

**Zur PP-Bindungsreaktivität  
in unsymmetrischen und symmetrischen  
N-heterozyklischen Diphosphanen**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Daniela Barbara Förster**

aus Piekar

Hauptberichter:	Prof. Dr. D. Gudat
Mitberichter:	Prof. Dr. R. Niewa
Tag der mündlichen Prüfung:	05. März 2013

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2013



## **Eidesstattliche Erklärung**

Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von Februar 2008 bis November 2012 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart im Arbeitskreis unter Leitung von Prof. Dr. D. Gudat durchgeführt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation

### **Zur PP-Bindungsreaktivität in unsymmetrischen und symmetrischen N-heterozyklischen Diphosphanen**

selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und mich ausschließlich der angegebenen Quellen und Hilfsmittel bedient habe. Die aus anderen Quellen verwendeten Inhalte und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.



*Zufall ist ein Wort ohne Sinn.  
Nichts kann ohne Ursache existieren.*

*Voltaire*



## *Danksagung*

Mein großer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. D. Gudat, für die Freiheit bei der Bearbeitung des interessanten Themas, sein ständiges Interesse an der vorliegenden Arbeit und für zahlreiche damit verbundene Festkörper-NMR-Messungen und quantenchemische Rechnungen, sowie der Möglichkeit Auslandserfahrungen zu sammeln.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. R. Niewa für die Übernahme des Korreferats und Prof. Dr. R. Peters für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Prof. Dr. T. Repo und seinem Arbeitskreis danke ich für die freundliche Aufnahme und eine unvergessliche verschneite Zeit während meines Aufenthalts in Finnland. Besonders möchte ich mich bei Dr. M. Nieger bedanken, der mir mit viel Geduld und zahlreichen Hilfestellungen die Einkristallstrukturanalyse näher gebracht hat und für die Bereitschaft sich auch für "dumme" Fragen und etliche "gekillte Files" Zeit und Interesse zu nehmen.

Dr. W. Frey danke ich für die Messung zahlreicher Kristallstrukturen, die es mir ermöglicht haben mehr dazuzulernen und meine kristallographischen Fähigkeiten weiter auszubauen.

Dr. Z. Benkö möchte ich für die quantenchemischen Rechnungen danken.

Dr. H. Dilger und F. Ehret danke ich für die Aufnahme der ESR-Spektren.

S. Plebst danke ich für die Aufnahme der Infrarotspektren.

Für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren und Elementaranalysen gilt mein Dank Frau K. Török und Frau B. Förtsch. Des Weiteren danke ich Frau K. Wohlbold und Herr J. Trinkner für die Aufnahme von Massenspektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Gernot Bauer, Johannes Bender, Markus Blum, Daniel Brodbeck, Michael Gediga, Imre Hajdok, Julie Lienhardt, Manuel Kaaz, Georgios Mourgas, Jan Nickolaus, Anke Niethammer, Oliver Puntigam, Simon

Schlindwein, Dirk Schmid, Paula Schramm, Nicholas Shore, Biggi Stadelmann, Stefan Weller, danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die gemeinsamen Erlebnisse.

Meinen Forschungspraktikanten, insbesondere Manuel Kaaz, Jan Nickolaus, Steffen Stadler, Alexa Paretzki, Eric Wagenblast und Dirk Herrmannsdörfer danke ich für die engagierte Mitarbeit und das Interesse an dieser Arbeit.

Meinen Laborkollegen Jan Nickolaus und Oliver Puntigam danke ich für das tolle Arbeitsklima und die munteren Diskussionen.

Julia Sammet und Jan Nickolaus möchte ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit, sowie für ihren steten Zuspruch und die Ermutigungen danken mit denen das Zusammenschreiben leichter von der Hand ging.

Mein größter Dank gilt meinem Freund Falco, meinen Eltern Eugenia und Anton und meiner Schwester Sabine für ihre immerwährende, größtmögliche Unterstützung und Geduld bei der Anfertigung dieser Arbeit.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>BISHERIGER KENNTNISSTAND.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Diphosphanierung an Mehrfachbindungssystemen .....</b>	<b>17</b>
2.1.1	Dipolare Diphosphanierung .....	17
2.1.2	Radikalische Diphosphanierung.....	19
<b>2.2</b>	<b>Unsymmetrische <i>N</i>-heterozyklische Diphosphane .....</b>	<b>21</b>
2.2.1	Reaktivität <i>N</i> -heterozyklischer Diphosphane mit polarisierten PP-Bindungen .....	21
<b>2.3</b>	<b>Symmetrische <i>N</i>-heterozyklische Diphosphane .....</b>	<b>25</b>
2.3.1	Von sterisch anspruchsvollen symmetrischen Diphosphanen zu persistenten Radikalen..	25
2.3.2	Von sterisch anspruchsvollen symmetrischen <i>N</i> -heterozyklischen Diphosphanen .....	
	zu $7\pi$ -Radikalen .....	29
<b>3</b>	<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Untersuchungen zur Chemie unsymmetrisch substituierter <i>N</i>-heterozyklischer Diphosphane .....</b>	<b>33</b>
4.1.1	Mechanistische Studien zum Epimerisierungsprozess von 1,2-Bisphosphanen .....	33
4.1.2	Studien zur Diastereoselektivität der Diphosphanierung von Alkenen.....	40
<b>4.2</b>	<b>Untersuchungen zur Chemie symmetrischer <i>N</i>-heterozyklischer Diphosphane .....</b>	<b>50</b>
4.2.1	Optimierung der Synthese symmetrischer <i>N</i> -heterozyklischer Diphosphane .....	50
4.2.2	Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung des Bisdiazaphospholenyls 16d.....	54
4.2.3	ESR-Untersuchungen am Dipp-substituierten Bisdiazaphospholenyl 16d .....	57
4.2.4	Studien der Reaktivität des Bisdiazaphospholenyls 16d gegenüber .....	
	CC-Mehrfachbindungssystemen.....	64
4.2.5	Studien zur Reaktivität des Bisdiazaphospholenyls 16d gegenüber .....	
	(cod)MCl <sub>2</sub> (M = Pd, Pt) .....	71
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>SUMMARY.....</b>	<b>97</b>

<b>7</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>103</b>
7.1	Allgemeines.....	103
7.2	Synthese und Charakterisierung.....	108
7.2.1	Unsymmetrische <i>N</i> -heterozyklische Diphosphane.....	108
7.2.2	Symmetrische <i>N</i> -heterozyklische Diphosphane.....	116
<b>8</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>123</b>
<b>9</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>125</b>
<b>10</b>	<b>KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG.....</b>	<b>133</b>
<b>11</b>	<b>PUBLIKATIONSLISTE.....</b>	<b>145</b>
11.1	Veröffentlichung in wissenschaftlichen Journalen .....	145
11.1.1	Publikationen die aus dieser Arbeit hervorgegangen sind .....	145
11.1.2	Publikationen die aus kristallographischen Rechnungen hervorgegangen sind .....	146
11.1.3	Vorträge und Posterpräsentationen.....	146
	Lebenslauf	

## 1 Einleitung

Auf der Suche nach dem "Stein der Weisen" isolierte der Hamburger Alchemist *Henning Brand* in der 2.Hälfte des 17. Jahrhunderts eine wachsweiße, hell leuchtende<sup>1</sup> Masse,<sup>[1]</sup> die den Namen Phosphor (griech. *phosphorus* "Lichtträger") erhielt. Die Anerkennung als Element erfolgte erst mehr als ein Jahrhundert nach seiner Entdeckung durch *Lavoisier*.<sup>[2]</sup> Zu dieser Zeit ahnte noch niemand, welchen wichtigen Stellenwert das Element Phosphor in der heutigen chemischen Industrie und der wissenschaftlichen Forschung einnehmen würde.

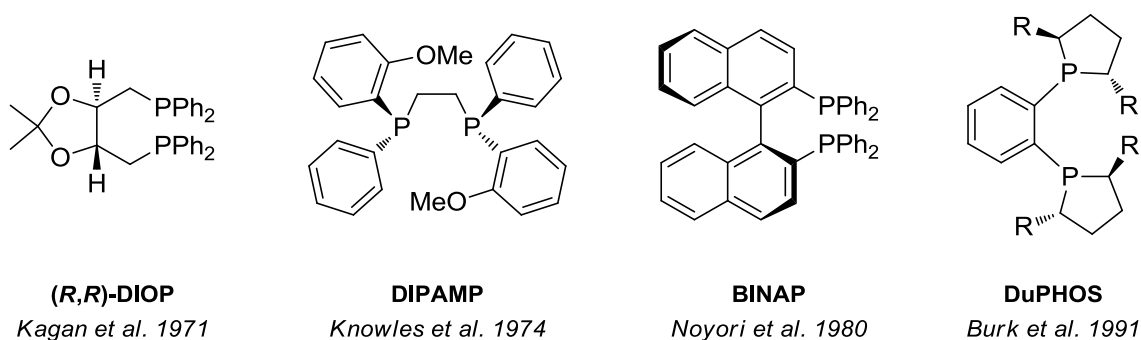
Industriell wird weißer Phosphor  $P_4$  heutzutage nicht nur als Ausgangsmaterial für die Darstellung aller anderen Phosphormodifikationen, sondern auch zur Herstellung von Phosphorverbindungen wie Phosphor(III)- und Phosphor(V)chlorid, Phosphor(V)oxid, Phosphorsäure und Phosphaten eingesetzt.<sup>[3],[4]</sup> Eine besondere Klasse von Organophosphorverbindungen sind Phosphane, die als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse verwendet werden. Deren Anwendung in der Übergangsmetallkatalyse geht einerseits auf den von *Wilkinson et al.*<sup>[5]</sup> veröffentlichten Rhodium-Komplex  $Rh(PPh_3)_3Cl$ , andererseits auf die Synthese der ersten optisch aktiven Phosphane durch *Horner et al.*<sup>[6]</sup> zurück, die eine zentrale Chiralität am Phosphoratom aufweisen. Mit dem Austausch der Triphenylphosphan-Liganden im "Wilkinson-Katalysator" durch chirale Phosphane gelangen *Knowles et al.*<sup>[7]</sup> und *Horner et al.*<sup>[8]</sup> unabhängig voneinander die ersten enantioselektiven katalytischen Hydrierungen von Olefinen. Den entscheidenden Durchbruch auf dem Gebiet der enantioselektiven Katalyse erzielten die Arbeiten von *Kagan et al.*<sup>[9]</sup>, in denen sie durch die Verwendung des chiralen, bidentaten,  $C_2$ -symmetrischen Phosphanliganden DIOP, eine Steigerung der Enantioselektivität erzielten. Die wissenschaftliche Würdigung der enantioselektiven Synthese erfolgte im Jahr 2001 mit der Verleihung des Nobelpreises an

---

<sup>1</sup> Das bläuliche Leuchten des Phosphors im Dunkeln wird anhand der Chemolumineszenz erklärt, wobei das durch Oxidation von sublimiertem Phosphor mit Luftsauerstoff gebildete  $P_2O_3$  unter Abgabe von Licht, anstelle von Wärme, zu  $P_2O_5$  oxidiert wird.

William Knowles, Ryoji Noyori und Barry Sharpless für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse.<sup>[10]</sup>

Insbesondere das zunehmende Interesse an enantioselektiven Reaktionen hat somit in den letzten Jahrzehnten zu einem enormen Aufschwung in der Entwicklung einer Vielzahl chiraler bidentater Phosphanliganden geführt.<sup>[11]</sup> Als bekannteste Liganden in der Übergangsmetallkatalyse sind Knowles DIPAMP<sup>[12]</sup>, Burk's DuPHOS<sup>[13]</sup> und Noyori's BINAP<sup>[14]</sup> (**Abbildung 1**) zu nennen.

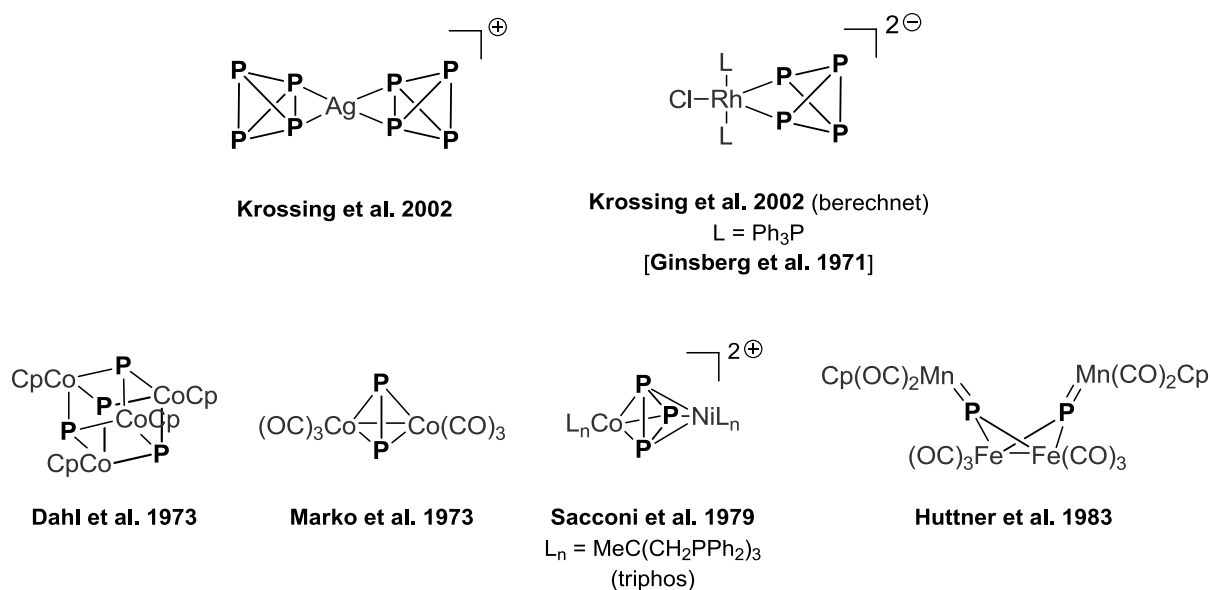


**Abbildung 1** Chirale C<sub>2</sub>-symmetrische Phosphanliganden

Die Einführung von Chiralität erfolgt in Abhängigkeit von der Lokalisation der Stereozentren,<sup>[15]</sup> durch ein chirales Ligandenrückgrat<sup>[9],[14],[16]</sup> (z.B. DIOP, DuPHOS, BINAP), zentrale Chiralität am Phosphoratom<sup>[12]</sup> (z.B. DIPAMP) oder den Einbau von chiralen Substituenten, wie z.B. in bidentaten Bisphosphetanen<sup>[17]</sup> oder Bisphospholanen<sup>[13],[18-22]</sup>. Die bis dato konkurrenzlose Überlegenheit der bidentaten C<sub>2</sub>-symmetrischen Phosphanliganden wurde erstmals mit den Publikationen von einzähnigen<sup>[23-25]</sup> und C<sub>1</sub>-symmetrischen<sup>[26]</sup> Phosphanliganden, die vergleichbare oder höhere Enantioselektivitäten aufwiesen, in Frage gestellt.<sup>[27]</sup> Diese Ergebnisse belegen, dass die Suche nach dem richtigen Liganden, der einen Katalysator mit optimaler Aktivität und Selektivität liefert,<sup>[28]</sup> noch nicht beendet ist und zielgerichtete Intuition, ausdauernde Forschungsarbeit und das nötigen Quäntchen Glück bedarf. Trotz des großen Erfolgs der bi- und monodentaten Liganden auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse stellt der Zugang zu zweizähnigen Phosphanliganden aufgrund der Anzahl der Synthesestufen oft ein großes Problem dar.

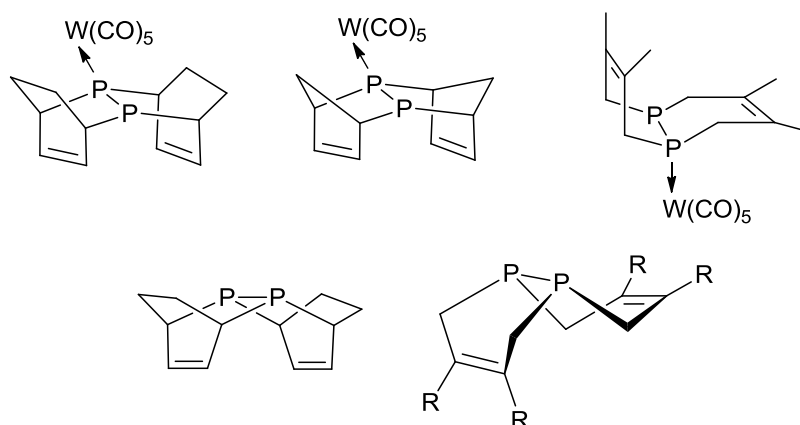
Die wissenschaftliche Forschung konzentriert sich zunehmend auf die Aktivierung und Derivatisierung von weißem Phosphor,<sup>[29-34]</sup> um eine sichere, steuerbare und effiziente Synthese von Organophosphorverbindungen zu ermöglichen. Besondere Aufmerksamkeit finden dabei Übergangsmetallvermittelte Synthesen in deren Verlauf ein koordiniertes P<sub>4</sub>-Molekül in der Koordinationssphäre eines Metalls selektiv abgebaut wird. Voraussetzungen für die Realisierung solcher Prozesse sind, dass sowohl die Koordination von P<sub>4</sub> als auch die nachfolgenden Schritte selektiv und mit guten Ausbeuten verlaufen. Hintergrund dieses Ansatzes ist, dass die Koordination eines Metalls eine Spaltung der PP-Bindungen erleichtert oder eine neue Reaktivität ermöglicht.

Seit der Entdeckung des ersten Tetraphosphor-Komplexes [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClRh(η<sup>2</sup>-P<sub>4</sub>)] durch A. P. Ginsberg *et al.*<sup>[35]</sup> wurden durch die metallvermittelte Derivatisierung von P<sub>4</sub> eine Vielzahl neuartiger Komplexe der d-Block-Übergangsmetalle mit nackten P<sub>n</sub>-Liganden (n ≤ 6) synthetisiert.<sup>[36]</sup> In der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen kann P<sub>4</sub> in vier unterschiedlichen Koordinationsarten erhalten werden, wobei Komplexe mit intakter tetraedrischer P<sub>4</sub>-Einheit; Komplexe mit einer P<sub>4</sub>-Einheit, in der eine oder mehrere Bindungen geöffnet sind; sowie Komplexe in denen P<sub>4</sub> abgebaut (zu P<sub>1</sub>- oder P<sub>3</sub>-Liganden) oder aber aufgebaut (zu P<sub>5</sub>-, P<sub>6</sub>-Liganden) wird, erhalten werden. Die "vier unterschiedlichen Koordinationsarten von P<sub>4</sub> verteilen sich folgendermaßen: zur ersten Kategorie gehören Komplexe, in denen P<sub>4</sub> über eine Ecke (terminal, η<sup>1</sup>-), über eine Kante (η<sup>2</sup>-) oder über eine Fläche bindet (η<sup>3</sup>-);<sup>[37b]</sup> zur zweiten Kategorie gehören Komplexe, in denen eine Bindung geöffnet ist (η<sup>2</sup>-Koordination, ), oder solche in denen zwei Bindungen geöffnet sind und alle P-Atome an dasselbe Metall koordinieren (η<sup>4</sup>-Koordination);<sup>[37b]</sup> die dritte Kategorie schließt Komplexe mit ein, bei denen durch geeignete Wahl der Übergangsmetalle P<sub>4</sub> gezielt zu P<sub>3</sub>-, P<sub>2</sub>- oder sogar P<sub>1</sub>-Einheiten abgebaut werden kann (**Abbildung 2**).<sup>[36],[37a]</sup> Nach dem selektiven Abbau des P<sub>4</sub>-Moleküls kann prinzipiell eine weitere Übertragung auf geeignete organische Substrate erfolgen, wobei die große Herausforderung momentan darin liegt, genau solche Reaktionen zu finden.



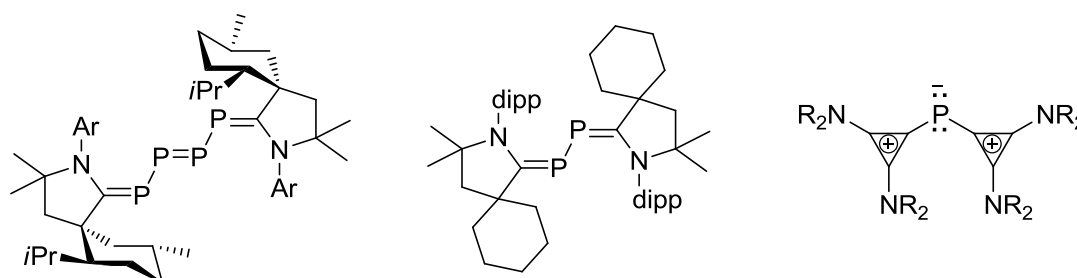
**Abbildung 2** Übergangsmetallkomplexe mit  $P_n$ -Liganden ( $n \leq 4$ )<sup>[37]</sup>

Als Alternative zum Einsatz von  $P_4$  erscheint eine Reaktion unter Übertragung von Diphosphor ( $P_2$ ) auf organische Moleküle attraktiv, da sie den direkten Aufbau von Diphosphanen ermöglicht. Die thermische Erzeugung von  $P_2$  über das Gleichgewicht  $P_4 \rightleftharpoons 2 P_2$  ist aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage, wonach erst oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  nennenswerte Mengen  $P_2$  entstehen, allerdings indiskutabel. *Cummins et al.* zeigten jedoch, dass  $P_2$  aus dem Niobkomplex  $[(\eta^2\text{-Mes}^*\text{NPP})\text{Nb}(\text{NNpAr})_3]$ <sup>[38],[39]</sup> unter milden Bedingungen erzeugt und anschließend in einer Diels-Alder-Reaktion auf 1,3-Cyclohexadien übertragen werden kann.<sup>[40]</sup> Der Transfer des  $P_2$ -Fragments wird durch vorangehende Komplexierung eines P-Atoms im Niobkomplex mit einem  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment erleichtert, und dieses kann so auch auf andere Diene übertragen werden.<sup>[41]</sup> Die gebildeten polyzyklischen Diphospane (**Abbildung 3**) stellen interessante Liganden für die homogene Katalyse dar. In Anlehnung an Arbeiten von *Rathenau*<sup>[42]</sup> gelang es *Cummins et al.*<sup>[43]</sup> kürzlich, durch photochemische Reaktion von  $P_4$  mit 1,3-Dienen polyzyklische Diphospane sogar in Abwesenheit von Metallen unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) darzustellen. Es wird vermutet, dass diese Reaktion unter photolytischer Spaltung von  $P_4$  zu  $P_2$  und anschließender Diels-Alder-Reaktion erfolgt.



**Abbildung 3** Polyzyklische Diphosphane

Eine weitere Reaktionsfolge aus Aktivierung und Fragmentierung von  $P_4$  ohne Beteiligung von Übergangsmetallen konnte durch *Bertrand et al.* realisiert werden.<sup>[44]</sup> Hierbei reagieren stabile Singulettcarbene mit weißem Phosphor bei Raumtemperatur unter Bildung von  $P_4^-$ ,  $P_2^-$  und  $P_1^-$ -Fragmenten, die durch die Carbeneinheit stabilisiert werden (**Abbildung 4**).<sup>[45]</sup>



**Abbildung 4** Carben-stabilisierte  $P_4$ -Fragmente

Die Stabilisierung der azyklischen  $P_4$ -Einheit durch das chirale zyklische Alkylaminocarben (CAAC)<sup>[46]</sup> ermöglicht eine Funktionalisierung der  $P=P$ -Bindung mit Dienen in Analogie zu einer klassischen Diels-Alder-Reaktion, die zum diastereoselektiven Aufbau von Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen führt.<sup>[20]</sup> Darüber hinaus kann die Aktivierung von  $P_4$  durch enantiomerenreine Carbene einen einfachen Zugang zu chiralen Organophosphorverbindungen bieten, deren Bedeutung in den letzten Jahren als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse erheblich zugenommen hat.<sup>[12-14]</sup>

Die Aktivierung von  $P_4$  bietet zwar die Möglichkeit einer ökonomisch vertretbaren Synthese mit geringer Stufenanzahl zur Darstellung einer Vielzahl von  $P_n$ -Liganden, gestaltet sich dennoch als schwierig. Aufgrund der annähernd gleichen Bindungen des  $P_4$ -Moleküls kann durch die Metallkoordination die Reaktivität einzelner Bindungen aber auch die chemische Angreifbarkeit einzelner P-Atome erhöht werden. Grundlegende Untersuchungen einer selektiven PP-Bindungsaktivierung, sowie die unterschiedlichen einflussnehmenden Faktoren die zur Aktivierung beitragen wären dafür vonnöten, stehen aber noch aus.

Da Untersuchungen zur Umwandlung von Modellverbindungen mit nur einer PP-Bindung (Diphosphane) in  $P_1$ -Fragmente ein besonders eingehendes Studium von Reaktionsmechanismen erleichtern, können sie zur Lösung des genannten Selektivitätsproblems beitragen. Als geeignete Modellsysteme für mechanistische Studien sollen in dieser Arbeit gezielt unsymmetrische *N*-heterozyklische Diphosphane und sterisch anspruchsvoll substituierte Tetraaminodiphosphane herangezogen werden, da diese einen besonders einfachen Zugang zu  $P_1$ -Systemen über dipolare Diphosphanierungen oder Radikalreaktionen ermöglichen.



## 2 Bisheriger Kenntnisstand

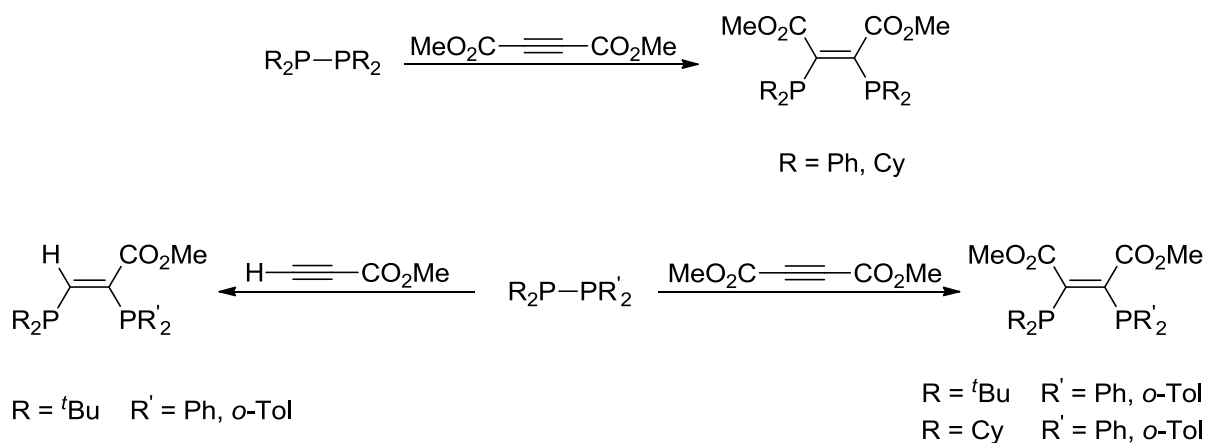
### 2.1 Diphosphanierung an Mehrfachbindungssystemen

#### 2.1.1 Dipolare Diphosphanierung

Im Zuge mit der immer schnelleren Entwicklung selektiver katalytischer Reaktionen in der organischen Synthese gewinnt auch die Anwendung bidentater Liganden mit 1,2-Phenyl- oder 1,2-Ethylidenrückgrat zunehmend an Bedeutung.<sup>[12-14],[23],[47]</sup> Eine allgemeine Strategie zu deren Darstellung nutzt eine formale Addition an Alkene oder Alkine unter simultaner Einführung zweier Donorzentren in ein organisches Gerüst. Dies wurde z.B. in der stereo- und enantioselektive Dihydroxylierung<sup>[48]</sup> und Diaminierung<sup>[49]</sup> von Olefinen zu *O,O*- und *N,N*-Liganden durchgeführt. Der Zugang zu den entsprechenden *P,P*-Liganden kann entweder durch doppelte Substitution aktivierter 1,2-disubstituierter Olefine<sup>[50]</sup> oder durch Addition der PP-Bindung von Tetramethyldiphosphan an die aktivierten Doppelbindungen von 1,3-Budatien<sup>[51]</sup> oder Fluoralkenen<sup>[52]</sup> erzielt werden. Der limitierende Faktor der Reaktionen ist neben der fehlenden Möglichkeit zur Einführung von Funktionalität im Ligandenrückgrat auch die mangelnde Stereoselektivität der Additionsreaktionen, da die Additionsprodukte als Gemische von *E/Z*-Isomeren oder Diastereomeren anfallen.

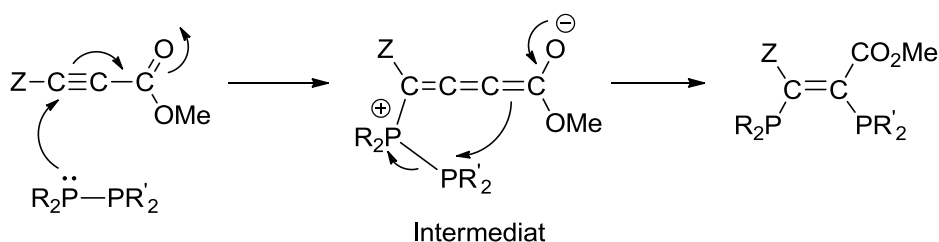
Im Jahr 2006 beschrieben *Pringle et al.*<sup>[53]</sup> mit der Diphosphanierung aktivierter Alkine einen überraschend einfachen Syntheseweg zur Darstellung bidentater  $C_2$ - und  $C_1$ -symmetrischer Phosphanliganden mit *Z*-substituiertem 1,2-Ethylidenrückgrat. Bei der Diphosphanierung handelt es sich um die Addition einer PP-Bindung an Mehrfachbindungssysteme, die die simultane Einführung von zwei Phosphordonorzentren erlaubt. Als Ausgangsmaterial wurden symmetrische Diphosphate des Typs  $R_2P-PR_2$ , wie z.B. Tetraphenyldiphosphan verwendet, die nach literaturbekannten Methoden<sup>[54],[55]</sup> gut zugänglich sind, bisher aber nur wenig Anwendung in der Synthese gefunden haben.<sup>[56]</sup> Mit der Entwicklung einer neuen und effizienten Syntheseroute für unsymmetrische Diphosphate des Typs  $R'_2P-PR_2$  gelang es *Pringle et al.*<sup>[53]</sup> die mit einer erheblichen Verminderung der Ausbeuten einhergehenden unerwünschten Symmetrisierungen zu vermeiden und den Weg für die rationelle Synthese

$C_1$ -symmetrischer Phosphanliganden zu ebenen. Die hohe Chemoselektivität der Diphosphansynthese ist auf die vorhergehende Überführung der als Edukte eingesetzten sekundären Phosphane in ihre Boran-Addukte zurückzuführen, die das Phosphoratom durch die erhöhte sterische Abschirmung vor nukleophilen Angriffen schützt. Studien der nachfolgenden Diphosphanierung elektronenarmer, symmetrischer und unsymmetrischer Alkine ergaben, dass die Anwesenheit zweier elektronenziehender Esterfunktionen eine erhöhte Reaktivität induziert. Alle Additionen erfolgen grundsätzlich *Z*-stereospezifisch, darüber hinaus verlaufen Reaktionen monosubstituierter Alkine immer regiospezifisch, zeigen aber keine Reaktion gegenüber symmetrischen Diphosphanen (**Schema 1**).<sup>[53],[57]</sup>



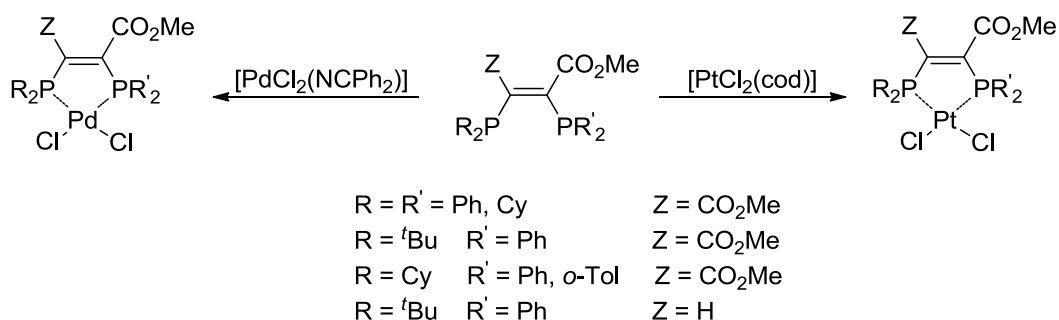
**Schema 1** Diphosphanierung symmetrischer (**oben**) und unsymmetrischer Diphosphane (**unten**) zur Synthese bidentater Phosphanliganden mit 1,2-Ethylidenrückgrat

Der von *Pringle et al.*<sup>[53]</sup> postulierte Mechanismus der Diphosphanierung (**Schema 2**) geht von einem nukleophilen Angriff des Diphosphans an das aktivierte Alkin aus, der die Bildung eines zwitterionischen Intermediats induziert. Die Aufrechterhaltung der PP-Bindung im Intermediat stellt sicher, dass die anschließende intramolekulare Umlagerung zu den beobachteten *cis*-substituierten Bisphosphanen erfolgt.



**Schema 2** Postulierter Mechanismus der dipolaren Diphosphanierung aktivierter Alkine<sup>[53]</sup>

Die aus der Diphosphanierung erhaltenen, difunktionellen Phosphane eignen sich ausgezeichnet als Chelatliganden für die Komplexierung von Übergangsmetallen (**Schema 3**).

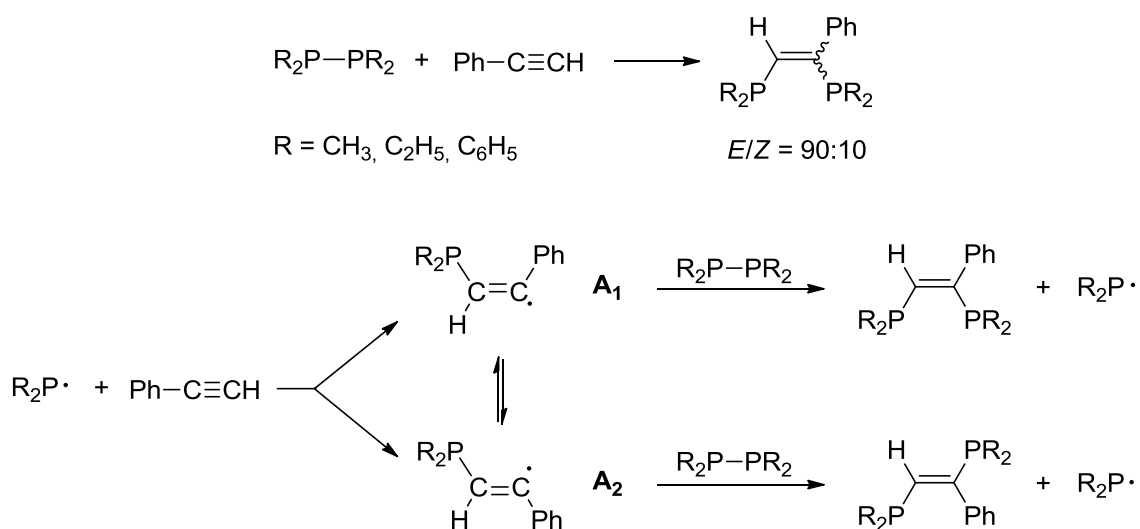


**Schema 3** Übergangsmetallkomplexe mit 1,2-Ethyliidenrückgrat

### 2.1.2 Radikalische Diphosphanierung

Die ersten Untersuchungen zu radikalischen Diphosphanierungen gehen auf *Burg et al.*<sup>[58],[59]</sup> zurück, die eine Umsetzung von Tetramethyldiphosphan mit Ethylen zu 1,2-Bisphosphino-substituierten Ethylen-Derivaten unter extremen Reaktionsbedingungen (>250°C) sowie langwierigen Reaktionszeiten von bis zu 260 Stunden beschreiben. Im Rahmen weiterer Studien von *Baensch et al.*<sup>[60]</sup> konnte der Anwendungsbereich der radikalischen Diphosphanierung auf die Addition von Tetraorganodiphosphanen an Phenylacetylen erweitert werden, wobei die zusätzliche Verwendung von Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) als Radikalstarter und/oder Bestrahlung mit UV-Licht eine Verringerung der Reaktionszeiten (≤ 20 h) sowie der Reaktionstemperaturen (50°C) ermöglichen. Die resultierenden 1,2-Bisphosphino-substituierten Ethylen-Derivate liegen als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren

vor, wobei vorwiegend das *trans*-Isomere zu etwa 90% gebildet wird. Der von *Baensch et al.* diskutierte Radikalkettenmechanismus der stereoselektiven Addition geht zunächst von einer UV-Licht induzierten homolytischen PP-Bindungspaltung der Diphosphane  $R_2P-PR_2$  zu den entsprechenden  $\cdot PR_2$ -Radikalen aus, die durch Reaktion mit dem Alkin ein intermediäres Vinylradikal ( $A_1$  bzw.  $A_2$ ) erzeugen, welches aufgrund der geringen Energiebarriere schnell äquilibriert (**Schema 4**).<sup>[60]</sup> Das Vinylradikal reagiert nachfolgend mit einem Äquivalent Diphosphan zum 1,2-Bisphosphino-substituierten Ethylen-Derivat und einem neuen  $\cdot PR_2$ -Radikal, das die Kettenreaktion fortsetzt. Die Ursache für die bevorzugte Bildung des *trans*-Isomeren konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Eine mögliche Erklärung geht jedoch von der Annahme einer selektiven Bildung oder bevorzugten Kettenübertragung des *trans*-Radikals  $A_1$  aus.



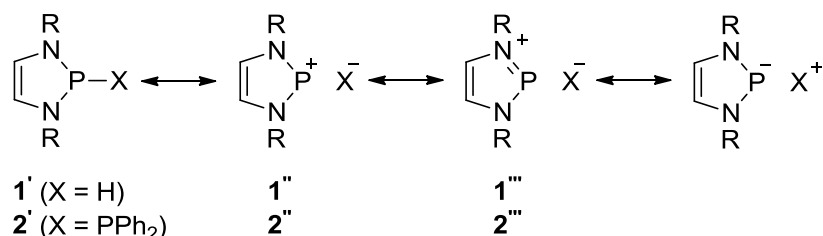
**Schema 4** Postulierter Mechanismus der radikalischen Diphosphanierung von Alkinen<sup>[60]</sup>

2005 berichteten *Oshima et al.*<sup>[61]</sup> über eine Neuerung der gezielten und selektiven Synthese von (*E*)-1,2-Bis(diphenylphosphany)ethylen-Derivaten, die durch Variation des Radikalstarters eine radikalische Diphosphanierung einer Vielzahl von Alkinen ermöglicht und somit auch eine attraktive Möglichkeit der Einführung von Substituenten im Ligandenrückgrat bietet.

## 2.2 Unsymmetrische *N*-heterozyklische Diphospane

### 2.2.1 Reaktivität *N*-heterozyklischer Diphospane mit polarisierten PP-Bindungen

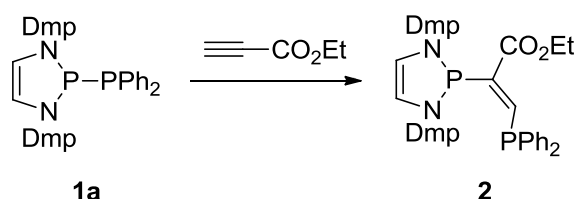
Fast gleichzeitig und unabhängig von *Pringles*<sup>[53]</sup> Resultaten berichteten *Gudat et al.*<sup>[62],[68-70]</sup> von *N*-heterozyklischen Diphosphanen mit polarisierten PP-Bindungen, die unter Diphosphanierung mit Alkinen und auch Alkenen zu unsymmetrisch substituierten Bisphosphanen mit 1,2-Ethyliden- und 1,2-Ethylenrückgrat reagieren. Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen azyklischen Diphosphanen  $R_2P-PR'_2$  ( $R, R' = \text{Aryl, Alkyl}$ ), zeichnen sich P-Phosphanyl-substituierte *N*-heterozyklische Diazaphospholene durch eine erhöhte PP-Bindungsreaktivität gegenüber elektronenarmen Alkenen und Alkinen aus. Kristallographische Untersuchungen und Reaktivitätsstudien von *Burck*<sup>[68]</sup> belegen, dass P-Phosphanyl-substituierte Diazaphospholene eine polarisierte kovalente PP-Bindung mit hohem ionischen Anteil aufweisen, die sich in einer Aufweitung der PP-Bindung äußert. Der PP-Bindungsabstand überschreitet den für Diphospane typischen Abstand ( $2.22 \pm 0.08 \text{ \AA}$ )<sup>[68]</sup> um bis zu  $0.14 \text{ \AA}$ <sup>[70]</sup> und übertrifft sogar den PP-Bindungsabstand im sterisch überladenen Diphosphan  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_2\text{P}]_2$  ( $2.310(7) \text{ \AA}$ )<sup>[63]</sup>, das unter homolytischer Spaltung der PP-Bindung in Radikale dissoziiert. Für eine schlüssige Erklärung kann das für die Polarisierung von PH-Bindungen aufgestellte Modell (**Schema 5**,  $X = \text{H}$ ) herangezogen werden.<sup>[64]</sup> Deren ungewöhnliche Reaktivität wird als Folge der Polarisierung  $\text{P}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$  der PH-Bindung beschrieben, die durch Hyperkonjugation der sechs  $\pi$ -Elektronen in der  $\text{C}_2\text{N}_2$ -Einheit mit dem  $\sigma^*(\text{P}-\text{H})$ -Orbital erfolgt. Die Beschreibung dieses Effekts im Valence-Bond-Modell ist durch Resonanz der kovalenten Struktur **1'** mit den ionischen



**Schema 5** Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Bindungssituation in *P*-substituierten-1,3,2-Diazaphospholenen

Grenzstrukturen  $\mathbf{1}''$  und  $\mathbf{1}'''$  möglich. Die  $\pi$ -Delokalisation im Ring erhöht das Gewicht der ionischen Grenzstrukturen und führt so zu einer Schwächung der kovalenten Bindungsanteile der PH-Bindung, ungeachtet der geringen Elektronegativitätsdifferenz ( $\chi^{\text{AR}}(\text{H})$  2.2,  $\chi^{\text{AR}}(\text{P})$  2.06). Auch wenn keine reale Dissoziation erfolgt, leistet die hohe Stabilität des in den Grenzstrukturen  $\mathbf{1}''$  und  $\mathbf{1}'''$  beteiligten Diazaphospholenium-Kations somit einen entscheidenden Beitrag zur Polarisierung der PH-Bindung. Bei Kombination eines stabilen Diazaphospholenium-Fragments mit einem stabilen anionischen Diphenylphosphanid- (**Schema 5**, X = PPh<sub>2</sub>) oder Phospholid-Fragment nimmt die Polarisierung der PP-Bindung sogar noch zu.<sup>[65],[68],[70]</sup>

Die selektive Addition hoch reaktiver, unsymmetrisch substituierter *N*-heterozyklischer Diphosphane an elektronenarme Alkene oder Alkine bietet einen einfachen Zugang zu 1,2-Bisphosphanen wie **2** (**Schema 6**) und **3** (**Schema 7**) mit zwei sterisch und elektronisch differenzierten P-Donorzentren<sup>[66],[70]</sup> und zeichnet sich gegenüber den in der Literatur<sup>[67]</sup> bekannten Synthesen durch kurze Reaktionszeiten bei milden Temperaturen (0 bis 50°C), einfache Aufarbeitung und hohe Atomökonomie aus. Die Addition an Alkine verläuft wie die von *Pringle et al.*<sup>[53]</sup> beschriebenen Reaktionen regio- und *Z*-stereospezifisch<sup>[68],[69]</sup>. Die von *Burck et al.*<sup>[70]</sup> beschriebene Umsetzung (**Schema 6**) des unsymmetrischen Diphosphans **1a** mit Propiolsäureethylester liefert beispielsweise das *Z*-substituierte Ethyliden-1,2-bisphosphan **2** mit einer außerordentlich hohen <sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante von 188 Hz.

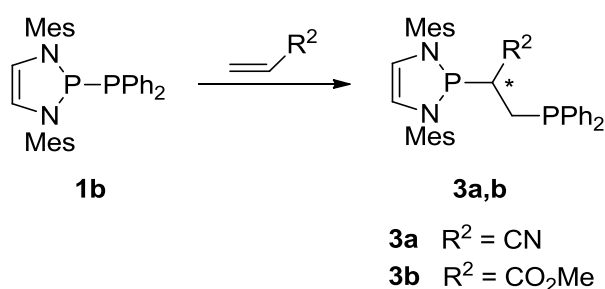


**Schema 6** Umsetzung von Diphosphanen mit Alkinen

Die Ursache für die ungewöhnlich große Kopplung kann als Folge einer “trough-space“-Kopplung<sup>[71]</sup> der beiden freien Elektronenpaare erklärt werden, die wiederum auf eine Vorzugskonformation mit *cisoider*-Anordnung der freien Elektronenpaare an den Phosphanylgruppen schließen lässt. Die *Z*-Konfiguration der zentralen Doppelbindung

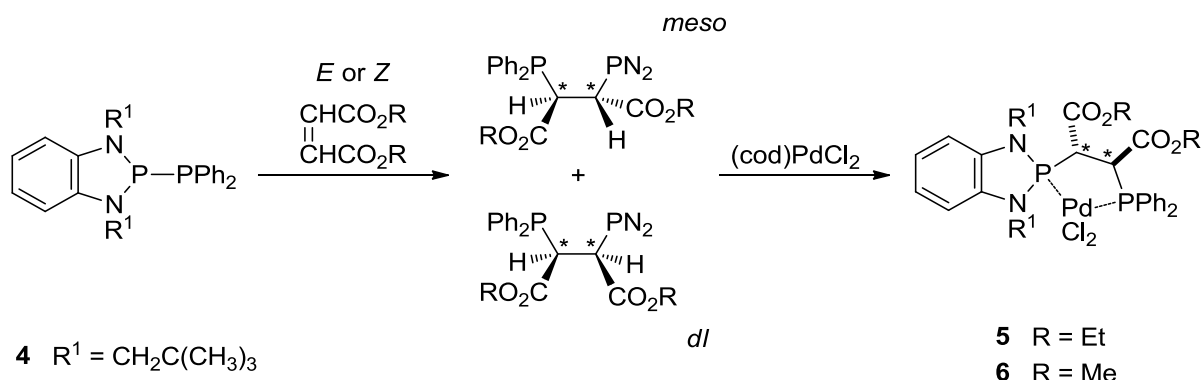
ermöglicht die Verwendung der *N*-heterozyklischen Bisphosphane als Chelatliganden zur Komplexierung von Metall(II)-salzen der Gruppe 10.<sup>[69],[72]</sup>

In Additionsreaktionen achiraler *N*-heterozyklischer Diphosphane an monosubstituierte Alkene (**Schema 7**) fällt das entstehende 1,2-Bisphosphan als racemisches Gemisch an, in dem das neu gebildete Stereozentrum zu je 50 % *R*- bzw. *S*-Konfiguration besitzt.<sup>[66],[72]</sup> Die Diphosphanierung der Alkene erfolgt wie bei den zuvor beschriebenen Alkinen regiospezifisch.



**Schema 7** Umsetzung von achiralen Diphosphanen mit Alkenen

Ein differenzierter Reaktionsverlauf wird bei der Umsetzung der *N*-heterozyklischen Diphosphane mit 1,2-disubstituierten Alkenen beobachtet. Die Diphosphanierung von Maleinsäurediethylester und Fumarsäuredimethylester mit *Z*- bzw. *E*-konfigurierter Doppelbindung (**Schema 8**) verläuft unter Bildung eines Diastereomergemisches mit *meso*- und *dl*-Konfiguration an den Kohlenstoff-Atomen des Ethylen-Rückgrats und beschreibt eine stereochemisch unspezifische Diphosphanierung.<sup>[72]</sup> Untersuchungen der Reaktion eines Diphosphans mit Maleat zeigten, dass während der nachfolgenden Reaktion mit (cod)PdCl<sub>2</sub> eine Isomerisierung des *Z*-Alkens zu einem stereochemisch einheitlichen Fumerat-Komplex erfolgt. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion mit *N*-Phenylmalimid stereospezifisch im Sinn einer *cis*-Addition an den 5-Ring.



**Schema 8** Umsetzung von Diphosphanen mit 1,2-disubstituierten Alkenen

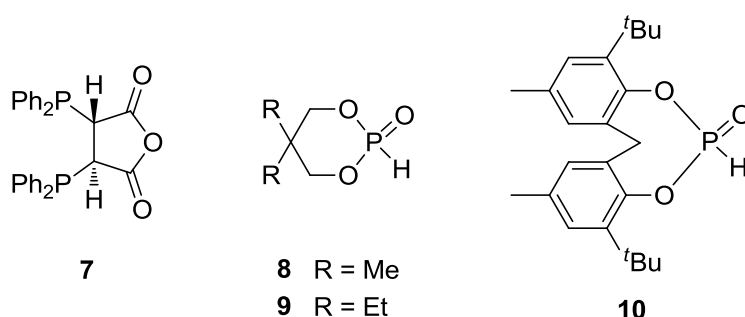
Allgemein ist festzuhalten, dass das Vorhandensein wenigstens einer elektronenziehenden Nitril- oder Esterfunktion an der Mehrfachbindung essentielle Voraussetzung für die Diphosphanierung ist, und dass Alkene generell weniger reaktiv sind als Alkine. Die Anwesenheit zweier elektronenziehender Substituenten induziert eine erhöhte Reaktivität, während Alkylgruppen eine deaktivierende Wirkung haben. Diphosphanierungen an unsymmetrisch substituierten Mehrfachbindungssystemen verlaufen mit einheitlicher Regioselektivität unter Angriff des nukleophilen P-Atoms des Diphosphans am elektronenärmeren Ende der Mehrfachbindung. Die Addition an Alkine erfolgt grundsätzlich stereospezifisch unter Bildung Z-konfigurierter Doppelbindungen, während Alkene ein deutlich differenzierteres Verhalten zeigen.<sup>[69],[70],[72],[73]</sup>

Eine plausible Erklärung für die speziellen stereochemischen Aspekte der Diphosphanierung von Alkenen basiert auf der Annahme, dass die im ersten Reaktionsschritt gebildeten zwitterionischen Produkte (siehe **Schema 8**) leicht einer Konfigurationsinversion unterliegen können. Die nachfolgende Konfigurationsinversion kann durch Einbindung des carbanionischen Zentrums in eine Ringstruktur verhindert werden, wie durch stereospezifisch verlaufende Umsetzungen mit zyklischem *N*-Phenylmalimid gezeigt werden konnte. Bei der anschließenden Komplexierung der Diastereomere mit (cod)PdCl<sub>2</sub> wird ein einheitliches Produkt mit *trans*-Konfiguration der Protonen im Chelatring erhalten, dessen Bildung mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen und Röntgenstrukturanalyse der



Pd-Komplexe **5**, **6** belegt werden kann und eine Inversion der Konfiguration an einem Kohlenstoffatom impliziert.<sup>[72],[74]</sup>

Ausgehend von dem bekannten Befund, dass die Epimerisierung der von Bersteinsäure abgeleiteten Bisphosphane **7** oder Bisphosphonate **8**, **9**, **10** (**Abbildung 5**) als säurekatalysierte Reaktion abläuft,<sup>[75],[76]</sup> wurde auch im vorliegenden Fall eine säurekatalysierte Reaktion als Voraussetzung für die Epimerisierung angenommen. Allerdings konnte der genaue Mechanismus der Reaktion sowie die katalytische Wirkung der Lewis-Säuren bislang noch nicht geklärt werden.



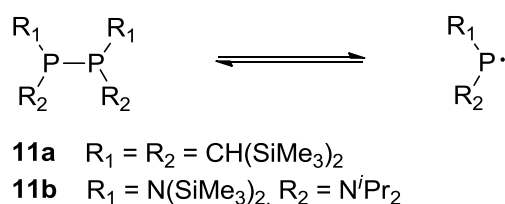
**Abbildung 5** Von Bersteinsäure abgeleitete Bisphosphane und Bisphosphonate

## 2.3 Symmetrische *N*-heterozyklische Diphosphane

### 2.3.1 Von sterisch anspruchsvollen symmetrischen Diphosphanen zu persistenten Radikalen

Das anhaltende Interesse der Forschung an sterisch verzerrten oder elektronisch polarisierten Molekülen wird durch die Erkenntnis motiviert, dass außergewöhnliche geometrische und elektronische Strukturen oftmals mit einer einzigartigen Reaktivität einhergehen.<sup>[77]</sup> Als herausragende Beispiele werden hier die sterisch gehinderten Diphosphane **11a**<sup>[63],[78]</sup> und **11b**<sup>[79]</sup> aufgeführt (**Abbildung 6**), deren sterisch anspruchsvolle Substituenten zu einer beträchtlichen Aufweitung der PP-Bindung führen [P-P 2.310(4) Å **11a**<sup>[78]</sup>, 2.291(4) Å **11b**<sup>[79]</sup> im Vergleich zu einem Standardbindungsabstand von

2.214(22) Å<sup>[80]</sup>] und die Bildung langlebiger oder sogar persistenter Radikale erleichtern.<sup>[33],[63],[78],[81]</sup> Die Klassifizierung persistenter und stabiler Radikale erfolgt gemäß der Definition von *Ingold* und *Griller*,<sup>[82]</sup> wobei persistente Radikale eine relativ lange Lebenszeit unter Synthesebedingungen aufweisen, aber nicht isoliert werden können. Stabile Radikale können als solche in Substanz isoliert werden und unterliegen unter Inertgas bei Raumtemperatur keiner Zersetzung.



**Abbildung 6** Dissoziation symmetrischer Diphosphane zu Phosphanyl-Radikalen

Erste Anhaltspunkte für die Existenz phosphorzentrierter Radikale gehen auf kinetische Studien sowie auf die Beobachtung der Bildung von Produkten zurück, deren Molekülstruktur nur als Folge einer Reaktion unter Beteiligung freier Radikale sinnvoll erklärt werden kann.<sup>[83],[90]</sup> Bereits 1969 berichteten *Kochi et al.*<sup>[84]</sup> über die Beobachtung phosphorzentrierter  $\text{Me}_3\text{PO}(\text{tBu})$ -Radikale, die während der Reaktion von Trimethylphosphan mit *tert*-Butoxy-Radikalen eindeutig ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Seither wurde eine Vielzahl persistenter und stabiler phosphorzentrierter Radikale beschrieben, die eine Unterteilung in verschiedene Unterklassen wie Phosphanyl-Radikale  $\cdot\text{PR}_2$ <sup>[33],[63],[78],[79],[81],[88]</sup>, Phosphonyl-Radikale  $\cdot\text{POR}_2$ <sup>[85]</sup>, Phosphoniumyl-Radikalkationen  $[\cdot\text{PR}_3]^+$ <sup>[85]</sup> und -anionen  $[\cdot\text{PR}_3]^-$ <sup>[86]</sup>, sowie Radikale mit mehr als einem Phosphorzentrum<sup>[87]</sup> erfahren.<sup>[90]</sup>

Im Jahre 1976 gelang *Lappert et al.*<sup>[88]</sup> mit der Synthese des ersten bei Raumtemperatur in Lösung persistenten Phosphanyl-Radikals  $\cdot\text{P}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$ , das als Dimer **11a**<sup>[78]</sup> kristallisiert, ein entscheidender Durchbruch auf dem Gebiet der persistenten phosphorzentrierten Radikale. Ausgehend von den entsprechenden Chlorphosphanen konnten durch Photolyse in Anwesenheit eines elektronenreichen Olefins<sup>[88]</sup> sowie durch Reduktion mit Natrium weitere langlebige Phosphanyl-Radikale mit einer Vielzahl von Substituenten synthetisiert und

ESR-spektroskopisch charakterisiert werden.<sup>[81],[89]</sup> Das gemeinsame Charakteristikum der ESR-Spektren der beschriebenen Phosphorradikele ist ein Dublett, welches auf die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin von Phosphor ( $I(^{31}\text{P}) = \frac{1}{2}$ ) zurückzuführen ist und durch Kopplungen mit Wasserstoff ( $I(^1\text{H}) = \frac{1}{2}$ ) oder Stickstoff ( $I(^{14}\text{N}) = 1$ ) zusätzlich aufgespalten werden kann. Bemerkenswerterweise konnten  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinkopplungen nur für *N*-alkylsubstituierte Aminophosphanylradikale beobachtet werden (**Tabelle 1**). In *N*-silylsubstituierten Radikalen verhindern die sperrigeren Silyl-Reste eine coplanare Anordnung der NPN-Koordinationsebene, sodass die  $p_z$ -Orbitale der Stickstoffatome und das  $p_z$ -Orbital des Phosphors keine parallele Ausrichtung erfahren und als Folge der fehlenden  $\pi$ -Wechselwirkung ein stärker phosphorzentriertes Radikal resultiert.<sup>[81],[90]</sup> Die  $^{31}\text{P}$ -Hyperfeinkopplungen weisen Werte im Bereich von 63-108 G auf, wobei Stickstoff- und Sauerstoff-substituierte Verbindungen sich durch kleinere Kopplungskonstanten auszeichnen.<sup>[89],[90]</sup>

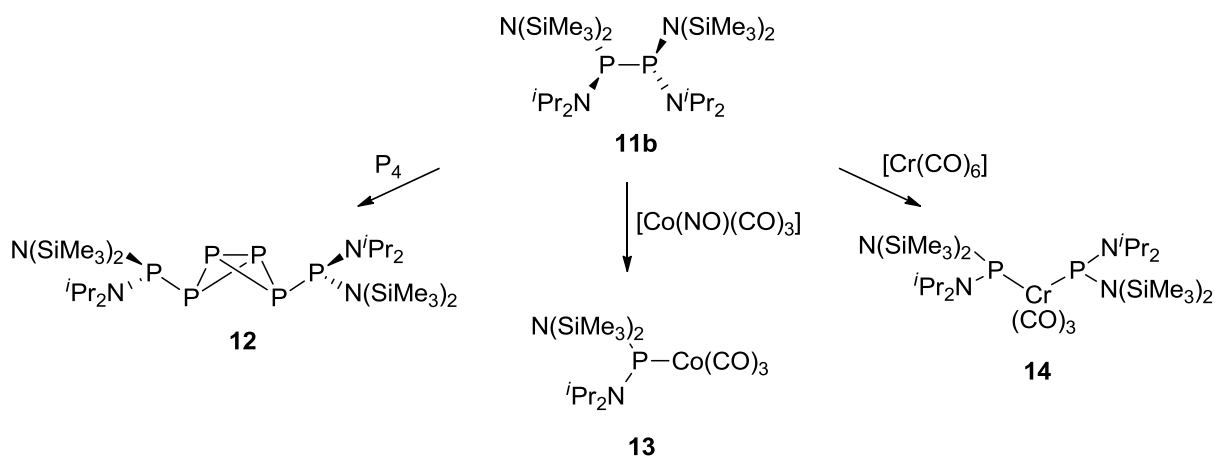
Radikal	$a(^{31}\text{P})$	$a(^1\text{H})$	$a(^{14}\text{N})$
$\cdot\text{P}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$	96.3	6.4	–
$\cdot\text{P}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$	91.8	–	–
$\cdot\text{P}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}\{\text{N}^i\text{Pr}_2\}$	63.0	–	3.7
$\cdot\text{P}\{\text{N}(^t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)\}_2$	101.5	–	–

**Tabelle 1** Hyperfeinkopplungen ausgewählter persistenter Phosphanyl-Radikale<sup>[90]</sup>

Neuere Studien zur Radikalbildung von *Lappert et al.*<sup>[63]</sup> am literaturbekannten “jack in the box“-Diphosphan **11a** legen nahe, dass die bisherige Annahme, nach der eine in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Liganden erfolgende PP-Bindungsaufweitung jenseits eines kritischen Punktes zu einem Bindungsbruch führt, zu stark vereinfacht ist. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelte PP-Bindungslänge in **11a** mit  $2.310(4) \text{ \AA}$ <sup>[78]</sup> kürzer ist als angesichts der hohen Dissoziationsneigung erwartet, und dass infolgedessen die Dimerisation der  $\cdot\text{P}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$ -Radikale zu **11a** mit massiven Konformationsänderungen verbunden ist. Dies führt zu der Hypothese, dass sterische Abstoßung nicht nur in PP-Bindungsaufweitung umgesetzt wird,

sondern dass ein Teil dieser potentiellen Energie in Form von Konformationsenergie (zur Verzerrung der Konformation der Substanz) gespeichert wird; da diese Energie bei homolytischer Spaltung spontan freigesetzt wird, kann die effektive Dissoziationsenergie kleiner als die intrinsische PP-Bindungsenergie sein.<sup>[63]</sup> Moleküle wie **11a** können als gespannte "molekulare Federn" betrachtet werden, wobei die gespeicherte Konformationsenergie eine ähnliche Größenordnung aufweisen kann wie die mit einer chemischen Veränderung einhergehende Bindungsenergie. Das tiefere Verständnis solcher Effekte ermöglicht das gezielte Design von flexiblen, sterisch anspruchsvollen Substituenten, die eine Langzeitlagerung und spontane Generierung hochreaktiver Spezies ermöglichen.

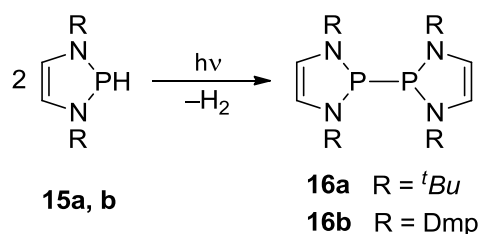
Das Diphosphan  $[P\{N(SiMe_3)_2\}(N^iPr_2)_2]_2$  **11b**<sup>[81]</sup> stellt nicht nur ein weiteres eindrucksvolles Beispiel der spontanen Bildung persistenter Radikale dar, sondern zeigt darüber hinaus einzigartige Reaktionen zu 1,4-Bis(phosphido)-tetraphosphabicyclobutan **12** sowie den Phosphidometallcarbonylen **13** und **14**, in denen die Position der  $P\{N(SiMe_3)_2\}(N^iPr_2)$ -Fragmente in der Molekülstruktur auf radikalische Reaktionen schließen lässt (**Schema 9**).<sup>[33]</sup>



**Schema 9** Bemerkenswerte Reaktivität gegenüber  $P_4$  und Metallcarbonylen

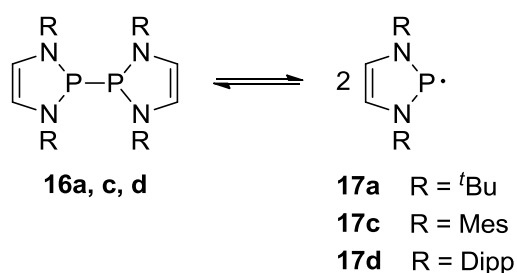
### 2.3.2 Von sterisch anspruchsvollen symmetrischen *N*-heterozyklischen Diphosphanen zu $7\pi$ -Radikalen

Die erste dokumentierte Synthese und Kristallstruktur des symmetrischen *N*-heterozyklischen Diphosphans **16a** geht auf *Haghverdi*<sup>[91]</sup> im Jahr 2000 zurück, der die Symmetrisierung eines P-Hydrido-Diazaphospholens **15a** infolge lichtinduzierter Wasserstoffeliminierung beschreibt. Sechs Jahre später konnte die Synthese von *Burck*<sup>[70]</sup> erfolgreich auf arylsubstituierte Phosphane **16b** angewendet werden (**Schema 10**).



**Schema 10** Synthese symmetrischer Diphosphane durch  $\text{H}_2$ -Abspaltung<sup>[70],[91]</sup>

2009 berichteten *Wright et al.*<sup>[92]</sup> von der Darstellung neuer sterisch gehinderter, symmetrischer *N*-heterozyklischer Bisdiazaphospholenyle **16a, c, d**, die durch Dissoziation eine neue Klasse persistenter  $7\pi$ -Radikale **17a, c, d** (**Schema 11**) erschließen. Die Synthese der Bisdiazaphospholenyle **16a, c, d** konnte aus den entsprechenden isolierten P-Chloro-Diazaphospholenen **18a, c, d** durch Reduktion mit Magnesium nur in sehr geringen Ausbeuten verwirklicht werden (siehe **Schema 22**).



**Schema 11** Dissoziation von Bisdiazaphospholenylen in  $7\pi$ -Radikale<sup>[92]</sup>

Die Kristallstrukturen der Bisdiazaphospholenyl-Derivate **16a, c, d** zeigen infolge des sterischen Anspruchs der Substituenten eine *transoide* Konformation und eine sichtbare

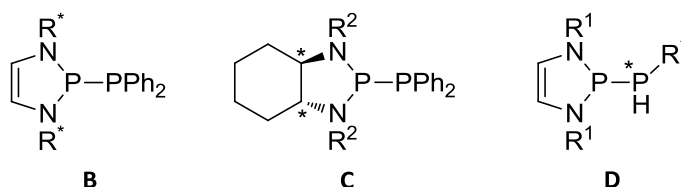
PP-Bindungselongation (2.243(1) Å **16a**, 2.33 Å **16d**)<sup>[92]</sup> im Vergleich zum PP-Standardbindungsabstand von 2.214(22) Å<sup>[80]</sup>. ESR-spektroskopische Untersuchungen der Bisdiazaphospholenyle **16a, c, d** zeigen, dass die Neigung der Dissoziation in die entsprechenden Phosphanyl-Radikale **17a, c, d** mit dem sterischen Anspruch der Substituenten korreliert, und dass demzufolge für das Dimer **16d** bereits eine Dissoziation bei Raumtemperatur erfolgt.

Die Aufspaltung der ESR-Signale als Dubletts von Quintetts kann durch Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin des Phosphoratoms [ $a(^{31}\text{P}) = 40\text{-}42\text{ G}$ ] und zweier äquivalenter Stickstoffatome [ $a(^{14}\text{N}) = 5.2\text{-}5.8\text{ G}$ ] beschrieben werden. Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im  $\pi$ -System des heterozyklischen Rings führt dabei im Vergleich zu azyklischen Phosphanyl-Radikalen [ $a(^{31}\text{P}) = 63\text{-}108\text{ G}$ ,  $a(^{14}\text{N}) = 3.7\text{-}5.1\text{ G}$ ]<sup>[90]</sup> gleichzeitig zu einer Verringerung der Phosphor- und Erhöhung der Stickstoff-Hyperfeinkopplung. Die berechnete Dissoziationsenergie von  $3\text{ kJ mol}^{-1}$  für das Modell **17** beschreibt Bisdiazaphospholenyle **16** als schwache  $\sigma$ -gebundene Dimere, deren Entstehung aus der  $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung der beiden Radikale hergeleitet wird. Experimentelle Untersuchungen zur Energetik des Gleichgewichts zwischen **16** und **17** und zur Chemie der Radikale **17** stehen noch aus.

### 3 Zielsetzung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit besteht in der Aufklärung verschiedener offener Fragen zum Reaktionsmechanismus der von *Hajdok*<sup>[72],[74]</sup> beschriebenen Diphosphanierung azyklischer 1,2-disubstituierter Alkene. Das Hauptaugenmerk gilt der Frage, nach welchem Mechanismus die durch die Arbeiten von *Hajdok* belegte Epimerisierung erfolgt, und ob diese gegebenenfalls durch den Zusatz von Lewis-Säuren oder Lewis-Basen katalysiert werden kann.

Weiterhin sollen Möglichkeiten der Nutzung der Diphosphanierung terminaler Alkene zur Synthese neuer, optisch aktiver,  $C_1$ -symmetrischer 1,2-Bisphospane untersucht werden. Ausgehend von unterschiedlichen chiralen Diphosphanen, deren Chiralität entweder durch chirale Substituenten im elektrophilen Diazaphospholenfragment (**B**<sup>[93]</sup>), durch Verwendung chiral substituierter Diazaphospholidinfragmente (**C**), oder durch Einführung eines chiralen Restes (z.B.  $R^* = \text{L-Menthyl}$ ) am nukleophilen Phosphor-Atom der polaren PP-Bindung (**D**) induziert wird (**Abbildung 7**), sollen durch Diphosphanierung monosubstituierter Alkene 1,2-Bisphospane mit neuem Chiralitätszentrum aufgebaut werden. Zudem soll untersucht werden, ob durch eine chirale Induktion der vorhandenen chiralen Fragmente eine einheitliche Konfiguration am neuen Stereozentrum erzielt werden kann, um diastereoselektive Synthesen zu realisieren.



**Abbildung 7** Optisch aktive *N*-heterocyclische Diphospane

Aufgrund der von *Wright et al.*<sup>[92]</sup> beschriebenen Ergebnisse symmetrischer *N*-heterozyklischer Diphospane (siehe **Schema 11**) die offenbar labile, aber unpolare PP-Bindungen aufweisen; stellt sich die Frage, ob und nach welchem Mechanismus Reaktionen unter PP-Bindungsaktivierung verlaufen. Dazu ist zuallererst ausgehend von den bekannten Arbeiten<sup>[92]</sup> eine Synthesemethode zu entwickeln, die Zugang zu präparativen Mengen symmetrischer *N*-heterozyklischer Bisdiazaphospholenyle ermöglicht. Davon ausgehend sollen in Analogie zur bekannten Chemie unsymmetrischer *N*-heterozyklischer Diphospane insbesondere Reaktionen mit Alkenen/Alkinen und niedervalenten Übergangsmetallkomplexen untersucht werden. Angesichts der zweifelhaft erscheinenden Ergebnisse zur Dissoziation des symmetrischen *N*-heterozyklischen Bisdiazaphospholenyls **16d** sollen experimentelle Untersuchungen zur Energetik der homolytischen PP-Bindungsdissoziation durchgeführt werden.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

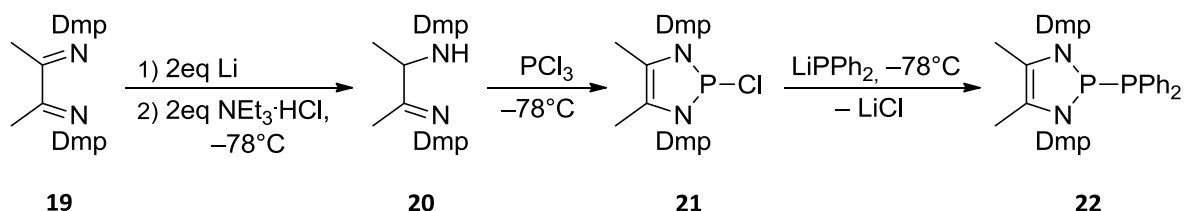
### 4.1 Untersuchungen zur Chemie unsymmetrisch substituierter *N*-heterozyklischer Diphosphane

#### 4.1.1 Mechanistische Studien zum Epimerisierungsprozess von 1,2-Bisphosphanen

Die Diphosphanierung von Alkenen und Alkinen durch *N*-heterozyklische Diphosphane erschließt nicht nur einen einfachen und innovativen Zugang zu 1,2-Bisphosphanen mit zwei sterisch und elektronisch differenzierten Phosphordonorzentren, sondern beeindruckt ebenso durch hohe Substratspezifität bezüglich elektronenarmer C=C-Mehrfachbindungssysteme und hohe Regio- und Stereospezifitäten.<sup>[66],[68],[70]</sup> Eine Ausnahme stellt bislang die Diphosphanierung azyklischer Malein- und Fumarsäureester dar, die ein Gemisch diastereomerer 1,2-Bisphosphane liefert und damit nicht stereospezifisch verläuft.<sup>[72],[74]</sup> Gleichwohl reagiert das Diastereomergemisch mit Übergangsmetallkomplexen wie (cod)PdCl<sub>2</sub> unter Epimerisierung zu einem stereochemisch einheitlichen Palladium-Komplex mit *trans*-Anordnung der Protonen im Chelatring.<sup>[72],[74]</sup> Obwohl als mögliche Ursache für die Epimerisierung der katalytische Einfluss von Lewis-Säuren oder Lewis-Basen postuliert wurde, liegt der Mechanismus dieser Umwandlung nach wie vor im Dunkeln.

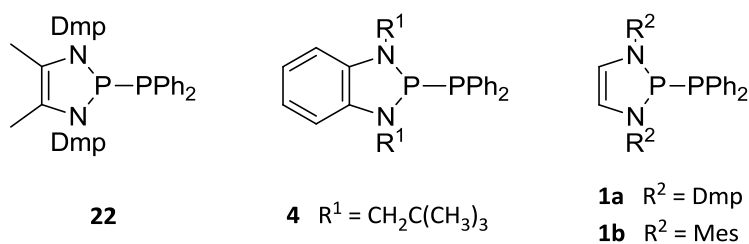
Die experimentell basierte Aufklärung des Reaktionsmechanismus unter kritischer Würdigung eines möglichen katalytischen Einflusses von Lewis-Säuren oder Lewis-Basen wurde als erstes Ziel dieser Dissertation verfolgt. Um eine Reaktion unter möglichst milden Bedingungen zu ermöglichen und so die Charakterisierung eventuell auftretender Zwischenprodukte zu erleichtern, wäre der Einsatz eines *N*-heterozyklischen Diphosphans mit möglichst reaktiver PP-Bindung wünschenswert. Ein solches Substrat konnte mit dem eigens hergestellten methylsubstituierten *N*-heterozyklischen Diphosphan **22** gefunden werden. Ausgehend vom 2,3-Dimethyldiazabutadien **19** wird in einer einfachen und effizienten Eintopfsynthese<sup>[70],[94]</sup> das zuerst durch Reduktion erzeugte Dilithiumsalz *in situ* durch Protonierung mit Triethylammoniumchlorid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in das  $\alpha$ -Aminoaldimin **20**

überführt. Die anschließende baseninduzierte Kondensation mit Phosphortrichlorid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  erzeugt das 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen **21**, welches durch Metathese mit dem "in-situ"-erzeugten Lithiumdiphenylphosphanid die gewünschte Zielverbindung **22** liefert (**Schema 12**).



**Schema 12** Synthese des methylierten N-heterozyklischen Diphosphans **22**

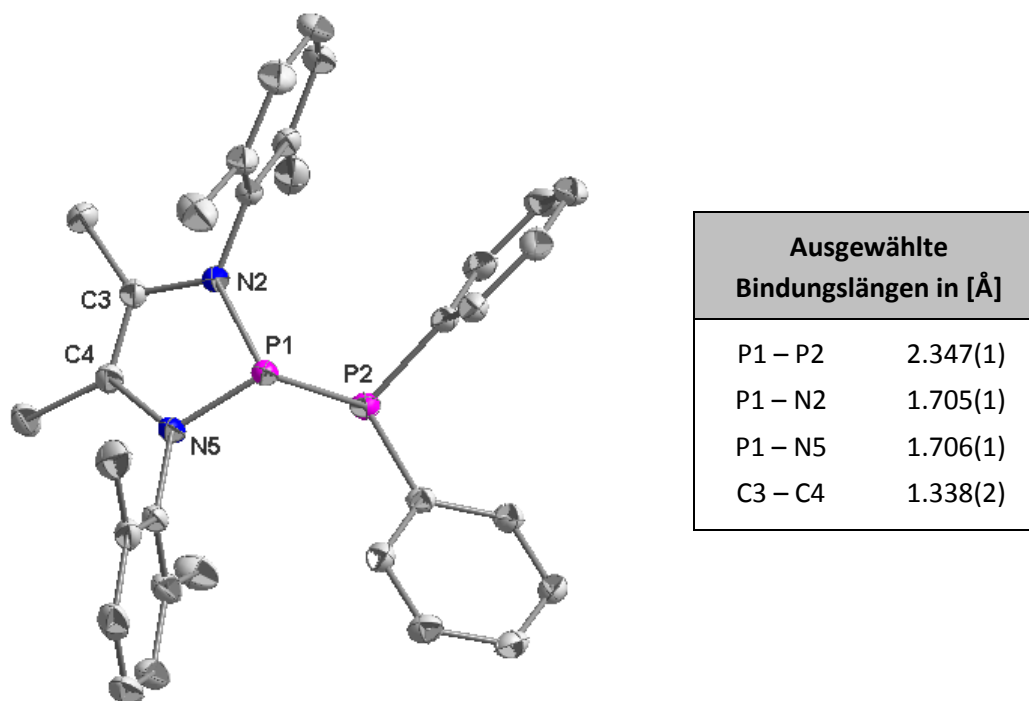
Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein charakteristisches AB-Spektrum mit zwei Dubletts, die eine  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 288 Hz aufweisen und eine einfache Zuordnung der  $\text{N}_2\text{P}$ -Einheit bei 147.4 ppm, sowie der  $\text{PPh}_2$ -Einheit bei  $-24.9$  ppm erlauben. Die ungewöhnlich hohe Kopplungskonstante ist dabei auf eine *gauche*-Konformation der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen zurückzuführen.<sup>[95]</sup> Aufgrund der starken Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten (**Tabelle 2**) mit denjenigen des benzanellierten Diphosphans **4** liegt die Verwendung von **22**, im Gegensatz zu den H-substituierten Diphosphanen wie z.B. **1a**, **1b**, als Modellsubstanz nahe.



Nr.	$\text{N}_2\text{P}$ $\delta$ [ppm]	$\text{PPh}_2$	$^1J_{\text{PP}}$ [Hz]	$d_{\text{P-P}}$ [Å]
<b>22</b>	147.4	$-24.9$	288	2.347(1)
<b>4</b> <sup>[72]</sup>	148.6	$-16.5$	265	2.312(1)
<b>1a</b> <sup>[70]</sup>	125.3	$-34.1$	255	2.320(1)
<b>1b</b> <sup>[70]</sup>	131.0	$-28.8$	259	2.334(1)

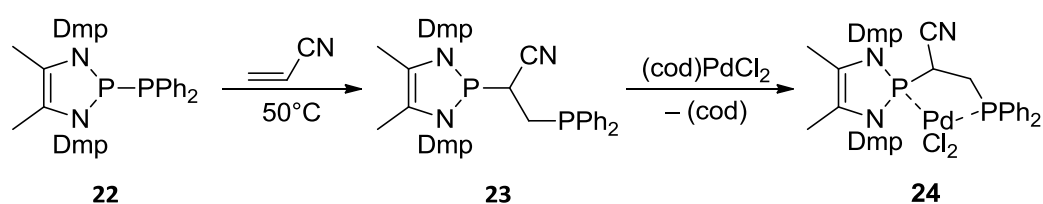
**Tabelle 2** Ausgewählte spektroskopische Daten und PP-Abstände der Diphosphane

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus Hexan bei 4°C erhalten werden. Das methylsubstituierte *N*-heterozyklische Diphosphan **22** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und liegt als isoliertes Molekül vor. **Abbildung 8** zeigt das Vorliegen von **22** im Festkörper sowie ausgewählte Bindungsparameter. Die Molekülstruktur zeichnet sich gegenüber Standard-PP-Bindungslängen von  $2.22 \pm 0.11 \text{ \AA}$ <sup>[96]</sup> durch einen verlängerten PP-Abstand von  $2.347(1) \text{ \AA}$  aus, der sogar sichtbar länger ist als in den bisher beschriebenen unsymmetrischen Diphosphanen und symmetrischen Bisdiazaphospholenen ( $2.24\text{--}2.33 \text{ \AA}$ )<sup>[92]</sup>. Die hierdurch nahe gelegte, erhebliche Polarisierung der PP-Bindung ist auf die Einführung der elektronenschiebenden Methylgruppen zurückzuführen, da diese zu einer stärkeren Stabilisierung des Diazaphospholenium-Kations und gleichzeitig zu einem erhöhten ionischen Bindungsanteil beitragen. Die Korrelation zwischen dem Maß der Bindungspolarisation und der Reaktivität der PP-Bindung lässt erwarten,<sup>[74]</sup> dass **22** eine für die beabsichtigten Reaktivitätsstudien hinreichend hohe Reaktivität besitzt.



**Abbildung 8** Molekülstruktur im Kristall und ausgewählte Bindungsparameter von **22**. Die dargestellten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

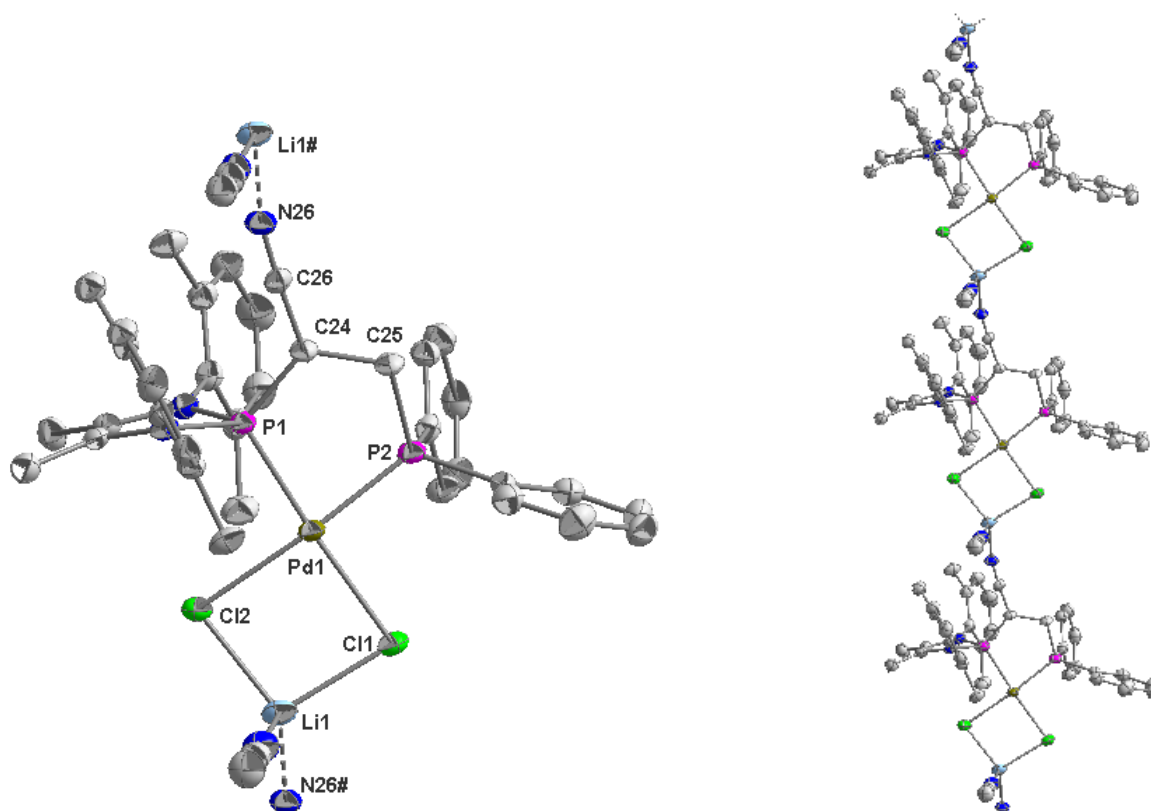
In der Tat erfolgt die Umsetzung des methylierten Diphosphans **22** mit Acrylnitril bei 50°C regiospezifisch unter Bildung des Additionsprodukts **23**, das  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch eindeutig anhand der charakteristischen chemischen Verschiebungen identifiziert werden konnte. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein AX-Spinsystem mit zwei Dubletts gleicher  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 12.3 Hz und chemischen Verschiebungen von 111.1 ppm ( $\text{N}_2\text{P}$ ) und  $-16.0$  ppm ( $\text{PPh}_2$ ). Die nachfolgende *in-situ*-Komplexierung mit  $(\text{cod})\text{PdCl}_2$  erlaubt die direkte Darstellung des Metallkomplexes **24**, womit die Isolierung des 1,2-Bisphosphans **23** vermieden werden kann. Der Palladium-Komplex **24** wird als orangefarbiger Feststoff erhalten, wobei die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen mit 120.6 ppm ( $\text{N}_2\text{P}$ ) und 59.2 ppm ( $\text{PPh}_2$ ) gegenüber dem freien 1,2-Bisphosphan-Liganden **23** tieffeldverschoben sind (**Schema 13**).



**Schema 13** *In-Situ-Synthese des Palladium-Komplexes 24*

Die beschriebene Diphosphanierung von Acrylnitril durch **22** nimmt den gleichen Verlauf wie die analoge Reaktion des benzenellierten Diphosphans **4**. Die Aufklärung eines möglichen Epimerisierungsmechanismus gelang im Verlauf einer Studie, in der die zuvor beschriebene Reaktionssequenz aus Darstellung von **22** durch Metathese von **21** mit Lithiumdiphenylphosphanid, Diphosphanierung von Acrylnitril und Komplexierung des gebildeten Bisphosphans **23** mit  $(\text{cod})\text{PdCl}_2$ , als Eintopfsynthese in Gegenwart von Triethylamin durchgeführt wurde. Anstelle des erwarteten Palladium-Komplexes **24** wurde dabei der heterobimetallische Komplex **25** erhalten, der mittels NMR-spektroskopischer Methoden und Röntgenstrukturanalyse (s. u.) identifiziert werden konnte. Derselbe Komplex konnte auch durch Umsetzung des isolierten Palladium-Komplexes **24** mit definierten Mengen Triethylamin und Lithiumchlorid als roter Feststoff analysenrein erhalten werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **25** wurden durch Umkristallisation bei 4°C aus Acetonitril erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ .

Im Kristall liegen Chlorid-verbrückte Lithium-Palladium-Komplexe vor (**Abbildung 9, links**), die über Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren der Nitrileinheiten mit dem Lithium-Ion einer benachbarten Einheit zu eindimensionalen Koordinationspolymeren assoziieren (**Abbildung 9, rechts**). Wichtige Bindungslängen und –winkel sind **Tabelle 3** zu entnehmen.



**Abbildung 9 (links)** Darstellung einer Formeleinheit von **25**, **(rechts)** Darstellung der eindimensionalen koordinationspolymeren Struktur in kristallinem **25**. Die dargestellten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Li1# und N26# kennzeichnen die Atome der benachbarten Einheit im Koordinationspolymer erzeugt durch die entsprechenden Symmetrioperationen  $-1 + x, y, z$  und  $1 + x, y, z$ .

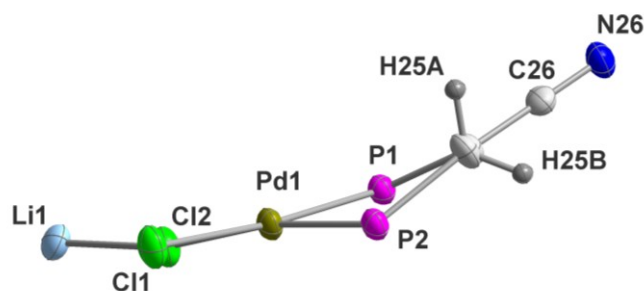
Jedes Lithium-Ion ist zusätzlich von einem Acetonitril solvatisiert und weist somit eine tetraedrische Koordination auf. Der CN-Nitril-Bindungsabstand von 1.146(6) Å und der Abstand zwischen dem Stickstoffatom der Nitril-Gruppe und dem koordinierten Lithium-Ion

von 1.971(11) Å sind charakteristisch für koordinierte CN-Dreifachbindungen.<sup>[97]</sup> Die CC-Bindungslängen im Ethylen-Rückgrat des Liganden liegen mit 1.514(8) Å im Bereich typischer Einfachbindungen. Als Konsequenz der  $\mu^2$ -verbrückenden Chlorid-Koordination sind die PdCl-Abstände mit 2.427(1) Å und 2.431(1) Å länger als in den Komplexen **5** und **6** (PdCl = 2.35-2.37 Å) mit terminalen Chloridliganden.

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]				Ausgewählte Bindungswinkel in [°]	
Li1# – N26	1.971(11)	P1 – C24	1.716(5)	P2 – Pd1 – P1	84.80(5)
Pd1 – P2	2.219(1)	C25 – P2	1.814(5)	P2 – Pd1 – Cl1	92.23(5)
P1 – N2	1.697(5)	C24 – C26	1.407(7)	P1 – Pd1 – Cl2	92.39(5)
P1 – N5	1.706(5)	C26 – N26	1.147(6)	Cl1 – Pd1 – Cl2	91.34(5)
Pd1 – Cl1	2.427(1)	Cl1 – Li1	2.322(10)		
Pd1 – Cl2	2.431(1)	Cl2 – Li1	2.334(10)		
Li1# – N26	1.971(11)	P1 – C24	1.716(5)		

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und -winkel in [°] von **25**

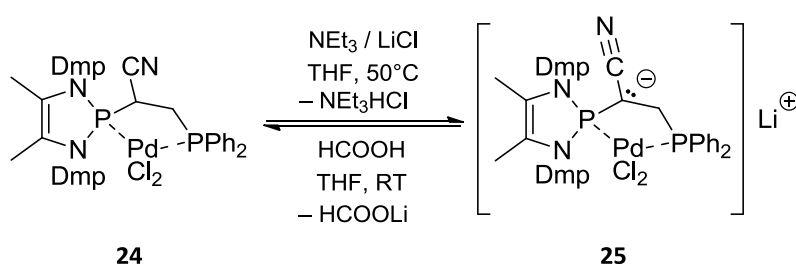
Der Bisswinkel P1–Pd1–P2 des Bisphosphan-Liganden beträgt 84.80(5)° und ist im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln in den Komplexen **5** und **6** (88-90°<sup>[72]</sup>), analogen Komplexen des Ethylen-1,2-Bisphosphans **2**<sup>[69]</sup> und den von *Pringle*<sup>[53]</sup> synthetisierten Spezies wesentlich kleiner. Der fünfgliedrige Chelatingring nimmt eine *Twist*-Konformation mit einem Diederwinkel von  $\phi = 9^\circ$  zwischen den Ebenen P1–Pd1–P2 und Cl1–Pd1–Cl2 ein. Die Abweichungen von der Planarität liegen in derselben Größenordnung die auch bei den Komplexen **5** ( $\phi = 11^\circ$ ) und **6** ( $\phi = 9^\circ$ ) beobachtet wurden (**Abbildung 10**).<sup>[72]</sup>



**Abbildung 10** Reduzierte Darstellung der Koordinationsgeometrie am Metall von **25**

Die Resultate der zusätzlich durchgeführten  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen stehen im Einklang mit der Kristallstruktur. Das  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektrum enthält zwei Signale, die eine chemische Verschiebung von 108 ppm und 55 ppm mit einer gemeinsamen  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 28 Hz aufweisen. Im Gegensatz dazu weisen die  $^{31}\text{P}$ -Lösungs-NMR-Spektren mehrere Sätze von Signalen auf, wobei die Verbreiterung einzelner Signale maßgeblich durch Austauschreaktionen erklärt werden kann. Obwohl das Spektrum keine Zuordnung der Signale erlaubt ist es offensichtlich, dass der Komplex in Lösung eine Reaktion eingeht, die auf eine Fragmentierung des Koordinationspolymers in niedermolekulare Einheiten zurückgeführt werden kann.

Da ein monomerer und gegebenenfalls solvatisierter Komplex **25** eine effektive Spiegelebene besitzt und daher achiral ist, bietet eine Reaktionssequenz aus Deprotonierung von **24** zu **25** und anschließender Reprotonierung eine mögliche Erklärung für die Epimerisierung der Konfiguration des stereogenen C-Atoms in **25**. Um festzustellen, ob der Komplex **25** tatsächlich ein mögliches Zwischenprodukt der Epimerisierung ist, muss auch die Möglichkeit der Reprotonierung von **25** zum neutralen Komplex **24** bewiesen werden. Zu diesem Zweck wird eine THF-Lösung von **25** mit einem Überschuss Ameisensäure umgesetzt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass der neutralen Bisphosphan-Komplexe **24** als einziges nachweisbares Produkt aus der Reaktion hervorgeht (**Schema 14**).



**Schema 14** Reaktionsmechanismus zur reversiblen De- und Reprotonierung

Die reversible Umwandlung zwischen dem neutralen 1,2-Bisphosphan-Komplex **24** und dem deprotonierten 1,2-Diphosphinoethan-Komplex **25** erlaubt eine mechanistische Erklärung der von Hajdok<sup>[72]</sup> beobachteten Epimerisierung bei der Diphosphanierung von Maleinsäureestern und erhärtet die Annahme, dass auch diese Reaktion über einen

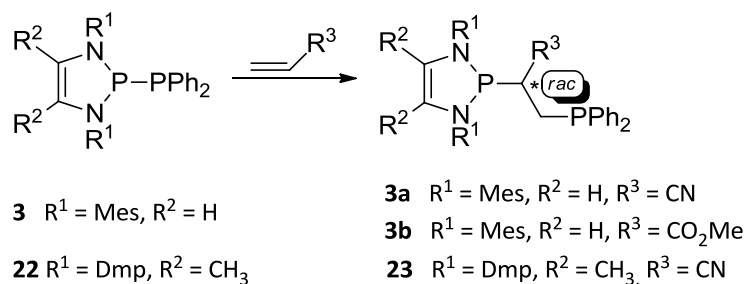
basenkatalysierten Mechanismus ablaufen kann. Es erscheint zudem plausibel, dass die Epimerisierung auch durch andere Basen wie Phosphane induziert werden kann, was die Möglichkeit einer autokatalytischen Epimerisierung nicht ausschließt, da aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der 1,2-Bisphosphane Phosphanoxide als unerwünschte Nebenprodukte gebildet werden und zur Initiierung der Epimerisierung beitragen können. Darüber hinaus kann die Bildung eines Anions durch die Kumulation der elektronenziehenden Effekte der Nitril- und Phosphenium-Substituenten wesentlich erleichtert werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der konfigurativen Stabilität von Ethan-1,2-bisphosphanen wie z.B. Prophos, Chiraphos und Norphos, die keine elektronenziehenden Substituenten tragen.<sup>[98]</sup> Es ist aber nicht auszuschließen, dass auch andere Bisphosphane, die durch Diphosphanierung von elektronenarmen Alkenen hergestellt werden, einer ähnlichen Isomerisierung unterliegen können. Insofern erscheint die Anwendung von 1,2-Bisphosphanen mit labilen Stereozentren in der enantioselektiven Katalyse nicht sinnvoll, da die Epimerisierung eines labilen Stereozentrums die Selektivität negativ beeinflussen kann und mehrere Diastereomere auftreten können. Hingegen ist der Einsatz von 1,2-Bisphosphanen mit stabilen Stereozentren fraglich, da angesichts der leichten Epimerisierung allein schon die Gewinnung enantiomerenreiner Liganden problematisch erscheint.

### 4.1.2 Studien zur Diastereoselektivität der Diphosphanierung von Alkenen

Die Addition achiraler *N*-heterozyklischer Diphosphane an terminale Alkene führt zwar zur regiospezifischen Bildung von 1,2-Bisphosphanen, allerdings werden diese nur als racemisches Gemisch von Enantiomeren mit *R*- und *S*-Konfiguration am neuen stereogenen Zentrum erhalten (**Schema 15**).<sup>[66],[99]</sup> Es ist daher eine interessante Fragestellung, ob mit der Addition von chiralen *N*-heterozyklischen Diphosphanen an terminale Alkene eine asymmetrische Induktion erzielt werden kann, die somit eine Kontrolle der Konfiguration des neugebildeten Stereozentrums im Ethylen-Rückgrat erlaubt. Das im Edukt vorhandene dirigierende chirale Fragment, kann bei der Diphosphanierung infolge einer Übertragung der optischen Aktivität (Chiralitätstransfer) auf das neue Stereozentrum, den Aufbau von

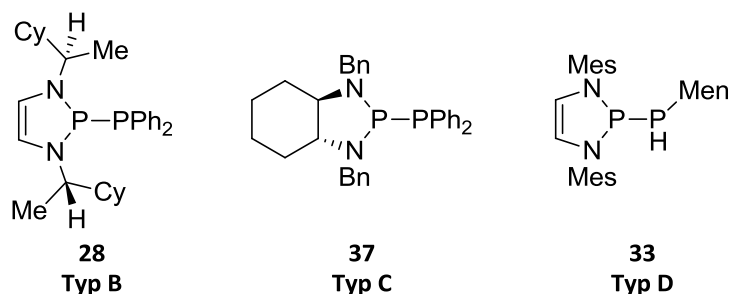


1,2-Bisphosphanen mit definierter Konfiguration der Stereozentren ermöglichen. Besitzen die dann infolge der Konfigurationslabilität gebildeten Diastereomere hinreichend unterschiedliche Energien, sodass im thermischen Gleichgewicht ein Isomer angereichert vorliegt, stellen die optisch aktiven  $C_1$ -symmetrischen 1,2-Bisphosphane interessante Moleküle für die enantioselective Katalyse dar.



**Schema 15** Addition an terminale Alkene zu racemischen 1,2-Bisphosphanen

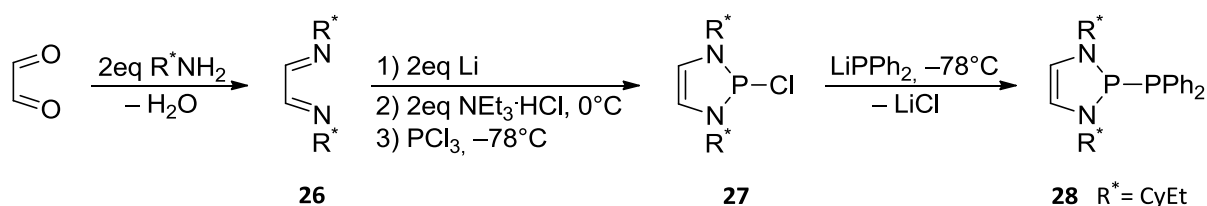
Zur Einführung von Chiralität in die als Edukt benötigten *N*-heterozyklischen Diphosphane werden drei grundlegend verschiedene Ansätze gewählt (**Abbildung 11**).



**Abbildung 11** Chirale *N*-heterozyklische Diphosphane

Der erste Ansatz beschreibt die Einführung von Chiralität im elektrophilen Diazaphospholenfragment durch den Einbau chiraler Substituenten an den Stickstoff-Atomen. Das für die Reaktion als Vorstufe verwendete chirale 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen **27** wurde nach einer erstmals in der Diplomarbeit<sup>[93]</sup> ausgearbeiteten Synthesevorschrift ausgehend von handelsüblichem, optisch aktiven (*S*)-1-Cyclohexylethylamin hergestellt. Dazu wird das Amin mit Glyoxal in einer Kondensationsreaktion<sup>[100]</sup> zum chiralen Diazabutadien **26** umgesetzt. Die nachfolgende Reaktionssequenz wird als Eintopfsynthese, ohne Isolierung der Zwischenprodukte,

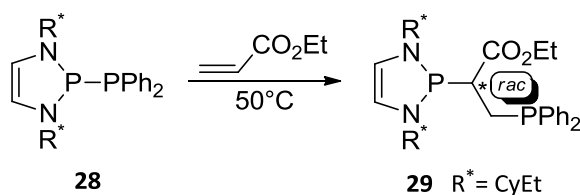
ausgeführt und beinhaltet zuallererst die Reduktion von **26** zum Dilithiumsalz, welches durch anschließende Protonierung in Anwesenheit von Triethylammoniumchlorid bei 0°C in das entsprechende  $\alpha$ -Aminoaldimin überführt wird. Schlussendlich erfolgt durch Zugabe von Phosphortrichlorid bei -78°C eine baseninduzierte Kondensation zum enantiomerenreinen 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholen **27**, das in einer akzeptablen Ausbeute von 42% erhalten werden konnte (**Schema 16**).



**Schema 16** Synthese des chiralen Diphosphans **28** ausgehend von einem Diazaphospholen mit optisch aktiven *N*-Alkylsubstituenten

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung liegt mit 179.3 ppm im Erwartungsbereich für alkylsubstituierte<sup>[101],[102]</sup> P-Chloro-Diazaphospholene, die im Vergleich zu dem arylsubstituierten<sup>[102],[103]</sup> P-Chloro-Diazaphospholenen, infolge des größeren +I-Effekts der Alkyl- gegenüber den Arylsubstituenten, deutlich tieffeldverschoben ist. Die Darstellung des *N*-heterozyklischen Diphosphans **28** gelingt, analog zum achiralen Diphosphan **22**, durch Metathese von **27** mit Lithiumdiphenylphosphanid. Obwohl dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zufolge die Reaktion nahezu quantitativ verläuft, war es nicht möglich das Produkt durch Kristallisation zu isolieren. Eine eindeutige Identifizierung der Struktur konnte dennoch anhand der im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für die Phosphor-Atome charakteristischen Signale und Kopplungskonstanten erfolgen. Das Spektrum weist ein AX-Spinsystem mit zwei Dubletts gleicher Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{PP}} = 230$  Hz auf, die einer chemischen Verschiebung von 138.8 ppm für das  $\text{N}_2\text{P}$ -Fragment und -19.5 ppm für das  $\text{PPh}_2$ -Fragment im Diphosphan entsprechen. Die weitere Umsetzung mit Ethylacrylat wird über vier Stunden bei 50°C vorgenommen (**Schema 17**). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei AX-Spinsysteme, deren chemische Verschiebungen bei 110.6 ppm ( $\text{N}_2\text{P}$ ), -14.8 ppm ( $\text{PPh}_2$ ), sowie 110.5 ppm ( $\text{N}_2\text{P}$ ), -14.3 ppm ( $\text{PPh}_2$ ) und Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{PP}} = 10.5$  Hz und

$^3J_{PP} = 14.5$  Hz in dem gleichen Bereich, der in der Literatur beschriebenen 1,2-Bisphosphane **3a, b**<sup>[66]</sup> und **23**<sup>[99]</sup> liegen und auf das Vorhandensein von zwei Isomeren hindeuten. Aufgrund der Ähnlichkeiten werden die Signale den Diastereomeren des erwarteten 1,2-Bisphosphans **29** zugeordnet, welche sich in der Konfiguration des neugebildeten stereogenen Zentrums im Ethylen-Rückgrat unterscheiden.

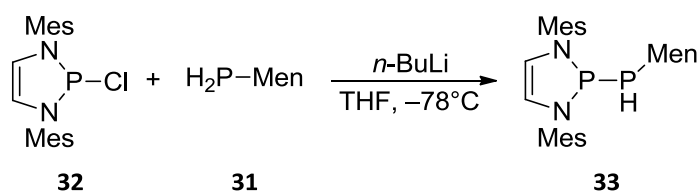


**Schema 17** Synthese des racemischen 1,2-Bisphosphans **29**

Die relative Intensitätsverteilung von 50:50 belegt nicht nur die fehlende Enantioselektion bezüglich des neu gebildeten Stereozentrums, sondern legt auch eine ähnliche Stabilität und Bildungskinetik der diastereomeren Additionsprodukte zugrunde. Der geringe energetische Unterschied zwischen den beiden Konformeren gründet sich auf dem geringen Größenunterschied zwischen der H- und Me-Gruppe im Cyclohexylethyl-Substituenten, der keine eindeutige Präferenz für ein Konformer ermöglicht. Weitere Versuche zur Darstellung von 1-Phenylethylamin-substituierten Chloro-Diazaphospholenen lieferten kein isolierbares Produkt und weitere Versuche scheiterten am Mangel geeigneter chiraler primärer Amine. Unter Berücksichtigung der im Vorfeld von *Hajdok* erzielten Beobachtungen zur Diphosphanierung von Alkenen, die die Bildung von 1,2-Bisphosphanen mit uneinheitlicher Konfiguration des C<sub>2</sub>-Rückgrats beschreiben,<sup>[72]</sup> ist die geringe Enantioselektivität nicht notwendigerweise auf den Additionsschritt selbst zurückzuführen. Vielmehr kann sie aufgrund der vorhergehenden Ergebnisse als Konsequenz der Konfigurationslabilität des Produktes erklärt werden, was zu einer einfachen Epimerisierung des Kohlenstoffatoms im Ethylen-Rückgrat führt.<sup>[99]</sup>

Gegenüber der zuvor beschriebenen Kupplung eines chiralen Diazaphospholens mit einem achiralen Phosphanid-Fragment stellt die Kombination eines achiralen Diazaphospholen-Fragments mit einer chiralen PR<sub>2</sub>-Einheit eine vielversprechende Alternative zur Synthese

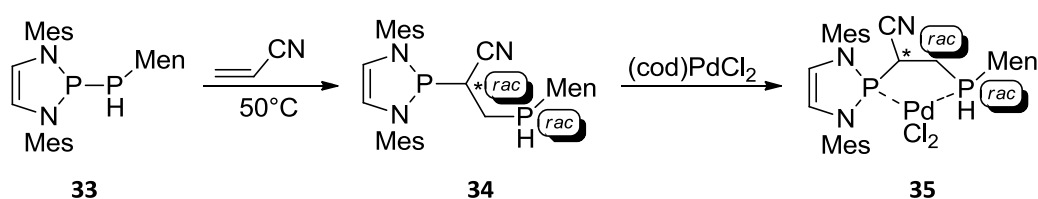
optisch aktiver *N*-heterozyklischen Diphosphane dar (siehe **Abbildung 11, Typ D**) dar. Die Einführung von Chiralität in die  $PR_2$ -Einheit kann prinzipiell über die Erzeugung eines Stereozentrums am Phosphor-Atom oder durch die Einführung chiraler Substituenten erfolgen. Ersteres ist aufgrund der Konfigurationslabilität P-chiraler sekundärer Phosphane und deren Metallphosphide nicht sinnvoll, da bei den anschließenden Kupplungsreaktionen mit Racemisierungen zu rechnen ist.<sup>[104]</sup> Als geeignete Vorstufen erweisen sich dagegen primäre und sekundäre Phosphane mit optisch aktiven Substituenten, wie zum Beispiel  $MenP(H)Ph$  **30** und  $MenPH_2$  **31** (Men = (–)-Menthyl). Die Phosphane werden durch Reaktion von  $PCl_3$  oder  $PhPCl_2$  mit einem aus (–)-Menthylchlorid<sup>[105]</sup> synthetisierten Grignard-Reagenz<sup>[106]</sup> unter Retention der Konfiguration des Menthyl-Gerüsts zu den entsprechenden Menthylchlorophosphanen<sup>[107],[108]</sup> umgesetzt und anschließend einer Reduktion mit  $LiAlH_4$ <sup>[106]</sup> unterzogen. Der Versuch zur Synthese chiraler Diphosphane durch Metathese des aus **30** hergestellten lithiierten Phosphanids  $MenP(Li)Ph$  mit P-Chloro-Diazaphospholen verlief ohne jeden Erfolg und resultiert neben geringen Mengen von Hydrolyseprodukten in der Rückgewinnung der nicht umgesetzten Edukte. Dieses Ergebnis ist möglicherweise auf den zusätzlichen sterischen Anspruch des chiralen Menthylrests zurückzuführen. Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion des sterisch weniger anspruchsvollen, aus **31** hergestellten lithiierten Phosphanids mit dem P-Chloro-Diazaphospholen **32** laut  $^{31}P$ -NMR-Spektrum quantitativ unter Bildung des *N*-heterozyklischen Diphosphans **33** (**Schema 18**).



**Schema 18** Synthese des chiralen Diphosphans **33**

Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **33** weist AX-Spinsysteme zweier Diastereomere mit annähernd gleichen Intensitäten auf. Die chemischen Verschiebungen und das zusätzliche  $^1J_{PH}$ -Aufspaltungsmuster im gekoppelten  $^{31}P$ -NMR-Spektrum erlauben eine eindeutige Zuordnung der Signale bei 145.6 ppm und –68.1 ppm ( $^1J_{PP} = 244$  Hz,  $^1J_{PH} = 184$  Hz) zu einem Diastereomer I, und der Signale bei 145.0 ppm und –47.1 ppm ( $^1J_{PP} = 258$  Hz,  $^1J_{PH} = 189$  Hz)

zu einem Diastereomer II. Beide Diastereomere unterscheiden sich durch die unterschiedliche Konfiguration am H-substituierten Phosphoratom. Die weitere Reaktion von **33** mit Acrylnitril (**Schema 19**) generiert eine Mischung von insgesamt vier Produkten, die nach Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ein Intensitätsverhältnis von 1:1:1:1 aufweisen und deren Trennung durch Kristallisation sich als nicht möglich erwiesen hat. Die Signalmultiplizitäten der AX- und AMX-Spinsysteme in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bleiben sowohl für die Signale der  $\text{N}_2\text{P}$ -Einheiten mit  $\delta^{31}\text{P} = 95\text{-}97$  ppm als auch die der  $\text{P}(\text{H})\text{Men}$ -Einheiten mit  $\delta^{31}\text{P} = -22$  bis  $-43$  ppm erhalten, im Vergleich zu **33** sind allerdings die  $J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 10-32 Hz deutlich kleiner. Die beobachteten spektroskopischen Daten stützen die strukturelle Zuordnung der Produkte als die diastereomeren 1,2-Bisphosphane **34**.

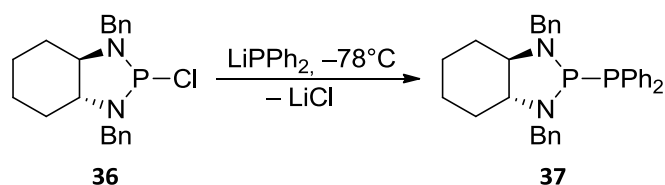


**Schema 19** Synthese der diastereomeren Palladium-Komplexe **35**

Die beobachtete Intensitätsverteilung der Signale spricht für das Vorliegen einer statistischen Mischung von Diastereomeren mit unterschiedlichen Konfigurationen der stereogenen Phosphor- und Gerüstkohlenstoff-Atome. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass alle Isomere sehr ähnliche Energien besitzen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs der nachfolgenden Umsetzung mit  $(\text{cod})\text{PdCl}_2$  (siehe **Schema 19**) lässt eine Abnahme der Intensität der Signale von **34** erkennen, während vier neue Sätze charakteristischer AX-Spinsysteme entstehen, die mit einer starken Entschirmung der chemischen Verschiebungen von  $\delta^{31}\text{P} = 120\text{-}121$  ppm und 28-32 ppm der  $\text{N}_2\text{P}$ - und  $\text{P}(\text{H})\text{Men}$ -Einheiten sowie etwas erhöhten Werten der  $J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 26-33 Hz einhergehen. Versuche zur Isolierung einzelner Komponenten blieben aufgrund gleicher Eigenschaften erfolglos. Gleichwohl stellen die beobachteten spektroskopischen Merkmale typische Indikatoren für die Bildung von Chelatkomplexen<sup>[66],[69],[72],[99],[109]</sup> dar und

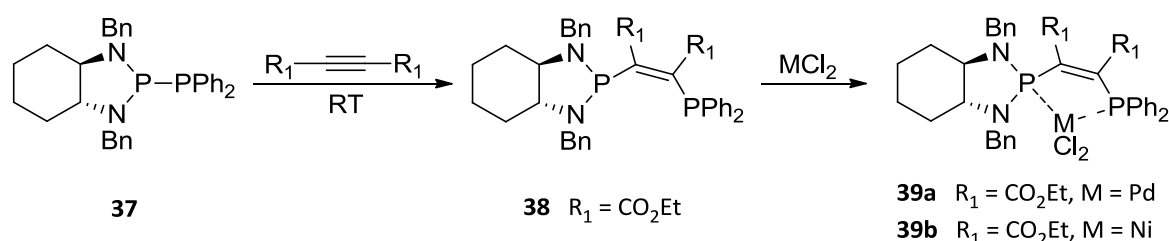
erlauben somit eine eindeutige Zuordnung der Produkte zu den erwarteten Komplexen **35**. Die Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale zeigt, dass die Komplexbildung keinen signifikanten Einfluss auf die Änderung der Signalintensitäten hat. Dieses Ergebnis steht demnach im Widerspruch zu dem bisher beobachteten Verhalten der Additions-Produkte von *N*-heterozyklischen Diphosphanen und Maleinsäureestern, deren Koordination an ein Metallzentrum eine Epimerisierung der Gerüstkohlenstoff-Atome induziert und das energetisch bevorzugte Diastereomer erhalten wird.<sup>[72]</sup> Angesichts der nachgewiesenen Konfigurationslabilität vergleichbarer 1,2-Bisphosphan-Liganden<sup>[72],[99]</sup> und der Tatsache, dass sekundäre Phosphate ebenfalls einer Konfigurationsinversion unterliegen<sup>[110-112]</sup>, ist die offensichtliche Abneigung der verschiedenen Diastereomere von **34** und **35** zur Bildung eines vorherrschenden Isomeren offenbar nicht einer kinetischen Hemmung zuzuschreiben, sondern vielmehr darauf, dass die einzelnen Diastereomere sowohl im Liganden **34** als auch im Komplex **35** ähnliche Energien besitzen.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese optisch reiner 1,2-Bisphosphate mit chiraalem *N*-heterozyklischen Grundgerüst (siehe **Abbildung 11, Typ C**) basiert auf der Verwendung des aus enantiomerenreinem *R,R*-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan<sup>[113],[114]</sup> nach einer in der Literatur beschriebenen Synthese<sup>[115]</sup> zugänglichen *P*-Chloro-Diazaphospholidins **36** als Edukt. Die Metathese von **36** mit Lithiumdiphenylphosphanid liefert nach einer Analyse des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung in quantitativer Ausbeute das chirale *N*-heterozyklische Diphosphan **37**, das *in situ* durch spektroskopische Methoden charakterisiert und ohne weitere Aufarbeitung für Folgereaktionen verwendet wird (**Schema 20**).



**Schema 20** Synthese von **37** ausgehend vom optisch aktiven *P*-Chloro-Diazaphospholidin **36**

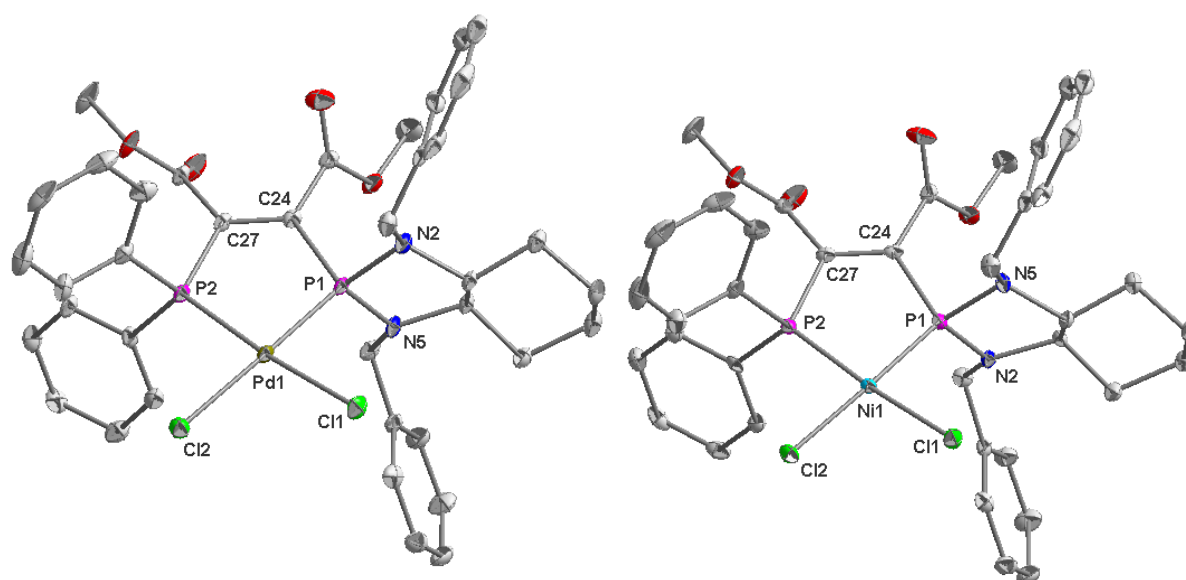
Während die chiralen *N*-heterozyklischen Diphosphane **28** und **33** mit einem ungesättigten Ring ohne weiteres einer Diphosphanierung mit elektronenarmen Alkenen bei 50°C in THF unterzogen werden können, reagiert Verbindung **37** unter den genannten Bedingungen weder mit Acrylnitril noch mit Ethylacrylat. Darüber hinaus verliefen weitere Reaktionen mit einer Vielzahl aktivierter Alkene wie Maleinsäurediethylester, *N*-Phenylmaleimid, Maleinsäureanhydrid und Diethylvinylphosphonat bei Raumtemperatur ohne jeden Erfolg, während Reaktionen unter drastischeren Bedingungen (> 50°C) unspezifisch verliefen und nicht die gewünschten Produkte lieferten. Die mangelnde Reaktivität von **37** kann als Konsequenz einer geringeren PP-Bindungspolarisierung interpretiert werden, die in direktem Bezug zum formalen Verlust der Unsättigung im Rückgrat des *N*-heterozyklischen Fragments steht.<sup>[116]</sup> Erst die Umsetzung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD), das aktivierte Alkene als elektrophiler Reaktionspartner weit übertrifft,<sup>[72]</sup> führt zu einer Reaktion von **37**, die zudem unter milden Reaktionsbedingungen erfolgt. <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen weisen auf einen quantitativen Umsatz zu einem Additionsprodukt **38** hin, der auch bei Raumtemperatur reproduzierbar ist. Die *Z*-Konfiguration der Doppelbindung im 1,2-Bisphosphan **38** kann aus der beobachteten charakteristischen Kopplungskonstante<sup>[53],[69]</sup> von 94 Hz abgeleitet werden. Eine zusätzliche Bestätigung der angenommenen Struktur erfolgt durch Umwandlung von **38** in die entsprechenden Chelatkomplexe **39a** und **39b** unter Verwendung von (cod)PdCl<sub>2</sub> und wasserfreiem NiCl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (**Schema 21**).



**Schema 21** Synthese der enantiomerenreinen Metallkomplexe **39a** und **39b**

Beide Komplexe konnten durch Kristallisation aus Dichlormethan isoliert und anhand von spektroskopischen Daten, Elementaranalysen, sowie Röntgenstrukturanalysen von Dichlormethan-Solvaten eindeutig charakterisiert und als **39a, b** identifiziert werden. Die

Koordination von **38** an das Metallzentrum induziert positive Koordinationsverschiebungen der P-Atome der N<sub>2</sub>P/PPH<sub>2</sub>-Einheiten von +18.0/+96.1 ppm für **39a** und +20.1/+86.6 für **39b** die zu den für **34** und **35** wie auch andere fünfgliedrige-Chelatkomplexe bestimmten Daten<sup>[69],[109],[117-120]</sup> passen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **39b** sprechen für das Vorliegen eines diamagnetischen Komplexes in dem das Nickel in der Oxidationsstufe +II eine quadratisch-planare Anordnung der Liganden besitzt. Die Molekülstrukturen von **39a** (**Abbildung 12, links**) und **39b** (**Abbildung 12, rechts**) sind einander sehr ähnlich. Beide Verbindungen kristallisieren isostrukturell in der orthorhombischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Wichtige Bindungslängen und –winkel der Chelatkomplexe **39a, b** sind in **Tabelle 4** zusammengefasst.



**Abbildung 12** Darstellung der Molekülstrukturen **39a** (links) und **39b** (rechts). Die dargestellten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und das Lösungsmittel sind zur besseren Übersicht weggelassen.



Ausgewählte Bindungslänge in [Å]			Ausgewählte Bindungswinkel in [°]		
	39a	39b		39a	39b
P1 – N2	1.676(4)	1.680(2)	P2 – M – P1	88.48(4)	89.79(2)
P1 – N5	1.651(4)	1.704(2)	P1 – M – Cl2	175.10(5)	173.76(3)
M – P1	2.213(1)	2.158(1)	P2 – M – Cl1	173.75(5)	173.87(3)
M – P2	2.211(1)	2.153(1)	Cl2 – M – Cl1	94.20(4)	95.68(2)
M – Cl1	2.350(1)	2.223(1)			
M – Cl2	2.369(1)	2.241(1)			
P1 – C24	1.835(5)	1.865(2)			
C24 – C27	1.342(6)	1.359(3)			
C27 – P2	1.838 (5)	1.861(2)			

**Tabelle 4** Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und –winkel in [°] von **39a** und **39b**

Die Einkristallstrukturen bestätigen die aus den NMR-Daten abgeleitete Z-Konfiguration der Doppelbindung. In beiden Fällen liegen annähernd planare  $MP_2C_2$ -Chelatringe und schwach verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrien der Metallatome mit Diederwinkeln von  $4^\circ$  (**39a**) und  $6^\circ$  (**39b**) zwischen den Flächen P1–M–P2 und Cl1–M–Cl2 vor. Ein vergleichbares Torsionsverhalten konnte bereits zuvor bei Komplexen mit Ethylen-1,2-Bisphosphanliganden beobachtet werden.<sup>[69],[109],[116]</sup> Der Bisswinkel P1–M–P2 kommt mit  $88.48(4)^\circ$  für **39a** und  $89.79(2)^\circ$  **39b** dem idealen Winkel von  $90^\circ$  sehr nahe.

## 4.2 Untersuchungen zur Chemie symmetrischer *N*-heterozyklischer Diphosphane

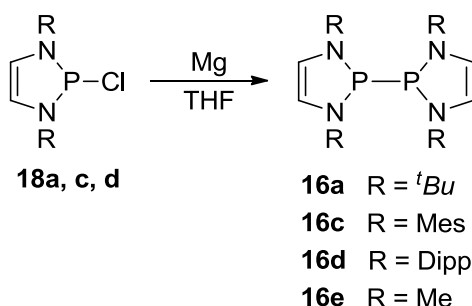
Nach Untersuchungen von *Bezombes et al.*<sup>[33]</sup> erklärt sich die vielseitige Reaktivität von Tetraaminodiphosphanen dadurch, dass zunächst eine thermisch induzierte, homolytische Spaltung der PP-Bindung unter Bildung von Diphosphanylradikalen erfolgt, deren weitere Reaktion die letztendlich isolierbaren Reaktionsprodukte liefert (siehe **Schema 9**). Angesichts dieser Befunde ist ein eingehendes Verständnis der Faktoren, die die Radikalbildung begünstigen, eine wesentliche Voraussetzung für eine systematische Analyse der Reaktivität und thermischen Stabilität des Diphosphan-Gerüsts. Nach aktuellen, aus quantenchemischen Rechnungen abgeleiteten Überlegungen werden die geringe Bindungsdissoziationsenergie und einfache Radikalbildung der von *Bezombes et al.* untersuchten Spezies darauf zurückgeführt, dass die beträchtlichen intrinsischen PP-Bindungsenergien durch Pauli-Abstoßung zwischen den Substituenten und daraus resultierenden hohen konformativen Spannungen partiell kompensiert werden.<sup>[121-123]</sup> Ungeachtet intensiver experimenteller und theoretischer Untersuchungen der molekularen Strukturen von Radikalen und Dimeren<sup>[63],[78],[79],[81]</sup> konnten bislang keine experimentellen energetischen Daten der PP-Bindungshomolyse ermittelt werden.

### 4.2.1 Optimierung der Synthese symmetrischer *N*-heterozyklischer Diphosphane

Zur Gewinnung erster experimenteller energetischer Daten zur homolytischen PP-Bindungsdissoziation sterisch überfüllter Diphosphane erschien das symmetrische *N*-heterozyklische Diphosphan **16d** als geeignetes Substrat, da dessen bereits bei Raumtemperatur erfolgte Dissoziation in  $7\pi$ -Radikale eine unter sehr milden Bedingungen erfolgende Bindungsspaltungsreaktion impliziert (siehe **Schema 11**).

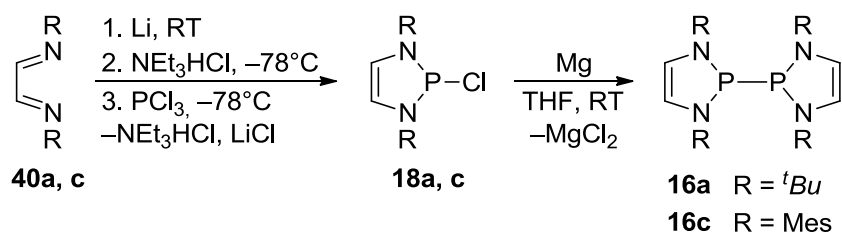
Obwohl die Kristallstrukturen von **16c**, **16d** bereits durch *Wright et al.*<sup>[92]</sup> beschrieben wurden, sind bislang weder spektroskopische Daten noch eine im präparativen Maßstab durchführbare Synthese dokumentiert. Ein effizienter Zugang zu präparativen Mengen der Bisdiazaphospholenyle **16c** und **16d** in reproduzierbaren Ausbeuten von 64-72%, konnte nun

durch Kombination der beschriebenen Synthese<sup>[92]</sup> auf der Basis einer Reduktion von P-Chloro-Diazaphospholenen mit Magnesium (**Schema 22**) mit einer Aufarbeitung in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Toluol erzielt werden. Die gleiche Methodik ließ sich ebenfalls auf **16a** erfolgreich übertragen.



**Schema 22** Konventionelle Synthese von Bisdiazaphospholenen

Zur Erschließung eines weiter verbesserten synthetischen Zugangs zu den Bisdiazaphospholenen **18a, c, d** wird eine zeitsparende, effiziente Eintopfsynthese ausgearbeitet, die keiner Aufreinigung bedarf. Wie bereits in **Kapitel 4.1.1** beschrieben wurde, können P-Chloro-Diazaphospholene ausgehend von 1,4-Diazabutadienen **40a, c** in einer sequentiellen Synthese dargestellt werden, die sich aus einer Kombination von Reduktion mit einer baseninduzierten Kondensation zusammensetzt (**Schema 23**).

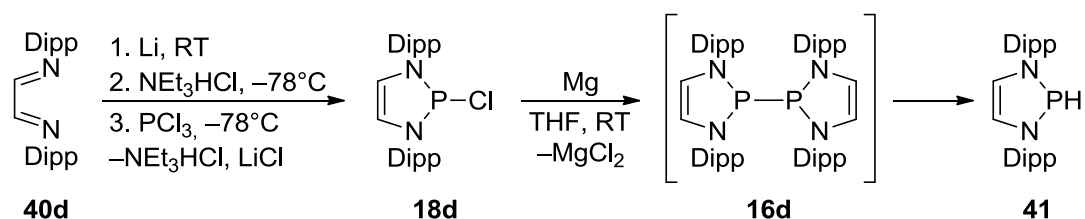


**Schema 23** Eintopfsynthese der Bisdiazaphospholenyle **16a** und **16c**

Die während der baseninduzierten Kondensation mit  $\text{PCl}_3$  gebildeten Salze  $\text{LiCl}$  und  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  bewirken keinerlei Beeinträchtigung der nachfolgenden reduktiven Kopplung der *N-tert*-Butyl- und *N*-Mesityl-substituierten Diazaphospholene **18a, c**, sodass auf eine Aufarbeitung verzichtet und die Reduktion mit Magnesium *in-situ* erfolgen konnte. Die nach Entfernung des Lösungsmittels und Aufarbeitung in unpolaren Lösungsmitteln isolierten

Zielverbindungen **16a** und **16c** werden in hohen Ausbeuten bis zu 90% und großer Reinheit erhalten, sodass für **16c** erstmalig  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten dokumentiert werden konnten. Als Folge der straffen Reaktionsführung unter Verzicht auf Aufreinigung und Isolierung der Zwischenprodukte konnte neben einer wesentlichen Zeitersparnis auch eine Minimierung an Ausbeuteverlusten durch Hydrolyse erzielt werden.

Im Gegensatz zur Synthese von **16a, c** verläuft die Reaktion des Dipp-substituierten 1,4-Diazabutadiens **40d** unter Bildung des sekundären P-Hydrido-Diazaphospholens **41**, dessen Charakterisierung auf dem Vergleich NMR-spektroskopischer Daten mit der Literatur<sup>[94]</sup> beruht. NMR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen den Nachweis des als Produkt erwarteten Bisdiazaphospholenyls **16d** als kurzlebiges Intermediat, das im Verlauf der nachfolgenden Reaktionsschritte weiter zu **41** umgesetzt wird (**Schema 24**).

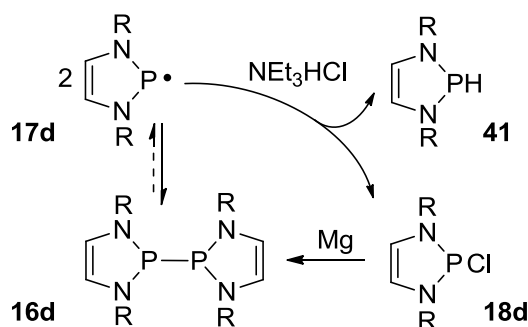


**Schema 24** Reduktive Eintopfsynthese des P-Hydrido-Diazaphospholens **41**

ausgehend vom Diazadien **40d**

Auffallend ist, dass die Reduktion von **16d** zu **41** durch vorhergehende Entfernung (durch Filtration) der aus der P-Chloro-Diazaphospholen-Synthese stammenden Salze (LiCl und NEt<sub>3</sub>HCl) unterdrückt und nach entsprechender Aufarbeitung aus Hexan auch das analysenreine Bisdiazaphospholenyl **16d** isoliert werden kann.

Zum besseren Verständnis der gegenüber **18a, c** abweichenden Reaktivität von **18d** werden experimentelle Studien zur Aufklärung individueller Reaktionsschritte der Eintopfsynthese durchgeführt. Die Ergebnisse erlauben sowohl die Bildung des Bisdiazaphospholenyls **16d** als auch des P-Hydrido-Diazaphospholens **41** durch einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus zu erklären (**Schema 25**).



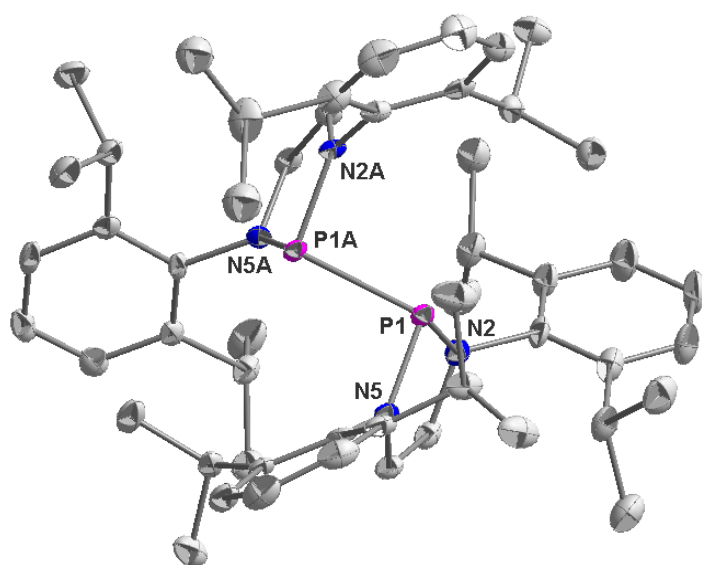
**Schema 25** Radikal-induzierte Darstellung von **41** durch rekursive Kopplung von **18d** mit Magnesium

Auf der Grundlage von ESR-Studien<sup>[92]</sup> erfolgt im Initialschritt der Reduktion von **16d** eine homolytische Dissoziation unter Bildung zweier Radikale **17d**, die durch den sterisch anspruchsvollen Substituenten und die  $\pi$ -Delokalisation im Radikal begünstigt wird. Die durch Dissoziation gebildeten Phosphanyl-Radikale **17d** vermögen mit  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  eine Reaktion zu einer NMR-spektroskopisch nachgewiesenen 1:1 Mischung von P-Chloro-Diazaphospholen **18d** und P-Hydrido-Diazaphospholen **41** einzugehen. Dieser Reaktionsschritt wurde auch unabhängig durch Umsetzung des in Substanz isolierten **18d** mit  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  in Abwesenheit von Magnesium verifiziert. Das neu gebildete **18d** kann erneut in den Reaktionszyklus eingehen und wird letztendlich vollständig zum sekundären P-Hydrido-Diazaphospholen **41** umgesetzt. Eine analoge Reaktion kann auch im Fall der Bisdiazaphospholenyle **16a** und **16c** mit kleinen oder mittelgroßen Substituenten, die bei Raumtemperatur keiner Dissoziation unterliegen, bei erhöhten Temperaturen erzwungen werden: unter diesen Bedingungen ist die Bildung von Phosphanyl-Radikalen ESR-spektroskopisch nachweisbar,<sup>[92]</sup> und bei der *in-situ* Reduktion treten dann auch hier die entsprechenden P-Hydrido-Diazaphospholene als Nebenprodukte auf. Ungeachtet der eingeschränkten Anwendung der Magnesium/Ammoniumsalz Reduktion zur Darstellung sekundärer Phosphane sind als klare Vorteile gegenüber der herkömmlichen Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ , eine höhere Selektivität, leichtere Aufreinigung, Zeitersparnis und höhere Ausbeuten zu nennen. Die reduktive Synthese des P-Hydrido-Diazaphospholen **41** weist eine formale Ähnlichkeit mit der Birch-Reduktion auf, bei der durch Einelektronenübertragung vom Metall

(Na) auf den Aromaten zunächst ein Radikalanion gebildet wird, das in Gegenwart einer Säure zu einem neutralen Radikal protoniert wird.

#### 4.2.2 Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung des Bisdiazaphospholenyls **16d**

Durch röntgenstrukturanalytische Charakterisierung des Dipp-substituierten Bisdiazaphospholenyls **16d** konnte ein neues polymorph mit kristallographischer  $C_1$ -Symmetrie und einer *gauche*-Konformation anstelle der zuvor beschriebenen *transoiden* Konformation der  $R_2P-PR_2$ -Einheiten<sup>[92]</sup> beschrieben werden. In den triklinen Kristallen (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) liegen isolierte Moleküle vor. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 13** dargestellt.

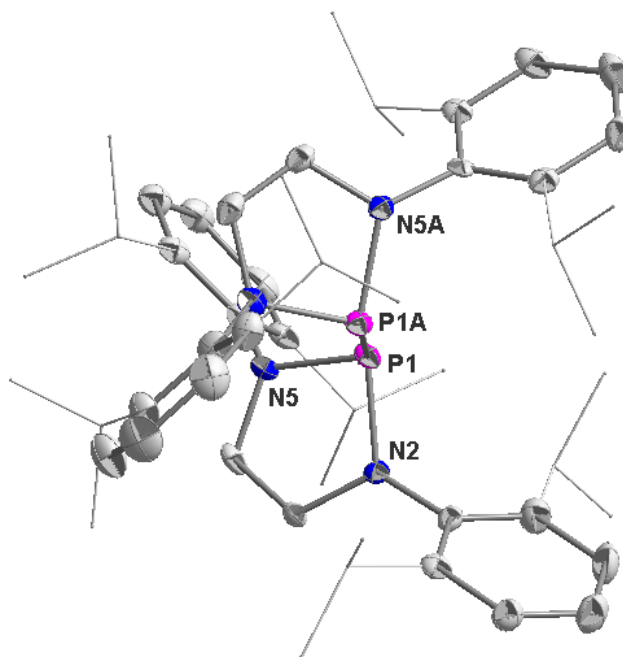


Ausgewählte Bindungslängen in [Å]	
P1 – P1A	2.3204(13)
P1 – N5	1.718(3)
P1 – N2	1.737(3)
C3 – C4	1.330(5)
P1A – N2A	1.719(3)
P1A – N1A	1.751(3)
C3A – C4A	1.411(5)

**Abbildung 13** Molekülstruktur im Kristall und ausgewählte Bindungsparameter von **16d**. Die dargestellten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und die Fehlordnung der Isopropyl-Gruppe sind zur besseren Übersicht weggelassen.

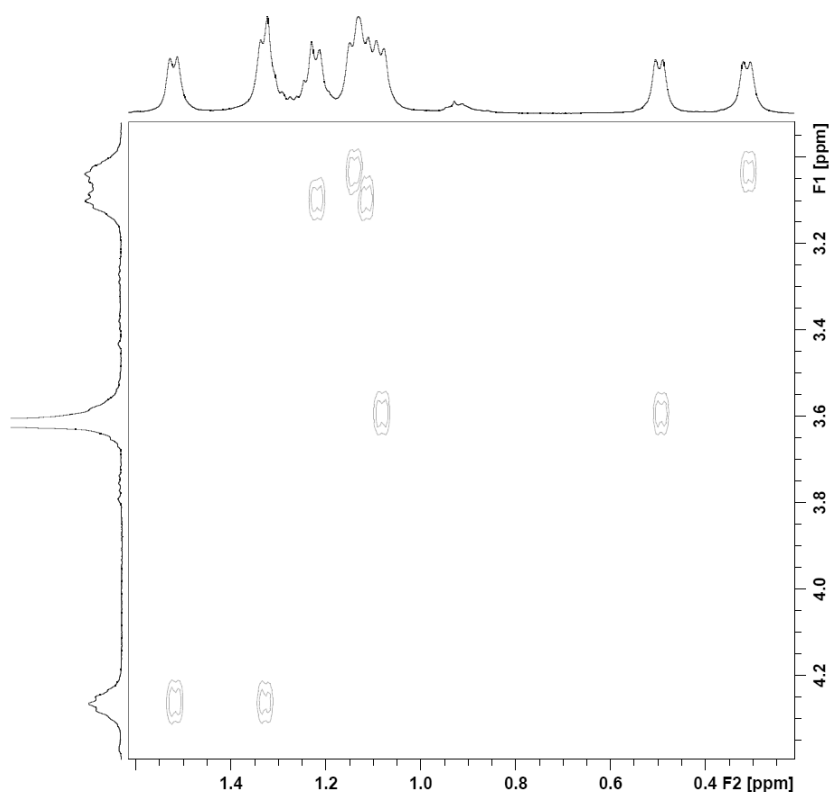
Die *gauche*-Anordnung der heterozyklischen Ringe wird durch die reduzierte Darstellung der Molekülstruktur von **16d** aus einem anderen Winkel veranschaulicht (**Abbildung 14**). Die PP-Bindung in **16d** zeichnet sich gegenüber den sterisch gehinderten symmetrischen

Diphosphanen  $[P\{CH(SiMe_3)_2\}]_2$  **11a** ( $2.310(4) \text{ \AA}$ )<sup>[78]</sup> und  $[P\{CH(SiMe_3)(N^iPr_2)\}]_2$  **11b** ( $2.291(4) \text{ \AA}$ )<sup>[79]</sup> durch einen verlängerten Bindungsabstand von  $2.3204(13) \text{ \AA}$  aus, der mit den reaktiven PP-Bindungen der unsymmetrischen *N*-heterozyklische Diphosphate **1a** ( $2.320(1) \text{ \AA}$ )<sup>[70]</sup> und **1b** ( $2.334(1) \text{ \AA}$ )<sup>[70]</sup> vergleichbar ist.



**Abbildung 14** Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur im Kristall von **16d** zur Veranschaulichung der *gauche*-Konformation der heterozyklischen Ringe

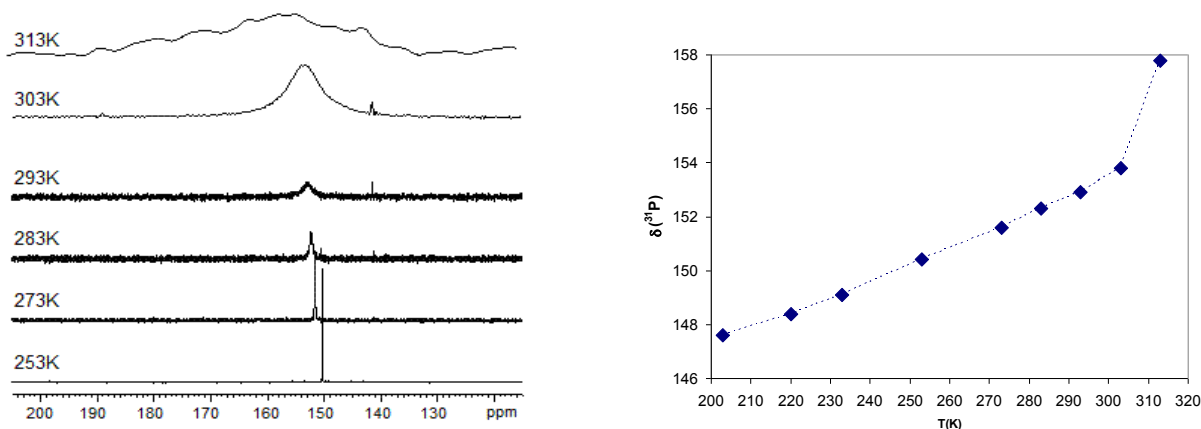
Bei tiefer Temperatur ( $< -70^\circ\text{C}$ ) aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **16d** weisen ein Muster scharfer Resonanzen auf, deren Zuordnung über ein zweidimensionales homonukleares  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Korrelationsspektrum den Erhalt der *gauche*-Konformation in Lösung belegt. Aufgrund der *gauche*-Konformation um die PP-Bindungsachse liegen vier anisochronische Isopropyl-Gruppen vor, für die acht Dubletts für die Methyl-Gruppen zu erwarten sind (**Abbildung 15**). Beim Vorliegen einer *trans*-Konformation verändert sich infolge der Symmetrieerhöhung die Anzahl und Intensität der Signale, sodass nur die Hälfte der Isopropyl- und Methylresonanzen zu beobachten wäre. Bei Temperaturerhöhung treten Koaleszenzphänomene auf, die durch eine ähnliche Librationsbewegung der  $\text{R}_2\text{P}$ -Einheiten erklärt werden kann, wie sie vormals für  $t\text{Bu}_2\text{P-PtBu}_2$ <sup>[124]</sup> beschrieben wurde.



**Abbildung 15**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Korrelationspektrum der Isopropyl-Resonanzen von **16d**

Auffällig ist die im Vergleich zum literaturbekannten *tert*-Butyl-substituierten Bisdiazaphospholenyl **16a**<sup>[91],[92]</sup>, deutlich zu tieferem Feld verschobene  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von **16d** mit 154.4 ppm (bei  $-20^\circ\text{C}$ ), die allerdings durch zusätzliche Messungen von  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektren verifiziert werden konnte: im Festkörper treten zwei Signale für die kristallographisch unabhängigen Phosphoratome mit sehr ähnlichen isotropen Verschiebungen von 147.8 ppm und 151.7 ppm sowie einer skalaren  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 365 Hz auf. Temperaturabhängige NMR-Studien belegen darüber hinaus eine starke Variation der Lösungs-NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur (**Abbildung 16**).





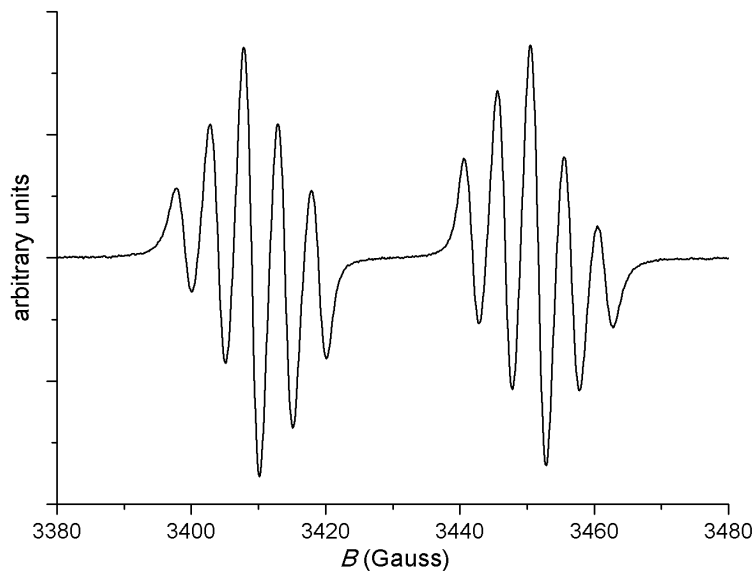
**Abbildung 16** Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebung von **16d**

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal erscheint bei  $-20^\circ\text{C}$  als scharfes Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 150.2 ppm und einer Halbwertsbreite von  $\Delta\nu_{1/2} = 4$  Hz, welches in Abhängigkeit von der Zunahme der Temperatur neben einer geringfügigen Verschiebung zu tieferem Feld auf einen Wert von 152.9 ppm bei  $30^\circ\text{C}$  eine exponentielle Linienverbreiterung ( $\Delta\nu_{1/2} = 1100$  Hz bei  $30^\circ\text{C}$ ) erfährt. Oberhalb von  $40^\circ\text{C}$  ist diese Verbreiterung so stark, dass kein Signal mehr beobachtet werden kann. Die extreme Verbreiterung der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen kann als direkte Konsequenz des dynamischen Austausches zwischen dem Dimer **16d** und dem entsprechenden Radikal **17d** betrachtet werden, der bei niedrigen Temperaturen zu langsam ist um deutliche spektrale Veränderung hervorzurufen, sich hinsichtlich einer Erhöhung der Temperatur aber durch eine merkliche Verkürzung der transversalen Relaxationszeit  $T_2$  äußert.

#### 4.2.3 ESR-Untersuchungen am Dipp-substituierten Bisdiazaphospholenyl **16d**

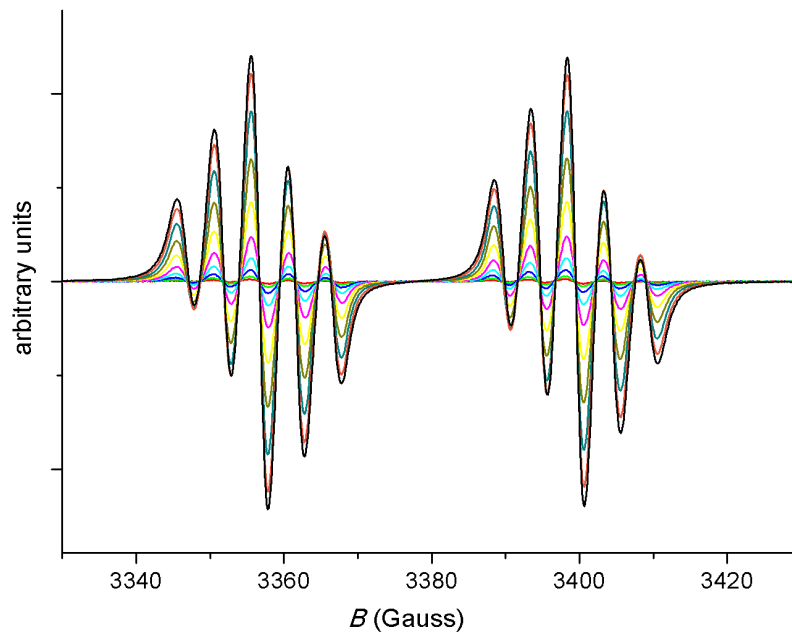
Durch Auflösen des isolierten Bisdiazaphospholenyls **16d** in Hexan wird eine dunkelgrüne Lösung erhalten, die bei Raumtemperatur ein ESR-Signal (**Abbildung 17**) aufweist,<sup>[125]</sup> welches dem  $7\pi$ -Bisdiazaphospholenyl-Radikal **17d**<sup>[92]</sup> zuzuordnen ist. Das Signal ( $g = 2.0021$ ) wird als Folge von Hyperfeinkopplungen in ein Dublett von Quintetts aufgespalten. Die Hyperfeinkopplung zum Phosphoratom ( $a(^{31}\text{P}) = 42$  G) entspricht dem Literaturwert<sup>[92]</sup>, während die Hyperfeinkopplung zu den beiden äquivalenten

Stickstoffatomen von  $a(^{14}\text{N}) = 5.0 \text{ G}$  geringfügig von dem literaturbekannten Wert von  $a(^{14}\text{N}) = 5.4 \text{ G}^{[92]}$  abweicht.



**Abbildung 17** X-Band ESR-Spektrum einer  $1.22 \pm 0.1 \text{ mM}$  Lösung von **17b** in Hexan bei 295 K

Ein vergleichbares Dissoziationsverhalten wie für **16d/17d** wurde bereits von *Lappert et al.* auch für **11b** abgeleitet und impliziert eine temperaturabhängige Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung, allerdings ist bisher keine Bestimmung der Gleichgewichtskonstante erfolgt.<sup>[33],[79]</sup> Im Fall der Gleichgewichtsreaktion zwischen **16d/17d** konnte durch quantitative VT-ESR-Messungen an einer Lösung mit definierter Gesamtkonzentration an **16d/17d** in Hexan oder Xylol ( $1.22 \pm 0.1 \text{ mM}$ ) eine stetige und vollständig reversible Zunahme der Signalamplitude und demzufolge auch der Konzentration an Radikal **17d** in Abhängigkeit von der Temperatur nachgewiesen werden (**Abbildung 18**). Die absolute Radikalkonzentration bei Raumtemperatur wurde durch Vergleich des Doppelintegrals des ESR-Signals mit dem Doppelintegral des unter gleichen Bedingungen gemessenen Signals einer kalibrierten Referenzprobe von Ultramarinblau mit bekannter Spinkonzentration ( $3.03 \pm 0.14 \cdot 10^{16} \text{ Spins/cm}^3$ , referenziert durch SQUID-Messungen) bestimmt.



**Abbildung 18** ESR-Spektren von **17b** in Hexan bei 240-340 K

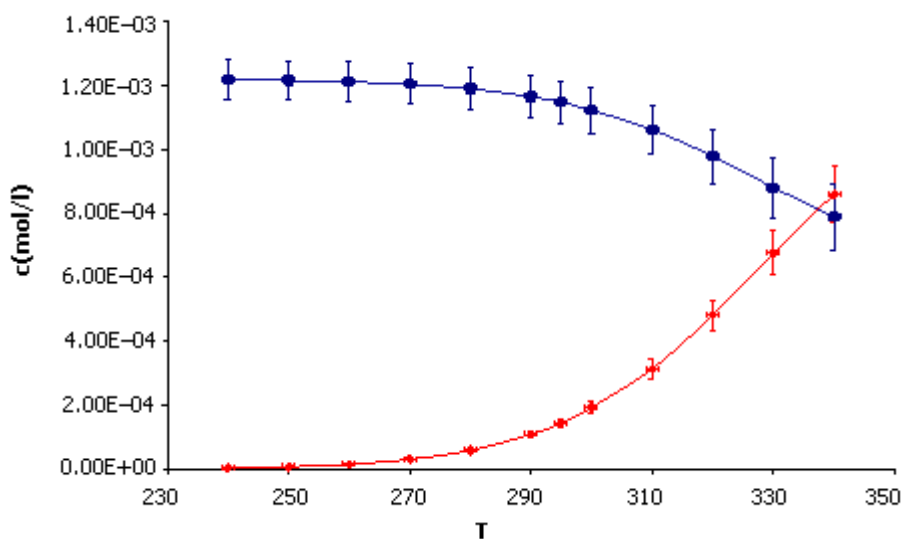
Die unbekannte Spinanzahl  $N_S^{\text{Probe}}$  ergibt sich nach **Gleichung 1** direkt aus dem Verhältnis der Doppelintegrale, da sich die Beiträge aufgrund gleichen Elektronenspins und identischer Messbedingungen gegenseitig aufheben.

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

- $N_S^{\text{Probe}}$  Spinanzahl der Probe in der Cavity
- $N_S^{\text{Ref}}$  Spinanzahl der Referenz [ $N_S$  (295K)] in der Cavity
- DI Doppelintegral
- S Elektronenspin
- $n_B(T)$  Boltzmann Faktor

Durch den Vergleich der entsprechenden nach der Basislinienkorrektur erhaltenen Doppelintegrale, unter Berücksichtigung der entsprechenden Boltzmannfaktoren wird unter Anwendung von **Gleichung 1** die Radikalkonzentration bei weiteren Temperaturen ermittelt. Aus der errechneten Spinanzahl der Probe und dem Volumen des ESR-Rohrs in der Cavity

wird die absolute Konzentration der Bisdiazaphospholenyl-Radikale **17d** bei Raumtemperatur (295 K) ermittelt. Die Gleichgewichtskonzentration des Diphosphans bei den einzelnen Temperaturen errechnet sich durch Differenzbildung der bekannten Gesamtkonzentration und der Radikalkonzentration. Durch Evaluierung der Temperaturabhängigkeit der erhaltenen Werte kann das Vorliegen gleicher Konzentrationen von **16d** und **17d** bei 338 K dokumentiert werden (**Abbildung 19**).



**Abbildung 19** Konzentration von **16d** (■) und **17d** (■) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Fehlerbalken entsprechen angenommenen Unsicherheiten von 10% für die jeweils gemessene Spinanzahl und die Ausgangskonzentration, sowie  $\pm 1\text{K}$  für die Temperatur.

Aus der bekannten Radikalkonzentration kann bei jeder Messtemperatur die Gleichgewichtskonstante nach **Gleichung 2** berechnet werden, aus deren Wert wiederum der Dissoziationsgrad  $\alpha = (\text{Anzahl der dissoziierten Moleküle})/(\text{Gesamtzahl der Moleküle})$  und die freie Dissoziationsenthalpie  $\Delta G_{\text{Diss}}^{295} = -RT \cdot \ln K$  ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) bestimmt werden können. Bei Raumtemperatur ( $T = 295 \text{ K}$ ) ergeben sich Werte von  $K_{\text{Diss}}^{295} = 1.8(5) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\alpha^{295} = 0.12$  und  $\Delta G_{\text{Diss}}^{295} = 26.8(8) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

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

Gleichung 2

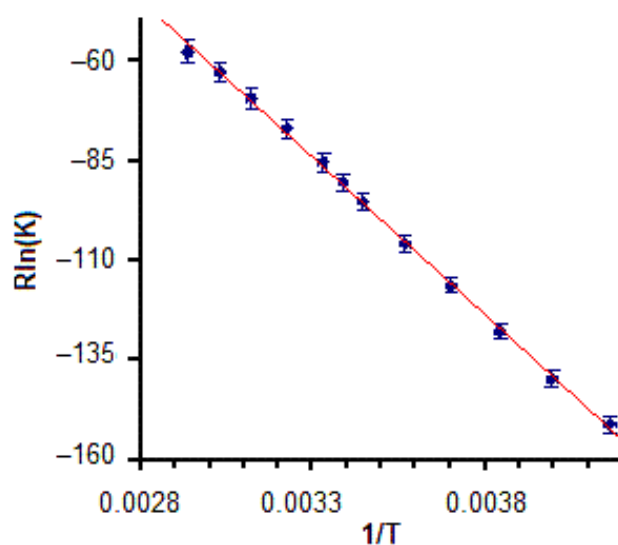
mit  $c_{Rad}(T) = \frac{N_S}{V_{Cavity}}$  und  $c_0 = 2[14d] + [13d]$

$c_0$  Ausgangskonzentration der Probe

$c_{Rad}(T)$  Radikalkonzentration der Probe

$V_{Cavity}$  Volumen der Cavity

Die Auftragung der Werte für  $R \cdot \ln(K_{Diss}(T))$  ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) gegen die reziproke Temperatur ergibt einen linearen Van't-Hoff-Plot, aus dessen Steigung die Dissoziationsenthalpie zu  $\Delta H_{Diss} = 78.8(8) \text{ kJ mol}^{-1}$  und aus dessen y-Achsenabschnitt die Dissoziationentropie mit  $\Delta S_{Diss} = 176(15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  berechnet werden kann (**Abbildung 20**).



**Abbildung 20** Van't-Hoff-Plot von  $R \ln(K_{Diss}(T))$  gegen  $1/T$ .

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Dissoziationsenthalpie mit quantenchemisch berechneten Dissoziationsenergien von  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das Modell eines Methylsubstituierten Bisdiazaphospholenyls **16e**<sup>[92]</sup> zeigt keine Übereinstimmung. Die Reaktion ist ungeachtet der elektronischen Stabilisierung des Radikals **17d** und der sterischen

Überladung des Dimeren **16d** endergonisch, auch wenn die Dissoziationsenthalpie mit  $79 \text{ kJ mol}^{-1}$  verglichen mit der durchschnittlichen PP-Bindungsenthalpie von  $214 \text{ kJ mol}^{-1}$  oder der Gasphasen-Dissoziationsenthalpien kleiner Diphosphane  $\text{R}_2\text{P-PR}_2$  ( $\text{R} = \text{H, Et, F, Cl, I}$ )<sup>[126-128],[129]</sup> mit  $239\text{-}368 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich geringer ist. Die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften sowie das Vorliegen einer deutlichen energetischen Barriere für die Dissoziation legen nahe, dass **16d** eher einem konventionellen sterisch anspruchsvollem Diphosphan mit einer lokalisierten PP-Bindung entspricht, als einem durch  $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung gebildeten labilen Dimer zweier Radikale, für das eine stärker delokalisierte Bindungssituation zu erwarten wäre.

Um den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten in **16d/17d** und den als Modellverbindungen für die quantenchemischen Rechnungen zugrunde gelegten *N*-Methylderivaten **16e/17e** als Ursache für die große Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Dissoziationsenthalpien ausschließen zu können, werden quantenchemische Berechnungen thermochemischer Daten bei der Gasphasen-Reaktion  $\text{16d,e} \rightleftharpoons 2 \text{17d,e}$  mit Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden durchgeführt. Geometrie-Optimierungen von **16d** mit dem häufig verwendeten B3LYP-Funktional resultieren in einer nicht tolerierbaren langen PP-Bindung, die vermutlich auf eine Überbewertung der sterischen Abstoßung zurückzuführen ist,<sup>[130]</sup> sodass das Funktional für die Modulation der Reaktionsenergetik als ungeeignet erachtet wird. Im Gegensatz dazu erzeugen die  $\omega\text{B97X-D}$ <sup>[131]</sup> und  $\text{M06-2X}$ <sup>[132]</sup> Funktionale, die weitreichende Wechselwirkungen und Dispersions-Korrekturen berücksichtigen, molekulare Strukturen, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturen stehen. Dass der berechnete PP-Bindungsabstand in **16e** kürzer als in **16d** ist, gibt die verminderte sterische Beanspruchung wieder (**Tabelle 5**).

	Methode *	P-P [Å]	$\Delta E_{zpe}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{298}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{298}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S_{298}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
<b>16d/17d</b>	$\omega$ B97X-D	2.323	120.5	129.9	5.9	416
	M06-2X	2.346	98.8	106.6	-18.4	419
	Exp.	2.320(1)	-	78.8(8)	26.4(8)	176(15)
<b>16e/17e</b>	$\omega$ B97X-D	2.258	94.4	95.8	33.3	
	M06-2X	2.260	101.4	103.3	39.4	

**Tabelle 5** PP-Bindungslängen für **16d,e**, Nullpunktschwingungs-korrigierte elektronische Energie  $\Delta E_{zpe}$ , Standardenthalpie  $\Delta H_{298}$ , freie Standardenthalpie  $\Delta G_{298}$  und Standardentropie  $\Delta S_{298}$  für die Reaktion **16d,e**  $\rightleftharpoons$  2 **17d,e**. \* (cc-pVDZ Basisatz)

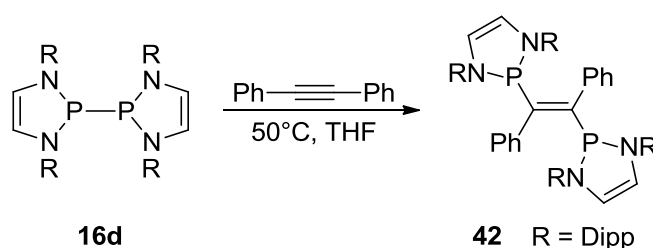
Im Unterschied zu den für die Dissoziation von **16e** quantenchemisch berechneten Daten<sup>[92]</sup> bleibt die Dissoziation von **16d, e** endotherm und zumindest für **16d** auch endergonisch. Die mit M06-2X/cc-pVDZ berechnete Reaktionsenthalpie ist mit 20 kJ mol<sup>-1</sup> weniger positiv als die mit dem  $\omega$ B97X-D Funktional, übertrifft aber immer noch mit 27 kJ mol<sup>-1</sup> die experimentell ermittelten Werte. Die Abweichung zwischen den berechneten  $\Delta G_{298}$ -Werten ist noch wesentlich größer und wahrscheinlich auf eine besonders große Abweichung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Entropietermen zurückzuführen. Eine Erklärung für eine solche große Diskrepanz könnte sein, dass nach einer kürzlich in der Literatur veröffentlichten Abschätzung<sup>[133]</sup> der Entropiebetrag zu  $\Delta G$  bei Raumtemperatur für Reaktionen in Lösung nur annähernd die Hälfte des entsprechenden Wertes für die Gasphase beträgt, sodass ein Vergleich zwischen den experimentellen und den berechneten Daten problematisch erscheint. Die mit Hilfe des M06-2X-Funktionals berechneten Dissoziationsenergien und Enthalpien von **16d, e** stimmen gut überein, während  $\omega$ B97X-D Berechnungen für **16d** höhere Werte als für **16e** voraussagen. Der daraus resultierende, auf den ersten Blick der Intuition widersprechende, Zusammenhang zwischen abnehmender Bindungslänge und geringerer Dissoziationsenergie steht im Einklang mit quantenchemischen Berechnungen an anderen Diphosphanen<sup>[121],[122]</sup> und könnte den Effekt stabilisierender Dispersionskräfte verdeutlichen,<sup>[134]</sup> die in **16d** größeren Einfluss als im kleineren und weniger gespannten **16e** haben sollten. Insgesamt dürfte das

Bisdiazaphospholenyl **16d** damit ein weiteres Beispiel darstellen, das die Bedeutung der Dispersionskräfte für Dissoziationsreaktionen großer Moleküle hervorhebt,<sup>[134]</sup> deren realistische Darstellung aufgrund der bekannten inhärenten Schwierigkeiten<sup>[92]</sup>, die nur eine ungenaue Schätzung der Dissoziationsenergien erlauben und in erster Linie vom verwendeten Basissatz abhängig sind, eine ungelöste Aufgabe bleibt.

#### 4.2.4 Studien der Reaktivität des Bisdiazaphospholenyls **16d** gegenüber CC-Mehrfachbindungssystemen

Infolge des Vorliegens erheblicher Anteile an Phosphanyl-Radikalen **17d** in Lösung bieten Additionsreaktionen von **16d** an Alkine und Alkene einen erfolgversprechenden Ansatz für Reaktivitätsstudien. Die Diphosphanierung von Alkinen wurde in den letzten Jahren als Synthesemethode für den Zugang zu 1,2-Bisphosphanylethenen entwickelt. Die Reaktionen können über einen radikalischen<sup>[60],[61]</sup> oder einen dipolaren<sup>[53],[66]</sup> Mechanismus verlaufen und durch die Polarität des Alkins gesteuert werden.

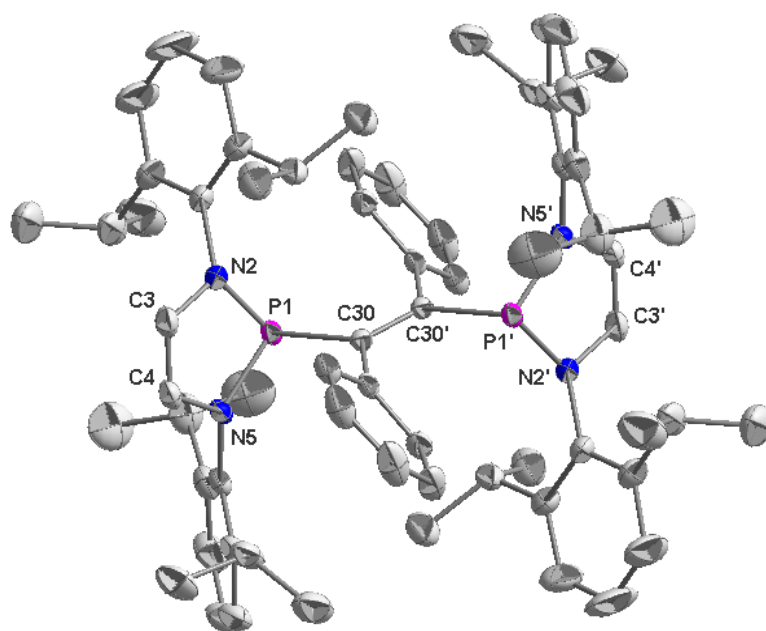
Das aus der Umsetzung von **16d** mit Tolan bei 50°C erhalten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt ein einziges Hauptprodukt mit einem Singulett bei 117 ppm, neben wenig intensiven Signalen von Hydrolyseprodukten und weist damit auf einen einheitlichen Reaktionsverlauf hin. Nach Aufarbeitung aus Diethylether wird das 1,2-Bisphosphan **42** in kristalliner Form isoliert (**Schema 26**).



**Schema 26** Diphosphanierung mit elektronenreichem Tolan



Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen geht hervor, dass **42** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert und zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle aufweist (**Abbildung 21**). Zudem besitzt **42** eine kristallographische  $C_i$ -Symmetrie, wobei sich das Inversionszentrum im Mittelpunkt des Ethylen-Rückgrats befindet und die zweite Hälfte des Moleküls durch die Symmetrieeoperatoren #1:  $-x + 1, -y + 2, -z + 1$  und #2:  $-x + 2, -y + 1, -z + 2$  generiert wird. Im Einklang mit der  $C_i$ -Symmetrie besitzt die Doppelbindung *E*-Konfiguration. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind **Tabelle 6** zu entnehmen.



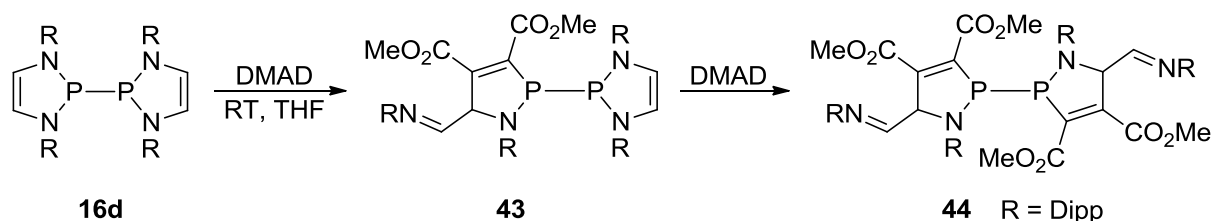
**Abbildung 21** Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **42**. Die Wasserstoffatome und Lösungsmittel sind der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Symmetrieeoperator zur Erzeugung der zweiten Hälfte des zentrosymmetrischen Moleküls: #1:  $-x + 1, -y + 2, -z + 1$ .

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]				Ausgewählte Bindungswinkel in [°]	
Molekül 1		Molekül 2		Molekül 1	
P1 – C30	1.882(3)	P2 – C65	1.879(3)	N(5) – P(1) – N(2)	89.43(14)
P1 – N2	1.734(3)	P2 – N40	1.734(3)	N(5) – P(1) – C(30)	104.91(15)
P1 – N5	1.725(3)	P2 – N37	1.738(3)	C(30)#1 – C(30) – P(1)	117.0(3)
C3 – C4	1.320(5)	C38 – C39	1.322(5)	Molekül 2	
C30 – C30'	1.363(6)#1	C65 – C65'	1.357(6)#2	N(40) – P(2) – N(37)	89.64(14)
				N(40) – P(2) – C(65)	104.67(14)
				C(65)#2 – C(65) – P(2)	116.1(3)

**Tabelle 6** Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und –winkel in [°] für die beiden unabhängigen Moleküle von **42**

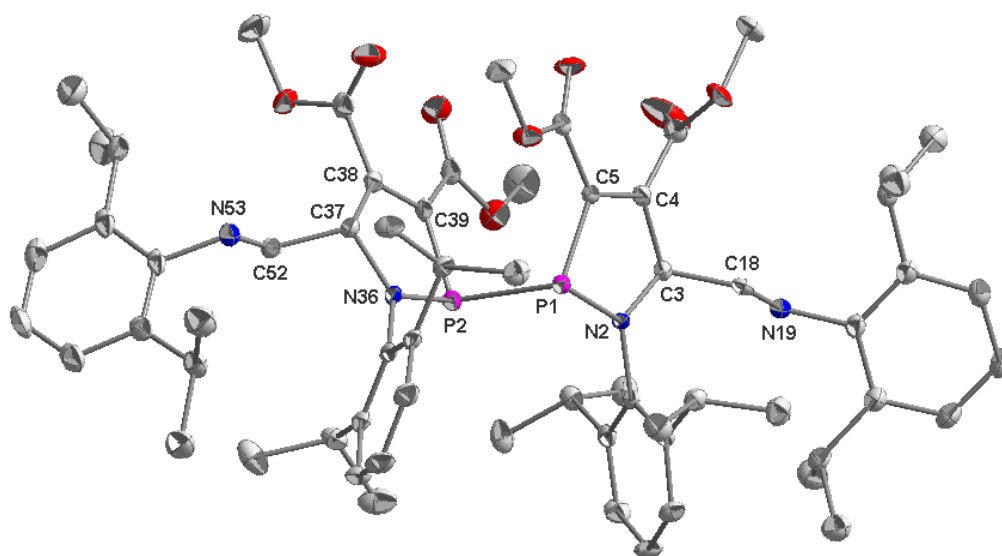
In der leichten Addition von **16d** an Tolan zeigt sich ein signifikanter Unterschied zum Verhalten der in **Kapitel 2.2.1** behandelten unsymmetrischen Diphosphane. Das dort beobachtete Ausbleiben einer Reaktion unter ähnlichen Bedingungen ist darauf zurückzuführen, dass die Diphosphane selbst bei Temperaturen oberhalb von 100°C keine homolytische PP-Bindungsspaltung eingehen<sup>[66]</sup> und andererseits die geringe Elektrophilie von Tolan unzureichend für eine dipolare Diphosphanierung ist.<sup>[53],[66]</sup> Die angesichts der merklichen Dissoziation von **16d** in Radikale **17d** naheliegende Erklärung der Bildung von **42** über eine radikalische Diphosphanierung wird auch durch die Stereochemie der Addition untermauert: Das Vorliegen einer *E*-konfigurierten Doppelbindung ist sehr gut mit einem radikalischen Mechanismus vereinbar,<sup>[60],[61]</sup> während dipolare Additionen an Alkine stereospezifisch zu *Z*-Alkenen führen.<sup>[53],[68-70],[74]</sup> Angesichts der langen Reaktionszeiten von vier Stunden bei 50°C (oder mehrerer Stunden bei Raumtemperatur) kann gefolgert werden, dass die Radikalbildung offensichtlich nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Diphosphanierung ist. Um zu überprüfen, ob der Elektronenbedarf des Alkins einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion hat, wurde nachfolgend auch die Reaktivität von **16d** gegenüber dem elektronenarmen Alkinen Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) untersucht. Eine Umsetzung bei Raumtemperatur liefert unter Verbrauch von zwei

Äquivalenten DMAD das Diphosphan **44** das in guten Ausbeuten isoliert (**Schema 27**) und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte (**Abbildung 22**).



**Schema 27** Diphosphanierung mit elektronenarmen DMAD

Die Verbindung **44** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Im Kristall liegen isolierte Moleküle ohne signifikante intermolekulare Wechselwirkungen vor; wichtige Bindungslängen und -winkel sind in der **Tabelle 7** zusammengefasst.



**Abbildung 22** Molekülstruktur im Kristall von **44**. Die dargestellten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Das Diphosphan **44** zeigt gegenüber einer normalen PP-Einfachbindungslänge von  $2.22 \pm 0.08 \text{ \AA}$ <sup>[68]</sup> einen PP-Abstand von  $2.2862(9) \text{ \AA}$ , der aber immer noch kürzer als in den literaturbekannten unsymmetrische Diphosphanen **1a,b**,<sup>[70]</sup> **4**,<sup>[72]</sup> **22**<sup>[99]</sup> ist. Anstelle der Diazaphospholenringe liegen Dihydro-Azaphosphol-Ringe vor die eine *gauche*-Anordnung

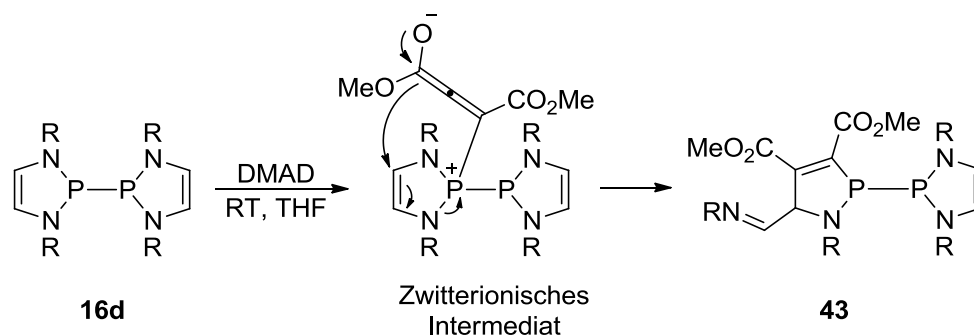
zueinander aufweisen. Die endocyclischen CC-Bindungslängen mit 1.336(3) Å und 1.331(3) Å weisen im Vergleich zu den literaturbekannten exocyclischen Bindungen eines Ethylenrückgrats mit 1.344(4) Å<sup>[74]</sup> eine deutliche Verkürzung auf. Die beiden exocyclischen Iminogruppen sind mit 1.261(3) Å ebenfalls gegenüber den endocyclischen CN-Bindungen im Diazaphosphenring stark verkürzt.

Ausgewählte Bindungslängen in [Å]				Ausgewählte Bindungswinkel in [°]	
P1 – P2	2.2862(9)	C18 – N19	1.261(3)	N2 – P1 – C5	89.03(11)
P1 – N2	1.709(2)	P2 – C39	1.817(3)	C4 – C5 – P1	112.93(18)
N2 – C3	1.468(3)	C38 – C39	1.331(3)	C3 – N2 – P1	117.42(15)
C3 – C4	1.506(3)	C37 – N36	1.476(3)	N36 – P2 – C39	89.06(11)
C4 – C5	1.336(3)	N36 – P2	1.709(2)	C38 – C39 – P2	112.55(19)
C5 – P1	1.813(2)	C37 – C52	1.509(3)	C37 – N36 – P2	117.46(15)
C3 – C18	1.509(3)	C52 – N53	1.261(3)	N2 – P1 – P2	102.59(7)
				C5 – P1 – P2	104.83(8)
				N36 – P2 – P1	101.57(7)
				C39 – P2 – P1	105.20(8)

**Tabelle 7** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **44**

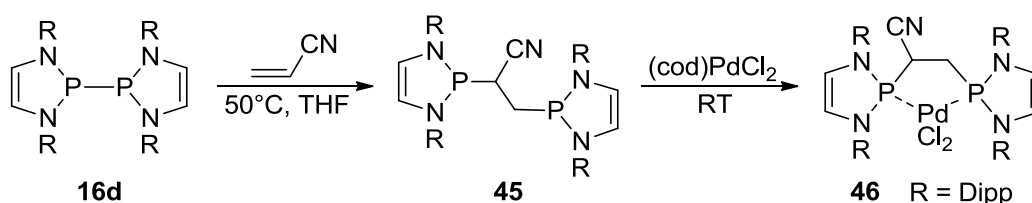
<sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen der Reaktion äquimolarer Mengen von **16d** und DMAD bei –20°C belegen, dass die Reaktion zunächst ein unsymmetrisches Diphosphan **43** liefert, das ein AX-Spinsystem mit chemischen Verschiebungen von 155.2 ppm und 137.0 ppm sowie eine für unsymmetrische Diphosphane charakteristische <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante von 371 Hz aufweist. Die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent DMAD bei derselben Temperatur führt dann zum Zielprodukt **44**, dessen Entstehung durch Auftreten eines Singulett bei 112.8 ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum und eine deutliche Farbänderung von dunkelblau nach rot dokumentiert wird. Interessanterweise zeigen Reaktionslösungen die gleichzeitig **16d/17d** und die Additionsprodukte **43**, **44** enthalten, dass sie auch bei 30°C in ihrer Zusammensetzung stabil sind und keiner Äquilibrierung unterliegen, die bei einer Radikalreaktion zu erwarten wäre. Beide Teilreaktionen verlaufen innerhalb des zum Mischen der Reagenzien und Aufnahme eines <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums benötigten Zeitraums mit

quantitativem Umsatz. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird für die Bildung des Primärprodukts **43** ein radikalischer Verlauf ausgeschlossen. Unter Anwendung allgemein akzeptierter Konzepte zur Erklärung der Reaktionen elektronenarmer Alkine mit (Di)phosphanen<sup>[53],[135],[136]</sup> wird ein Mechanismus für die beispiellose Öffnung des *N*-heterozyklischen Rings von **16d** unter der Annahme eines nukleophilen Angriffs der Phosphan-Einheit an die CC-Dreifachbindung des Alkines postuliert, der zur Bildung eines zwitterionischen Intermediats mit Allenstruktur führt (**Schema 28**), dessen Isomerisierung die formale Ringmetathese induziert. Die Reaktion eines weiteren Moleküls DMAD mit der zweiten Phosphan-Einheit vervollständigt die Entstehung von **44**.



**Schema 28** Postulierter Mechanismus der Ringöffnungsmetathese

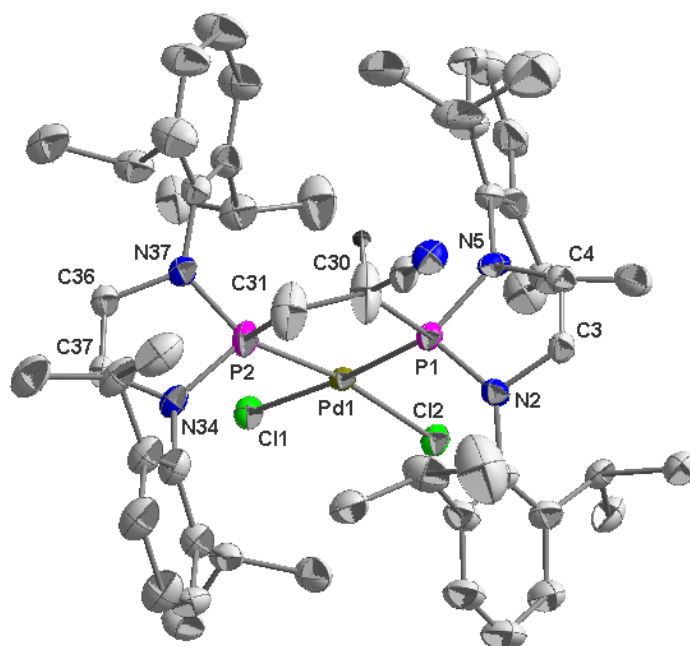
Die mögliche Nutzung von **16d** zur Diphosphanierung elektronenarmer Alkene wurde anhand der Reaktion mit Acrylnitril untersucht. Zwölfstündiges Erhitzen einer Lösung beider Komponenten bei 50°C in THF lieferte ein einheitliches Reaktionsprodukt (**Schema 29**).



**Schema 29** Diphosphanierung mit Acrylnitril und Synthese des Übergangmetallkomplexes **46**

Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale des Reaktionsproduktes zeigen die charakteristische Aufspaltung eines AX-Spinsystems mit chemischen Verschiebungen von 116.1 ppm und 111.6 ppm sowie einer <sup>3</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten von 13 Hz, die mit dem Vorliegen des erwarteten

Additionsproduktes **45** (*Schema 29*) vereinbar ist. Die direkte Umsetzung mit (cod)PdCl<sub>2</sub> lieferte quantitativ ein neues Produkt, das nach Aufarbeitung in 31%-iger Ausbeute isoliert werden konnte. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale dieses Produktes sind mit 124.8 ppm und 115.9 ppm gegenüber dem freien Liganden **45** zu tieferem Feld verschoben, und die <sup>3</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante ist mit 29 Hz etwas vergrößert; beide Effekte können als typisch für die Bildung eines fünfgliedrigen Chelatkomplexes angesehen werden<sup>[137]</sup> und legen nahe, dass das Produkt die Konstitution des Pd-Komplexes **46** besitzt. Diese Annahme konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei belegt werden. Der Chelatkomplex **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>/*c* mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen (*Abbildung 23*). Angesichts einer Fehlordnung der Rückgrat-Kohlenstoffatome C30 und C31, die nicht aufgelöst werden konnte, wird es als nicht sinnvoll erachtet die Abstände im Chelatring, sowie dessen Konformation zu diskutieren, alle übrigen Abstände weisen keine Besonderheiten auf.



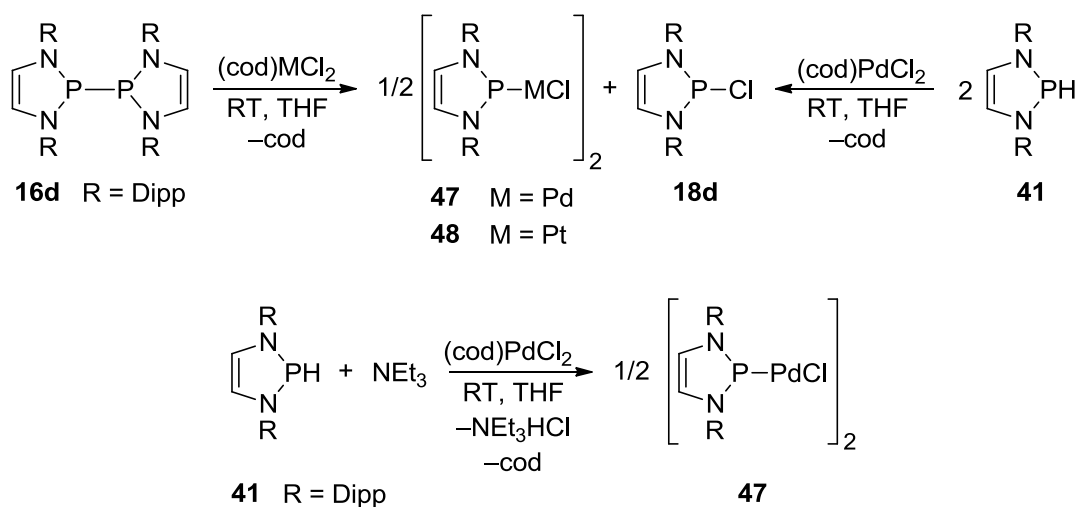
**Abbildung 23** Molekülstruktur im Kristall eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **46**. Die dargestellten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Lösungsmittel sind zur besseren Übersicht weggelassen.

#### 4.2.5 Studien zur Reaktivität des Bisdiazaphosphenyls **16d** gegenüber

##### (cod)MCl<sub>2</sub> (M = Pd, Pt)

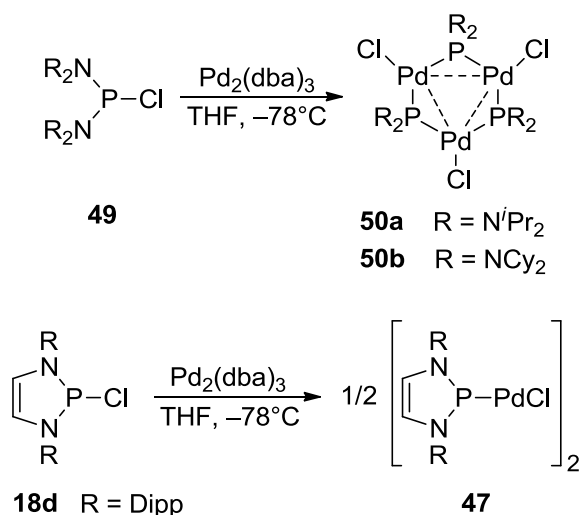
Da (Di)phosphane eine Vielzahl stabiler Pd- und Pt-Komplexe ausbilden, erschien es sinnvoll die Reaktivität von **16d** gegenüber (cod)MCl<sub>2</sub> (M = Pd, Pt) zu untersuchen, um grundlegende Informationen über die Ligandeneigenschaften zu erhalten, wobei überraschende Resultate erhalten wurden.

Die Reaktion äquimolarer Mengen an **16d** mit (cod)MCl<sub>2</sub> (M = Pd, Pt) in THF bei Raumtemperatur erfolgte augenblicklich zu tiefgefärbten Niederschlägen die im weiteren Verlauf dem dimeren Palladium- **47** und Platin-Komplex **48**, [(NHP)MCl]<sub>2</sub>, (NHP = *N*-heterozyklisches Phosphenium) zugeordnet wurden. In der Reaktionslösung konnte zudem das P-Chloro-Diazaphosphenol **18d** nachgewiesen werden. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die in **Schema 30** dargestellte stöchiometrische Reaktion abgelaufen ist. Die gleichen Reaktionsprodukte können ebenfalls bei der Reaktion von zwei Äquivalenten des P-Hydrido-Diazaphosphenols **41** mit (cod)PdCl<sub>2</sub> nachgewiesen werden. In Gegenwart von stöchiometrischen Mengen eines Säurefängers wie Triethylamin kann hierbei die Bildung von **18d** als Nebenprodukt vermieden werden, wodurch der Palladiumkomplex **47** als einziges phosphorhaltiges Reaktionsprodukt in hoher Atomeffizienz aus der Reaktion äquimolarer Mengen **41** und (cod)PdCl<sub>2</sub> erhalten wird.



**Schema 30** Synthesewege für die Zweikern-Komplexe **47**, **48**

Dementgegen liefert die Reaktion von **41** mit (cod)PtCl<sub>2</sub> <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachweisbare Platin-Hydrid-Komplexe, deren exakte Zusammensetzung jedoch nicht geklärt werden konnte. Eine weitere Synthese für **47** konnte letztendlich in Analogie zur Darstellung der trimeren Komplexe [{μ-(R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P}PdCl]<sub>3</sub> **50a, b** nach *Dyer et al.*<sup>[138]</sup> (**Schema 31**), ausgehend vom P-Chloro-Diazaphospholen **18d** und der entsprechenden Menge an Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> erschlossen werden. Angesichts der Abwesenheit von Signalen weiterer phosphorhaltiger Produkte in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Reaktionslösungen wird angenommen, dass die Bildung aller Metallkomplexe quantitativ und spezifisch erfolgt. Während **47** als feinkristalliner Niederschlag im Verlauf der einzelnen Reaktionen ausfällt, erfolgt die Isolierung von **48** nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Nebenproduktes mit Diethylether.



**Schema 31** Synthese der Komplexe **50a, b**<sup>[138]</sup> und **47** ausgehend von Diaminochlorphosphanen und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>

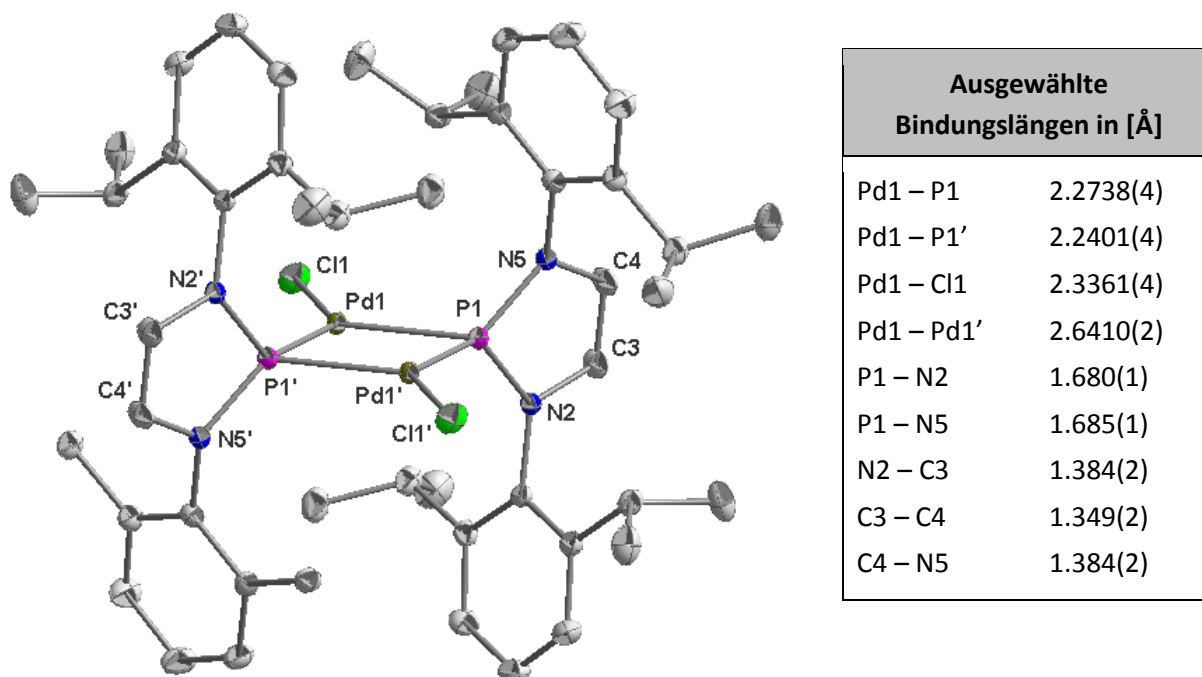
Beide Komplexe **47** und **48** wurden als intensiv dunkel gefärbte, diamagnetische und somit ESR-stille, luftstabile Feststoffe erhalten. Der Palladium-Komplex **47** ist mäßig löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN und unlöslich in Kohlenwasserstoffen und Ethern (Et<sub>2</sub>O, THF, DME). Der Platin-Komplex **48** weist generell eine bessere Löslichkeit in polaren Solventien (ausgenommen in Et<sub>2</sub>O) auf und ist gleichfalls unlöslich in Kohlenwasserstoffen.



Die dimere Natur beider Metallkomplexe konnte aus ESI-Massenspektren und der charakteristischen Pseudotriplett-Aufspaltungen der  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Protonen im *N*-heterozyklischen Ring bei 6.03 ppm (**48**) und 8.82 ppm (**47**) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgeleitet werden. Angesichts der aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ableitbaren chemischen Äquivalenz der beiden Phosphenium-Einheiten muss eine symmetrische Molekülstruktur vorliegen, in der entweder zwei verbrückende Phosphenium- und zwei terminale Chlorid-Liganden oder umgekehrt zwei terminale Phosphenium- und zwei verbrückende Chlorid-Liganden vorliegen. Das Vorliegen eines halogenidverbrückten Dimers erscheint angesichts der beobachteten Multiplizität der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Ringprotonen als wenig wahrscheinlich; in solchen Komplexen sollten die  $J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten kleine oder sogar verschwindende Beiträge aufweisen, die mit der Multiplizität der beobachteten Pseudo-Triplets nicht vereinbar sind. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebung des Palladium-Komplexes **47** von 225.1 ppm ist wesentlich geringer als in den trimeren Komplexen von *Dyer et al.* mit 346.1 ppm (**50a**<sup>[138]</sup>) und 351.1 ppm (**50b**<sup>[138]</sup>), wobei die Differenz allerdings ähnlich groß ist wie die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der freien Phospheniumionen von  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}^+$ <sup>[139]</sup> mit 313 ppm und 205 ppm für das 1,3-Bisdiisopropylphenyl-diazaphospholeniumion<sup>[102]</sup>. Angesichts der starken Entschirmung kann die ursprüngliche Einordnung der trimeren Komplexe als dreikernige triangulare Cluster mit verbrückenden Phosphidoliganden<sup>[138]</sup> in Frage gestellt und stattdessen eine Formulierung als Mehrkern-Phospheniummetall(0)halogenide postuliert werden, in denen eine Stabilisierung der nullwertigen Palladium-Atome durch Chlorid-verbrückende  $\{(R_2N)_2P^+\}$ -Einheiten erfolgt. Der Platin-Komplex **48** weist ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei 26.9 ppm und somit eine bemerkenswerte Hochfeldverschiebung von 198 ppm gegenüber **47** auf, die einige Zweifel in Hinsicht auf die strukturelle Ähnlichkeit beider Spezies aufkommen lässt. Die Anwesenheit einer analogen  $M_2P_2$ -Anordnung konnte allerdings aus  $^{31}\text{P}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Untersuchungen an **48** abgeleitet werden. Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum weist ein Signal bei -3078 ppm mit einer Tripletttaufspaltung von  $^1J_{\text{PPt}} = 5000$  Hz auf, nach der jedes der beiden chemisch äquivalenten Metallatome von zwei Phosphor-Donorliganden koordiniert wird. Das im  $^{31}\text{P}$ -NMR beobachtete zentrale Singulett wird von zwei Sätzen von Satelliten begleitet, die durch  $^1J_{\text{PPt}}$ -Kopplungen hervorgerufen werden. Während dabei für das  $P_2(^{195}\text{Pt})_1$ -Isotopomer die

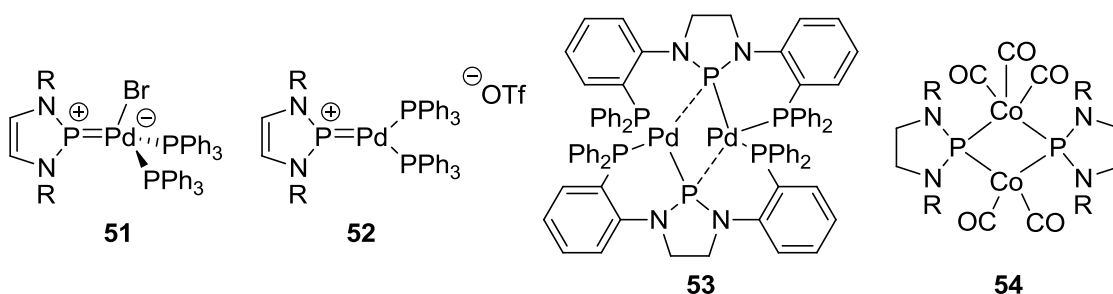
erwartete Dublettaufspaltung vorgefunden wird, ergeben sich für das  $P_2(^{195}\text{Pt})_2$ -Isotopomer zwei Linien, die den äußeren Linien eines Triplets mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{Pt}} = 5000$  Hz zugeordnet werden können. Die beobachteten Aufspaltungen sind nur durch die Anwesenheit eines analogen  $M_2P_2$ -Rings mit verbrückenden Phosphenium-Liganden, wie er ebenfalls für **47** postuliert wurde, zu erklären.

Die aus spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturen können durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Beide Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Im Kristall liegen isolierte Moleküle mit kristallographischer  $C_2$ -Symmetrie vor, die keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen aufweisen. Der Palladium-Komplex **47** (**Abbildung 24**) weist einen planaren, parallelogrammförmigen  $P_2Pd_2$ -Ring auf, in dem sich die Bindungslängen der unmittelbar benachbarten Bindungen



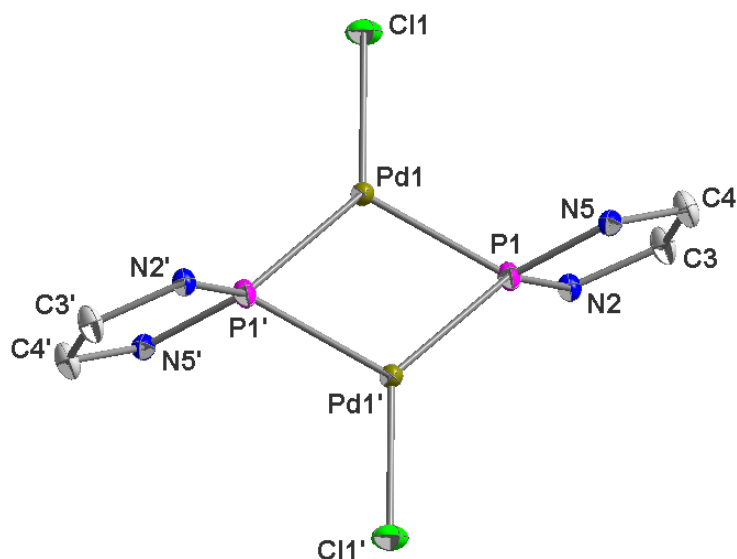
**Abbildung 24** Molekülstruktur im Kristall von **47** und ausgewählte Bindungsparameter. Die dargestellten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieoperator zur Erzeugung der zweiten Hälfte des zentrosymmetrischen Moleküls:  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

nur geringfügig voneinander unterscheiden ( $P1-Pd1$  2.2738(4) Å im Vergleich zu  $P1-Pd1'$  2.2401(4) Å) und die gegenüberliegenden hingegen gleich bleiben. Der  $Pd-P-Pd$ -Winkel ist mit  $71^\circ$  wesentlich kleiner als der  $P-Pd-P$ -Winkel mit  $109^\circ$ . Die  $Pd-P$ -Bindungen von **47** sind naturgemäß länger als in den von *Caputo et al.*<sup>[140]</sup> beschriebenen Phosphenium-Komplexen **51** (2.117(2) Å) und **52** (2.1229(11) Å), die eine terminale Koordination der Phosphenium-Liganden aufweisen und unter Zuhilfenahme einer Phosphor-Palladium-Doppelbindung beschrieben werden. Eher kann eine Einordnung zwischen den deutlich unterschiedlichen  $PP$ -Bindungslängen des zweikernigen Palladium-Komplexes **53**<sup>[141]</sup> von 2.162(2) Å und 2.498(2) Å erfolgen (**Schema 32**).



**Schema 32** Einkern- und Zweikern Phosphenium-Palladium(0)-Komplexe<sup>[140-142]</sup>

Die beiden verbrückenden, planaren Diazaphospholenringe stehen senkrecht zur  $P_2Pd_2$ -Ringebene (Diederwinkel  $89.1^\circ$ ) und zugleich parallel zueinander (Diederwinkel  $0^\circ$  zwischen den beiden  $PN_2C_2$ -Ebenen). Die Winkel zwischen den  $P1-Pd1/P1-Pd1'$ -Bindungen und der eingeschlossenen NHP-Ringebene betragen  $50^\circ$  und  $22^\circ$ , sodass die Diazaphospholen-Einheiten demzufolge eine asymmetrische Koordination aufweisen (siehe **Abbildung 25**). Die Chlorid-Liganden liegen in der  $P_2Pd_2$ -Ringebene, weisen aber eine deutliche Asymmetrie in den  $Cl-Pd-P$ -Winkeln von  $134.4^\circ$  ( $Cl1-Pd1-P1'$ ) und  $117.3^\circ$  ( $Cl1-Pd1-P1$ ) auf. Die  $PN$ -,  $CN$ - und  $CC$ -Bindungslängen der  $PN_2C_2$ -Ringe entsprechen denen der literaturbekannten  $P$ -Chloro-Diazaphospholene und der  $N$ -heterozyklischen Phosphenium-Kationen.<sup>[102]</sup>

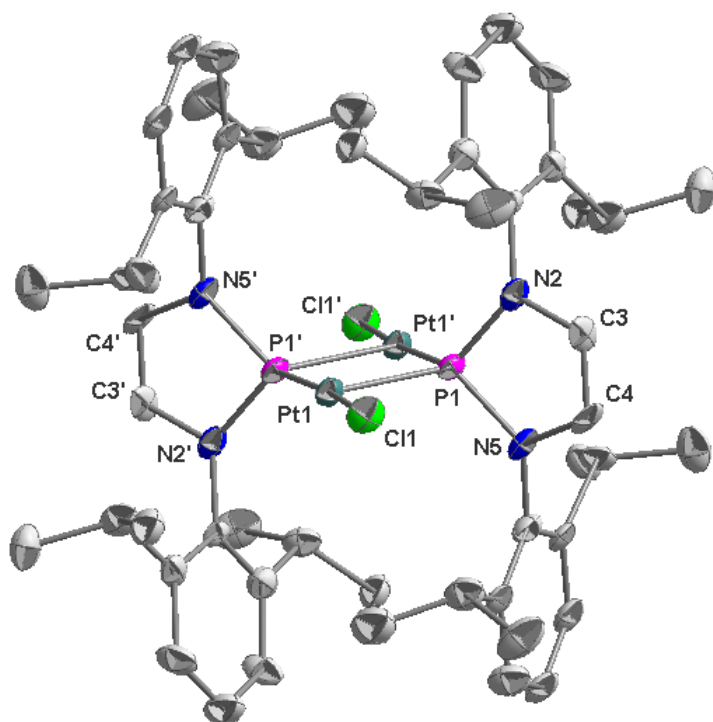


**Abbildung 25** Reduzierte Darstellung des  $\text{Pd}_2\text{P}_2(\text{NHP})_2$ -Kerns im Komplex **47**

Werden die Unterschiede in den Pd-P-Abständen und den P-Pd-Cl-Winkeln sowie die Anordnung der Diazaphospholenringe zusammen betrachtet, kann die beobachtete molekulare Struktur als Darstellung eines frühen Stadiums der Dissoziation eines hypothetischen Zweikernkomplexes mit idealer  $D_{2h}$ -Symmetrie in zwei monomere Cl-Pd-NHP-Einheiten mit linearer Koordination des Metalls und einem planaren trikoordinierten Phosphoratom postuliert werden. Qualitativ ist die Koordination der Chlorid- und Phosphenium-Liganden ähnlich wie in den dreikernigen triangularen Clustern **50a, b**, deren strukturelle Fehlordnung allerdings einen sinnvollen quantitativen Vergleich ausschließt. Der unterschiedliche Aggregationsgrad in den Verbindungen **47** und **50a, b** kann vermutlich auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Phosphenium-Einheiten zurückgeführt werden. Die unsymmetrische  $\mu$ -verbrückende Koordination der Aminophosphenium-Liganden ähnelt der halbverbrückenden Koordinationsweise von Carbonylliganden und tritt gleichfalls in den bekannten Dipalladium- und Dikobalt-Phospheniumkomplexen **53**<sup>[141]</sup>, **54**<sup>[142]</sup> auf, in denen die geometrische Verzerrung allerdings durch die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der Metallzentren oder durch die geometrischen Erfordernisse der Chelatringe erleichtert wird. Eine weitere Besonderheit von **47** ist ein relativ kurzer Metall-Metall-Abstand von 2.6410(2) Å, der nur etwas größer ist als

der aus den Kovalenzradien berechnete Abstand von 2.58 Å und in guter Übereinstimmung mit Pd-Pd-Abständen dimerer Pd(I)-Komplexe ( $2.72 \pm 0.1 \text{ Å}$ )<sup>[143]</sup> steht.

Die molekulare Struktur des Platin-Komplexes **48** (**Abbildung 26**) zeichnet sich zwar durch die gleiche Topologie wie **47** aus, weist aber eine Abweichung der koordinativen Umgebung der Phosphor- und Platin Atome auf.

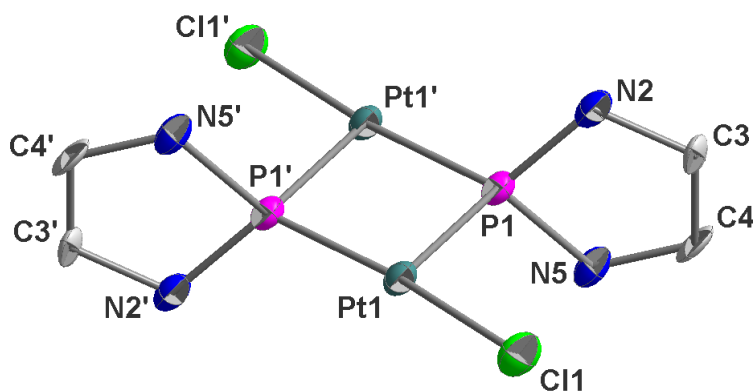


Ausgewählte Bindungslängen in [Å]	
Pt1 – P1	2.239(3)
Pt1 – P1'	2.179(3)
Pt1 – Cl1	2.268(3)
Pt1 – Pt1'	3.360(1)
P1 – N2	1.668(11)
P1 – N5	1.654(10)
N2 – C3	1.375(15)
C3 – C4	1.342(17)
C4 – N5	1.373(16)

**Abbildung 26** Molekülstruktur von **48** im Kristall und ausgewählte Bindungsparameter. Die dargestellten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieeoperator zur Erzeugung der zweiten Hälfte des zentrosymmetrischen Moleküls:  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Die parallelogrammartige Gestalt des zentralen  $P_2Pt_2$ -Rings ist aufgrund der größeren Alternanz benachbarter Bindungen (Pt1-P1 2.239(3) Å und Pt1'-P1 2.179(3) Å) noch stärker ausgeprägt. Die verbrückenden NHP-Einheiten zeigen wie in **47** eine vergleichbare Neigung, wobei die lokale P1-N2-N5-Ebene mit den P1-Pt1- und P1-Pt1'-Vektoren Winkel von 57° und 42° aufspannt. Die Koordinationsgeometrie der Pt-Atome ist wie die der Pd-Atome in **47** planar, ist aber eher nicht als verzerrt trigonal, sondern vielmehr als T-förmig zu beschreiben, wobei die annähernd kollinear angeordneten P1'-Pt1- und Pt1-P1-Bindungen

den waagerechten T-Strich darstellen (**Abbildung 27**). Als Folge dieser Verzerrung sind die endocyclischen Winkel P-Pt-P mit  $81.0(1)^\circ$  wesentlich kleiner und die Pt-P-Pt-Winkel mit  $99.0(1)^\circ$  größer als in **47** (P-Pd-P  $108.39(1)^\circ$ , Pd-P-Pd  $71.61(1)^\circ$ ), und der Pt-Pt-Abstand vergrößert sich auf einen Wert von  $3.360(3) \text{ \AA}$ , angesichts dessen jegliche Bindungswechselwirkung ausschlossen werden kann. Die Bindungen im Diazaphospholenring von **48** sind etwas kürzer als in **47** und liegen etwas näher an den Bindungslängen in Phospheniumionen<sup>[102]</sup>; im Gegensatz zu den freien Kationen liegt der  $\text{PN}_2\text{C}_2$ -Ring aber in einer Envelope-Konformation vor. Die Pt1-Cl1-Bidnungen sind mit  $2.268(3) \text{ \AA}$  etwas kürzer als normale PtCl-Bindungsabstände von  $2.33 \pm 0.04 \text{ \AA}$ <sup>[144]</sup>.



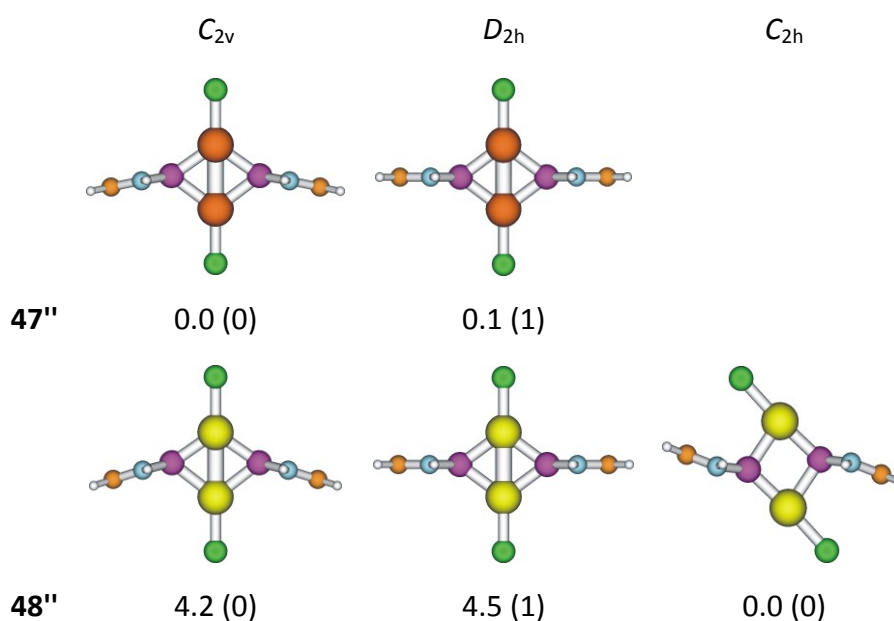
**Abbildung 27** Reduzierte Darstellung des  $\text{Pt}_2\text{P}_2(\text{NHP})_2$ -Kerns von **48**

Angesichts der molekularen Strukturen der Zweikern-Komplexe **47** und **48** ergeben sich die gleichen grundlegenden Schwierigkeiten in der Interpretation der Metall-Ligand-Wechselwirkung, wie sie auch für andere Phosphenium-Komplexe diskutiert wurden.<sup>[141]</sup> Grundsätzlich werden zwei extreme Beschreibungen zur Interpretation der Bindungsverhältnisse zugrunde gelegt. Die NHP-Einheiten werden dabei entweder als anionische Phosphidoliganden betrachtet, die als  $\mu$ -verbrückende 4-Elektronen- $\sigma/\pi$ -Donoren an zwei Metall(II)-zentren binden, oder als Phosphenium-Kationen, die als  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor-Liganden an zwei nullwertige Metallatome koordinieren. Im Fall des Palladium-Komplex **47** erscheint angesichts des kurzen Metall-Metall-Abstands noch eine weitere Beschreibung denkbar, nach der zwei  $\sigma$ -gebundene Pd(I)-Zentren mit zwei Chloridionen und zwei neutralen, antiferromagnetisch gekoppelten Diazaphospholenyl-

Radikalen zu einem diamagnetischen Produkt kombiniert werden. Angesichts der allgemeinen Auffassung von *N*-heterozyklischen Phospheniumionen als Elektrophile erscheint die Darstellung von **47**, **48** als Metall(0)-Komplexe mit formalen kationischen NHP-Liganden am ehesten als angemessen, allerdings sollten im Hinblick auf neuste Berichte über variable elektronische Eigenschaften (“non-innocence“) *N*-heterozyklischer Phospheniumionen<sup>[141]</sup> und die Existenz neutraler Diazaphospholenyl-Radikale<sup>[92],[125]</sup> alternative Beschreibungen nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

Um einem Verständnis der Bindungsverhältnisse näher zu kommen, wurden DFT-Rechnungen<sup>[145]</sup> an geeigneten Modellverbindungen durchgeführt, um Aufschluss über die individuelle elektronische Struktur der Zweikernkomplexe **47** und **48** zu erhalten. In der Annahme, dass die peripheren Isopropyl-Gruppen einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die elektronische Struktur des  $P_2M_2$ -Kerns besitzen, wurden erste quantenchemische Rechnungen an den *N*-Phenyl-substituierten Modellverbindungen **47'** und **48'** durchgeführt. Diesen Studien zufolge liegt nur eine schwache Wechselwirkung des molekularen Kerns mit den Substituenten an den Stickstoffatomen vor, sodass die berechneten molekularen Geometrien und Elektronenpopulationen denen der NH-substituierten Spezies **47''** und **48''** ähnlich sind. Aufgrund der rechnerisch einfacheren Handhabbarkeit dieser Verbindungen wurden sie als Modell für umfassendere Berechnungen der elektronischen Struktur verwendet. In Anbetracht der strukturellen Unterschiede von **47** und **48** erfolgte zunächst die Suche nach möglichen stationären Punkten auf den Hyperflächen der potenziellen Energie der Modellkomplexe **47''** und **48''**. Hierzu wurden Energieoptimierungen in unterschiedlichen beschränkten Symmetrien ( $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $D_{2h}$ ) durchgeführt und Studien zur Bestimmung der besten Kombination aus Dichtefunktional (BP86, B3LYP, M06-2X, PBE1PBE) und Basissatz (cc-pVDZ(-PP), cc-pVTZ(-PP), def2-TZVP, def2-TZVPD, def2-TZVPPD) zur Etablierung eines quantenchemischen Niveaus unternommen. Im Folgenden werden nur die auf BP86/cc-pVTZ(-PP)-Niveau erhaltenen Ergebnisse diskutiert; die mit den anderen quantenchemischen Modellen erhaltenen Ergebnisse sind qualitativ vergleichbar, auch wenn sich die relativen Energien einzelner Isomere in Abhängigkeit von der verwendeten Methode geringfügig unterscheiden mögen.<sup>[146]</sup> Die Geometrien, die relativen Energien und die Anzahl

der imaginären Schwingungsmoden der unter verschiedenen Symmetriebschränkungen resultierenden stationären Zustände der beiden Modellverbindungen **47''** und **48''** sind in **Abbildung 28** dargestellt. Für den Palladium-Komplex **47''** konnte die  $C_{2v}$ -Struktur als einziges lokales Minimum identifiziert werden. Die  $D_{2h}$ -Struktur ist ein Übergangszustand bei einer vernachlässigbar höheren Energie von  $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , und alle Optimierungsversuche in  $C_{2h}$ - (oder noch niedriger  $C_2$ - oder  $C_1$ -) Symmetrie konvergieren – selbst unter Verwendung kleiner Optimierungsschritte – zur  $D_{2h}$ -Struktur.



**Abbildung 28** Geometrien, relative Energien ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) Anzahl der imaginären Schwingungsmoden (in Klammern) der isomeren Strukturen von **47''** und **48''** auf BP86/cc-pVTZ(-PP)-Niveau



	47'' ( $C_{2v}$ )	d(WBI/MBI)	48'' ( $C_{2h}$ )	d(WBI/MBI)	$PN_2C_2H_4^+$	d(WBI/MBI)
<b>M – M</b>	2.696	(0.307/0.252)	3.442	(0.146/0.148)	–	
<b>M – Cl</b>	2.317	(0.723/0.823)	2.294	(0.748/0.949)	–	
	2.298	(0.726/0.838)				
<b>M – P</b>	2.244	(0.735/0.897)	2.214	(0.821/1.250)	–	
	2.296	(0.654/0.847)	2.300	(0.692/0.905)		
<b>P – N</b>	1.723	(0.887/1.097)	1.718	(0.846/1.076)	1.695	(1.077/1.291)
<b>N – C</b>	1.384	(1.172/1.181)	1.393	(1.137/1.141)	1.369	(1.246/1.234)
<b>C – C</b>	1.361	(1.631/1.595)	1.356	(1.673/1.627)	1.374	(1.536/1.501)

**Tabelle 8** Ausgewählte Bindungslängen ( $d$ , in Å,) Wiberg- (WBI) und Mayer-Bindungs-Indizes (MBI) für 47'', 48'' und das freie Diazaphospholenium-Kation ( $PN_2C_2H_4^+$ ) auf BP86/cc-pVTZ(-PP)-Niveau. Eintragungen erfolgen in Form von  $d(WBI/MBI)$ .

Auch wenn die einzelnen für 47'' berechneten Bindungsabstände (**Tabelle 8**) mit den experimentell ermittelten Daten von 47 gut übereinstimmen, unterscheidet sich die Modellstruktur 47'' dennoch spezifisch von der beobachteten Struktur 47: Die Paare kürzerer und längerer Pd-P-Bindungen besetzen nicht gegenüberliegende, sondern vielmehr benachbarte Kanten des  $P_2Pd_2$ -Vierecks, sodass eine drachenförmige anstelle einer parallelogrammartigen Verzerrung des zentralen Rings induziert wird, und die Spitzen der  $PN_2C_2$ -Fünfecke beider Phosphenium-Liganden zeigen auf dasselbe anstatt auf unterschiedliche Metallatome. Da der Verlauf der Geometrieoptimierungen und die vernachlässigbare Energiedifferenz zwischen den  $C_{2v}$ - und  $D_{2h}$ -Strukturen der Modelverbindung 47'' implizieren, dass selbst starke Verzerrungen in der Ausrichtung der Phosphenium-Liganden unter fast verschwindenden energetischen Kosten toleriert werden, wird davon ausgegangen, dass eine zuverlässige Vorhersage der Molekülstruktur jenseits der Genauigkeit des Rechenmodells liegt. Darüber hinaus muss eingeräumt werden, dass die beobachtete Geometrie von 47 auch durch externe Faktoren wie großen Raumbedarf der  $N$ -Arylsubstituenten oder intermolekulare Kräfte (Kristallpackung) bedingt sein kann, die in den Modellrechnungen nicht weiter berücksichtigt werden konnten.

Für den Platin-Komplex **48''** konnten drei stationäre Zustände gefunden werden, wobei die Strukturen mit  $C_{2h}$ - und  $C_{2v}$ -Symmetrie lokale Minima und derjenige mit  $D_{2h}$ -Symmetrie einen Übergangszustand repräsentieren. Das  $C_{2h}$ -Isomer ist um  $4 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als das  $C_{2v}$ -Isomer, dessen Energiedifferenz zum  $D_{2h}$ -Übergangszustand ( $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) wiederum größer ist als im Fall von **47''**. Die berechnete Struktur des stabilen  $C_{2h}$ -Isomers von **47''** ist in guter Übereinstimmung mit der gefundenen Struktur von **47** im Festkörper. Darüber hinaus indiziert die geringe Energie des  $D_{2h}$ -Übergangszustands eine vereinfachte dynamische Symmetrisierung der verbrückenden NHP-Einheiten und könnte so das in  $^{31}\text{P}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren beobachtete Auftreten eines  $A_2X_2$ -Kopplungsmusters erklären, das im Widerspruch mit einer statischen  $C_{2h}$ -Struktur steht. Der wahrnehmbare Energieunterschied zwischen den  $C_{2h}$ - und  $C_{2v}$ -Isomeren von **48''** weist auf eine ungewöhnliche Metallkoordinationsgeometrie in **48** hin, die nicht auf Kristallpackungseffekt zurückzuführen ist. Eine vergleichbare Begünstigung einer T-förmigen gegenüber einer regulären trigonalplanaren Metallkoordination konnte bereits für dimere Quecksilberdihalogenide ( $\text{HgX}_2$ )<sub>2</sub> vorhergesagt und dort überzeugend durch relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals erklärt werden.<sup>[147]</sup> Da die relativistische Kontraktion auch für das 6s-Orbital des Platins, nicht aber für das 5s-Orbital am Palladium von grundlegender Bedeutung ist,<sup>[148]</sup> könnte hier auch die Ursache für die abweichenden Metallkoordinationsgeometrien in **47** und **48** liegen.

Um einen tieferen Einblick in die Bindungssituation zu erhalten, wurden Natural bonding orbital-(NBO)<sup>[149]</sup> Analysen für die energetisch stabilsten Strukturen von **47''** und **48''** durchgeführt. Die Analyse der Wiberg- und Mayer-Bindungs-Indizes von **47''** und **48''**, (siehe **Tabelle 8**) zeigt, dass die M-Cl und M-P-Bindungen beträchtliche kovalente Anteile aufweisen, die für den Platinkomplex in der Regel geringfügig höher sind als für den Palladiumkomplex. Die M-Cl-Bindungsordnungen in den beiden verschiedenen Palladium-Umgebungen von **47''** unterscheiden sich nicht wesentlich, allerdings weisen die kürzeren M-P-Bindungen in beiden Komplexen **47''** und **48''** etwas größere kovalente Beiträge auf als die längeren. Schließlich sind die PN- und NC-Bindungen in beiden Komplexen ein wenig länger (schwächer) und die CC-Bindungen kürzer (stärker) als im freien Phosphenium-Kation. Auch wenn die Beteiligung von Phosphor- und Metallatomen an der Bildung von zwei

M-P-Bindungen mit hohem kovalenten Bindungsanteil, eine Beschreibung von **47''** und **48''** als Phosphido-Komplex nicht von vornherein ausschließt, erscheint die alternative Darstellung einer Phospheniummetall(0)-Spezies mit kationischen NHP-Liganden und Metalloxidationszahlen nahe Null aus mehreren Gründen eher als angemessen:

- (I) Die "natürliche Populationsanalyse" (NPA)<sup>[150]</sup> liefert negative Partialladungen vergleichbarer Größe für die Metall- und Halogen-Atome und erhebliche positive Partialladungen für die Diazaphospholen-Einheiten beider Komplexe (**Tabelle 9**). Ebenso sind die berechneten natürlichen Elektronenkonfigurationen für **47''** (Pd1:  $4g^{9.31} 5s^{0.51} p^{0.51}$ , Pd2:  $4d^{9.32} 5s^{0.48} p^{0.59}$ ) und **48''** (Pt:  $5d^{9.14} 6s^{0.85} p^{0.35}$ ) besser vereinbar mit der Annahme nullwertiger  $d^{10}$ -Metallzentren, die dative Bindungen über MLCT- und LMCT-Wechselwirkungen ausbilden, als mit einer Beschreibung als  $M^{2+}(d^8)$ -Kationen, die überwiegend als Elektronenakzeptoren fungieren.

	<b>47'' (C<sub>2v</sub>)</b>	<b>48'' (C<sub>2h</sub>)</b>
<b>M (Pd oder Pt)</b>	-0.32/-0.40	-0.35
<b>Cl</b>	-0.44/-0.43	-0.38
<b>PC<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	+0.79	+0.73

**Tabelle 9** Auf BP86/cc-pVTZ(-PP)-Niveau berechnete NPA-Partialladungen für Metall- und Chlor-Atome, sowie die NHP-Einheiten von **47''** und **48''**

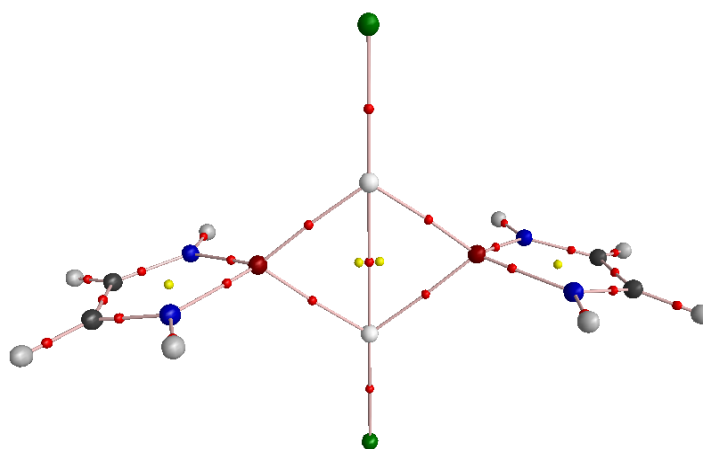
- (II) Im Fall von **48''** dominieren die Ligandenbeiträge in den NBOs, die die "kurzen" M-P-Bindungen repräsentieren (25.1% Pt- gegenüber 74.9% P-Anteil) und die Metallbeiträge in den "langen" M-P Bindungen (60.1% Pt- und 39.9% P-Anteil), was auf zwei Arten dativer Bindungen mit entgegengesetzter Polarität hinweist. Die Situation in **47''** ist aufgrund des Vorhandenseins zweier unterschiedlicher Metallumgebungen und der Möglichkeit einer Metall-Metall-Bindung komplizierter. Die NBO-Analyse liefert eine Lewis-Struktur, die am besten als Komplex aus zwei Chlorid-Ionen, einem Palladium(0)-Atom und einem dikationischen Fragment  $[Pd(NHP)_2]^{2+}$  beschrieben werden kann. Das  $[Pd(NHP)_2]^{2+}$ -Fragment enthält zwei an ein zweites nullwertiges Metallatom bindende Phospheniumionen, und die

einzelnen Komponenten innerhalb dieses Fragments und auch des gesamten Komplexes wechselwirken miteinander über elektrostatische und Donor-/Akzeptor-Wechselwirkungen. Insgesamt unterstützt die NBO-Analyse damit auch für **47''** die Beschreibung als Phospheniummetall(0)-halogenid.

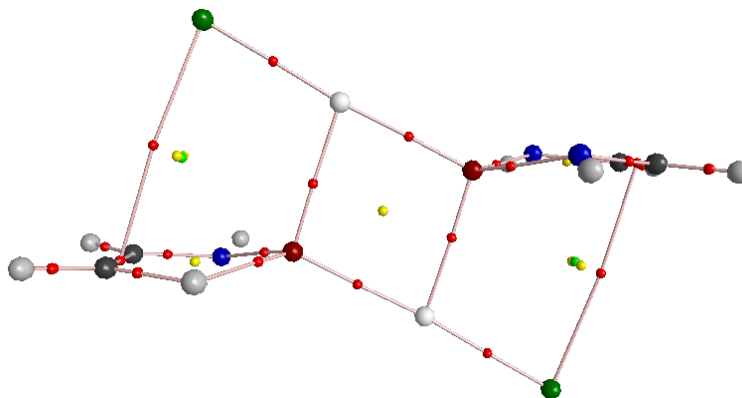
(III) Die Veränderung der PN-, NC und CC-Bindungsordnungen als Folge der Komplexierung stützen die Annahme, dass die Übertragung zusätzlicher Elektronendichte auf die NHP-Kationen (angezeigt durch die geringere Partialladung des gebundenen Liganden) die Besetzung des  $\pi_4$ -Orbitals im Phospheniumion (LUMO mit PN- und CN-antibindendem und CC-bindenden Charakter) erhöht und damit die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften des Liganden unterstreicht.

(IV) Die Fragment-Analyse der Kohn-Sham-Orbitale von **47''** zeigt, dass das HOMO hauptsächlich auf dem Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Fragment (zu 76.5% gegenüber 23.5% NHP-Anteil) und das LUMO auf den NHP-Liganden (zu 75.5% gegenüber 24.5% Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Anteil) zentriert ist. Weiterhin liefern sowohl das höchste besetzte und das niedrigste leere NHP-Fragment- $\pi$ -Orbital signifikante Beiträge (96% bzw. 38%) zu den besetzten Molekülorbitalen von **47''**, und eine Ladungstrennungsanalyse (Charge Decomposition Analysis = CDA)<sup>[151]</sup> zeigt, dass der Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → NHP Elektronentransfer um 0.25 Elektronen größer ist als in der anderen Richtung. Die Situation ist im Fall von **48''** komplexer, da das HOMO hier hauptsächlich ligandenzentriert (28.1% Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- gegenüber 71.9% NHP-Anteil) und das LUMO (44.4% Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- gegenüber 55.6% NHP-Anteil) metallzentriert ist. Dennoch liefert das NHP-LUMO auch hier einen kleineren Beitrag (45.2%) zu den besetzten Molekülorbitalen des Komplexes als das NHP-HOMO (91.7%) und die CDA zeigt, dass der Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → NHP Elektronentransfer sowohl im HOMO (0.20 Elektronen) als auch insgesamt (0.50 Elektronen) dominiert. Diese Resultate sind insgesamt im Einklang mit den größeren Werten der M-P-Bindungsindizes für **48''** im Vergleich zu **47''** (siehe **Tabelle 8** und **Tabelle 9**), zeigen aber auch, dass die NHP-Fragmente erheblichen Phosphenium-( $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor-) Charakter beibehalten.

Die ziemlich kurzen Pd1-Pd1'-Abstände des Komplexes **47** weisen auf die Möglichkeit einer direkten Pd-Pd-Wechselwirkung hin. In der Tat sind die entsprechenden Wiberg- und Mayer-Bindungs-Indizes für **47''** größer als für **48''**. Zusätzlich wurde in einer AIM- (Atoms-In-Molecules)<sup>[152]</sup> Analyse der Elektronendichte von **47''** neben den bindungskritischen Punkten die eine zyklische Anordnung der M-P-Bindungen repräsentieren, ein weiterer bindungskritischer Punkt zwischen den Palladium-Atomen lokalisiert (**Abbildung 29**). Im Gegensatz dazu konnte für **48''** kein direkter Bindungspfad zwischen den Platin-Atomen und nur ein einziger Ringkritischer Punkt in der Pt<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Region gefunden werden (**Abbildung 30**). Auch wenn diese topologischen Unterschiede die Annahme einer direkten Pd-Pd-Bindung in **47''** zu stützen scheinen, ist kritisch anzumerken, dass die Pd-Pd-Bindungsordnung (siehe **Tabelle 8**) noch weit von dem für eine echte kovalente Bindung zu erwartenden Wert entfernt ist und demzufolge eine Beschreibung als Zweikernkomplex mit zwei  $\sigma$ -gebundenen Pd(I)-Zentren als nicht gerechtfertigt erscheint.



**Abbildung 29** AIM-Analyse von **47''**. Die gelben und roten Punkte stellen jeweils bindungs- und ringkritische Punkte dar.



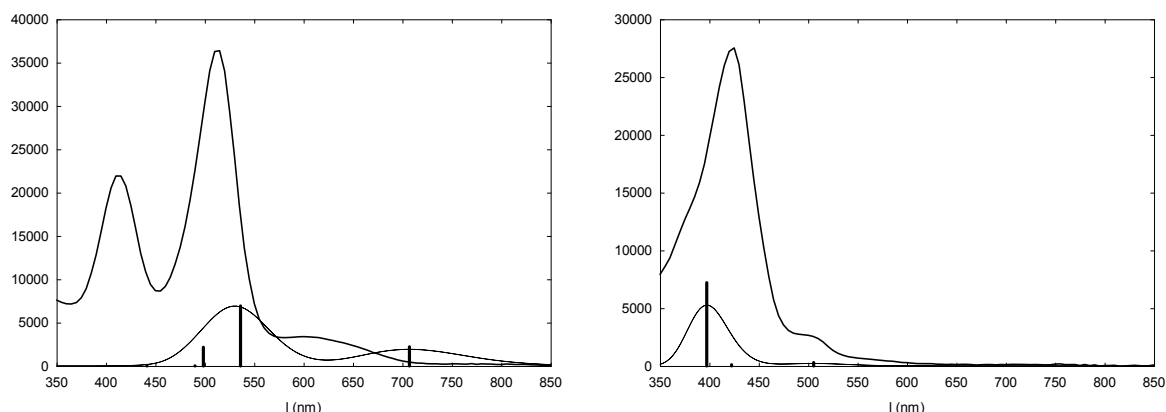
**Abbildung 30** AIM-Analyse von **48''**. Die gelben, roten und grünen Punkte stellen jeweils bindings- und ringkritische Punkte dar.

Im Einklang mit dieser Interpretation ist die Elektronendichte am Pd-Pd-bindungskritischen Punkt ( $\rho = 0.050$  a.u.) in **47''** kaum größer als am  $P_2Pt_2$ -ringkritischen Punkt ( $\rho = 0.037$  a.u.) in **48''**, der das Elektronendichte-Minimum in dieser Region darstellt, und auch die Nähe zwischen der zentralen Bindung und dem ringkritischen Punkt in **47''** impliziert, dass die Valenzladungskonzentration auf dem Pd-Pd-Bindungspfad eher unbedeutend ist. Es kann damit nicht ausgeschlossen werden, dass der zusätzliche bindungskritische Punkt einfach die Überlagerung auslaufender Elektronendichte zweier in enger Nachbarschaft gezwungener Metallatome reflektiert, und es ist einzuräumen, dass weder die Populationsanalyse noch die topologische Analyse der Elektronendichte eine eindeutige Beurteilung der Metall-Metall-Wechselwirkung erlaubt.

Im Fall von **48''** können zwei weitere bindungskritische Punkte zwischen der CC-Doppelbindung der NHP-Einheiten und den Chloridatomen identifiziert werden, die aber angesichts der sehr geringen Elektronendichte ( $\rho = 0.005$  a.u.) an diesen Punkten ebenfalls als Folge der Überlagerung, auslaufender Elektronendichte und nicht als Anzeichen einer echten bindenden Wechselwirkung interpretiert werden.

UV-VIS-spektroskopische Untersuchungen an **47** und **48** erlauben die Metall-Ligand-Wechselwirkung noch aus einem anderen Blickwinkel zu betrachten. Das Elektronenanregungsspektrum von **47** zeigt im sichtbaren Bereich drei Banden bei

$\lambda_{\max} = 600, 515, 410$  nm, während im Spektrum von **48** zwei Banden bei  $\lambda_{\max} = 494, 425$  nm sowie eine Schulter bei kürzeren Wellenlängen beobachtet werden. Die Intensitäten der ersten beiden Absorptionsbanden in beiden Spektren weisen ein ähnliches Muster auf, allerdings ist das Absorptionsmaximum von **48** um 90-100 nm stark rot verschoben ist (**Abbildung 31**).

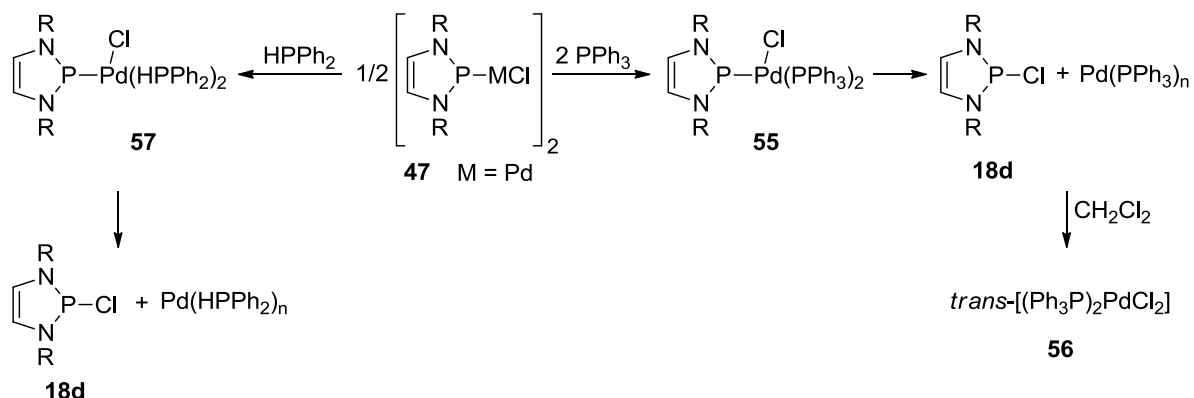


**Abbildung 31** UV-Vis-Spektren von **47/47''** (links) und **48/48''** (rechts). Die durchgezogenen Linien stellen die gemessenen Spektren **47** und **48** dar. Die schwarzen senkrechten Balken kennzeichnen die aus den TDDFT-Berechnungen erhaltenen Anregungsenergien und Oszillator Stärken auf PB86/cc-pVTZ-(PP)-Niveau. Die gestrichelten Linien stellen die mit dem SWizard-Programm<sup>[153]</sup> berechneten Spektren **47''** und **48''** dar, unter Verwendung des Pseudo-Voigt-Models. Die Halb-Bandbreiten  $\Delta_{1/2,1}$  wurden zu  $2500 \text{ cm}^{-1}$  gewählt.

Die beschriebenen Merkmale konnten durch aus TDDFT-Rechnungen erhaltene, simulierte Elektronenspektren von **47''** und **48''** reproduziert werden. Die Übereinstimmung berechneter und beobachteter Übergangsenergien ist für **48/48''** besser als für **47/47''**, was vermutlich auf die Abweichung zwischen berechneten und experimentell beobachteten Molekülstrukturen der Palladium-Komplexe zurückzuführen ist. Nach den TDDFT-Berechnungen trägt ein einzelner elektronischer Übergang zur langwelligen ersten Absorptionsbande bei, während die zweite Anregungsbande durch eine Überlagerung zweier elektronischer Übergänge verursacht wird; alle Übergänge sind dabei als Kombination mehrerer Einelektronen-Anregungen zu beschreiben. Die Analyse der Beiträge von Metallatomen, Chlorid- und NHP-Liganden an den individuellen Einelektronen-Anregung

beteiligten MOs zeigt, dass alle drei Übergänge für **47''** sowie die dritte Anregung für **48''** signifikanten LMCT-Charakter aufweisen. Der erste Elektronenübergang in **48''** ist nicht mit einer großen Verschiebung der Elektronenpopulation zwischen den einzelnen Fragmenten verbunden, und der zweite Übergang weist wahrnehmbaren LMCT-Charakter auf. Insgesamt können diese Ergebnisse als weitere Bestätigung für den  $\pi$ -Akzeptor-Charakter der Phospheniumionen in **47** und **48** angesehen werden.

Schlussendlich wird die Auffassung vom Palladium-Komplex **47** als Phospheniummetall(0)-halogenid mit einem formal nullwertigen Metall durch Ergebnisse vorläufiger Reaktivitätsstudien gestützt. Die Reaktion von **47** mit vier Äquivalenten Triphenylphosphan liefert  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen zufolge ein Hauptreaktionsprodukt neben geringen Mengen an P-Chloro-Diazaphospholen **18d**,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_n$  und *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$  (**56**). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des Hauptprodukts erscheinen bei  $-20^\circ\text{C}$  als aufgelöste Multipletts (AX<sub>2</sub>-Spinsystem) mit chemischen Verschiebungen von 221.1 ppm ( $\text{P}^{\text{A}}$ ) und 24.3 ppm ( $\text{P}^{\text{X}}$ ) und einer Kopplung von  $J_{\text{AX}} = 129$  Hz) und erfahren bei Raumtemperatur eine Signalverbreiterung. Infolge der guten Übereinstimmung der spektralen Parameter mit denen des in der Literatur beschriebenen Palladium(0)-bromids **51** (vgl. **Schema 32**,  $\delta$   $^{31}\text{P}$  213.9 ppm und 23.4 ppm)<sup>[140]</sup> und des ionischen Palladium(0)-triflats **52** (vgl. **Schema 32**,  $\delta$   $^{31}\text{P}$  213.0 ppm und 23.0 ppm,  $J_{\text{PP}} = 138$  Hz)<sup>[142]</sup> wird dem Produkt die Struktur eines monomeren Palladium(0)-halogenids **55** zugeordnet (**Schema 33**).



**Schema 33** Reaktion von **47** mit Phosphanen zu monomeren Palladium(0)-Komplexen **55** und **57**

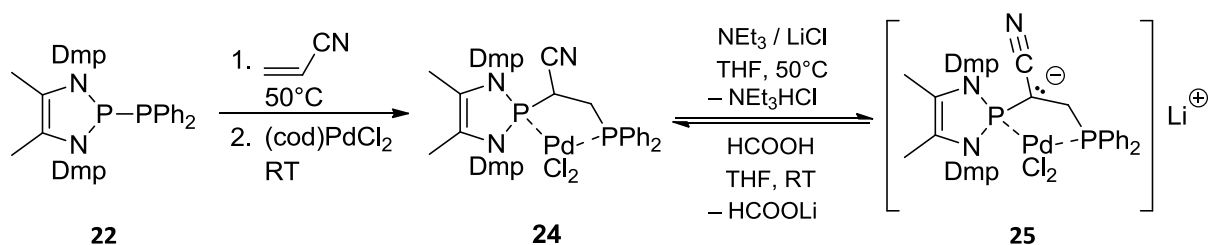


Die für **55** auftretende temperaturabhängige Linienverbreiterung wurde zuvor bereits für **51** beobachtet und wurde auf eine reversible Halogeniddissoziation und Ausbildung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen einem Kation  $[(N_2P^{Mes})(PPh_3)_2Pd]^+$  ( $N_2P^{Mes}$  = Mesityl-substituiertes *N*-heterozyklisches Phosphenium) und dem neutralen Komplex  $[(N_2P^{Mes})(PPh_3)_2Pd]Br$  (**51**) zurückgeführt.<sup>[140]</sup> Der Komplex **55** zersetzt sich letztendlich unter Bildung von *P*-Chloro-Diazaphospholen **18d** und *trans*-( $Ph_3P$ )<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> **56**, das in kristalliner Form isoliert werden konnte. Die Zersetzung kann als reduktive Eliminierung unter Bildung von **18d** und Pd( $PPh_3$ )<sub>n</sub> aufgefasst werden, welches im nächsten Schritt mit dem Lösungsmittel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zu **56** reagiert. Dieser Reaktionsverlauf ermöglicht somit auch eine Erklärung der in der anfänglichen Reaktionsmischung beobachteten Bildung von Nebenprodukten wie Pd( $PPh_3$ )<sub>n</sub>. In ähnlicher Weise kann **47** auch mit einem Überschuss an Diphenylphosphan unter Bildung von **57**, Spuren von **18d**, Pd( $HPh_2$ )<sub>n</sub>, sowie nicht abreagiertem Diphenylphosphan, umgesetzt werden (siehe **Schema 33**). Die Aufbewahrung der Reaktionslösung bei Temperaturen von –20°C führte zur Isolierung einiger Kristalle von  $[Pd(HPh_2)_4]^{[154]}$ , das als einziges Produkt der Reaktion isoliert werden konnte.



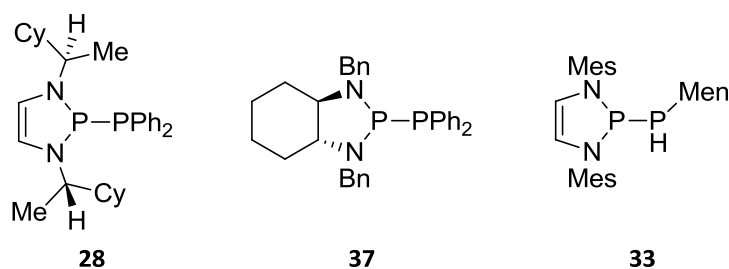
## 5 Zusammenfassung

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit war die Aufklärung verschiedener ungeklärter Fragen zum Epimerisierungsmechanismus der Diphosphanierung von Maleinsäureestern. Das speziell für diese Untersuchung synthetisierte methylsubstituierte *N*-heterozyklische Diphosphan **22** (siehe **Schema 34**) erwies sich, infolge ähnlicher PP-Bindungslängen und demzufolge vergleichbarer Reaktivität, für einen Vergleich mit dem *N*-heterozyklischen Diphosphan **4** als geeignet. Der durch Diphosphanierung von Acrylnitril und nachfolgende Komplexierung erhaltene 1,2-Ethylenbisphosphan-Palladium-Komplex **24** reagiert in Gegenwart von Basen unter Deprotonierung am Gerüstkohlenstoffatom. Der erhaltene 1,2-Diphosphinoethanid-Komplex **25** wurde spektroskopisch und strukturell charakterisiert und reagiert mit Säuren unter Rückbildung von **24** (**Schema 34**). Die Existenz von **25** und die reversible Umwandlung zwischen **24** und **25** belegten nicht nur einen basenkatalysierten Epimerisierungsmechanismus, sondern bieten auch eine geeignete Erklärung für die Konfigurationslabilität koordinierter 1,2-Bisphosphanliganden mit elektronenziehenden Substituenten.



**Schema 34** Basenkatalysierter Epimerisierungsmechanismus

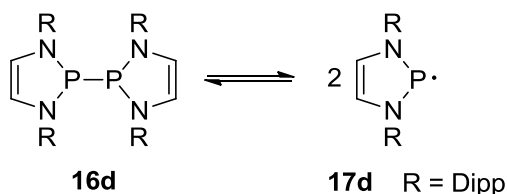
Als weiterer Teilaspekt dieser Arbeit wurde die Kontrolle der Diastereoselektivität der Diphosphanierung terminaler Alkene anhand von Reaktionen mit chiralen Diphosphanen untersucht. Hierfür wurden eigens enantiomerenreine *N*-heterozyklische Diphosphane **28**, **37** und **33**, als Bausteine zur Herstellung weiterer optisch aktiver Phosphanliganden synthetisiert (**Abbildung 32**).



**Abbildung 32** Chirale unsymmetrische Diphosphane

Ungeachtet der erfolgreich verlaufenden Diphosphanierung der chiralen Diphosphane an elektronenarme terminale Alkene, erfolgt keine chirale Induktion am neu gebildeten Stereozentrum. Die infolge der Konfigurationslabilität gebildeten Diastereomere weisen nicht hinreichend unterschiedliche Energien auf, sodass die Bildung von Gleichgewichtsmischungen mit einer statistischen Verteilung von Isomeren bevorzugt ist. Versuche zur Diphosphanierung verschiedener aktivierter Alkene mit **37** blieben ohne jeden Erfolg. Mit der Additionsreaktion von **37** an DMAD und der nachfolgenden Umsetzung mit (cod)PdCl<sub>2</sub> und NiCl<sub>2</sub> konnte die Synthese des enantiomerenreinen Palladium- **39a** und Nickelkomplexes **39b** verwirklicht werden.

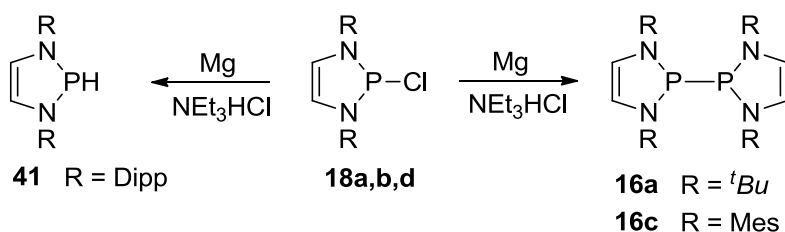
In einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit konnten erstmalig experimentelle Daten zur homolytischen PP-Bindungsdissoziation des symmetrischen, sterisch überfrachteten *N*-heterozyklischen Diphosphans **16d** gewonnen werden (**Schema 35**).



**Schema 35** Homolytische PP-Bindungsdissoziation des Bisdiazaphospholenyls **16d**

In diesem Zusammenhang konnte durch eine geänderte Aufarbeitung die konventionelle Synthese der symmetrischen *N*-heterozyklischen Bisdiazaphospholenyle **16a**, **c**, **d** optimiert und die Darstellung präparativer Mengen ermöglicht werden. Besondere Vorteile ergaben sich in den meisten Fällen daraus, die Mehrstufensynthese von **16** ausgehend von

*N*-Alkyl-/Aryl-substituierten 1,4-Diazabutadienen in einer Eintopfsynthese ohne Isolierung von Zwischenprodukten durchzuführen. Abgesehen von einer Zeitersparnis ermöglicht diese Reaktionsführung Produktverluste bei Aufarbeitungsschritten oder durch Hydrolyse zu minimieren und insgesamt höhere Ausbeuten zu erzielen. Im Fall der Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Dipp-substituierten 1,4-Diazabutadiens zum symmetrischen Bisdiazaphospholenyl **16d** gelang die Eintopfsynthese allerdings nur, wenn das als Nebenprodukt anfallende Ammoniumsalz (NEt<sub>3</sub>HCl) aus der Ringschlussreaktion vor der reduktiven Kupplung abgetrennt wurde. In Gegenwart von NEt<sub>3</sub>HCl erfolgt hingegen eine Reduktion des eingesetzten Chloro-Diazaphospholens **18d** unter Bildung des sekundären P-Hydrido-Diazaphospholens **41**. Eine Erklärung für diese Resultate bietet ein Reaktionsmechanismus, nach dem eine homolytische Spaltung der zunächst entstandenen Bisdiazaphospholenyle zu den entsprechenden Phosphanyl-Radikalen **17d** erfolgt, die anschließend mit dem Ammoniumsalz zu einer Mischung aus sekundärem P-Hydrido- **41** und P-Chloro-Diazaphospholen **18d** reagiert. Somit erschließt die Methode einen eleganten und kosteneffizienten Weg mit hohen Selektivitäten und ausgezeichneten Ausbeuten zur Synthese des Dipp-substituierten P-Hydrido-Diazaphospholens **41** (**Schema 36**).

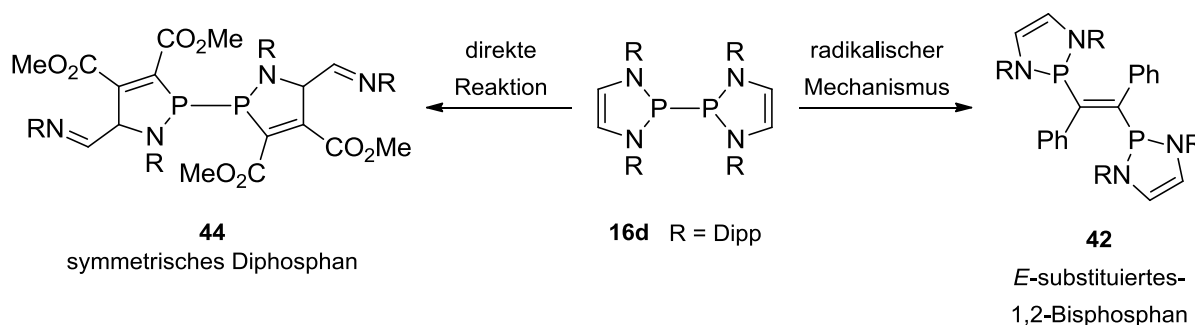


**Schema 36** Einfluss von Ammoniumchlorid auf die Synthese von Bisdiazaphospholenylen

Studien der Dissoziation von **16d** ermöglichen die erstmalige experimentelle Erfassung energetischer Daten für die homolytische Bindungsspaltung eines sterisch gehinderten Diphosphans. Durch die Bestimmung der absoluten Intensität des ESR-Signals von **17d** im Vergleich mit einem kalibrierten Standard bei 295 K gelang die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{Diss}}$  zu  $1.8(5) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  für die Reaktion  $\mathbf{16d} \rightleftharpoons 2 \mathbf{17d}$  (siehe **Schema 35**) und damit auch die Berechnung der freien Dissoziationsenthalpie bei 295 K  $\Delta G_{\text{Diss}}^{295} = 26.8(8) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die anschließende Verfolgung der Änderung der

Signalintensität mit der Temperatur ermöglicht die Bestimmung (der temperaturunabhängigen) Größen  $\Delta H_{\text{Diss}} = 78.8(8) \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S_{\text{Diss}} = 176(15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Der Vergleich der erhaltenen Werte zeigt eine deutliche Abweichung von den bisher bekannten Gasphasen-Dissoziationsenthalpien und der durchschnittlichen PP-Bindungsenthalpie. Angesichts des Vorliegens einer deutlichen energetischen Barriere für die Dissoziation sowie der spektroskopischen und strukturellen Daten gleicht **16d** eher einem konventionellen, wenn auch sterisch anspruchsvollem Diphosphan, mit lokalisierter PP-Bindung, als einem labilen Dimer zweier Radikale. Quantenchemische Rechnungen deuten zudem darauf hin, dass Dispersionskräfte einen erheblichen Beitrag zur PP-Bindung leisten und das ein realistisches Modell der Reaktionsenergetik noch außer Reichweite liegt.

Die Reaktion der Gleichgewichtsmischung des Bis(diazaphospholenyls) **16d** und des entsprechenden Phosphanyl-Radikals **17d** mit einem nicht-aktivierten Alkin wie Tolan liefert das *E*-substituierte 1,2-Bisphosphan **42**, während die Umsetzung mit einem aktivierten Alkin wie DMAD überraschenderweise nicht unter Diphosphanierung der Dreifach-Bindung, sondern unter Ringmetathese und Bildung des neuartigen Diphosphans **44** verläuft (**Schema 37**).

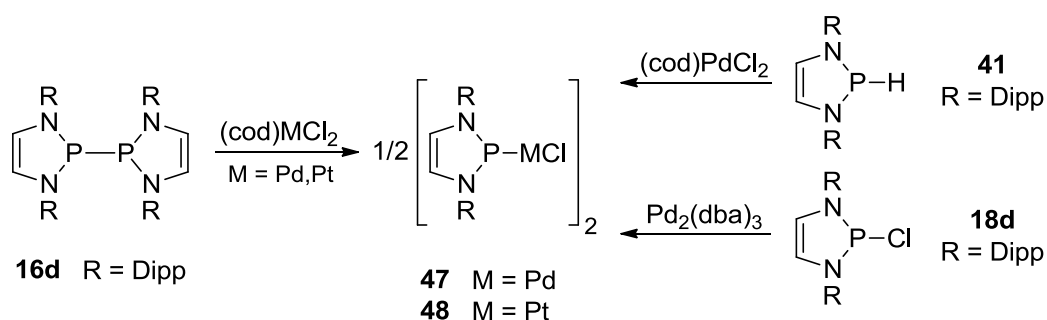


**Schema 37** *Gegensätzliches Reaktionsverhalten gegenüber Alkinen*

Die unterschiedliche Produktselektivität kann dabei durch einen Wechsel im Reaktionsmechanismus erklärt werden: während **42** über einen radikalischen Mechanismus mit **17d** als Schlüsselintermediat gebildet wird, erfolgt im ersten Schritt der Reaktion von **16d** mit DMAD vermutlich ein nukleophiler Angriff eines der beiden P-Atome des intakten Diphosphans an die CC-Dreifachbindung des Alkins unter Ausbildung eines zwitterionischen

Intermediats, das dann unter Bildung eines Ringmetatheseprodukts umlagert. Wiederholung der Reaktionssequenz mit einem zweiten Äquivalent DMAD liefert schließlich das symmetrische Diphosphan **44**. Der eingeschlagene Mechanismus wird offenbar durch das Substituenten-Muster im Alkin kontrolliert, wobei die zweite Reaktion zeigt, dass Radikale nicht unbedingt schneller reagieren als neutrale Dimere mit geschlossenen Schalen. Die Diphosphanierung elektronenarmer Alkene durch **16d/17d** konnte durch Umsetzung mit Acrylnitril realisiert werden. Das 1,2-Bisphosphan **45** erwies sich als geeigneter Chelatligand für die Komplexierung von  $(cod)PdCl_2$ .

Ausgehend vom Bisdiazaphosphenyl **16d** können weiterhin durch Umsetzung mit  $(cod)MCl_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) die Komplexe **47** und **48** synthetisiert werden. Die Darstellung des Palladium-Komplexes gelingt alternativ ebenfalls auf zwei weiteren Syntheserouten: ausgehend vom P-Chloro-Diazaphosphenen **18d** und  $Pd_2(dba)_3$  oder aber von zwei Äquivalenten P-Hydrido-Diazaphosphenen **41** mit  $(cod)PdCl_2$  (**Schema 38**). Bei letzterer Reaktion kann in Gegenwart eines Säurefängers wie Triethylamin die Bildung des Nebenprodukts **18d** vermieden werden.



**Schema 38** Unterschiedliche Synthesewege zu zweikernigen NHP-Metall(0)-Komplexen

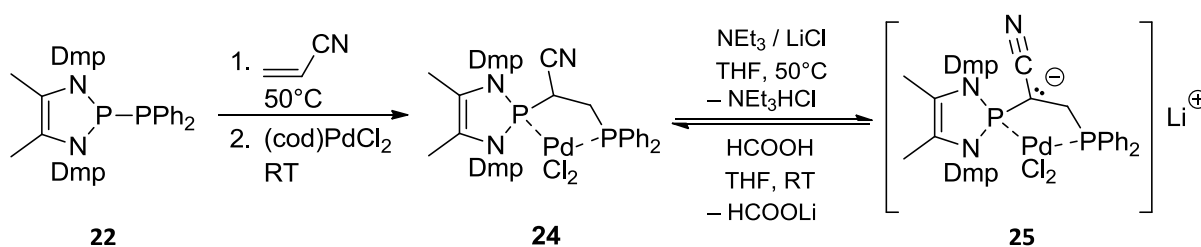
Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Zweikernkomplexe zeigt das Vorliegen zweier  $\mu$ -verbrückender Phosphenium- und zweier terminaler Chlorid-Liganden mit einer unsymmetrischen Bindungsart, die somit strukturelle Analoga der trimeren Komplexe **50a, b** darstellen, aber aus topologischen Gründen als Phosphido-Komplexe bezeichnet werden. Infolge von DFT-Ergebnissen, spektroskopischen und chemischen Studien erscheint eine Beschreibung der Zweikernkomplexe **47** und **48** als Phospheniummetall(0)-halogenide mit

kationischen NHP-Liganden und Metalloxidations-zahlen nahe Null sinnvoller, als von Phosphido-Komplexen zweiwertiger Metallkationen. Im Vergleich beider Zweikernkomplexe zeigt sich eine überraschende Änderung der Metallkoordinationsgeometrie von verzerrt trigonal im Pd-Komplex **47** zu deutlich T-förmig im Pt-Komplex **48**, die durch die relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals erklärt werden kann. Das Vorliegen von Phospheniummetall(0)halogeniden wird zudem durch einleitende Studien der chemischen Reaktivität des Palladium-Komplexes **47** mit Phosphanen gestützt. Die Reaktion von **47** mit Phosphanen erlaubt die Darstellung der monomeren Pd(0)-Phosphenium-Komplexe **55**, **57**, die infolge von Zersetzungsreaktionen nicht isoliert werden konnten.



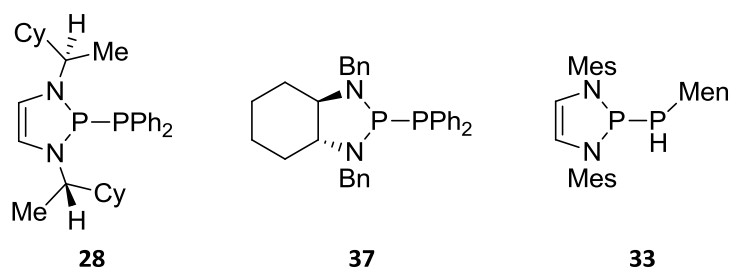
## 6 Summary

The first aim of the present study was the elucidation of several open questions regarding the previously observed epimerization mechanism in the diphosphination of maleic esters. The methyl-substituted diphosphine **22** (see **Figure 1**), which was specifically synthesized for these studies, proved, due to its comparable P-P bond length and reactivity, suitable for a comparison with the *N*-heterocyclic diphosphane **4**. The palladium 1,2-ethylene-bisphosphine complex **24**, which had been prepared by diphosphination of acrylonitrile and subsequent complexation, undergoes facile and reversible C-deprotonation at the backbone carbon atom in presence of bases. The formed 1,2-diphosphinethanide complex **25** was characterized by spectroscopic data and a single-crystal X-ray diffraction study, and reacts with acids under reprotonation to give **24** (**Figure 1**). The existence of **25** and its facile and fully reversible conversion between **24** and **25** prove not only a base catalyzed epimerization mechanism, but allows also to explain the previously observed configuration lability of coordinated 1,2-bisphosphine ligands with electron-withdrawing substituents.



**Figure 1** Base catalyzed epimerization mechanism

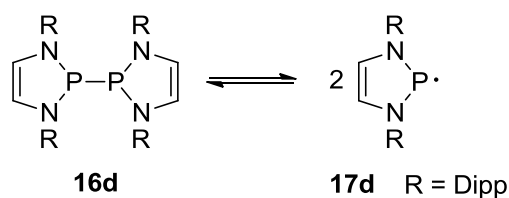
As a further aspect of this work, the diastereoselectivity of the diphosphination of terminal alkenes was studied by using chiral *N*-heterocyclic diphosphanes as starting materials. For this purpose, enantiopure *N*-heterocyclic diphosphines **28**, **37** and **33** were prepared, which should then serve as building blocks for the preparation of further optically active phosphine ligands (**Figure 2**).



**Figure 2** Chiral unsymmetrical diphosphanes

Although some of the diphosphanes prepared showed activity in the diphosphination of electron-deficient terminal alkenes, these reactions are synthetically not very useful since the addition proceeds without any chiral induction at the newly formed stereocenters to yield inseparable mixtures of diastereomeric products. The lack of enantioselectivity is presumably due to a combination of insufficient energetic discrimination between different diastereomers and configurational lability of individual stereocenters, both factors favoring the formation of equilibrium mixtures with a statistical distribution of isomers. Attempts to employ **37** for the diphosphination of a variety of activated alkenes remained without any success. Addition of **37** to DMAD and subsequent complexation of the product with (cod)PdCl<sub>2</sub> and NiCl<sub>2</sub> led to the enantiopure palladium- **39a** and nickel-complexes **39b**.

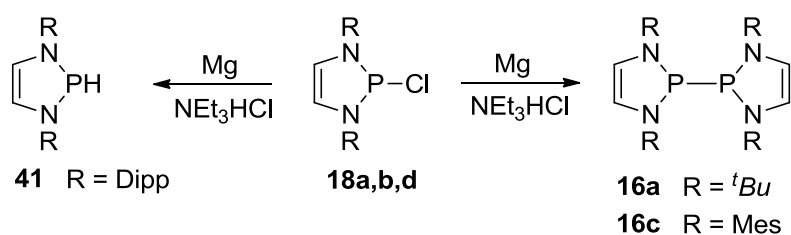
The second section of these work deals with symmetrical *N*-heterocyclic diphosphanes. For the first time, experimental data on the energetic of P-P bond homolysis in a sterically encumbered diphosphane **16d** were obtained (**Figure 3**).



**Figure 3** P-P bond homolysis of bisdiazaphospholenyle **16d**

In this context, the synthesis of the known symmetrical bisdiazaphospholenyls **16a**, **c**, **d** was optimized by introducing an improved work-up procedure, which allowed for first time to access these species on a preparative scale. A particular advantage was in most cases

realized by performing the multi-step synthesis of **16** from *N*-alkyl-/aryl-substituted 1,4-diazabutadienes as a one-pot process without isolation of any intermediates. Apart from saving of time, this procedure allowed to minimize losses during purification steps or as a consequence of hydrolysis, and thus to increase yields. In case of the preparation of **16d** with sterically demanding *N*-aryl groups, however, the one-pot protocol was only successful if the ammonium salt (NEt<sub>3</sub>HCl) formed as by-product of the previous ring closure reaction was separated prior to the reductive coupling step. In the presence of NEt<sub>3</sub>HCl, complete reduction of chlorophosphane **18d** to the appropriate secondary phosphane **41** was observed. Mechanistic studies suggest that the diphosphine, which is still formed as initial product, undergoes homolytic cleavage to give the corresponding phosphanyl radical **17d** which then reacts with ammonium salt to a mixture of secondary diphosphane **41** and chlorophosphane **18d**. This method offers an elegant and cost-effective way to access secondary phosphane **41** in excellent yield and high selectivity (**Figure 4**).

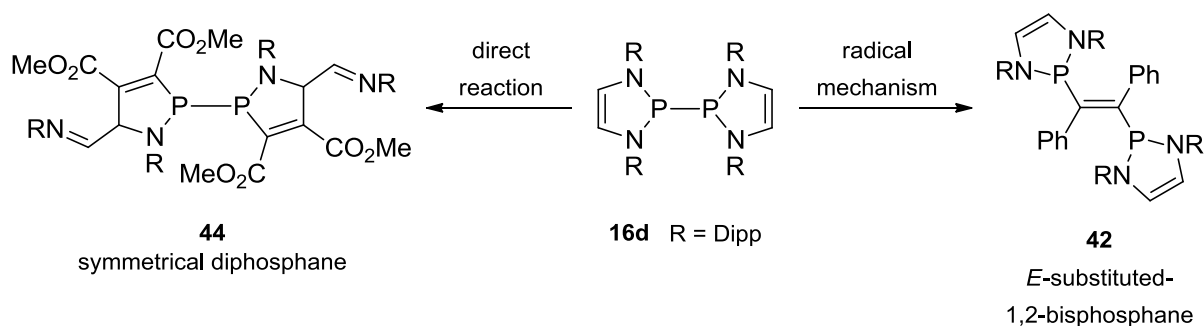


**Figure 4** Influence of NEt<sub>3</sub>HCl on bisdiazaphosphenylenes

The study of the reversible dissociation of **16d** enables the first experimental evaluation of the energetics of P-P bond homolysis in a sterically strained diphosphane. The equilibrium constant  $K_{\text{Diss}} = 1.8(5) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  for the reaction  $\mathbf{16d} \rightleftharpoons 2 \mathbf{17d}$  (see **Figure 3**) was determined by measuring the absolute intensity of the EPR signal of **17d** in relation to that of a calibrated standard at 295 K, and allowed the calculation of the free enthalpy  $\Delta G_{\text{Diss}}^{295} = 26.8(8) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Measuring the change of signal intensity with temperature allowed then to determine the enthalpy  $\Delta H_{\text{Diss}} = 78.8(8) \text{ kJ mol}^{-1}$  and entropy  $\Delta S_{\text{Diss}} = 176(15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  of the reaction. The calculated values deviate significantly from the gas-phase dissociation energies of small diphosphanes known so far. Both the existence of a substantial energetic barrier for dissociation and its spectroscopic and structural

properties suggest that **16d** resembles more closely a conventional – although sterically strained – diphosphane with localized P-P bond rather than a labile dimer. Computational studies suggest that dispersion forces make a significant contribution to the P-P bonding, but show also that a realistic model of the reaction energetics is still out of reach.

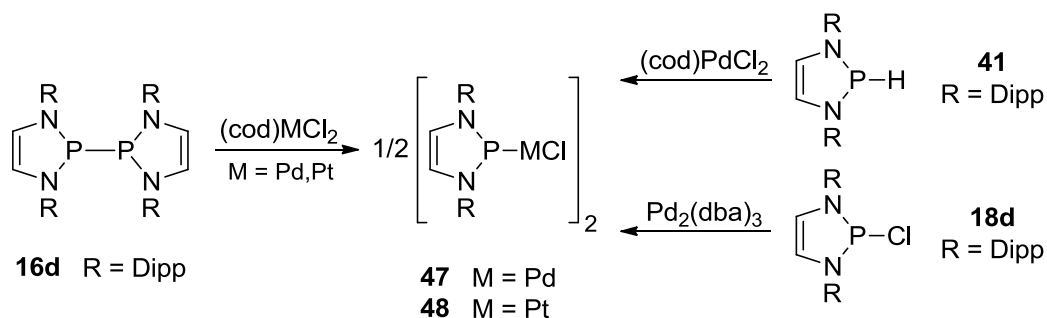
Reaction of the equilibrium mixture of **16d/17d** with an unactivated alkyne like Tolan yields the 1,2-bisphosphane **42** with *E*-configuration of the double bond, whereas reaction with an activated alkyne like DMAD proceeds, surprisingly, not via diphosphination of the triple bond but rather via ring metathesis to give novel diphosphane **44** (**Figure 5**).



**Figure 5** Opposed reaction behavior towards alkynes

The different product selectivity can be explained as the consequence of a change in the reaction mechanism: **42** is formed via a radical pathway which involves **17d** as key intermediate, whereas the reaction of **16d** with DMAD is presumably initiated by nucleophilic attack of one of the P-atoms in the intact diphosphane at the triple bond to give a zwitterionic intermediate, which then rearranges to give the ring metathesis product. Formation of the symmetrical diphosphane **44** is completed by repetition of the same reaction sequence at the second phosphorus atom. The actual mechanism is presumably controlled by the substituent pattern in the alkyne, and the observed dichotomy indicates that radicals do not necessarily react faster than their closed-shell, neutral dimers. The diphosphination of activated alkenes with **16d/17d** could be realized in the reaction with acrylonitrile. The formed 1,2-bisphosphane **45** proved to be an excellent ligand for the complexation of (cod)PdCl<sub>2</sub>.

Reactions of  $(\text{cod})\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) with *N*-heterocyclic diphosphanes produced complexes **47** and **48**. The palladium complex was also accessible from a chlorophosphane **18d** precursor and  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , or from reaction of secondary phosphanes **41** and  $(\text{cod})\text{PdCl}_2$  (**Figure 6**). Formation of **18d** as by-product in the latter reaction is avoided if the transformation is carried out in the presence of an acid scavenger like  $\text{NEt}_3$ .



**Figure 6** Different synthesis routes for dinuclear NHP-metal(0)-complexes

Single-crystal X-ray diffraction studies established the nature of **47** and **48** as dinuclear complexes which contain two  $\mu$ -bridging NHP ligands and two terminal chloride ligands in an unsymmetrical binding mode. The products represent structural analogues of the trimeric complexes **50a, b** which were, mainly because of topological reasons denoted as phosphido complexes. In contrast, evidence from computational, spectroscopic, and chemical studies suggest that **47** and **48** should be correctly addressed as genuine phosphonium(0)-halides with metal oxidation numbers close to zero rather than conventional phosphido complexes of divalent metal cations. The comparison of both dinuclear complexes shows a remarkable change in the coordination environment from distorted trigonal in **47** to distinctly T-shaped in **48**, which can be explained as arising from relativistic contraction of 6s-orbital. The view of complex **47** as phosphoniummetal(0)-halide is supported by the outcome of preliminary reactivity studies. The reaction of **47** with phosphanes allows the synthesis of monomeric complexes **55, 57**, which could not be isolated due to the occurrence of decomposition reactions.



## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeines

Alle Arbeiten wurden wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Reaktionen wurden in Schlenk-Gefäßen und unter Verwendung einer Standard-Vakuulinientchnik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Refluxieren, über geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre getrocknet. Als Trockenmittel für Dichlormethan und Acetonitril wurde Calciumhydrid und für Tetrahydrofuran, Hexan, Diethylether und Toluol Natrium-Kalium-Legierung verwendet.

Folgende kommerziell erhältliche anorganische und organische Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung verwendet: 2,6-Dimethylanilin (Sigma-Aldrich), Dichloro(cycloocta-1,5-dienyl)palladium(II) (ChemPur), Ethylacrylat (ACROS), (-)-Menthol (Fluka), *trans*-1,2-Diaminocyclohexan (Sigma-Aldrich), Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Sigma-Aldrich), Nickel(II)chlorid (Merck), Dichloro(cycloocta-1,5-dienyl)palladium(II) (ChemPur), Triethylamin hydrochlorid (Sigma-Aldrich), Diphenylacetylen (Sigma-Aldrich), Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II) (ABCR), Triphenylphosphan (Sigma-Aldrich), Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (ABCR).

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturangaben dargestellt: 1,4-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien<sup>[155]</sup>, 1,4-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-diazabutadien<sup>[155]</sup>, 1,4-Di(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien<sup>[155]</sup>, 1-Menthylphenylchlorphosphan<sup>[105-107]</sup>, Diphenylphosphan<sup>[117]</sup>, Menthylphosphan<sup>[106],[108]</sup>, ( $\pm$ )-*R,R-trans*-1,2-diaminocyclohexan<sup>[114],[115]</sup>, 1-Chloro-2,9-(dibenzyl)-diazaphospha[4.0.3] bicyclononan<sup>[115]</sup>, Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0)<sup>[157],[158]</sup>, 2-Hydrido-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)[1,3,2]diazaphosphen<sup>[94]</sup>, Dibenzylidenaceton<sup>[156]</sup>.

**Kernresonanzspektren** wurden an Bruker AV250- (250 MHz) oder Bruker AV400-Spektrometern (400 MHz) gemessen. Negative  $\delta$ -Werte geben Hochfeld- und positive  $\delta$ -Werte Tieffeldverschiebungen an; Kopplungskonstanten sind nur vom Betrag her aufgeführt. Im Allgemeinen erfolgt die Aufnahme der Spektren bei einer Temperatur von 303 K, zusätzlich wurden Messungen bei 253 K vorgenommen. Festkörper- und Tieftemperaturspektren wurden von Prof. Dr. D. Gudat aufgenommen. Lösungs-NMR-Spektren wurden größtenteils von Frau K. Török und Frau B. Förtsch aufgenommen.

$^1\text{H}$ -NMR: 250.0/400.0 MHz, ext. Standard: Tetramethylsilan (TMS) mit  $\delta = 0.00$  ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR: 62.9/100.6 MHz, ext. Standard: Tetramethylsilan (TMS) mit  $\delta = 0.00$  ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR: 101.2/161.9 MHz, ext. Standard: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\delta = 0.00$  ppm.

$^{195}\text{Pt}$ -NMR: 86.7 MHz, ext. Standard: 2M  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  mit  $\delta = 0.00$  ppm.

**Infrarotspektren** wurden an einem Nicolet 6700 FTIR-Spektrometer aufgenommen. Spektren von Feststoffen wurden über die Messung der abgeschwächten Totalreflexion (attenuated total reflection = ATR) mit einer Smart-Orbit-Einheit aufgenommen. Wellenzahlen sind in  $\text{cm}^{-1}$  abgegeben. Infrarotspektren wurden größtenteils von S. Plebst aufgenommen.

**Elementaranalysen** wurden verbrennungsanalytisch an einem Perkin Elmer Analyser 240 von Frau B. Förtsch durchgeführt.

**Massenspektren** wurden mit Hilfe der Elektrospray-Ionisationsmethode (ESI) an einem Bruker Daltonics-microTOF-Q Spektrometer im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart von Frau K. Wohlbold und Herr J. Trinkner aufgenommen.

**Schmelzpunktbestimmungen** erfolgten in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi Melting Point B-545 Schmelzpunkt-Bestimmungsapparatur.

**Spezifische Drehwerte**  $\alpha^D$  wurden bei 20°C mit einem Jasco P-2000, Digital Polarimeter gemessen.



**ESR-Spektren** wurden mit einem Bruker EMX X-Band Spektrometer von F. Ehret und H. Dilger gemessen.

**UV-VIS-Spektren** wurden mit einem Varian Cary 50 Spektrometer aufgenommen.

**Quantenchemische Rechnungen** wurden mit dem Programmpaket Gaussian 09<sup>[145]</sup> durchgeführt. DFT-Rechnungen wurden unter der Verwendung drei unterschiedlicher Methoden durchgeführt: Becke's 3-Parameter Austausch-Funktional<sup>[159]</sup> mit Lee-Yang-Parr Korrelationsenergie Funktional (B3LYP)<sup>[160]</sup> mit 6-31g(d) Basissatz, das  $\omega$ B97X-D Funktional nach Head-Gordon<sup>[161]</sup> und das Truhlar's M06-2X Funktional<sup>[162]</sup>, in Kombination mit beiden 6-31g\* oder cc-pVDZ Basissätzen. Die Fragment-Analyse der Molekülorbitale und die Ladungstrennungsanalyse wurden mit dem Programm AOMIX<sup>[163]</sup> durchgeführt, MOLDEN<sup>[164]</sup> wurde zur Visualisierung verwendet. Die NBO Analyse wurde mit dem Programm NBO 5.0<sup>[165]</sup> durchgeführt. Die topologische Analyse der Elektronendichte wurde mit unterschiedlichen Funktionalen (B3LYP, BP86), Valenz-Doppel und Dreifach- $\zeta$  ANO-RCC Basis an den Pd/Pt-Atomen und cc-pVDZ und cc-pVTZ Basisätze an allen andere Atomen. Zur Berücksichtigung der relativistischen Effekte wurden Douglas-Kroll-Hess zweiter Ordnung (DKH2) skalare relativistische Berechnungen<sup>[166]</sup> durchgeführt. Die Quantenchemischen Rechnungen wurden von Prof. Dr. D. Gudat und Dr. Z. Benkö durchgeführt.

**Röntgenkristallographischen Untersuchungen**, der in dieser Arbeit synthetisierten Einkristalle, wurden auf einem NONIUS  $\kappa$ -CCD-Einkristall-Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) durchgeführt. Die ermittelten röntgenographischen Daten geben Aufschluss über das Kristallsystem, die Raumgruppe und die Reflexintensitäten, die zur Erstellung eines Strukturmodells benötigt werden. Lösungsansätze werden mit Hilfe des Computerprogramms SHELX-97<sup>[167]</sup> erhalten, das als numerische Verfahren die *Patterson*-Synthese oder die Direkten Methoden benutzt. Das gefundene Strukturmodell wird anschließend nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Full-Matrix Least-Squares Method) verfeinert, um so die Abweichungen zwischen dem Strukturmodell und dem gemessenen Datensatz zu minimieren. Die Datenqualität des erhaltenen Strukturmodells

kann mit Hilfe von Gütefaktoren, auch R-Werte (engl. *residuals* "Reste") genannt, abgeschätzt werden.

Der konventionelle R-Wert  $R$  wird als Maß für die mittlere Abweichung zwischen den beobachteten  $|F_o|$  und den berechneten  $|F_c|$  Strukturamplituden verwendet, wobei diese sich aus den Beträgen der Strukturfaktoren  $F_o$  und  $F_c$  ergeben:

$$R = R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$R$  : konventioneller R-Wert,  
 $F_o$  : beobachteter Strukturfaktor,  
 $F_c$  : berechneter Strukturfaktor.

Die Qualität der Messung bei der Wahl der richtigen Rumgruppe wird anhand der R-Werte  $R_{int}$  (interner R-Wert) und  $R_\sigma$  berechnet. Diese geben die Abweichung vom Mittelwert symmetrieäquivalenter Reflexe in der entsprechenden *Laue*-Klasse an:

$$R_{int} = \frac{\sum_{i=1}^n \left| F_o^2 - \overline{F_o^2} \right|}{\sum_{i=1}^n F_o^2}$$

$R_{int}$  : interner R-Wert,  
 $n$  : Anzahl der gemessenen Reflexe,  
 $F_o^2$  : Quadrat der beobachteten Strukturamplitude,  
 $\overline{F_o^2}$  : aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelt  
 Quadrat der Strukturamplitude;

und

$$R_\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma(F_o^2)}{\sum_{i=1}^n F_o^2}$$

$\sigma(F_o^2)$  : Standardabweichung des Quadrats der  
 beobachteten Strukturamplitude.

Der gewichtete R-Wert ( $wR_2$ ) berücksichtigt die bei der Strukturverfeinerung eingehenden minimalen Fehlerquadratsummen, wobei durch die Quadrierung der Intensitäten ( $F_o^2$  und  $F_c^2$ ) sich bereits geringe Abweichungen stark auswirken. In der Regel ist der  $wR_2$ -Wert zweimal so groß wie der  $R_1$ -Wert und ist wie folgt definiert:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$wR_2$  : gewichteter R-Wert,  
 $w$  : Gewichtungsfaktor,  
 $F_c^2$  : Quadrat der berechneten Strukturamplitude.

Ein weiterer Qualitätsfaktor für das Strukturmodell ist der *Goodness of Fit* ( $GooF = S$ ), bei dem die Differenz aus der Zahl der gemessenen Reflexe  $n$  und der Zahl der verfeinerten Parameter  $p$  berücksichtigt wird:

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

Der optimale Wert für den Gütefaktor  $S$  sollte bei 1 liegen, wohingegen alle anderen Gütefaktoren idealerweise 0 als bestmöglichen Wert annehmen sollten. Generell gilt, je kleiner die jeweiligen R-Werte ausfallen ( $< 0.2$ ), desto besser ist das erhaltene Strukturmodell. Nichts desto trotz muss abschließend sichergestellt werden, ob das erhaltene Strukturmodell chemisch sinnvoll ist und durch andere spektroskopische Methoden untermauert werden kann.<sup>[168]</sup> Die Kristallstrukturmessung wurden von Dr. W. Frey (Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart) oder Dr. M. Nieger (Laboratory of Inorganic Chemistry, University Helsinki) durchgeführt. Die Kristallstrukturen **25** und **48** wurden von Dr. M. Nieger gelöst und verfeinert.

## 7.2 Synthese und Charakterisierung

### 7.2.1 Unsymmetrische *N*-heterozyklische Diphosphane

#### 2-Chloro-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-4,5-dimethyl-[1,3,2]diazaphospholen (21)

In 80 mL THF wurden 17 mmol (5.00 g) (**19**) gelöst, mit 34 mmol (0.24 g) Lithium versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt und mit 34 mmol (4.71 g) Triethylammoniumchlorid versetzt. Die Lösung wurde 2 Stunden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend erneut auf  $-78^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Nach Zugabe von 17 mmol (1.5 mL) Phosphortrichlorid wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL Diethylether aufgenommen und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden konnte (5.80 g, 95%).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{P}$  [358.84], (ber.) C 66.94, H 6.74, N 7.81%, (gef.) C 66.85, H 6.84, N 7.59%. Schmelzpunkt:  $206^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.12-7.24 (m, 6H, *m/p*-CH), 2.34 (s, 6H, *o*-CH), 1.79 (d, 6H,  $^4J_{\text{PH}} = 1.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 137.5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz, *o*-CH), 134.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.5$  Hz, *i*-C), 128.9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.0$  Hz, *m*-CH), 128.7 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1.9$  Hz, *p*-CH), 124.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.3$  Hz, N-C), 19.1 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz, *o*- $\text{CH}_3$ ), 10.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz, NC- $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 159.98 (s).

**1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-4,5-dimethyl-2-diphenylphosphanyl-[1,3,2]diazaphospholen (22)**

In 10 mL Tetrahydrofuran wurden 2.7 mmol (0.45 mL) Diphenylphosphan gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dazu wurden langsam 2.7 mmol (1.5 mL einer 2.5M-Lösung in Tetrahydrofuran) *n*-Buthyllithium zugetropft. Anschließend wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von (**21**) (2.7 mmol, 0.95 g in 10 mL Tetrahydrofuran) getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 20 mL Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend auf 5 mL eingeeengt und das Produkt bei  $4^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die orange-farbenen Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet (1.05 g, 78%).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2$  [508.57], (ber.) C 75.57, H 6.74, N 5.51%, (gef.) C 74.62, H 6.71, N 5.52%. Schmelzpunkt:  $105^{\circ}\text{C}$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 147.4 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 288$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-24.9$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 288$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

**2-[1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)[1,3,2]diazaphospholenyl]-3-(diphenylphosphino)propannitril (23) und der Dichlorpalladiumkomplex (24)**

In 10 mL Tetrahydrofuran wurden 2.1 mmol (0.75 g) (**22**) und 0.14 mL (2.1 mmol) Acrylnitril gelöst und 4 Stunden bei  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die im Anschluss durchgeführte  $^{31}\text{P}$ -NMR spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, dass das Produkt zusammen mit geringen Mengen des Hydrolyseprodukts von (**22**) gebildet wurde.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : 111.1 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 12.3$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-24.9$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 12.3$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

Zu dem Reaktionsgemisch wurden 1.05 mmol (0.29 g) 1,5-Cyclooctadien-Palladiumchlorid gelöst in 15 mL Dichlormethan hinzugegeben und 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 mL Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Produkt wurde als orange-farbener Feststoff erhalten (300 mg, 38%).

Elementaranalyse: C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pd [738.96], (ber.) C 56.89, H 5.05, N 5.69%, (gef.) C 56.47, H 5.26, N 5.00%. Schmelzpunkt: 174°C. IR:  $\bar{\nu}(\text{CN}) = 2236 \text{ (w) cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.44 - 7.28 (m, 10H, H<sub>Phenyl</sub>), 7.18 - 7.04 (m, 6H, H<sub>Phenyl</sub>), 3.24 - 3.09 (m, 1H, CNCH), 2.98 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.82 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.18 - 2.09 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.02 - 1.95 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (d, 6H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 4.74 Hz, N-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 138.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 62.3 Hz, *i*-C<sub>Phenyl</sub>), 138.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 62.1 Hz, *i*-C<sub>Phenyl</sub>), 136.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 50.5 Hz, *i*-C<sub>Dmp</sub>), 135.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 50.1 Hz, *i*-C<sub>Dmp</sub>), 132.3 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 4.2 Hz, *p*-C<sub>Phenyl</sub>), 132.0 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 11.9 Hz, *o*-C<sub>Phenyl</sub>), 131.8 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 4.9 Hz, *p*-C<sub>Phenyl</sub>), 131.7 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 11.5 Hz, *o*-C<sub>Phenyl</sub>), 130.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.1 Hz, *o*-C<sub>Dmp</sub>), 128.6 (s, breit, *o*-C<sub>Dmp</sub>), 127.5 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 0.9 Hz, *p*-C<sub>Dmp</sub>), 127.4 (s, breit, *m*-C<sub>Phenyl</sub>), 127.3 (s, *m*-C<sub>Dmp</sub>), 127.2 (s, *m*-C<sub>Dmp</sub>), 127.1 (s, breit, *m*-C<sub>Phenyl</sub>), 126.9 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 1.3 Hz, *p*-C<sub>Dmp</sub>), 123.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.2 Hz, N-CCH<sub>3</sub>), 123.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.2 Hz, N-CCH<sub>3</sub>), 38.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 41.1 Hz, CN-CH), 25.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 21.2 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 30.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 21.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.0 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>), 21.1 (s, breit, *o*-CH<sub>3</sub>), 17.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 0.6 Hz, *o*-CH<sub>3</sub>), 17.8 (s, breit, *o*-CH<sub>3</sub>), 9.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.3 Hz, N-CH<sub>3</sub>), 9.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.3 Hz, N-CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 120.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, N<sub>2</sub>P), 59.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, PPh<sub>2</sub>).

### Deprotonierung von **24** zum 1,2-Diphosphinoethan-Komplex **25**

In 10 mL trockenem THF wurden 0.2 g (0.27 mmol) Palladiumkomplex (**24**) mit 2 Äquivalenten Triethylamin und 1 Äquivalent LiCl gelöst und 3 Stunden auf 50°C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 mL Acetonitril aufgenommen. Das Produkt kristallisiert bei 4°C in Form von roten Kristallen (1.67 g, 83%).

Elementaranalyse: C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>PdLi [744.89], (ber.) C 56.43, H 4.87, N 5.64%, (gef.) C 56.48, H 4.88, N 6.18%. Zersetzungspunkt: 172°C.

<sup>31</sup>P CP/MAS NMR  $\delta$ : 108 (N<sub>2</sub>P), 55 (PPh<sub>2</sub>), <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 28 Hz.

### Protonierung von 25

Der Komplex (**25**) (120 mg) wurde mit 1 Tropfen Ameisensäure in 1 mL  $d_8$ -THF gelöst und anschließend 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen eine quantitative Protonierung zum neutralen 1,2-Bisphosphan-Komplex (**24**). Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ )  $\delta$ : 120.6 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ), 59.2 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

### 2-Chloro-1,3-bis-((S)-1-cyclohexylethyl)-[1,3,2]diazaphospholen (27)

In 20 mL THF wurden 3.6 mmol (1.00 g) (**26**) gelöst und mit 7.2 mmol (50 mg) elementarem Lithium 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Lithium abfiltriert, die Lösung auf 0°C abgekühlt und mit 7.2 mmol (1.00 g) Triethylaminhydrochlorid versetzt. Nachdem die Zugabe beendet ist wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung erneut auf -78 °C abgekühlt und langsam mit 3.6 mmol (0.32 mL) Phosphortrichlorid versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 mL Hexan suspendiert und über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als oranger Feststoff erhalten (0.34 g, 50%).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{P}$  [342.89], (ber.) C 63.05, H 9.41, N 8.17%, (gef.) C 63.25, H 9.80, N 7.94%. Schmelzpunkt: 138°C.  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +61$  (1 mg/mL<sup>-1</sup>,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.85 (s, 2H, CH-N), 3.93 (dq, 2H,  $J_{\text{PH}} = 6.8$  Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.56-1.77 (m, 16H, *c*-Hex), 1.57 (d, 6H,  $^3J_{\text{PH}} = 6.9$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.82-1.28 (m, 6H, *c*-Hex).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 121.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 8.3$  Hz, CH-N), 60.5 (s, CHCH<sub>3</sub>), 43.6 (s, *c*-Hex), 43.5 (s, *c*-Hex), 29.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.0$  Hz, *c*-Hex), 28.9 (s, *c*-Hex), 26.0 (s, *c*-Hex), 25.9 (d,  $J_{\text{PC}} = 1.1$  Hz, *c*-Hex), 18.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 179.3 (s).

### 1,2-(Bis(*S*)-1-cyclohexylethyl)-2-diphenylphosphino[1,3,2]diazaphospholen (28)

Eine Lösung von 3.9 mmol (2.5 M in THF, 1.5 mL *n*-Butyllithium) wurde langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 3.9 mmol (0.7 mL) Diphenylphosphan in 10 mL THF getropft. Nach 15 Minuten wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde anschließend langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 3.9 mmol (1.30 g) (**27**) getropft und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die quantitative Bildung des Produkts wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegt. Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet und das Produkt ohne weitere Aufreinigung in Folgereaktionen eingesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : 132.8 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 230$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-19.5$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 230$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

### Reaktion von (28) mit Ethylacrylat

In 20 mL Tetrahydrofuran wurden 2.0 mmol (200 mg) Acrylsäureethylester und 2.0 mmol (1.00 g) (**28**) gelöst und 4 Stunden bei  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegen die Bildung von (**29**) als 1:1 Gemisch zweier Diastereomere.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : Isomer 1: 110.6 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 10.5$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ), 14.8 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 10.5$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ); Isomer 2: 110.5 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 14.5$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ), 14.3 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 14.5$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

### 1,2-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-(menthylphosphanyl)-[1,3,2]diazaphospholen (33)

Eine Lösung von 4.2 mmol (2.5 M in THF, 1.7 mL *n*-Butyllithium) wurde langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 4.2 mmol (0.7 mL) Menthylphosphan (**31**) in 10 mL THF getropft. Nach 15 Minuten wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde anschließend langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 4.2 mmol (1.50 g) (**32**) in 20 mL THF getropft und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die quantitative Bildung des Produkts wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegt. Auf eine Isolierung



des Produkts wurde verzichtet und das Produkt ohne weitere Aufreinigung in Folgereaktionen eingesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : 145.6 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 244$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-68.1$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 244$  Hz,  $^1J_{\text{PH}} = 184$  Hz, P(H)Men); 145.0 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 258$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-47.1$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 258$  Hz,  $^1J_{\text{PH}} = 189$  Hz, P(H)Men).

### Reaktion von (33) mit Acrylnitril und (cod)PdCl<sub>2</sub>

In 20 mL THF wurden 2.8 mmol (0.19 mL) Acrylnitril und 2.8 mmol (1.40 g) (33) gelöst und 12 Stunden bei 50°C gerührt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegen die Bildung von (34) als Gemisch von vier Diastereomeren mit annähernd gleichen Intensitäten. Auf eine Isolierung der Produkte wurde verzichtet und das Reaktionsgemisch ohne weitere Aufreinigung in Folgereaktionen eingesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : Isomer 1: 96.4 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 7$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-40.5$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 7$  Hz, P(H)Men); Isomer 2: 96.1 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 14$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-29.5$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 14$  Hz, P(H)Men); Isomer 3: 95.8 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 27$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-42.4$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 27$  Hz, P(H)Men); Isomer 4: 95.2 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 27$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ),  $-23.5$  (d,  $^3J_{\text{PP}} = 27$  Hz, P(H)Men).

### (3aR,7aR)-2-(Diphenylphosphino)-1,3-dibenzylcyclohexano[d][1,3,2]diazaphospholidin (37)

Eine Lösung von 1.8 mmol (2.5 M in THF, 0.7 mL *n*-Butyllithium) wurde langsam zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung von 1.8 mmol (0.3 mL) Diphenylphosphan in 10 mL THF getropft. Nach 15 Minuten wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde anschließend langsam zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung von 1.8 mmol (0.65 g) (36) in 20 mL THF getropft und anschließend 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die quantitative Bildung des Produkts wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegt. Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet und das Produkt ohne weitere Aufreinigung in Folgereaktionen eingesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : 149.8 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 224$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ), 34.9 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 224$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

**Dimethyl-2-((3aR,7aR)-1,3-dibenzyl-cyclohexano[d][1,3,2]diazaphospholidin-2-yl)-3-(diphenylphosphino)maleat (38)**

In 20 mL THF wurden 1.8 mmol (0.92 g) (**37**) gelöst, auf 0°C herunter gekühlt und anschließend 1.8 mmol (0.23 mL) Acetylendicarbonsäuredimethylester hinzu getropft. Nachdem die Addition vollständig abgelaufen ist wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und weitere 30 Minuten gerührt. Die quantitative Bildung des Produkts wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegt. Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet und das Produkt ohne weitere Aufreinigung in Folgereaktionen eingesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : 111.5 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 94$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ), -14.3 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 94$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

**Generelle Synthese für die Umsetzung von (38) mit Metall(II)-Salzen**

Äquivalente Mengen der entsprechenden Metallsalze [(cod)PdCl<sub>2</sub> oder wasserfreies NiCl<sub>2</sub>] wurden mit 1.8 mmol (1.17 g) (**38**) in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde in 5 mL Acetonitril (**39a**) oder in Acetonitril/Dichlormethan (1:1) (**39b**) gelöst und die Aufbewahrung bei 4°C ergibt kristalline Produkte.

**Komplex (39a)**: Ausbeute 74%. Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [912.94], (ber.) C 51.31, H 4.64, N 3.07%, (gef.) C 51.73, H 4.83, N 3.04%. Schmelzpunkt: 157°C.  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -34$  (1 mg/mL<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

$^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.63-7.54 (m, 4 H, CH), 7.48-7.23 (m, 14 H, CH), 7.12 (dt, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 2.9$  Hz, CH), 4.89(dd, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.3$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 14.8$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.35 (dd, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.8$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 21.3$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.21-4.05 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.73-3.65 (m, 1 H, NCH), 3.46 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.30 (t, breit, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.8$  Hz, NCH), 2.03-1.97 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.67 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.31-1.11 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 163.4 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 31.6$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz, CO<sub>2</sub>), 162.4 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 33.2$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz, CO<sub>2</sub>), 159.2 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 51.7$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 22.5$  Hz, *i*-C), 146.4(d,  $^1J_{\text{PC}} = 45.5$  Hz,

$^4J_{PC} = 34.5$  Hz, *i*-C), 138.1 (d,  $^3J_{PC} = 5.3$  Hz, *i*-C), 138.0 (d,  $^3J_{PC} = 5.5$  Hz, *i*-C), 134.7 (d,  $^2J_{PC} = 13.0$  Hz, *o*-C), 133.5 (d,  $^2J_{PC} = 11.8$  Hz, *o*-C), 132.7 (d,  $^3J_{PC} = 2.8$  Hz, *m*-C), 132.2 (d,  $^3J_{PC} = 3.0$  Hz, *m*-C), 128.9 (s, *p*-C), 128.7 (s, *m*-C), 128.6 (s, *p*-C), 128.5 (s, *m*-C), 128.4 (d,  $^3J_{PC} = 12.3$  Hz, *o*-C), 127.8 (s, *p*-C), 127.3 (s, *p*-C), 127.2 (s, *o*-C), 125.9 (dd,  $^1J_{PC} = 35.0$  Hz,  $^3J_{PC} = 0.9$  Hz, =C), 125.1 (dd,  $^1J_{PC} = 33.6$  Hz,  $^3J_{PC} = 0.8$  Hz, =C), 68.9 (s, NCH), 67.2 (s, NCH), 53.2 (s, CH<sub>3</sub>), 53.1 (s, CH<sub>3</sub>), 51.2 (d,  $^2J_{PC} = 10.5$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 47.9 (d,  $^2J_{PC} = 9.8$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 30.3 (d,  $^3J_{PC} = 7.1$  Hz, CH<sub>2</sub>), 29.6 (d,  $^3J_{PC} = 6.4$  Hz, CH<sub>2</sub>), 24.1 (d,  $^4J_{PC} = 15.4$  Hz, CH<sub>2</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 129.6 (d,  $^3J_{PP} = 28$  Hz, N<sub>2</sub>P), 81.6 (d,  $^3J_{PP} = 28$  Hz, PPh<sub>2</sub>).

**Komplex (39b)**: Ausbeute 75%. Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ni, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [865.21], (ber.) C 54.14, H 4.87, N 3.20%, (gef.) C 53.73, H 4.93, N 3.34%. Schmelzpunkt: 214°C.  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -12$  (1 mg/mL<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

$^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.83-7.71 (m, 4 H, CH), 7.59-7.55 (m, 2 H, CH), 7.48-7.35 (m, 4 H, CH), 7.32-7.26 (m, 8 H, CH), 7.08 (dt, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 2.8$  Hz, CH), 5.08 (dd, 1 H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 14.9$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 4.42-4.19 (m, 3 H, NCH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.57-3.47 (m, 1 H, NCH), 3.41 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.22-3.14 (m, 1 H, NCH), , 1.97-1.87 (m, breit, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.63 (m, breit, 3 H, CH<sub>2</sub>), 1.29-1.06 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 138.8$  (d,  $^3J_{PC} = 6.0$  Hz, *i*-C), 138.5 (d,  $^3J_{PC} = 6.3$  Hz, *i*-C), 134.7 (d,  $^2J_{PC} = 13.0$  Hz, *o*-C), 133.4 (d,  $^2J_{PC} = 11.8$  Hz, *o*-C), 132.2 (d,  $^3J_{PC} = 2.8$  Hz, *m*-C), 131.6 (d,  $^4J_{PC} = 3.0$  Hz, *m*-C), 128.9 (s, *p*-C), 128.7 (s, *o*-C), 128.6 (s, *m*-C), 128.5 (s, *p*-C), 128.3 (d,  $^4J_{PC} = 11.9$  Hz, *m*-C), 127.7 (s, *p*-C), 127.4 (s, *p*-C), 127.2 (s, *m*-C), 126.5 (d,  $^1J_{PC} = 33.9$  Hz, =C), 125.5 (d,  $^1J_{PC} = 31.9$  Hz,  $^3J_{PC} = 0.8$  Hz, =C), 68.3 (s, NCH), 67.4 (s, NCH), 52.9 (s, CH<sub>3</sub>), 52.7 (s, CH<sub>3</sub>), 51.3 (d,  $^2J_{PC} = 10.2$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 48.5 (d,  $^2J_{PC} = 9.2$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 30.4 (d,  $^3J_{PC} = 6.4$  Hz, CH<sub>2</sub>), 29.8 (d,  $^3J_{PC} = 6.5$  Hz, CH<sub>2</sub>), 24.1 (d,  $^4J_{PC} = 15.8$  Hz, CH<sub>2</sub>). Einige quartäre Kohlenstoffatome entgehen dem Nachweis aufgrund der begrenzten Löslichkeit.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 131.6 (d,  $^3J_{PP} = 62$  Hz, N<sub>2</sub>P), 72.3 (d,  $^3J_{PP} = 62$  Hz, PPh<sub>2</sub>).

## 7.2.2 Symmetrische *N*-heterozyklische Diphosphane

### Generelle Synthese der 2,2'-Bis-[1,3,2]-diazaphospholenyle (**16**)

**Ausgehend von P-Chloro-Diazaphospholenen:** Die entsprechenden P-Chloro-Diazaphospholene (**18a**: 5 mmol, 1.17 g; **18c**: 2.6 mmol, 940 mg; **18d**: 4.5 mmol, 2.00 g) wurden mit einem Überschuss an Mg-Spänen von 1.5 Äquivalenten in 20 mL THF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird für ca. zwei Stunden im Ultraschallbad behandelt oder 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 30 mL Hexan aufgenommen, über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf 15 mL eingengt. Das Produkt **16d** kristallisiert bei 4°C in Form von schwarz-grünen Kristallen.

**Ausgehend von 1,4-Diazabutadienen:** In 50 mL THF wurden 5 mmol (**40a, c**) gelöst, mit 10 mmol (60 mg) Lithium versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Überschuss an Lithium entfernt, die Lösung auf –78°C heruntergekühlt und mit 10 mmol Triethylammoniumchlorid versetzt und langsam auf Raumtemperatur gebracht bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Anschließend wurde erneut auf –78°C heruntergekühlt und 5 mmol Phosphortrichlorid langsam hinzugegeben, auf Raumtemperatur gebracht und weitere zwei Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss mit einem Überschuss (7.5 mmol) an Magnesiumspänen und wenigen Iodkristallen versetzt, wobei die Reaktion über ca. zwei Stunden im Ultraschallbad behandelt wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie bereits zuvor beschrieben wurde. Die Produkte kristallisieren bei 4°C in Form von gelben **16a** und rosa **16c** Kristallen. Erfolgt diese sequentielle Eintopf-Synthese ausgehend von **40d** kann die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung des P-Hydrido-Diazaphospholens **41** beobachtet werden. Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

**1,1',3,3'-Tetratertbutyl-1,1',3,3'-tertahydro,2,2'-bi[1,3,2]diazaphospholen 16a**

Ausbeute: 920 mg, 75%. Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> [865.21], (ber.) C 60.28, H 10.12, N 14.06%, (gef.) C 59.85, H 10.07, N 14.05%. Schmelzpunkt: 117°C. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur beschriebenen überein.<sup>[91],[92]</sup>

**1,1',3,3'-Tetramesityl-1,1',3,3'-tertahydro,2,2'-bi[1,3,2]diazaphospholen 16c**

Ausbeute: 640 mg, 76%. Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> [646.78], (ber.) C 74.28, H 7.48, N 8.66%, (gef.) C 73.69, H 7.47, N 8.62%. Schmelzpunkt: 140°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.90(s, 8 H, *m*-CH), 5.83 (d(br), 4 H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2.4 Hz, NCH), 2.38 (s(br), 24 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s(br), 12H, *p*-CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 74.1 (s).

**1,1',3,3'-Tetradiidopropyl-1,1',3,3'-tertahydro,2,2'-bi[1,3,2]diazaphospholen 16d**

Ausbeute: 1.30 g, 72%. Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> [865.21], (ber.) C 76.62, H 8.90, N 6.87%, (gef.) C 75.90, H 8.67, N 6.78%. Schmelzpunkt: 157°C.

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 203 K) δ: 7.33 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.22 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.88 – 7.00 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.35 (m, 2 H, NCH), 6.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz, 2 H, NCH), 4.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 3.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 3.04 (m, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 2.99 (m, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 1.50 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.31 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.22 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.15 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.07 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.42 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.27 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 303 K): δ = 152.8 (s).

<sup>31</sup>P CP-MAS NMR: δ = 147.8, 151.7; |<sup>1</sup>J<sub>PP</sub>| 365 Hz.

**(E)-1,2-Bis(1,3-di(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholenyl)-1,2-diphenylethen (42)**

In 8 mL wasserfreiem THF werden 0.31 mmol (55 mg) Diphenylacetylen und 0.31 mmol (250 mg) (**16d**) gelöst und 12 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit 5 mL Diethylether gewaschen. Das Produkt wird bei –20°C aus THF umkristallisiert (200 mg, 65%).

Elementaranalyse: C<sub>66</sub>H<sub>82</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [993.33], (ber.) C 79.80, H 8.32, N 5.64%, (gef.) C 79.37, H 8.23, N 5.72%. Schmelzpunkt: 199°C.

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 253 K): δ = 7.29 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.96-7.01 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.84 (broad, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.63 (4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.70 (s, 4 H, NCH), 3.27 (m, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 2.67 (m, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 0.98 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.21 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF, 253 K): δ = 117.0 (s).

**Tetramethyl-1,1'-bis(2,6-didopropylphenyl)-5,5'-bis-((2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl)-1,1',5,5'-[2,2'-bi(1,2-azaphosphol)]-3,3',4,4'-tetracarboxylat (44)**

In 8 mL wasserfreiem THF werden 0.62 mmol (87 mg) Acetylendicarbonsäuredimethylester und 0.31 mmol (250 mg) (**16d**) gelöst und eine Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit 5 mL Hexan gewaschen. Das Produkt wird bei –20°C aus Diethylether umkristallisiert (177 mg, 52%).

Elementaranalyse: C<sub>64</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> [1099.32], (ber.) C 69.92, H 7.70, N 5.10%, (gef.) C 69.32, H 7.86, N 4.92%. Schmelzpunkt: 174°C.

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 253 K): δ = 6.85 – 7.25 (12 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.07 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 2 H, NCH), 6.05 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 2 H, NCH), 4.00 (s, 6 H, OMe), 3.86 (s, 6 H, OMe), 3.36 (m, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 3.25 (m, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 3.07 (m, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 1.41 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.33 (d, 6 H,

$^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz, CH}_3$ ), 0.86 (d, 18 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz, CH}_3$ ), 0.82 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz, CH}_3$ ), 0.76 (d, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz, CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 303 K):  $\delta = 112.8$  (s).

Verbindung **43** wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch als Hauptprodukt der Reaktion von **16d** mit einem Äquivalent Acetylendicarbonsäuredimethylester bei  $-20^\circ\text{C}$ , neben (**44**) und nicht vollständig abreagiertem (**16d**), beobachtet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 253 K):  $\delta = 155.2$  (d,  $^1J_{\text{PP}} = 371.4 \text{ Hz}$ ), 137.0 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 371.4 \text{ Hz}$ ).

### **2,3-Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylidiphenyl)-[1,3,2]diazaphospholenyl)propannitril-Palladiumdichlorid (46)**

In 5 mL THF wurden 0.25 mmol (0.2 g) (**16d**) und 0.25 mmol (0.02 mL) Acrylnitril gelöst und 12 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Die quantitative Bildung des Produkts wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegt. Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet und das Produkt ohne weitere Aufreinigung in Folgereaktionen eingesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF)  $\delta$ : 111.6 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 13.3 \text{ Hz, N}_2\text{P}$ ), 116.1 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 13.3 \text{ Hz, N}_2\text{P}$ ).

Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 0.25 mmol (65 mg) (cod)PdCl<sub>2</sub> versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Produkt wird bei  $-20^\circ\text{C}$  aus Dichlormethan umkristallisiert (80 mg, 37%).

Elementaranalyse: C<sub>55</sub>H<sub>75</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Pd [1045.49], (ber.) C 63.18, H 7.23, N 6.70%, (gef.) C 61.23, H 7.46, N 6.48%. Schmelzpunkt:  $158^\circ\text{C}$ . IR:  $\bar{\nu}(\text{CN}) = 2200 \text{ (w) cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.35-7.27 (m, 4 H, CH), 7.21-7.12 (m, 4 H, CH), 7.05-6.92 (m, 4 H, CH), 6.16 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 3.2 \text{ Hz, } ^3J_{\text{PH}} = 12.8 \text{ Hz, NCH}$ ), 5.94 (q, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 3.2 \text{ Hz, NCH}$ ), 6.00-5.94 (m, 2 H, NCH), 4.62 (dq, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.71 \text{ Hz, } ^5J_{\text{PH}} = 1.59 \text{ Hz, CH(CH}_3)_2$ ), 4.01 (q, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, CH(CH}_3)_2$ ), 3.50 (q, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, CH(CH}_3)_2$ ), 3.33-2.98 (m, 4 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.45 (ddt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz, } ^2J_{\text{PH}} = 50.0 \text{ Hz, } ^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz, CN-CH}$ ), 2.15-2.00 (m, 1H, CH<sub>2</sub>),

1.77-1.66 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz), 1.42 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz), 1.36 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.34 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.20 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.05-0.91 (m, 21 H, CH<sub>3</sub>), 0.53 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.48 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.39 (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.31 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 115.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 28.6 Hz, N<sub>2</sub>P), 124.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 28.6 Hz, N<sub>2</sub>P).

### Generelle Synthese von 1,1'-Bis(1,3-Di-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholenyl)-bis-μ<sup>2</sup>-palladiumchlorid (**47**)

**Aus (16d) mit (cod)PdCl<sub>2</sub>:** In 5 mL wasserfreiem THF wurden 0.25 mmol (200 mg) Diphosphan (**16d**) und ein Äquivalent 0.25 mmol (70 mg) (cod)PdCl<sub>2</sub> gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein dunkelgrüner mikrokristalliner Niederschlag aus, der filtriert zweimal mit 5 mL Diethylether gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet wird. Das Produkt wird bei -20°C aus THF umkristallisiert (46%).

**Aus (41) mit (cod)PdCl<sub>2</sub>:** In 5 mL wasserfreiem THF wurden 0.49 mmol (200 mg) P-Hydrido-Diazaphospholen (**41**) und ein Äquivalent 0.49 mmol (140 mg) (cod)PdCl<sub>2</sub> gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein dunkelgrüner mikrokristalliner Niederschlag aus, der filtriert zweimal mit 5 mL Diethylether gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet wird (43%).

**Aus (41) mit (cod)PdCl<sub>2</sub> in Gegenwart von NEt<sub>3</sub>:** In 0.7 mL wasserfreiem *d*<sub>8</sub>-THF wurden 37 μmol (15 mg) P-Hydrido-Diazaphospholen (**41**), ein Äquivalent 37 μmol (10 mg) (cod)PdCl<sub>2</sub> und ein Äquivalent NEt<sub>3</sub> gelöst. Die Reaktionslösung wird ca. zwei Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die quantitative Bildung des Produkts (**47**) und die Abwesenheit des P-Chloro-Diazaphospholens (**18d**) wurden durch <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegt. Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.



**Aus (18d) und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>:** In 7 mL wasserfreiem THF wurden 0.68 mmol (300 mg) P-Chloro-Diazaphosphen (18d) mit einem halben Äquivalent 0.34 mmol (308 mg) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Bildung des Produkts (47) wurde durch <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung belegt. Auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Elementaranalyse: C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> [1098.85], (ber.) C 56.84, H 6.60, N 5.10%, (gef.) C 56.24, H 6.68, N 5.06%. (+) ESI MS: *m/e* (%): 1059.35(100) [C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>/nm(ε<sub>max</sub>/(10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)): 600(3.3), 515(35.1), 410(21.2). Schmelzpunkt: >250°C.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.30 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, *p*-CH), 7.03 (d, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, *m*-CH), 6.82 (pseudo-t, 4 H, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 5.9 Hz, NCH), 3.03 (sept, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.95 (d, 24 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 147.2 (pseudo-t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.0 Hz, *o*-C), 132.3 (s, *i*-C), 129.7 (s, *p*-C), 129.0 (s, NCH), 124.3 (s, *m*-C), 28.9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (s, CH<sub>3</sub>), 24.8 (s, CH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 225.1 (s).

### **1,1'-Bis(1,3-Di-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphosphenyl)-bis-μ<sup>2</sup>-platinchlorid (48)**

In 5 mL wasserfreiem THF wurden 0.25 mmol (200 mg) Diphosphan (16d) und ein Äquivalent 0.25 mmol (92 mg) (cod)PtCl<sub>2</sub> gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zweimal mit Diethylether extrahiert und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wird bei -20°C aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (2:1) umkristallisiert (41%).

Elementaranalyse: C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> [1276.18], (ber.) C 48.94, H 5.69, N 4.39%, (gef.) C 48.70, H 5.84, N 4.34%. (+) ESI MS: *m/e* (%): 1235.47(100) [C<sub>52</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>/nm(ε<sub>max</sub>/(10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)): 495(2.7, sh), 425(26.9), 375(sh). Schmelzpunkt: >250°C.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.32 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, *p*-CH), 7.03 (d, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, *m*-CH), 6.03 (pseudo-t, 4 H, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 3.5 Hz, NCH), 3.44 (sept, 8 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.98 (d, 48 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 148.1$  (pseudo-t,  $^3J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz, *o*-C), 133.4 (s, *i*-C), 129.3 (s, *p*-C), 124.7 (s, *m*-CH), 122.3 (s, NCH), 29.0 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 303 K)  $\delta$ : -3078 (t,  $^1J_{\text{Pt}} = 5000$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.9$  (s,  $^1J_{\text{Pt}} = 5000$  Hz).

### Reaktion von (47) mit $\text{PPh}_3$

In 6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 90  $\mu\text{mol}$  (100 mg) (47) und vier Äquivalente 0.36 mmol (95 mg)  $\text{PPh}_3$  gelöst, was zu einer orangen Lösung führt. Ein in den darauffolgenden 20 Minuten aufgenommenes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist verbreiterte Signale von (55) als Hauptprodukt neben Spuren von (18d),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$  und einem Zersetzungsprodukt das als *trans*- $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  (56) auf.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 303 K):  $\delta = 222.7$  (br; NHP), 24.7 (br;  $\text{PPh}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 253 K):  $\delta = 222.1$  (t,  $^2J_{\text{PP}} = 129$  Hz; NHP), 24.3 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 129$  Hz;  $\text{PPh}_3$ ).

### Reaktion von (47) mit $\text{HPPh}_2$

In 6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 46  $\mu\text{mol}$  (50 mg) (47) und ein Überschuss an Diphenylphosphan gelöst, was zu einer roten Lösung führt. Ein in den darauffolgenden 15 Minuten aufgenommenes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist verbreiterte Signale von (57) als Hauptprodukt neben Spuren von (18d),  $\text{Pd}(\text{HPPh}_2)_x$  und  $\text{Pd}(\text{HPPh}_2)_4$  auf.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 303 K):  $\delta = 209.9$  (br, NHP), -16.3 (br;  $\text{HPPh}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 253 K):  $\delta = 209.4$  (q,  $^2J_{\text{PP}} = 51$  Hz; NHP), -13.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 51$  Hz;  $\text{HPPh}_2$ ).

## 8 Abkürzungsverzeichnis

*	kennzeichnet Atome als Stereozentren
°	Grad
AIM	Atoms-In-Moleculs
BINAP	2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bn	Benzyl
br	verbreitert (NMR)
CAAC	cyclische Alkylaminocarbone
CDA	Charge Decomposition Analysis
cod	1,5-Cyclooctadien
CP/MAS	cross polarization/magic angle spinning
Cy	Cyclohexyl
CyEt	1-Cyclohexyl-ethyl
d	Dublett (NMR)
$\delta$	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie [ppm]
dba	Dibenzylidenaceton
DFT	Dichtefunktionaltheorie-Methoden
DIOP	2,3- <i>O</i> -Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis-(diphenylphosphino)-butan
DIPAMP	1,2-Bis-( <i>o</i> -methoxy-phenyl-phenylphosphino)-ethan
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMAD	Acetylendicarbonsäuredimethylester
Dmp	2,6-Dimethylphenyl
DuPHOS	1,2-Bis-(phospholano)-benzol
Et	Ethyl
ESI	Elektronenspray-Ionisation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
J	skalare Kopplungskonstante in der Kernresonanzspektroskopie [Hz]
LMCT	Ligand-to-Metall-Charge-Transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>m</i>	<i>meta</i> -Position im Phenylring
m	Multipllett (NMR)

MAS	Magic Angle Spinning
MBI	Mayer-Bindungs-Indizes
M-Effekt	Mesomerer-Effekt
Me	Methyl
Men	Menthyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
mg	Milligramm
mL	Milliliter
MLCT	Metall-to-Ligand-Charge-Transfer
mmol	Millimol
$N_2P^{Mes}$	Mesityl-substituiertes <i>N</i> -heterozyklisches Phosphenium
NBO	Natural Bond Orbital
NHP	<i>N</i> -heterozyklisches Phosphenium
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NPA	Natural Population Analysis
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position im Phenylring
<i>p</i>	<i>para</i> -Position im Phenylring
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R	nicht definierter organischer Rest
R*	chiraler nicht definierter organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory
THF	Tetrahydrofuran
VT-EPR	Variable-Temperature Electron-Paramagnetic-Resonance
WBI	Wiberg-Bindungs-Indizes

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Kraft, F. *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 634.
- [2] Prinzler, H. W. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1993**, *78*, 1.
- [3] D. E. C., Corbridge *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5. Aufl., Elsevier, **1995**.
- [4] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, **1995**.
- [5] Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711.
- [6] Horner, L.; Winkler, H.; Rapp, A.; Mentrup, A.; Hoffmann, H.; Beck, P. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161.
- [7] a) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, *22*, 1445;  
b) Knowles, W. S. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096.
- [8] Horner, L.; Siegel, H.; Bütthe, H. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034.
- [9] Kagan, H. B.; Dang, T. P. *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [10] a) Knowles, W. S. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998;  
b) Noyori R. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008;  
c) Sharpless, K. B. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024.
- [11] Brunner, H.; Zettelmeier, W. *Handbook of Enantioselective Catalysis*, VCH, Weinheim and New York **1993**.
- [12] Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
- [13] a) Burk, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518;  
b) Burk, M. J.; Feaster, J. E.; Nugent, W. A.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125.
- [14] a) Miyashita, A.; Yasuda, A.; Takaya, H.; Toriumi, K.; Ito, T.; Souchi, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932;  
b) Miyashita, A.; Takaya, H.; Souchi, T.; Noyori, R. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245.
- [15] Crepy, K. V. L.; Imamoto, T. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 1.
- [16] a) Takaya, H.; Mashima, K.; Koyano, K.; Yagi, M.; Kumobayashi, H.; Taketomi, T.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629;  
b) Takaya, H.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *Org. Synth.* **1989**, *67*, 20;  
c) Mashima, K.; Kusano, K.; Sato, N.; Matsumura, Y.; Nozaki, K.; Kumabayashi, H.; Sayo, N.; Hori, Y.; Ishizaki, T.; Akutagawa, S.; Takaya, H. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3064.
- [17] a) Marinetti, A.; Genet, J.-P.; Jus, S.; Blanc, D.; Ratovelomanana-Vidal, V. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1160;  
b) Marinetti, A.; Jus, S.; Genet, J.-P.; Ricard, L. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 162.
- [18] Dierkes, P.; Ramdeehul, S.; Barloy, L.; De Cian, A.; Fischer, J.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. M. Osborn, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3116.

- [19] Fernandez, E.; Gillon, A.; Heslop, K.; Horwood, E.; Hyett, D. J.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G. *Chem. Commun.* **2000**, 1663.
- [20] Holz, J.; Stürmer, R.; Schmidt, U.; Drexler, H.-J.; Heller, D.; Krimmer, H.-P.; Börner, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4615.
- [21] Benincori, T.; Pilati, T.; Rizzo, S.; Sannicolo, F.; Burk, M. J.; de Ferra, L.; Ullucci, E.; Piccolo, O.; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5436.
- [22] Berens, U.; Englert, U.; Geysler, S.; Runsink, J.; Salzer, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2100.
- [23] Tang, W.; Zhang, X. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029.
- [24] Lagasse, F.; Kagan, H. B. *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 315.
- [25] Claver, C.; Fernandez, E.; Gillon, A.; Heslop, K.; Hyett, D. J.; Martorell, A.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G. *Chem. Commun.* **2000**, 961.
- [26] Pfaltz, A.; Drury, W. J. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2004**, *101*, 5723.
- [27] Withesell, J. K. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1581.
- [28] Breit, B. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6976.
- [29] Lynam, J. M. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 843.
- [30] Peruzzini, M.; Gonsalvi, L.; Romerosa, A. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038.
- [31] Kraus, F.; Aschenbrenner, J. C.; Korber, N. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4030.
- [32] Scherer, O. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751.
- [33] Bezombes, J.-P.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Nycz, J. E. *Dalton Trans.* **2004**, 499.
- [34] Fox, A. R.; Wright, R. J.; Rivard, E.; Power, P. P. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7907.
- [35] Ginsberg, A. P.; Lindsell, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082.; Ginsberg, A. P.; Lindsell, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082.
- [36] Ehses, M.; Romerosa, A.; Peruzzini, M. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 107.
- [37] a) Scherer, O. J. *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *6*, 374;  
b) Krossing, I.; van Wüllen, L. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.
- [38] Figueroa, J. S.; Cummins, C. C. *Dalton Trans.* **2006**, 2161.
- [39] Cummins, C. C. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 862.
- [40] Weber, L. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 845.
- [41] Piro, N. A.; Figueroa, J. S.; McKellar, J. T.; Cummins, C. C. *Science*, **2006**, *313*, 1276.
- [42] Rathenau, G. *Physica* **1937**, *4*, 503.
- [43] Tofan, D.; Cummins, C. C. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7516.
- [44] Masuda, J. D.; Schoeller, W. W.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052.
- [45] Back, O.; Kuchenbeiser, G.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638.
- [46] a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3568;

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488;
- b) Frey, G. D.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2007**, *316*, 439.
- [47] Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Dalton Trans.* **2003**, 1890.
- [48] a) Kolb, H. C.; VanNieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483;  
b) Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024.
- [49] Muniz, K. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1371.
- [50] a) Holz, J.; Monsees, A.; Jiao, H.; You, J.; Komarov, I. V.; Fischer, C.; Drauz, K.; Börner, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1701;  
b) Holz, J.; zayas, O.; Jiao, H.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Monsees, A.; Riermeier, T. H.; Almena, J.; Kadyrov, R.; Börner, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5001.
- [51] Hewertson, W. I.; Taylor, C. J. *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1990.
- [52] a) Brandon, R.; Haszeldine, R. N.; Robinson, P. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1301;  
b) Cooper, P.; Fields, R.; Haszeldine, R. N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1975**, 702.
- [53] Doods, D. L.; Haddow, M. F.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Woodward, W. *Organometallics* **2006**, *25*, 5937.
- [54] Tetraphenyldiphosphan:  
a) Niebergall, H.; Langenfeld, B. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 64; b) Kuchen, W.; Buchwald, H. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2871; c) Issleib, K.; Tzschach, A. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1397; d) Issleib, K.; Thomas, G. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 803; e) Issleib, K.; Priebe, E. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 3183; f) Hoffmann, H.; Grünewald, R.; Horner, L. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 861; g) Franzier, S. E.; Nielsen, R. P.; Sisler, H. H. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 292.
- [55] Cowley, A. H. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 617.
- [56] Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Mathieu, R. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 575.
- [57] Dodds, D. L.; Floure, J.; Garland, M.; Haddow, M. F.; Leonard, T. R.; McMullin, C. L.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7137.
- [58] Burg, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2226.
- [59] Burg, A. B.; Grant, L. R. U.S.P. 3, 118, 951 (*Chem. Abs.* **1964**, *60*, 10, 718b).
- [60] Tzschach, A.; Baensch, S. *J. Prakt. Chem.* **1971**, *313*, 254.
- [61] Sato, A.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1694.
- [62] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2919.
- [63] Hinchley, S. L.; Morrison, C. A.; Rankin, D. W. H.; Macdonald, C. L. B.; Wiacek, R. J.; Voigt, A.; Cowley, A. H.; Lappert, M. F.; Gundersen, G.; Clyburne, J. A. C.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9045.
- [64] Gudat, D.; Haghverdi, A.; Nieger, M. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3211.
- [65] Burck, S.; Nieger, M.; Gudat, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1263.
- [66] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4801.
- [67] Tang, W.; Zhang, X. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029.
- [68] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4905; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801.
- [69] Burck, S.; Hajdok, I.; Nieger, M.; Bubrin, D.; Schulze, S.; Gudat, D. *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 63.

- [70] Burck, S., Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen, *Dissertation*, Stuttgart **2006**.
- [71] Kaupp, M.; Patrakov, A.; Reviakine, R.; Malkina, O. L. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2773.
- [72] Hajdok, I.; Lissner, F.; Nieger, M.; Strobel, S.; Gudat, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 1644.
- [73] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2977.
- [74] Hajdok, I., Aktivierung von PP-Bindungen in unsymmetrisch substituierten Diphosphanen, *Dissertation*, Stuttgart **2010**.
- [75] Van Doorn, J. A.; Frijns, J. H. G.; Meijboom, N. *J. Chem. Soc. PERKIN TRANS. 2*, **1990**, 479.
- [76] Balaraman, E.; Kumara Swamy, K. C. *Synthesis* **2004**, *18*, 3037.
- [77] Bock, H. Ruppert, K.; Näther, C.; Havlas, Z.; Herrman, H.-F.; Arad, C.; Göbel, I.; John, A.; Meuret, J.; Nick, S.; Rauschenbach, A.; Seitz, W.; Vupel T.; Solouki, B. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [78] Hinchley, S. L.; Morrison, C. A.; Rankin, D. W. H.; Macdonald, C. L. B.; Wiacek, R. J.; Cowley, A. H.; Lappert, M. F.; Gundersen, G.; Clyburne J. A. C.; Power, P. P. *Chem. Commun.* **2000**, 2045.
- [79] Bezombes, J.-P.; Borisenko, K. B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Nycz, J. E.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E. *Dalton Trans.* **2004**, 1980.
- [80] Wilson, A. J. C. *Internat. Tables for Crystallography*, vol. C, Kluwer Academic Publishers, London, **1992**.
- [81] Gynane, M. J. S.; Hudson, A.; Lappert, M. F.; Power, P. P.; Goldwhite, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2428.
- [82] Giller, D.; Ingold, K. U. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13.
- [83] Walling, C.; Pearson, M. S. *Top. Phosphorus Chem.* **1966**, *3*, 1.
- [84] Kochi, K. J.; Krusic, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3944.
- [85] Sheberla, D.; Tumanskii, B.; Tomanskik, A. C.; Mitra, A.; Hill, N. J.; West, R.; Apeloig, Y. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 234.
- [86] Roberts, B. P. *Adv. Free Radical Chem.* **1980**, *6*, 225.
- [87] Geoffroy, M. *Recent Res. Dev. Phys. Chem.* **1998**, *2*, 311.
- [88] Gynane, M. J. S.; Hudson, A.; Lappert, M. F.; Power, P. P., Goldwhite, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 623.
- [89] Cetinkaya, B.; Hudson, A.; Lappert, M. F.; Goldwhite, H. *Chem. Commun.* **1982**, 609.
- [90] Power, P. P. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789.
- [91] Haghverdi, A. Untersuchung zur Struktur und Reaktivität von Diazaphospholen-Derivaten, *Dissertation*, Bonn, **2000**.
- [92] Edge, R.; Less, R. J.; McInnes, E. J. L.; Müther, K.; Naseri, V.; Rawson, J. M.; Wright, D. S. *Chem. Commun.* **2009**, 1691.
- [93] Förster, D., Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität chiraler Diphosphane mit aktivierten PP-Bindungen, *Diplomarbeit*, Stuttgart **2008**.
- [94] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Du Mont, W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3946.
- [95] Baudler, M.; Gruner, C.; Tschäbunin, H.; Hahn, J. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1739.



- [96] Mittelwert  $\pm 3$  Standardabweichungen als Resultat einer CSD-Datenbank-Recherche nach PP-Abständen in Diphosphanenn  $R_2P-PR_2$  (R = Nichtmetallsubstituent).
- [97] Standard CN-Abstand in koordinierten Nitrilen 1.146(14) Å; Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R. *Dalton Trans.* **1989**, 1.
- [98] Prophos: Fryzuk, M. D.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5491.  
Chiraphos: Bergens, S. H.; Whelan, J.; Bosnich, B. *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 131.  
Norphos: Marchand, A. P.; Romanski, J.; Kumar, T.P. *e-EROS Encycl. Reagents Org. Synth.* **2001**.
- [99] Förster, D.; Nieger, M.; Gudat, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 2628.
- [100] Weber, L.; Wartig, H. B.; Stammeler, H.-G.; Neumann, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2438.
- [101] Denk, M. K.; Gupta, S.; Ramachandran, R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9025.
- [102] Burck, S.; Gudat, D.; Nattinen, K.; Nieger, M.; Niemeyer, M.; Schmid, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5112.
- [103] Gudat, D.; Haghverdi, A.; Hupfer, H.; Nieger, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414.
- [104] Valentine, D.; Blount, I. F.; Toth, K. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3691.
- [105] Smith, J. G.; Wright, G. F. *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1116.
- [106] Vedejs, E.; Donde, Y. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2337.
- [107] Boese, R.; Hägele, G.; Kückelhaus, W.; Seega, J.; Tossing, G. *Chemiker-Zeitung* **1985**, *109*, 233.
- [108] Marinetti, A.; Buzin, F.-X.; Ricard, L. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4363.
- [109] Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2919.
- [110] Bader, A.; Pabel, M.; Wild, S. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1405.
- [111] Bader, A.; Pabel, M.; Willis, A. C.; Wild, S. B. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3874.
- [112] Bader, A.; Nullmeyers, T.; Pabel, M.; Salem, G.; Willis, A. C.; Wild, S. B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 384.
- [113] Larrow, J. F.; Jacobsen, E.N.; Gao, Y.; Hong, Y.; Nie, X.; Zepp, C. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939.
- [114] Gasbol, F.; Steenbol, P.; Sorensen, B. S. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3605.
- [115] Jones, V. A.; Sriprang, S.; Thornton-Pett, M.; Kee, T. P. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 199.
- [116] Gudat, D. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1307.
- [117] Inoguchi, K.; Sakuraba, S.; Achiwa, K. *Synlett* **1992**, 169.
- [118] Sakai, N.; Mano, S.; Nozaki, K.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7033.
- [119] Nozaki, K.; Sakai, N.; Nanno, T.; Higashijima, T.; Mano, S.; Horiuchi, T.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4413.
- [120] Yan, Y.; Zhang, X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7198.
- [121] Borisenko, K. B.; Rankin, D. W. H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7129.
- [122] Borisenko, K. B.; Rankin, D. W. H. *Dalton Trans.* **2004**, 2382.
- [123] Hinchley, S. L.; Robertson, H. E.; Borisenko, K. B.; Turner, A. R.; Johnston, B. F.; Rankin, D. W. H.; Ahmadian, M.; Jones, J. N.; Cowley, A. H. *Dalton Trans.* **2004**, 2469.
- [124] Aime, S.; Harris, R. K.; McVicker, E. M.; Fild, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *11*, 426.
- [125] Förster, D.; Dilger, H.; Ehret, F.; Nieger, M.; Gudat, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989.
- [126] Finch, A.; Hameed, A.; Gardner, P. J.; Paul, N. *J. Chem. Soc. C* **1969**, 391.
- [127] Sandoval, A. A.; Moser, H. C.; Kiser, R. W. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 124.

- [128] Saalfeld, F. E.; Svec, H. J. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1442.
- [129] Dean, C. S.; Finch, A.; Gardner, P. J.; Payling, D. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1973**, 1921.
- [130] Probleme von B3LYP zur Beschreibung größerer Moleküle: Zhang, I. Y.; Wu, J.; Xu, X. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3057.
- [131] Chai, J.D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem., Chem Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [132] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [133] Robiette, R.; Aggarwal, V. K.; Harvey, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15513.
- [134] Grimme, S.; Schreiner, P. R. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12639.
- [135] Lu, X.; Zhang, C.; Xu, Z. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 535.
- [136] Duan, Z.; Zhang, J.; Tian, R.; Bai, L.; Mathey, F. *Organometallics* **2008**, *27*, 5169.
- [137] Garrou, P. E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.
- [138] Dyer, P. W.; Fawcett, J.; Hanton, M. J.; Mingos, D. M. P.; Williamson, A.-M. *Dalton Trans.* **2004**, 2400.
- [139] Cowley, A. H.; Kemp, R. A. *Chem. Rev. J.* **1985**, *85*, 367.
- [140] Caputo, C. A.; Brazeau, A. L.; Hynes, Z.; Price, J. T.; Tuononen, H. M.; Jones, N. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 5261.
- [141] Pan, B.; Xu, Z.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4170.
- [142] Hutchins, L. D.; Light, R. W.; Paine, R. T. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 266.
- [143] Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche für Pd-Pd-Bindungsabstände von Zweikern-Palladium(I)-Komplexen.
- [144] Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche für Pt-Cl-Bindungsabstände in Komplexen mit einer Koordinationszahl von vier oder weniger am Metall.
- [145] Alle quantenchemischen Rechnungen wurden auf dem Gaussian program suite durchgeführt: Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Scjegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Perterson, G. A.; Natatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Jr, Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogloaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniela, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2009.
- [146] Förster, D.; Nickolaus, J.; Nieger, M.; Benkö, Z.; Gudat, D. *Chemistry – A European Journal* zur Veröffentlichung eingereicht.
- [147] Kaupp, M.; von Schnering, H. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2555.
- [148] Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [149] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.

- [150] Reed, A. R.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [151] Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352; Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [152] a) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893;  
b) Bader, R. F. W.; Popelier, P. L. A.; Keith, T. A. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [153] a) S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187–196; b) S. I. Gorelsky, *SWizard program*, <http://www.sg-chem.net/>, University of Ottawa, Ottawa, Canada, **2010**.
- [154] Leoni, P.; Marchetti, F.; Papucci, S.; Pasquali, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593.
- [155] Tom Dieck, H.; Sobova, M.; Greiser, T. *Z. Naturforsch.* **1981**, *86b*, 823.
- [156] Conrad, C. R.; Dolliver, M. A. *Organic Synthesis* **1943**, *2*, 167, **1932**, *12*, 22.
- [157] Pierpont, C. G.; Mazza, M. C. *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 1891.
- [158] Ukai, T.; Kawazura, H.; Ishii, Y. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253.
- [159] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [160] Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811.
- [161] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [162] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [163] a) Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187;  
b) Gorelsky, S. I. AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis; University of Ottawa, 2012, <http://www.sg-chem.net/>
- [164] Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures*, *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **2000**, *14*, 123.
- [165] NBO 5.0. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**.
- [166] Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys.*, **1974**, *82*, 89–155; Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **1985**, *32*, 756–763; B. Hess, A. *Phys. Rev. A*, **1986**, *33*, 3742.
- [167] Sheldrick, G. M. *Program for Crystal Structure Solution and Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [168] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, 5.Auflage.



## 10 Kristallographischer Anhang

Die nachfolgenden Tabellen beinhalten die kristallographischen Daten und Strukturverfeinerung der in dieser Arbeit röntgenographisch untersuchten Verbindungen. Alle weiteren Daten wie Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für Nicht-Wasserstoffatome, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope atomare Auslenkungsparameter für Wasserstoffatome, sowie Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und anisotrope Temperaturfaktoren sind aufgrund ihres Umfangs der elektronischen Version dieser Dissertation zu entnehmen.

**1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-4,5-dimethyl-2-diphenylphosphino[1,3,2]diazaphospholen**

veröffentlicht in Förster, D.; Nieger, M.; Gudat, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 2628 (CCDC-807699).

**Tabelle 1. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (22)**

Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	508.55
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1 (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 8.051(2) Å    alpha = 84.28(2) deg b = 12.213(3) Å    beta = 80.99(2) deg. c = 14.4720(10) Å    gamma = 78.72(2) deg.
Volume	1374.8(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.229 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.182 mm <sup>-1</sup>
F (000)	540
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.25 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	3.14 - 27.48 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -15<=k<=15, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	30636 / 6280 [R(int) = 0.0306]
Completeness to theta = 28.26	99.6 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6280 / 0 / 331
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0861
R indices (all data)	R1 = 0.0511, wR2 = 0.0933
Largest diff. Peak and hole	0.340 and -0.236 e.Å <sup>-3</sup>

**Lithium[2-(1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)[1,3,2]diazaphospholenyl-3-diphenylphosphino-1-cyanoethanide]-dichloropalladium(II)**

veröffentlicht in Förster, D.; Nieger, M.; Gudat, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 2628 (CCDC-807700).

**Tabelle 2. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (25)**

Empirical formula	C <sub>41</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>2</sub> Li N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pd C <sub>37</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>2</sub> Li N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd - 2 CH <sub>3</sub> CN
Formula weight	868.01
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 10.471(1) Å alpha = 107.57(1) deg. b = 14.436(1) Å beta = 102.66(1) deg. c = 15.933(2) Å gamma = 109.74(1) deg.
Volume	2018.0(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.429 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.709 mm <sup>-1</sup>
F (000)	892
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	2.93 - 27.48 deg
Limiting indices	-13<=h<=13, -18<=k<=18, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	22821 / 9125 [R(int) = 0.0773]
Completeness to theta = 28.26	99.3 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9125 / 0 / 487
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1637
R indices (all data)	R1 = 0.1169, wR2 = 0.1911
Largest diff. Peak and hole	1.616 and -0.926 e.Å <sup>-3</sup>

**1-Dimethyl-2-((3*aR*,7*aR*)-1,3-dibenzyl-cyclohexano[d][1,3,2]diazaphospholidin-2-yl)-  
3-(diphenylphosphino)maleat-palladium(II)chlorid**

veröffentlicht in: Förster, D.; Hartenbach, I.; Nieger, M.; Gudat, D. *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 1-9 (CCDC-888480).

**Tabelle 3. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (39a)**

Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd
Formula weight	912.89
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21 (No. 19)
Unit cell dimensions	a = 14.6118(15) Å    alpha = 90.00 deg b = 15.5846(15) Å    beta = 90.00 deg. c = 17.8359(19) Å    gamma = 90.00 deg.
Volume	4061.6(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.493 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.841 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1864
Crystal size	0.55 x 0.46 x 0.38 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	2.96 – 30.51 deg.
Limiting indices	-20<=h<=18, -22<=k<=16, -25<=l<=25
Reflections collected / unique	41559 / 12240 [R(int) = 0.0747]
Completeness to theta = 30.51	99.0 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12240 / 0 / 471
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.105
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1360
R indices (all data)	R1 = 0.0768, wR2 = 0.1466
Largest diff. Peak and hole	2.620 and -2.591 e.Å <sup>-3</sup>



**1-Dimethyl-2-((3*aR*,7*aR*)-1,3-dibenzyl-cyclohexano[d][1,3,2]diazaphospholidin-2-yl)-3-(diphenylphosphino)maleat-nickel(II)chlorid**

veröffentlicht in: Förster, D.; Hartenbach, I.; Nieger, M.; Gudat, D. *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 1-9 (CCDC-888481).

**Tabelle 4. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (39b)**

Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ni O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	865.20
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21 (No. 19)
Unit cell dimensions	a = 14.717(2) Å    alpha = 90.00 deg b = 15.841(2) Å    beta = 90.00 deg. c = 17.899(3) Å    gamma = 90.00 deg.
Volume	4173.0(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.377 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.838 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1792
Crystal size	0.14 x 0.13 x 0.13 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	2.92 - 27.86 deg.
Limiting indices	-19<=h<=18, -20<=k<=16, -23<=l<=22
Reflections collected / unique	35932 / 9921 [R(int) = 0.0471]
Completeness to theta = 27.86	99.7 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9921 / 0 / 471
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0702
R indices (all data)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.0742
Largest diff. Peak and hole	0.384 and -0.434 e.Å <sup>-3</sup>

**Bis(1,3-Di-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholenyl)**

veröffentlicht in: Förster, D.; Dilger, H.; Ehret, F.; Nieger, M.; Gudat, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989-3994 (CCDC-880738).

**Tabelle 5. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (16d)**

Empirical formula	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	815.08
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P $\bar{1}$ (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 10.2824(3) Å    alpha = 80.845(2) deg b = 12.2901(5) Å    beta = 88.824(3) deg. c = 20.8313(9) Å    gamma = 66.237(2) deg.
Volume	2375.85(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.139 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.139 mm <sup>-1</sup>
F (000)	884
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	4.50 - 27.06 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	19051 / 10264 [R(int) = 0.0751]
Completeness to theta = 27.86	99.2 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10264 / 4 / 520
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1602
R indices (all data)	R1 = 0.1451, wR2 = 0.1911
Largest diff. Peak and hole	0.477 and -0.590 e.Å <sup>-3</sup>

**(E)-1,2-Bis(1,3-di(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholenyl)-1,2-diphenylethen**

veröffentlicht in: Förster, D.; Dilger, H.; Ehret, F.; Nieger, M.; Gudat, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989-3994 (CCDC-880759).

**Tabelle 6. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (42)**

Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>90</sub> N <sub>4</sub> O P <sub>2</sub>
Formula weight	1065.40
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P $\bar{1}$ (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 12.2960(11) Å    alpha = 73.465(4) deg b = 12.4740(11) Å    beta = 74.135(5) deg. c = 21.8851(18) Å    gamma = 77.549(5) deg.
Volume	3060.6(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.156 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.117 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1152
Crystal size	0.22 x 0.17 x 0.12 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	2.93 - 26.37 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	62159 / 12458 [R(int) = 0.0479]
Completeness to theta = 27.86	99.4 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12458 / 420 / 694
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0770, wR2 = 0.1907
R indices (all data)	R1 = 0.1218, wR2 = 0.2215
Largest diff. Peak and hole	1.069 and -0.744 e.Å <sup>-3</sup>

**Tetramethyl-1,1'-bis(2,6-didopropylphenyl)-5,5'-bis-((2,6-diisopropylphenyl)iminomethyl)-1,1',5,5'-[2,2'-bi(1,2-azaphosphol)]-3,3',4,4'-tetracarboxylat**

veröffentlicht in: Förster, D.; Dilger, H.; Ehret, F.; Nieger, M.; Gudat, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3989-3994 (CCDC-880718).

**Tabelle 7. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (44)**

Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>84</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	1099.29
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2(1)/c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 24.9956(19) Å    alpha = 90.00 deg b = 11.7832(9) Å    beta = 115.500(3) deg. c = 22.9093(15) Å    gamma = 90.00 deg.
Volume	6090.1(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.199 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.128 mm <sup>-1</sup>
F (000)	2360
Crystal size	0.21 x 0.19 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	2.93 - 26.37 deg.
Limiting indices	-29<=h<=28, -14<=k<=13, -24<=l<=27
Reflections collected / unique	70971 / 10719 [R(int) = 0.0984]
Completeness to theta = 27.86	99.8 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10719 / 0 / 703
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.995
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0901
R indices (all data)	R1 = 0.1104, wR2 = 0.1066
Largest diff. Peak and hole	0.350 and -0.251 e.Å <sup>-3</sup>

**2,3-Bis(1,3-bis(2,6-diisopropylidiphenyl)-[1,3,2]diazaphospholenyl)propannitril-****Palladiumdichlorid****Tabelle 8. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (46)**

Empirical formula	C <sub>116</sub> H <sub>156</sub> Cl <sub>22</sub> N <sub>10</sub> P <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub>
Formula weight	2807.09
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2(1)/c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 14.219(3) Å    alpha = 90.00 deg b = 22.417(5) Å    beta = 97.98(3) deg. c = 41.821(8) Å    gamma = 90.00 deg.
Volume	13202(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.412 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.815 mm <sup>-1</sup>
F (000)	5792
Crystal size	0.20 x 0.16 x 0.17 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	2.95 - 27.88 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -28<=k<=29, -54<=l<=54
Reflections collected / unique	64269 / 27298 [R(int) = 0.0660]
Completeness to theta = 27.86	86.7 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	27298 / 696 / 1387
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0871, wR2 = 0.1814
R indices (all data)	R1 = 0.1474, wR2 = 0.2103
Largest diff. Peak and hole	1.731 and -1.719 e.Å <sup>-3</sup>

**1,1'-Bis(1,3-Di-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholenyl)-bis- $\mu^2$ -palladiumchlorid**

veröffentlicht in: Förster, D.; Nickolaus, J.; Nieger, M.; Bekö, Z.; Gudat, D. *Chemistry a European Journal* zur Veröffentlichung eingereicht (CCDC-905918).

**Tabelle 9. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (47)**

Empirical formula	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub>
Formula weight	1098.78
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2(1)/n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 12.7928(3) Å    alpha = 90.00 deg b = 14.4161(4) Å    beta = 104.2790(10) deg. c = 14.5891(4) Å    gamma = 90.00 deg.
Volume	2607.43(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.400 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.891 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1136
Crystal size	0.83 x 0.57 x 0.35 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	3.17 - 30.51 deg.
Limiting indices	-17<=h<=18, -20<=k<=19, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	28697 / 7912 [R(int) = 0.0179]
Completeness to theta = 27.86	99.8 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7912 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0210, wR2 = 0.0489
R indices (all data)	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0520
Largest diff. Peak and hole	0.530 and -0.450 e.Å <sup>-3</sup>

**1,1'-Bis(1,3-Di-(2,6-diisopropylphenyl)-[1,3,2]diazaphospholenyl)-bis- $\mu^2$ -platinchlorid**

veröffentlicht in: Förster, D.; Nickolaus, J.; Nieger, M.; Bekö, Z.; Gudat, D. *Chemistry a European Journal* zur Veröffentlichung eingereicht (CCDC-905010).

**Tabelle 10. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für die Verbindung (48)**

Empirical formula	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub>
Formula weight	1276.16
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2(1)/n (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 12.916(2) Å    alpha = 90.00 deg b = 13.470(2) Å    beta = 104.63(1) deg. c = 14.903(4) Å    gamma = 90.00 deg.
Volume	2508.7(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.689 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.780 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1264
Crystal size	0.08 x 0.04 x 0.02 mm
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD
Theta range for data collection	3.02 - 25.00 deg.
Limiting indices	-14<=h<=15, -15<=k<=16, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	23540 / 4405 [R(int) = 0.1137]
Completeness to theta = 27.86	99.8 %
Absorption correction	none
Refinement method	Full matrix least squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4405 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.040
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1382
R indices (all data)	R1 = 0.1025, wR2 = 0.1589
Largest diff. Peak and hole	2.892 and -3.564 e.Å <sup>-3</sup>





## 11 Publikationsliste

### 11.1 Veröffentlichung in wissenschaftlichen Journalen

#### 11.1.1 Publikationen die aus dieser Arbeit hervorgegangen sind

1. Förster, D.; Nieger, M.; Gudat, D.  
*Organometallics* **2011**, *30*, 2628.  
*“Synthesis and Characterisation of an Unsymmetrical 1,2-Diphosphinoethanide Complex”*
2. Förster, D.; Hartenbach, I.; Nieger, M.; Gudat, D.  
*Zeitschrift für Naturforschung* **2012**, *67b*, 1-9.  
*“On the Synthesis and Addition Reactions of Chiral N-Heterocyclic Diphosphines”*
3. COVER *“An Insight into the Reversible Dissociation and Chemical Reactivity of a Sterically Encumbered Diphosphane”* (*Eur. J. Inorg. Chem.* 25/2012)
4. Förster, D.; Dilger, H.; Ehret, F.; Nieger, D.; Gudat, D.  
*European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 3989-3994.  
*“An Insight into the Reversible Dissociation and Chemical Reactivity of a Sterically Encumbered Diphosphane”*
5. Förster, D.; Nickolaus, J.; Nieger, M.; Benkö, Z.; Gudat, D.  
*Chemistry a European Journal* zur Veröffentlichung eingereicht.  
*“Donor-free Phosphenium-Metal(0)-Halides with unsymmetrically bridging phosphenium ligands”*
6. Puntigam, O.; Förster, D.; Giffin, N. A.; Burck, S.; Bender, J.; Ehret, F.; Hendsbee, A. D.; Nieger, M.; Masuda, J. D.; Gudat, D.  
*European Journal of Inorganic Chemistry* zur Veröffentlichung eingereicht  
*“On the Rational Synthesis and Mutual Conversion of Bis-N-Heterocyclic Diphosphanes and Secondary N-Heterocyclic Phosphanes”*

### 11.1.2 Publikationen die aus kristallographischen Rechnungen hervorgegangen sind

1. Schmid, D.; Bubrin, D.; Förster, D.; Nieger, M.; Roeben, E.; Strobel, S.; Gudat, D.  
*Comptes Rendus Chimie* **2000**, *13*, 998-1005.

*“Unsymmetrically substituted N-heterocyclic phosphonium ions“*

2. Mourgas, G.; Benkö, Z.; Förster, D.; Nieger, M.; Gudat, D.  
*ARKIVOC* **2012** (ii), 50-59.

*“Synthesis and characterization of a 2-chloro-1,3,2-diazaphospholidine-4,5-diimine“*

### 11.1.3 Vorträge und Posterpräsentationen

1. Förster, D.; Hartenbach, I.; Nieger, M.; Gudat, D., 7<sup>th</sup> European Workshop on Phosphorus Chemistry, 25/26 März 2010, Rennes, France.

Poster: *“Synthesis and reactivity of chiral diphosphines with polarized phosphorus-phosphorus bonds“*

2. Förster, D.; Nieger, M.; Gudat, D., 9<sup>th</sup> European Workshop on Phosphorus Chemistry, 22/23 März 2012, Budapest, Hungary.

Vortrag: *“Studies on the synthesis and reactivity of unsymmetrical and symmetrical diphosphines“*

## Lebenslauf

---

Dipl.-Chem. Daniela Förster

Geboren am 13.12.1981 in Piekar

deutsche Staatsbürgerschaft

ledig

### Promotion

---

seit 2008                      Promotion am Institut für Anorganischer Chemie der Universität Stuttgart im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Gudat zum Thema:  
„Zur PP-Bindungsreaktivität in unsymmetrischen und symmetrischen N-heterozyklischen Diphosphanen“

### Studium

---

2008                              Diplomarbeit am Institut für Anorganischer Chemie der Universität Stuttgart im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Gudat zum Thema:  
„Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität chiraler Diphosphane mit aktivierten PP-Bindungen“

2002-2008                      Studium der Chemie an der Universität Stuttgart  
Abschluss: Diplom-Chemikerin

2001-2002                      Studium der Chemie an der TU Berlin mit anschließendem Wechsel zur Universität Stuttgart

### Abitur

---

1994-2001                      Katholische Schule Sankt Marien (Abitur)

### Berufliche Erfahrungen

---

seit 2008                      Wissenschaftliche Mitarbeiterin

- Universität Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie

2006-2008                      Studentische Hilfskraft

- Universität Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie

