzipiell mehrere Methoden beschrieben deren Nutzung einen Zugang zu entsprechenden bicyclischen Januskopfverbindungen ermöglichen sollten.



Schema 8.1.1: Transformation der Diimineinheit eines heterocyclischen Oxalamidins in einen zweiten P-Heterocyclus.

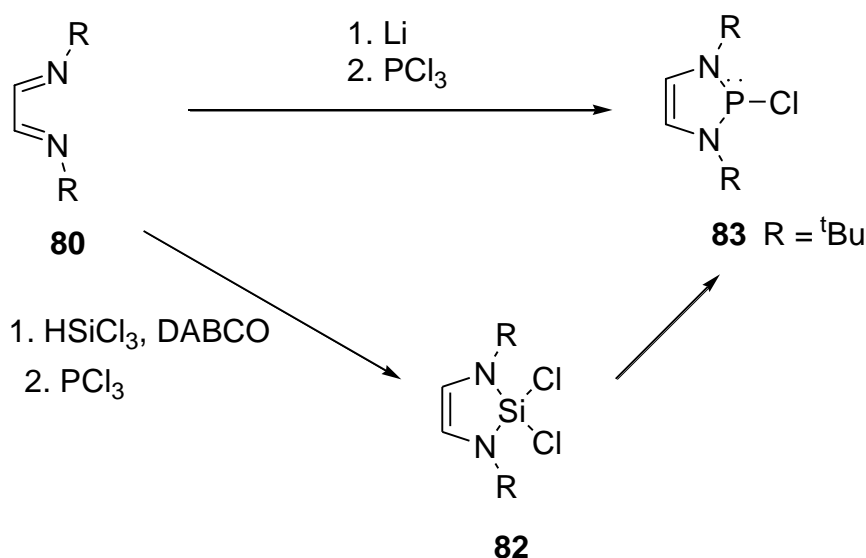
Eine der ältesten Methoden für einen derartigen Ringschluss wurde von Pudovik et al. beschrieben^[120] (Schema 8.1.2). Durch die direkte Zugabe von PCl_3 zu einem Diimin, in Anwesenheit von NEt_3 als Base, wird der gewünschte Ringschluss erzielt. Die einfache Synthese hat den Nachteil, dass ein unerwünschter Chlorsubstituent im Rückgrat des Diazaphospholens eingeführt wird, welcher die elektronischen Eigenschaften der Verbindung verändert und eventuell zu weiteren Nebenreaktionen führt.



Schema 8.1.2: Umsetzung von Pudovik et al. zum Erhalt eines 2-Chloro-diazaphospholens.

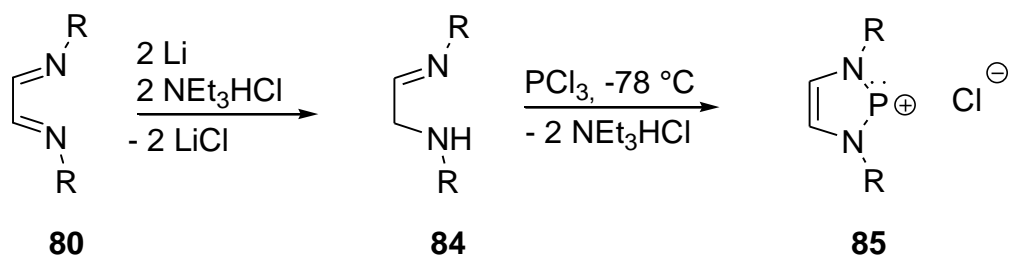
8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Eine alternative einfache Synthese wurde von Cowley et al. aufgezeigt. Cowley erzeugte durch Zugabe von metallischem Lithium in situ ein 1,4-Dilithio-1,4-diazabutadienid welches unter Salzeliminierung mit PCl_3 zum gewünschten Produkt **[83]** kondensiert^[121]. Diese Reaktion ist jedoch auf den tertiären Butylrest beschränkt und die Ausbeute nicht sehr hoch. Karsch et al. erzeugten ein 2,2-Dichlor-1,3,2-diazasilol **[82]** welches anschließend mit PCl_3 in einer Metathesereaktion in das Diazaphospholen überführt wird^[122]. Auch hier liegt der Nachteil in der schlechten Ausbeute und der schwierigen Isolierung der Diazasilolvorstufe. Beide Reaktionen sind in Schema 8.1.3. anschaulich dargestellt.



Schema 8.1.3: Umsetzungen nach Cowley et al.^[121] und Karsch et al.^[122].

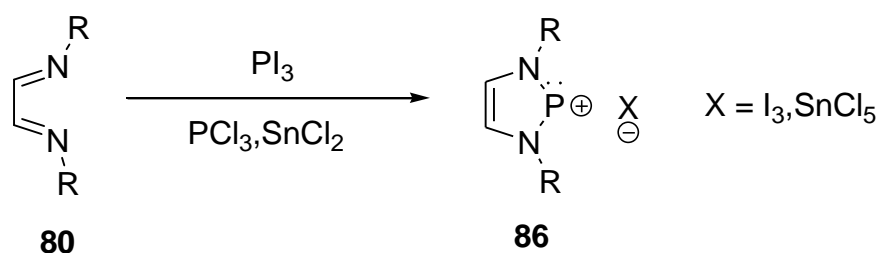
Gudat et al. haben die Methode der direkten Lithiierung übernommen und die Synthese optimiert^[123]. Das Verfahren ist in Schema 8.1.4 dargestellt und zeigt, wie die 1,4-Diazabutadieneinheit (**80**) zuerst lithiiert und anschließend mit zwei Äquivalenten Triethylaminhydrochlorid versetzt wird. Dabei bildet sich in situ ein α -Aminoaldimin (**84**), welches nicht isoliert wird und durch Zugabe von Phosphor(III)chlorid zum entsprechenden 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholen (**85**) kondensiert. Dieses Verfahren toleriert eine Vielzahl von Substituenten an den Stickstoffatomen und liefert exzellente Ausbeuten.



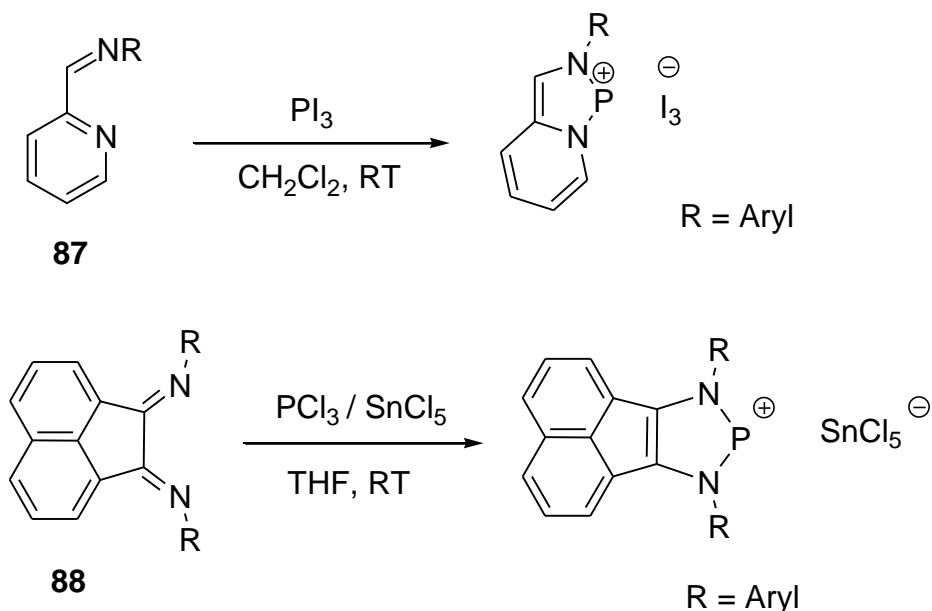
Schema 8.1.4: Darstellung eines N-heterocyclischen Phospholeniumions (**85**) ausgehend von einer 1,4-Diazabutadieneinheit (**80**) nach der Methode von Gudat et al..

Das in der Reaktionsmischung vorhandene Triethylamin wird zum Abfangen des freiwerdenden Hydrochlorids verwendet. Über die Aldiminstufe ist es Gudat et al. gelungen auch das analoge 2-Chloro-diazastibolen^[124] und ein neutrales Diazastannolen^[125] zu isolieren.

Die direkte Umwandlung der Diimineinheit in einen P-Heterocyclus über eine [4+1]-Cycloaddition zwischen einer 1,4-Diazabutadieneinheit und einem in situ generierten P(I)-Kation wurde erstmalig von Cowley et al.^[126] beschrieben und ist in Schema 8.1.5 dargestellt. Erzeugt wird das P(I)-Kation durch Reduktion von Phosphor-(III)chlorid mit Zinnchlorid oder aber durch Disproportionierung von Phosphor(III)iodid^[127]. Anschließend erfolgt eine Chelatisierung durch die Diimineinheit und Bildung des Diazaphospholeniumkations. Diese Methoden konnten auch für die Darstellung der homologen Arseniumionen^[128] angewendet werden. Die beschriebene direkte Cyclisierung erscheint für die Darstellung von Diazaphospholeniumionen besonders geeignet, da die Produkte in wenigen Aufarbeitungsschritten gereinigt und in guten Ausbeuten erhalten werden. Außerdem können Substrate verwendet werden, in denen eine 1,4-Diazabutadienenstruktur Teil eines größeren annellierten Ringsystems ist, wie im Pyridin-2-Carbimin^[129] (**87**) oder im Aryl₂-BIAN-Liganden^[130] (**88**) (Schema 8.1.6). Ein Nachteil ist allerdings, dass eine Umwandlung der gebildeten Phosphoniumsalze über Anionenmetathese im Falle von Pentachlorostannatsalzen überhaupt nicht und im Falle von Triiodiden nur sehr schwer durchzuführen ist. Auf demselben Weg wurden mittlerweile auch dikationische Spezies mit Elementen der Gruppe 16 isoliert, die am besten als 1,4-Diazabutadien-Komplexe von Chalkogendikationen (**89**) beschrieben werden können^[131,132]. Zuerst wird eine instabile Spezies, wie z.B. Schwefeldichlorid oder Selentetrachlorid in situ in ein stabileres Salz überführt, welches dann von der Diimineinheit chelatisiert wird. Das Schema 8.1.7 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Diese Reaktionen verlaufen mit sehr hohen Ausbeuten und die gebildeten Salze erlauben eine NMR spektroskopische Analyse in gängigen Lösungsmitteln wie CDCl₃ oder Acetonitril.



Schema 8.1.5: Umwandlung der Diimineinheit in einen P-Heterocyclus durch ein in situ generiertes P(I)-Kation mit anschließender [1+4]-Cycloaddition nach der Methode von Cowley.

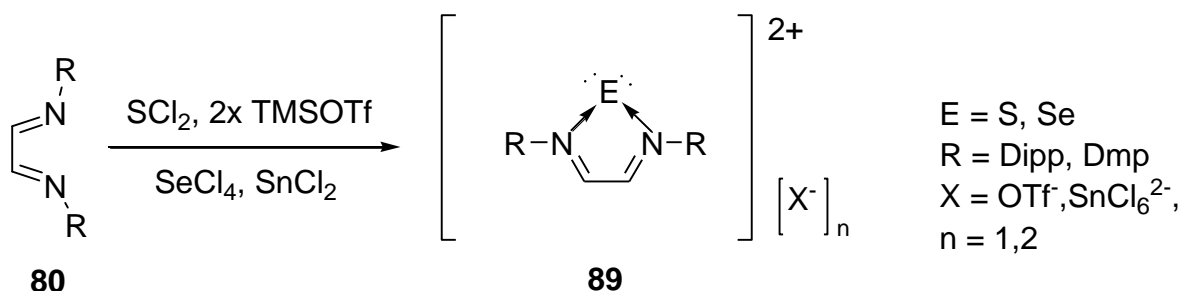


Schema 8.1.6: Substrate deren 1,4-Diazabutadienstruktur Teil eines annellierten Ringsystems ist, wie das Pyridin-2-Carbimin (**87**) und der Aryl₂-BIAN-Ligand (**88**) und ihre Transformation zu P-Heterocyclen.

Röntgenstrukturdaten zeigen, dass die Diiminstruktur bei diesen Verbindungen intakt bleibt und keine [4+1]-Cycloaddition eingeht, sondern diese Spezies über die freien Elektronenpaare der Diiminstickstoffe stabilisiert werden. Sperrige Substituenten an den Stickstoffatomen der Diimineinheit sind für die Isolierung dieser Chalkogendikationen unerlässlich. Ragnogna et al.

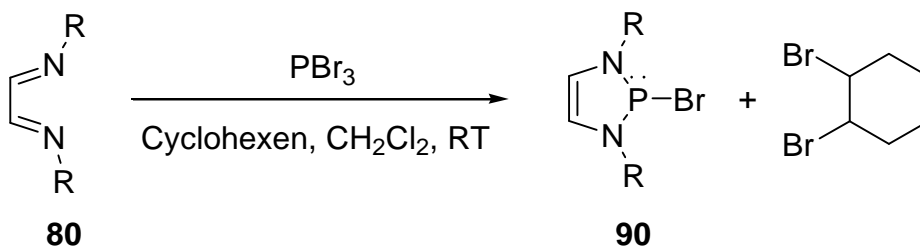
8. Funktionalisierung der Diimineinheit

konnten Mithilfe des zweizähligen Dipp₂BIAN-Liganden sogar das instabile TeI₂ abfangen und durch Triflatmetathese in das isolierbare [Dipp₂BIANTE(OTf)₂] überführen^[133-135].



Schema 8.1.7: Verwendung eines 1,4-Diazabutadiens zur Stabilisierung hochgeladener Chalkogendikationenspezies durch Ragona et al..

Macdonald et al. konnten bei der Umsetzung von Phosphortribromid mit 1,4-Bisaryl-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien in Gegenwart eines Überschusses von Cyclohexen eine Redoxreaktion beobachten, bei der ein Brom-substituiertes N-heterocyclisches-Diazaphospholen entsteht. Das dabei freiwerdende Brom wird vom Cyclohexen abgefangen. Neben dem gewünschten Produkt entsteht 1,2-Dibromcyclohexan, welches einfach aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann^[136]. Die einfache Entfernung der Nebenprodukte und die gute Ausbeute dieser Synthese machen diesen Weg besonders reizvoll.

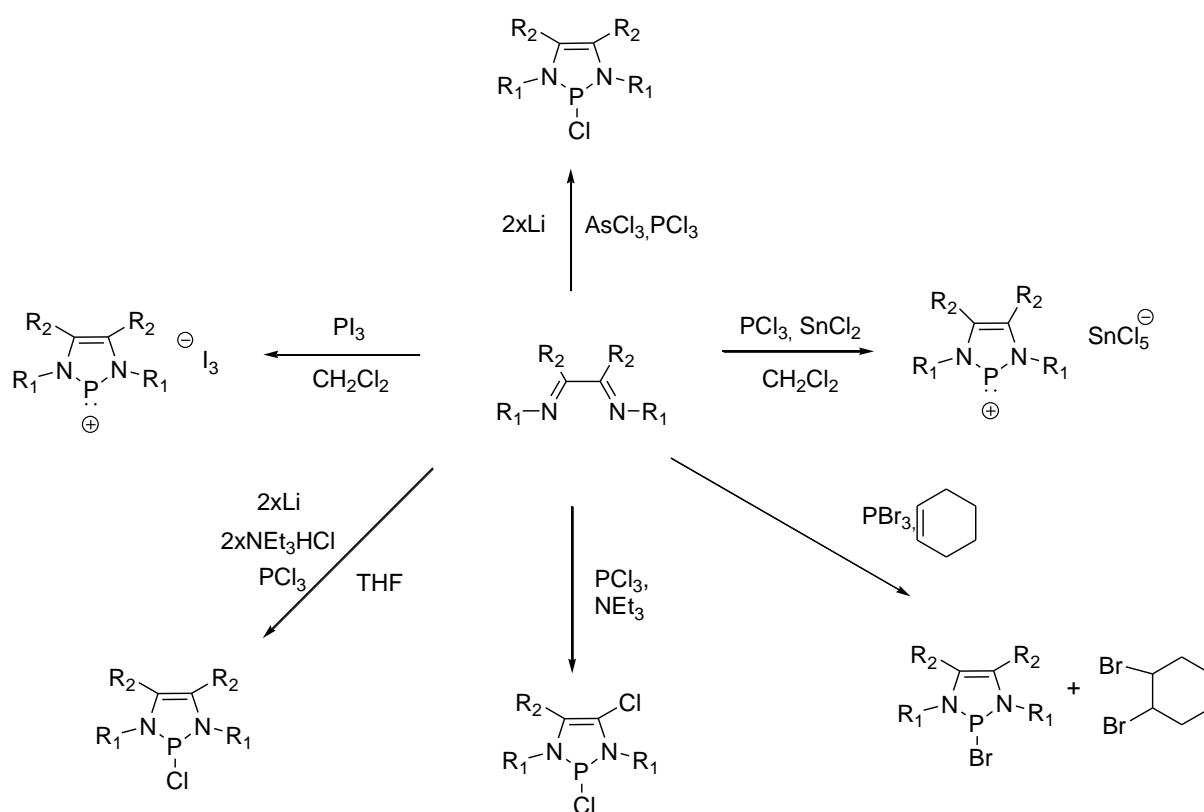


Schema 8.1.8: Darstellung eines 2-Brom-1,3,2-diazaphospholens (90) nach der Methode von Macdonald et al. durch Verwendung vom Cyclohexen als Abfangreangenz für das freiwerdende Brom.

Schema 8.1.9 zeigt anschaulich die unterschiedlichen Methoden die zu einer direkten Überführung einer 1,4-Diazabutadieneinheit in einen P-Heterocyclus führen. Dabei zeigen die Beispiele, dass alle Halogensubstituenten am P-Atom eingeführt werden können und somit nicht nur auf die Chloro-1,3,2-diazaphospholidine beschränkt sind. Viele dieser Methoden verlaufen jedoch mit unerwünschten Nebenreaktionen, wie die Einführung eines unerwünschten Chlorsubstituenten im Rückgrat des P-Heterocyclus. Verminderte Ausbeuten

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

oder die Beschränkung auf bestimmte Substituenten an den Stickstoffatomen sind ebenfalls nachteilig. Die direkte Lithiierung bei einem schon vorhandenen P-Heterocyclus birgt die Möglichkeit von Nebenreaktionen, da hier die P-Stickstoffbindungen gespalten werden könnten. Von allen Methoden erscheint die direkte Cyclisierung durch ein in situ hergestelltes P(I)-Kation am vielversprechendsten, da die gebildeten Phospholeniumionen durch sperrige, koordinierende Anionen nicht mehr weiterreagieren und in guten Ausbeuten erhalten werden. Diese Methode verläuft nicht über produkt-mindernde Zwischenstufen, reduziert unnötige Aufarbeitungsschritte und ist nicht auf bestimmte Substituenten beschränkt. Auch die Cycloaddition nach der Methode von Macdonald et al. ist ein vielversprechender Ansatz, der eine leichte Entfernung des 1,2-Dibromcyclohexans und hohe Ausbeuten ermöglicht. Die Variationsarten der direkten [1+4]-Cycloaddition bieten somit eine Möglichkeit die gewünschte Cyclisierung an einem Diazaphospholidin-4,5-diimin (A_1B_2) durchzuführen.

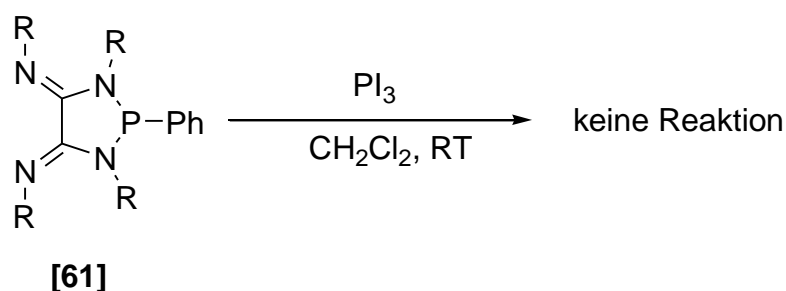


Schema 8.1.9: Übersicht über die möglichen Darstellungswege zur Konvertierung einer 1,4-Diazabutadieneinheit in einen P-Heterocyclus.

8.2. Reaktionen der acyclischen Diazaphospholidin-4,5-diimine

Zur Sondierung der beschriebenen Cyclisierungsreaktionen wurde zunächst das 2-Phenyl-tetra-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidin-4,5diimin **[61]** als Ausgangsverbindung gewählt, da dessen Phosphor-Aryl-Bindung inert gegenüber Substitutionen ist und so weitere Folgereaktionen (wie z. B. ein Substituentenaustausch) vermieden werden können. Zudem hat **[61]** ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 90$ ppm, während Signale der erwarteten Produkte im Bereich von $\delta = 150\text{-}250$ ppm liegen sollten. Die große Differenz beider ^{31}P -NMR-Verschiebungen sollte die Identifizierung beider Spezies erleichtern.

Als erstes wurde die Umsetzung von **[61]** mit Phosphortriiodid in Dichlormethan bei Raumtemperatur untersucht (siehe Schema 8.2.1). Ein nach 16 Stunden aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Signale der unveränderten Edukte. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn die Reaktion in Diethylether als Lösungsmittel durchgeführt wurde.



Schema 8.2.1: Umsetzung von **[61]** mit PI_3 .

Als nächstes wurde die Umsetzung von PCl_3 mit SnCl_2 und **[61]** untersucht. Im ersten Fall wurde eine CH_2Cl_2 -Lösung von PCl_3 mit SnCl_2 versetzt und die Mischung anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt^[126]. Anschließend wurde eine Lösung von **[61]** in CH_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktionslösung färbte sich sofort tiefrot und wurde anschließend über Nacht gerührt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Lösung (Abb. 8.2.1) zeigt ein Signal bei $\delta = 161$ ppm, das dem Dichlorphenylphosphan (DPP) zugeordnet werden kann. Die Signale zwischen 130-135 ppm liegen im für 2-Chlor-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimine typischen Bereich, wobei allerdings noch nicht klar ist, warum hier mehrere Signale auftreten. Die gegenüber dem Edukt um ca. 10-15 ppm entschirmten Signale zwischen $\delta = 99\text{-}106$ ppm sind noch nicht bekannten Produkten zuzuordnen.

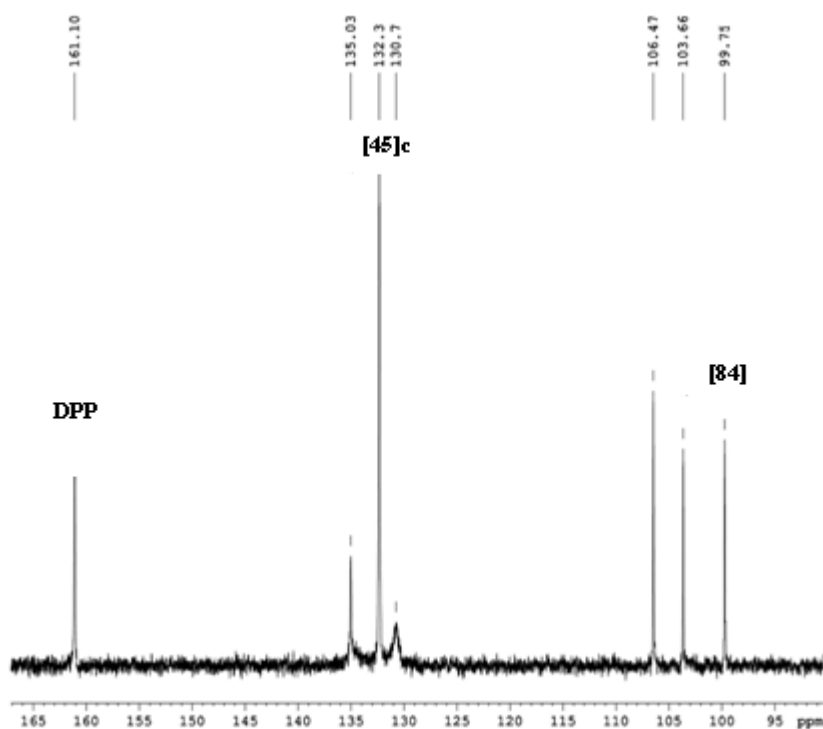


Abbildung 8.2.1: ^{31}P -NMR-Spektrum von der Umsetzung von [61] mit PCl_3 und SnCl_2 .

Nach Einengen des Lösungsmittels bis zur Trockne wurde ein orangener Feststoff erhalten der ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das Spektrum zeigte dieselben Signale wie für [61] jedoch viel verschärfter, so wie es bei den Metallkomplexen [69, 71] der Fall war. Die 2,6-Dimethylphenylgruppen bilden dabei vier scharfe Singulets. Im Vergleich zur Verbindung [61], wo für die Phenylgruppe am Phosphor breite Multiplettsignale zu sehen sind zeigt das neue Produkt [91] das typische Aufspaltungsmuster eines monosubstituierten Aromaten. Im Vergleich zu [61] sind die Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum leicht tieffeldverschoben. Die Auflösung des orangenen Feststoffes in geringen Mengen Acetonitril und die Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte ein kristallines Produkt, dass durch Röntgenstrukturanalyse als ein Diazaphospholidin-Tetrachlorozinndiimin-Komplex [91] identifiziert wurde (Abb. 8.2.2). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8.2.1 aufgelistet.

Sn(IV) -Komplexe von neutralen α -Diiminen sind zwar literaturbekannt, wurden aber bisher nur in wenigen Fällen vollständig charakterisiert. Ein Beispiel hierfür ist das Tetrachloro-1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)-imino]acenaphtenzinn $[(\text{dipp-BIAN})\text{SnCl}_4]^{[137]}$, mit dem der hier dargestellte Komplex [91] eine hohe strukturelle Ähnlichkeit besitzt.

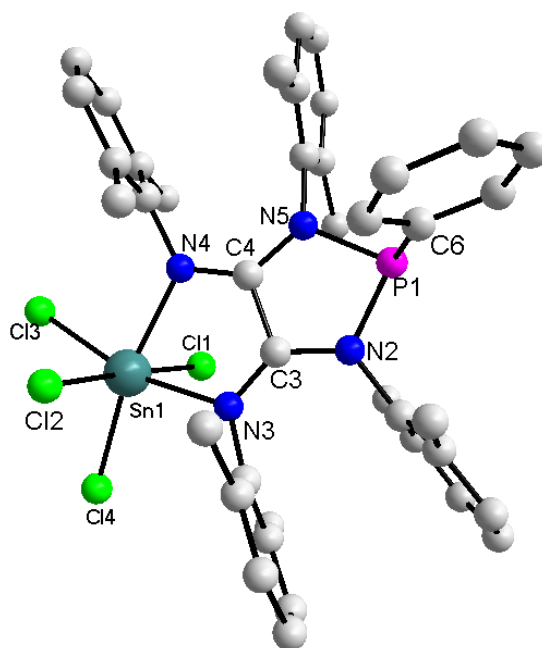


Abbildung 8.2.2: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur des 2-Phenyl-1,3,2-Diazaphospholidin-Tetrachlorozinn-Diimin-Komplexes [91]. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Bindungslängen	[Å]	Bindungswinkel	[°]
P1-C6	1.798(2)	N2-P1-C6	103.5(9)
P1-N2	1.754(2)	N5-P1-C6	101.8(9)
P1-N5	1.754(2)	N2-P1-N5	89.0(8)
C4-N5	1.350(3)	C3-N2-P1	114.9(1)
C3-N2	1.350(3)	C4-N5-P1	114.7(1)
C4-C3	1.516(3)	C3-C4-N5	110.7(2)
C3-N3	1.294(3)	N2-C3-C4	110.3(2)
C4-N4	1.291(3)	N3-C3-C4	118.2(2)
Sn1-N4	2.254(2)	N4-C4-C3	117.7(2)
Sn1-N3	2.256(2)	N4-Sn1-N3	74.4(6)
Sn1-Cl1	2.421(6)	Sn1-N4-C4	113.1(1)
Sn1-Cl2	2.385(6)	Sn1-N3-C3	112.8(1)
Sn1-Cl3	2.382(6)	Cl4-Sn1-Cl2	89.6(2)
Sn1-Cl4	2.375(6)	Cl3-Sn1-Cl1	92.3(2)
		Cl2-Sn1-Cl3	90.5(2)
		Cl3-Sn1-Cl4	99.8(2)
		Cl4-Sn1-Cl1	89.3(2)

Tabelle 8.2.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [91].

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

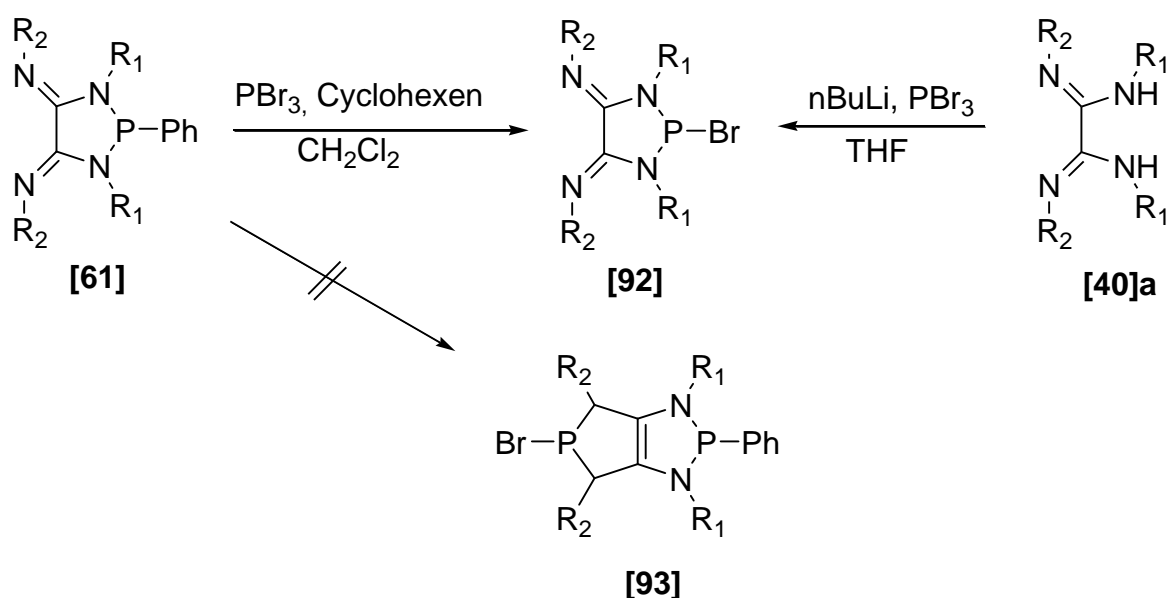
Während die P-C6-Bindung gegenüber **[61]** um 0.025 Å verkürzt wird, weiten sich die P1-N5- und P1-N2-Abstände um 0.027 Å. Auch die Bindungen der Diimineinheit werden um 0.026 Å verlängert, was auf die Chelatisierung des Zinns zurückzuführen ist, zeigen aber immer noch den typischen Wert für Doppelbindungen. Der nach außen verdrängte Dmp-Substituent bewirkt auch hier eine Angleichung der Konfiguration der Diimineinheiten. Dies führt wahrscheinlich auch zu den viel homogeneren Bindungslängen im Vergleich zu **[61]**. Das Sn-Atom ist leicht verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die äquatorialen Sn-N3- und Sn-N4-Bindungen sind mit 2.256(2) Å und 2.254(2) Å nahezu identisch mit denen im [(dipp-BIAN)SnCl₄] d(Sn-N)= (2.293(5) Å und 2.300(5) Å, oder in [(bipy)SnCl₄]:d(Sn-N)= 2.226(5) Å und 2.247(5) Å^[137,138]. Die Sn-Cl-Abstände reichen von 2.37-2.42 Å und ähneln den Abständen von [(dipp-BIAN)SnCl₄]: d(Sn-Cl)= 2.353(2)-2.406(2)Å oder in [(bipy)SnCl₄]: d(Sn-Cl)= 2.359(7)-2.2409(6) Å. Der N4-Sn1-N3-Winkel beträgt 74.4° ist vergleichbar mit demjenigen in [(dipp-BIAN)SnCl₄] (74.3(2)°. Der Cl2-Sn1-Cl1-Winkel liegt mit 177.2(2)° deutlich näher am Wert des idealen Oktaeders als in der Vergleichsverbindung [(dipp-BIAN)SnCl₄] 172.7(6)°. Dies zeigt, dass die oktaedrische Verzerrung des Zinnatoms bei **[91]** geringer ist. Die Summe der Bindungswinkel im SnN₄N₃C₄C₃-Ring beträgt 536.2° und ist fast identisch mit dem des BIAN-Komplexes 537.2°.

Alternativ zur vorher beschriebenen Reaktionsführung wurde eine Lösung von **[61]** und PCl₃ in CH₂Cl₂ mit SnCl₂ versetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich erneut orange und es wurde über Nacht gerührt. Nach Aufarbeitung der Mischung wurde ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen, welches nahezu identisch mit dem in Abb. 8.2.1 ist. Der Unterschied zur ersten Methode ist jedoch eine schlechtere Ausbeute von 22 % nach der Aufarbeitung. Die vorher unbekanntenen Signale bei δ = 103 und δ = 106 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum können somit wahrscheinlich unterschiedlichen komplexierten Zinnspezies zugeordnet werden. Die niedrigen Ausbeuten beider Versuchsmethoden für Verbindung **[91]** werden durch die oben beschriebenen Nebenprodukte verständlich.

Auch die Zugabe von AsCl₃ anstelle von PCl₃ lieferte dasselbe Produkt, obwohl Arsenrichlorid größer ist und besser komplexiert werden sollte als PCl₃. Da alle Variationen der Reaktion das gleiche Ergebnis liefern kann davon ausgegangen werden, dass die Reduktion zwar erfolgt, jedoch das P(I)/As(I)-Synthon nicht von der Diimineinheit chelatisiert wird, sondern stattdessen das viel größere Metallfragment.

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Um die Möglichkeit zur Cyclisierung der Diimineinheit nach Macdonald et al.^[136] zu untersuchen, wurde eine Lösung von **[61]** in CH_2Cl_2 mit PBr_3 und Cyclohexen umgesetzt. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt neben dem Signal von überschüssigem PBr_3 ($\delta = 227$ ppm) ein weiteres verbreitertes Singulett bei $\delta = 145$ ppm, das dem 2-Brom-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin **[92]** zugeordnet wird (Abb. 8.2.3, blaues Spektrum). Obwohl dieses Produkt nicht isoliert werden konnte, wurde die Zuordnung durch eine unabhängige Synthese von **[92]** durch Umsetzung von **[40]a** mit $^n\text{BuLi}$ und PBr_3 belegt (Abb. 8.2.4, rotes Spektrum). Das scharfe Signal bei $\delta = 150$ ppm stimmt mit der in der Literatur angegebenen Verschiebung für Dibromphenylphosphan^[139] überein und zeigt, dass hier offensichtlich eine Metathesereaktion stattgefunden hat.



Schema 8.2.2: Entstandenes Metatheseprodukt **[92]** der Umsetzung von **[61]** mit PBr_3 und Cyclohexen nach der Methode von Macdonald et al..

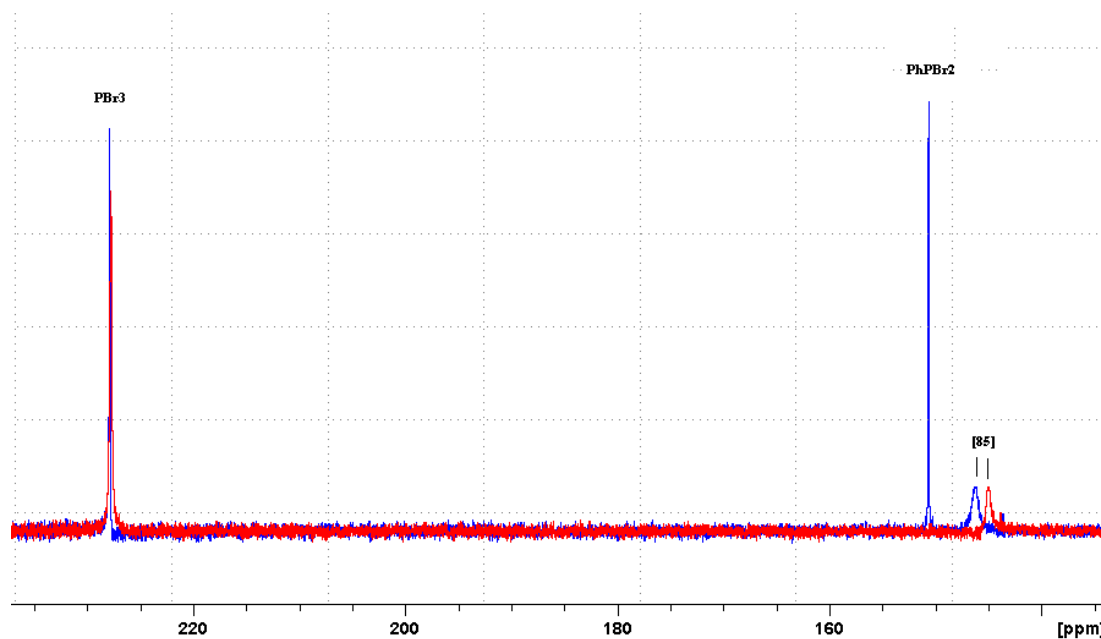
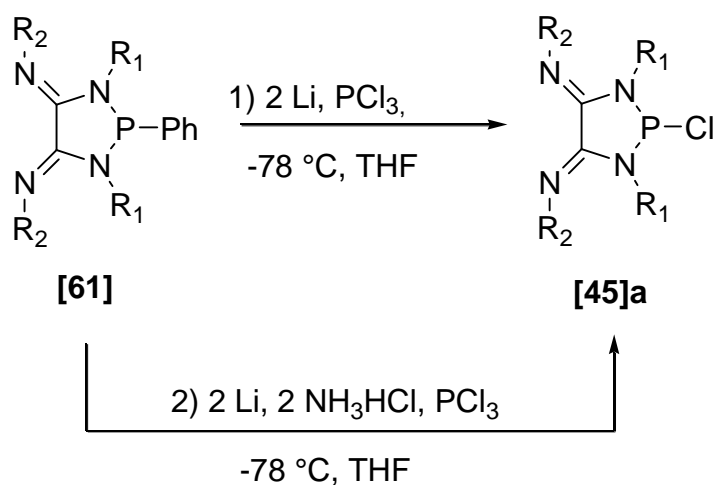


Abbildung 8.2.3: ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von **[61]** mit PBr_3 und Cyclohexen (blaues Spektrum in CH_2Cl_2) und die Umsetzung von **[40]** mit BuLi und PBr_3 (rotes Spektrum in THF).

Zu Metatheseprodukten gelangt man auch über die in Schema 8.2.3 gezeigten Reaktionen. Setzt man **[61]** nach der Vorschrift von Cowley et al.^[121] bzw. Gudat et al.^[123] mit Lithium und anschließend PCl_3 um, so erhält man jeweils das 2-Chloro-substituierte Diazaphospholidin-4,5-diimin **[45]a**. Das dazugehörige ^{31}P -NMR-Spektrum, welches für beide Reaktionen beinahe identisch ist, zeigt drei Signale (vgl. Abb. 8.2.5). Neben dem Signal für **[45]c** bei $\delta = 135$ ppm sind noch Dichlorphenylphosphan (DPP) bei $\delta = 162$ ppm und nicht umgesetztes **[61]** bei $\delta = 90$ ppm zu sehen.



Schema 8.2.3: Ringschlussversuch nach der Methode von Cowley et al. bzw. Gudat et al.. Das entstandene Produkt ist bei beiden Reaktionen das Metatheseprodukt **[45]a**.

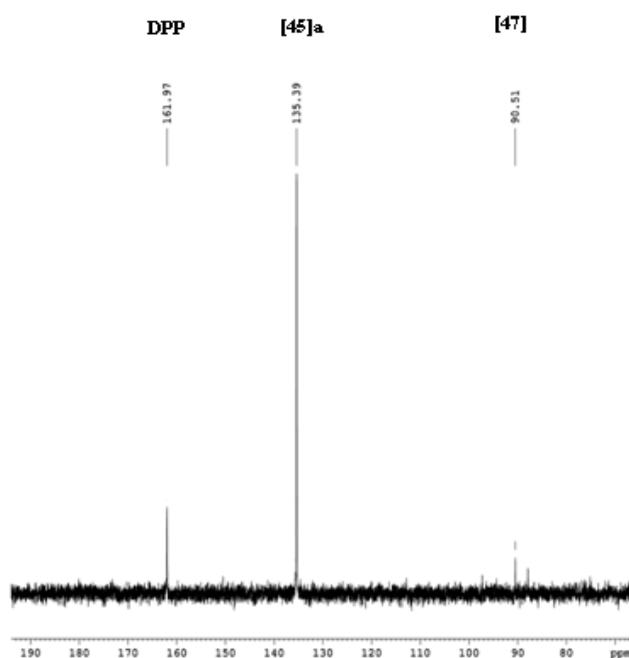


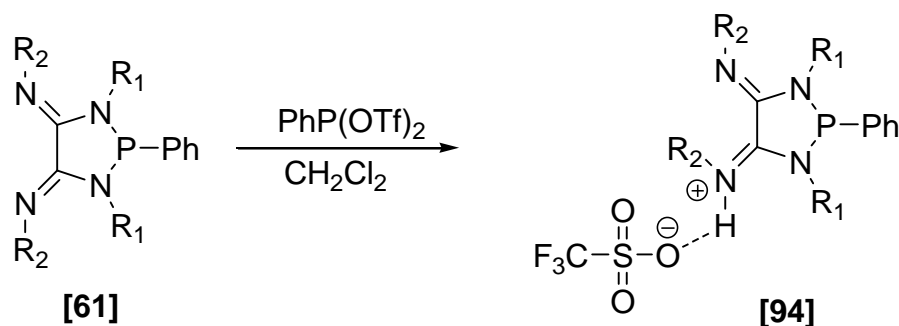
Abbildung 8.2.5: ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von [61] mit Li und PCl_3 .

Offensichtlich bewirkt die Zugabe von Lithium nicht die Reduktion der Diimineinheit, sondern die Spaltung der P-N-Bindung im Heterocyclus. Die anschließende Zugabe von Phosphortrichlorid führt zu einem neuen Ringschluss unter Freisetzung von Dichlorphenylphosphan.

Alternativ zur bisherigen Strategie wurde versucht den zweiten Ring über eine Komplexierung eines RP^{2+} -Fragments durch die Diimineinheit und anschließender Reduktion zu erzeugen. Bertrand et al. und Weiss et al. konnten durch die Umsetzung von Dichlorphosphanen mit Silbertriflat zeigen, dass unter Silberchloridausfällung ein dikationisches Phospheniumsalz entsteht, das viel stärker Lewis-acid ist und durch Donoratome (z. B. DMAP) stabilisiert werden kann^[140]. Diese Methode wurde auch hier angewendet. Hierzu wurde Dichlorphenylphosphan mit zwei Äquivalenten Silbertriflat in Dichlormethan umgesetzt um das $\text{PhP}(\text{OTf})_2$ zu erzeugen. Dabei fiel Silberchlorid aus, welches durch Filtration abgetrennt werden konnte. Diese Lösung wurde zu einer Dichlormethanolösung von [61] bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionsmischung färbte sich sofort tieforange. Nach Entfernung des Lösemittels wurde ein orangener, kristalliner Feststoff erhalten. Die spektroskopische Untersuchung ergab ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 101\text{ ppm}$, welches im Vergleich zum Eduktsignal eine deutliche Entschirmung zeigt.

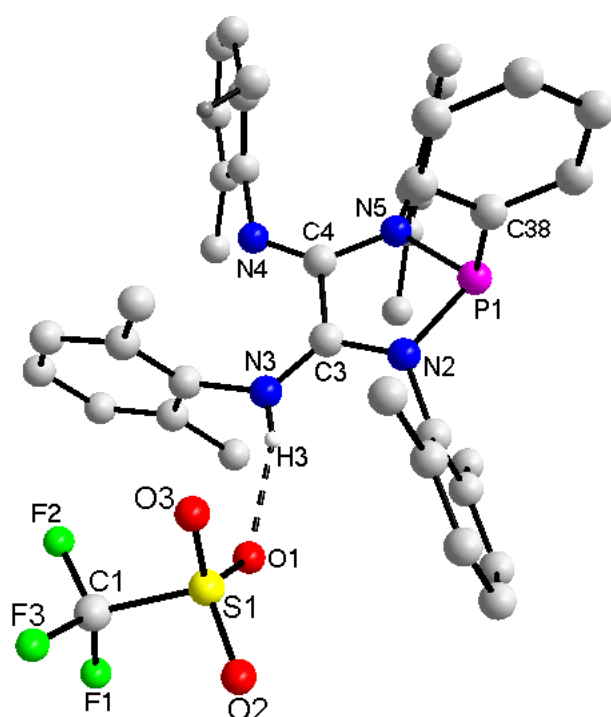
8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Im $^1\text{H-NMR}$ konnte neben den bekannten Signalen von **[61]** noch ein Singulett von geringer Intensität bei $\delta = 11$ ppm beobachtet werden, das einem protonierten Amin zugeordnet werden kann. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigte ein Signal hoher Intensität bei $\delta = -78$ ppm, welches typisch für die Verschiebung des Triflat-Anions ist. Die spektroskopischen Befunde legen nahe, dass das isolierte Produkt ein durch Protonierung eines N-Atoms erhaltenes Diiminiumsalz darstellt. Diese Hypothese konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse einer aus Acetonitril gewonnenen kristallinen Probe bestätigt werden. Im Kristall liegen wie erwartet Iminiumkationen und Triflatanionen vor, die über starke $\text{O}\cdots\text{HN}$ -Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{O1}\cdots\text{H3}\cdots\text{N3}$) zu Ionenpaaren verknüpft werden.



Schema 8.2.3: Umsetzung von **[61]** mit $\text{PhP}(\text{OTf})_2$.

Die Protonierung der Imingruppe führt zu einer Verlängerung des C3-N3-Abstandes von $1.269(2)$ Å in **[61]** zu $1.309(2)$ Å in **[94]**. Auch der P1-N2-Abstand ist mit $1.776(2)$ Å deutlich länger als in **[61]** ($1.727(2)$ Å), während der gegenüberliegende P1-N5-Abstand sich kaum verändert hat. Die Protonierung hat auch keinen Einfluss auf den Abstand des Substituenten am Phosphor, da dieser zu weit entfernt ist. Auffällig bei **[94]** ist, dass die E-konfigurierte Diimineinheit protoniert wurde und das Proton auf der dem zweiten Iminstickstoff (N4) abgewandte Seite angelagert wurde. Wahrscheinlich ist das N3-Atom sterisch für die Protonierung leichter zugänglich als das durch die benachbarte N-Dmp-Gruppe abgeschirmte N3-Atom.

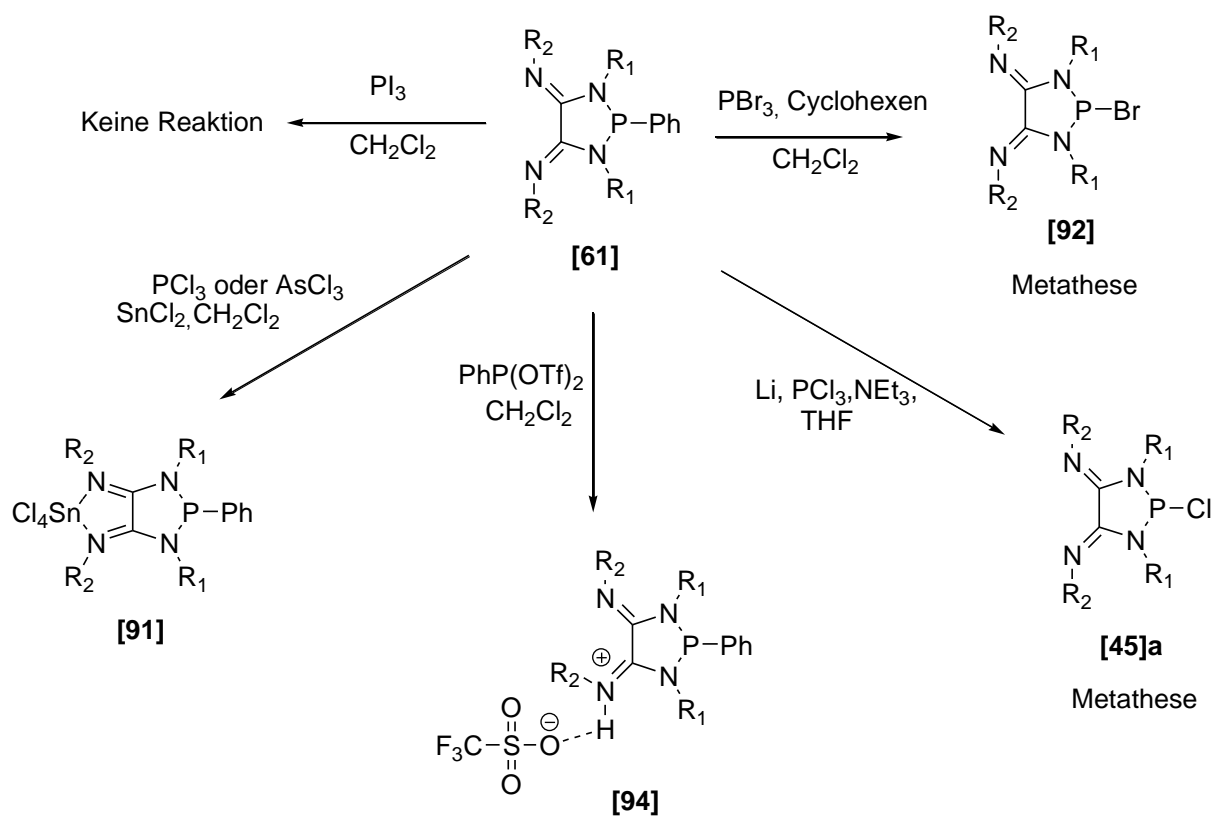


Bindungsabstände [Å]	
P1-C38	1.824(2)
P1-N5	1.735(2)
P1-N2	1.776(2)
C3-C4	1.509(2)
C3-N2	1.340(2)
C4-N5	1.403(2)
C3-N3	1.309(2)
C4-N4	1.269(2)
O1-H3	1.941(4)
Bindungswinkel [°]	
N2-P1-C38	101.2 (8)
N5-P1-C38	101.7(8)
N2-P1-N5	88.9(7)
C3-N2-P1	114.8(1)
C4-N5-P1	115.1(1)
N3-C3-N2	123.4(1)
N4-C4-N5	131.8(2)
C3-C4-N5	108.5(1)
N2-C3-C4	111.8(2)
N3-C3-C4	124.7(2)
N4-C4-C3	119.6(2)

Abbildung 8.2.6: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur [94] sowie wichtige Bindungslängen und -winkel. Gestrichelt hervorgehoben ist die protonierte Diimineinheit, welche N-H \cdots O-Wasserstoffbrücken zum Triflat ausbildet.

Die Bildung von [94] legt nahe, dass die Anordnung der 2,6-Dimethylphenylsubstituenten an der Diimineinheit, die zur Bildung eines N-heterocyclischen Ringes notwendige Anlagerung eines Elektrophils am Stickstoffatom der Z-konfigurierten Diimin-Doppelbindung behindert. Metallfragmente sind groß genug um die sperrigen 2,6-Dmp-Substituenten zu verdrängen und Chelatkomplexe zu bilden wie die Isolierung von [91] zeigt.

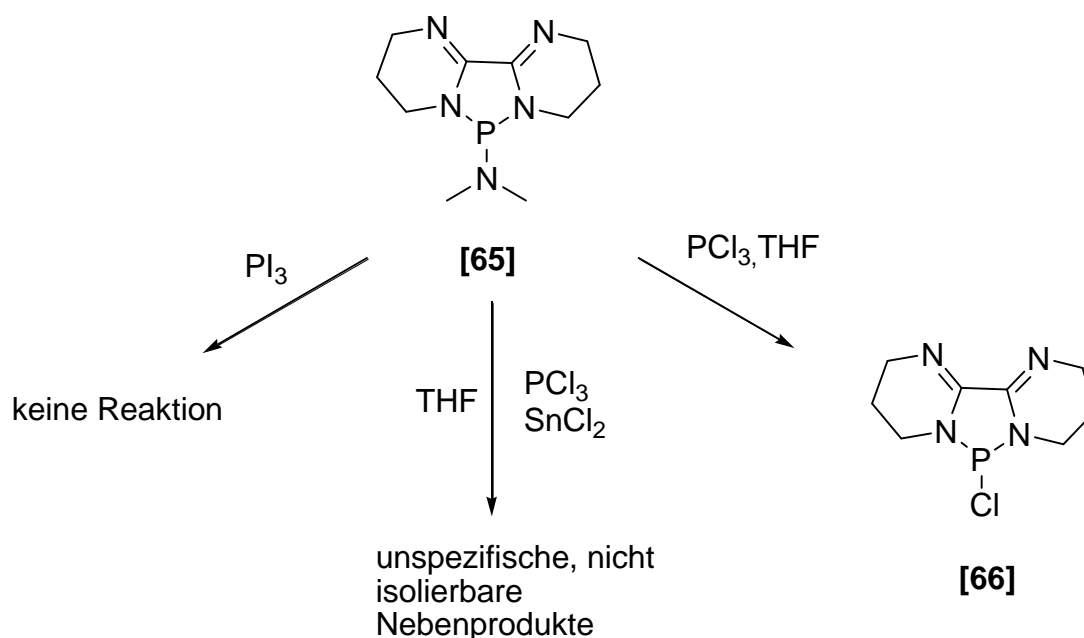
8. Funktionalisierung der Diimineinheit



Schema 8.2.4: Übersicht über die Synthesen zur Durchführung eines zweiten Ringschlusses bei den monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diiminen.

8.3. Reaktionen zur Umwandlung der Diimineinheit mit cyclischen Diazaphospholidin-diimin

Die Bildung des SnCl_4 -Komplexes [91] impliziert, dass die für die Konfigurationsinversion notwendige Energie in Einzelfällen aufgebracht werden kann, dieser Schritt jedoch einen zusätzlichen Beitrag zur Aktivierungsenergie erfordert, der für eine eventuelle Cyclisierungsreaktion möglicherweise zu hoch ist. Da die cyclischen Diazaphospholidin-diimine eine fixierte Diimineinheit besitzen und eine Präorganisation des Liganden schon vorgegeben ist, wurden Cyclisierungsreaktionen auch mit diesen Verbindungen untersucht. Die durchgeführten Reaktionen und die erhaltenen Resultate sind in Schema 8.3.1 abgebildet.



Schema 8.3.1: Durchgeführte Reaktionen zur Bildung eines zweiten P-Heterocyclus beim cyclischen Diazaphospholidin-diimin [65].

Versuche dass Dimethylamino-diazaphospholidin-diimin [65] mit PI_3 oder PCl_3 und SnCl_2 umzusetzen, und ein P(I)-Kation auf die Diimineinheit zu übertragen, scheiterten. Im Falle des PI_3 -Versuchs war keine Umsetzung beobachtbar. Bei der Umsetzung von [65] mit SnCl_2 und PCl_3 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum mehrere Signale, die charakteristisch für eine unspezifische Reaktion sind. Mehrere Versuche aus dieser Reaktionslösung ein Produkt zu isolieren schlugen fehl. Cowley et. al. konnte bei der Umsetzung des [Aryl-BIAN]-Liganden mit Trihalogeniden des Antimons, Thalliums und Indiums zeigen, dass sich auch diese von einer

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Diimineinheit komplexieren lassen^[141]. Beim Versuch PCl_3 in die Diimineinheit von **[65]** einzubauen, fand bei langsamer Zugabe von PCl_3 in einer Lösung von **[65]** in THF eine leichte Trübung der Reaktionslösung statt. Ein nach 24 h Reaktionszeit gemessenes ^{31}P -NMR Spektrum dieser Reaktionslösung zeigt drei Signale, die Aufschluss über das Reaktionsgeschehen geben (Abb. 8.3.1). Das scharfe Singulett bei $\delta = 164$ ppm ist dem N-Dimethylaminodichlorphosphan (Cl_2PNMe_2) zuzuordnen. Zwei sehr breite Signale bei $\delta = 220$ ppm und $\delta = 131$ ppm können dem nicht umgesetzten PCl_3 und dem Chlor-substituierten cyclischen Diazaphospholidin **[66]** zugeordnet werden.

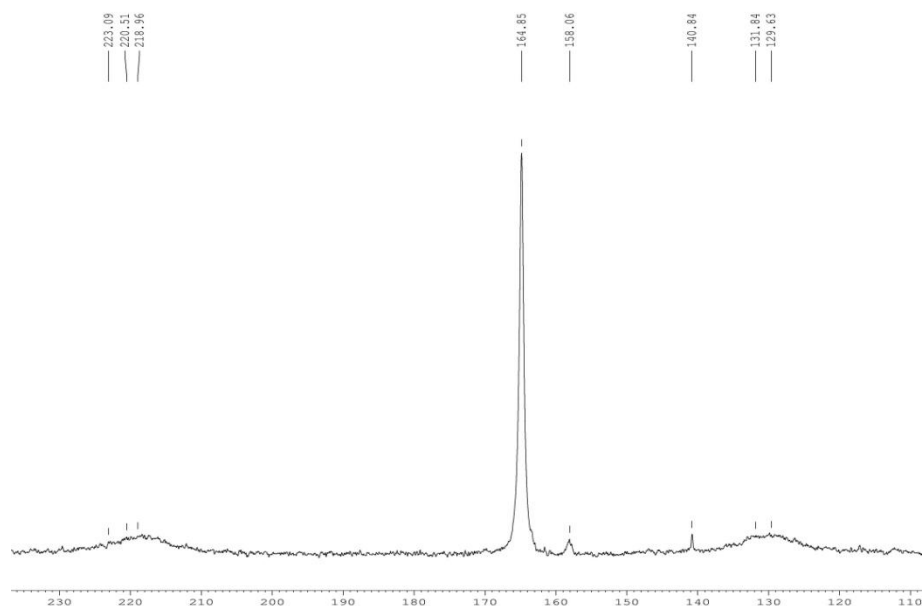
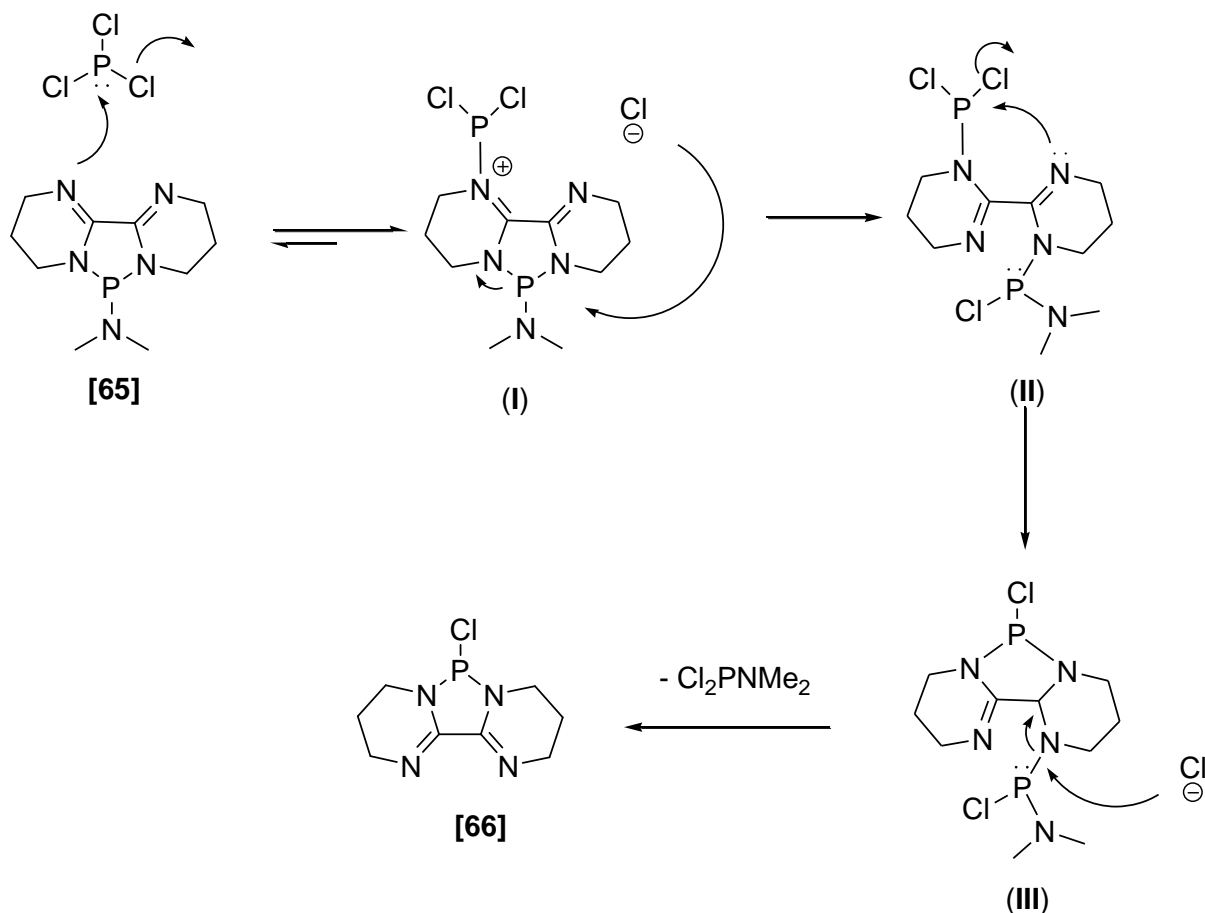


Abbildung 8.3.1: ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von PCl_3 mit **[65]**. Das Spektrum zeigt, dass das Chloro-diazaphospholidin-diimin **[66]** unter Freisetzung von Cl_2PNMe_2 gebildet wurde.

Die Verbreiterung der Signale kann dadurch erklärt werden, dass ein dynamischer Prozess vorliegt, der zu einem Austausch zwischen den beiden Phosphorumgebungen führt. Die beiden mit geringer Intensität bei $\delta = 140$ ppm und $\delta = 158$ ppm können keinem definierten Produkt zugeordnet werden. Das Spektrum verdeutlicht, dass eine Metathesereaktion unter

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Freisetzung von Cl_2PNMe_2 stattgefunden hat. Der angenommene Reaktionsmechanismus ist in Schema 8.3.2 abgebildet.

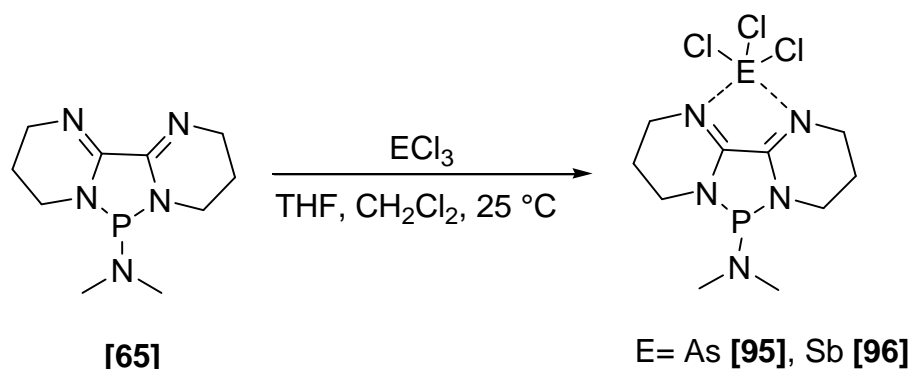


Schema 8.3.2: Reaktionsmechanismus der Metathesereaktion aus **[65]** mit PCl_3 .

Hierbei kann das Phosphortrichlorid als Elektrophil betrachtet werden, welches vom freien Elektronenpaar des Diiminstickstoffes angegriffen und ein Chlorid-Ion freisetzt (**I**). Das Chlorid-Ion greift die P-N-Bindung des ersten Heterocyclus an und bewirkt eine Ringöffnung (**II**). Das zweite Diiminstickstoff startet einen zweiten Angriff unter erneuter Freisetzung eines Chlorid-Ions welches anschließend die zweite P-N-Bindung spaltet (**III**) und Cl_2PNMe_2 unter Bildung von **[66]** freisetzt. Die verbreiterten Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum deuten darauf hin, dass das Chlorid auch die Dichlorphosphoreinheit in (**I**) angreifen kann und zu einem gewissen Grad auch PCl_3 zurückgebildet wird.

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Anschließend wurde überprüft, wie sich die direkte Zugabe von Arsen- oder Antimontrichlorid auswirkt (Schema 8.3.3).



Schema 8.3.3: Darstellung Elementtrichloridkomplexe [95] und [96].

Hierbei wurde zur Lösung des Diazaphospholidin-diimins [65] in THF eine Lösung von Arsentrichlorid in THF bei Raumtemperatur zugetropft. Es bildete sich innerhalb weniger Minuten ein beiger, feinkristalliner Feststoff. Der Niederschlag wurde unter Schutzgas abfiltriert und erwies sich in fast allen gängigen Lösungsmitteln als unlöslich, nur in Dichlormethan zeigte sich eine sehr geringe Löslichkeit. Das IR-Spektrum dieses Feststoffes wies zwei scharfe Banden bei 1682 cm^{-1} und 1655 cm^{-1} auf und zeigte damit, dass die Diimineinheit noch vorhanden war und eine Komplexierung stattgefunden haben musste. Ein ^{31}P -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum zeigte ein einzelnes Phosphorsignal bei $\delta = 114.5$ ppm, ein Hinweis darauf, dass nur ein einzelnes Produkt gebildet hatte. Die Verschiebung ist um ca. 25 ppm größer als im Edukt [65] ($\delta = 90$ ppm) und ähnelt der Verschiebung der Metallcarbonylkomplexen [69, 70]. Die spektroskopischen und analytischen Daten ließen vermuten, dass [65] mit der Lewis-Säure einen Arsen-Diimin-Komplex gebildet hat, welcher die in Schema 8.3.3 gezeigte Struktur besitzt. Um geeignete Kristalle dieser Verbindung zu erhalten, wurde der Feststoff in heißem CH_2Cl_2 suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat auf zwei Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt. Aufbewahrung im Kühlschrank bei -20 °C lieferte für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Die Verbindung [95] zeigt, dass das Arsentrichlorid von der Diimineinheit komplexiert und eine zentrosymmetrische Dimerstruktur gebildet wurde. Das Dimer enthält zwei zusätzliche Moleküle AsCl_3 , welche As-Cl-As-Brücken bilden.

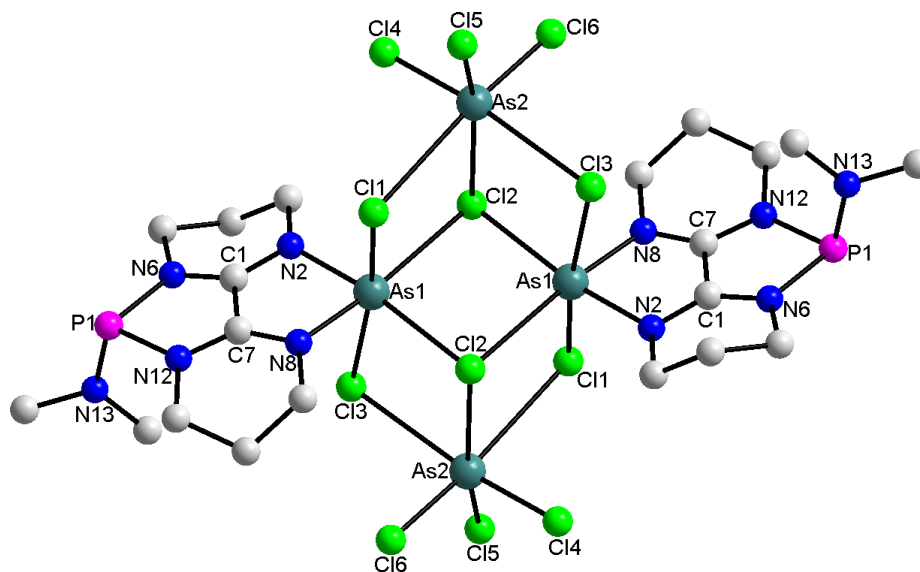


Abbildung 8.3.2: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von [95]. Zwei Diazaphospholidin-diimin-arsenotrichloride sind über zwei zusätzliche Arsenotrichlorid-Moleküle verbrückt und liegen im Kristall als eine Dimerstruktur vor. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Diese bilden zwei kantenverknüpfte Oktaeder aus. Die verbrückten als auch die axial koordinierten Chloride wechselwirken mit der zweiten Arsenotrichlorid-Einheit. Die Bindungswinkel des Diimin-komplexierten Arsenotrichlorids zeigen, dass das Arsen beinahe perfekt oktaedrisch koordiniert ist, während die Werte der verbrückenden Arsenotrichloride stärker abweichen (Tab. 8.3.1). Die verbrückenden Arsenotrichloride bilden zwei asymmetrische Bindungslängen zu beiden komplexierten Arsenotrichlorideinheiten aus (As2-Cl1/Cl3 : $3.125(1)$ Å und $3.001(2)$ Å), während die inneren Chlor-verbrückenden Bindungslängen identisch sind (As1-Cl2 : $2.713(1)$ Å). Die As1-N8 - und As1-N2 -Abstände unterscheiden sich mit $1.982(4)$ Å und $2.012(4)$ Å nur leicht. Das exocyclische Stickstoff-Atom N13 und die endocyclischen N-Atome weisen alle eine trigonal planare Koordination auf (Summe der Bindungswinkel betragen für N13: 360.0° , für N12: 359.4° und für N6: 359.9°). Der Dimethylaminosubstituent steht beinahe senkrecht auf der Heterocyclus-Ebene. Der Phosphor ist pyramidal koordiniert (Summe der Bindungswinkel am P1: 291.4°). Die P1-N12 und die P1-N6 -Abstände ($1.796(5)$ Å und $1.799(5)$ Å) sind im Vergleich zum Metallcarbonylkomplex [75] verlängert. Im Vergleich dazu hat die Komplexierung sehr geringe Auswirkungen auf den P1-N13 Abstand der mit $1.623(5)$ Å nur geringfügig kleiner als in [75] ($1.637(2)$ Å) ist.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1-N13	1.623(5)	N13-P1-N12	100.8(2)
N12-P1	1.796(5)	N13-P1-N6	104.6(2)
N6-P1	1.799(5)	N12-P1-N6	86.0(2)
C1-N6	1.320(7)	C7-N12-P1	114.8(4)
C7-N12	1.313(7)	C1-N6-P1	114.0(4)
C1-C7	1.454(7)	N12-C7-C1	112.1(5)
C1-N2	1.308(7)	N8-C7-C1	116.9(5)
C7-N8	1.303(7)	N2-C1-C7	116.5(5)
As1-N8	1.982(4)	N8-As1-N2	82.2(2)
As1-N2	2.012(4)	C7-N8-As1	112.0(4)
As1-Cl1	2.323(1)	C1-N2-As1	110.8(3)
As1-Cl2	2.713(1)	N2-As1-Cl1	91.8(1)
As1-Cl3	2.779(1)	N2-As1-Cl2'	171.9(1)
As2-Cl4	2.552(1)	N2-As1-Cl2	91.8(1)
As2-Cl5	2.128(1)	N2-As1-Cl3	83.5(1)
As2-Cl6	2.217(1)	N8-As1-Cl1	89.2(1)
As2-Cl1	3.125(1)	N8-As1-Cl3	84.4(1)
As2-Cl2	2.969(1)	N8-As1-Cl2'	89.9(1)
As2-Cl3	3.001(2)	N8-As1-Cl2	173.9(1)
		As1-Cl2-As1	83.9(1)
		As1-Cl2-As2	89.8(1)
		As1-Cl1-As2	101.6(1)
		Cl1-As2-Cl3	88.4(1)
		Cl2-As1-Cl2	96.1(4)
		Cl1-As1-Cl3	172.47(5)
		Cl5-As2-Cl1/Cl3	88.4(5)
		Cl4-As2-Cl3	88.2(5)
		Cl6-As2-Cl1	173.7(3)
		Cl4-As2-Cl3	171.4(5)

Tabelle 8.3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Diazaphospholidin-diiminarsenrichlorids [95].

Die Abb. 8.3.2 zeigt anschaulich, dass die Anlagerung der Arsenrichlorid-Einheit zu einer Fixierung des Bipyrimidinliganden führt. Um die durch die Komplexierung erzeugte Spannung zu minimieren wölbt sich der Bipyrimidin-Ligand stark. Auch die bei den

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Metallcarbonylkomplexen [75, 77] beobachtete Abwinkelung der mittleren CH₂-Einheiten ist hier vorhanden. Während diese bei den CH₂-Einheiten von [75, 77] entgegengesetzt ist (siehe Abb. 6.4.2.1 und 6.4.2.3), erfolgt hier eine cis-Abwinkelung beider CH₂-Einheiten, die bedingt durch die zentrosymmetrische Struktur bei beiden Liganden entgegengesetzt ist. Offensichtlich erfolgte bei der Auflösung [95] in heißem CH₂Cl₂ eine teilweise Dissoziation des 1:1-Produktes in den freien Liganden [65] und dem Molekül [95] mit einem zusätzlichen Arsenrichlorid, welches im Kristall als verbrückendes Molekül in der Dimerstruktur fungiert. Die analoge Struktur konnte auch bei der Umsetzung von [65] mit zwei Äquivalenten Arsenrichlorid erhalten werden.

Um zu überprüfen, ob eine analoge Reaktion mit Antimontrichlorid stattfindet wurde frisch sublimiertes SbCl₃ in Dichlormethan gelöst und zu einem zweiten Kolben, welcher [65] in CH₂Cl₂ gelöst enthielt, bei Raumtemperatur langsam zugegeben. Nach einigen Minuten begann auch hier die Farbe der Reaktionslösung von hellgelb nach dunkelgrau umzuschlagen und ein grauer, besonders luftempfindlicher Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Da der graue Feststoff ebenso schwerlöslich wie die oben beschriebene As-Verbindung [95] ist, erfolgte auch in diesem Fall eine Charaktersistierung durch Festkörper-NMR-Spektroskopie. Das ³¹P-CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 107$ ppm und zeigt, dass die Entschirmung des Phosphorkerns nicht so groß ist wie im As-Derivat [95] aber das Signal deutlich verschoben ist im Vergleich zu [65] ($\delta = 90$ ppm). Das IR-Spektrum zeigt für die Valenzschwingung der Diimineinheit zwei Banden bei 1668 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹, deren Frequenz nahe an derjenigen von [95] ($\nu_1 = 1682$ und $\nu_2 = 1655$ cm⁻¹) liegen, aber deutlich machen, dass eine Schwächung der Doppelbindung der Diimineinheit erfolgt ist. Auch hier deuten die spektroskopischen und analytischen Daten darauf hin, dass das Antimontrichlorid über die Diimineinheit koordiniert wurde und ein 1:1 Komplex gebildet wurde, wie schon in Schema 8.3.3 aufgezeigt. Nach Einengen des Filtrats auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und Lagern bei -20 °C konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 8.3.3 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 8.3.2 aufgelistet.

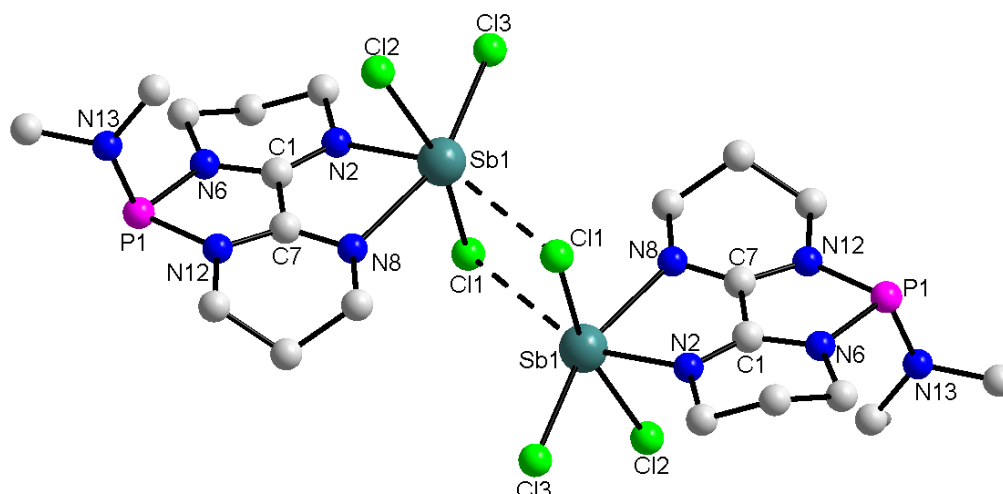


Abbildung 8.3.3: Kugel-Stab-Darstellung der dimeren Molekülstruktur des Dimethylamino-diazaphospholidin-diimin-antimontrichlorids [96]. Die H-Atome sind der Übersicht halber weggelassen.

Die Antimonverbindung [96] zeigt im Kristall ebenfalls eine Dimerstruktur wie [95], jedoch sind hier keine zusätzlichen Antimontrichlorid-Einheiten bei der Verbrückung beteiligt. [96] unterscheidet sich auch von den literaturbekannten monomeren Komplexen [(dipp-BIAN)SbCl₃]^[141] und Sb(bipy)Cl₃^[142]. Als Folge der Bildung der Dimeren über Sb-Cl-Sb-Halogenidbrücken sind die Sb-Atome verzerrt oktaedrisch koordiniert. Dieses Strukturmotiv ist auch in der Festkörperstruktur von (SbCl₅)₂ oder (NbCl₅)₂ sichtbar, jedoch ist hier der Sb1-Cl1-Abstand mit 3.589(5) Å deutlich länger als in Sb₂Cl₅ [d(Sb-Cl) = (2.577(7) Å)^[143]]. Die Verzerrung ist größer als in [95] was sich in der größeren Abweichung der Bindungswinkel zeigt. Vor allem am N8-Sb1-Cl3 (157.8(5) und Cl1-Sb1-Cl2 (164.5(2)°-Winkel wird dieser Sachverhalt deutlich. Der Bindungswinkel von N8-Sb1-N2 hat einen Wert von 73.7° und unterscheidet sich deutlich von dem der As-Verbindung [95] (N2-As1-N8: 82.2(2)°). Im Gegensatz zu [95] ist die Vergrößerung der P1-N6 und P1-N12 Abstände [d(P1-N6) = 1.774(2) Å, d(P1-N12) = 1.753(2) Å] nicht so ausgeprägt wie bei diesem [d(P1-N6) = 1.799(5) Å, d(P1-N12) = 1.796(2) Å]. Auch bei [96] sind das exocyclische N-Atom als auch die beiden endocyclischen N-Atome trigonal-planar koordiniert (Summe der Bindungswinkel N13: 359.12°, N6: 360° und N12: 358.9°). Es fällt der große Unterschied zwischen der Sb1-N2- und der Sb1-N8-Bindung [2.172(2) Å und 2.375(2) Å] auf, welche bei [95] nicht zu beobachten ist. Diese asymmetrische Sb-N-Koordination ist auch von Cowley in (dipp-BIAN)SbCl₃ beobachtet worden. Die Sb-N-Bindungen sind viel kürzer als diejenigen in

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

[(dipp-BIAN)SbCl₃]^[141] -[d(Sb1-N1) = 2.846(3) Å und d(Sb1-N2) = 2.617(3) Å]. Die C1-N2 und der C7-N8-Abstände (1.298(3) Å und (1.287(3) Å) zeigen typische Werte für Doppelbindungen und belegen das die Diimineinheit intakt geblieben ist.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1-N13	1.639(2)	N13-P1-N12	103.7(1)
N12-P1	1.753(2)	N13-P1-N6	102.7(1)
N6-P1	1.774(2)	N12-P1-N6	86.3(9)
C1-N6	1.328(3)	C7-N12-P1	115.9(2)
C7-N12	1.340(3)	C1-N6-P1	116.1(2)
C1-C7	1.469(3)	N12-C7-C1	110.9(2)
C1-N2	1.298(3)	N8-C7-C1	118.1(2)
C7-N8	1.287(3)	N2-C1-C7	120.2(2)
Sb1-N8	2.375(2)	N8-Sb1-N2	73.7(7)
Sb1-N2	2.171(2)	C7-N8-Sb1	109.6(2)
Sb1-Cl1	2.578(7)	C1-N2-Sb1	115.1(2)
Sb1-Cl2	2.589(7)	N8-Sb1-Cl3	157.8(5)
Sb1-Cl3	2.537(6)	N8-Sb1-Cl1	89.7(5)
Sb1-Cl1	3.589(7)	N2-Sb1-Cl1	83.2(6)
Cl1-Sb1	3.589(7)	N2-Sb1-Cl2	81.9(6)
		N2-Sb1-Cl3	84.5(5)
		Cl3-Sb1-Cl2	90.9(2)
		Cl1-Sb1-Cl2	164.5(2)
		N8-Sb1-Cl2	81.9(5)
		Cl3-Sb1-Cl1'	122.0(2)
		Cl2-Sb1-Cl1'	94.7(2)
		Cl1-Sb1-Cl1'	96.5(2)

Tabelle 8.3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [96].

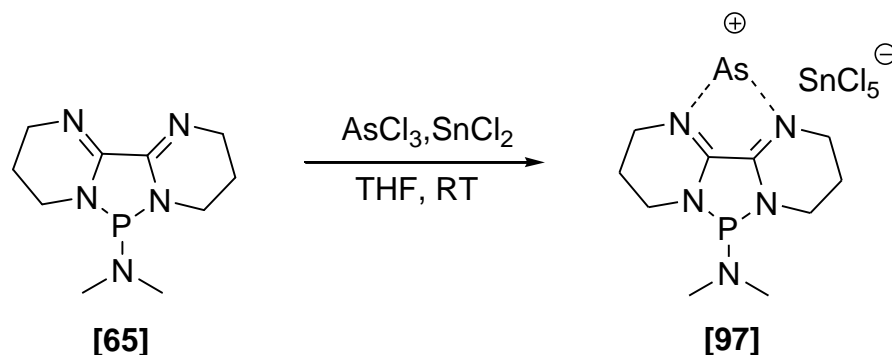
Auch [96] zeigt die gewölbte Ringstruktur des Bipyrimidinliganden mit den abgewinkelten CH₂-Einheiten. Die Dimethylamineinheit am Phosphor nimmt ebenso die Flagpole-Position ein. Der P1-N13-Bindungsabstand ist für [96] mit 1.639(2) Å gegenüber [95] (1.623(5) Å) nur

um 0.016 Å vergrößert, was keinen nennenswerten Unterschied darstellt. Auch hier ist der Phosphor pyramidal koordiniert, wobei der Bindungswinkel etwas grösser im Vergleich zur Arsenverbindung ist (Summe der Bindungswinkel am P-Atom: 292.8°). Die Struktur hat große Ähnlichkeit mit der von Reid^[144] beschriebenen $[\text{Sb}_2\text{Br}_6\{\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}_2]$ -Struktur, in welcher die Antimonatome ebenfalls verzerrt oktaedrisch koordiniert sind und die Chelatisierung durch zwei Diphosphanylphosphaneinheiten erfolgt. Hierbei bilden die Bromatome Sb-Br-Sb-Brücken.

Die Darstellung eines zweiten annellierten P-haltigen Heterocyclus ist auch mit den cyclischen Diazaphospholidin-diiminen nicht durchführbar. Die isolierten Elementtrichlorid-Komplexe **[95]** und **[96]** zeigen jedoch, dass eine Koordination über die Diimineinheit erfolgt, wenn das zu komplexierende Element die richtige Größe besitzt. Ein Indiz dafür ist, dass die analoge Reaktion mit PCl_3 nicht einen Komplex wie **[95, 96]** liefert, sondern das Chlor-substituierte cyclische Diazaphospholidin-diimin **[66]** gebildet wird. Über eine Reduktion der komplexierten Elementtrichloride ergibt sich die Möglichkeit einen nachträglichen Ringschluss auszuführen.

8.4. Versuche zur Bildung eines annellierten heterocyclischen Ringsystems mit [95]

Da der Versuch PCl_3 oder ein in situ generiertes P(I)-Kation von der Diimineinheit zu komplexieren fehlschlugen, aber die isolierten Strukturen [95] und [96] belegen, dass eine Funktionalisierung möglich ist, sollte untersucht werden ob eine zweite Cyclisierung mit [95] möglich ist. Vor allem die As-N-Bindungslängen, als auch der N-As-N-Winkel deuten darauf hin dass ein bicyclisches System durchaus möglich sein sollte. Vor allem die von Cowley und Macdonald etablierte Methode der Reduktion des Elementtrichlorids mit Zinn(II)chlorid^[145] schien hier besonders günstig, da sie einen direkten Zugang zu einem unsymmetrisch substituierten Janus-Molekül bietet.



Schema 8.4.1: Versuch zur Darstellung eines bicyclischen Systems nach der Methode von Cowley und Macdonald et al..

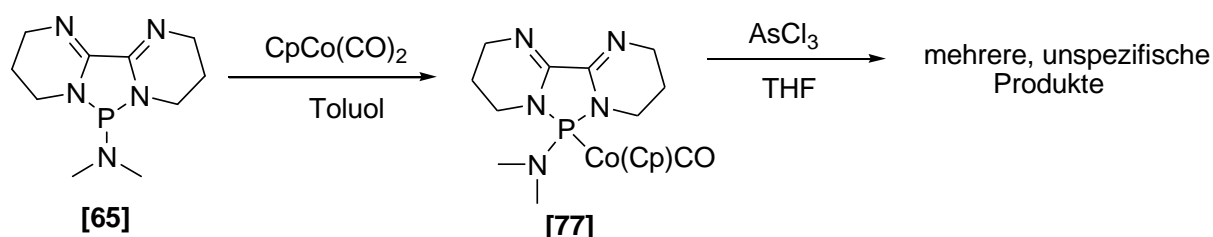
Zu diesem Zweck wurde eine Mischung aus AsCl_3 und SnCl_2 in THF gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [65] in THF zugetropft. Nach etwa 5 Minuten färbte sich die Mischung tiefbraun, und ein Feststoff fiel aus. Nach Filtration und anschließender Trocknung des Rückstands im Hochvakuum erhielt man einen braunen, pulverartigen Feststoff. Es zeigte sich, dass dieser in allen gängigen Lösemitteln unlöslich war und daher nur durch Festkörper-NMR-Studien charakterisiert wurde. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1663 cm^{-1} , die der Valenzschwingung der Diiminbande zuzuordnen ist und eine deutliche Verschiebung gegenüber [65] (1634 cm^{-1}) darstellt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Signal bei $\delta = 101.9 \text{ ppm}$ zu sehen. Das ^{119}Sn -NMR zeigt ein einzelnes Zinn-Signal bei $\delta = -576 \text{ ppm}$. Beide Befunde sprechen dafür, dass eine einheitliche Verbindung vorliegt. Da bei der oben beschriebenen Methode ein Pentachlorostannat entstehen sollte, wurde das gefundene Sn-Signal mit anderen literaturbekannten Verbindungen verglichen. Außerdem

wurde versucht mögliche Zinn-Spezies die hier als mögliche Nebenprodukte entstehen könnten wie z.B. das SnCl_6^{2-} oder SnCl_4 auszuschließen. Obwohl eine Reihe von Pentachlorostannaten beschrieben wurde, gibt es recht wenige Angaben von ^{119}Sn -Verschiebungen. Sawamoto et al.^[146] gibt die SnCl_5^- Verschiebung bei $\delta = -460$ ppm an. Die Erhöhung der Koordinationszahl am Sn-Atom durch die Wechselwirkung mit Chlorid-Donoren geht mit einer Verschiebung seines Signales ins Hochfeld einher. Das Signal von SnCl_6^{2-} erscheint bei $\delta = -730$ ppm^[147], ist demgegenüber noch deutlich stärker abgeschirmt, während reines SnCl_4 bei $\delta = -160$ ppm^[148] erscheint. Damit scheiden diese beiden Spezies eindeutig aus. Eine dem hier isolierten Produkt sehr ähnliche Verschiebung wurde für das oktaedrisch koordinierte $\text{SnCl}_4(\text{PBU}_3)_2$ mit einem ^{119}Sn -Signal von $\delta = -573$ ppm^[149] gefunden und der von Cowley et al. beschriebene Komplex $[(\text{dipp-BIAN})\text{SnCl}_4]$ zeigt eine Verschiebung von $\delta = -549.8$ ppm^[137]. Das erhaltene ^{119}Sn -NMR-Signal liefert somit keinen Beitrag zur Strukturaufklärung, da die Verschiebung sowohl für einen Diimin-tetrachlorostannan-Komplex sowie eine Pentachlorostannat-Spezies herangezogen werden kann. Die Verschiebung des Phosphorsignals, das erhaltene IR-Spektrum, sowie die Werte der Elementaranalyse sind vereinbar mit der in Schema 8.4.1 dargestellten Verbindung **[97]**. Aufgrund der Schwerlöslichkeit konnte kein geeigneter Kristall für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Anschließend wurde versucht eine nachträgliche Halogenidabstraktion an **[95]** durchzuführen. Zum Einen wurde versucht **[95]** mit aktiviertem Magnesium in THF umzusetzen. Aufgrund der extremen Schwerlöslichkeit beider Edukte konnte in THF allerdings keine Umsetzung beobachtet werden und ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte kein Phosphorsignal. Um das Löslichkeitsproblem zu umgehen wurde die Reaktion in flüssigem Ammoniak ausgeführt und elementares Lithium als Metall eingesetzt. Nach drei Stunden Reaktionszeit wurde der Ammoniak abgedampft, das Feststoffgemisch in etwas THF aufgenommen und erneut ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Es konnte kein Signal beobachtet werden, welches auf eine erfolgreiche Umsetzung schließen lässt. Dass die Versuche zur nachträglichen Halogenidabstraktion aus **[95]** erfolglos blieben wird auf zwei Gründe zurückgeführt. Zum Einen erschwert die Unlöslichkeit der Verbindung **[95]** derartige Umsetzungen. Zum Anderen ist offensichtlich, dass die flankierenden Pyrimidinringe eine bicyclische Struktur nicht begünstigen. Die Ausbildung einer zweiten Fünfrings würde zu einer noch größeren Spannung führen, wie sie schon bei den Strukturen **[95]** und **[96]** durch die starke Wölbung des Liganden zu sehen ist.

8.5. Versuche zur Funktionalisierung der P- und Diimineinheit von [65]

Während die monocyclischen P-Diazaphospholidin-diimine überhaupt keine Koordination am Phosphor zeigen, verhält sich das polycyclische Dimethylamino-diazaphospholidin-diimin [65] differenzierter. Sowohl die Koordination am Phosphor (siehe Metallcarbonyle [71], [77]) als auch die Komplexbildung der Diimineinheit ist bei [65] möglich. Daher wurde zuerst versucht, die P-Donorseite mit einem Metallcarbonyl, und durch anschließende Zugabe von Arsenrichlorid die Diimineinheit zu funktionalisieren (siehe Schema 8.5.1).



Schema 8.5.1: Reaktion zur Funktionalisierung beider Donorseiten von [65].

Als erstes wurde der schon beschriebene Cyclopentadienylcobaltmonocarbonyl-Komplex [77] dargestellt. Nach Entfernen des Toluols im Vakuum wurde das erhaltene, dunkelrote, ölige Produkt in THF gelöst und Arsenrichlorid bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die orangene Lösung färbte sich dunkelbraun und ein brauner feinpulvriger Feststoff fiel aus der sich als ebenso unlöslich in den gängigen Lösungsmitteln erwies wie [95] und [96]. Ein aufgenommenes IR-Spektrum dieses Feststoffes zeigt zwei Banden bei $\nu = 1686 \text{ cm}^{-1}$ und 1653 cm^{-1} die der Valenzschwingung der Diimineinheit zugeordnet werden können und beinahe identisch mit den Banden von [95] ($\nu = 1682 \text{ cm}^{-1}$ und 1655 cm^{-1}) sind. Zusätzlich dazu sind zwei Banden bei $\nu = 1953 \text{ cm}^{-1}$ und 1938 cm^{-1} zu sehen die den Valenzschwingungen von Carbonylen zuzuordnen sind. Dies deutet auf eine Funktionalisierung beider Donorseiten. Während das erhaltene IR-Spektrum die Bildung eines einheitlichen Produktes vermuten lässt, zeigt das ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum dieses Feststoffes mehrere scharfe Phosphorsignale ($\delta = 194, 119$ und 45 ppm , siehe Abb. 8.5.1) die keine Cobalt-Koordination am Phosphoratom aufzeigen. Die Verbreiterung der Signale ist typisch für Co-koordinierte Phosphorkomplexe und kommt durch unaufgelöste Spinkopplung zwischen dem ^{31}P - und ^{59}Co -Kern zustande. Mehrere Versuche aus dem braunen Feststoff Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen schlugen fehl. Somit können die Daten nicht eindeutig zugeordnet werden. Sie deuten lediglich darauf hin, dass das Arsenrichlorid von

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

der Diimineinheit komplexiert wurde und das Co-Carbonyl am Phosphor koordiniert bleibt aber die Reaktion unspezifisch ist und mehrere Nebenprodukte gebildet werden die keine Co-Koordination am P-Atom zeigen.

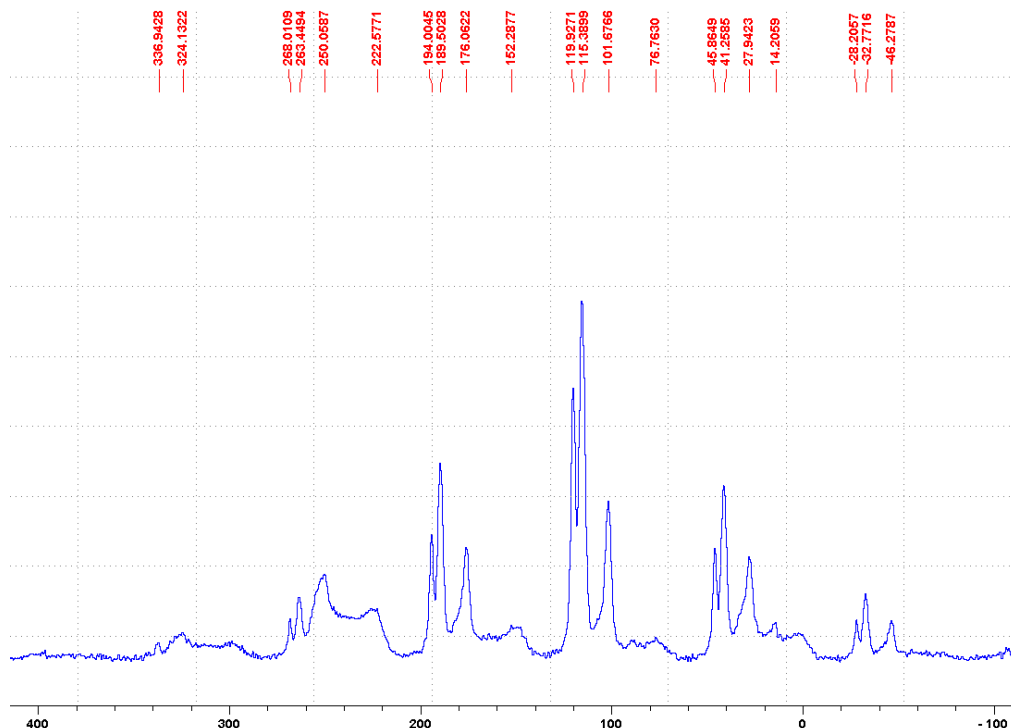
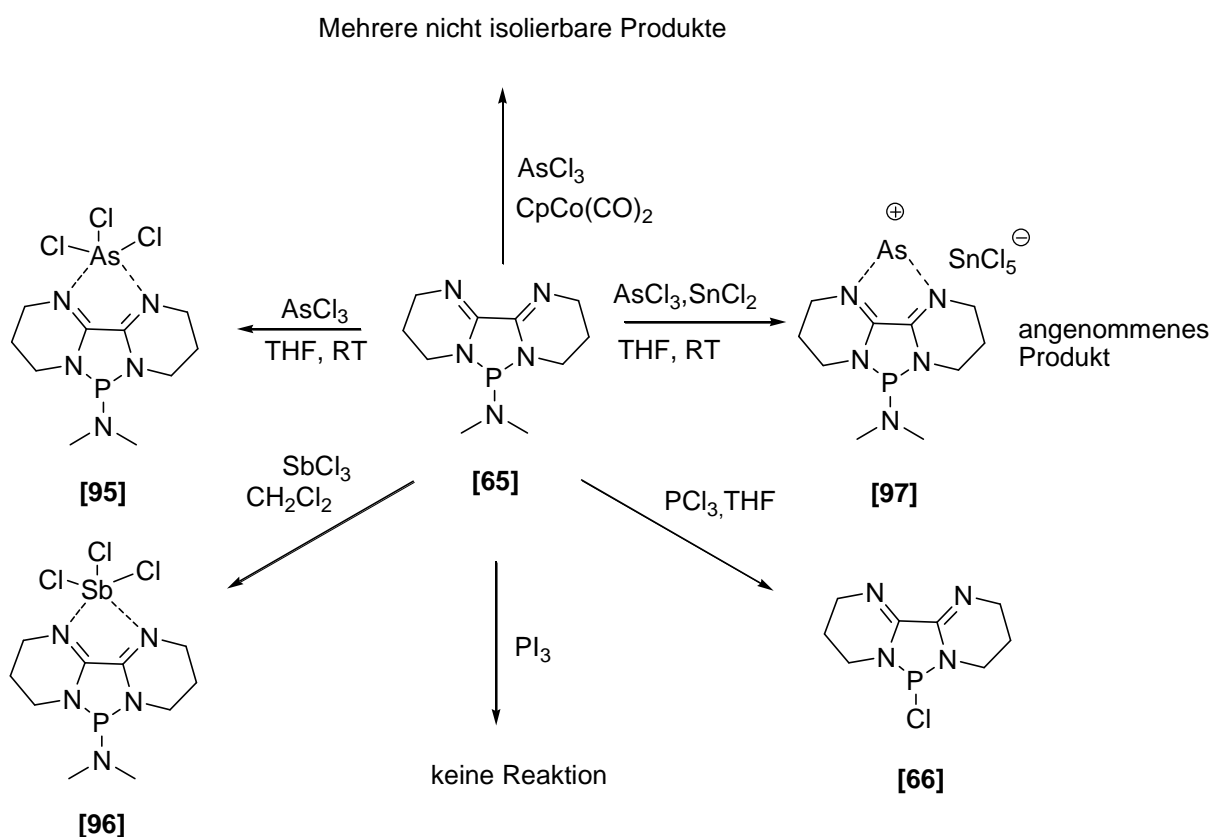


Abbildung 8.5.1: ^{31}P -NMR-Spektrum der Umsetzung von [77] mit Arsenrichlorid.

Eine Übersicht über die ausgeführten Reaktionen (Schema 8.5.2) zeigt, dass das cyclische Diazaphospholidin [65] mit AsCl_3 und SbCl_3 isolierbare Diiminkomplexe bildet. Die Kristallstrukturen von [95], [96] zeigen auch, dass eine Chelatisierung der Element(III)-trichloride erfolgte und die Diimineinheit intakt geblieben ist. Die Bildung von Dimeren über Halogenbrücken (und die Komplexierung eines weiteren AsCl_3 -Moleküls in [95]) entsprechen bekannten Strukturmotiven für Arsen- und Antimonhalogeniden und machen diese Verbindungen isolierbar. Bei der analogen Reaktion von PCl_3 , erfolgt die Bildung eines Metatheseproduktes [66] und mit PI_3 wurde keine Reaktion beobachtet. Es ist offensichtlich, dass hier die Größe des Elements in den Elementtrichloriden eine wesentliche Rolle spielt. Betrachtet man die Elementtrichloride als dreifach geladene Elemente (E^{3+}) mit der Koordinationszahl 6 kann man die Ionenradien dieser Verbindungen vergleichen. Diese betragen für P^{3+} : 0.58 \AA , für As^{3+} : 0.72 \AA und für Sb^{3+} : 0.90 \AA [150]. Offensichtlich ist das PCl_3 zu klein um von der Diimineinheit komplexiert zu werden und reagiert als Elektrophil unter Freisetzung von Cl_2NMe_2 zum Chlor-substituierten Diazaphospholidin [66]. Da bei der

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Verbindung **[65]** die frei beweglichen Arylsubstituenten fehlen und die Diimineinheit fixiert ist, können größere Moleküle die den richtigen Durchmesser besitzen von der Diimineinheit komplexiert werden. Dies zeigen die Beispiele der Elementtrichlorid-Komplexe des Arsens und Antimons.

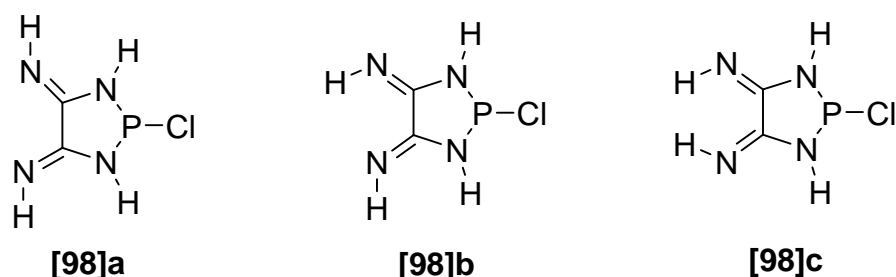


Schema 8.5.2: Gesamtübersicht der Reaktionen von **[65]** zur Darstellung eines zweiten Heterocyclus und eines bifunktionellen Moleküls.

Die spektroskopischen Daten deuten darauf hin, dass eine zweifache Funktionalisierung möglich ist, auch wenn die Verbindungen nicht isoliert und eindeutig bestimmt werden konnten. Leider macht es die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen unmöglich eine nachträgliche Halogenidabstraktion durchzuführen und eventuell einen anderen Zugang für derartige Verbindungen zu finden.

8.6. DFT-Rechnungen

Für das Diazaphospholidin-diimin **[98]** kann man drei mögliche Isomere formulieren mit unterschiedlicher Konfiguration der C=N-Doppelbindung (Schema 8.6.1) an der Diimineinheit. Die Tabelle in (Schema 8.6.1) zeigt die mit Hilfe verschiedener quantenchemischer Methoden berechneten relativen Energien in kcal mol⁻¹. Aus der Tabelle geht hervor, dass die Isomere **[98]b** und **[98]c** praktisch dieselbe Energie besitzen, während **[98]a** deutlich weniger stabil ist.



	B3LYP/6-31+G*	B3LYP/6-311+G**	MP2/aug-cc-pVDZ	CBS-QB3
[98]a	6.7	6.5	6.4	6.2
[98]b	0.0	0.0	0.0	0.0
[98]c	0.4	0.3	0.0	0.0

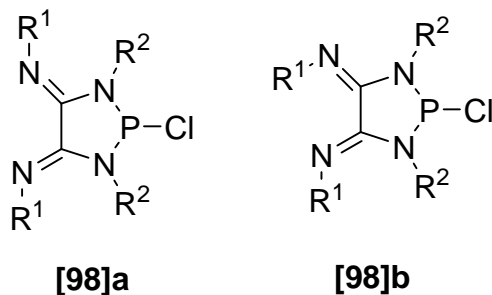
Schema 8.6.1: Drei mögliche Isomere der Verbindung **[98]** und ihre relativen Energien im Grundzustand in kcal mol⁻¹.

Ersetzt man nun die Wasserstoffatome durch größere Substituenten müssen auch gegenseitige Abstoßungskräfte zwischen diesen berücksichtigt werden. Damit in Einklang konnten in quantenchemischen Studien N-substituierter Derivate von **[98]** (Schema 8.6.2) lediglich Isomere des Typs **[98]a** und **[98]b** als lokale Minima lokalisiert werden.

Wie im Fall der NH-substituierten Vertreter sind auch hier die Isomere **[98]b** energetisch stabiler als die Isomere **[98]a**. Nach den aus den errechneten Werten ermittelten Boltzmann-Populationen (Tabelle 8.3.1) liegen bei 298.15 K nahezu quantitativ (> 99.5%) Isomere vom Typ **[98]b** vor. Ähnliche Isomerenverteilungen dürften auch in realen Reaktionsmischungen vorliegen. Die Metallkomplexe **[69, 70, 71]** als auch die Bildung des SnCl₄- Komplexes **[91]** zeigen, dass die für die Konfigurationsinversion notwendige Energie in Einzelfällen aufgebracht werden kann, dieser Schritt jedoch einen zusätzlichen Beitrag zur

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

Aktivierungsenergie erfordert, der eine Komplexbildung oder Cyclisierung möglicherweise entscheidend behindern kann.



R ¹	R ²	Konformer a	Konformer b
H	H	6.7 (7.0)	0.0 (0.0)
Me	H	2.5 (2.3)	0.0 (0.0)
Ph	H	1.7 (1.8)	0.0 (0.0)
<i>t</i> Bu	H	0.4 (0.4)	0.0 (0.0)
Me	Me	9.3 (8.9)	0.0 (0.0)
Ph	Ph	3.4 (2.4)	0.0 (0.0)
<i>t</i> Bu	Ph	5.9 (5.1)	0.0 (0.0)
Dmp	Ph	3.1 (2.5)	0.0 (0.0)

Schema 8.6.2: Untersuchte Derivate der Verbindung **[98]** und relative Energien ihrer Konformere in kcal mol⁻¹ berechnet nach dem B3LYP/6-31+G*-Funktional. Zum Vergleich wurde auch das MPW1K-Funktional herangezogen. Die Werte in Klammern sind die errechneten relativen Energien nach der MPW1K/6-31+G*-Methode.

Die quantenmechanischen Resultate liefern eine vernünftige Erklärung, weshalb die Cyclisierungsversuche der monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diimine erfolglos verliefen.

8. Funktionalisierung der Diimineinheit

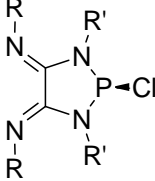
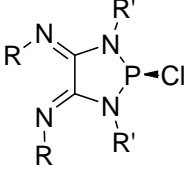
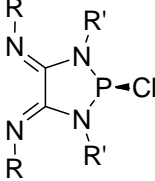
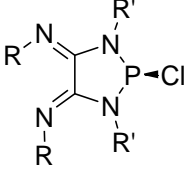
Substituent	Substituent		
R	R'		
H	H	0.002%	99.998%
Ph	Ph	0.22%	99.78%
DMP	Ph	0.45%	99.55%

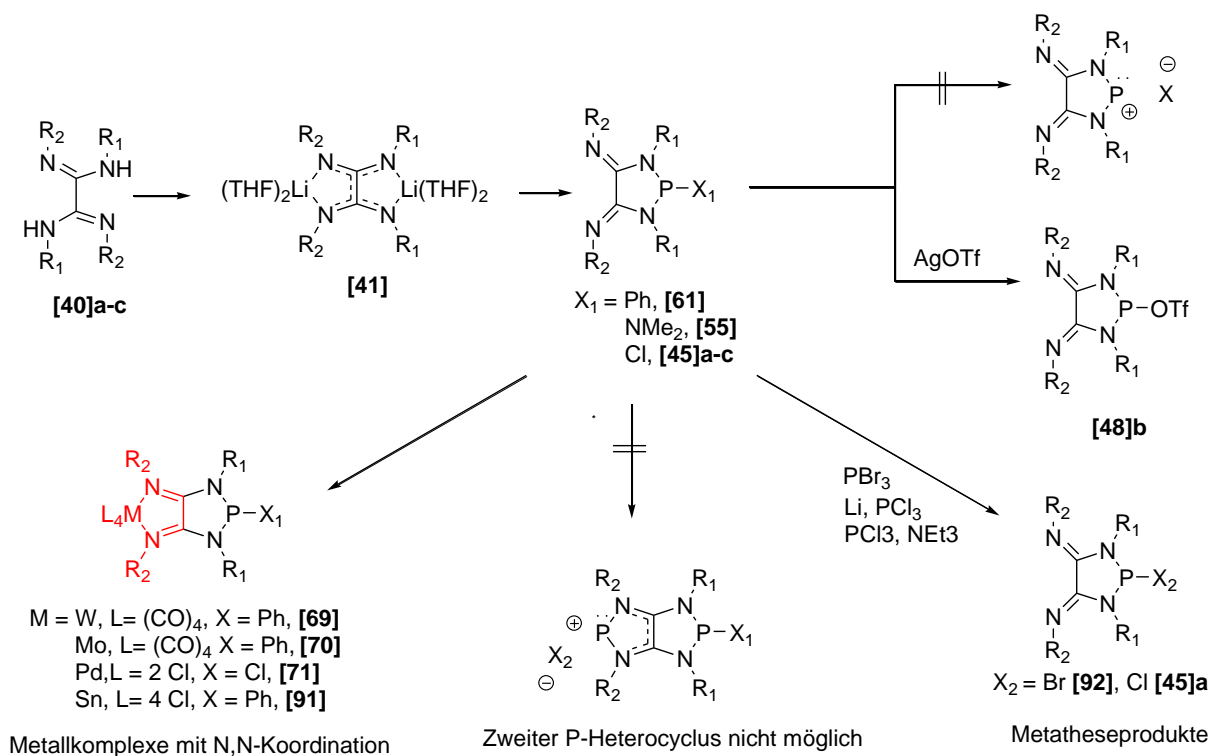
Tabelle 8.6.2: Prozentuale Verteilung beider Isomere bei Anwendung der Boltzmann-Gleichung. Die Werte verdeutlichen, dass ausschließlich Konformer **[98]b** vorliegt. Der Ersatz von Wasserstoff durch voluminöse und sperrige Arylsubstituenten an der Diimineinheit beeinflusst dieses Verhältnis nicht wesentlich, obwohl sich hier Abstoßungskräfte stärker bemerkbar machen müssten.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Erkenntnisse zur Struktur und Reaktivität bislang unbekannter P-substituierter Diazaphospholidin-4,5-diimine gewonnen. Die Synthese erfolgte dabei ausgehend von den bekannten Oxalamidinen [40]a, b sowie einem im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellten und vollständig charakterisierten Oxalamidin [40]c. Durch Deprotonierung der Amineinheiten wurden zunächst Dilithiumoxalamidinatkomplexe wie [41] erhalten, dessen monomere Natur durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden konnte. Reaktion mit entsprechenden Dichlorphosphanen lieferte schließlich N-Dimethyl-[55], Phenyl-[61] und Chloro-substituierte Diazaphospholidin-4,5-diimine [45]a-c, die in guten Ausbeuten isoliert und umfassend charakterisiert werden konnten. Röntgenstrukturanalytische Untersuchung ausgewählter Vertreter zeigte einige strukturelle Besonderheiten dieser Verbindungen. Alle zeigen eine E/Z-Konfiguration der C=N-Doppelbindungen der Diimineinheiten obwohl bei der P-Heterocyclenbildung erwartet wurde, dass die Konfiguration der Diimineinheiten einheitlich ist. Quantenmechanische Rechnungen zu diesem Sachverhalt zeigten, dass diese Molekülkonformation die energetisch stabilste ist. Dadurch lassen sich die Abstoßungskräfte zwischen den lone-pairs der Diimin-Stickstoffatome als auch die der Arylsubstituenten minimieren. Das 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin [45]c offenbarte dabei einen für Diazaphospholidine ungewöhnlich kurzen P-Cl-Bindungsabstand von 2.127(2) Å. Die ³¹P-NMR-Signale aller 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimine sind dabei im Vergleich zu bisher bekannten Diazaphospholidinen zu höherem Feld hin verschoben. Die strukturanalytischen und spektroskopischen Befunde implizieren, dass die P-Cl-Bindung einen höheren kovalenten Anteil besitzt als in bisher beschriebenen Diazaphospholidinen. Im Einklang mit dieser Hypothese schlugen Versuche den Chlorsubstituenten mit verschiedenen Lewis-Säuren zu abstrahieren und ein kationisches Diazaphospholidinfragment zu bilden fehl. Die spektroskopischen Daten deuten darauf hin, dass bei der Umsetzung von [45]a mit Silbertriflat die Phosphor-Chlor-Bindung gespalten wird und eine Substitution von Chlor durch eine Triflatgruppe erfolgte. Quantenmechanische Rechnungen bestätigten die experimentellen Ergebnisse und belegten, dass die Diimineinheiten am heterocyclischen Ring sowohl die zu bildenden Kationen energetisch destabilisieren als auch gleichzeitig die P-Cl-Bindungen in den Neutalmolekülen stärken. Diese Bindungsschwächung resultiert daraus, dass mesomere Wechselwirkungen der elektronenarmen Iminogruppen mit den freien Elektronenpaaren der endocyclischen Stickstoffatome, die Hyperkonjugation dieser freien Elektronenpaare der Ringstickstoffatome

9. Zusammenfassung

mit dem antibindenden $\sigma^*(\text{P-Cl})$ -Orbital schwächen. Dadurch wird weniger Elektronendichte in dieses antibindende $\sigma^*(\text{P-Cl})$ -Orbital übertragen und die P-Cl-Bindung behält einen höheren kovalenten Bindungscharakter bei. Versuche die Diimineinheit in einen zweiten P-haltigen Heterocyclus umzuwandeln, lieferten ungewöhnliche Ergebnisse. Beim Versuch ein in situ generiertes P(I)-Kation von der Diimineinheit zu komplexieren wurde der Tetrachlorozinnkomplex **[91]** isoliert. Bei der direkten Umsetzung von **[61]** mit PBr_3 und Cyclohexen, als auch beim Versuch die Diimineinheit zu lithieren und mit PCl_3 umzusetzen, konnten Metatheseprodukte **[92, 45c]** beobachtet werden. Quantenmechanische Untersuchungen an Modellverbindungen lieferten Hinweise, dass die Notwendigkeit die beobachtete stabile E/Z-Konfiguration der Diimineinheit in eine zur Bildung von Chelatkomplexen geeignete E/E-Konfiguration umzuwandeln, einen positiven Beitrag zur Reaktionsenergie und Aktivierungsenergie leistet. Die gelungene Isolierung der Komplexe **[69]**, **[70]** und **[71]** zeigt, dass die Diimineinheit somit zur Komplexierung von Metallen eingesetzt und die Konformationsänderung durch genügend große Metallfragmente herbeigeführt werden kann (siehe Schema 9.1.1).



Schema 9.1.1: Gesamtübersicht der Reaktionen der acyclischen Diazaphospholidin-4,5-diimine.

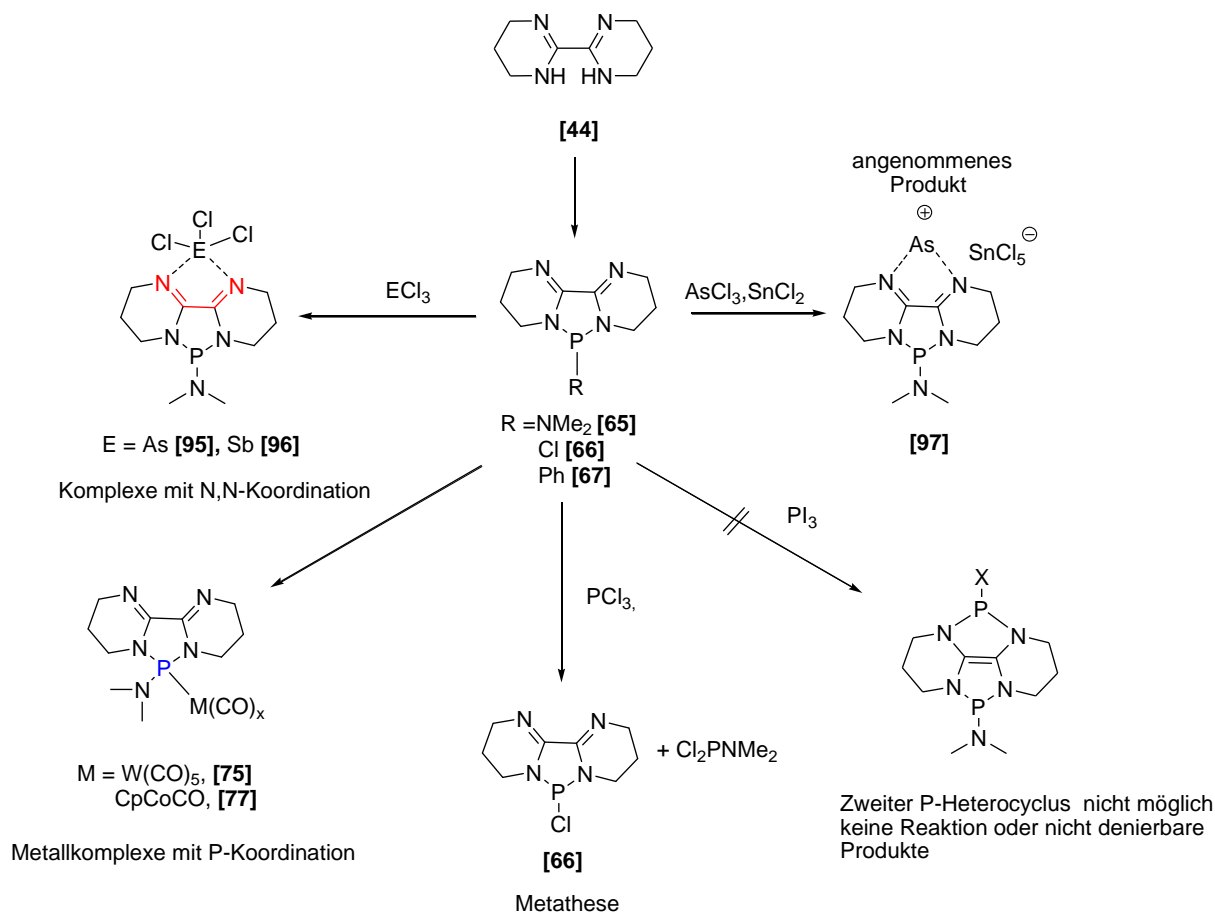
Die Tatsache dass bei den monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diiminen keine P-Koordination beobachtet werden konnte lässt vermuten, dass der Substituent am Phosphor die Produktbildung beeinflusst. Ein Vergleich mit den cyclischen Diazaphospholidin-diiminen macht das deutlich.

Octahydro-2,2'-bipyrimidin [44] wurde als cyclisches Oxalamidin hergestellt und zur Darstellung von P-substituierten cyclischen Diazaphospholidin-diiminen eingesetzt. Während das Phenyl-[67] und Chlor-substituierte Diazaphospholidin-diimin [66] viel empfindlicher sind als ihre arylsubstituierten monocyclischen Vertreter, ist das Dimethylamino-substituierte cyclische Diazaphospholidin-diimin [65] sehr leicht darstellbar und hervorragend handhabbar. Es zeigte sich, dass die cyclischen Diazaphospholidin-diimine differenzierter reagieren, als die Arylsubstituierten monocyclischen Diazaphospholidin-4,5-diimine. Bei der Umsetzung von [65] mit Metallcarbonylen konnten ausschließlich die P-koordinierten Metallkomplexe [75] und [77] isoliert werden. N,N-koordinierte Metallkomplexe wie [69 / 70] oder [71] waren mit [65] nicht darstellbar, obwohl die cyclischen Diazaphospholidin-diimine durch ihr präorganisiertes Ligandengerüst einen leichteren Zugang zu solchen Verbindungen ermöglichen sollten (Schema 9.1.2). Es kann angenommen werden, dass die Koordination eines Metallfragments am Phosphor über induktive Effekte das zweite Zentrum beeinflusst und eine zweite Koordination erschwert. Der Versuch [65] mit einem Überschuss Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ umzusetzen um ein homonuklearen Dicobalt-cyclopentadienyl-Komplex darzustellen schlug fehl und unterstreicht die oben gemachte Annahme.

Reaktionen zur Darstellung eines zweiten P-Heterocyclus scheiterten auch mit [65]. Während bei der Umsetzung von [65] mit PI_3 keine Umsetzung beobachtbar war, erfolgte bei Zugabe von PCl_3 eine Metathesereaktion. Analoge Reaktionen mit Arsen- und Antimontrichlorid resultierten in der Isolierung der cyclischen Diazaphospholidin-diimin-Elementtrichlorid-Komplexe [95] und [96] und belegen, dass die Größe des zu komplexierenden Elementes eine Rolle spielt. Bei der Umsetzung von [65] mit einem in situ generierten As(I)-Kation deuten die spektroskopischen Daten darauf hin, dass sich Verbindung [97] gebildet hat. Beim Versuch [77] mit AsCl_3 umzusetzen, zeigen die Lagen der Valenzschwingungen für die Diimineinheit und der Carbonylbanden, dass eine Funktionalisierung des Moleküls auf beiden Seiten möglicherweise stattgefunden hat. Die Reaktion verläuft jedoch unspezifisch was anhand mehrerer Produktsignale im ^{31}P -NMR-Spektrum aufgezeigt wurde. Die Molekülstrukturen von [95] / [96] zeigen deutlich, dass die Komplexierung durch die Diimineinheit zu

9. Zusammenfassung

einer starken Wölbung des Ligandengerüsts führt und seine Flexibilität verringert. Die resultierenden Nebenprodukte könnten somit durch ringöffnende Prozesse erklärt werden. Die erhaltenen Resultate verdeutlichen, dass [65] für eine P- als auch für eine N,N-Koordination eingesetzt werden kann, jedoch elektronische und sterische Faktoren die Produktbildung beeinflussen, bzw. erst ermöglichen.



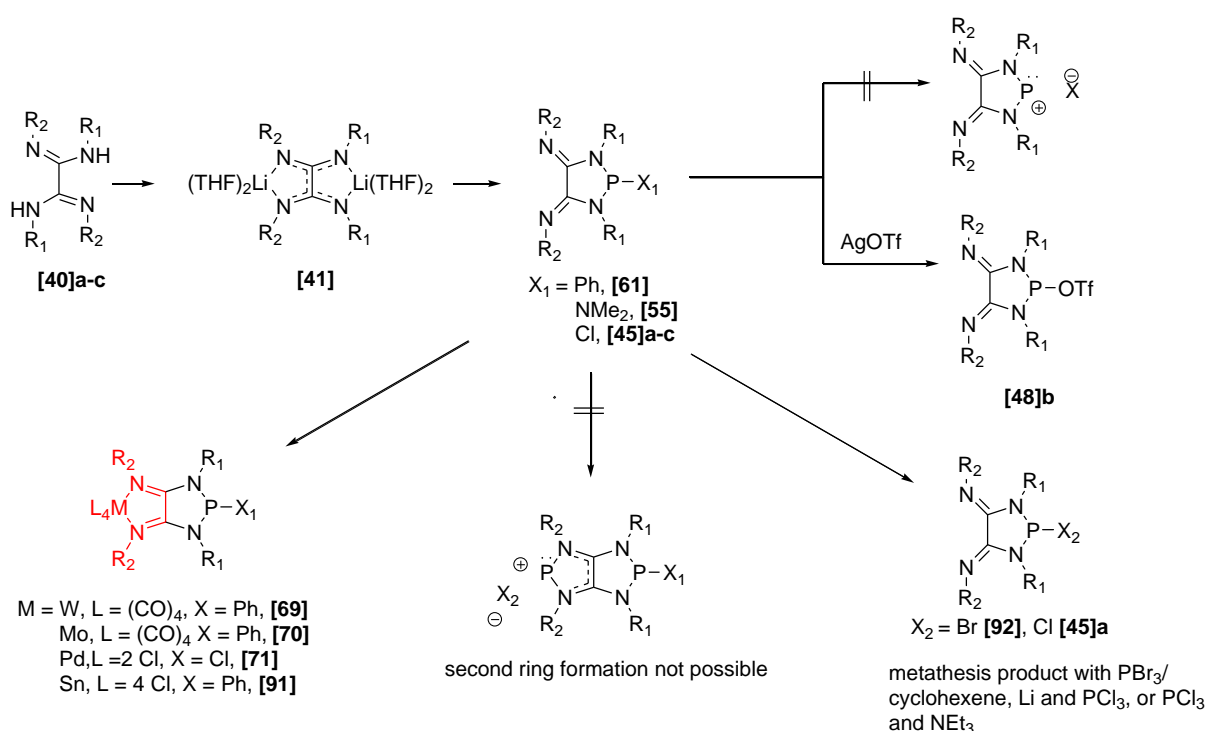
Schema 9.1.2: Reaktionsübersicht des cyclischen Diazaphospholidin-diimins [65].

Abstract

This thesis presents experimental results of structures and reactivities of phosphorus-substituted 1,3,2-diazaphospholidine-4,5-diimines unknown so far. They have been synthesized using known symmetric oxalamidines [40]a,b and a new unsymmetric substituted oxalamidine [40]c as educts. The latter could be fully characterized within the experimental work of this thesis. Deprotonating the amino groups initially results in a double metallated dilithium-oxalamidinato-complex [41] whose structure has been determined by X-ray analysis. Eventually reactions with the respective dichlorophosphanes yield chloro-substituted 1,3,2-diazaphospholidine-4,5-diimines [45]a-c, Phenyl-[61] and N,N-dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidine-4,5-diimines [55], which could be isolated in good amount and have been comprehensively characterized. X-ray diffraction studies reveal some structural characteristics of these compounds. In all compounds an E/Z-stereochemistry of the C=N double bonds with a bent aryl substituent is observed, although a heterocyclic ring formation expects a consistent conformation of both diimine units. Computational studies show that this molecule conformation is energetically stable, since repulsion effects between the lone-pairs of the diimine nitrogen atoms as well as between the bulky aryl substituents are minimized. The molecular structure of 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine-4,5-diimine [45]c derived from its crystal structure comprises an extraordinarily short P-Cl bond length of 2.127(2) Å. In comparison to literature known diazaphospholidines the ³¹P-NMR signals of all examined compounds are shifted to higher field. The structural and spectroscopic results implicate that the P-Cl bond has a more covalent character compared to other diazaphospholidines. This assumption has been confirmed by several experiments. Attempts to synthesize a heterocyclic phosphonium cation by means of electrophile induced bond cleavage have not been successful. Spectroscopic data give evidence that the reaction of [45]a with silver triflate results in the formation of [48]b in which the diazaphospholidine exhibits a covalent phosphorus triflate bond. Computational studies confirm that the exocyclic imino groups weaken the hyperconjugation between the lone-pairs of the nitrogen atoms in the heterocyclic ring and the s*(P-Cl) orbital. This leads to a more covalent and therefore more stable P-Cl bond in the neutral molecules while synthesis of the phosphonium cations is destabilized. Trying to convert the diimine moiety into another phosphorus heterocycle occur unusual results. Attempts to generate P(I)-cations in situ which could be used in a subsequent cycloaddition reaction with the diimine moiety, have caused the tetrachlorotin-complex [91]. The direct reaction of [61] with PBr₃ and cyclohexene as well as the direct lithiation with

9. Zusammenfassung

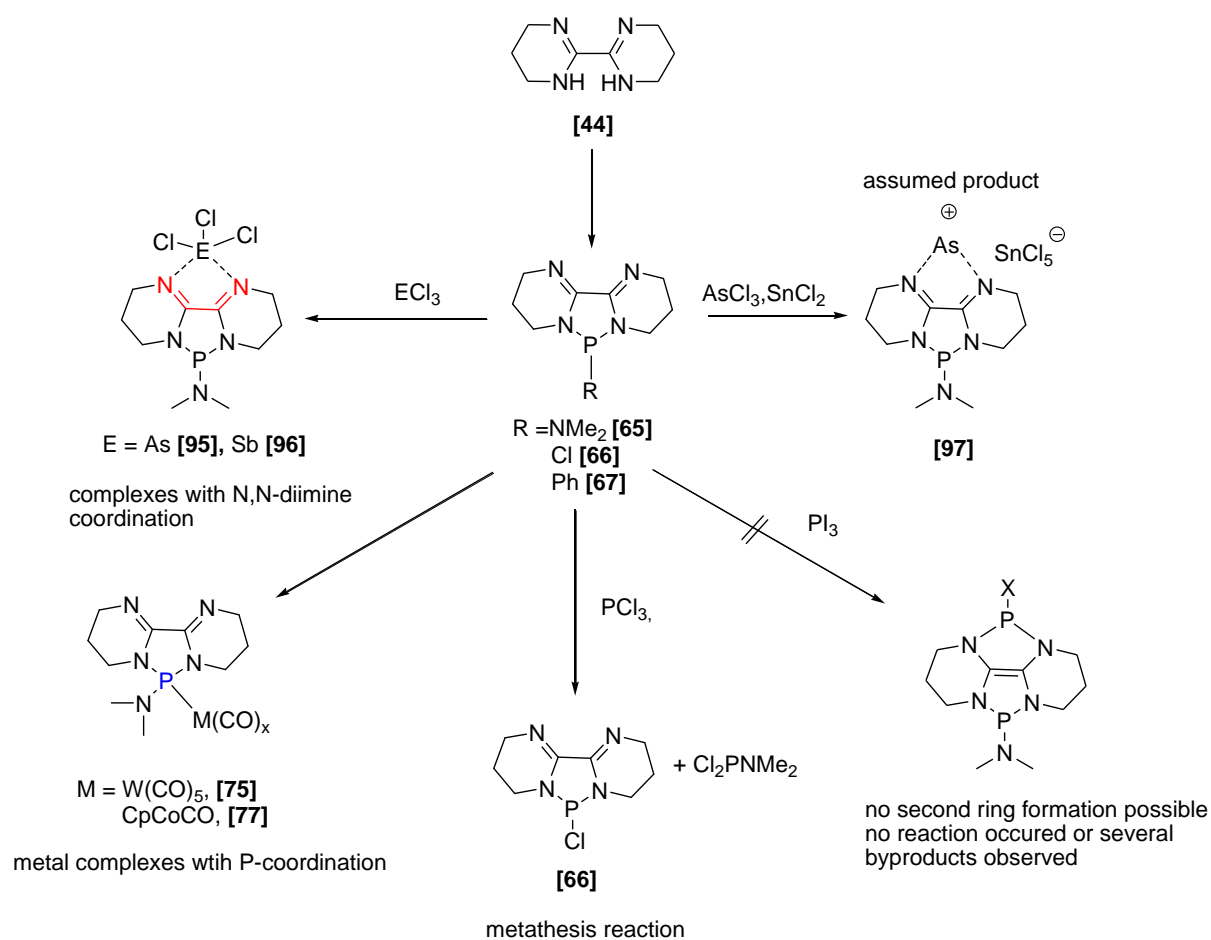
subsequent addition of PCl_3 has produced metathesis products [92, 45c]. Calculations of archetype compounds indicate that changing the cis/trans-configuration of the diimine moiety into a trans/trans-configuration, which is necessary to obtain bidentate complexes, results in a higher value for the reaction energy which inhibits such transformations. The complexes [69], [70], [71] which have been isolated show that the diimine moiety can be used for complexation of metal fragments which are big enough to cause a conformation change. The fact that the monocyclic diazaphospholidines are not able to coordinate the metal fragments via the phosphorus atoms but only via the diimine group indicates that the substituent at the phosphorus centre plays an important role in coordination chemistry.



Scheme 9.1.1: Obtained results with the monocyclic 1,3,2-diazaphospholidine-4,5-diimines.

Octahydro-2,2'-bipyrimidine [44] has been successfully used as a precursor to synthesize cyclic P-substituted diazaphospholidine-diimines [65-67]. Missing aryl substituents at the nitrogen atoms make these compounds more sensitive to air and moisture. The cyclic diazaphospholidine-diimines show different reaction behavior than their monocyclic counterparts. The preorganized ligand frame of the cyclic diazaphospholidine-diimines suggests that the diimine configuration in these molecules enables an easier access to diimine-coordinated metal complexes. Reactions of [65] with various metal carbonyls have resulted in phosphorus coordinated metal complexes [75] and [77] exclusively. Diimine coordinated

metal complexes like [69-71] are not accessible with [65] as an educt. It seems that the coordination of a metal fragment to the phosphorus centre influences the coordinating ability of the diimine moiety. Experiments to prepare homonuclear bimetallic complexes by reaction of [65] with a threefold excess of $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ failed, which underlines this effect. Reactions with [65] to form a second phosphorus heterocycle have not been successful either. Adding phosphorus trichloride, metathesis reactions have been observed [66]. This can be explained by ring opening processes. A chemical reaction with phosphorus triiodide has not been observed. Eventually a functionalization of the diimine moiety occurs by adding arsenic trichloride or antimony trichloride. The crystal structures of the element trichloride complexes [95], [96] show halogen bridged dimers and a bent ligand structure caused by conformational strains of the coordinated element trichlorides. These results clearly show that the size of the element plays a crucial role. Additional experiments to reduce the complexed arsenic trichloride failed due to the insolubility of [95] in all common solvents, even in liquid ammonia. Reduction of [95] with tin dichloride produces a brown insoluble solid whose spectroscopic data suggest that the complex [97] has been formed. Attempts to functionalize both donor sides of [65] have been carried out, thus, arsenic trichloride has been added to the metal carbonyl complex [77]. The spectroscopic and analytical data show that both donor sides could be functionalized, but several byproducts, which have been formed, made this reaction unselective. Summarizing the obtained results indicates that the cyclic diazaphospholidine-diimines can act as side selective phosphorus or diimine coordinating ligands. The product formation depends on the size of the complexed fragment as well as on several steric and electronic factors.



Scheme 9.1.2: Obtained results with the cyclic diazaphospholidine-diimines.

10. Experimentalteil

10.1. Arbeitsbedingungen

Sämtliche Arbeiten wurden aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der beteiligten Substanzen unter Inertgasatmosphäre (Argon 5.0) in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden zuvor nach bekannten Verfahren gereinigt und getrocknet.

10.2. Verwendete Chemikalien

Molybdänhexacarbonyl $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, Bicyclo[2.2.1]hepta-1,4-dien-wolframtriacarbonyl^[151], Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$, Arsentrichlorid und Antimontrichlorid wurden kommerziell erworben und falls nicht anders erwähnt, direkt eingesetzt. Arsentrichlorid wurde vor dem Gebrauch destilliert. Antimontrichlorid wurde vor dem Gebrauch sublimiert.

10.3. Analytische Untersuchungsmethoden

Kernresonanzspektren

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AV-250 (^1H , ^{13}C , ^{31}P) oder Bruker AV 400 (^1H , ^{13}C , ^{31}P) Spektrometern gemessen. Alle Festkörper-NMR-Spektren wurden von Prof. Dr. D. Gudat gemessen. Alle übrigen NMR-Spektren wurden von Fr. K. Török und Fr. B. Förtsch gemessen.

^1H -NMR: 250.0 / 400.0 MHz,

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

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

ext. Standard: TMS; $\delta = 0.0$ ($\Xi = 25.1454004$ MHz)

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

ext. Standard: 85% H_3PO_4 ; $\delta = 0.0$ ($\Xi = 40.480737$ MHz)

^{15}N -NMR: 400 MHz, ext. Standard: CH_3NO_2 ; $\delta = 0.0$ ($\Xi = 40.5601766$ MHz)

IR-Spektren

FT-IR-Spektren fester Proben wurden ausschließlich auf einem mit MCTA-Detektor und einer Smart Orbit-ATR-Einheit mit Diamant-Kristall ausgerüsteten Nicolet 6700 FTIR-Spektrometer aufgenommen.

Elementaranalysen

Die C, H, N-Analysen wurden mit einem Perkin Elmer 2400 CHSN/O Analysator bestimmt.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit Hilfe der Elektronenspray-Ionisationsmethode (ESI) und der Elektronenstoß-Ionisierungsmethode (EI) mit einer Beschleunigungsenergie von 70 eV am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart mit einem Bruker Daltonics-microTOF-Q und Finningan MAT MAT 95 gemessen. Es werden nur charakteristische Fragmente angegeben.

Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi Melting Point B-545-Schmelzpunktbestimmungsapparatur. Dabei wurden die zu untersuchenden Substanzen in Kapillaren abgefüllt und diese anschließend abgeschmolzen um das Eindringen von Luft zu vermeiden.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Verwendet wurde ein Diffraktometer vom Typ Nonius Kappa CCD (Mo K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71703 \text{ \AA}$). Die Messungen wurden bei 100 (2) K oder 123(2) K durchgeführt. Die Berechnungen der Strukturparameter wurden mit den Programmpaketen SHELXS, SHELXL und SHELXTL-Plus^[152] durchgeführt.

10.4. Chemischen Umsetzungen

10.4.1. Allgemeine Darstellungsweise für Oxalamide^[149]

In einem 1L Dreihalskolben der mit einem Tropftrichter und einem Rührfisch ausgestattet ist, werden in 500 mL THF 160 mmol Triethylamin (16.2 g, 22.2 mL, 2.0 Äq.) und 160 mmol des gewünschten Amins vorgelegt. Zu der auf 0 °C gekühlten Reaktionsmischung wird eine Lösung von 80 mmol Oxalylchlorid (10.15 g, 7.1 mL, 1.0 Äq.) in 50 mL THF langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird vom entstandenen Triethylaminhydrochlorid abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels wird der erhaltene Feststoff in Dichlormethan gelöst und dreimal mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird von der wässrigen abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende hellweiße Feststoff wird an der Hochvakuumpumpe getrocknet.

N¹,N²-Bis-(2,6-dimethylphenyl)oxalamid, [38]a

Ausbeute: 14.75 g (49.8 mmol, 62.2 %)

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₈H₂₀N₂O₂: C: 72.95, H: 6.80, N: 9.45 Gefunden: C: 72.56, H: 6.85, N:9.23

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.27 (s, 12H, CH₃), 7.0-7.22 (m, 6H, CH_{Aryl}), 8.83 (bs, 2H, NH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 18.4, 127.8, 128.3, 132.3, 134.9, 158.0

N¹,N²-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)oxalamid, [38]b

Ausbeute: 13.8 g (42.5 mmol, 53.2 %)

Elementaranalyse: Berechnet für C₂₀H₂₄N₂O₂: C: 74.04, H: 7.46, N: 8.64 Gefunden: C: 72.84, H: 7.43, N:8.15

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.22 (s, 12H, CH₃), 2.28 (s, 6H, p-CH₃), 6.85 (s, 4H, CH_{Aryl}), 8.7 (bs, 2H, NH)

¹³C NMR (CDCl₃) δ: 18.5, 20.8, 129.0, 129.8, 134.6, 137.5, 158.2

N¹,N²-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)oxalamid, [38]c

Ausbeute : 17.3 g (42.3 mmol, 52.9 %) als weißer Feststoff

Elementaranalyse: Berechnet für C₂₆H₃₆N₂O₂: C: 76.43, H: 8.88, N: 6.86 Gefunden: C: 75.80, H: 8.71, N: 6.67

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.22 (d, 24H, 6.85Hz, CH₃), 3.05 (sept, 4H, 6.87 Hz, CH_{ipr}), 7.3 (m, 6H, CH_{Aryl}), 8.9 (bs, 2H, NH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 23.5, 29.04, 123.71, 128.83, 129.71, 145.72, 159.50

10.4.2. Allgemeine Darstellungsweise für Imidoylchloride^[63]

In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rührfisch werden 15 mmol des erforderlichen Oxalamids in 200 mL Toluol gelöst. Anschließend werden 30 mmol (2 Äq., 6.24 g) Phosphorpentachlorid zugegeben, und die Mischung unter Rückfluss erhitzt. Je nach eingesetztem Oxalamid werden 8-14 h zur vollständigen Umsetzung benötigt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende, braune, ölige Rückstand wird säulenchromatographisch (n-Heptan / Kieselgel) aufgearbeitet. Die erhaltene gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt. Es wird ein gelbes bis orangenes Öl erhalten, welches im Kühlschrank nach wenigen Tagen auskristallisiert. Das erhaltene Produkt ist von hinreichender Reinheit um direkt weiter umgesetzt zu werden.

N¹,N²-Bis-(2, 6-dimethylphenyl)imidoylchlorid, [39]a

Ausbeute: 3.75 g (11.25 mmol, 75 %) orangene Kristalle aus Heptan

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₈H₁₈N₂Cl₂: C: 64.87, H: 5.44, N: 8.41 Gefunden: C: 64.49, H: 5.47, N:8.27

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.13 (s, 12H, CH₃), 6.9-7.13 (m, 6H, CH_{Aryl})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 17.6, 125.2, 125.4, 127.9, 139.0, 144.5

N¹,N²-Bis-(2, 4, 6-trimethylphenyl)imidoylchlorid, [39]b

Ausbeute: 3.92 g (10.8 mmol, 72.3 %) orangene Kristalle aus Heptan, Schmelzpunkt: 156 °C

Elementaranalyse: Berechnet für C₂₀H₂₂N₂Cl₂: C: 66.48, H: 6.14, N: 7.75, Cl: 19.62
Gefunden: C: 66.66, H: 6.08, N: 7.63, Cl: 19.57

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.09 (s, 12H, CH₃), 2.29 (s, 6H, p-CH₃), 6.91 (s, 4H, CH_{Aryl})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 17.59, 20.78, 125.29, 128.64, 134.71, 138.78, 142.21

N¹,N²-Bis-(2, 6-diisopropylphenyl)imidoylchlorid, [39]c

Ausbeute: 4.88 g (10.9 mmol, 73 %), gelbe Kristalle, Schmelzpunkt: 76° C

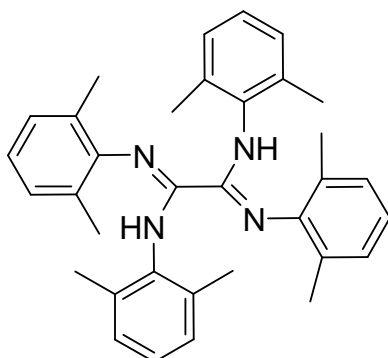
Elementaranalyse: Berechnet für C₂₆H₃₄N₂Cl₂: C: 70.10, H: 7.69, N: 6.29 Gefunden: C: 69.78, H: 7.79, N: 5.81

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.22 (d, 24H, 6.75 Hz, CH₃), 2.78 (sept, 4H, 6.85 Hz, CH_{iPr}), 7.20 (m, 6H, CH_{Aryl})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 22.9, 28.8, 123.28, 125.8, 135.76, 138.42, 142.20

10.4.3. Allgemeine Darstellungsweise der Oxalamidine^[63]

10 mmol des benötigten Imidoylchlorids werden in einen 500 mL Dreihalsrundkolben in 200 mL Toluol gelöst. Zuerst werden zwei Äquivalente Triethylamin und anschließend zwei Äquivalente des gewünschten Amins zugegeben. Auf den Kolben wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Reaktionsmischung bei 130 °C refluxiert. Je nach der Wahl des Amins werden dafür 3-5 Tage benötigt. Die Lösung wird anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, und es wird vom entstandenen Triethylaminhydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt, bis ein dunkelbraunes Öl zurückbleibt. Das Öl wird mit einem Lösungsmittel versetzt und im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Der ausgefallene, kristalline Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten betragen zwischen 56-83 %.

N¹,N²,N^{1'},N^{2'} - Tetra-(2, 6-dimethylphenyl)oxalamidin, [40]a

Auskristallisiert aus CH₂Cl₂; Ausbeute: 2.46 g (4.9 mmol; 83 %);

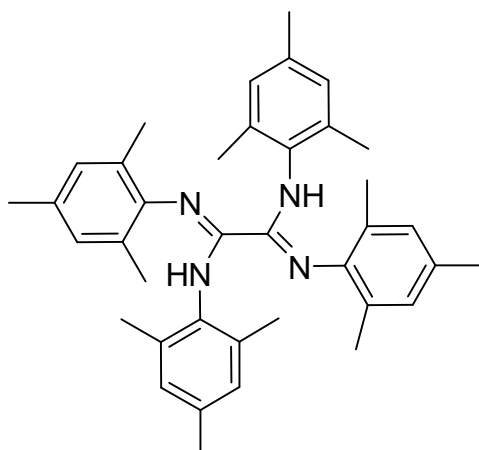
Elementaranalyse: Berechnet für C₃₄H₃₈N₄: C: 81.24, H: 7.62, N: 11.15 Gefunden: C: 80.91, H: 7.51, N:11.11

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.14 (s, 24H, CH₃); 6.72 (s, 12H, CH_{Aryl}); 8.50 (bs, 2H, NH)

(+)-ESI-MS: *m/z* (%) = 503.32 (100) [M-H]⁺

IR ν = 3240 (m) (NH); 3214 (m) (NH); 1660 (s) (C=N); 1587 (m); 1463 (s); 1437 (m); 1414 (m); 755 (s);

N¹,N²,N^{1'},N^{2'}-Tetra-(2,4,6-trimethylphenyl)oxalamidin, [40]b



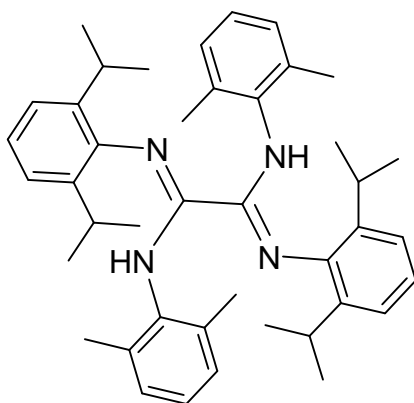
Auskristallisiert aus MeOH; Ausbeute: 30.7 g, (5.5 mmol, 68 %) als hellgelber Feststoff.

Elementaranalyse: Berechnet für C₃₈H₄₆N₄: C: 81.68, H: 8.30, N: 10.03; Gefunden: C: 81.83, H: 8.24, N: 9.59

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.08 (s, 24H, 2, 6-CH₃), 2.12 (s, 12H, 4-CH₃), 6.58 (bs, 8H, CH_{Aryl})

MS [(+)-EI, 70 eV]: *m/z* (%) = 558.3(100) [M⁺]; 543.3 (85) [M-CH₃]

N¹,N²-Bis-(2,6-diisopropylphenyl) - N^{1'},N^{2'}-bis-(2,6-dimethylphenyl)oxalamidin, [40]c



Auskristallisiert aus MeOH; Ausbeute: 3.07 g (5 mmol; 56 %) als beigefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: 127 °C

10. Experimentalteil

Elementaranalyse: Berechnet für C₄₂H₅₄N₄: C: 82.04, H: 8.85, N: 9.11; Gefunden: C: 82.05, H: 9.13, N: 8.44%

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.18 (d, 12H, ²J = 6.72 Hz, CH₃); 1.23 (d, 12H, ²J = 6.72 Hz, CH₃); 2.23 (s, 12H, CH₃); 3.04 (sept, 4H, 6.72 Hz, CH_{iPr}); 6.7-7.0 (m, 12H, CH_{Aryl})

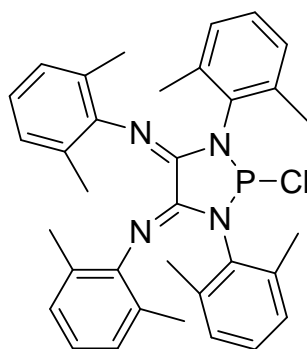
MS [(+)-EI, 70 eV]: *m/z* (%) = 614.4 (100) [M]⁺; 571.3 (80) [M-CH(CH₃)₂]

IR ν = 3211 (w) (NH); 2959 (m); 1635 (m) (C=N); 1464 (s); 764 (m);

10.4.4. Allgemeine Darstellungsweise P-substituierter 1,3,2-Diazaphospholidin-4,5-diimine

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 1 mmol des ausgewählten Oxalamidins vorgelegt und in 10 mL THF gelöst. Anschließend wird diese Reaktionsmischung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt (Aceton / Trockeneis-Mischung). Dazu werden 0.96 mL einer 2.5 M Lösung von $n\text{-BuLi}$ in Hexan (2.4 Äq) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 20 min gerührt. Es wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 105 μL PCl_3 (165 mg, 1.2 Äq.) bzw. die gleiche Menge eines entsprechend substituierten Dichlorphosphans langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Ausgefallenes LiCl wird anschließend über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird an der Hochvakuumpumpe zur Trockne eingeeengt. Zur Entfernung von restlichem LiCl wird der zurückbleibende schaumartige Feststoff noch einmal in 20 mL Toluol aufgenommen. Es wird erneut über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt, bis ein hellgelber Feststoff erhalten wird.

$\text{N}^1, \text{N}', \text{N}^{1'}, \text{N}^{2'}$ -Tetra-(2,6-dimethylphenyl)-2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin, [45]a



Ausbeute: 420 mg, (0.74 mmol, 74 %), Schmelzpunkt: $105.8\text{ }^{\circ}\text{C}$

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{ClN}_4\text{P}$ (567.10): C: 72.01, H: 6.40, N: 9.88 Gefunden: C: 72.14, H: 6.57, N: 9.55

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) δ : 134.7 (s)

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 1.78 (s, 6H, CH_3), 2.16 (s, 6H, CH_3), 2.40 (s, 6H, CH_3), 2.48 (s, 6H, CH_3), 6.5-6.9 (m, 12H, CH_{Aryl})

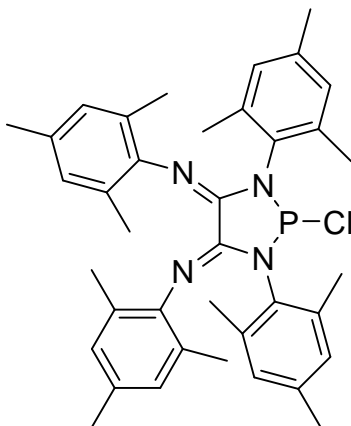
10. Experimentalteil

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 18.3, 19.1, 19.5, 20.1 (CH_3), 122.0, 125.0, 125.2, 126.8, 127.2, 128.1, 128.2, 128.7, 128.9, 129.3 (C_{Aryl}), 135.4 ($\text{C}=\text{N}$)

MS [(+)-EI, 70 eV]: m/z (%) = 566.2 (50); 551.2 (100), 502.3 (20)

IR ν : 1656 (s) ($\text{C}=\text{N}$), 1462 (m), 1308 (m), 1019 (s), 753 (s)

$\text{N}^1, \text{N}^2, \text{N}^{1'}, \text{N}^{2'}$ -Tetra-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin, [45]b



Auskristallisiert aus Toluol; Ausbeute: 390 mg, (0.63 mmol, 63 %), Schmelzpunkt: 178 °C

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{P} \times \text{CH}_3\text{CN}$ (664.26): C: 72.33, H: 7.13, N: 10.54
Gefunden: C: 71.90, H: 6.99, N: 9.63

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ : 134.6 (s)

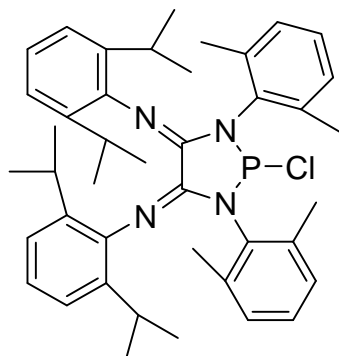
^1H -NMR (CDCl_3) δ : 1.73 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.04 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.09 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.20 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$), 2.34 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 2.41 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 6.32 (s, 2H, CH_{Aryl}), 6.54 (s, 2H, CH_{Aryl}), 6.70 (s, 2H, CH_{Aryl}), 6.85 (s, 2H, CH_{Aryl})

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 18.3, 19.3, 19.8, 20.0, 20.4, 20.8, 25.6 (CH_3), 124.7, 127.3, 127.7, 129.2, 129.9, 130.8, 135.0, 138.3 (C_{Aryl})

MS [(+)-EI, 70 eV]: m/z (%) = 622.3 (40) [M^+]; 607.3 (100) [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$;

IR ν : 1666 (s, br) ($\text{C}=\text{N}$), 1475 (m), 1292 (s), 1021 (s), 797 (m)

N¹,N²-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-N^{1'},N^{2'}-bis-(2,6-dimethylphenyl)-2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin, [45]c



Auskristallisiert aus n-Hexan; Ausbeute: 516 mg, (0.74 mmol, 76 %), Schmelzpunkt: 74.5 °C
 Elementaranalyse: Berechnet für C₄₂H₅₂ClN₄P (679.32): C: 74.26, H: 7.72, N: 8.25 Gefunden:
 C: 73.27, H: 7.62, N: 8.42

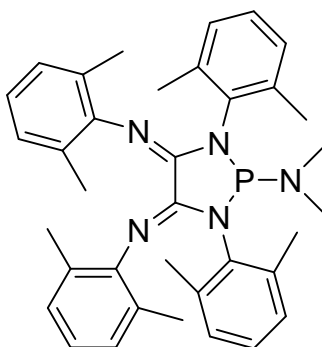
³¹P{¹H} NMR (CDCl₃) δ: 134.8 (s)

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.81 (d, 6H, 7Hz, CH_{3iPr}), 0.8-1.2 (bs, 12H, CH_{3iPr}), 1.16 (bd, 7Hz, 6H, CH_{3iPr}), 2.37 (bs, 6H, CH₃), 2.46 (s, 6H, CH₃), 2.64 (bs, 2H, CH_{iPr}), 3.05 (bsept, 2H, CH_{iPr}), 6.48-7.13 (bm, 12H, CH_{aryl})

MS [(+)-EI, 70 eV): *m/z* (%) = 678.3 (4) [M⁺]; 614.4 (70), 244.2 (100)

IR ν : 1660 (m) (C=N), 1580 (m), 1463 (s), 797 (s), 752 (s)

N¹,N²,N^{1'},N^{2'}-Tetra-(2,6-dimethylphenyl)-2-dimethylamino-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin, [55]



Auskristallisiert aus Diethylether; Ausbeute: 372 mg, (0.646 mmol, 65 %), Schmelzpunkt: 111.2 °C

Elementaranalyse: Berechnet für C₃₆H₄₂N₅P (575.73): C: 75.10, H: 7.35, N: 12.16 Gefunden: C: 74.37, H: 7.20, N: 11.96

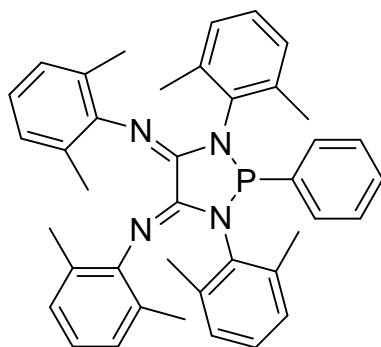
³¹P{¹H} NMR (CDCl₃) δ: 90.2 (s)

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 1.77 (bs, 6H, CH₃), 2.17 (s, 6H, CH₃), 2.23 (bs, 6H, CH₃), 2.53 (s, 6H, CH₃), 2.74 (bs, 6H, (NMe₃)₂), 6.40-6.53(m, 4H, CH_{aryl}), 6.64-6.75 (m, 3H, CH_{aryl}), 6.91-7.08 (m, 5H, CH_{aryl})

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 18.4, 19.4, 19.7, 20.9, 21.1, 21.4 (CH₃), 125.2, 126.7, 127.5, 128.2, 128.7, 128.9, 138.3 (C_{Aryl})

MS [(+)-EI, 70 eV): *m/z* (%) = 575.3 (47) [M]⁺; 560.3 (100) [M-CH₃]⁺; 531.3 (22) [M-NMe₂]⁺

IR ν : 1651 (s) (C=N), 1463 (m), 1318 (s), 755 (m)

N^{1'},N^{2'},N¹,N²-Tetra-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin, [61]

Auskristallisiert aus Toluol; Ausbeute: 505 mg, (0.83 mmol, 83 %), Schmelzpunkt: 134.5 °C
Elementaranalyse: Berechnet für C₄₀H₄₁N₄P (608.75): C: 78.92, H: 6.88, N: 9.20 Gefunden:
C: 78.73, H: 6.82, N: 9.19

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) δ: 90.1 (s)

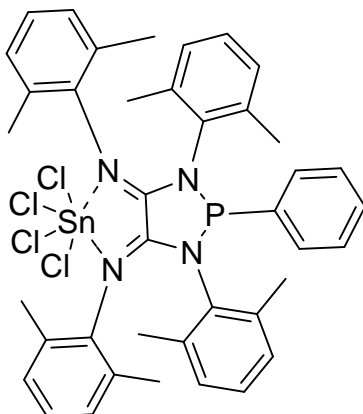
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.66 (bs, 6H, CH₃), 1.84 (bs, 6H, CH₃), 2.26 (s, 6H, CH₃), 2.66 (s, 6H, CH₃), 6.38-7.07 (m, 12H, CH_{Aryl}), 7.37-7.58 (m, 3H, *m/p*-C₆H₅), 7.78-7.92 (m, 2H, *o*-C₆H₅)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 18.8, 19.0, 19.8, 20.0, 20.9, 21.1 (CH₃), 121.3, 125.6, 126.1, 127.1, 127.2, 127.8, 128.1, 128.2, 128.5, 128.6, 128.7, 129.0, 129.1, 129.3, 133.2, 133.5, 134.0, 138.9, 139.02, 139.8 (C_{Aryl})

MS [(+)-EI, 70 eV]: *m/z* (%) = 608.3 (65) [M]⁺; 593.3 (100) [M-CH₃]⁺; 531.3 (7) [M-Ph]⁺

IR ν : 1651 (s, br) (C=N), 1464 (m), 1318 (m), 1011 (m), 763 (m)

N¹,N²,N^{1'},N^{2'}-Tetra-(2,6-dimethylphenyl)-2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin-zinn(IV)chloride, [91]



In einem 50 mL Schlenk-Kolben wird zu einer Lösung von 1 mmol wasserfreiesm SnCl₂ (190 mg) in 15 mL THF gelöst, 1 mmol PCl₃ (72 mg, 47 μ L) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Mischung wird 1h gerührt und anschließend mit einer Spritze im Argon-Gegenstrom in einen zweiten 100 mL Schlenk-Kolben überführt, der bereits eine Lösung von 1 mmol (608 mg) [61] in 15 mL THF gelöst enthält. Die Reaktionsmischung verfärbt sich von hellgelb nach orange und wird über Nacht nachgerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein hellorangener Feststoff, der in Acetonitril aufgenommen und über Celite filtriert wird. Die Das Filtrat wird bis auf 10 mL eingengt und bei 4 °C gelagert. dabei kristallisiert das Produkt in Form orangefarbener Plättchen aus.

Ausbeute: 320 mg (0.368 mmol, 36.8 %), hellorangener Feststoff, Schmelzpunkt: 166.8 °C
Elementaranalyse: Berechnet für C₄₂H₄₄Cl₄N₄Psn x CH₃CN (910.33): C: 55.41, H: 4.87, N: 7.69; Gefunden: C: 55.03, H: 4.61, N: 7.18

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) δ : 99.5 (s)

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.21 (s, 6H, CH₃), 2.32 (s, 6H, CH₃), 2.77 (s, 6H, CH₃), 2.79 (s, 6H, CH₃), 6.39 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH_{Aryl}), 6.51 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, CH_{Aryl}), 6.73-6.91 (m, 4H, CH_{Aryl}), 6.95 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH_{Aryl}), 7.04 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH_{Aryl}), 7.53 (m, 2H, *m*-C₆H₅), 7.68 (m, 1H, *p*-C₆H₅), 7.85 (m, 2H, *o*-C₆H₅)

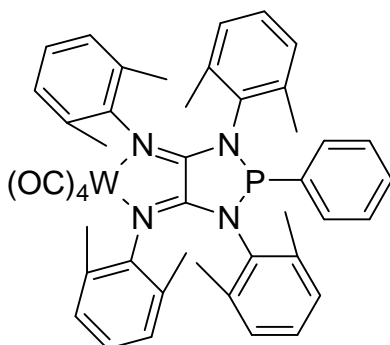
¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 19.8, 21.9, 22.0, 22.1, 22.7 (CH₃), 126.9, 128.5, 128.8, 129.3, 129.35, 129.41, 129.45, 129.51, 131.1, 131.5, 135.6, 136.47, 136.52, 136.55, 136.99, 137.0 (C_{Aryl}), 151.6 (C=N)

(+)-ESI-MS: m/z (%) = 833.11 [M-Cl]⁺, 609.32 [M-SnCl₃]⁺, 503.32 [M-PPh]⁺

10.4.5. Allgemeine Darstellung der Metallkomplexe

In einem 100 mL Schlenk-Kolben werden 5 mmol 2-Phenyl-([61]) bzw. 2-Chlor-Diazaphospholidin-4,5-diimins ([45]b) vorgelegt in Toluol gelöst. Anschließend werden im Argon-Gegenstrom 7 mmol des entsprechenden Metallsalzes zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 130 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Reaktionslösungen verfärben sich im Falle der Umsetzungen von [61] mit Metallcarbonyle innerhalb von ca. 15 min. dunkelviolettschwarz bzw. dunkelrot und im Falle der Umsetzung von [45]b mit (PhCN)PdCl₂ hellorange. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung über Celite filtriert um das ausgefallene Metall abzutrennen. Das Filtrat wird bis auf die Hälfte eingedunstet und zum Kristallisieren bei -20 °C gelagert. Dabei fallen die Produkte als kristalline Feststoffe aus, welche anschließend abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden.

N¹,N²,N^{1'},N^{2'}-Tetra-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-wolfram-tetracarbonyldiimin, [69]



Ausbeute: 2.56 g, (2.85 mmol, 57 %), Schmelzpunkt: 174.8 °C

Elementaranalyse: Berechnet für C₄₄H₄₁N₄O₄P₁W₁ (904.63): C: 58.42, H: 4.57, N: 6.19

Gefunden: C: 57.97, H: 4.22, N: 5.88

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) δ: 120.9 (s)

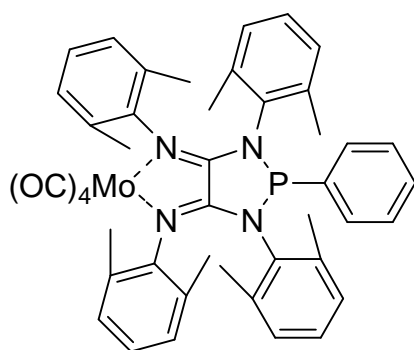
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.92 (s, 6H, CH₃), 2.24 (s, 6H, CH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃), 2.68 (s, 6H, CH₃), 6.38 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, CH_{Aryl}), 6.48 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, CH_{Aryl}), 6.65 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH_{Aryl}), 6.79-6.91 (m, 4H, CH_{Aryl}), 6.99 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH_{Aryl}), 7.48 (m, 2H, *m*-C₆H₅), 7.61 (m, 1H, *p*-C₆H₅), 7.84 (m, 2H, *o*-C₆H₅)

10. Experimentalteil

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 19.7, 19.9, 20.6, 21.9, 22.1 (CH_3), 124.9, 125.2, 127.0, 127.9, 128.1, 128.2, 128.6, 128.8, 128.9, 128.9, 129.2, 130.8, 134.3, 135.4, 135.5, 137.8, 137.9 (C_{Aryl}), 143.9 (CN), 191.1, 213.5 (CO)

IR ν : 1985 (s) (CO), 1909 (m) (CO), 1867 (m) (CO), 1830 (s) (CO), 1565 (m) (CN)

$\text{N}^1, \text{N}^2, \text{N}^1, \text{N}^2$ -Tetra-(2,6-dimethylphenyl)-2-Phenyl-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-molybdän-tetracarbonyldiimin, [70]



Auskristallisiert aus Toluol. Ausbeute: 2.20 g, (2.69 mmol, 53.8 %), Schmelzpunkt: 182.8 °C

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_1\text{Mo}_1$ (816.73): C: 64.71, H: 5.06, N: 6.86

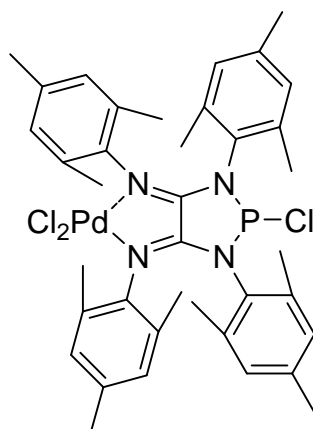
Gefunden: C: 64.12, H: 4.97, N: 6.83

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) δ : 118.2 (s)

^1H -NMR (CDCl_3) δ : 1.28 (s, 6H, CH_3), 2.23 (s, 6H, CH_3), 2.66 (s, 6H, CH_3), 2.69 (s, 6H, CH_3), 6.37 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, CH_{Aryl}), 6.46 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_{Aryl}), 6.63 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_{Aryl}), 6.77-6.89 (m, 4H, CH_{Aryl}), 6.98 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_{Aryl}), 7.46 (m, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.60 (m, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.84 (m, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ : 204.84, 221.48 (COs)

N¹,N²,N^{1'},N^{2'}-Tetra-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-Chlor-1,3,2-diazaphospholidin-4,5-diimin-palladium(II)chlorid, [71]



Ausbeute: 2.56 g, (2.85mmol, 57 %), Schmelzpunkt: 287.6 °C

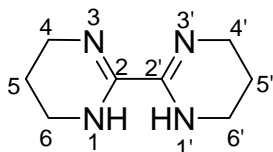
Elementaranalyse: Berechnet für C₃₈H₄₄N₄Cl₃P₁Pd₁ (800.54): C: 57.01, H: 5.54, N: 7.00%

Gefunden: C: 56.04, H: 5.64, N: 6.38 %

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) δ: 162.0 (s)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.06 (s, 18 H, CH₃), 2.17 (s, 6H, CH₃), 2.44 (s, 6H, CH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃), 6.22 (s, 2H, CH_{Aryl}), 6.47 (s, 2H, CH_{Aryl}), 6.64 (s, 2H, CH_{Aryl}), 6.80 (s, 2H, CH_{Aryl}).

IR ν : 1620 (s) (C=N), 1601 (s) (C=N), 1474 (w), 1371 (s), 845 (s)

1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin, [44]

In einem 1L Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 20 g Dithioamid (166.4 mmol) in 100 mL Ethanol suspendiert. Anschließend werden 30 ml Ethylbromid (400 mmol, 2.4 Äq., 43.5 g) zugegeben, und die Reaktionsmischung für 4 h bei 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 94 mL 1,3-Diaminopropan (1.12 mol, 6.75 Äq, 83.3 g) portionsweise innerhalb einer Stunde zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min auf 80 °C erhitzt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Ausgefallenes Ammoniumbromid wird abfiltriert und das gelbe Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff wird in heißem Ethylacetat aufgenommen, von Verunreinigungen filtriert und bei +4 °C auskristallisiert. Der erhaltene weiße Feststoff wird anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 22.7 g (136.4 mmol, 82 %), Schmelzpunkt: 174 °C

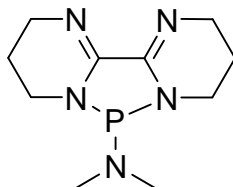
Elementaranalyse: Berechnet für C₈H₁₄N₄ (166.22): C: 57.81, H: 8.49, N: 33.71 Gefunden: C: 57.33, H: 8.21, N: 33.55

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.72 (p, 4H, J = 11.5 Hz, CH₂, 5,5'), 3.33 (t, 8H, J = 5.7 Hz, CH₂, 4,4',6,6'), 6.06 (bs, 2H, NH's)

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ: 20.3 (C-5/5'); 41.2 (C-4/4' + C-6/6'); 149.2 (C-2/2')

MS [(+)-EI, 70 eV]: *m/z* (%) = 166.1 (100) [M⁺];

IR ν = 3234 (w) (NH); 2946 (m); 2927 (m); 2847 (m); 1607 (s) (C=N); 1495 (s); 1311(s); 1188 (s); 937 (m);

9-Dimethylamino-4,4',8a,8a'-tetraaza-9-phospha-2,3,6,7,8,8a,9,9a-octahydro-1H-fluoren, [65]

In einem ausgeheizten 100 mL Schlenk-Kolben mit Rückflusskühler werden unter Argon 1.0g Octahydro-2,2'-bipyrimidin [44] (6.0 mmol) vorgelegt und in 30 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 1.3 mL Trisdimethylaminophosphan (7.2 mmol, 1.2 Äq., 1.175 g) zugetropft, und die Lösung wird 3 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wird in Toluol aufgenommen und die Mischung über Celite filtriert. Das Filtrat wird anschließend im Hochvakuum eingeeengt, bis ein schwer flüchtiges, gelbes Öl zurück bleibt. Selbst nach längerem Lagern im Kühlschrank konnte dieses Öl nicht kristallisiert werden. Das Produkt ist hinreichend rein um für weitere Reaktionen eingesetzt zu werden.

Ausbeute: 1.35 g (5.6 mmol, 94 %), gelbes Öl, Elementaranalyse: Berechnet für C₁₀H₁₈N₅P (239.26): C: 50.20, H: 7.58, N: 29.27 Gefunden: C: 49.07, H: 7.77, N: 28.55

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.60 (m, 2H, 5/5'-CH₂), 1.64 (m, 2H, 5/5'-CH₂), 2.38 (d, 6H, ³J_{PH} = 8.4 Hz, N(CH₃)₂), 3.0 (m, 2H, 6/6'-CH₂), 3.18 (m, 2H, 6/6'-CH₂), 3.28-3.42 (m, 4H, 4/4'-CH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 20.4 (d, ³J_{PC} = 4.7 Hz, C-5,5'), 35.0 (bd, ²J_{PC} = 20 Hz, NCH₃), 39.2 (d, ²J_{PC} = 17.7 Hz, C-6/6'), 43.9 (d, ⁴J_{PC} = 1.1 Hz, C-4,4'), 148.6 (d, ²J_{PC} = 5.5 Hz, C-2,2')

³¹P{¹H}NMR (CDCl₃) = 93.0 (s)

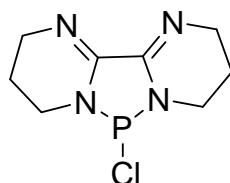
MS [(+)-ESI] *m/z* (%) = 240.14 [M+H]⁺ (100), 167.13 [MH⁺-PNMe₂]

IR ν = 2924 (w); 2847 (w); 1634 (s) (C=N); 1303 (s); 956.8 (s);

10.4.6. Allgemeine Darstellung der Chlor- und Phenyl-substituierten cyclischen Diazaphospholidin-diimine

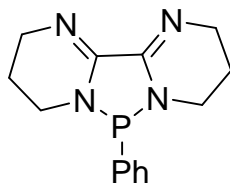
In einem ausgeheizten 100 mL Schlenk-Kolben werden im Argon-Gegestrom 0.5 g Octahydro-2,2'-bipyrimidin [44] (3.0 mmol) vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. Diese Lösung wird auf -78 °C gekühlt (Aceton / Trockeneis-Mischung) und tropfenweise mit 2.88 mL einer 2.5 M Lösung ⁿBuLi in Hexan (7.2 mmol, 2.5 M) versetzt. Nach einer halben Stunde rühren bei -78 °C werden 0.32 mL PCl₃ (494 mg, 3.6 mmol, 1.2 Äq.) bzw. 0.49 mL PhPCl₂ (645 mg, 3.6 mmol, 1.2 Äq.) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und färbt sich dabei hellgelb. Ausgefallenes LiCl wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt, bis ein trübes gelbes Öl zurück bleibt. Dieses Rohprodukt wird noch einmal in Toluol aufgenommen und erneut über Celite filtriert. Die verbleibenden, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen gelben Öle konnten trotz mehrerer Versuche nicht weiter aufgereinigt werden und wurden nur ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Nach den spektroskopischen Befunden liegen die Zielverbindungen im Gemisch mit wechselnden Mengen Hydrolyseprodukten vor.

9-Chloro-4,4',8a,8a'-tetraaza-9-phospha-2,3,6,7, 8, 8a, 9, 9a-octahydro-1H-fluoren, [66]



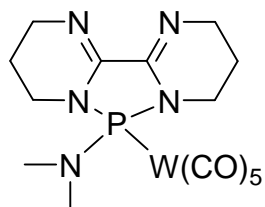
³¹P{¹H}NMR (CDCl₃) = 130.0 (bs)

9-Phenyl-4,4',8a,8a'-tetraaza-9-phospha-2,3,6, 7, 8, 8a, 9, 9a-octahydro-1H-fluoren, [67]



³¹P{¹H}NMR (CDCl₃) = 100.0 (bs)

9-Dimethylamino-4,4',8a,8a'-tetraaza-9-phospha-2,3,6,7,8,8a,9,9a-octahydro-1H-fluoren-wolframpentacarbonyl, [75]



In einem 100 mL Schlenk-Kolben werden 1.0 g [65] (4,18 mmol, 1 Äq.) vorgelegt und in 50 mL Toluol gelöst. Im Argon-Gegenstrom werden dann 1.62 g Bicyclo[2.2.1]heptadien-wolframtetracarbonyl (4.18 mmol, 1Äq.) zugegeben und die Mischung für 4 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei von hellgelb nach hellorange. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird die Lösung über Celite filtriert und so von unlöslichen Bestandteilen befreit. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingengt und zum Kristallisieren in den Kühlschrank bei 4 °C gestellt. Die überstehende Lösung wird von den gebildeten Kristallen mit Hilfe einer Spritze entfernt und die Kristalle im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.37 g, (2.43 mmol; 58.2 %); Schmelzpunkt : 156 °C;

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₅H₁₈N₅O₅PW (563.15): C: 31.99, H: 3.22, N: 12.44

Gefunden: C: 33.62, H: 3.37, N:12.41

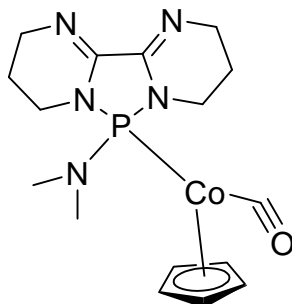
¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.21 (m, 2H, CH₂), 1.39 (m, 2H, CH₂), 2.07 (d, 6H, ³J_{PH} = 10.6 Hz, NCH₃), 2.55 (m, 2H, CH₂), 3.10 (m, 2H, CH₂), 3.38 (m, 2H, CH₂), 3.40 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 19.9 (d, ³J_{PC} = 5.0 Hz, C-5/5'), 36.2 (d, ²J_{PC} = 7.6 Hz, NCH₃), 38.6 (d, ²J_{PC} = 8.4 Hz, C-6/6'), 44.2 (d, ⁴J_{PC} = 0.7 Hz, C-4/4'), 144.9 (d, ²J_{PC} = 1.41 Hz, C-2/2'), 195.5 (d, ²J_{PC} = 9.0 Hz, ¹J_{WC} = 125.0 Hz, *cis*-CO), 197.4 (d, ²J_{PC} = 31.1 Hz, *trans*-CO)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃) = 103.98 (s, ¹J_{PW} = 332.9 Hz)

(+)-ESI-MS: *m/z* (%) = 564.07 (100) [M+H]⁺, 240.13 [MH⁺-W(CO)₅]

IR ν = 2074.1 (w) (CO), 1909 (w) (CO), 1895 (s) (CO), 1646 (s) (C=N)

9-Dimethylamino-4,4',8a,8a'-tetraaza-9-phospha-2,3,6,7,8,8a,9,9a-octahydro-1H-fluoren-cyclopentadienylcobaltmonocarbonyl, [77]

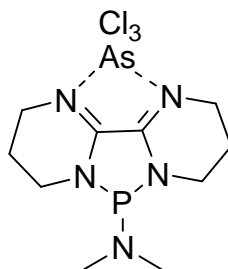
In einem 100 mL Schlenk-Kolben werden 1.0 g [65] (4,2 mmol, 1 Äq.) vorgelegt und in 50 mL Toluol gelöst. Im Argon-Gegenstrom werden dann 903.1 mg Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl (5.02 mmol, 670 μ L, 1.2 Äq.) mit einer Spritze zugegeben und die Mischung für 16 h bei 130 °C Badtemperatur unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei schnell dunkelrot. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Der dunkelschwarze Rückstand wird nochmals in Toluol aufgenommen und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingengt und zum Kristallisieren in den Kühlschrank bei 4 °C gestellt. Das erhaltene kristalline Produkt wurde durch Röntgenstrukturanalyse, ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{CoN}_5\text{OP}$ (406.33): C: 50.25, H: 6.45, N: 17.24
Gefunden: C: 50.14, H: 6.08, N:16.54

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) = 145.2 (bs)

10.4.7. Allgemeine Darstellung der Elementtrichlorid-Komplexe des As und Sb

1 g (4.2 mmol, 1 Äq.) [65] werden in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben vorgelegt und in 15 mL THF gelöst. In einem separaten Schlenk-Kolben, werden 4.2 mmol des entsprechenden Elementtrichlorids (AsCl_3 : 762 mg, 0.35 mL, 1Äq.; SbCl_3 : 959 mg, 0.31 mL, 1Äq.) vorgelegt und in ebenfalls 15 mL THF gelöst. Diese Lösung wird anschließend mit Hilfe einer Spritze im Argon-Gegenstrom tropfenweise zur Lösung von [65] zugegeben. Nach ca. 5 Minuten beginnt ein beiger Feststoff (bei Arsen-trichlorid) bzw. grauer Feststoff (bei Antimon-trichlorid) auszufallen. Die Reaktionslösung wird zur Vervollständigung der Fällung über Nacht gerührt. Der angefallene Feststoff wird unter Schutzgas abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Filtrat wird bis auf ein Restvolumen von wenigen Millilitern eingengt und zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Sowohl die gefällten pulverartigen Feststoffe als auch die im Kühlschrank abgeschiedenen Kristalle sind extrem feuchtigkeitsempfindlich. Trotz mehrfacher Versuche konnte von den schwer löslichen Produkten kein Massenspektrum aufgenommen werden.

9-Dimethylamino-4,4',8a,8a'-tetraaza-9-phospha-2,3,6,7,8,8a,9,9a-octahydro-1H-fluoren-arsen-trichlorid-komplex, [95]

Ausbeute: 1.3 g, 3.34 mmol, 72 %, Schmelzpunkt: 95.9 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{PAs}$ (420.54): C, 28.56; H: 4.31; N: 16.65; Cl: 25.29 % Gefunden: C: 28.68; H: 4.33; N: 16.52; Cl: 25.05 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS-NMR (400 MHz) $\delta = 114.57$;

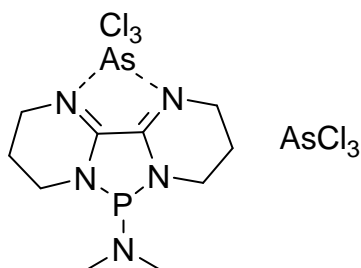
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR (400 MHz) $\delta = -175.5$ (c=N), -217.0 (C=N), -244.3 (PN), -270.4 (PN), -326.6 (NMe₂)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR (400 MHz) $\delta = 19.8$ (s, 2 CH_2), 32.3 (s, NCH_3), 38.3 (s, 2 NCH_2); 38.6 (s, NCH_3), 41.6 (s, NCH_2), 42.3 (s, NCH_2), 149.2 (s, C=N); 151.8 (s, C=N).

IR (v, cm^{-1}): 1682 (m) (C=N); 1655 (m) (C=N)

[95]·AsCl₃ (2:1) - Addukt

Die Synthese erfolgte analog der für [95] nur wurden 2 Äq. AsCl₃ (1.52 g, 0.70 mL) anstatt einem zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte analog der für [95] beschriebenen.

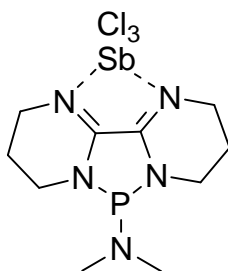


Elementaranalyse: Berechnet für C₁₀H₁₈N₅Cl₆PAs₂·CH₂Cl₂ (686.75): C, 19.24; H: 2.94; N: 10.20; Gefunden: C: 19.06; H: 2.95; N: 9.92;

³¹P{¹H} CP/MAS-NMR (400 MHz) δ = 121.3;

¹³C{¹H}-CP/MAS-NMR (400 MHz) δ = 20.1 (s, CH₂), 21.0 (s, CH₂), (s, NCH₃), 30.6 (s, NCH₃), 38.4 (s, NCH₂), 39.9 (s, NCH₂), 40.4 (s, NCH₃), 42.1 (s, NCH₂), 56.1 (s, CH₂Cl₂), 151.1 (s, C=N), 151.7 (s, C=N)

9-Dimethylamino-4,4',8a,8a'-tetraaza-9-phospha-2,3,6,7,8,8a,9,9a-octahydro-1H-fluoren-antimontrichlorid-komplex, [96]



Ausbeute: 1.08 g, 2.3 mmol, 55 %; Schmelzpunkt: 92.3 °C

Elementaranalyse: Berechnet für C₁₀H₁₈N₅Cl₃PSb (467.38): C: 25.70; H: 3.88; N: 14.98; Cl: 22.76 % Gefunden: C: 25.26; H: 3.65; N: 14.65; Cl: 22.98 %.

³¹P{¹H}-CP/MAS-NMR (400 MHz) δ = 106.9;

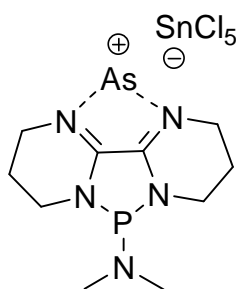
¹⁵N{¹H}-CP/MAS-NMR (400 MHz) δ = -187.9 (C=N);, -219.8 (C=N), -249.5 (d, ¹J_{PN} = 66 Hz, PN), -267.4 (d, ¹J_{PN} = 57 Hz, PN), -329.7 (d, ¹J_{PN} = 75 Hz, NMe₂).

10. Experimentalteil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR (400 MHz) $\delta = 18.5$ (s, CH_2), 19.5 (s, CH_2), 30.9 (s, NCH_3), 37.2 (s, NCH_3), 37.6 (s, 2 NCH_2), 41.0 (s, NCH_2), 41.7 (s, NCH_2), 150.5 (s, $\text{C}=\text{N}$), 151.6 (s, $\text{C}=\text{N}$).

IR (ν , cm^{-1}): 1668 (m) ($\text{C}=\text{N}$); 1650 (s) ($\text{C}=\text{N}$)

9-Dimethylamino-4,4',8a,8a'-tetraaza-9-phospha-2,3,6,7,8,8a,9,9a-octahydro-1H-fluoren-arsenolen-zinnpentachlorid, [97]



In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 950 mg (5.04 mmol, 1.2 eq.) wasserfreies SnCl_2 vorgelegt und in 10 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung werden im Argon-Gegenstrom 355 μL (5.04 mmol, 1.2 Äq.) Arsenrichlorid zugetropft. Die Lösung wird 3h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in einer Spritze aufgenommen und unter Schutzgas zu einer Lösung von 1 g (4.2 mmol, 1 Äq.) [65] in 15 mL THF zugetropft. Nach 5 Minuten verfärbt sich die hellgelbe Lösung dunkelbraun und ein feiner, brauner Feststoff beginnt auszufallen. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Der angefallene Feststoff wird über eine Filterfritte unter Schutzgas abfiltriert und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das feinpulvrige, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Produkt ist in fast allen gängigen Lösemitteln unlöslich.

Ausbeute: 1.52 g, 2.5 mmol, 60 %; Schmelzpunkt.: >250 °C Zersetzung

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{Cl}_5\text{PAsSn}$ (610.15): C, 19.68; H, 2.97; N, 11.47; Cl, 29.05% Gefunden: C, 19.81; H, 3.27; N, 11.33; Cl, 29.43%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR CP-MAS (400 MHz) $\delta = 101.9$;

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR CP-MAS (400 MHz) $\delta = -575.8$

IR (ν , cm^{-1}): 1663 (s) ($\text{C}=\text{N}$); 971.3 (s)

11. Literaturverzeichnis

- [1] W. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1290-1309; b) M. Melaimi, M. Soleilhoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, **2010**, *122*, 2-43; c) D. Bourrissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39-91
- [2] M. Assay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.*, **2011**, 354-396
- [3] M. Driess, H. J. Grützmacher, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 900-929
- [4] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 367-382
- [5] H. Nakazawa, *J. Organom. Chem.*, **2000**, *611*, 349-363
- [6] S. Wingerter, M. Pfeiffer, A. Murso, C. Lustig, T. Stey, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1381-1388
- [7] J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. MacDonald, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4377-4384
- [8] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361
- [9] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463-6466
- [10] B. D. Ellis, C. A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Comm.*, **2005**, 1965; b) T. Müller, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 3794-3797
- [11] A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organom. Chem.*, **2002**, *653*, 69-82; b) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. Artus, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2602; c) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2631
- [12] M. Driess, H. J. Grützmacher, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 900; b) T. Westkamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 2573
- [13] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11027
- [14] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1221
- [15] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. Wes, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2691; b) G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K. S. Ranjappa, M. Schimeczek, C. Willecke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4925; c) H. Schmidbaur, A. Jokisch, E. J. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9758; d) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behrn, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Soluki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 1485; e) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, *163*, 71; f) M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 9025; M. K. Denk, S. Gupta, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 41; h) L. S. Ekici, D. Gudat, M. Nieger, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 3515; i) D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Comm.*, **2004**, 2434; j) J. L. Dutton, H. M. Tuononen, M. C. Jennings, P. J. Ragona, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12624; k) T. Chivers, J. Konu, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 2-5
- [16] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **1982**, *94*, 725-739
- [17] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367-382
- [18] E. Jungermann, J. J. McBride, Jr., R. Clutter, H. Mais, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 606; b) M. Halman, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3720; c) J. M. Curtis, *Org. Mass Spectr.*, **1994**, *29*, 414-418

- [19] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*(10), 2534-2540;
b) R. W. Koop, A. C. Bond, R. W. Perry, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 3042
- [20] B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*(22), 3475-3480;
- [21] M. H. Holthausen, J.J. Weigand; *J. Am. Chem. Soc.*; **2009**; *131*(40); 14210-14211;
b) M.H. Holthausen, C. Richter, A. Hepp, J.J. Weigand; *Chem. Comm.*; **2010**; *46*, 6921-6923
- [22] H. Nakazawa; *J. Organom. Chem.*; **2000**; *611*, 349-363; b) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi, *Organometallics*, **1995**, *14*, 4173-4182
- [23] S. Burck, J. Daniels, T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger; *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **2005**, *631*, 1403-1412; b) D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *J. Organom. Chem.*, **2001**, *617-618*, 383-394; c) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, *2007*, *119*, 2977-2980
- [24] C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones; *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469
- [25] S. Burck; Dissertation, Stuttgart, **2006**
- [26] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger; *Angew. Chem.*, **2004**, *119*, 2977-2980; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2007**, *46*, 2919-2922 b) S. Burck, I. Hajdok, M. Nieger, D. Bubrin, S. Schulze, D. Gudat; *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 63-72; c) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 4905-4908
- [27] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, C. A. Schalley, T. Weilandt, *Dalton Trans.*, *2008*, 3478-3485
- [28] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3211-3214
- [29] O. Puntigam, *Zulassungsarbeit zum Staatsexamen*, **2010**, Universität Stuttgart
- [30] A. Alexakis, S. Mutti, P. Mangeney; *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*(4), 1224-1237; b) R. Hulst, N. Koen de Vries, B. Feringa, *Tetrahedron Asymmetry*, **1994**, *5*(4), 699-708
- [31] N. Toselli, R. Fortrie, D. Martin, G. Buono, *Tetrahedron Asymmetry*, **2010**, *21*, 1238-1245
- [32] L. Ackermann, H. K. Potuchi, A. Althammer, R. Born, P. Mayer, *Org. Lett.*, **2010**, *12*(5), 1004-1007; b) L. Ackermann, J. H. Spatz, C. J. Gschrei, R. Born, A. Althammer, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 7789-7792; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7627-7630;
- [33] K. Störl, J. Störl, Ch. Zimmer, J. W. Lown, *FEBS*, **1993**, *317*, 157-162
- [34] D. Breen, A. R. Kennedy, C. J. Suckling, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 178-186
- [35] S. Breeden, D. J. Cole-Hamilton, D. F. Foster, G. J. Schwarz, M. Wills, *Angew. Chem.* **2000**, *112* (22), 4272-4274
- [36] J. Powell, A. Lough, M. Raso, *Dalton Trans.*, **1994**, 1571-1576
- [37] I. C. F. Vasconcelos, G. K. Anderson, N. P. Rath, C. D. Spilling, *Tetrahedr. Asymm.*, **1998**, *9*, 927-935
- [38] H. Grützmacher, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 1838-1842
- [39] P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3953; b) P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 702
- [40] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 1769
- [41] P. von Matt, A. Pfalz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *1993*, *32*, 566

- [42] G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 3149
- [43] K. Hiroi, K. Watanabe, *Tetrahedron Asymmetry*, **2002**, *13*, 184
- [44] A. Sudo, K. Saigo, *Tetrahedron Asymmetry*, **1997**, *8*, 3205
- [45] S. P. Schmidt, *Dissertation*, Universität Basel, **2003**
- [46] M. Schönleber, *Dissertation*, Universität Basel, **2005**
- [47] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *240*, 93-98
- [48] F. Baier, Z. Fei, H. Gornitzka, A. Murso, S. Neufeld, M. Pfeiffer, I. Rüdener, A. Steiner, T. Stey, D. Stalke, *J. Organom. Chem.*, **2002**, *661*, 111-127
- [49] M. Pfeiffer, T. Stey, H. Jehle, B. Klüpfel, W. Malisch, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *Chem. Comm.*, **2001**, 337-338
- [50] I. Objartel, N. A. Pott, M. John, D. Stalke, *Organometallics*, **2010**, *29*, 5670-5675
- [51] T. Stey, M. Pfeiffer, J. Henn, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 3636-3642
- [52] C. Kling, D. Leusser, T. Stey, D. Stalke, *Organometallics*, **2011**, *30*, 2461-2463
- [53] A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *33*, 5156-5179
- [54] D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Org. Lett.*, **2006**, *9*(8), 1831-1834
- [55] A. J. Boydston, C. Bielawski, *Dalton Transactions*, **2006**, 4073-4077; b) D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6186-6189
- [56] A. J. Boydston, K. A. Williams, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12496-12497
- [57] S. Krupski, J. V. Dickschat, A. Hepp, T. Pape, F. E. Hahn, *Organom.*, **2012**, *1*, 4-10;
b) A. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *33*, 5165-5179
- [58] A. M. Kibardin, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, T. Truchkov, T. V. Gryaznova, B. Mikhailov, A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1988**, *298*(2), 369
- [59] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1087-1094
- [60] G. Forssell, *Chem. Ber.*, **1846**, *24*, 2132-2142
- [61] J. Wuckelt, M. Döring, H. Görls, P. Langer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 805-811;
b) T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *Chem. Comm.*, **2000**, 945-946;
c) L. Böttcher, A. Scholz, D. Walther, N. Weisbach, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 2103-2112
- [62] M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4740
- [63] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1994**, *620*, 551-560;
b) M. Döring, P. Fehling, H. Görls, W. Imhof, *J. Prakt. Chem.*, **1999**, *341*, 748-756;
c) P. Fehling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 405-412
- [64] P. Langer, J. Wuckelt, M. Döring, R. Beckert, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1467
- [65] J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, R. Beckert, H. Görls, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 365
- [66] P. Langer, F. Helmholz, R. Schroeder, *Synlett*, **2003**, *15*, 2389-2391
- [67] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, *620*, 551-560
- [68] D. Lindauer, R. Beckert, *J. prakt. Chem.*, **1995**, *337*, 143-152

- [69] P. B. Mackenzie, L. S. Moody, C. M. Killian, J. A. Jr. Ponasik, J. P. McDevitt, G. G. Lavioe, US-Patent (2000), US 6103658A 20000815; b) D. Walther, T. Doehler, Ger. Offen. (2001), DE 19963589A1 20010628
- [70] M. G. Burnett, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**, 1492
- [71] J. C. Wang, J. E. Bauman, *Inorganic Chemistry*, **1965**, Vol. 4, 1613-1615
- [72] A. Grüßing, *Dissertation*, **2004**, Universität Jena
- [73] C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones; *Dalton Trans.*, **2008**, 3461-3469
- [74] O. Puntigam, I. Hajdok, M. Nieger, M. Niemeyer, S. Strobel, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, 637
- [75] M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics*, **2000**, 19, 4944-4956
- [76] O. Puntigam, *Zulassungsarbeit zum Staatsexamen*, **2010**, Universität Stuttgart
- [77] M. Bujak, L. Sikorska, J. Zaleski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2535-2542; b) I. Tiritiris, F. Lissner, T. Schleid, W. Kantlehner, *Z. Naturforsch.*, **2010**, 65b, 907-915
- [78] S. Burck, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5112-5119
- [79] S. Burck; *Dissertation*, Stuttgart, **2006**
- [80] M. Sanchez, M. R. Mazieres, J. Bellan, R. Wolf, *Phosphorus Sulfur*, **1986**, 26, 97-99; b) D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Dalton Trans.*, **1989**, 693-70
- [81] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilbourn, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 4289-4293
- [82] M. K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 9025-9028; b) H. A. Spinney, G. P. A. Yap, I. Korobkov, G. DiLabio, D. S. Richeson, *Organometallics*, **2006**, 25, 3541-3543
- [83] N. Burford, P. Losier, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 201-202 N. Burford, P. Losier, C. MacDonald, V. Kyrimis, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1434-1439
- [84] N. Burford, P. Losier, C. MacDonald, V. Kyrimis, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1434-1439
- [85] A. L. Brazeau, M. M. Hänninen, H. M. Tuononen, N. D. Jones, P. J. Ragona, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 5398-5414
- [86] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1087-1094
- [87] S. D. Worley, J. H. Hargis, L. Chang, G. A. Mattson, W. B. Jennings, *Inorganic Chemistry*, **1979**, 18, 3581-3585; b) M. L. Clarke, D. J. Cole-Hamilton, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Chem. Comm.*, **2000**, 2065-2066; c) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 1339-1379
- [88] N. W. Mitzel, C. Lustig, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 3177-3183; b) N. W. Mitzel, B. A. Smart, K. H. Dreihäupl, D. W. H. Rankin, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12673-12682
- [89] N. Toselli, R. Fortrie, D. Martin, G. Buono, *Tetrahedron Asymmetry*, **2010**, 21, 1238-1245; b) S. Reymond, J. M. Brunel, G. Buono, *Tetrahedron Asymmetry*, 2000, 11, 1273-1278; c) G. Delapierre, M. Achard, G. Buono, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 4025-4028
- [90] H. Tye, D. Smyth, C. Eldred, M. Wills, *Chem. Commun.*, **1997**, 1053-1054

11. Literaturverzeichnis

- [91] C. Malavaud, M. T. Boisdon, Y. Charbonnel, J. Barrans, *Tetrahedron Letters*, **1979**, 5, 447-450
- [92] M. R. Marre, M. Sanchez, J. F. Brazier, R. Wolf, *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, 456-468
- [93] A. Alexakis, S. Mutti, P. Mangeney; *J. Org. Chem.*, **1992**, 57(4), 1224-1237; b) R. Hulst, N. Koen de Vries, B. Feringa, *Tetrahedron Asymmetry*, **1994**, 5(4), 699-708
- [94] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR- Spektroskopie von Nichtmetallen*, **1993**, Band 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [95] I. C. F. Vasconcelos, G. K. Anderson, N. P. Rath, C. D. Spilling, *Tetrahedr. Asymm.*, **1998**, 9, 927-935
- [96] T. Mallat, C. Brönnimann, A. Baiker, *Applied Catalysis A*, **1997**, 149, 103-111
- [97] A. J. Robbie, A. R. Cowley, M. W. Jones, J. R. Dilworth, *Polyhedron*, **2011**, 30, 1849-1856
- [98] P. Wucher, L. Caporaso, P. Roesle, F. Ragone, L. Cavallo, S. Mecking, I. Göttker-Schnetmann, *PNAS*, **2011**, 108, 8955-8959
- [99] V. A. Jones, S. Sripang, M. Thornton-Pett, T. P. Kee, *J. Organom. Chem.*, **1998**, 567, 199-218
- [100] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR- Spektroskopie von Nichtmetallen*, **1993**, Band 3, Georg Thieme Verlag
- [101] J. C. Clardy, R. L. Kolpa, J. G. Verkade, J. J. Zuckermann, *Phosphorus*, **1974**, 4, 145
- [102] G. A. Grey, J. H. Nelson, *Organic Magnetic Resonance*, **1980**, 14(1), 8-13
- [103] L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6177; b) M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics*, **2001**, 20, 2321-2330
- [104] S. S. Karpiniec, D. S. McGuinness, G. J. P. Britovsek, N. W. Davies, J. Patel, *Catal. Today*, **2011**, 178, 64-71
- [105] J. Zhou, X. Guo, C. Tu, X. Li, H. Sun, *J. Organom. Chem.*, **2009**, 694, 697-702
- [106] N. J. Hill, G. Reeske, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Dalton Transactions*, **2006**, 4838-4844
- [107] H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.*, **1971**, 104, 110-130;
b) W. Majunke, D. Leibfritz, T. Mack, H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, **1975**, 108, 3025-3029; c) H. tom Dieck, I. W. Renk, K. D. Franz, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 94, 417-424
- [108] V. Kirim, P. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 466-469 b) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, N. M. Khvoynova, A. V. Piskunov, A. S. Nikipelov, G. K. Fukin, K. A. Lysenko, E. Irran, H. Schumann, *Dalton Trans.*, **2009**, 4689-4694
- [109] H. tom Dieck, C. Munz, C. Müller, *J. Organom. Chem.*, **1990**, 384, 243-255; b) S. S. Karpiniec, D. S. McGuinness, G. J. P. Britovsek, N. W. Davies, J. Patel, *Catalysis Today*, **2011**, 178, 64-71; c) M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics*, **2001**, 20, 2321-2330
- [110] N. M. Comerlato, G. L. Crosetti, R. A. Howie, P. C. D. Tibultino, J. L. Wardell, *Acta Cryst.*, **2001**, E57, 295-297
- [111] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2789-2795

11. Literaturverzeichnis

- [112] G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 2353-2358
- [113] H. tom Dieck, M. Haarich, *J. Organom. Chem.*, **1985**, 291, 71-87
- [114] F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4746
- [115] J. Castro, A. Moyano, M. A. Pericas, A. Riera, M. A. Maestro, J. Mahia, *Organometallics*, **2000**, 19, 1704-1712; b) P. de Meester, M. Lattman, S. S. C. Chu, *Acta Cryst.*, **1987**, C43, 162-164
- [116] H. Lang, U. Eberle, M. Leise, L. Zsolnai, *J. Organom. Chem.*, **1996**, 519, 137-145; b) L. D. Hutchins, R. W. Light, R. T. Paine, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 266-272
- [117] H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 92-109; b) L. Stamp, H. tom Dieck, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 129, 107-114
- [118] Hollemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **101 Auflage**, Walter de Gruyter Verlag Berlin, 1838-1841
- [119] J. Dupont, G. Eberling, M. R. Delgado, C. S. Consorti, R. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, *Inorg. Chem. Comm.*, **2001**, 4, 471-474
- [120] A. M. Kibardin, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, T. Truchkov, T. V. Gryaznova, B. Mikhailov, A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1988**, 298 (2), 369
- [121] A. H. Cowley, C. J. Carmalt, V. Lomelli, *Chem. Comm.*, **1997**, 2095-2096
- [122] H. H. Karsch, P. A. Schlüter, F. Bienlein, M. Herker, E. Witt, A. Sladek, M. Heckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 295-309
- [123] S. Burck; Dissertation, Stuttgart, **2006**
- [124] D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Comm.*, **2004**, 2434-2435
- [125] T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 1966-1969
- [126] G. Reeske, C. R. Hoberg, N. J. Hill, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2800-2801, G. Reeske, A. H. Cowley, *Inorganic Chemistry*, **2007**, 47, 1426
- [127] B. D. Ellis, M. Carlesimo, C. L. B. Macdonald, *Chem. Comm.*, **2003**, 1946-1947; b) B. D. Ellis, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chim. Ac.*, **2007**, 360, 329-344
- [128] G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Comm.*, **2006**, 1784-1786
- [129] N. Shore, *Diplomarbeit*, **2007**, Universität Stuttgart
- [130] N. J. Hill, G. Reeske, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Dalton Transactions*, **2006**, 4838-4844
- [131] J. L. Dutton, H. M. Tuononen, M. C. Jennings, P. J. Ragona, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12624-12625
- [132] T. Chivers, J. Konu, *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 2-5
- [133] C. D. Martin, M. C. Jennings, M. J. Ferguson, P. J. Ragona, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2210-2213
- [134] J. L. Dutton, H. M. Tuononen, P. J. Ragona, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4409-4413
- [135] K. V. Vasudevan, M. Findlater, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 176-178
- [136] J. W. Dube, G. J. Farrar, E. L. Norton, K. L. S. Szekely, B. F. T. Cooper, C. L. B. MacDonald, *Organometallics*, **2009**, 28, 4377-4384

11. Literaturverzeichnis

- [137] N. J. Hill, G. Reeske, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Dalton Transactions*, **2006**, 4838-4844
- [138] N. Zakharov, A. V. Yatsenko, A. L. Kamyshnyi, L. A. Aslanov, *Koord. Khim.*, **1991**, 17, 789
- [139] B. Maryasin, H. Zipse, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 5150-5158; b) A. Hinke, W. Kuchen, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 3003
- [140] A. Dumitrescu, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1953-1956; b) R. Weiß, S. Engel, *Angew. Chem.*, **1992**, 104(2), 239-240; c) R. Weiss, S. M. Huber, F. G. Pühlhofer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3530-3535
- [141] N. J. Hill, G. Reeske, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Dalton Transactions*, **2006**, 4838-4844
- [142] H. D. Yin, J. Zhai, *Inorganic Chim. Acta*, **2009**, 362, 339-345
- [143] S. Haupt, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 729-734
- [144] A. R. J. Genge, N. J. Hill, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1007-1012
- [145] G. Reeske, C. R. Hoberg, N. J. Hill, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2800-2801
- [146] H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1998**, 31, 4703-4709
- [147] C. M. Davies, *J. Chem. Ed.*, **2011**, 88, 306-308
- [148] J. J. Burke, P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83(2), 326-331
- [149] R. Colton, D. Dakternieks, C. Ann-Harvey, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 61, 1-7
- [150] Hollemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **101 Auflage**, Walter de Gruyter Verlag Berlin, 1838-1841
- [151] R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5(11), 1837-1846
- [152] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Sectoric*, **2008**, 6, 112-122

Kristallographischer Anhang

Identification code	gm01	gmsep08	dg089_m
Structure number	[40]c	[41]	[45]c
Empirical formula	C42 H54 N4	C25N2LiH34O2	C42 H52 Cl N4 P
Formula weight	614.89	401.05	679.30
Temperature	100 K	100 K	123 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c (No.15)	Monoclinic, P1 21/n1 (No.14)	Monoclinic, P2(1) (No.4)
Unit cell dimensions	a = 23.7202(10)Å b = 10.5633(4) Å c = 16.7118(6) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 119.623(2)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$	a = 12.5675(6) Å b = 14.0859(8) Å c = 12.6375(6) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 94.745(3)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$	a = 11.481(1) Å b = 11.015(1) Å c = 16.7118(6) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 98.96(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	3640.0(2) Å ³	2229.5 (2) Å ³	1921.4(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.122 Mg/m ³	4, 1.1961 Mg/m ³	2, 1.174 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.065 mm ⁻¹	0.074 mm ⁻¹	0.175 mm ⁻¹
F(000)	1336	868.4	728
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.10 mm	0.25 x 0.20 x 0.15 mm	0.30 x 0.12 x 0.06 mm
Theta range for data collection	7.30 to 28.25 deg.	4.74 to 28.17 deg.	2.99 to 25.02 deg.
Limiting indices	-31<=h<=31, -13<=k<=14, -22<=l<=22	-16<=h<=16, -17<=k<=18, -16<=l<=16	-13<=h<=13, -13<=k<=13, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	8451 / 4398	10369 / 5358	24699 / 6754
Completeness to theta = 25.00	97.1%	97.1%	99.7 %
Absorption correction	none	none	none
Refinement method	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²
Data / restraints / parameters	4398 / 1 / 213	5358 / 0 / 282	6745 / 1 / 437
Goodness-of-fit on F ²	1.075	1.053	1.047
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0799, wR2 = 0.1539	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1664	R1 = 0.0782, wR2 = 0.1661
R indices (all data)	R1 = 0.1285, wR2 = 0.1802	R1 = 0.1306, wR2 = 0.1972	R1 = 0.1191, wR2 = 0.1838
Largest diff. peak and hole	0.364 and -0.263 e.Å ⁻³	0.57 and -0.59 e.Å ⁻³	0.722 and -0.319 e.Å ⁻³

Identification code	dg042_hy	dg041_hy	dg063_hy
Structure number	[55]	[61]	[91]
Empirical formula	C36 H42 N5 P	C40 H41 N4 P	C40 H41 Cl4 N4 P Sn – CH3CN
Formula weight	572.72	608.74	910.28
Temperature	123 K	123 K	123 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, Cc (No.9)	Monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)	Monoclinic, P2 ₁ /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 16.27(1) Å b = 15.893(1) Å c = 12.074(6) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 93.36(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$	a = 12.754(1) Å b = 17.673(2) Å c = 15.083(2) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 97.52(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$	a = 12.482(1) Å b = 26.391(3) Å c = 12.623(1) Å $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 104.99(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	3120.0(4) Å ³	3370.5(6) Å ³	4016.7(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.226 Mg/m ³	4, 1.200 Mg/m ³	4, 1.505 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.122 mm ⁻¹	0.116 mm ⁻¹	0.980 mm ⁻¹
F(000)	1232	1296	1856
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm	0.50 x 0.30 x 0.10 mm	0.30 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.88 to 27.48 deg.	3.03 to 27.48 deg.	3.08 to 27.48 deg.
Limiting indices	-21<=h<=18, -20<=k<=20, -15<=l<=14	-15<=h<=16, -22<=k<=18, -17<=l<=19	-16<=h<=16, -34<=k<=34, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	14714 / 5954	24618 / 7527	41753 / 9150
Completeness to theta = 25.00	99.8 %	99.2 %	99.4 %
Absorption correction	none	none	none
Refinement method	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²
Data / restraints / parameters	5954 / 2 / 389	7527 / 0 / 414	9150 / 0 / 487
Goodness-of-fit on F ²	1.031	1.028	1.097
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.085	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0994	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0573
R indices (all data)	R1 = 0.0797, wR2 = 0.0932	R1 = 0.0793, wR2 = 0.1120	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0606
Largest diff. peak and hole	0.307 and -0.275 e.Å ⁻³	0.331 and -0.323 e.Å ⁻³	0.658 and -0.490 e.Å ⁻³

Identification code	dg085_hy	dg062_hy	dg094_hy
Structure number	[94]	[69]	[70]
Empirical formula	C40 H42 N4 P, C F3 O3 S	C44 H41 N4 O4 P W, -0.5 toluol	C44 H41 N4 O4 P Mo, -0.5 Toluol
Formula weight	758.82	950.69	862.78
Temperature	123 K	123 K	123 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)	Monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)	Monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 13.989(2) Å b = 15.655(3) Å c = 18.091(3) Å α = 90.00 (2) ° β = 108.92 (2) ° γ = 90.00 (2) °	a = 11.303(2) Å b = 21.281(4) Å c = 17.298(3) Å α = 90.00 ° β = 101.79 (2) ° γ = 90.00 °	a = 11.352(1) Å b = 21.305(3) Å c = 17.312(2) Å α = 90.00 ° β = 101.75 (2) ° γ = 90.00 °
Volume	3747.8(11) Å ³	4073.1(13) Å ³	4098.6(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.345 Mg/m ³	4, 1.550 Mg/m ³	4, 1.398 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.189 mm ⁻¹	2.926 mm ⁻¹	0.409 mm ⁻¹
F(000)	1592	1916	1788
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.15 mm	0.25 x 0.10 x 0.05 mm	0.32 x 0.08 x 0.04 mm
Theta range for data collection	3.02 to 27.48 deg.	3.07 to 27.48 deg.	3.06 to 25 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -20<=k<=20, -23<=l<=23	-13<=h<=14, -27<=k<=27, -22<=l<=22	-13<=h<=13, -23<=k<=25, -20<=l<=19
Reflections collected / unique	96551 / 8560	35093 / 9382	22936 / 7193
Completeness to theta = 25.00	99.6 %	99.8 %	99.4 %
Absorption correction	none	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²
Data / restraints / parameters	8560 / 0 / 489	9332 / 14 / 54	7193 / 14 / 512
Goodness-of-fit on F ²	1.069	1.033	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0883	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0834	R1 = 0.0670, wR2 = 0.1350
R indices (all data)	R1 = 0.0691, wR2 = 0.1030	R1 = 0.0859, wR2 = 0.0946	R1 = 0.1303, wR2 = 0.1609
Largest diff. peak and hole	0.422 and -0.400 e.Å ⁻³	1.467 and -1.503 e.Å ⁻³	1.029 and -0.918 e.Å ⁻³

Identification code	gudat21	dg112_hy	gm02_m
Structure number	[71]	[75]	[77]
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₄ Cl ₃ N ₄ P Pd	C ₁₅ H ₁₈ N ₅ O ₅ P W	C ₁₆ H ₂₃ N ₅ O P Co
Formula weight	800.49	563.16	391.29
Temperature	100 K	123 K	100 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P ₂ ₁ /c (No.14)	Monoclinic, P ₂ ₁ /c (No.14)	Monoclinic, P ₂ ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 13.4754(6) Å b = 20.1664(11) Å c = 15.0554(8) Å α = 90.00 ° β = 105.715 (3) ° γ = 90.00 °	a = 9.670(1) Å b = 12.722(1) Å c = 31.666(3) Å α = 90.00 ° β = 91.04(1) ° γ = 90.00 °	a = 10.7252(3) Å b = 9.7294(3) Å c = 16.8025(5) Å α = 90.00 ° β = 95.431(2) ° γ = 90.00 °
Volume	3938.4 (3) Å ³	3895.0(6) Å ³	1745.47(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.350 Mg/m ³	8, 1.921 Mg/m ³	4, 1.489 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.746 mm ⁻¹	6.050 mm ⁻¹	1.088 mm ⁻¹
F(000)	1648	2176	816
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.16 mm	0.30 x 0.15 x 0.10 mm	0.25 x 0.20 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.57 to 28.34 deg.	2.93 to 25.02 deg.	3.21 to 27.88 deg.
Limiting indices	-17<=h<=17, -26<=k<=26, -20<=l<=20	-11<=h<=11, -15<=k<=15, -27<=l<=37	-14<=h<=12, -12<=k<=12, -22<=l<=20
Reflections collected / unique	9778 / 7193	22936 / 7193	19478 / 4130
Completeness to theta = 25.00	99.5 %	97.2 %	99.4 %
Absorption correction	none	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²
Data / restraints / parameters	9778 / 0 / 436	6671 / 60 / 493	4130 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.211	1.024	1.063
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0679, wR2 = 0.0899	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1830	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0834
R indices (all data)	R1 = 0.0969, wR2 = 0.0974	R1 = 0.0731, wR2 = 0.1852	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0857
Largest diff. peak and hole	0.457 and -0.364 e.Å ⁻³	1.878 and -2.869 e.Å ⁻³	0.040 and -0.453 e.Å ⁻³

Identification code	gm02_m	gm04	Gmjul08
Structure number	[95]	[97]	[46]
Empirical formula	C ₂₂ H ₄₀ As ₄ Cl ₁₆ N ₁₀ P ₂	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₃ N ₅ P Sb	C ₃₄ H ₄₀ Cl ₁₁ N ₄
Formula weight	1373.46	467.36	540.16
Temperature	100 K	100 K	293 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 ₁ /c	Monoclinic, C 2/c	Monoclinic, C 2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 9.9973(2) Å b = 19.5332(5) Å c = 12.3096(3) Å α = 90.00 ° β = 93.339(2) ° γ = 90.00 °	a = 23.3068(14) Å b = 9.4569(6) Å c = 15.7720(10) Å α = 90.00 ° β = 105.640(2) ° γ = 90.00 °	a = 27.586(2) Å b = 8.6279(8) Å c = 14.3975(10) Å α = 90.00 ° β = 119.678(7) ° γ = 90.00 °
Volume	2399.73(10) Å ³	3347.6(4) Å ³	2977.2(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.901 Mg/m ³	8, 1.855 Mg/m ³	4, 1.122 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.752 mm ⁻¹	2.220 mm ⁻¹	0.039 mm ⁻¹
F(000)	1352	1840	289
Crystal size	0.22 x 0.12 x 0.06 mm	0.17 x 0.12 x 0.08 mm	0.25 x 0.20 x 0.10 mm
Theta range for data collection	4.14 to 27.86 deg.	3.37 to 28.86 deg.	1.70 to 20.79 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -25<=k<=25, -16<=l<=16	-30<=h<=25, -11<=k<=12, -12<=l<=21	-27<=h<=27, -8<=k<=8, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	47436 / 5692	14652 / 4128	1499 / 869
Completeness to theta = 25.00	99.6 %	99.4 %	95.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	none
Refinement method	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²
Data / restraints / parameters	5692 / 0 / 246	4128 / 0 / 183	1499 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.134	1.025	1.041
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.0912	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0504	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1095
R indices (all data)	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1033	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0538	R1 = 0.0825, wR2 = 0.1005
Largest diff. peak and hole	0.678 and -0.840 e.Å ⁻³	0.686 and -0.453 e.Å ⁻³	0.364 and -0.263 e.Å ⁻³

Identification code	mou01	dg065_t	gud66
Structure number	[44]	[40]a	[40]b
Empirical formula	C ₈ H ₁₄ N ₄	C ₃₄ H ₃₈ N ₄	C ₂₀ H ₂ Cl ₃ N ₂
Formula weight	166.23	166.23	398.76
Temperature	173.2 K	123 K	100 K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2/c	Monoclinic, P2/c	Monoclinic, P2/c
Unit cell dimensions	a = 10.1890(12) Å b = 9.3999(10) Å c = 9.0166(11) Å α = 90.00 ° β = 92.082(9)° γ = 90.00 °	a = 8.4269(5) Å b = 13.727(10) Å c = 12.0562(9) Å α = 90.00 ° β = 96.731(6)° γ = 90.00 °	a = 8.3331(5) Å b = 8.8095(6) Å c = 27.0873(19)Å α = 90.00 ° β = 90.845(2)° γ = 90.00 °
Volume	863.00(17) Å ³	1385.0 (17) Å ³	1988.3(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.279 Mg/m ³	2, 1.205 Mg/m ³	4, 1.332 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.083 mm ⁻¹	0.071 mm ⁻¹	0.0466 mm ⁻¹
F(000)	360	540	836
Crystal size	0.45 x 0.40 x 0.15 mm	0.50 x 0.35 x 0.35 mm	
Theta range for data collection	2.00 to 25.99 deg.	2.97 to 27.47 deg.	1.50 to 26.39 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -11<=k<=0, 0<=l<=11	-10<=h<=10, -17<=k<=17, -2<=l<=15	-10<=h<=10, -11<=k<=11, -33<=l<=33
Reflections collected / unique	1665 / 1156	3144 / 3144	4067 / 2974
Completeness to theta = 25.00	98.4 %	99.6 %	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	none	none
Refinement method	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²	Full-matrix least-square on F ²
Data / restraints / parameters	1665 / 0 / 165	3144 / 0 / 180	4067 / 0 / 240
Goodness-of-fit on F ²	1.051	1.067	1.040
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0593 , wR2 = 0.1540	R1 = 0.0441 , wR2 = 0.0980	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0839
R indices (all data)	R1 = 0.0929 , wR2 = 0.1760	R1 = 0.0592 , wR2 = 0.1060	R1 = 0.0666, wR2 = 0.0942
Largest diff. peak and hole	0.510 and -0.327 e.Å ⁻³	0.340 and -0.250 e.Å ⁻³	0.304 and -0.321 e.Å ⁻³