

# **Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Phosphanen und Diphosphanen mit polarisierten PP-, PC- und PN- Bindungen**

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

Vorgelegt von  
**Sebastian Burck**  
aus Bonn-Beuel

Hauptberichter: Prof. Dr. D. Gudat

Mitberichter: Prof. Dr. G. Becker

Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.2006

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2006



**“Der Mensch ist zur Freiheit verurteilt.”**

Jean-Paul Sartre (1905-1980)

**“Jeder Tag, an dem du nicht lächelst, ist ein verlorener Tag.”**

Charlie Chaplin (1889-1977)



Danksagung:

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Mentor Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat für seine niemals endendwollende Diskussionsbereitschaft, seine Hilfestellungen im Bereich NMR-spektroskopischer und theoretischer Fragestellungen sowie der Hilfe bei der Unterstützung eigener Ideen.

Prof. Herrn Dr. Gerd Becker möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Prof. Herrn Dr. Helmut Bertagnoli möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Edgar Niecke für seine Unterstützung in Bonn und dafür mir die Faszination der Hauptgruppenchemie näher zu bringen.

Mein Dank gilt auch meine Kollegen im AK Gudat Dr. L. Szarvas, Dr. T. Gans-Eichler, Dr. Z. Bajko, M.-Sc. A. Hokky, M.-Sc. S. Chikkali, Dipl.-Chem. L. Rius-Reixach, M.-Sc. I. Hajdok, M.-Sc. S. Komath Mallisery, cand. Chem. P. Schramm sowie den Mitgliedern des AK Niecke insbesondere meinem alten Laborkollegen Dr. C. Volkholz.

Herrn Dr. M. Nieger, Herrn Dr. K. Nättinen, Herrn Dr. F. Lissner, Herrn Prof. Dr. T. Schleid und Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Niemeyer möchte ich für die Messung und Lösung vieler Einkristallstrukturen danken.

Frau K. Prochnicki, Frau K. Töroek und Herrn P. Bergk möchte ich für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren danken.

Herrn Dr. J. Opitz, Herrn F. Bender und Herrn B. Trinkner sowie Herrn Dipl.-Chem. T. Weilandt, Herrn Dipl.-Chem. A. Rang und Herrn Prof. Dr. C.A. Schalley für die Aufnahme von Massenspektren.

Frau B. Förtsch möchte ich für die Bestimmung der Elementaranalysen danken.

Herrn C. Schneck möchte ich für die STA-Messungen danken.

Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont, Herrn Prof. Dr. U. Zenneck, Herrn Dr. J. Tirrée, Frau A. Hokky und Herrn Dr. T. Gans-Eichler danke ich für die freundliche Überlassung von Chemikalien.

Danken möchte ich auch sämtlichen Angestellten und Mitgliedern der Arbeitskreise am Institut für Anorganische Chemie in Stuttgart, insbesondere Herrn H. Lenz und Herrn A. Nägelein, für die freundliche Aufnahme und bestmögliche Hilfestellung zu Beginn meiner Promotionszeit in Stuttgart.

Den Studenten des AC-F Praktikums insbesondere Frau D. Förster, Herrn D. Schmid und Herrn D. Vindus möchte ich für ihre engagierte Mitarbeit und ihr Interesse danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn A. Rang für seine Freundschaft und seine immerwährende Bereitschaft mir zu zuhören.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Studienkollegen aus unserer Bonner Zeit Volker, Steffen, Alex, Lars, Katja, Jan, Axel, Michael, Janna, Tobi, Jenny und denen die ich vergessen habe.

Ein herzlicher Dank gilt auch meinem Kühlschranks (R.I.P.), der es mir ermöglicht unzählige Verbindungen in einkristalliner Erscheinungsform zu erhalten.

verwendete Abkürzungen:

Abb. = Abbildung

Ada = Adamantyl

AIBN = 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)

Bipy = 2,2'-Bipyridin

n-Bu = n-Butyl

t-Bu = tert.-Butyl

t-BuPh = 2-tert.-Butylphenyl

CID = collision-induced dissociation

COD = 1,5-Cyclooctadien

Cp = Cyclopentadienyl

Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl

CP/MAS = cross polarization/magic angle spinning

Dab = Diazabutadien

DABCO = 1,4-Diaza[2.2.2]bicyclooctan

Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl

DMAP = 4-N,N-Dimethylaminopyridin

DME = Dimethoxyethan

Dmp = 2,6-Dimethylphenyl

DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

DPPM = 1,1-Bis(diphenylphosphino)methan

EI = electron ionization

Et = Ethyl

EWG = electron withdrawing group

FAB = fast atom bombardment

Fc = Ferrocenyl

FT-ICR = fourier transform – ion cyclotron resonance

HMQC = heteronuclear multiple-quantum coherence

i-Pr = iso-Propyl

IR = Infrarot

IRMPD = infrared multiphoton dissociation

c-Hex = cyclo-Hexyl

HSAB = hard/soft acid/base

HOMO = highest occupied molecular orbital

Kap = Kapitel

LUMO = lowest unoccupied molecular orbital

MAS = magic angle spinning

Me = Methyl

Mes = Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl

Mes\* = 2,4,6-Tri-tert.-butylphenyl

MS = Massenspektrometrie

NMR = nuclear magnetic resonance

NOESY = nuclear overhauser effect spectroscopy

OTf = Trifluormethansulfonat

Ph = Phenyl

sol = Solvenz

Tab = Tabelle

TFA = Trifluoressigsäure

THF = Tetrahydrofuran

Tms = Trimethylsilyl

VE = Valenzelektronen



## Inhaltsverzeichnis:

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>13</b>
1.1 Theoretischer Hintergrund.....	13
1.2 Zielsetzung.....	25
<b>2. Synthese, Struktur und Reaktivität von 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholenen.....</b>	<b>27</b>
2.1 Einleitung.....	27
2.2 Synthese von 1,3,2-Diazaphospholenen über $\alpha$ -Aminoaldimine.....	29
2.3 Charakterisierung der 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholene <b>[11]Cl</b> und <b>[18]Cl</b> und des 1,3,2-Diazaphospholeniumsalzes <b>[11]OTf</b> .....	31
2.4 Hydrolyse der Phosphor-Chlor-Bindung in 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholenen.....	35
2.5 Versuche zur Synthese planar-chiraler 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen.....	39
<b>3. Synthese und Struktur von 2-Phosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen.....</b>	<b>44</b>
3.1 Einleitung.....	44
3.2 Synthese, spektroskopische Daten und Strukturen von 2-Diphenylphosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen.....	46
3.3 Synthese eines Diphosphans mit sekundärem Phosphanylsubstituenten....	51
3.4 Synthese, spektroskopische Daten und Strukturen von 2-Phospholyl-1,3,2-Diazaphospholenen.....	53
3.5 Struktureinflüsse auf die $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten in 2-Phosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen.....	63
3.6 Versuche zur Synthese eines <i>P</i> -Diphospholyl-substituierten Diazaphospholens.....	67
3.7 Synthese und Charakterisierung eines 2-Phospholyl-1,3,2-Diazaphospholidins.....	71
3.8 Synthese und Struktur Pentolyl-substituierter 1,3,2-Diazapentolene.....	73

<b>4. Untersuchungen zur Reaktivität von 2-Phosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen.....</b>	<b>78</b>
4.1 Allgemeine Bemerkungen zur Reaktivität der Diphosphane.....	78
4.2 Reaktionen mit Elektrophilen.....	78
4.3 Reaktion mit Nukleophilen.....	90
4.4 Oxidation und Reduktion der PP-Bindung.....	90
4.5 Addition an elektronenarme Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen.....	93
4.6 Addition von Phosphanyl-substituierten Diazaphospholenen an die CN-Dreifachbindung von Acetonitril.....	106
<b>5. Synthese, Struktur und Reaktivität von 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-Diazaphospholenen.....</b>	<b>117</b>
5.1 Einleitung.....	117
5.2 Synthese, spektroskopische Daten und Strukturen von 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-Diazaphospholenen.....	119
5.3 Reaktivität von 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-Diazaphospholenen.....	125
<b>6. Synthese und Struktur von Phosphazanen und cyclo-Diphosphazenen.....</b>	<b>131</b>
6.1 Einleitende Überlegungen.....	131
6.2 Synthese und Struktur von 2-Amino-1,3,2-Diazaphospholenen.....	133
6.3 Synthese und Struktur eines Pyrazol- und eines Ketiminato-substituierten 1,3,2-Diazaphospholens.....	136
6.4 Synthese und Struktur von cyclo-Diphosphazenen.....	140
6.5 Massenspektrometrische Untersuchungen an den cyclo-Diphosphazenen.....	151
<b>7. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von 1,3,2-Diazaphospholenen.....</b>	<b>155</b>
<b>8. Strukturkorrelation in <i>P</i>-substituierten 1,3,2-Diazaphospholenen.....</b>	<b>162</b>
<b>9. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>177</b>
<b>10. Experimenteller Teil.....</b>	<b>191</b>

10.1	Arbeitsbedingungen.....	191
10.2	Verwendete Chemikalien.....	191
10.3	Analytische Untersuchungsmethoden.....	192
10.4	Generelle Bemerkungen.....	194
10.5	Chemische Umsetzungen.....	194
	<b>11. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>278</b>
	Anhang.....	295
	Kristallstrukturen.....	295



# 1. Einleitung

## 1.1. Theoretischer Hintergrund

Das Element Phosphor bildet eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer Strukturen. In Verbindungen kann ein Phosphoratom normalerweise Koordinationszahlen von eins bis sechs einnehmen, mittlerweile sind in der Literatur aber auch Beispiele mit höher koordinierten Phosphoratomen bekannt.<sup>[1]</sup> Des Weiteren reicht die Bindungssituation von Spezies mit formalen Einfachbindungen bis hin zu mehrfachgebundenen Systemen.<sup>[2],[3]</sup> Infolge der Schrägbeziehung zwischen den Elementen Kohlenstoff und Phosphor im Periodensystem lassen sich Verbindungen erhalten, die ähnlich wie organische Verbindungen aufgebaut sind, aber deren Chemie nicht nur Parallelen zu den analogen Kohlenstoffsystemen aufweist, sondern auch neue Facetten beinhaltet.<sup>[4],[5]</sup>

Als Beispiel sei der formale Ersatz eines CH-Fragments durch ein isoelektronisches Phosphoratom in Cyclopentadienen oder Alkinen genannt, der zu Phospholen bzw. zu Phosphaalkinen führt. Die Koordinationschemie beider Verbindungsklassen ist auf Grund der Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares am Phosphoratom wesentlich vielschichtiger als in den analogen kohlenstoffhaltigen Systemen.<sup>[6],[7]</sup>

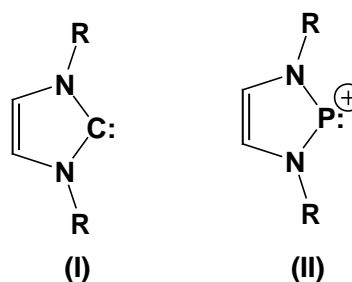


Abbildung 1.1

Der formale Ersatz eines Kohlenstoffatoms in Carbenen durch ein isoelektronisches  $P^+$ -Atom führt zu Phospheniumkationen: Ausgehend von einem Imidazolcarben (**I**) resultiert das isovalente 1,3,2-Diazaphospholenium-Kation (**II**), auf dessen Derivate sich die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit beziehen (siehe **Abb. 1.1**).

<sup>[1]</sup> a.) A. Chandrasekaran, N.V. Timosheva, R.O. Day, R.R. Holmes, *Inorg Chem.* **2000**, *39*, 1338-1339; b.) C. Chuit, R.J.P. Corriu, P. Monforte, C. Reye, J.-P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **1993**, *31*, 1420-1432; c.) R.W. Light, L.D. Hutchins, R.T. Paine, C.F. Campana, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3597-3604

<sup>[2]</sup> F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616-1643

<sup>[3]</sup> M. Regitz, M. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, **1990**, Georg Thieme Verlag

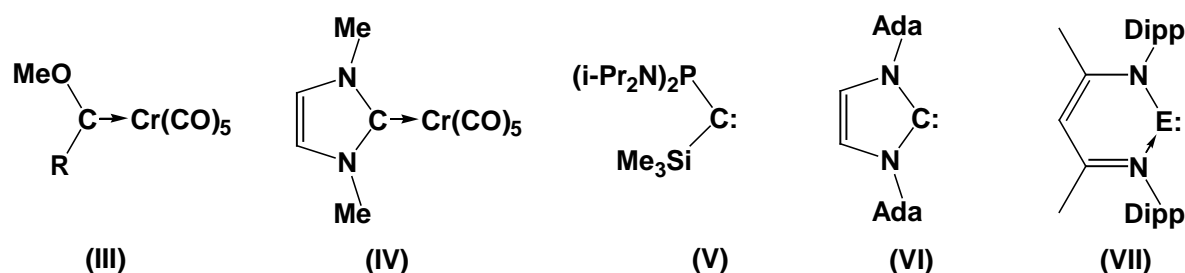
<sup>[4]</sup> K.B. Dillon, F. Mathey, J.F. Nixon, *Phosphorus – The Carbon Copy*, **1998**, John Wiley & Sons

<sup>[5]</sup> F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, **2001**, Pergamon Press Inc.

<sup>[6]</sup> a.) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1-52; b.) D. Carmichael, F. Mathey, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 27-51

<sup>[7]</sup> M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541-1565

Carbene sind Moleküle, in denen das divalent gebundene Kohlenstoffatom formal ein Elektronensextett besitzt und die in einem Singulett- oder Triplett-Zustand vorliegen können. Verbindungen dieses Typs galten in der organischen Chemie lange Zeit als nichtisolierbare, hochreaktive Zwischenstufen. Die mit der Isolierung erster Carben-Komplexe **(III)** durch *Fischer* und *Maasböl*<sup>[8]</sup> (siehe **Abb. 1.2**) und **(IV)** durch *Wanzlick*<sup>[9]</sup> und *Öfele*<sup>[10]</sup> begonnene Entwicklung der Chemie stabiler Singulett-Carbene gipfelte in der Isolierung des stabilen, freien Phosphinosilylcarbens **(V)** durch *Bertrand* et al.<sup>[11]</sup> und des ersten freien Diaminocarbens **(VI)** durch *Arduengo* et al.<sup>[12]</sup> Vertreter isoelektronischer Analoga des Carbens **(VI)**, in denen das C-Atom formal durch Ga<sup>-</sup>, Si-, Ge-, Sn-, P<sup>+</sup>-, As<sup>+</sup>- und Sb<sup>+</sup>-Fragmente ersetzt wird, sind inzwischen in großer Zahl synthetisiert sowie chemisch untersucht worden.<sup>[13]</sup> Intramolekular donorstabilisierte Spezies mit  $\beta$ -Ketiminatoliganden **(VII)** können gleichfalls als carbenanalogue Verbindungen aufgefasst werden. Hier sind bisher Vertreter mit den Elementen Al, Ga, In und Tl, welche formal in der Oxidationsstufe +1 vorliegen, bereits beschrieben worden.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 1.2** Stabile Carben-Komplexe, freie Carbene und Carbenanaloga

<sup>[8]</sup> E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *14*, 645-646

<sup>[9]</sup> H.W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154-155

<sup>[10]</sup> K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42-43

<sup>[11]</sup> A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466

<sup>[12]</sup> A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363

<sup>[13]</sup> a.) W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489-1492; b.) G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K.S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4925-4930; c.) E.S. Schmidt, A. Jöckisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758-9759.; d.) A. Sundermann, M. Reiher, W.W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 305-310; e.) A. Schmidpeter in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), *Georg Thieme Verlag Stuttgart*; f.) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71-106; g.) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2059-2064; h.) C. Heinemann, W.A. Herrmann, W. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 73-84; i.) Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, T. Itoh, K. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 983-995; j.) D. Gudat, T. Ganz-Eichler, M. Nieger, *Chem. Comm.* **2004**, *21*, 2434-2435

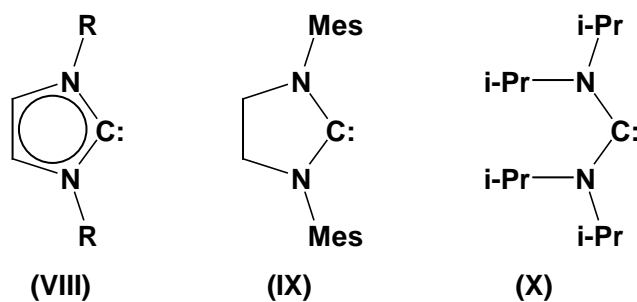
<sup>[14]</sup> a.) C. Cui, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274-4276; b.) N.J. Hardman, B.E. Eichler, P.P. Power, *Chem. Comm.* **2000**, 1991-1992; c.) M.S. Hill, P.B. Hitchcock, *Chem. Comm.* **2004**, 1818-1819; d.) M.S. Hill, P.B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273-277

Die Isolierung und Charakterisierung der äußerst stabilen Imidazolcarbene (**VI**) und ihrer Analoga stimulierten zu Studien der chemischen Reaktivität und führten zu Anwendungen von Imidazolcarbenen als Komplexliganden in der homogenen Katalyse<sup>[15]</sup>, als nucleophile Katalysatoren in der Organokatalyse<sup>[16]</sup> oder als Reagenzien zum Aufbau annelierter Ringsysteme.<sup>[17]</sup>

Um die Ursachen für die äußerst hohe Stabilität dieser Singulett-Carbene zu klären und ihre Reaktivität besser zu verstehen, wurden tieferegehende theoretische Untersuchungen durchgeführt.<sup>[18]</sup> Als Ergebnis dieser Studien wurden zwei Effekte postuliert, die als Grund für die Stabilität der Imidazol-(„Arduengo“-)-Carbene erachtet wurden:

- a.) die Möglichkeit zur Delokalisation der  $6\pi$ -Elektronen im Heterocyclus;
- b.) ein stabilisierender Einfluss der Aminogruppen.

Die  $6\pi$ -Aromatizität kann durch eine Delokalisation der  $2\pi$ -Elektronen der CC-Doppelbindung und der  $4\pi$ -Elektronen des NCN-Allylsystems über den gesamten Fünfring (**VIII**) wie in einem Cyclopentadienylanion beschrieben werden (siehe **Abb. 1.3**). Ein der-



**Abbildung 1.3** Stabile Diaminocarbene

artiger aromatischer Charakter der Imidazolcarbene wurde lange Zeit als existentiell für die Stabilität betrachtet.<sup>[19]</sup> Dieses Argument wurde durch die Synthese des stabilen gesättigten Imidazolidin-2-ylidens (**IX**) durch *Arduengo* et al.<sup>[20]</sup> und des acyclischen Diaminocarbens (**X**) durch *Alder* et al.<sup>[21]</sup> widerlegt, in denen dieses Stabilitätskriterium nicht wirksam sein kann. Zusammenfassend kann heute gesagt wer-

<sup>[15]</sup> a.) W.A. Herrmann, *Angew Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; b.) V. Cesar, S. Bellemin-Lapponnaz, H.L. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619-936

<sup>[16]</sup> D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 534-541

<sup>[17]</sup> V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5240-5245

<sup>[18]</sup> a.) C. Heinemann, T. Müller, Y. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038; b.) C. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039-2046; c.) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, D.A. Dixon, R.L. Harlow, W.T. Klooster, T.F. Koetzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812-6822

<sup>[19]</sup> a.) W.A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; b.) M. Driess, H.J. Grützma-cher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900-929; c.) T. Westkamp, F.J. Kohl, W. Heringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573-2576

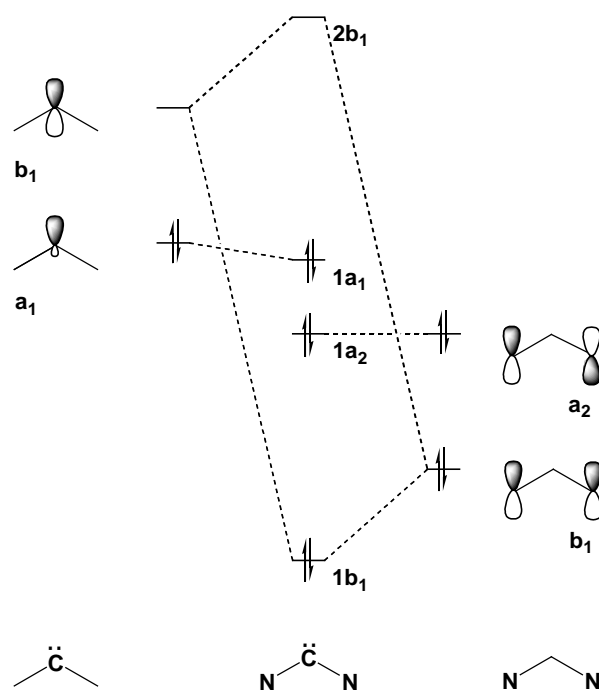
<sup>[20]</sup> A.J. Arduengo III, J.R. Göerlich, W.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027-11028

<sup>[21]</sup> R.W. Alder, P.R. Allen, M. Murray, A.G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1221-1223

den, dass die  $6\pi$ -Aromatizität kein notwendiges Kriterium für die Stabilität der „Arduengo“-Carbene darstellt, aber dennoch einen gewissen Beitrag leistet.

Die zweite und grundlegendere Möglichkeit zur Begründung der Stabilität der Imidazolcarbene beruht auf der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem divalenten Kohlenstoffatom und den benachbarten Stickstoffatomen. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome bilden Linearkombinationen mit lokaler  $a_2$ - und  $b_1$ -Symmetrie. Durch Wechselwirkung des  $b_1$ -Orbitals mit dem LUMO eines Carbenfragments ( $p$ -Orbital am divalenten Kohlenstoffatom) mit lokaler  $b_1$ -Symmetrie erfolgt eine Destabilisierung des letzteren (siehe **Abb. 1.4**). Dies bewirkt eine geringere Reaktivität eines Diaminocarbens gegenüber Nucleophilen. Ein weiterer Einfluss der Stickstoffatome beruht auf der induktiven Stabilisierung des HOMO's am Carbenfragment (Orbital mit lokaler  $a_1$ -

Symmetrie und hohem freien Elektronenpaar-Charakter) als Folge der höheren Elektronegativität der Stickstoffatome; dies bedingt eine geringere Reaktivität gegenüber Elektrophilen. Insgesamt führt die Summe aus  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen zu einem synergistischen Effekt, welcher den Energieunterschied zwischen dem HOMO und dem LUMO des Carbens vergrößert und sowohl zu einer Bevorzugung des Singulettzustandes als auch eine Verringerung der Reaktivität von Diaminocarbenen gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen führt, und damit insgesamt eine höhere Stabilität zur Folge hat.

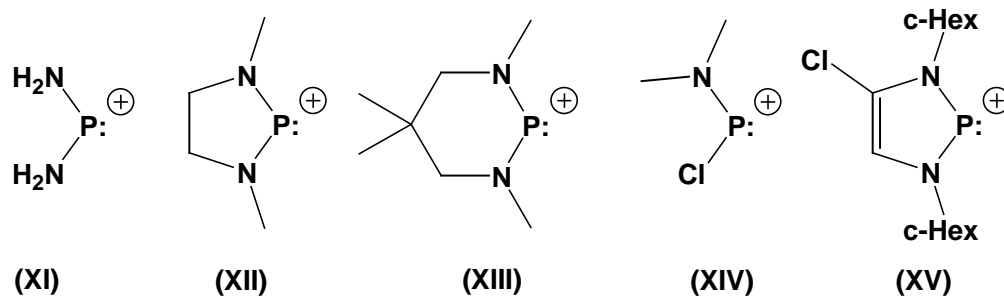


**Abbildung 1.4** Qualitatives Grenzorbital-Korrelationsdiagramm zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Diaminocarbenen

Durch formalen Ersatz des divalenten Kohlenstoffatoms in Diaminocarbenen durch ein positiv geladenes Phosphoratom werden - wie erwähnt - Diaminophospheniumionen erhalten. Diese isoelektronischen Analoga der Carbene sind recht gut untersucht. Das einfachste Diaminophospheniumion (**XI**) (siehe **Abb. 1.5**) wurde in den 60er Jahren als Fragmention bei der massenspektrometrischen Untersuchung von



Diaminohalogenphosphanen bzw. Diphosphanen experimentell nachgewiesen.<sup>[22]</sup> Fleming et al.<sup>[23]</sup> und Maryanoff et al.<sup>[24]</sup> gelang 1972 die Synthese der ersten stabilen Verbindungen mit den Diaminophospheniumionen **(XII)** und **(XIII)**, der erste Vertreter eines acyclischen Monoaminophospheniumions **(XIV)** wurde 1976 von Kopp et al.<sup>[25]</sup> isoliert und ein zum „Arduengo“-Carben analoges 1,3,2-Diazaphosphenium-Kation **(XV)** konnte 1992 von Pudovik et al.<sup>[26]</sup> erhalten werden.



**Abbildung 1.5** Amino- bzw. Diaminophospheniumkationen

Der Zugang zu Diaminophospheniumkationen gelingt, ausgehend von Diaminohalogenphosphanen, durch Heterolyse der Phosphor-Halogen-Bindung mit Lewisäuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{GaCl}_3$ ,<sup>[27]</sup> oder durch Kondensationsreaktion mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester unter Trimethylsilylchlorideliminierung.<sup>[28]</sup> Weitere Zugänge bieten die Protonierung von Iminphosphanen mit starken Brønsted-Säuren wie Trifluormethansulfonsäure<sup>[29]</sup> sowie Substitutionsreaktionen an Phospheniumkationen.<sup>[30]</sup>

<sup>[22]</sup> a.) E. Jungermann, J.J. McBride, Jr., R. Clutter, H. Mais, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 606-610; b.) M. Halmann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3270-3271

<sup>[23]</sup> S. Fleming, M.K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2534-2540

<sup>[24]</sup> B.E. Maryanoff, R.O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3475-3480

<sup>[25]</sup> R.W. Kopp, A.C. Bond, R.W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3046-3050

<sup>[26]</sup> A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumanov, Y.T. Struchkov, T.V. Gryaznova, Y.B. Mikhailov, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1992**, 298, 369-370

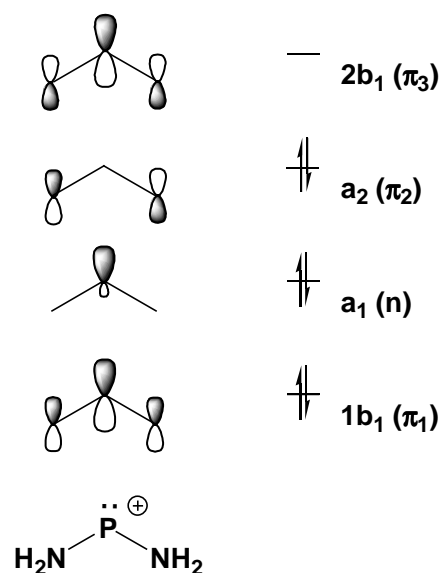
<sup>[27]</sup> a.) A.H. Cowley, R.A. Kemp, J.C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4289-4293; b.) I.A. Litvinov, V.A. Naumov, T.V. Gryaznova, A.M. Kibardin, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, 324, 623-625; c.) M. Denk, S. Gupts, R. Ramachandran, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 50, 9025-9028

<sup>[28]</sup> M. Sanchez, M.R. Mazières, J. Bellan, R. Wolf, *Phosphorus Sulphur* **1986**, 26, 97-99

<sup>[29]</sup> D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Dalton Trans.* **1989**, 693-700

<sup>[30]</sup> a.) M. Sanchez, M.R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf, in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), **1990**, Georg Thieme Verlag Stuttgart; b.) A.H. Cowley, R. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367-382; c.) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 71-106

Im einfachsten Diaminophospheniumion  $[P(NH_2)_2]^+$  liegt wie in Diaminocarbenen formal eine heteroallylische 4-Elektronen-3-Zentrenbindung vor. Die Grenzorbitalsequenz (siehe **Abb. 1.6**) unterscheidet sich von der in Diaminocarbenen (vgl. **Abb. 1.4**) durch Kreuzung der besetzten  $a_1$ - und  $a_2$ -Orbitale.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 1.6** Grenzorbitalsequenz von  $[P(NH_2)_2]^+$

Durch Destabilisierung des  $a_1$ -Orbitals (z. B. durch Einführung alkylierter Aminogruppen) kann eine Carben-ähnliche Grenzorbitalsequenz wiederhergestellt werden,<sup>[32]</sup> deshalb zeigen Diaminophospheniumionen durchaus „Carben-artige“ Reaktionen.<sup>[33]</sup>

Das chemische Verhalten der Diaminophospheniumionen ist, wie aus der Grenzorbitalsequenz zu erwarten, Lewis-amphoter. Im Vergleich zu Diaminocarbenen wird ein verstärkter Lewissaurer Charakter durch das Vorliegen einer positiven Ladung und der daraus resultierenden energetischen

Absenkung des leeren p-Orbitals am Phosphoratom begründet. Mit neutralen Donoren wie Phosphanen,<sup>[34]</sup> Aminen<sup>[35]</sup> und Carbenen<sup>[36]</sup> werden daher Addukte gebildet. Als ein Maß für die Elektrophilie des Phospheniumzentrums können zum Beispiel die NMR-spektroskopisch bestimmten Assoziationskonstanten für die Reaktion von Pyridin<sup>[37]</sup> oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en<sup>[38]</sup> mit verschiedenen Phospheniumkationen herangezogen werden.

<sup>[31]</sup> a.) W.W. Schoeller, T. Busch, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 971-973; b.) W.W. Schoeller, U. Tubbesing, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, 343, 49-55

<sup>[32]</sup> W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1984**, 23, 272-295

<sup>[33]</sup> a.) A.H. Cowley, R. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367-382; b.) M. Sanchez, M.R. Mazières, L. Lamandè, R. Wolf in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, **1990**, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), *Georg Thieme Verlag Stuttgart*

<sup>[34]</sup> a.) C.W. Schultz, R.W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3042-3046; b.) N. Burford, C.A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2416-2419; c.) N. Burford, P.J. Ragogna, R. McDonald, M.J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**; 125, 14404-14410

<sup>[35]</sup> a.) R. Reed, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 464-466; b.) C. Payrastré, Y. Madaule, J.G. Wolf, T.C. Kim, M.-R. Mazières, R. Wolf, M. Sanchez, *Heteroat. Chem.* **1992**, 3, 157-162; c.) W. Becker, R. Schmutzler, *Phosphor. Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1988**, 37, 231-239; d.) W. Becker, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphor. Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 42, 21-35

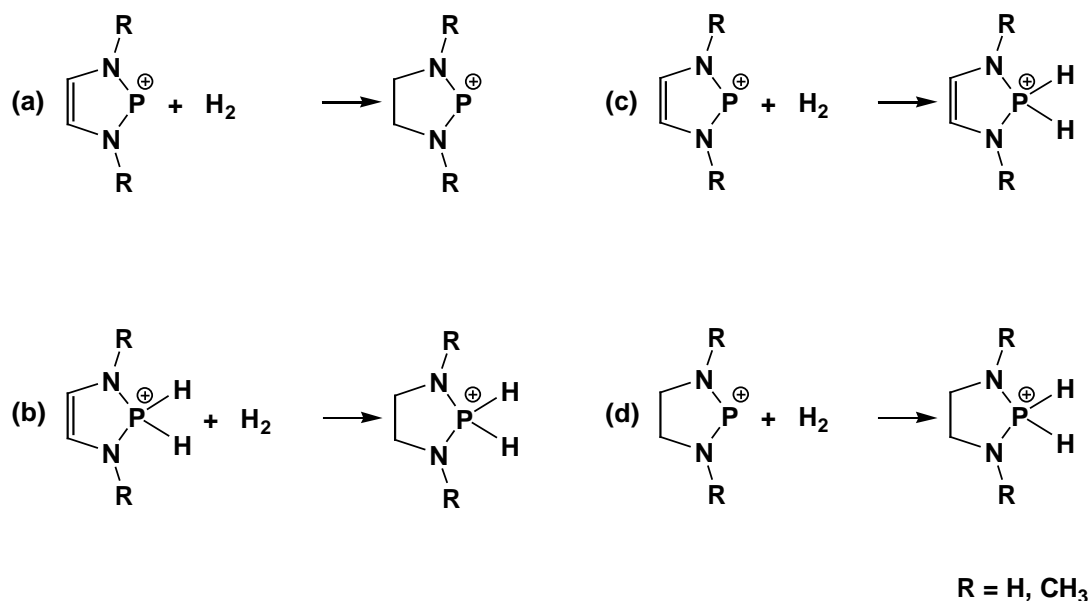
<sup>[36]</sup> N.J. Hardman, M.B. Abrams, M.A. Pribisko, T.M. Gilbert, R.L. Martin, G.J. Kubas, R.T. Baker, *Angew. Chem.* **2004**, 115, 1989-1992

<sup>[37]</sup> M. Sanchez, M.R. Mazières, L. Lamandè, R. Wolf in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, **1990**, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), *Georg Thieme Verlag Stuttgart*

<sup>[38]</sup> D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3414-3425

Das divalente Phosphoratom kann aber alternativ auch über sein freies Elektronenpaar als  $\sigma$ -Donor gegenüber Übergangsmetallen agieren. Es erfolgt die Ausbildung einer  $\sigma$ -Donor-Akzeptor-Bindung sowie zusätzlich durch Wechselwirkung besetzter d-Orbitale am Metallatom mit dem leeren  $2b_1$ -Orbital eine  $\pi$ -Rückbindung. Die insgesamt resultierende  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkung lässt einen qualitativen Vergleich mit Liganden wie CO oder  $\text{NO}^+$  zu.<sup>[39]</sup>

Wie bei den „Arduengo“-Carbenen wurde versucht, die hohe Stabilität der Diazaphospholenium-Kationen mit dem Auftreten einer aromatischen Stabilisierung durch  $6\pi$ -Elektronendelokalisation im Heterocyclus zu erklären. Denk et al. strebten an, diesen Ansatz durch Interpretation von  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (vermutetes Auftreten eines Ringstroms) sowie die Berechnung der Energien von Hydrierungs- bzw. Quarternisierungsreaktionen (siehe **Abb. 1.7**) zu belegen und definierten die Unterschiede in den berechneten Reaktionsenergien der Reaktionen (a) und (b) ( $\Delta E = 25,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $\text{R} = \text{H}$ ) bzw. (c) und (d) ( $\Delta E = 26,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $\text{R} = \text{H}$ ) als aromatische Stabilisierungsenergien für 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen.<sup>[40]</sup>

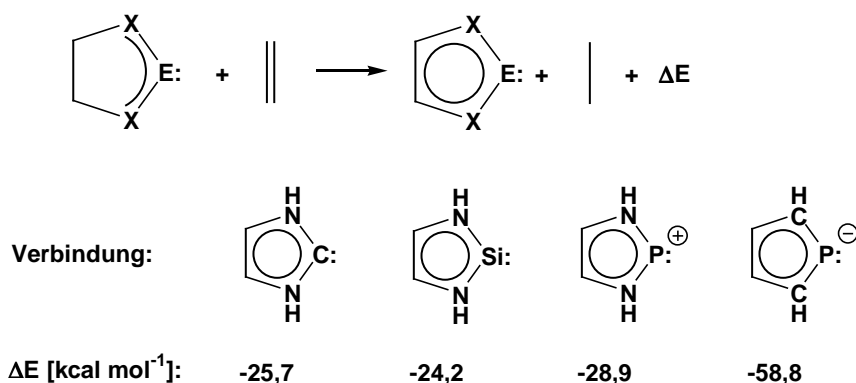


**Abbildung 1.7** Hydrierungs- und Quarternisierungsreaktion von Diaminophospholeniumionen

<sup>[39]</sup> a.) R. Oberdörfer, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2397-2401; b.) A. Holderberg, *Diplomarbeit*, Universität Bonn; c.) D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1989**, 693-700; d.) K. Takano, H. Tsumura, H. Nakazawa, M. Kurakata, T. Hirano, *Organomet.* **2000**, 19, 3323-3331; e.) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 71-106

<sup>[40]</sup> M.K. Denk, S. Gupta, A.J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41-49

Da sich bei diesem Ansatz schwer ein Bezug zu anderen bekannten aromatischen Systemen herstellen lässt, wurden von Gudat<sup>[41]</sup> die in **Abbildung 1.8** gezeigten isodesmischen Metathesereaktionen herangezogen, bei denen das  $6\pi$ -Elektronensystem aus einer NEN-Heteroallyl-Einheit und einem Ethylenfragment aufgebaut wird. Bei einer isodesmischen Reaktion werden Anzahl und Art der Bindungen im Gesamtsystem nicht verändert, es erfolgt lediglich eine Umstrukturierung der Bindungen zwischen den beteiligten Reaktionskomponenten.<sup>[42]</sup> Dadurch wird ein möglicher Einfluss von Korrelationseffekten auf die berechneten Reaktionsenergien minimiert. Die für diese Reaktionen berechneten Energien können ebenfalls als aromatische Stabilisierungsenergien interpretiert werden. Die Stabilisierungsenergien sind für alle „Arduengo“-Carben-analogen Spezies (Carben, Silylen, Phosphenium-ion) weniger als halb so groß wie für das Phospholidanion, dessen aromatischer Charakter unstrittig ist. Daher sollte in Imidazolcarbenen und ihren Analoga der aromatische Charakter deutlich schwächer ausgeprägt sein.



**Abbildung 1.8** Isodesmische Reaktion zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einem NEN-Heteroallylfragment und einer CC-Doppelbindung als Modell für die aromatische Stabilisierung in Analoga von „Arduengo“-Carbenen und Phospholiden

Die 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen können durch Chloridabstraktion mit Lewis-säuren aus 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen erhalten werden,<sup>[38]</sup> wobei letztere sich von anderen Chlorphosphanen deutlich durch signifikant aufgeweitete PCI-Bindungslängen abheben. Im *P*-Chloro-Diazaphospholen (**XVI**) (siehe **Abb. 1.9**) liegt

<sup>[41]</sup> D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1087-1094

<sup>[42]</sup> W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, **1986**, John Wiley & Sons, 1. Auflage

mit 2,416 Å eine im Vergleich zu einer normalen PCI-Bindung<sup>[43]</sup> ein um ca. 15% längerer PCI-Abstand vor. Zusätzlich tritt eine ähnliche Angleichung der Bindungslängen im Fünfring wie im Kation auf. Die PN- und die NC-Bindungen werden dabei kürzer und erhalten damit partiellen Doppelbindungscharakter. Die CC-Bindung wird länger, was eine Abnahme der Bindungsordnung im Vergleich zu einer normalen CC-Doppelbindung impliziert. Eine Ursache für diese Effekte dürfte unter anderem in einer Hyperkonjugation der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der PCI-Bindung zu suchen sein.<sup>[38],[44]</sup> Cowley et al.<sup>[45]</sup> und Denk et al.<sup>[40]</sup> fanden im Diazaphospholen (**XVII**) eine mit 2,751 Å noch längere PCI-Bindung vor und begründeten diesen Befund mit einer Autodissoziation in ein Phospheniumkation und ein Chloridanion im Sinne einer salzartigen Struktur. Durch konduktometrische Untersuchungen von Gudat et al. zum Dissoziationsgrad von (**XVII**) in Lösung konnte diese Argumentation widerlegt werden.<sup>[38]</sup>

Die Aufweitung einer exocyclischen PX-Bindung in Diazaphospholenen ist aber nicht nur auf Substituenten beschränkt, welche gute anionische Abgangsgruppen darstellen, sondern wurde auch in *P*-Hydrido-Diazaphospholenen gefunden. Die PH-Bindung in (**XVIII**) mit 1,51(4) Å und in (**XIX**) mit 1,48(1) Å ist deutlich länger als in Phosphanen ( $d(\text{PH}) = 1,28 \pm 0,09 \text{ \AA}$ ), was sich auch in der ungewöhnlichen hydridischen Reaktivität dieser PH-Bindung niederschlägt.<sup>[46]</sup> Das beobachtete Verhalten wurde auf eine signifikante Polarisierung einer an sich unpolaren PH-Bindung zurückgeführt, deren wesentliche Triebkraft aus der hohen Stabilität des 1,3,2-Diazaphospholenium-Kations resultiert.

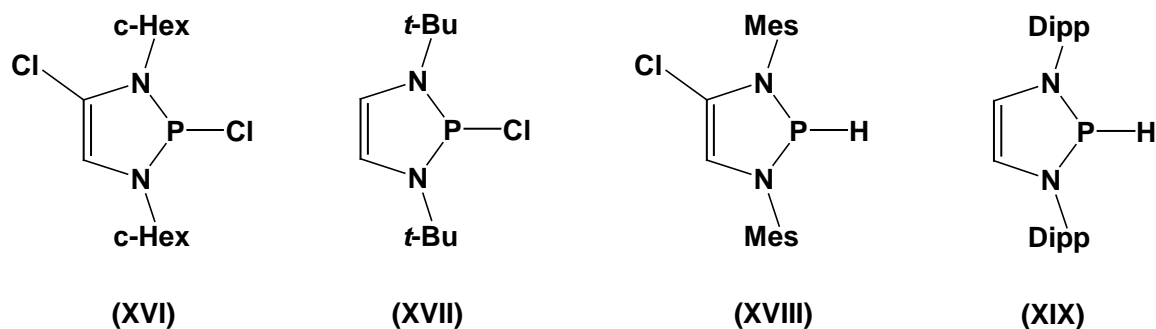
---

<sup>[43]</sup>  $d(\text{PCI}) = 2,11 \pm 0,08 \text{ \AA}$  Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach PCI-Abständen in Chlorphosphanen  $\text{R}_2\text{P-Cl}$

<sup>[44]</sup> A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumanov, Y. T. Struchkov, T.V. Gryaznova, Y.B. Mikhailov, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1992**, 298, 330ff.

<sup>[45]</sup> C.J. Carmalt, V. Lomeli, G.B. McBurnett, A.H. Cowley, *J. Chem. Soc. Commun.* **1997**, 2095-2096

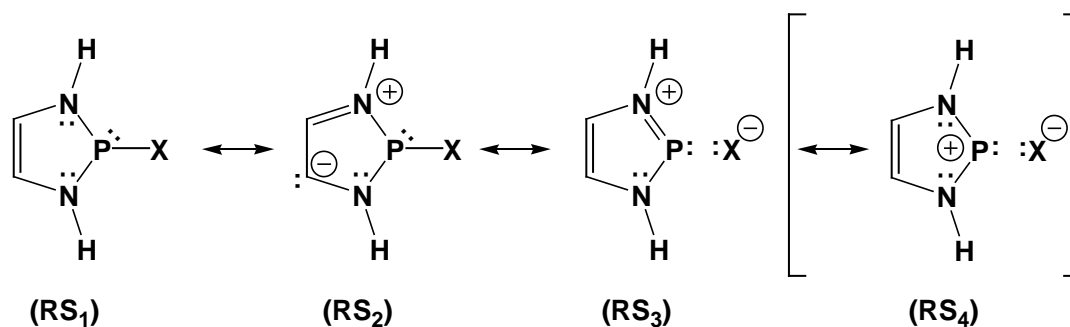
<sup>[46]</sup> a.) D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2002**, 112, 3211-3214; b.) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. du Mont, *J. Am Chem. Soc.* **2006**, 128, 3946-3955



**Abbildung 1.9** 2-Chloro- und 2-Hydrido-1,3,2-Diazaphospholene

Eine detaillierte Analyse der Bindungsverhältnisse in *P*-substituierten Diazaphospholenen kann aus einer NRT-Analyse (natural resonance theory) abgeleitet werden.<sup>[47]</sup> Dabei wird die Gewichtung einzelner Resonanzstrukturen berechnet, welche zu der Beschreibung der elektronischen Struktur einen entscheidenden Beitrag liefern. In **Abbildung 1.10** sind die wichtigsten Strukturen gezeigt, die für Diazaphospholene mit unterschiedlichen Substituenten X gefunden wurden. Die erste Struktur **RS<sub>1</sub>** beschreibt das Molekül mit lokalisierten Bindungen, in **RS<sub>2</sub>** wird die allylische Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit der CC-Doppelbindung und in **RS<sub>3</sub>** die Wechselwirkung mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der PX-Bindung berücksichtigt. Zu **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** existiert jeweils eine symmetrische Struktur unter Einbeziehung einer Wechselwirkung mit dem zweiten Stickstoffatom. Der Vergleich der für Diazaphospholene mit unterschiedlichen Substituenten X berechneten Gewichtung der einzelnen kanonischen Strukturen (siehe **Tab. 1.1**) zeigt, dass die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen sowohl mit der CC-Doppelbindung wie auch mit der PX-Bindung ähnlich große Beiträge liefert. Als Folge dieses Effekts resultiert zum einen eine deutliche Aufweitung der PX-Bindungslängen, des weiteren werden die NC- und PN-Bindungslängen deutlich kürzer, d.h. sie besitzen mehr Doppelbindungscharakter; die CC-Bindung wird ebenfalls aufgeweitet, was einer Abnahme des Doppelbindungscharakters entspricht.

<sup>[47]</sup> S. Burck, *Diplomarbeit*, Bonn **2002**



**Abbildung 1.10** Aus der NRT-Analyse ermittelte Resonanzstrukturen

X	RS <sub>1</sub> [%]	RS <sub>2</sub> [%]	RS <sub>3</sub> [%]	Sonstige [%]	d(PX) [Å]
F	64,6	12,0	11,2	12,2	1,728
Cl	61,0	11,3	16,7	11,0	2,280
Br	60,4	11,3	17,0	11,3	2,436
H	75,6	10,9	5,0	8,5	1,474
NH <sub>2</sub> ( <i>anti</i> )	70,9	11,0	7,6	10,5	1,798
PH <sub>2</sub> ( <i>anti</i> )	70,4	11,0	9,6	9,1	2,283
Phosphoryl [P(CHCH) <sub>2</sub> ] ( <i>anti</i> )	32,4	12,0	12,1	43,5	2,436

**Tabelle 1.1** Ergebnisse der NRT-Analyse (auf B3LYP/6-31G\*-Niveau berechnete Isomere mit *cis,cis*-Stellungen der freien Elektronenpaare am Phosphoratom und den beiden Stickstoffatomen; *anti* bezeichnet die relative Orientierung der freien Elektronenpaare des P-Atoms und des exocyclischen N- bzw. P-Atoms; bei **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** ist die Summe beider symmetrieäquivalenten Grenzformeln angegeben)

Der Vergleich der NRT-Resultate für Moleküle mit unterschiedlichem Substituenten X offenbart, dass die durch **RS<sub>2</sub>** ausgedrückte hyperkonjugative Wechselwirkung in sämtlichen berechneten Molekülen einen ähnlichen Beitrag zur Strukturbeschreibung leistet. In der Reihe der Halogene nimmt von Fluor zu Brom das Gewicht von **RS<sub>1</sub>** ab und gleichzeitig das von **RS<sub>3</sub>** zu. Eine geringe Elektronegativitätsdifferenz der PX-Bindung im Falle von X = H führt zu einer größeren Beteiligung von **RS<sub>1</sub>** und damit zu einer stärker lokalisierten elektronischen Struktur. Interessanterweise sollte die Einführung phosphorhaltiger Substituenten, bei denen aufgrund der verschwindenden Elektronegativitätsdifferenz eine minimale intrinsische Bindungspolarität zu erwarten ist, wieder zu einer stärkeren Delokalisation führen. Dies wird in einer erhöhten Bedeutung der **RS<sub>3</sub>** sichtbar und kann auf die höhere Anionenstabilität eines Phospha-

nidanions im Vergleich zu einem Hydridanion zurückgeführt werden. Phosphorsubstituenten induzieren erwartungsgemäß eine noch höhere relative Beteiligung von  $\text{RS}_3$ . Zusammenfassend kann sowohl die hohe Stabilität der 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen als auch die postulierte Polarisierung der exocyclischen PX-Bindung in *P*-substituierten Diazaphospholenen als Resultat aus der Wechselwirkung des NEN-Heteroallylsystems und der CC-Doppelbindung verstanden werden, welche zu einer Polarisierung der besetzten und leeren Orbitale des NEN-Fragments unter der Störung der CC-Doppelbindung führt.<sup>[38]</sup>

Das HSAB-Konzept nach *Pearson*<sup>[48]</sup> bietet die Möglichkeit unterschiedlich substituierte Phospheniumkationen qualitativ nach ihrer „Härte“ bzw. „Weichheit“ zu klassifizieren. Nach diesem Konzept besitzt eine „harte“ Lewisäure eine geringe Polarisierbarkeit der Elektronendichte, wohingegen eine „weiche“ Lewisäure leichter polarisierbar ist. Bei den Phospheniumionen stellen Dialkyl- oder Diarylphospheniumkationen die „weichsten“ und elektrophilsten Vertreter dar. Cyclische Diaminophospheniumkationen sind im Vergleich zu acyclischen Vertretern „härtere“, aber weniger elektrophile Lewisäuren, da die Inkorporation in einen Fünfring eine geometrische Anordnung erzwingt, in der die Überlappung zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem leeren p-Orbital am Phosphoratom am effektivsten ist. Der Vergleich von 1,3,2-Diazaphospholidinium- mit 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen, die im Fünfring entweder eine C-C-Einfach- oder eine C=C-Doppelbindung besitzen, zeigt aber, das letztere noch „härtere“ und gleichzeitig die am wenigsten elektrophilen Lewisäuren sind. Dies kann mit einer zusätzlichen Wechselwirkung des NPN-Allylsystems mit der C=C-Doppelbindung erklärt werden, welche eine bessere Verteilung der positiven Ladung über die Atome des NPN-Allylsystems ermöglicht.

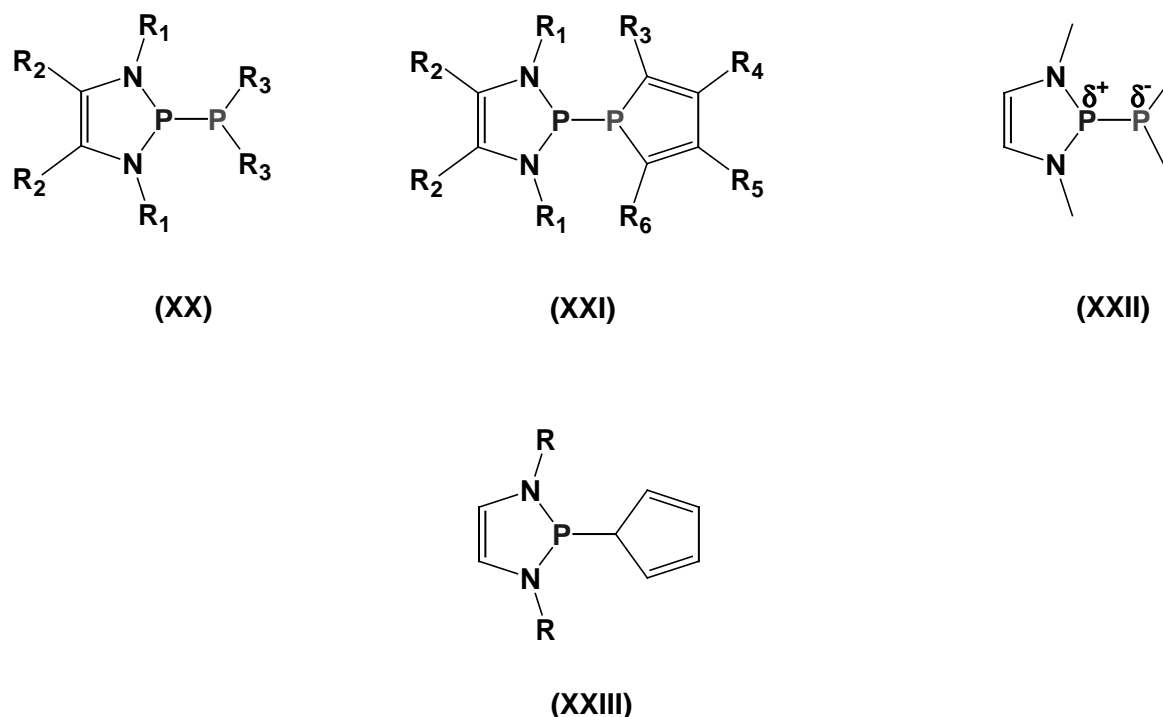
---

<sup>[48]</sup> a.) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6801-6806; b.) R.G. Pearson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 8440-8441



## 1.2. Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollen Untersuchungen zur Synthese, Struktur und Reaktivität bislang noch unbekannter *P*-substituierter 1,3,2-Diazaphospholene durchgeführt werden. Eine besondere Zielsetzung der Arbeit ist einen einfachen und reproduzierbaren Syntheseweg zu *P*-Phosphanyl-substituierten Derivaten der Struktur **(XX)** und **(XXI)** zu entwickeln (siehe **Abb. 1.11**), wobei ein maßgeblicher Anspruch an die Synthese eine hohe Variabilität der Substituenten R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub> sein soll. Aufgrund der zuvor beschriebenen Bindungssituation in 1,3,2-Diazaphospholenen (siehe **Abb. 1.10** und **Tab. 1.1**) ist in diesen Verbindungen eine Polarisierung der PP-Bindung im Vergleich zu normalen Diphosphanen zu erwarten. Da die einfachste Möglichkeit zum Nachweis der PP-Bindungspolarisation die experimentelle Bestimmung von PP-Abständen durch Röntgenstrukturuntersuchungen ist, von daher ist es von entscheidender Bedeutung einkristalline Proben der hergestellten Zielverbindungen zu erhalten.



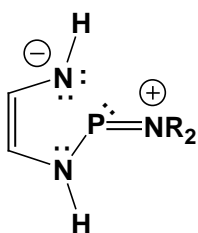
**Abbildung 1.11** Zielmoleküle

Da zu erwarten ist, dass Diphosphate des Typs **(XX)** und **(XXI)** mit polaren PP-Bindungen eine höhere Reaktivität als Derivate mit weniger polaren PP-Bindungen zeigen, könnten auch neue Reaktionsmuster beobachtbar sein, die bei „normalen“

Diphosphanen bislang unbekannt sind. Um diesbezügliche Erkenntnisse zu erhalten, soll die Reaktivität der hergestellten Derivate systematisch untersucht werden.

Der formale Ersatz des Phosphoratoms im Phospholrest von **(XXI)** durch ein Kohlenstoffatom führt zu Cyclopentadienylphosphanen **(XXIII)**, die aufgrund der Schrägbeziehung zwischen den Elementen Kohlenstoff und Phosphor eine ähnliche Struktur und Reaktivität wie **(XXI)** aufweisen sollten. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit soll sein, Verbindungen dieses Typs zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität zu charakterisieren. Durch Vergleich der an Untersuchungen der Verbindungen **(XXI)** und **(XXIII)** erhaltenen Ergebnisse soll versucht werden, Anhaltspunkte für oder gegen das Vorliegen entsprechend polarisierter und reaktiver PC-Bindungen zu finden.

Quantenchemische Rechnungen an *P*-Amino-1,3,2-Diazaphospholenen weisen darauf hin, dass hier eine Aktivierung der endocyclischen PN-Bindungen als Folge einer Hyperkonjugation des freien Elektronenpaares des exocyclischen Aminosubstituenten mit den  $\sigma^*$ -Orbitalen der endocyclischen PN-Bindungen möglich sein sollte (siehe **RS<sub>5</sub>**, **Abb. 1.12**).<sup>[47]</sup> Um diese Hypothese experimentell überprüfen zu können, sollen 2-Amino-1,3,2-diazaphospholene dargestellt, strukturell charakterisiert und hinsichtlich des Auftretens einer komplementären Reaktivität der exocyclischen und endocyclischen PN-Bindungen untersucht werden.



**(RS<sub>5</sub>)**

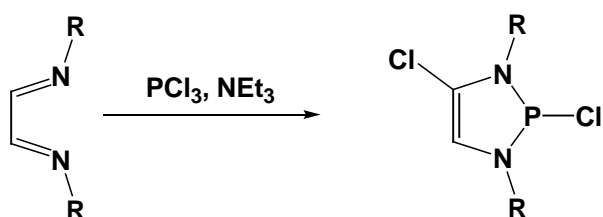
**Abbildung 1.12** Weitere wichtige Resonanzstruktur bei 2-Amino-1,3,2-diazaphospholenen

## 2. Synthese, Struktur und Reaktivität von 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholenen

### 2.1 Einleitung

Als geeignete Ausgangsmaterialien für die angestrebten Untersuchungen kommen 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene in Betracht, welche sich durch einfache Transformationen in *P*-funktionalisierte Verbindungen umwandeln lassen. Die Synthesen dieser Verbindungen sollten wenige Schritte erfordern und hohe Ausbeuten liefern sowie die Möglichkeit zur Einführung eines breiten Spektrums an unterschiedlichen Substituenten in den 1,3,4,5-Positionen des Diazaphospholenrings bieten.

Die literaturbeschriebenen Synthesewege zu 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen erlauben zurzeit nur Zugang zu speziellen Derivaten oder liefern zu geringe Ausbeuten. Die erste Synthese wurde von *Pudovik et al.*<sup>[49]</sup> vorgestellt, die durch die Kondensation eines 1,4-Diazabutadiens mit Phosphor(III)chlorid in Gegenwart von Triethylamin 2,4-Dichloro-1,3,2-diazaphospholene erhalten konnten (siehe **Schema 2.1**). Ungeachtet des kurzen Synthesewegs und der hohen Ausbeute liegt ein Nachteil dieser Reaktion in der Einführung eines weiteren Chlorosubstituenten in 4-Position, welcher die elektronischen Eigenschaften des Produkts ungünstig verändert. Das zusätzliche Chloratom wirkt als elektronenziehender *-i*-Substituent und führt deshalb zu einer Zunahme der Lewisacidität des Phospheniumzentrums.<sup>[38]</sup>



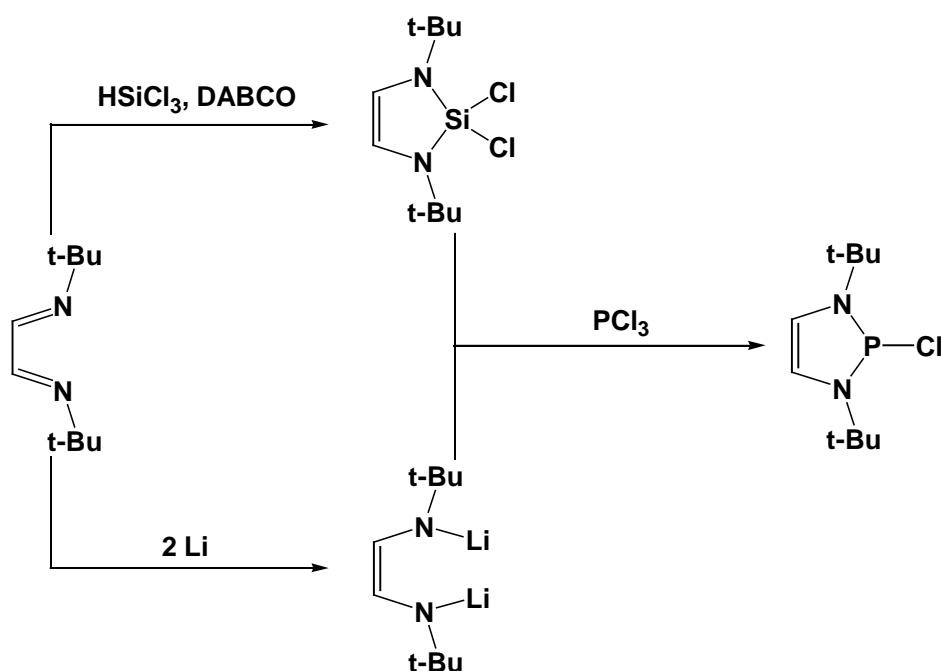
**Schema 2.1** Synthese nach *Pudovik et al.*

Bei der alternativen Synthese nach *Denk et al.*<sup>[50]</sup> kann ein 2,2-Dichlor-1,3,2-diazasilol, welches nach *Karsch et al.*<sup>[51]</sup> synthetisiert wird, in einer Metathesereaktion

<sup>[49]</sup> A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumov, Iu.T. Struchkov, T.V. Gryaznova, Yu.B. Mikhailov, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1988**, 298, 369-373

<sup>[50]</sup> M.K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Let.* **1996**, 37, 9025-9028

mit Phosphor(III)chlorid in das entsprechende Diazaphospholen überführt werden (siehe **Schema 2.2**). Cowley et al.<sup>[52]</sup> gelangten durch Salzeliminierung aus einem 1,4-Dilithio-1,4-diazabutadienid mit Phosphor(III)chlorid direkt zum gewünschten Produkt. Nachteile beider Synthesen liegen in der Limitierung auf tert.-Butyl-Substituenten an den Stickstoffatomen und geringen Ausbeuten. Die für die Darstellung *N*-Aryl-substituierter Diazaphospholene benötigten Diazasilol-Vorstufen sind nicht einfach und nur in sehr geringen Ausbeuten zugänglich.<sup>[51]</sup>



**Schema 2.2** Synthese nach Karsch et al. und Denk et al. (oben) bzw. Cowley et al. (unten)

Aus den genannten Gründen war die Entwicklung eines neuen, modularen Synthesekonzepts, welches eine Flexibilität bei der Einführung von unterschiedlichen Substituenten in allen Positionen des Diazaphospholens ermöglicht, erstrebenswert. Nach der Optimierung sollte dieser neue Syntheseweg die gewünschten Zielverbindungen in hohen Ausbeuten liefern. Bei der Synthese von 1,3,2-Diazaarsolenen bzw. -stibolenen oder *N*-heterocyclischen Germylenen bzw. Stannylenen haben sich baseninduzierte Kondensationen von  $\alpha$ -Aminoaldiminen mit Element(III)chloriden ( $\text{ECl}_3$ ,  $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ ) oder Transaminierungsreaktionen mit  $\text{E}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) und

<sup>[51]</sup> H.H. Karsch, P.A. Schlüter, F. Bienlein, M. Herker, E. Witt, A. Sladek, M. Heckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 295-309

<sup>[52]</sup> A.H. Cowley, C.J. Carmalt, V. Lomeli, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096

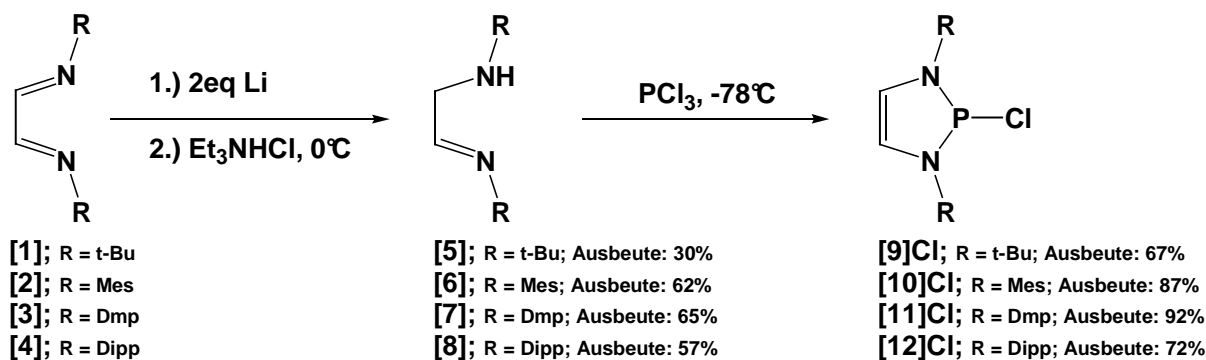
(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SbCl als erfolgreich erwiesen.<sup>[53]</sup> Die ersten Versuche zur baseninduzierten Kondensation von  $\alpha$ -Aminoaldiminen mit Phosphor(III)chlorid zum Aufbau von 1,3,2-Diazaphospholenen waren viel versprechend und lieferten analysenreine Produkte in hohen Ausbeuten,<sup>[47]</sup> daher bot es sich an diesen Weg weiterzuentwickeln und zu optimieren.

## 2.2 Synthese von 1,3,2-Diazaphospholenen über $\alpha$ -Aminoaldimine

$\alpha$ -Aminoaldimine werden durch zweifache Lithiierung der 1,4-Diazabutadiene [1]-[4] zu den entsprechenden 1,4-Dilithio-1,4-diazabutadieniden und anschließender Protonierung mit Brønsted-Säuren erhalten (siehe **Schema 2.3**). Als Substituenten wurden bisher tert.-Butyl- [5], Mesityl- [6], 2,6-Dimethylphenyl- [7] und 2,6-Diisopropylphenylgruppen [8] eingesetzt. Die Reaktionsführung kann dabei so gewählt werden, dass das zuerst erzeugte Dilithiumsalz direkt durch Protonierung mit Triethylaminhydrochlorid bei 0°C in das entsprechende  $\alpha$ -Aminoaldimin überführt wird. Hierbei werden zwei Äquivalente der Base Triethylamin erzeugt, die nach Zugabe von Phosphor(III)chlorid bei -78°C im Anschluss die Kondensation zur Zielverbindung einleiten. Dabei wird im Gegensatz zu zuvor beschriebenen Synthesen auf die Isolierung der  $\alpha$ -Aminoaldimine verzichtet, was eine Verminderung der insgesamt eingesetzten Lösemittel und Reagenzien erlaubt. Die erhaltenen Ausbeuten der entsprechenden 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene liegen nach Aufarbeitung bei 67 bis 92% und sind damit deutlich höher als nach bislang erreichten Verfahren. Die Synthesen der Verbindungen [9]Cl bis [12]Cl wurden auch ausgehend von den isolierten  $\alpha$ -Aminoaldiminen [5] bis [8] mit vergleichbaren Ausbeuten durchgeführt.

---

<sup>[53]</sup> a.) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966-1969; b.) D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Comm.* **2004**, 2434-2435; c.) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Heteroatom Chem.* **2005**, *16*, 327-338; d.) T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1162-1173

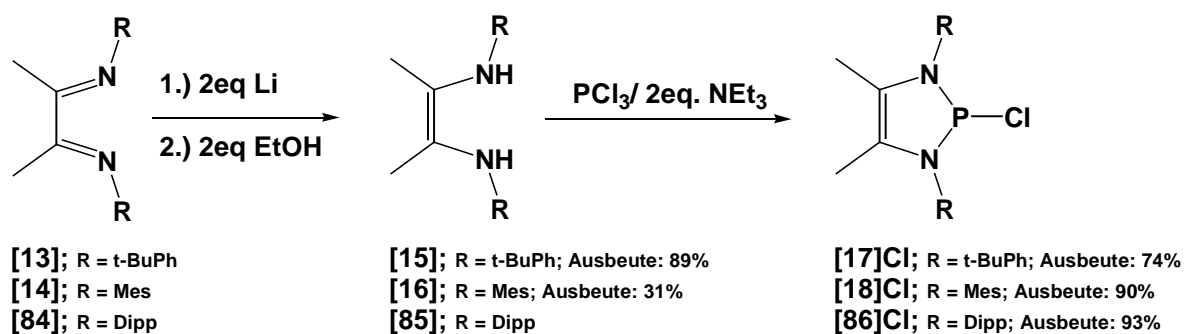


**Schema 2.3** Synthese von 1,3,2-Diazaphospholenen über  $\alpha$ -Aminoaldimine

Der oben beschriebene Syntheseweg lässt sich auch auf die Darstellung von 4,5-Dimethyl-substituierte Diazaphospholene übertragen. Dazu werden als Edukte die 2,3-Dimethyl-diazabutadiene **[13]**, **[14]** und **[84]** verwendet, welche analog zu der zuvor beschriebenen Synthese im ersten Schritt lithiiert und anschließend protoniert werden (siehe **Schema 2.4**). Ein interessanter Aspekt ist, dass hierbei die 2,3-Diamino-but-2-ene **[15]**, **[16]** bzw. **[85]** erhalten werden und die tautomeren  $\alpha$ -Aminoaldimine nicht nachgewiesen werden konnten. Die spezifische Bildung von *Z*-Isomeren ist wahrscheinlich auf einen Templat-Effekt der  $\text{Li}^+$ -Ionen zurückzuführen, welche diese Konfiguration begünstigen (Bildung eines Ionenpaares der Formel  $[\text{Li}(\text{sol})_x]^+[(\text{dab})\text{Li}(\text{sol})_x]^-$ )<sup>[54]</sup>. Die Verbindungen **[15]**, **[16]** bzw. **[85]** reagieren mit Phosphor(III)chlorid in Gegenwart eines Amins zu den *P*-Chloro-Diazaphospholenen **[17]Cl**, **[18]Cl** und **[86]Cl**, die nach Aufarbeitung als blassgelbe Pulver in 74% bis 93% Ausbeute isoliert werden. Auf dem gleichen Weg waren durch eine Transaminierungsreaktionen mit  $\text{E}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (E = Ge, Sn) ähnlich aufgebaute Germylene und Stannylene erhalten worden.<sup>[55]</sup>

<sup>[54]</sup> M. Haaf, A. Schmiedl, T.A. Schmedake, D.R. Powell, A.J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714-12719

<sup>[55]</sup> T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1162-1173



**Schema 2.4** Synthese 4,5-methylierter Diazaphospholene

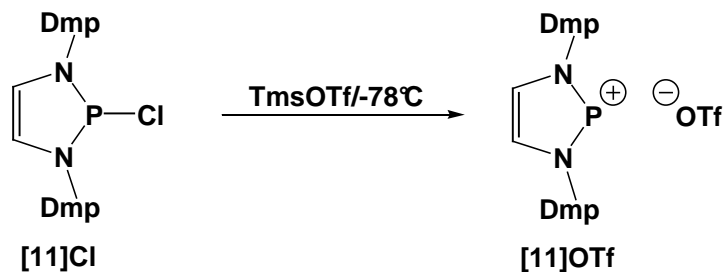
Pudovik et al. berichteten über die Reaktion eines 2,3-Dimethyl-1,4-(di-n-butyl)-diazabutadiens mit Phosphortrichlorid in Gegenwart eines Amins, bei der sie ein 4,5-Dimethylen-1,3,2-diazaphospholidin erhielten.<sup>[56]</sup> In dieser Reaktion werden die beiden Methylgruppen deprotoniert, was bei der Synthese von **[17]Cl** und **[18]Cl** hingegen nicht beobachtet wurde und durch die höhere Acidität der NH- im Vergleich zu den CH-Protonen in **[15]**, **[16]** bzw. **[85]** zu erklären ist.

### 2.3 Charakterisierung der 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholene **[11]Cl** und **[18]Cl** und des 1,3,2-Diazaphospholeniumsalzes **[11]OTf**

Ein Vergleich der spektroskopischen und strukturellen Daten eines *N*-Aryl-substituierten *P*-Chloro-Diazaphospholens mit denen eines entsprechend substituierten Diazaphospholeniumsalzes sollte es erlauben, die sich aus der unterschiedlichen Gewichtung der Resonanzstrukturen **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** (siehe **Abb. 1.10**) ergebene Effekte experimentell sichtbar zu machen. Um dies zu ermöglichen, wurde **[11]Cl** durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester in das entsprechende Salz **[11]OTf** überführt (siehe **Schema 2.5**) und beide Verbindungen durch NMR-spektroskopische Daten und Einkristallstrukturanalysen charakterisiert. Um einen ähnlichen Einfluss durch Einführung von Methylgruppen in 4,5-Position des Fünfrings abschätzen zu können, wurden entsprechende spektroskopische und strukturelle

<sup>[56]</sup> A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumov, Yu.Ya. Efremov, T.V. Gryaznova, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, 297, 376-379

Untersuchungen an **[18]Cl** durchgeführt und die Ergebnisse mit den bekannten Daten des 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholens **[10]Cl** verglichen.



**Schema 2.5** Synthese des 1,3,2-Diazaphospholenium-Kations **[11]OTf**

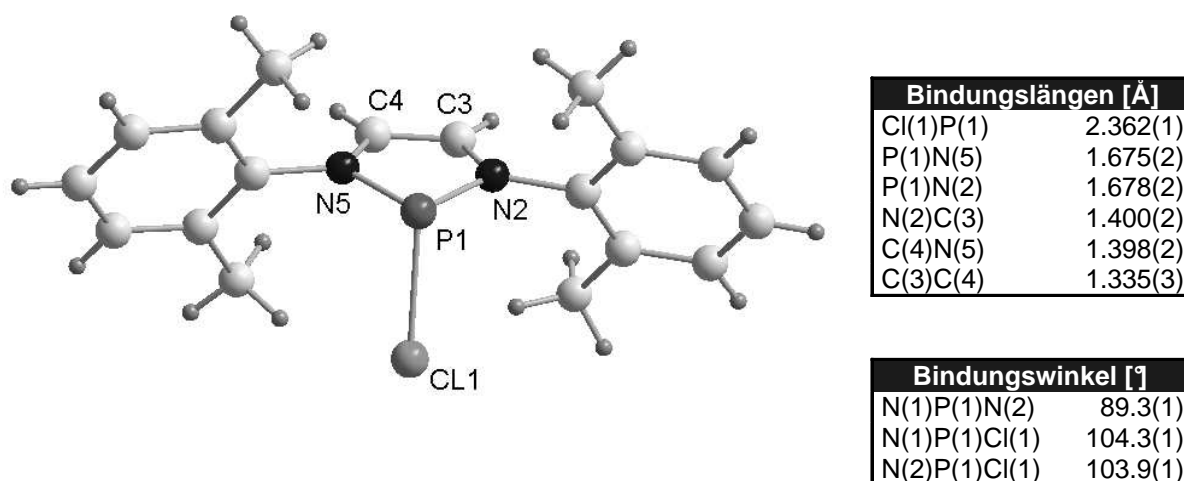
Bei diesem Vergleich wurde davon ausgegangen, dass das Fehlen einer Methylgruppe in *para*-Position des *N*-Arylsubstituenten in **[11]Cl** im Hinblick auf die hier untersuchten strukturellen Aspekte keinen entscheidenden Einfluss besitzt. Unter präparativen Gesichtspunkt ist der formale Ersatz vom Mes- gegen einen Dmp-Substituenten vorteilhaft einzuschätzen, da als Folge der geringeren Löslichkeit von **[11]Cl** in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan oder Toluol geringere Ausbeuteverluste (vgl. höhere Ausbeute von **[11]Cl** im Vergleich zu **[10]Cl**) auftreten und eine Reinigung der Produkte wesentlich vereinfacht wird.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung der Verbindung **[11]Cl** zeigt mit einem Wert von 149,2 ppm in  $d_1$ -Chloroform keinen gravierenden Unterschied zu bisher bekannten Diazaphospholenen. Die *meta*- und *para*-Wasserstoffatome der Phenylgruppen sind zufällig chemisch äquivalent und zeigen lediglich ein Singulett bei 7,18 ppm. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von **[11]OTf** mit 209,4 ppm ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) und die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung der Wasserstoffatome in 4,5-Position mit 8,14 ppm zeigen die schon von anderen Diazaphospholeniumsalzen bekannten Tieffeldverschiebungen gegenüber **[11]Cl**.<sup>[38]</sup> Die Signale der *meta*- und *para*-Wasserstoffatome der Arylgruppen zeigen hier das Muster eines  $\text{AB}_2$ -Spinsystems.

Das methylierte Diazaphospholen **[18]Cl** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein im Vergleich zu **[10]Cl** um ca. 15 ppm tieffeldverschobenes Signal bei 165 ppm und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der Signale der Kohlenstoffatome im Fünfring von 6 ppm nach 125,8 ppm. Die übrigen NMR-Daten weisen nur geringe Unterschiede auf.



Aus Acetonitril wurden bei 4°C farblose Kristalle von **[11]Cl** für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 2.1** wiedergegeben. Im Kristall liegen isolierte Moleküle vor, deren PCI-Bindungslänge mit 2,362 Å etwas länger als im *N*-Mesityl-substituierten Derivat **[10]Cl** ( $d(\text{PCI}) = 2,324 \text{ \AA}$ ), aber immer noch kürzer als in der *N*-tert.-Butyl-substituierten Verbindung **[9]Cl** ( $d(\text{PCI}) = 2,692 \text{ \AA}$ ) ist.<sup>[38]</sup> Die endocyclischen PN-, NC- und CC-Bindungslängen (siehe **Abb. 2.1**) unterscheiden sich nicht signifikant von den entsprechenden Daten von **[9]Cl**, **[10]Cl** und **[12]Cl**.<sup>[47]</sup>



**Abbildung 2.1** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[11]Cl**

Das Diazaphospholen **[18]Cl** kann aus Dichlormethan bei -20 °C auskristallisiert werden. Ein Vergleich der Kristallstruktur (ohne Abb.) mit der von **[10]Cl** zeigt, dass der Ersatz der Wasserstoffatome gegen Methylgruppen keinen signifikanten Einfluss auf die endocyclischen PN-Einfachbindungen und die CC-Doppelbindung hat (siehe **Tab. 2.1**). Demgegenüber sind die PCI- und NC-Bindungslängen in **[18]Cl** um ca. 3 pm größer als in **[10]Cl**.

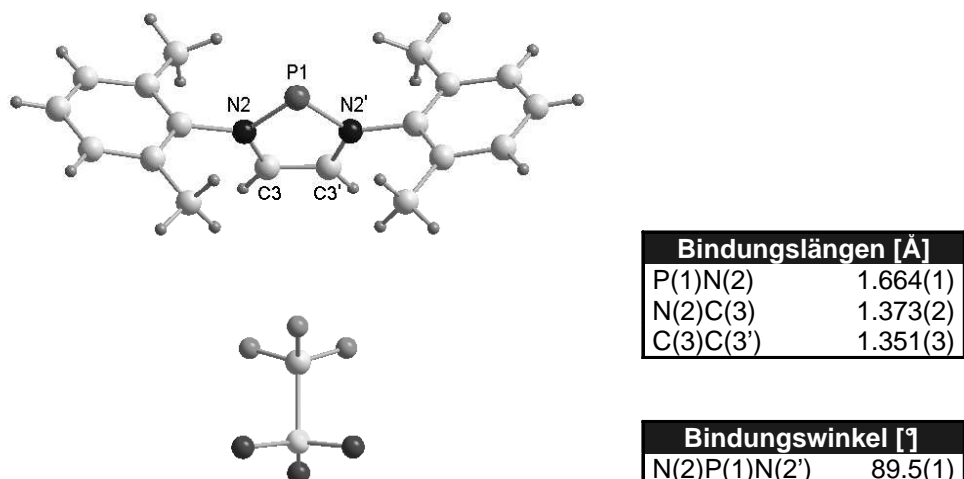
	d(PCI) [Å]	d(PN) [Å]	d(NC) [Å]	d(CC) [Å]
[10]Cl	2.324(1)	1.673(1) 1.675(1)	1.406(2) 1.402(2)	1.338(2)
[18]Cl	2.354(1)	1.664(2) 1.673(1)	1.427(2) 1.430(2)	1.331(2)

**Tabelle 2.1** Ausgewählte Bindungsparameter von [10]Cl und [18]Cl

Das Salz [11]OTf kann aus einer 1:2 Mischung aus Diethylether und Dichlormethan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisiert werden. Das Diazaphospholenium-Kation besitzt kristallographische  $C_{2v}$ -Symmetrie und einen planaren  $C_2N_2P$ -Ring. Bei den PN-, NC- und CC-Bindungslängen tritt die erwartete Bindungslängenangleichung im Vergleich zu [11]Cl auf, wie sie auch bei anderen Diazaphospholenium-Kationen<sup>[38],[40]</sup> beobachtet wird (siehe **Abb. 2.2**).

Das Triflatanion zeigt keine signifikante Wechselwirkung mit dem Phosphoratom des Heterocyclus. In [11]OTf beträgt der kürzeste PO-Abstand 3,241(2) Å und ist damit deutlich größer als die in Diazaphospholidinium-Triflaten gefunden PO-Abstände um 2,45 Å, die im Sinne einer schwachen Kation-Anion-Wechselwirkung interpretiert wurden.<sup>[57]</sup> Die größeren Abstände in [11]OTf können als Beleg für die geringere Elektrophilie des Phosphoratoms im Diazaphospholenium- im Vergleich zum Diazaphospholidinium-Kation gewertet werden.

<sup>[57]</sup> a.) K. Sakakibara, M. Yamashita, K. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 959-962; b.) V.A. Jones, S. Sriprang, M. Thornton-Pett, T.P. Kee, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 199-218



**Abbildung 2.2** Kation und Anion mit ausgewählten Bindungsparametern von **[11]OTf**

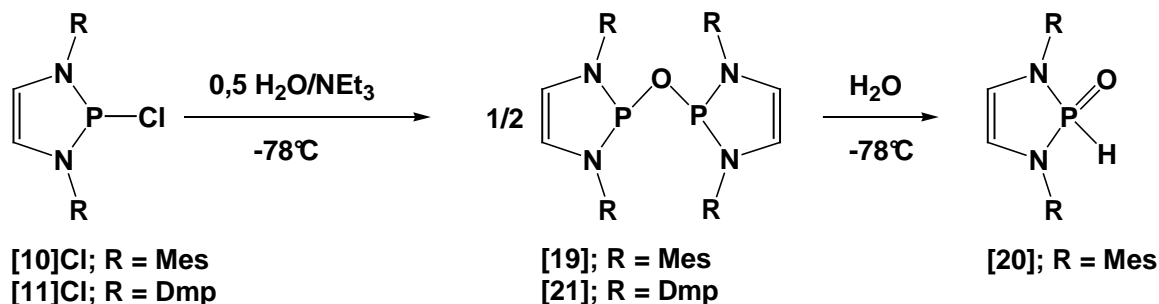
## 2.4 Hydrolyse der Phosphor-Chlor-Bindung in 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholenen

Die Phosphor-Chlor-Bindung in Chlorphosphanen ist gegenüber Wasser nicht inert und liefert bei der Hydrolyse Phosphanoxide und Chlorwasserstoff. Die hydrolytische Spaltung der PCI-Bindung in **[10]Cl** verläuft in zwei Stufen. Bei der 2:1 Umsetzung mit Wasser in Gegenwart einer Base bei  $-78^{\circ}\text{C}$  entsteht als erstes isolierbares Produkt **[19]** (siehe **Schema 2.6**), das aus zwei über ein Sauerstoffatom verbrückten 1,3,2-Diazaphospholenringen besteht. Diese Verbindung reagiert bei  $-78^{\circ}\text{C}$  selektiv mit einem weiteren Molekül Wasser zu zwei Molekülen **[20]**. Aus **[11]Cl** kann auf die gleiche Weise **[21]** erhalten werden. Die Verbindungen **[19]**, **[20]** und **[21]** können nach Aufarbeitung als weiße Pulver in 74% bis 92% Ausbeute isoliert werden. Die zu **[20]** isostrukturellen 1,3,2-Diazaphospholidinoxide haben Anwendung in Übergangsmetall-katalysierten CC-Knüpfungsreaktionen gefunden,<sup>[58]</sup> daher wäre ein Einsatz von **[20]** als Coligand von potentielltem Interesse.

Die Bildung der Produkte kann so verstanden werden, dass im ersten Schritt die PCI-Bindung von **[10]Cl** hydrolysiert wird und das dabei entstehende Primärprodukt **[20]**

<sup>[58]</sup> a.) L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2497-2500; b.) L. Ackermann, R. Born, J.H. Spatz, D. Meyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7382-7386

mit einem zweiten Molekül [10]Cl zu [19] analog zu der in der Literatur beschriebenen Synthese von Tetrakis(dialkylamino)-diphosphinoxiden reagiert.<sup>[59]</sup> Die tiefe Reaktionstemperatur ist nötig, da ansonsten eine Vielzahl nicht weiter identifizierten Verbindungen entsteht, welche wahrscheinlich auf partielle Hydrolyse der PN-Bindungen zurückzuführen sind.



**Schema 2.6** Hydrolyse der PCI-Bindung in *P*-Chloro-Diazaphospholenen

Die Verbindungen [19] und [21] zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum Verschiebungen um 98 ppm. Diese Signale sind im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Alkylsubstituierten Phosphordiamidanhidriden um 25 bis 30 ppm hochfeldverschoben.<sup>[60]</sup> Weiter fällt auf, dass im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum keine Signale gefunden wurden, welche auf die Bildung der tautomeren Tetraaminodiphosphanmonooxide hinweisen. Diese Isomere können normalerweise nach einiger Zeit in den Lösungen von Phosphordiamidanhidriden nachgewiesen werden.<sup>[61]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum tritt für alle Verbindungen nur jeweils ein Signal für die *ortho*-Methylgruppen und die meta-Wasserstoffatome der Arylgruppen auf, während im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Signale für die entsprechenden C-Atome sichtbar sind. Diese Befunde weisen auf eine gehinderte Rotation der Arylgruppen um die NC-Bindungsachse hin. Die C-Atome des Diazaphospholenrings zeigen ein pseudo-Triplett im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.

<sup>[59]</sup> V.L. Voss, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1980**, *50*, 1000-1008

<sup>[60]</sup> a.) V.L. Foss, N.V. Lukashev, Yu.E. Tsvetkov, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1982**, *52*, 1942-1945; b.) V.L. Foss, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1980**, *50*, 1000-1008; c.) A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumov, Yu.Ya. Efremov, T.V. Gryaznova, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *297*, 376-379; d.) M.R. Marre, M. Sanchez, R. Wolf, *Phos. Sulf.* **1982**, *13*, 327-330; d.) M.R. Marre, M. Sanchez, J.F. Brazier, R. Wolf, J. Bellan, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 456-468

<sup>[61]</sup> a.) V.L. Foss, Yu.A. Veits, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *121*, C27-C28; b.) V.L. Foss, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1980**, *50*, 1236-1246

Die Verbindung **[20]** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 0,4 ppm, dessen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung gegenüber denen von Diazaphospholidinoxiden um 30 bis 40 ppm zu höherem Feld verschoben ist.<sup>[62]</sup> Die  $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 650 Hz, des weiteren zeigt das Phosphoratom noch eine Kopplung von 16,5 Hz zu den beiden H-Atomen am Fünfring. Diese Kopplung ist deutlich größer als in Diazaphospholenium-Kationen oder *P*-Chloro-Diazaphospholenen, was als Folge der Quarternisierung des freien Elektronenpaares durch ein Sauerstoffatom begründet werden kann.<sup>[63]</sup> Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Signale für die Atome in *ortho*- und *meta*-Positionen der Arylringe, was ebenfalls auf eine gehinderte Rotation der Arylgruppen zurückzuführen ist.

Geeignete Kristalle für eine Strukturbestimmung von **[19]** und **[21]** konnten aus Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$  gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **[19]** ist in **Abbildung 2.3** gezeigt, ausgewählte Bindungsparameter von **[19]** und **[21]** sind in **Tabelle 2.2** zusammengefasst. In Verbindung **[19]** beträgt der PO-Bindungsabstand 1,668 Å und in **[21]** finden sich Abstände von 1,678 und 1,691 Å. Die Werte für die PN-Bindungen liegen in beiden Verbindungen um 1,69 Å, sämtliche anderen Bindungsabstände ähneln sich ebenfalls. Der Unterschied in den PO-Bindungslängen zwischen den beiden Verbindungen lässt sich schwerlich durch den Einfluss der unterschiedlichen *N*-Arylsubstituenten erklären und sollte eher auf Packungseffekte zurückzuführen sein. Ein Indiz dafür ist das Auftreten unterschiedlicher POP'-Winkel. Dieser Winkel beträgt in **[19]**  $129,4(1)^\circ$  und in **[21]**  $118,9(1)^\circ$  und führt damit sowohl zu einer anderen relativen Anordnung der Diazaphospholenringe innerhalb eines Moleküls als auch zu einer unterschiedlichen Packung der gesamten Moleküle in beiden Strukturen. Alle PO-Bindungsabstände sind etwas größer als in oxo-verbrückten Diazaphosphetidinen ( $d(\text{PO}) = 1,64 - 1,66 \text{ \AA}$ ),<sup>[64]</sup> aber immer noch im erwarteten Bereich von  $1,68 \pm 0,04 \text{ \AA}$  für eine Phosphor-Sauerstoff-Einfachbindung.<sup>[65]</sup> Die endocyclischen Bindungslängen zeigen keine signifikanten Abweichungen von denen in den Chlorodiazaphospholenen **[10]Cl** bzw. **[11]Cl**.

<sup>[62]</sup> a.) V.J. Blazis, K.J. Koeller, C.D. Spilling, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 931-940; b.) V.J. Blazis, A. De La Cruz, K.J. Koeller, C.D. Spilling, *Phosphorus, Silicon, Sulfur Rel. Elem.* **1993**, *75*, 159-162; c.) M.A. Pudovik, A.N. Pudovik, *J. Gen. Chem. Russ.* **1973**, *10*, 2138-2140

<sup>[63]</sup> V.M.S. Gil, W. von Philippsborn, *Magn. Res. Chem.* **1989**, *27*, 409-430

<sup>[64]</sup> E.L. Doyle, F. Garcia, S.M. Humphrey, R.A. Kowenicki, L. Riera, A.D. Woods, D.S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 807-812

<sup>[65]</sup> Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach PO-Abständen in Phosphanen  $\text{R}_2\text{P-OR}$

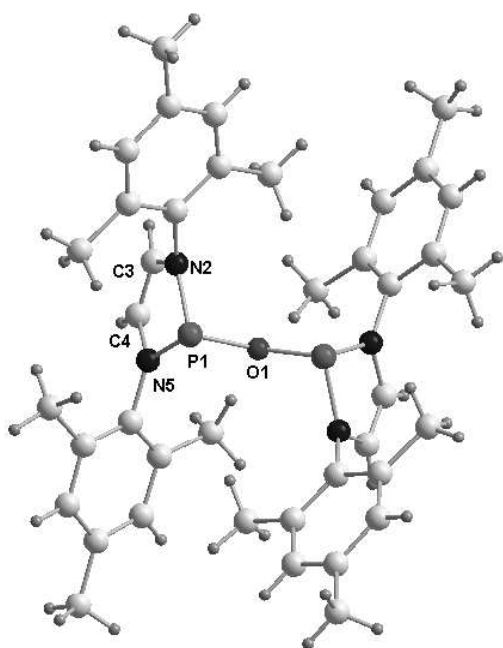


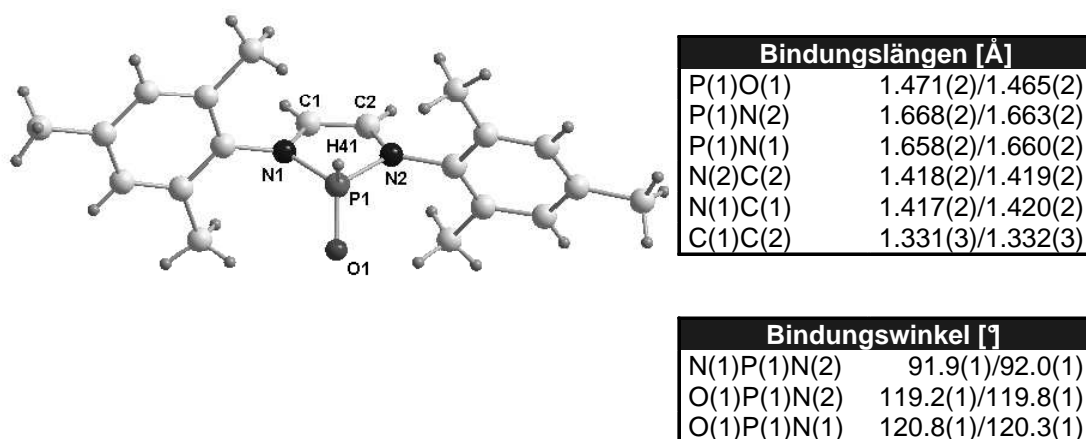
Abbildung 2.3 Molekülstruktur von [19]

	d(P1O1) [Å]	d(P1'O1) [Å]	d(P1N2) [Å]	d(P1'N2') [Å]	d(P1N5) [Å]	d(P1'N5') [Å]	∠(P1O1P1') [°]
[19]	1.668(1)	1.668(1)	1.698(1)	1.698(1)	1.704(1)	1.704(1)	129.3(1)
[21]	1.691(2)	1.678(2)	1.699(3)	1.699(3)	1.694(3)	1.692(3)	118.9(1)

Tabelle 2.2 Ausgewählte Bindungsparameter von [19] und [21]

Das Diazaphospholenoxid [20] kann aus n-Hexan bei  $-28^{\circ}\text{C}$  kristallisiert werden. In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle vor, welche sich aber nur geringfügig von einander unterscheiden. Die CC- und NC-Bindungslängen ähneln denen von [10]Cl, lediglich die PN-Bindungslängen sind um ca. 3 pm kürzer (siehe Abb. 2.4), was aber auf die Änderung der Oxidationstufe des Phosphoratoms zurückgeführt werden kann. Der PO-Doppelbindungsabstand ist kürzer als der erwartete Wert, der bei  $1,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$  liegt.<sup>[66]</sup>

<sup>[66]</sup> Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach PO-Abständen in Phosphanoxiden  $\text{HR}_2\text{P}=\text{O}$



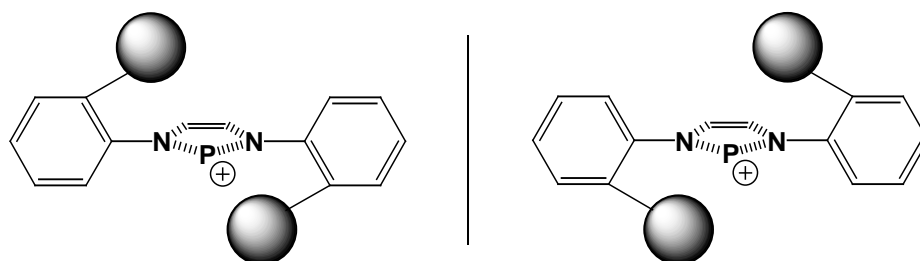
**Abbildung 2.4** Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von [20] und ausgewählte Bindungsparameter beider Moleküle

## 2.5 Versuche zur Synthese planar-chiraler 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen

Chirale Phosphane spielen eine wichtige Rolle als Komplexliganden in der enantioselektiven Katalyse. Die Erzeugung der Chiralität kann dabei auf mehreren Wegen erreicht werden. Im Falle *N*-heterocyclischer Phosphane seien als Beispiele die Einführung chiraler 1-Phenylethylsubstituenten in 1/3-Position oder Annelierung mit einem Cyclohexylrest in 4/5-Position eines 1,3,2-Diazaphospholidinrings angeführt, durch die chirale, enantiomerenreine Diazaphospholidine zugänglich sind.<sup>[67]</sup> Ein neues Konzept wäre die Synthese planar-chiraler Diazaphospholenium-Kationen, in denen die Chiralität aus der gehinderten Rotation eines *N*-Arylsubstituenten resultiert. Eine Rotationshinderung könnte eintreten, wenn in 2-Position des Arylrings ein ausreichend großer Rest eingeführt wird, welcher sich zum einen vom Substituenten

<sup>[67]</sup> a.) S.L. Renard, J. Fisher, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, T.P. Kee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 14, 2921-2932; b.) S.L. Renard, T.P. Kee, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 516-521; c.) J.-M. Brunel, R. Villard, G. Buono, *Tetrahedron Let.* **1999**, 40, 4669-4672; d.) C.A. De Parrodi, G.E. Moreno, L. Quintero, E. Juaristi, *Tetrahedron Asymm.* **1998**, 9, 2093-2099

in 6-Position unterscheidet und zum anderen ausreichend groß ist, dass durch sterische Wechselwirkung der Substituenten in 2-Position eine *trans*-Anordnung dieser Gruppen auf gegenüberliegenden Seiten des 1,3,2-Diazaphospholenrings erzeugt wird (siehe **Schema 2.7**). Durch Einführung von Methylgruppen in 4/5-Position des Diazaphospholens kann eine weitere Sperre eingebaut werden, welche die Rotation der Arylgruppen um die NC-Bindungsachse weiter erschweren sollte. Da die Chiralität eines solchen Moleküls nahe am Phosphoratom erzeugt würde, sollte damit ein größerer stereodirigierender Einfluss als in bekannten chiralen Diazaphospholidinen resultieren. Vor kurzem wurde über *N*-heterocyclische Germylene berichtet, die diesem Konzept entsprechen, aber nicht unter diesem Aspekt untersucht wurden. In Lösung konnte eine Isomerisierung zwischen beiden Konformeren nachgewiesen werden.<sup>[68]</sup> Um das vorgestellte Konzept zu verifizieren, wurde das *N*-(2-tert.-Butylphenyl)-substituierte Diazaphospholen **[17]Cl** nach dem zuvor beschriebenen Verfahren (siehe **Kap. 2.2**) dargestellt.



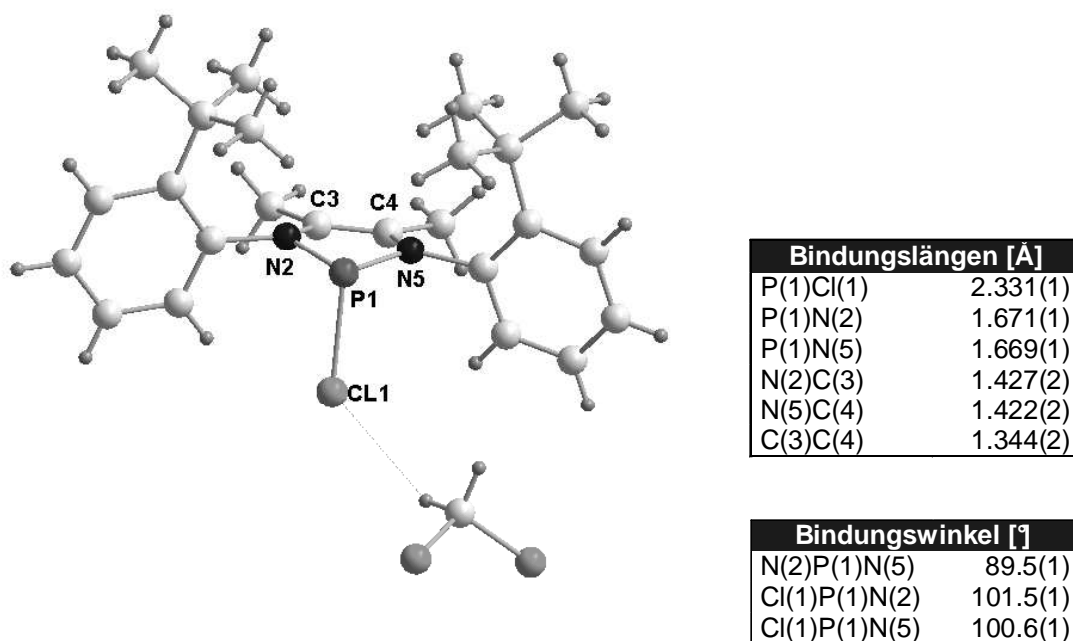
**Schema 2.7** Konzept zur Erzeugung planar-chiraler 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen mit *trans*-orientierten 2-substituierten *N*-Arylresten

Die NMR-Daten dieses Produkts zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu den bisher bekannten Diazaphospholenen. Beide tert.-Butylreste sind chemisch äquivalent, was entweder als Folge eines schnellen intermolekularen Austauschs der Chloridsubstituenten bzw. einer Inversion am Phosphoratom in einem Konformer mit *trans*-ständigen tert.-Butylgruppen, oder mit dem Vorliegen einer *cis*-Anordnung der Substituenten erklärt werden kann. Eine genaue Aussage kann durch eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.

<sup>[68]</sup> I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Chudakova, N.M. Khvoinova, A. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Organometallics* **2004**, 23, 3714-3718

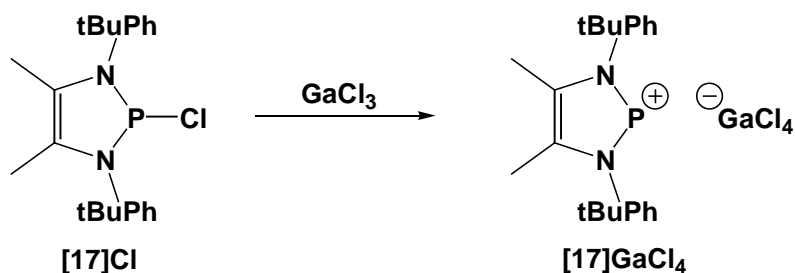


Geeignete Kristalle von **[17]Cl** konnten aus einer 2:5 Mischung von Diethylether und Dichlormethan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Dichlormethan pro Formeleinheit. Die Bindungslängen und –winkel (siehe **Abb. 2.5**) gleichen denen schon bekannter 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene. Die Methylgruppen in 4/5-Position des Fünfrings zeigen keinen erkennbaren Einfluss auf die endocyclischen Bindungslängen. Interessanterweise stehen die beiden tert.-Butylgruppen auf der gleichen Seite des Fünfrings, was durch die Minimierung sterischer Wechselwirkungen mit dem Chloratom bedingt sein könnte.



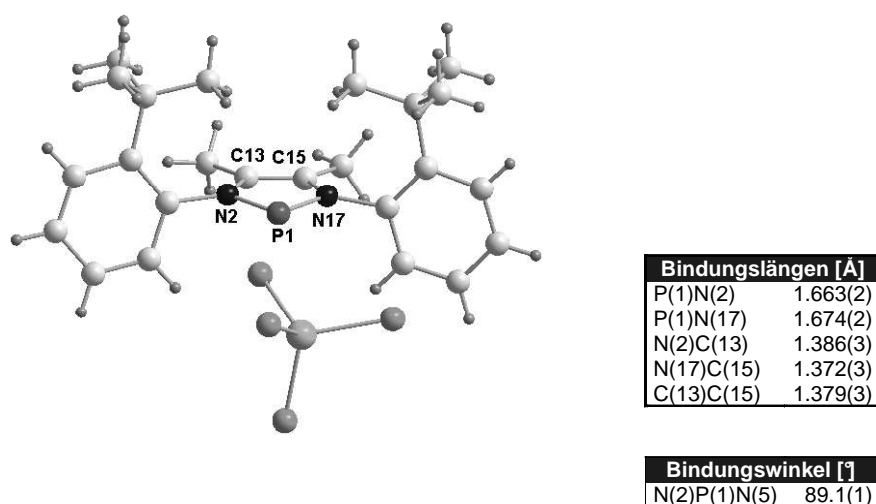
**Abbildung 2.5** Struktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[17]Cl\*CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Ein Hinweis darauf, ob diese Annahme zutreffend ist oder nicht, könnte aus der Kristallstruktur des entsprechenden Phospheniumkations erhalten werden. Das Salz **[17]GaCl<sub>4</sub>** kann aus **[17]Cl** durch Chloridabstraktion mit der Lewissäure GaCl<sub>3</sub> synthetisiert werden (siehe **Schema 2.8**). Durch Kristallisation bei –35°C aus Acetonitril können weiße Kristalle in 95% Ausbeute isoliert werden.



**Schema 2.8** Chloridabstraktion aus [17]Cl

Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von [17]GaCl<sub>4</sub> sind in **Abbildung 2.6** dargestellt. Erstaunlicherweise liegen die beiden tert-Butylreste genau wie in der Struktur von [17]Cl auf der gleichen Seite des 1,3,2-Diazaphospholenium-Kations. Der kürzeste Abstand zwischen einem Chloratom des Tetrachlorogallanats und dem Phosphoratom beträgt 3,747 Å und spricht für das Vorliegen isolierter Ionen ohne signifikante Wechselwirkung. Der Diazaphospholenring ist planar. Die Winkelsummen an den beiden Stickstoffatomen von 359,7° und 359,4° belegen, dass intramolekulare sterische Wechselwirkungen nicht zu einer merklichen Abweichung von einer trigonal-planaren Koordination führen. Sämtliche endocyclischen Bindungslängen zeigen keine auffälligen Unterschiede zu anderen 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen.



**Abbildung 2.6** Struktur und ausgewählte Bindungsparameter von [17]GaCl<sub>4</sub>

Das Auftreten der unerwünschten, achiralen Konformationen in den Strukturen von **[17]Cl** und **[17]GaCl<sub>4</sub>** zeigt somit, dass zum einen die Wechselwirkung einer tert.-Butylgruppe mit dem exocyclischen Chlorsubstituenten offenbar größer ist als die Wechselwirkung dieser beiden Alkylgruppen untereinander und dass diese andererseits so gering ist, dass im Kation **[17]GaCl<sub>4</sub>** beide Gruppen auf einer Molekülseite Platz finden. Um eine *trans*-Anordnung beider Gruppen und damit eine planar-chirale Konformation zu erzwingen, ist vermutlich eine weitere Steigerung des Raumbedarfs der Substituenten am Phenylring notwendig.

## 3. Synthese und Struktur von 2-Phosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen

### 3.1 Einleitung

Unter der Vielzahl bekannter Moleküle mit PP-Bindungen dürfte das prominenteste Beispiel der weiße Phosphor sein. Diese Elementmodifikation ist aus  $P_4$ -Tetraedern aufgebaut. Die PP-Bindungslängen liegen bei 2,21 Å; die drei Phosphoratome bilden die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, daher betragen die Valenzwinkel  $60^\circ$ . Da weißer Phosphor sehr reaktionsfreudig ist und mit Sauerstoff zu Phosphor(V)oxid reagiert, wird dieser unter Wasser aufbewahrt, das mit weißem Phosphor nicht reagiert.<sup>[69]</sup> Des Weiteren kann das  $P_4$ -Molekül über eines oder mehrere Phosphoratome an Übergangsmetalle koordinieren, wobei je nach Wahl des Übergangsmetallkomplexes auch der Bruch einer oder mehrerer Phosphor-Phosphor-Bindungen stattfinden kann.<sup>[70]</sup> Eine interessante Anwendung einer solchen Reaktion stellt die kürzlich beschriebene katalytische Synthese von tert.-Butylphosphon dar. Dabei spaltet ein Trisamidoniobkomplex mehrere PP-Bindungen in weißem Phosphor und es entsteht im ersten Schritt ein dimerer Komplex, bei dem ein  $P_2$ -Molekül doppelt *side-on* an zwei Niobfragmente koordiniert.<sup>[71]</sup>

Das einfachste Diphosphan<sup>[72]</sup> ist  $P_2H_4$ , das bei der Hydrolyse von Calciumphosphid  $Ca_3P_2$  entsteht. Diphosphan ist eine farblose, thermo- und photolabile Flüssigkeit, welche sich ab  $-30^\circ\text{C}$  in  $PH_3$  und Polyphosphane zersetzt.  $P_2H_4$  liegt in der *gauche*-Konformation vor, der PP-Abstand beträgt 2,219 Å und die PP-Bindungsenergie 183 kJ/mol.<sup>[73]</sup> Rechnungen an diesem Molekül zeigen, dass das *trans*- und das *gauche*-Konformer zwei Minima auf der Energiehyperfläche sind, wobei letzteres eine niedrigere Energie besitzt. Der strukturelle Unterschied zwischen beiden Konformeren äußert sich darin, dass im *trans*-Konformer die größeren Bindungsabstände und die

---

<sup>[69]</sup> A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, 101. Aufl., de Gruyter

<sup>[70]</sup> a.) O.J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137-1155; b.) M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1038-1047

<sup>[71]</sup> J.S. Figueroa, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13916-13917

<sup>[72]</sup> Im folgenden werden Verbindungen, bei denen eine PP-Bindung vorliegt als *Diphosphane* bezeichnet, diese sind nicht zu verwechseln mit *Bisphosphanen*, welche zwei Phosphanylgruppen enthalten, die aber nicht direkt über eine PP-Bindung verknüpft sind.

<sup>[73]</sup> S. Fliszár, *Atoms, Chemical Bonds and Bond Dissociation Energies, Lecture Notes in Chemistry*, **1994**, Springer Verlag, Berlin, Vol. 63

kleineren Winkel zu finden sind.<sup>[74]</sup> Die Ergebnisse der Rechnungen stehen im Einklang mit experimentell bestimmten Daten.<sup>[75]</sup>

Durch Ersatz der Wasserstoffatome durch organische Reste können stabilere Diphosphane des Typs  $R_2P-PR_2$  erhalten werden. Interessante Vertreter unter den Diphosphanen sollten Verbindungen des Typs  $(R_2N)_2P-PR'_2$  ( $R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$ ) sein, da in der PP-Bindung durch Kombination zweier elektronisch differenzierter Fragmente eine Polarisierung auftreten könnte (siehe **Kap. 1**). Beispiele für solche asymmetrisch substituierten Diphosphane wurden bisher nur von *Niecke et al.* vorgestellt, die über die Synthese und spektroskopischen Daten erster Diphosphane dieses Typs mit Diisopropylaminogruppen berichteten.<sup>[76]</sup> Die PP-Bindungen wurden durch die klassischen Synthesansätze wie Salzeleminierung zwischen einem Diamin-chlorphosphan und Alkalimetallphosphiden bzw. Dehalosilylierung oder Dehalostannylierung zwischen einem Diaminosilyl- oder -stannylphosphan und Chlorphosphanen geknüpft. Elektrochemische Untersuchungen an  $(iPr_2N)_2P-P(tBu)_2$  ergaben, dass bei Oxidation der PP-Bindung das stabilere Phospheniumkation (in diesem Fall  $(iPr_2N)_2P^+$ ) und Tetra-tert.-butyldiphosphan gebildet werden.<sup>[77]</sup>

Die wenigen veröffentlichten Studien befassen sich mit der Synthese sowie spektroskopischen und elektrochemischen Daten dieser Verbindungen; zur Reaktivität dieser asymmetrischen Diphosphane wurden bisher keine gezielten Untersuchungen durchgeführt. Die mögliche PP-Bindungspolarisierung in diesen Verbindungen konnte daher bislang nicht belegt werden.

Von *Lappert et al.* sind Tetraaminodiphosphane und Dialkyldiaminodiphosphane des Typs  $R_2N(Y)P-P(Y)NR_2$  ( $Y = R, NR_2$ ) beschrieben worden, die in einem Gleichgewicht mit stabilen Phosphanylradikalen der Struktur  $R_2N(Y)P\cdot$  vorliegen.<sup>[78]</sup> Diese

---

<sup>[74]</sup> J.R. Durig, Z. Shen, W. Zhao, *J. Mol. Struct.* **1996**, 375, 95-104

<sup>[75]</sup> J.R. Durig, L.A. Carrara, J.D. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2688-2693

<sup>[76]</sup> H.R.G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1194-1202

<sup>[77]</sup> J. Niemann, W.W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1559-1561

<sup>[78]</sup> a.) B. Cetinkaya, A. Hudson, Andrew; M.F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 11, 609-610; b.) J.-P. Bezombes, K.B. Borisenko, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J.E. Nycz, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *Dalton Trans.* **2004**, 13, 1980-1988; c.) J.-P. Bezombes, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J.E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 4, 499-501; d.) S.L. Hinchley, C.A. Morrison, D.W.H. Rankin, C.L.B. Macdonald, R.J. Wiacek, A. Voigt, A.H. Cowley, M.F. Lappert, G. Gundersen, J.A.C. Clyburne, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9045-9053; e.) S.L. Hinchley, C.A. Morrison, D.W.H. Rankin, C.L.B. Macdonald, R.J. Wiacek, A.H. Cowley, M.F. Lappert, G. Gundersen, J.A.C. Clyburne, P.P. Power, *Chem. Comm.* **2000**, 20, 2045-2046, f.) M.J.S. Gynane, A. Hudson, M.F. Lappert, P.P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 12, 2428-2433; g.) M.J.S. Gynane, A. Hudson, M.F. Lappert, P.P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 623-624

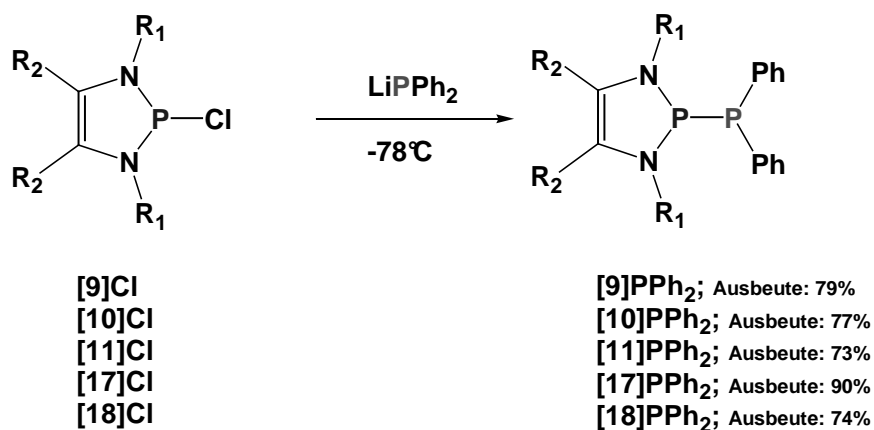
Verbindungen können für Vergleiche mit den in dieser Arbeit untersuchten Zielmolekülen nur schwerlich herangezogen werden. In *Lapperts* Diphosphanen werden zwar deutlich aufgeweitete PP-Bindungen im Bereich zwischen 2,25 und 2,29 Å vorgefunden, die Verbindungen lassen sich aber leicht homolytisch in zwei Radikale spalten und zeigen daher eine Reaktivität, die nicht mit dem Vorliegen einer polaren PP-Bindung in Einklang gebracht werden kann.

Die zuvor beschriebenen Arbeiten von *Niecke et al.* und *Lappert et al.* zeigen, dass PP-Einheiten mit einem unsymmetrischen Substitutionsmuster erzeugt werden können. Es sind bisher aber keine Erkenntnisse vorhanden, die zum einen eine Bindungspolarisierung belegen und zum anderen deren Potential in der Synthesechemie aufzeigen. Aus diesen Gründen werden Synthese, Charakterisierung und Studien zur Reaktivität von 2-Phosphanyl-1,3,2-diazaphospholenen angestrebt, da hier auf Grund der hohen Stabilität des 1,3,2-Diazaphospholenium-Kations eine erhebliche Polarität der PP-Bindung beobachtbar sein sollte.

### 3.2 Synthese, spektroskopische Daten und Strukturen von 2-Diphenylphosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen

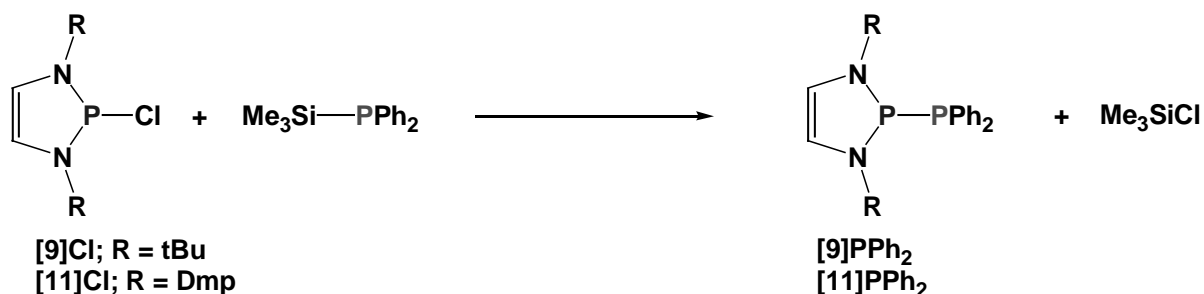
#### Synthese:

Die Knüpfung der Phosphor-Phosphor-Bindung, ausgehend von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen, erfolgt durch stöchiometrische Umsetzung mit Lithiumdiphenylphosphanid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (siehe **Schema 3.1**). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen als Hauptprodukte die für asymmetrisch substituierte Diphosphate erwarteten AB-Spektren mit  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten zwischen 186 und 310 Hz. Sämtliche weiteren beobachteten Signale können durch Bildung von Nebenprodukten infolge von Hydrolyse oder Oxidation mit Luftsauerstoff erklärt werden. Die reinen Diphosphate werden nach Aufarbeitung aus Toluol oder n-Hexan bei tiefen Temperaturen in Form gelber Kristalle oder Pulver erhalten, wobei die Ausbeuten je nach Substitutionsmuster (siehe **Tab. 3.1**) in der Regel zwischen 70 und 80% liegen.



**Schema 3.1** Syntheseweg zu 2-Phosphanyl-substituierten 1,3,2-Diazaphospholenen ( $R_1$  und  $R_2$ : siehe **Tab. 3.1**)

Einen weiteren Zugang zu Diphosphanen stellt die Umsetzung von Silylphosphanen mit Chlorphosphanen dar, wobei die PP-Bindung unter Dehalosilylierung geknüpft wird. Sowohl das tert.-Butyl-substituierte *P*-Chloro-Diazaphospholen **[9]Cl** als auch die arylierte Verbindung **[11]Cl** reagieren innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur mit Diphenyltrimethylsilylphosphan glatt zu den entsprechenden Diphosphanen **[9]PPh<sub>2</sub>** und **[11]PPh<sub>2</sub>** ab (siehe **Schema 3.2**).



**Schema 3.2** Umsetzung von **[9]Cl** und **[11]Cl** mit einem Silylphosphan

### Spektroskopische Daten:

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der heterocyclischen Phosphoratome in den synthetisierten Diphosphanen liegen im Bereich von 115 bis 149 ppm (siehe **Tab. 3.1**). Die *N*-alkylierte Verbindung **[9]PPh<sub>2</sub>** zeigt dabei die größte Hochfeldverschiebung, bei den *N*-arylierten Diphosphanen zeigen die Vertreter **[17]PPh<sub>2</sub>** und **[18]PPh<sub>2</sub>** mit Methylgruppen in 4,5-Positionen die größte Tieffeldverschiebung. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen beobachtet, bei denen die Alkylierung in 4,5-Position ebenfalls eine Tieffeldverschie-

bung um ca. 15 ppm gegenüber den H-substituierten Verbindungen verursacht. Die Verschiebungen der Phosphanyl-Phosphoratome zeigen den gleichen Trend und sind in den Verbindungen **[17]PPh<sub>2</sub>** und **[18]PPh<sub>2</sub>** im Vergleich zu den Verbindungen **[10]PPh<sub>2</sub>** und **[11]PPh<sub>2</sub>** um ungefähr 10 ppm entschirmt. Bei den <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten zeigt die Verbindung **[9]PPh<sub>2</sub>** mit 186 Hz die kleinste Kopplung. Die größten Kopplungskonstanten wiesen die Verbindungen **[17]PPh<sub>2</sub>** und **[18]PPh<sub>2</sub>** auf.

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	δ <sup>31</sup> P	δ <sup>31</sup> P	<sup>1</sup> J <sub>PP</sub> [Hz]	δ <sup>1</sup> H <sub>NCH</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>NCH</sub>	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> [Hz]
<b>[9]PPh<sub>2</sub></b>	t-Bu	H	114,8	-19,4	186	5,99	119,3	5,8
<b>[10]PPh<sub>2</sub></b>	Mes	H	131,0	-28,8	259	5,78	118,4	7,6
<b>[11]PPh<sub>2</sub></b>	Dmp	H	125,3	-34,1	255	5,75	120,2	7,5
<b>[17]PPh<sub>2</sub></b>	t-BuPh	CH <sub>3</sub>	140,0	-20,9	310	-	123,8	7,2
<b>[18]PPh<sub>2</sub></b>	Mes	CH <sub>3</sub>	148,6	-21,4	295	-	121,8	7,3

**Tabelle 3.1** Ausgewählte NMR-Daten von 2-Phosphanyl-1,3,2-diazaphospholenen in d<sub>6</sub>-Benzen

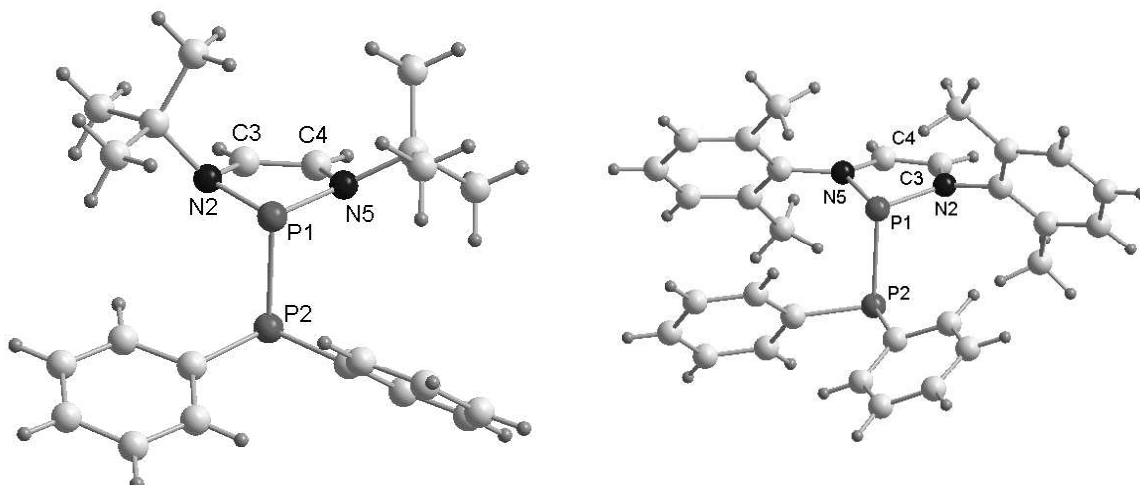
Da die Größe der <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante unter anderem von dem PP-Bindungsabstand abhängt,<sup>[79]</sup> sollten die auftretenden Trends im Zusammenhang mit den Strukturdaten später eingehender diskutiert werden.

#### Einkristallstrukturanalysen:

Von den Verbindungen **[9]PPh<sub>2</sub>**, **[10]PPh<sub>2</sub>**, **[11]PPh<sub>2</sub>**, **[17]PPh<sub>2</sub>** und **[18]PPh<sub>2</sub>** konnten geeignete Kristalle für Kristallstrukturuntersuchungen gezüchtet werden. In sämtlichen Kristallen liegen isolierte Moleküle ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen vor. In der Elementarzelle von **[11]PPh<sub>2</sub>** sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vorzufinden. Bei allen Molekülen sind die freien Elektronenpaare der Phosphoratome in *trans*-Stellung zu einander angeordnet (siehe **Abb. 3.1**). Diese Konformation minimiert die Wechselwirkung der Arylgruppen mit den 1,3-Substituenten der Heterocyclen.

<sup>[79]</sup> J.G. Verkade, L. Quin, *Phosphorus 31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* **1987**, Weinheim VCH, 224ff.





**Abbildung 3.1** Molekülstruktur von **[9]PPh<sub>2</sub>** (links) und eines der kristallographisch unabhängigen Moleküle von **[11]PPh<sub>2</sub>** (rechts)

Die relevanten Strukturparameter aller untersuchten Diphosphanen sind in der **Tabelle 3.2** zusammengefasst. Sämtliche Moleküle zeichnen sich durch ihren gegenüber einer normalen PP-Einfachbindungs­länge von  $2,22 \pm 0,08 \text{ \AA}^{[80]}$  verlängerten PP-Abstand aus, dessen Werte von  $2,267 \text{ \AA}$  in **[9]PPh<sub>2</sub>** bis hin zu  $2,358 \text{ \AA}$  in **[18]PPh<sub>2</sub>** reichen.

In den *N*-Aryl-substituierten Diphosphanen **[11]PPh<sub>2</sub>** und **[18]PPh<sub>2</sub>** liegen die Winkelsummen an den beiden Stickstoffatomen zwischen  $358,8^\circ$  und  $360,0^\circ$  und entsprechen damit dem erwarteten Wert für trigonal-planar koordinierte Stickstoffatome. In **[10]PPh<sub>2</sub>** ist eines der beiden Stickstoffatome mit einer Winkelsumme von  $352,2^\circ$  schwach pyramidalisiert, wobei der entsprechende Arylsubstituent sich zu der vom Phosphanylrest abgewandten Seite des Diazaphospholenrings wegdreht. Dieser Effekt ist in der Verbindung **[9]PPh<sub>2</sub>** noch wesentlich stärker ausgeprägt, in der beide Stickstoffatome Winkelsummen von  $344,2^\circ$  bzw.  $354,2^\circ$  aufweisen. Die beiden tert.-Butylreste stehen auch hier auf der vom Phosphanylrest abgewandten Seite des Fünf­rings.

Die PN-Bindungen in den Diphosphanen liegen zwischen  $1,707$  und  $1,728 \text{ \AA}$ , die NC-Bindungen zwischen  $1,402$  und  $1,430 \text{ \AA}$ , und die CC-Bindungen zwischen  $1,325$  und  $1,338 \text{ \AA}$  und ähneln denen von 2-Hydrido-1,3,2-diazaphospholenen.<sup>[46]</sup> Die Diphosphanen zeigen damit eine weniger stark ausgeprägte Resonanzstabilisierung als 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen.

<sup>[80]</sup> Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach PP-Abständen in Diphosphanen R<sub>2</sub>P-PR<sub>2</sub>

In **[9]PPh<sub>2</sub>** findet sich die kürzeste PP-Bindung der hier vorgestellten Diphosphane wieder. Gleichzeitig führt die Pyramidalisierung der Stickstoffatome zu einer Minimierung der sterischen Repulsion zwischen den 1,3-tert.-Butylgruppen und der 2-Phosphanylgruppe. Daher liegt die Vermutung nah, dass die sterischen Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls neben elektronischen Effekten als ein Faktor angesehen werden kann, der zur Aufweitung der PP-Bindungslängen beiträgt.

Dass elektronische Effekte ebenfalls zur PP-Bindungsaufweitung beitragen könnten, kann an der Verbindung **[17]PPh<sub>2</sub>** beobachtet werden. Dieses Diphosphan weist zwar ebenfalls pyramidale N-Atome auf (Winkelsummen ca. 354°), bei denen aber im Unterschied zu **[9]PPh<sub>2</sub>** und **[10]PPh<sub>2</sub>** die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome der Seite mit dem Phosphanylrest abgewandt sind. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass für die sterisch anspruchsvollen tert.-Butylgruppen der Arylreste in 1,3-Position kein ausreichender Platz auf der dem Phosphanylrest zugewandten Seite des Fünfrings vorhanden ist (vgl. Struktur von **[17]Cl**). Dies hat zur Folge, dass die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome und des Phosphoratoms des Diazaphospholenrings in einer *cis*-Konformation zu einander stehen, in welcher - wie quantenchemische Rechnungen zeigen - die exocyclischen PP-Bindungslängen länger sind als in der *trans*-Konformation.<sup>[47]</sup>

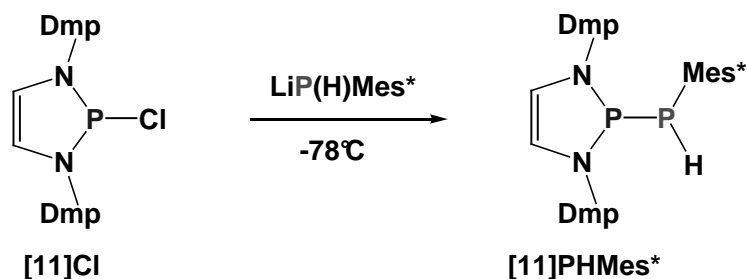
	d(PP) [Å]	d(PN) [Å]	d(NC) [Å]	d(CC) [Å]	$\Sigma_{\angle N}$ [°]	$\Sigma_{\angle P2}$ [°]
<b>[9]PPh<sub>2</sub></b>	2.267(1)	1.728(1)	1.428(2)	1.331(2)	344.2	285.2
		1.717(1)	1.407(2)		355.3	
<b>[10]PPh<sub>2</sub></b>	2.334(1)	1.710(2)	1.402(2)	1.325(3)	352.2	293.7
		1.734(2)	1.419(2)		357.8	
<b>[11]PPh<sub>2</sub></b>	2.320(1)	1.712(2)	1.409(2)	1.332(3)	360.0	291.7
		1.719(2)	1.411(2)		358.9	
<b>[11]PPh<sub>2</sub>'</b>	2.321(1)	1.711(2)	1.402(2)	1.333(3)	359.6	292.6
		1.717(2)	1.411(2)		356.8	
<b>[17]PPh<sub>2</sub></b>	2.344(1)	1.708(1)	1.430(2)	1.338(2)	354.0	297.7
		1.711(1)	1.430(2)		354.5	
<b>[18]PPh<sub>2</sub></b>	2.358(1)	1.707(1)	1.424(2)	1.330(2)	358.8	298.2
		1.707(1)	1.427(2)		360.0	

**Tabelle 3.2** Ausgewählte Bindungsparameter von 2-Phosphanyl-1,3,2-diazaphospholenen

### 3.3 Synthese eines Diphosphans mit sekundärem Phosphanyl-substituenten

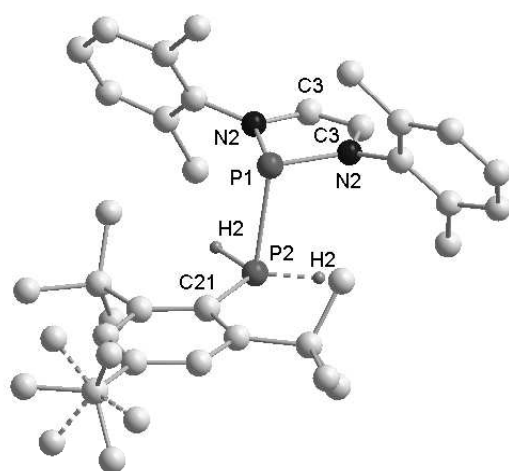
Durch Umsetzung des Phosphanids LiPHMes\* mit **[11]Cl** bei -78°C in Tetrahydrofuran konnte das Diphosphan **[11]PHMes\*** hergestellt und nach Aufarbeitung als gelbes Pulver in 90% Ausbeute erhalten werden (siehe **Schema 3.3**). Dieses Diphosphan besitzt ein Wasserstoffatom an der exocyclischen Phosphanylgruppe, über dessen weitere Funktionalisierung letztendlich ein Zugang zu stabilen *P*-chiralen Diphosphanen eröffnet werden könnte.

Die Verbindung **[11]PHMes\*** zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine Verschiebung von 156,5 ppm für das Phosphoratom im Diazaphospholenring, das damit im Vergleich zu den Diphenylphosphanyl-substituierten Vertretern weiter entschirmt ist. Die <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante liegt mit 300 Hz in einem vergleichbaren Bereich. Das zweite Phosphoratom weist eine Verschiebung von -37,4 ppm und eine Dublettaufspaltung mit einer <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplungskonstante von 215 Hz auf.



**Schema 3.3** Syntheseweg zum *P*-Hydrogen-substituierten Diphosphan **[11]PHMes\***

Aus *n*-Hexan konnten bei  $-20^\circ\text{C}$  Einkristalle von **[11]PHMes\*** für eine Kristallstrukturanalyse gewonnen werden. Die Moleküle (siehe **Abb. 3.2**) liegen isoliert ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen vor und liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene, welche durch die Bindungen C(21)/P(2) und P(2)/P(1) aufgespannt wird. Folglich ist das Wasserstoffatom H(2), welches am exocyclischen P-Atom sitzt, auf zwei Lagen mit der Besetzungszahl  $\frac{1}{2}$  fehlgeordnet. Die tert.-Butylgruppe in *para*-Position des Mes\*-Rests ist ebenfalls fehlgeordnet. Der PP-Abstand ist mit 2,376 Å länger als in den zuvor beschriebenen Diphosphanen, was auf erhebliche sterische Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen tert.-Butylgruppen des Mes\*-Fragments und den *N*-Arylsubstituenten zurückzuführen sein dürfte. Alle übrigen Strukturparameter des Diazaphospholenrings gleichen denen der in **Tabelle 3.2** aufgeführten Phosphanyl-substituierten Diphosphate.



Bindungslängen [Å]	
P(1)P(2)	2.376(1)
P(1)N(2)	1.724(2)
N(2)C(3)	1.415(3)
C(3)C(3')	1.308(5)
P(2)C(21)	1.876(3)
P(2)H(2)	1.384(2)

Bindungswinkel [°]	
C(21)P(2)P(1)	105.2(1)
P(2)P(1)N(2)	103.7(8)
N(2)P(1)N(2')	88.4(2)

**Abbildung 3.2** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[11]PHMes\*** (H-Atome bis auf H(2) zur Übersichtlichkeit weggelassen, die *para*-tert.-Butylgruppe und das *P*-Wasserstoffatom H(2) sind fehlgeordnet)

### 3.4 Synthese, spektroskopische Daten und Strukturen von 2-Phospholyl-1,3,2-Diazaphospholenen

Ein Phospholylrest unterscheidet sich prinzipiell von einem Phosphanylrest durch seine Fähigkeit eine negative Ladung deutlich besser stabilisieren zu können. Die entsprechenden Phospholidanionen werden seit langem als Cyclopentadienidanaloga in der Komplexchemie eingesetzt.<sup>[81]</sup> Die Kombination zweier sich ergänzender ladungsstabilisierender Fragmente - in diesem Fall ein Diazaphospholenium-Kation und ein Phospholidanion - sollte einen stärkeren Einfluss auf die PP-Bindungslänge und damit auf die Reaktivität dieser Verbindung haben.

#### Synthese:

Die für die Synthese verwendeten Phosphole **[22]** und **[23]** (siehe **Schema 3.4**) wurden nach Literaturvorschriften oder leicht abgewandelten Verfahren hergestellt.<sup>[82]</sup> Das Phosphol **[24]** wurde erstmals synthetisiert. Seine Darstellung ist bemerkenswert, da ein Substitutionsmuster, bei dem die Methylgruppen in 3/5- und die Phenylgruppen in 2/4-Position stehen, bei einer Phospholsynthese über Alkinkupplung an einem Zirkonocentrat zum ersten Mal beobachtet wurde. Üblicherweise erfolgt die Kupplung unsymmetrischer Alkine RCCR' so, dass die jeweils größeren Reste in 2/5-Position eingebaut werden.<sup>[83],[84]</sup> Für die erhaltene Regioselektivität wurde bisher keine adäquate Erklärung gefunden. Die Synthese des hier beschriebenen 1-Chlor-3,5-dimethyl-2,4-diphenylphosphols **[24]** bietet davon abweichend einen einfachen Zugang zu asymmetrisch substituierten Phospholen.

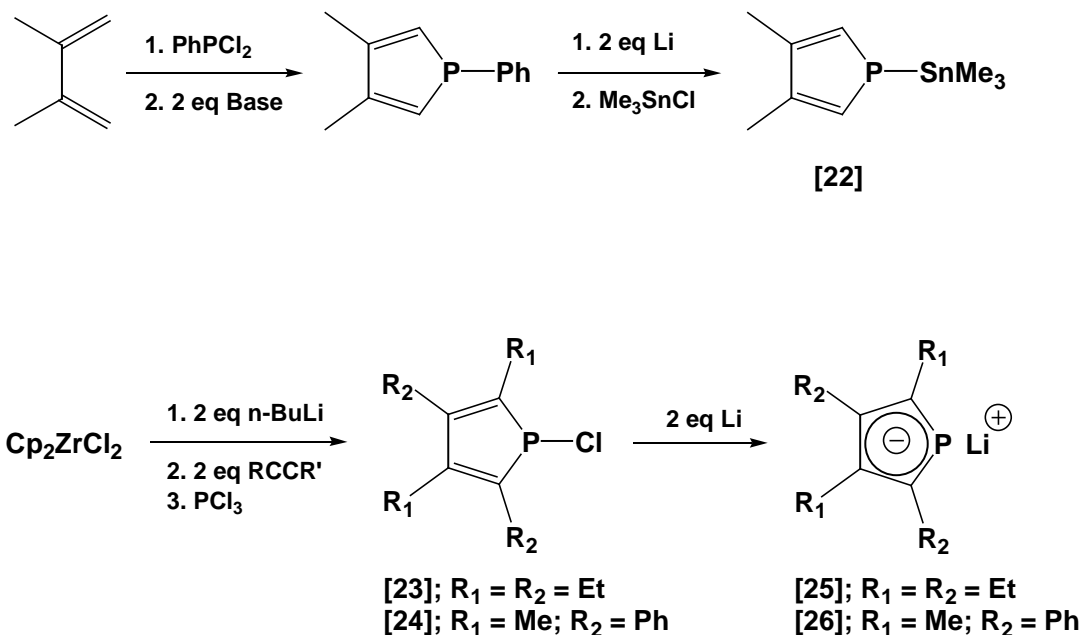
---

<sup>[81]</sup> a.) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 1-52; b.) F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 954-960

<sup>[82]</sup> a.) F. Mathey, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci. Ser.* **1969**; 269;1066-1068; b.) F. Nief, F. Mathey, *Chem. Comm.* **1988**, 12, 770-771; c.) M. Westerhausen, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organomet.* **2000**, 19, 2393-2396; d.) M. Westerhausen, C. Gückel, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1741-1750; e.) M. Westerhausen, M.W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2388-2407

<sup>[83]</sup> a.) M. Visseaux, F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 647; 139-144; b.) F. Nief, D. Turcitu, L. Ricard, *Chem. Comm.* **2002**, 15, 1646-1647; c.) D. Turcitu, F. Nief, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4916-4923

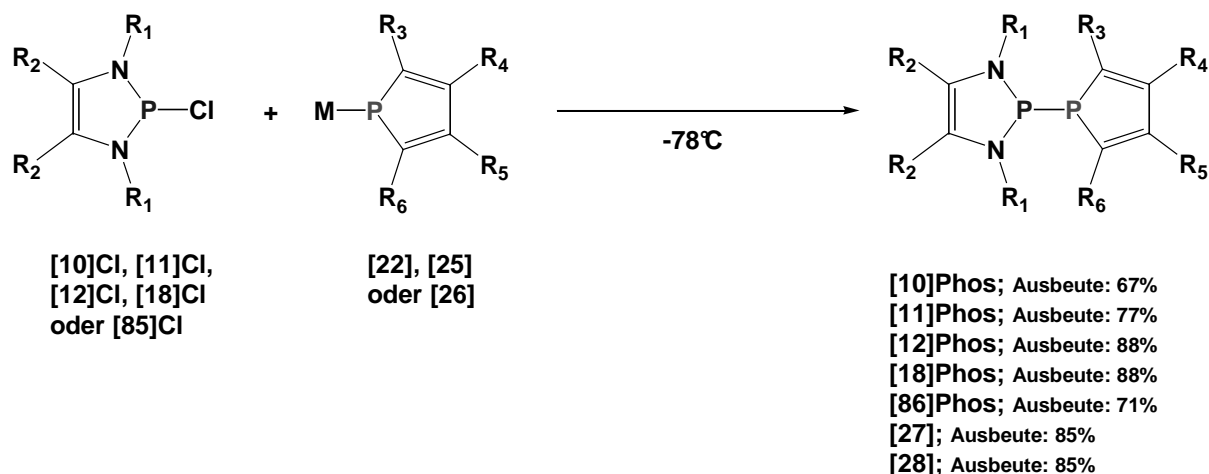
<sup>[84]</sup> M. Westerhausen, M.H. Digeser, C. Gückel, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Organomet.* **1999**, 18, 2491-2496



**Schema 3.4** Synthese der Phosphole [22], [23] und [24] und der Phospholide [25] und [26]

Die aus den Phospholen [23] und [24] nach bekannten Verfahren<sup>[85]</sup> dargestellten Lithiumphospholide [25] und [26] können weiter mit den 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen unter PP-Bindungsknüpfung und Salzeliminierung zu den entsprechenden Phospholyl-substituierten Derivaten [10]Phos, [11]Phos, [12]Phos, [18]Phos, [86]Phos und [28] umgesetzt werden. Bei der Umsetzung von [10]Cl mit dem Stannylphosphol [22] unter Dehalostannylierung wird das Diphosphan [27] erhalten. Im Gegensatz dazu verläuft die Umsetzung von [9]Cl mit [22] nicht unter Dehalostannylierung zu dem gewünschten Diphosphan. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung kann lediglich eine Verbreiterung der Signale der beiden Edukte beobachtet werden, was auf das Vorliegen einer Gleichgewichtsmischung zwischen den Edukten und den postulierten Produkten (hier ein Diphosphan und Trimethylzinnchlorid) hindeutet. Die Wahl der *N*-Substituenten des Diazaphospholens (tert.-Butyl oder Aryl) beeinflusst anscheinend die Reaktivität des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholens entscheidend. Einen ähnlichen Unterschied in der Reaktivität *N*-Aryl- und *N*-tert.-Butyl-substituierter 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene kann ebenfalls bei der Synthese von *P*-Azido-Diazaphospholenen beobachtet werden (siehe **Kap. 6.4**).

<sup>[85]</sup> T. Douglas, K.H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394-1395



**Schema 3.5** Synthese der 2-Phospholyl-1,3,2-diazaphospholene (R<sub>1</sub> bis R<sub>6</sub>: siehe Tab. 3.3)

Nach üblicher Aufarbeitung können die reinen Diphosphate aus Toluol- oder n-Hexan-Lösungen bei tiefen Temperaturen ausgefällt oder kristallisiert und in Form gelber oder orangefarbener Pulver bzw. Kristalle in Ausbeuten zwischen 67% und 88% isoliert werden.

Spektroskopische Daten:

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (siehe Tab. 3.3) der Diphosphate **[10]Phos**, **[11]Phos** und **[28]** zeigen chemische Verschiebungen im Bereich von 147 bis 153 ppm für die Diazaphospholen-Phosphoratome. Die Resonanzen der Phosphol-Phosphoratome liegen nur bei den beiden erstgenannten Verbindungen im Bereich um 23 ppm. Das Diphosphan **[28]** zeigt ein leicht tieffeldverschobenes Signal, was aber auf das unterschiedliche Substitutionsmuster am Phosphol zurückzuführen sein sollte. Die PP-Kopplungskonstanten liegen zwischen 188 und 190 Hz.

Die Verbindung **[12]Phos** unterscheidet sich von den drei zuvor beschriebenen Vertretern, da zum einen die Verschiebungen beider Phosphoratome im Vergleich zu **[10]Phos** um ca. 5 ppm tieffeldverschoben sind und zum anderen die PP-Kopplungskonstante mit 239 Hz deutlich größer ist.

Das Diphosphan **[18]Phos** zeigt die am stärksten herausstechenden spektroskopischen Daten. Die Verschiebung des Diazaphospholen-Phosphoratoms liegt bei ca. 171 ppm und ist damit gegenüber **[10]Phos** um 24 ppm tieffeldverschoben. Das Phosphol-Phosphoratom zeigt eine zusätzliche Tieffeldverschiebung um 20 ppm

nach 47 ppm, beide Werte tendieren deutlich in Richtung der Verschiebungen des freien Diazaphospholenium-Kations bzw. Phospholidanions. Das Diazaphospholenium-Kation zeigt normalerweise eine Verschiebung um 205 ppm, das Tetraethylphospholid je nach Gegenion eine Verschiebung zwischen 50 (Na<sup>+</sup>) und 75 ppm (Cs<sup>+</sup>).<sup>[86]</sup> Gleichzeitig ist die <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante mit 133 Hz wesentlich kleiner als in den anderen Diphosphanen. Diese Daten deuten darauf hin, dass in **[18]Phos** ein erhöhter ionischer Bindungsanteil und daher ein längerer PP-Abstand zu erwarten ist. Bemerkenswert ist, dass dieser Effekt lediglich durch den Ersatz der Wasserstoffatome in 4/5-Position des Diazaphospholens durch Methylgruppen erreicht wird. Ähnliche chemische Verschiebungen für die Phosphoratome wie in **[18]Phos** werden auch in **[86]Phos** beobachtet, jedoch ist die <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstante mit 313 Hz deutlich größer als in den anderen Phospholy-substituierten Diazaphospholenen.

Das Diphosphan **[27]** unterscheidet sich von den anderen Verbindungen dadurch, dass der sterische Anspruch des Phosphols durch die Wasserstoffsubstituenten in 2/5-Position drastisch reduziert ist. Die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen zeigen die stärksten Hochfeldverschiebungen, jedoch liegt die PP-Kopplungskonstante mit 196 Hz in einem ähnlichen Bereich wie in **[10]Phos** und ist kleiner als im sterisch anspruchsvoll substituierten Diphosphan **[12]Phos**. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten aller *P*-Phospholy-Diazaphospholene zeigen keine auffälligen Unterschiede zu den zuvor beschriebenen *P*-Diphenylphosphanylderivaten. Eine weitergehende vergleichende Diskussion der <sup>31</sup>P-NMR-Daten mit experimentell bestimmten PP-Bindungsabständen soll an anderer Stelle dieser Arbeit vorgenommen werden.

---

<sup>[86]</sup> M. Westerhausen, M.W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2398-2407



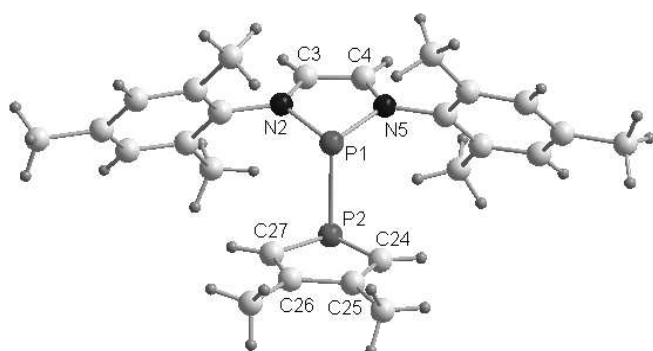
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	δ <sup>31</sup> P	δ <sup>31</sup> P	<sup>1</sup> J <sub>PP</sub> [Hz]	δ <sup>1</sup> H <sub>NCH</sub>	δ <sup>13</sup> C <sub>NCH</sub>
<b>[10]Phos</b>	Mes	H	Et	Et	Et	Et	147,1	23,1	188	5,85	120,9
<b>[11]Phos</b>	Dmp	H	Et	Et	Et	Et	146,9	22,5	189	5,80	120,2
<b>[12]Phos</b>	Dipp	H	Et	Et	Et	Et	153,2	27,6	239	6,18	122,3
<b>[18]Phos</b>	Mes	Me	Et	Et	Et	Et	170,9	47,5	133	-	124,8
<b>[86]Phos</b>	Dipp	Me	Et	Et	Et	Et	170,8	51,8	313	-	124,4
<b>[27]</b>	Mes	H	H	Me	Me	H	135,7	5,2	196	5,89	120,7
<b>[28]</b>	Dmp	H	Ph	Me	Ph	Me	148,7	36,6	190	5,74	122,0

**Tabelle 3.3** Ausgewählte NMR-Daten der 2-Phospholyl-1,3,2-diazaphospholene in d<sub>6</sub>-Benzen

#### Einkristallstrukturanalysen:

Von den Verbindungen **[10]Phos**, **[12]Phos**, **[18]Phos**, **[27]** und **[28]** konnten aus n-Hexan bzw. aus Mischungen von n-Hexan und Toluol bei tiefen Temperaturen geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Molekülstrukturen und ausgewählte Bindungsparameter sind in den **Abbildungen 3.3**, **3.4** und **3.5** sowie den **Tabellen 3.4** und **3.5** wiedergegeben.

Die Verbindung **[27]** besitzt die kürzeste PP-Bindungslänge aller *P*-Phospholyl-Diazaphospholene. Dennoch ist die PP-Bindung mit 2,356 Å deutlich länger als eine normale PP-Einfachbindung und immer noch länger als in **[10]PPh<sub>2</sub>**. Die endocyclischen PN-, NC- und CC-Bindungslängen im Diazaphospholenrest ähneln ebenfalls den in **[10]PPh<sub>2</sub>** gefundenen Werten. Die Umgebung an den Stickstoffatomen ist mit Winkelsummen um 359° als planar zu beschreiben. Im Phospholylrest zeigt sich die typische Bindungslängenalternanz eines Diensystems. Die Winkelsumme am Phosphoratom des Phosphorings beträgt 266,0°.

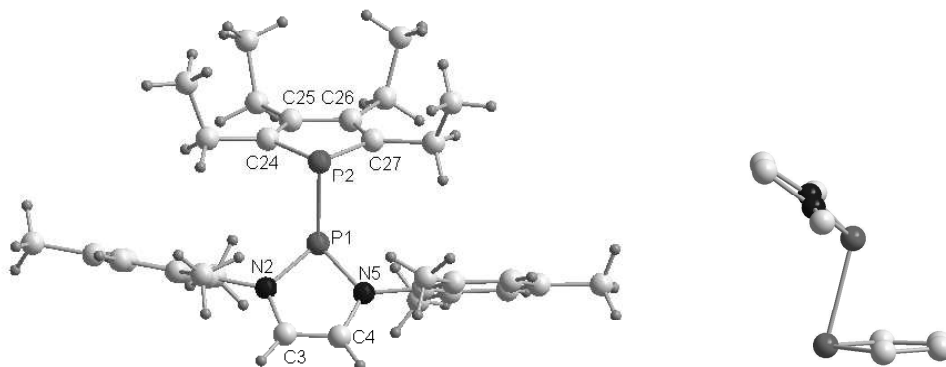


Bindungslängen [Å]	
P(1)P(2)	2.356(1)
P(1)N(5)	1.710(1)
P(1)N(2)	1.710(1)
N(2)C(3)	1.404(2)
C(4)N(5)	1.402(2)
C(3)C(4)	1.336(2)
P(2)C(24)	1.788(2)
P(2)C(27)	1.783(2)
C(24)C(25)	1.360(2)
C(25)C(26)	1.451(2)
C(26)C(27)	1.366(2)

Bindungswinkel [°]	
C(27)P(2)C(24)	89.2(1)
C(27)P(2)P(1)	88.0(1)
C(24)P(2)P(1)	88.9(1)

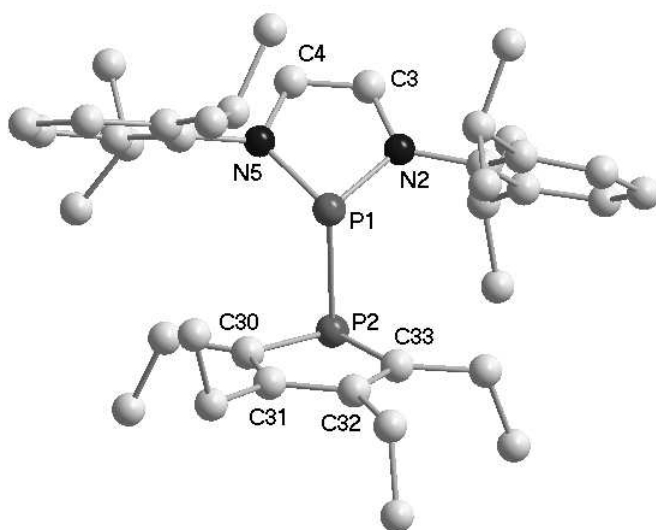
**Abbildung 3.3** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[27]**

Der Einsatz sterisch anspruchsvollerer Tetraethylphospholsubstituenten in **[10]Phos** bringt zwei in der Molekülstruktur sichtbare Effekte mit sich. Die PP-Bindungslänge wird auf 2,484 Å aufgeweitet und übertrifft damit nochmals signifikant den PP-Abstand von **[27]**. Die beiden PPC-Bindungswinkel sind mit 81,1° und 81,8° deutlich kleiner als die erwarteten Werte von 90° für ein  $\sigma^3, \lambda^3$ -Phosphoratom und reduzieren die Winkelsumme am Phosphol-Phosphoratom auf einen unerwartet kleinen Wert von 253,5°. Diese strukturelle Änderung äußert sich in der relativen Anordnung der beiden Fünfringe dahingehend, dass der Diazaphospholenring teilweise über dem Phospholring zu liegen kommt (siehe **Abb. 3.4**). Beide Änderungen im Vergleich zur Struktur von **[27]** können damit erklärt werden, dass die Ethylgruppen in 2,5-Position des Phospholrings mit den *N*-Mesitylresten des Diazaphospholens sterisch stärker in Wechselwirkung treten und so eine Aufweitung der PP-Bindung erzwingen.



**Abbildung 3.4** Molekülstruktur (links) und reduzierte Darstellung der Seitenansicht (rechts) von **[10]Phos**

Die Verbindung **[12]Phos**, in der die *N*-Mesityl- durch *N*-2,6-Diisopropylphenylgruppen ersetzt wurden, zeigt als Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse einen mit 2,409 Å kürzeren PP-Abstand als **[10]Phos**. Der im Vergleich zu **[10]Phos** vermeintlich erhöhte Raumbedarf der Stickstoffsubstituenten führt hier nicht zu einer PP-Bindungsverlängerung, da das Molekül noch genügend Flexibilität besitzt, um die repulsive Wechselwirkung zu verringern. Dies geschieht durch Rotation um die PP-Bindungsachse, so dass keine *trans*-Konformation vorliegt, daher unterscheiden sich die beiden *cis*-NPPC Torsionswinkel in **[12]Phos** (78,6° und 96,1°) (siehe **Abb. 3.5**) stärker von einander als in **[10]Phos** (84,7° und 89,0°). Die Hyperkonjugation zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem  $\sigma^*$ -Orbital der PP-Bindung sollte durch diese geometrische Verzerrung entlang der PP-Bindungsachse eigentlich unbeeinträchtigt bleiben.



**Abbildung 3.5** Molekülstruktur von **[12]Phos** (H-Atome zur Übersichtlichkeit weggelassen)

Die PP-Bindungslänge im *P*-(3,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-phospholy)-substituierten Diazaphospholen **[28]** liegt mit 2,437 Å zwischen denen der 2,3,4,5-Tetraethylphospholy-substituierten Derivate **[10]Phos** und **[12]Phos**. Ansonsten unterscheiden sich die drei Verbindungen in ihren Bindungslängen im Diazaphospholen- und im Phospholring nur unwesentlich von einander. Mit der Kristallstrukturanalyse wird das aus NMR-Daten abgeleitete Substitutionsmuster am Phospholring von **[28]** endgültig belegt.

Die Verbindung **[18]Phos**, in der die Wasserstoffatome in 4/5-Position des *N*-Heterocyclus gegen Methylgruppen ersetzt wurden, zeigt mit einem PP-Abstand von 2,701 Å eine noch deutlich stärker ausgeprägte Bindungsverlängerung als das hinsichtlich seiner Konstitution vergleichbare **[10]Phos**. Die Summe der Bindungswinkel am Phosphol-Phosphoratom verringert sich weiter auf 248,5°. Damit wandert der Diazaphospholenring noch weiter über den Phospholring und gleichzeitig vergrößert sich der Winkel zwischen beiden Ringebenen auf 53°.

Die Ursache dieses Effekts ist auf die Einführung der Methylgruppen am Diazaphospholenring von **[18]Phos** zurückzuführen, die dafür sorgen, dass die *N*-Arylgruppen nahezu senkrecht zur Diazaphospholenringebene stehen müssen und einer Wechselwirkung mit dem Phospholrest nicht durch Wegdrehen ausweichen können. Dies äußert sich in den Winkeln zwischen den Ebenen der Arylringe und des

Diazaphospholenrings, die in **[18]Phos** mit 81,4° und 79,3° deutlich größer als in **[10]Phos** (61,2° und 66,4°) sind. **[10]Phos** kann daher die sterische Repulsion zwischen den *N*-Aryl- und den Ethylgruppen dadurch verringern, dass sich die zum Phosphorrest gewandten Seiten der 1,3-Arylreste wegdrehen können, wohingegen die 4/5-Methylgruppen in **[18]Phos** offenbar als Sperre für die freie Drehbarkeit der Arylgruppen um die NC-Bindungsachse wirken.

	d(PP) [Å]	d(PN) [Å]	d(NC) [Å]	d(CC) [Å]	$\Sigma \angle N$ [°]
<b>[10]Phos</b>	2.484(1)	1.716(2)	1.397(3)	1.327(3)	359.4
		1.722(2)	1.404(2)		359.6
<b>[12]Phos</b>	2.409(1)	1.717(1)	1.415(2)	1.327(2)	359.8
		1.728(2)	1.396(2)		359.5
<b>[18]Phos</b>	2.701(2)	1.702(4)	1.400(6)	1.335(7)	359.6
		1.707(4)	1.414(6)		359.8
<b>[27]</b>	2.356(1)	1.710 (1)	1.404(2)	1.336(2)	358.2
		1.710(1)	1.402(2)		358.6
<b>[28]</b>	2.437(1)	1.699(2)	1.406(3)	1.321(3)	359.9
		1.708(2)	1.401(3)		359.7

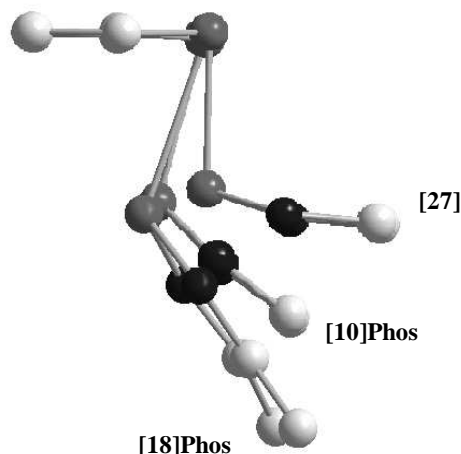
**Tabelle 3.4** Ausgewählte Bindungsparameter des Diazaphospholenfragments in 2-Phosphoryl-1,3,2-diazaphospholenen mit tetrasubstituierten Phosphorylresten

	d(PC) [Å]	d(C=C) [Å]	d(C-C) [Å]	$\Sigma_{\angle PR_2}$ [°]	$\angle$ [°]*
<b>[10]Phos</b>	1.788(2)	1.371(3)	1.446(3)	253.5	38
	1.789(2)	1.371(3)			
<b>[12]Phos</b>	1.794(2)	1.370(2)	1.445(2)	257.0	33
	1.804(2)	1.377(2)			
<b>[18]Phos</b>	1.782(5)	1.363(7)	1.434(7)	248.5	53
	1.786(5)	1.383(7)			
<b>[27]</b>	1.783(2)	1.360(2)	1.451(2)	267.0	11
	1.788(2)	1.366(2)			
<b>[28]</b>	1.779(2)	1.379(3)	1.449(3)	264.6	25
	1.805(2)	1.374(3)			

**Tabelle 3.5** Ausgewählte Bindungsparameter des Phospholfragments in 2-Phospholyl-1,3,2-diazaphospholenen mit tetrasubstituierten Phospholylresten

\* Winkel zwischen den beiden Ebene des Diazaphospholen- bzw. Phosphol-fünfrings

In **Abbildung 3.6** sind reduzierte Darstellungen der Diphosphane **[10]Phos**, **[18]Phos** und **[27]** gezeigt, welche die auftretenden strukturellen Unterschiede verdeutlichen. Mit zunehmender PP-Bindungslänge nehmen gleichzeitig die PPC-Bindungswinkel ab, was zu einer Verringerung der Winkelsumme am Phospholphosphoratom führt. Gleichzeitig kommt der Diazaphospholenring mehr über dem Phospholring zu liegen und der Anstellwinkel zwischen den beiden Ringebenen nimmt zu.



**Abbildung 3.6** Überlagerte, reduzierte Molekülstrukturen von **[10]Phos**, **[18]Phos** und **[27]**

### 3.5 Struktureinflüsse auf die $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten in 2-Phosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen

Die Größe der  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante in den zuvor vorgestellten Diphosphanen sollte hauptsächlich von der PP-Bindungslänge abhängen. Diese Annahme erschien sinnvoll, da in den Festkörperstrukturen *trans*-Konformere vorgefunden wurden und die Topologie um die PP-Bindung sich generell nicht ändert. Die unterschiedlichen Substitutionsmuster an den Diazaphospholenringen und daraus resultierende geometrische und möglicherweise auch elektronische Effekte sollten daher kaum Einfluss auf die Kopplungskonstante nehmen.

Eine Korrelation zwischen der aus Lösungs-NMR-Daten ermittelten Größe der  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante und dem aus einer Kristallstrukturanalyse erhaltenen PP-Abstand ist nicht ersichtlich. Der erwartete Trend,<sup>[79]</sup> dass bei großen PP-Abständen die kleineren Kopplungskonstanten vorzufinden sind, wird durch **[9]PPh<sub>2</sub>**, welches die kürzeste PP-Bindung und eine der kleinsten  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten besitzt, wiederlegt. Die größten Kopplungskonstanten finden sich bei den Verbindungen **[17]PPh<sub>2</sub>** und **[18]PPh<sub>2</sub>**, welche sehr große PP-Abstände im Festkörper aufweisen. Des Weiteren sind die Kopplungskonstante und der PP-Abstand in **[18]PPh<sub>2</sub>** (295 Hz/2,358(1) Å) deutlich größer als in **[10]PPh<sub>2</sub>** (259 Hz/2,334(1) Å), die sich lediglich

durch das Substitutionsmuster in 4/5-Position des Diazaphospholenrings voneinander unterscheiden.

Um auszuschließen, dass temperaturabhängige Konformerengleichgewichte vorliegen, wurden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen und  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten im Bereich von 203 K bis 363 K (für **[10]PPh<sub>2</sub>**) und von 203 K bis 303 K (für **[18]PPh<sub>2</sub>**) bestimmt. Die Verschiebungen beider Phosphoratome von **[10]PPh<sub>2</sub>** zeigen mit zunehmender Temperatur eine Tieffeldverschiebung des Signals und die Zunahme der Kopplungskonstante um 10 Hz (siehe **Tab. 3.6**).

Für **[18]PPh<sub>2</sub>** ist mit steigender Temperatur ebenfalls eine – allerdings weniger stark ausgeprägte - Tieffeldverschiebung der Phosphorsignale zu beobachten, wobei die Änderung der  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante dagegen nur sehr gering ist.

Die beobachteten temperaturabhängigen Veränderungen der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstante in **[10]PPh<sub>2</sub>** können dahingehend interpretiert werden, dass eine Gleichgewichtsmischung verschiedener Rotamere vorliegt, deren Gleichgewichtslage sich bei Temperaturveränderung verschiebt. Da bei tiefen Temperaturen die kleineren  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten beobachtet werden, sollte dort die Population des *trans*-Konformers, für das nach theoretischen Berechnungen die kleinsten Kopplungskonstanten erwartet werden, größer sein als bei hohen Temperaturen.<sup>[87]</sup> Die geringfügige temperaturabhängige Änderung der Kopplungskonstante in **[18]PPh<sub>2</sub>** lässt auf keine signifikante Änderung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung schließen, was nahe legt, dass in Lösung nur ein Rotamer vorliegt.

---

<sup>[87]</sup> J.P. Albrand, H.G. Fauchert, D. Gagnaire, J.B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *38*, 521-523



T[K]	[10]PPh <sub>2</sub>			[18]PPh <sub>2</sub>		
	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{PP}}$ [Hz]	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{PP}}$ [Hz]
203	125,0	-28,6	254,8	143,0	-20,3	297,5
223	-	-	-	143,9	-21,2	296,0
233	127,1	-28,8	255,6	-	-	-
243	-	-	-	144,9	-21,9	294,9
263	-	-	-	146,0	-22,2	294,5
273	131,5	-28,3	258,6	-	-	-
283	-	-	-	147,2	-22,3	294,1
303	132,4	-27,5	258,6	148,4	-22,0	294,5
333	134,7	-26,7	260,2	-	-	-
363	136,3	-25,9	265,1	-	-	-

**Tabelle 3.6** Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von [10]PPh<sub>2</sub> und [18]PPh<sub>2</sub> in d<sub>8</sub>-Toluol

Die beobachtbare Variation bei der  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante in [10]PPh<sub>2</sub> (ca. 10 Hz) aufgrund einer temperaturabhängigen Verschiebung des Rotamerengleichgewichts ist im Vergleich zum absoluten Unterschied zwischen der kleinsten und größten beobachtbaren Kopplungskonstanten ( $\Delta = 124$  Hz) gering. Bei [18]PPh<sub>2</sub> kann überhaupt kein Temperatureinfluss auf das Rotamerengleichgewicht nachgewiesen werden. Die Ursache für die unterschiedlichen Größen der  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante sollte daher bei den *P*-Phosphanyl-Diazaphospholenen nicht gänzlich auf das Vorliegen unterschiedlicher Rotamere in Lösung zurückführbar sein.

Weitere mögliche Einflüsse könnten aus den unterschiedlichen Substitutionsmustern an den Diazaphospholenringen resultieren, die anscheinend entscheidenden Einfluss auf geometrisch Anordnung und evtl. auch elektronische Struktur des Diazaphospholens nehmen.

Um den Einfluss möglicher Rotamerengleichgewichte gänzlich auszuschließen, wurden zusätzlich aus Messungen von  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektren die  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen [10]Phos, [11]Phos, [12]Phos, [18]Phos, [86]Phos und [28] im Festkörper bestimmt. Dabei zeigt sich, dass die Werte für die

Kopplungskonstanten im Festkörper deutlich von den aus Lösungs-NMR-Daten bestimmten Werten abweichen und im allgemeinen kleiner sind (siehe **Tab. 3.7**).

Auffällig ist weiter der große Unterschied zwischen den Verbindungen **[10]Phos** und **[11]Phos**, die sich nur durch die *para*-ständigen Methylgruppen der *N*-Arylsubstituenten unterscheiden; hier werden in Lösung recht ähnliche Daten gefunden, während sich im Festkörper hingegen sowohl die Lage der isotropen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten unterscheiden. Da von **[11]Phos** keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt wurde, sind auch keine Daten zum PP-Bindungsabstand vorhanden, die evtl. zur Klärung dieses Phänomens beitragen könnten.

Weiterhin interessant ist **[86]Phos**, das in Lösung mit 313 Hz die größte  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante der hier untersuchten Diphosphane aufweist. Aus dem FK-NMR-Spektrum kann die Existenz zweier unabhängiger Moleküle abgeleitet werden, die zwei deutlich unterschiedliche  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten zeigen. Auch wenn die strukturelle Charakterisierung noch nicht abgeschlossen ist, wird dieser Befund durch vorläufige Strukturdaten bestätigt, diese zeigen weiter, dass zwei Konformere mit unterschiedlichen PP-Bindungsängen vorliegen. Das Konformer mit dem größeren PP-Abstand dürfte die kleinere Kopplungskonstante besitzen, jedoch steht eine genaue Zuordnung noch aus.

Der Vergleich der  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von **[86]Phos** legt nahe, dass ein gewisser Einfluss des PP-Bindungsabstands auf die Kopplungskonstante vorhanden ist, dieser aber nicht alle Variationen erklären kann. Offensichtlich haben selbst relativ kleine Veränderungen peripherer Substituenten Einflüsse, die nicht allein durch geometrische Überlegungen erklärt werden können, sondern nahe legen, dass auch elektronische Effekte eine Rolle spielen.

Weiterhin hat der Vergleich der Lösungs- und Festkörper-NMR-Daten gezeigt, dass aus Lösungsdaten nicht unmittelbar auf Einzelheiten der Struktur im Festkörper geschlossen werden kann. Die Lösungs-NMR-Daten geben in einigen Fällen offensichtlich das Bild einer Gleichgewichtsmischung unterschiedlicher Rotamere wieder, wohingegen im Festkörper zumeist nur ein einziges Konformer vorliegt.

	Lösung			Festkörper			
	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{PP}}$ [Hz]	$\delta^{31}\text{P}^*$	$\delta^{31}\text{P}^*$	$^1J_{\text{PP}}$ [Hz]*	d(PP) [Å]
[10]Phos	147,1	23,1	188	147,8	31,2	146	2.484(1)
[11]Phos	146,9	22,5	189	142,7	29,6	195	-
[12]Phos	153,2	27,6	239	143,5	17,4	220	2.409(1)
[18]Phos	170,9	47,5	133	172,2	50,0	61	2.701(2)
[28]	148,7	36,6	190	142,8	29,9	160	2.437(1)
[86]Phos	170,8	51,8	313	190,4	48,2	150	2.565(1)
				186,3	43,8	214	2.511(1)

**Tabelle 3.7** Ausgewählte NMR-Daten 2-Phospholy-1,3,2-diazaphospholene

\* aus MAS-NMR-Spektren

### 3.6 Versuche zur Synthese eines *P*-Diphospholy-substituierten 1,3,2-Diazaphospholens

Der formale Ersatz eines oder mehrere CR-Fragmente in Phospholen durch iso-elektronische P-Atome führt zu Polyphospholen, welche in Form resonanzstabilisierter Anionen, als Stannylphosphole oder als Liganden in Übergangmetallkomplexen isoliert werden können.<sup>[88]</sup> Der Ersatz eines CR-Fragments durch ein P-Fragment bedingt einen geringeren HOMO/LUMO-Abstand und erhöht insbesondere den elektrophilen (elektronenziehenden) Charakter des Phospholy substituenten. Bei Kombination eines Diphospholids mit einem Diazaphospholenium-Kation zu einem Diphosphan könnte demzufolge eine noch stärkere Polarisierung und Verlängerung der PP-Bindung erwartet werden.

Um dieser Annahme nachzugehen, wurde die Umsetzung von [11]Cl mit dem 1,3-Diphospholid [29] untersucht (siehe **Schema 3.6**). Bei der Umsetzung äquimolaren Mengen beider Verbindungen in Tetrahydrofuran tritt zuerst eine Farbänderung der Lösung von blassgelb nach tiefrot auf, die von einer sofortigen Entfärbung nach gelb gefolgt wird. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, dass noch nicht umgesetztes 1,3,2-Diazaphospholen [11]Cl vorhanden ist, während das 1,3-

<sup>[88]</sup> a.) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 1-52; b.) F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 25-30

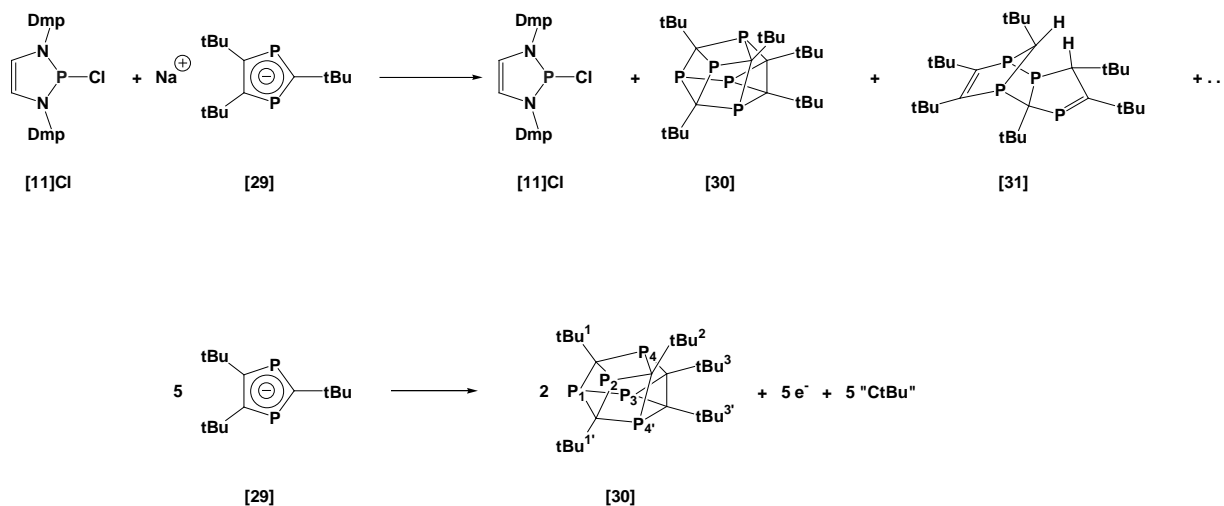
Diphospholid **[29]** komplett abreagiert hat. Gleichzeitig werden zwei neue Produkte nachgewiesen. Das erste Produkt, das ein ABMX-Spinsystem aufweist, konnte als das Dimerisierungsprodukt **[31]** des durch Protonierung von **[29]** entstandene *H*-Phosphols identifiziert werden.<sup>[89]</sup> Das zweite Reaktionsprodukt weist ein A<sub>2</sub>MNX-Spinsystem auf und wurde als das tert.-Butylphosphaalkinpentamer **[30]** identifiziert.<sup>[90]</sup> Beide Produkte wurden weiter in der Reaktionslösung anhand ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Daten identifiziert.<sup>[89],[90]</sup>

Bemerkenswert ist die Entstehung des Pentamers **[30]**, das normalerweise durch Oxidation einer Mischung des 1,3-Diphospholids und des 1,2,4-Triphospholids mit FeCl<sub>3</sub> oder CoCl<sub>2</sub> synthetisiert wird.<sup>[90]</sup> In der Reaktionslösung ist kein weiteres offensichtliches Reduktionsprodukt nachweisbar, welches bei der formalen Oxidation des Diphospholids als Koprodukt entstehen muss. Der Verbleib der "C-tBu"-Fragmente, die aus stöchiometrischen Gründen bei einer solchen Reaktion übrigbleiben, ist ebenfalls ungeklärt. Der Reaktionsmechanismus der Bildung des Pentamers **[30]** bleibt daher ungeklärt und bedarf noch weiterer Untersuchungen zur endgültigen Aufklärung. Weitergehend bleibt auch zu klären, ob die Bildung des Dimers **[31]** auf *H*-acide Verunreinigungen des Diazaphospholens zurückgeführt werden kann oder ob dieses bei der Reaktion als weiteres Reaktionsprodukt anfällt. Festzuhalten ist, dass diese Reaktion einen reproduzierbaren und selektiven Zugang zu dem Pentamer **[30]** darstellt. Das Pentamer kann durch Kristallisation aus Toluol bei –35 °C aus der Reaktionslösung abgetrennt und in 32% Ausbeute isoliert werden.

---

<sup>[89]</sup> V. Caliman, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536/537, 273-279

<sup>[90]</sup> R. Bartsch, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, C31-C35



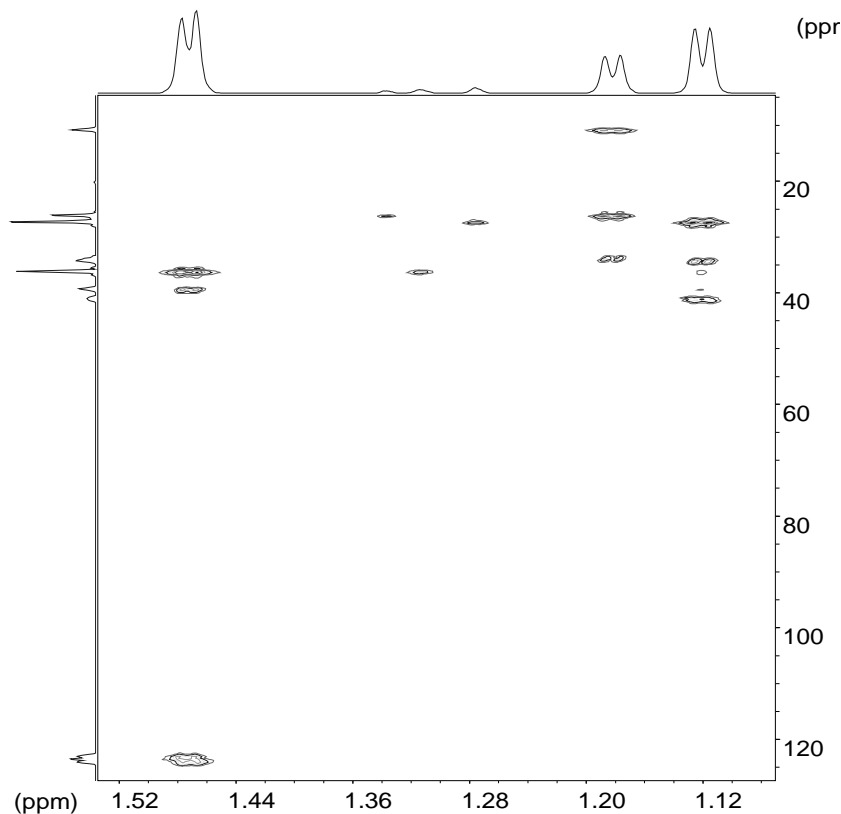
**Schema 3.6** Umsetzung des Chlorodiazaphospholens **[11]Cl** mit dem 1,3-Diphospholid **[29]** und postulierte Teilreaktion des 1,3-Diphospholids (Indizes bei **[30]** entsprechen der später im Text verwendeten Atomnummerierung)

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des Pentamers **[30]** sind zwar bekannt, aber eine eindeutige Zuordnung der Signale der einzelnen tert.-Butylgruppen ist nicht beschrieben worden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten wurden bisher ebenfalls nicht beschrieben. Anhand von  $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMQC- und  $^{13}\text{C},^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektren können die einzelnen Kohlenstoff-Gerüst-atome und peripheren tert.-Butylgruppen nun den entsprechenden NMR-Signalen zugeordnet werden.

Das Phosphoratom  $\text{P}_1$ , dem die Verschiebung bei 179,8 ppm zugeordnet wird, zeigt ein Kreuzsignal im  $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum zu den Wasserstoffatomen der beiden tert.-Butylgruppen  $\text{tBu}^1$  und  $\text{tBu}^{1'}$  bei 1,12 ppm. Diese Protonen weisen ein weiteres Kreuzsignal zu dem Phosphoratom  $\text{P}_2$  bei 58,3 ppm auf. Das Signal von  $\text{P}_2$  besitzt ein weiteres Kreuzsignal zu den Wasserstoffatomen des Substituenten  $\text{tBu}^2$  bei 1,18 ppm. Die tert.-Butylgruppen  $\text{tBu}^3$  und  $\text{tBu}^{3'}$  bei 1,47 ppm weisen schließlich zwei Kreuzsignale zu dem Phosphoratom  $\text{P}_3$  (83,6 ppm) und zu den beiden Phosphor-atomen  $\text{P}_4$  und  $\text{P}_4'$  (217,8 ppm) auf.  $\text{P}_4$  und  $\text{P}_4'$  zeigen wie erwartet noch weitere Kreuzsignale zu  $\text{tBu}^1$  und  $\text{tBu}^{1'}$  sowie  $\text{tBu}^2$ .

Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der tert.-Butylgruppen erlaubt es die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale dieser Gruppen und damit die Gerüst-Kohlenstoffatome zu zuordnen. Den Fragmenten „ $\text{tBu}^1\text{-C}$ “ und „ $\text{tBu}^{1'}\text{-C}$ “ können die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei 26,2, 34,4 und 41,4 ppm (siehe **Abb. 3.7**), dem Fragment „ $\text{tBu}^2\text{-C}$ “ die Signale bei 9,0, 27,4 und 33,9 ppm und den Fragmenten „ $\text{tBu}^3\text{-C}$ “ und „ $\text{tBu}^{3'}\text{-C}$ “ die Signale bei 36,2, 39,4 und 124,0 ppm zugeordnet werden. Die starke Tieffeldverschiebung der Drei-

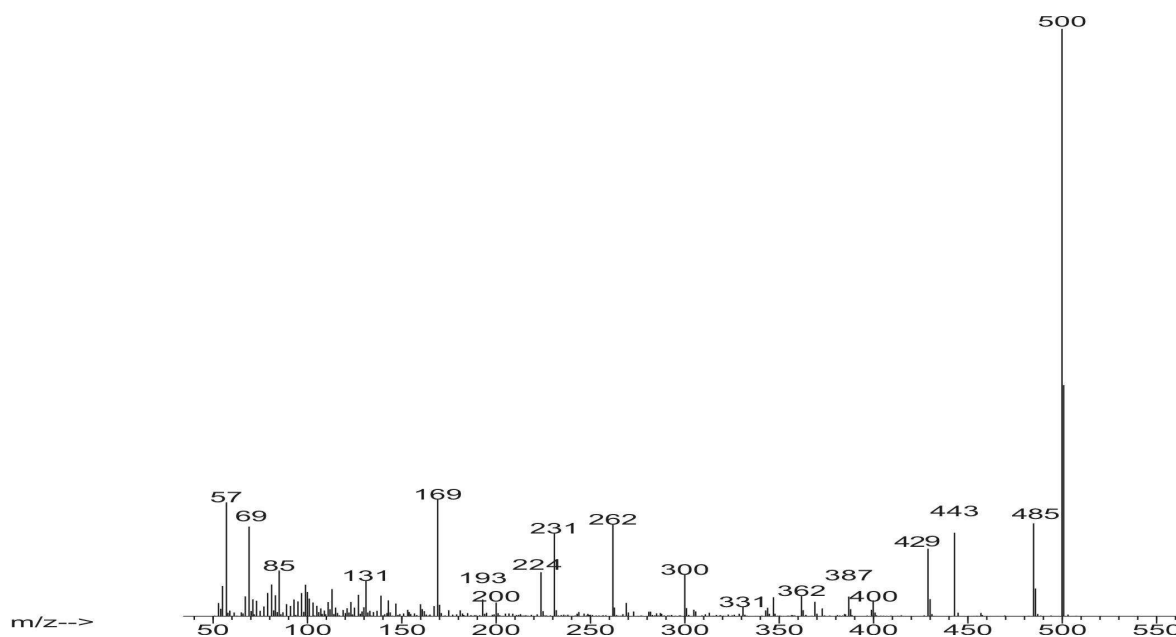
ringatome  $C_3/C_3$ , ist ungewöhnlich und kann bisher nicht zufriedenstellend erklärt werden.



**Abbildung 3.7** Ausschnitt aus dem  $^1H,^{13}C$ -HMQC-Spektrum von **[30]**

Das Pentamer des tert.-Butylphosphaalkins **[30]** wurde massenspektrometrisch bereits von *Nixon et al.* untersucht.<sup>[90]</sup> Dabei wurden neben dem MolekÜlion bei  $m/z = 500$  Fragmentionen mit  $m/z = 443, 262, 231, 169, 131$  und  $41$  beobachtet. Im EI-Massenspektrum von **[30]**, das bei einer Beschleunigungsspannung von  $70\text{eV}$  gemessen wurde, werden neben den literaturbeschriebenen Zerfallsprozessen weitere Fragmentierungen gefunden (siehe **Abb. 3.8**). Hervorzuheben ist das Auftreten von schwachen Peaks mit  $m/z = 400, 300, 200$  und  $100$ , die formal dem sukzessiven Verlust von ein bis vier Teilchen mit der Summenformel  $C_5H_9P$  entsprechen. Ein zu dieser Summenformel passendes Fragment ist das tert.-Butylphosphaalkin, welches den Grundbaustein der Verbindung **[30]** darstellt. Der Versuch den Zerfall des Pentamers mittels FT-ICR-Massenspektrometrie genauer zu untersuchen führte nicht zum gewünschten Erfolg, da das durch SprÜhen aus Methanol/TFA erhaltene mo-

noprotonierte Pentamer ( $m/z = 501, 2$ ) weder durch CID- noch durch IRMPD-Anregung Fragmentierungen zeigt.



**Abbildung 3.8** EI-Massenspektrum von **[30]**

### 3.7 Synthese und Charakterisierung eines 2-Phospholyl-1,3,2-Diazaphospholidins

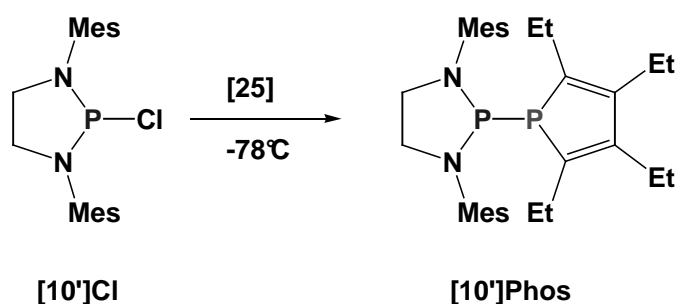
Eine weitere elektronische Modifizierung stellt der formale Ersatz der CC-Doppelbindung im 1,3,2-Diazaphospholenium-Kation durch eine CC-Einfachbindung dar. Die aus dieser Ringstruktur abgeleiteten 1,3,2-Diazaphospholidinium-Kationen sind deutlich stärkere Lewisäuren als Diazaphospholenium-Kationen<sup>[41]</sup>. Daher sollte für *P*-Phospholyl-substituierte Diazaphospholidine im Vergleich zu den Diazaphospholenderivaten mit analoger Struktur eine Stärkung der PP-Bindung zu erwarten sein.

Die Synthese der benötigten 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidine ist in der Literatur beschrieben worden.<sup>[91]</sup> Durch baseninduzierte Kondensation von Phosphor(III)chlorid und dem entsprechenden Diamin wird so das 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholidin **[10']Cl** hergestellt. Durch Umsetzung mit dem Phospholid **[25]**

<sup>[91]</sup> M.B. Abrahams, B.L. Scott, R.T. Baker, *Organomet.* **2000**, *19*, 4944-4956

wird das Diphosphan **[10']Phos** erhalten, das nach Aufarbeitung in Form eines blassgelben Pulvers in 69% Ausbeute isoliert werden kann (siehe **Schema 3.7**).

Der erste auffällige Unterschied zwischen **[10]Phos** und **[10']Phos** ist die Vergrößerung der  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von 188 Hz auf 262 Hz. Des Weiteren ist das Phosphol-Phosphoratom gegenüber **[10]Phos** um ca. 14 ppm hochfeldverschoben, was mit einem stärker lokalisierten  $\pi$ -System im Phospholring vereinbar ist. Das Vorliegen von zwei Signalen im  $^1H$ -NMR-Spektrum für die Methylgruppen des Diazaphospholidinrings weist darauf hin, dass keine Inversion am Phosphoratom des Diazaphospholidinrings stattfindet, die zu einer magnetischen Äquivalenz der „Ober“- und der „Unterseite“ des *N*-Heterocyclus führt. Für die *ortho*-ständigen Methylgruppen des Mesitylsubstituenten ist ein einziges Signal sichtbar, dessen Auftreten eine schnelle Rotation der Mesitylgruppen um die NC-Bindungsachse belegt.



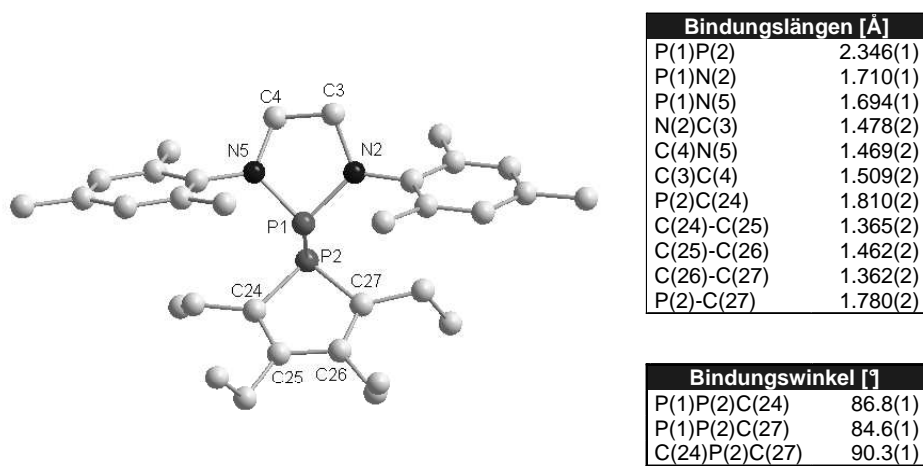
**Schema 3.7** Synthese des 2-Phospholyl-1,3,2-diazaphospholidins **[10']Phos**

Aus n-Hexan konnten bei  $-20\text{ °C}$  geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden. Die Einkristallstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 3.9** gezeigt. Der PP-Abstand ist mit  $2,346\text{ Å}$  deutlich kürzer als in **[10]Phos** ( $d(PP) = 2,484\text{ Å}$ ), aber ähnlich lang wie in **[10]PPh<sub>2</sub>** ( $d(PP) = 2,334\text{ Å}$ ) und damit immer noch länger als in den meisten anderen bekannten Diphosphanen. Die formalen CC-Doppelbindungen und die CC-Einfachbindung im Phospholring sind um ca. 1 pm kürzer bzw. ca. 2 pm länger als in **[10]Phos**, was auf eine geringere  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation im Phospholring hinweist. Die Winkelsumme am Phosphol-Phosphoratom ist mit  $261,2^\circ$  größer als in **[10]Phos**.

Insgesamt zeigt die Struktur von **[10']Phos** immer noch ähnliche Charakteristika wie die der CC-ungesättigten Diazaphospholenderivate, jedoch ist die Verlängerung der



PP-Bindung erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt wie in der CC-ungesättigten Verbindung **[10]Phos**. Die geringere Bindungslängeaufweitung ist mit der geringeren Stabilität des Diazaphospholidinium-Kations gegenüber einem Diazaphospholenium-Kation vereinbar, da diese mit einer größeren Lewisacidität des Kationenfragments einhergeht und daraus eine stärkere attraktive Wechselwirkung mit dem Phospholfragment resultiert.



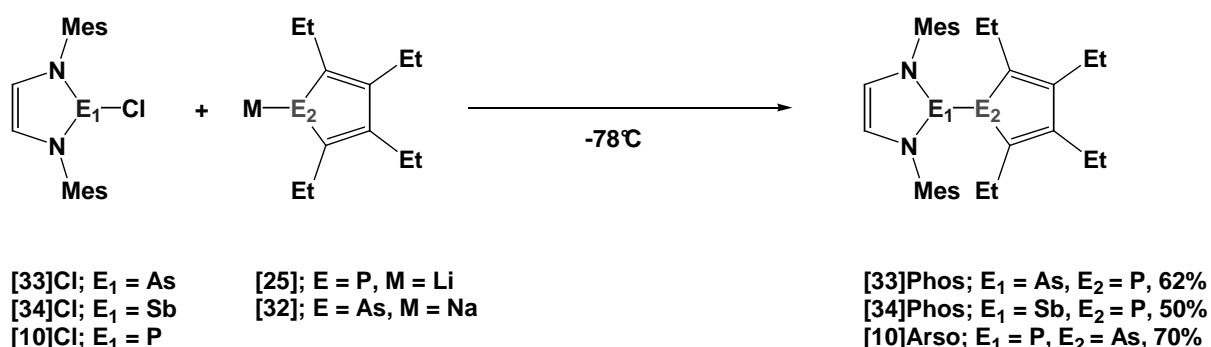
**Abbildung 3.9** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[10]Phos** (H-Atome zur Übersichtlichkeit weggelassen)

### 3.8 Synthese und Struktur Pentolyl-substituierter 1,3,2-Diazapentolene

Durch den Ersatz eines Phosphoratoms der PP-Einfachbindung in den Phospholyl-substituierten Diazaphospholenen durch die höheren Homologen Arsen oder Antimon können Effekte genauer untersucht werden, die auf unterschiedliche relative Stabilitäten der entsprechenden 1,3,2-Diazapentolenium-Kationen bzw. Pentolidanionen zurückzuführen sind. Frühere Untersuchungen an Halogen-substituierten 1,3,2-Diazapentolenen haben gezeigt, dass die ECI-Bindungsordnungen vom Phosphor über das Arsen bis hin zum Antimon relativ gesehen abnehmen, d.h. dass in 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen die Verlängerung der PCI-Bindung im Vergleich

zu einer normalen Einfachbindung am größten ist.<sup>[92]</sup> Daraus wurde abgeleitet, dass die Diazaphospholenium-Kation in dieser Reihe die schwächsten Lewisäuren sind.

Durch Umsetzung des 2-Chloro-1,3,2-diazaarsolens **[33]Cl** bzw. des -1,3,2-diazastibolens **[34]Cl** mit dem Phospholid **[25]** wurden nun die entsprechenden Phospholyl-substituierten Verbindungen **[33]Phos** und **[34]Phos** hergestellt und nach üblicher Aufarbeitung durch Kristallisation aus n-Hexan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in Form roter Feststoffe isoliert. Die Synthese des 2-Arsolyl-1,3,2-diazaphospholens **[10]Arso** erfolgt durch Umsetzung des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholens **[10]Cl** mit dem Natrium-tetraethylarsolid **[32]**. Auch diese Verbindung wurde aus n-Hexan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in Form eines roten Pulvers erhalten.



**Schema 3.8** Synthese der Derivate **[33]Phos**, **[34]Phos** und **[10]Arso** mit gemischten Elementkombinationen

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten (siehe **Tab. 3.8**) von **[33]Phos** und **[34]Phos** zeigen keine größeren Abweichungen gegenüber den entsprechenden Daten des vergleichbaren Diphosphans **[10]Phos**. Lediglich die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Wasserstoffatome des Diazapentolenrings sind bei den höheren Homologen stärker tieffeldverschoben, ein ähnlicher Trend ist aber auch bei den Chloro-substituierten Verbindungen beobachtbar.<sup>[92]</sup> Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von **[10]Phos** und **[10]Arso** ähneln sich ebenfalls. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **[10]Arso** ist im Vergleich zum entsprechenden Signal von **[10]Phos** um 13 ppm tieffeldverschoben.

<sup>[92]</sup> T.Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Heteroatom Chem.* **2005**, *16*, 327-338

	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}_{\text{NCH}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{NCH}}$
<b>[10]Phos</b>	147,1	23,1	5,85	120,9
<b>[33]Phos</b>	-	26,9	6,06	122,4
<b>[34]Phos</b>	-	25,4	6,37	119,3
<b>[10]Arso</b>	160,6	-	5,85	121,4

**Tabelle 3.8** Ausgewählte NMR-Daten der 2-Pentolyl-1,3,2-diazapentolene in  $d_6$ -Benzen

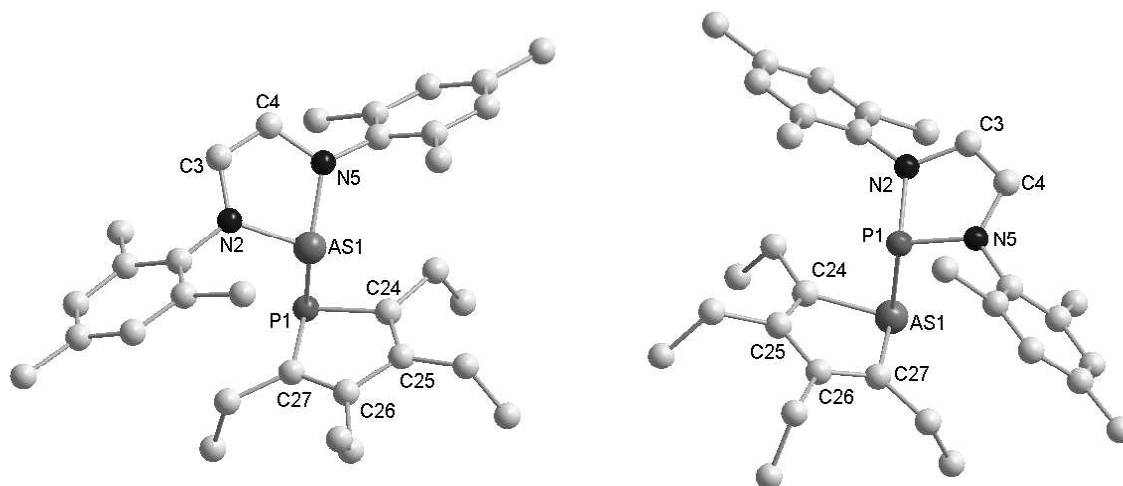
Aus n-Hexan konnten bei  $-20^\circ\text{C}$  von den Verbindungen **[33]Phos**, **[34]Phos** und **[10]Arso** geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Molekülstrukturen von **[33]Phos** und **[10]Arso** sind in **Abbildung 3.10** gezeigt und ausgewählte Bindungsparameter aller drei Verbindungen in den **Tabellen 3.9** und **3.10** zusammengefasst. Alle drei Verbindungen ähneln **[10]Phos** und zeigen die gleichen topologischen Charakteristika. Die NC- und CC-Bindungen im Diazapentolenrest und die CC-Einfach- und –Doppelbindungen im Pentolylring zeigen in allen drei Verbindungen ähnliche Bindungsparameter wie in **[10]Phos**. Die Phosphor-Element-Bindungen sind in den Verbindungen **[33]Phos** mit  $2,554 \text{ \AA}$  und **[34]Phos** mit  $2,667 \text{ \AA}$  gegenüber Standardwerten für Einfachbindungslängen aufgeweitet.<sup>[93]</sup> Die relative Verlängerung der PE-Einfachbindung gegenüber der entsprechenden Standardbindungslänge nimmt in der Reihe von **[10]Phos** (12%) über das Phospholyl-substituierte Diazaarsolen **[33]Phos** (9%) bis zum Phospholyl-substituierten Diazastibolen **[34]Phos** (5%) ab.<sup>[94]</sup> Dieser Trend steht im Einklang mit analogen Beobachtungen bei 2-Chloro-1,3,2-diazapentolenen, bei denen dies mit der Zunahme der Lewisacidität der schweren Pentelatome begründet wird.<sup>[92]</sup>

Die Winkelsummen der Phosphol-Phosphoratome liegen in **[33]Phos** und **[34]Phos** bei ca.  $250^\circ$  und sind damit etwas kleiner als in **[10]Phos**. In **[34]Phos** ist der Winkel zwischen den beiden Fünfringebenen mit ca.  $34^\circ$  kleiner als in den beiden anderen Verbindungen, welche Winkel zwischen  $38^\circ$  und  $39^\circ$  aufweisen.

<sup>[93]</sup> PAs-Einfachbindung:  $2,34 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ; PSb-Einfachbindung:  $2,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ; Ergebnis einer CSD-Datenbank Recherche für  $\text{R}_2\text{P-ER}_2$ . Bei der Beurteilung der Daten muss jedoch berücksichtigt werden, dass nur wenige Daten von vergleichbaren Verbindungen zur Verfügung stehen.

<sup>[94]</sup> Bindungslängen werden in diesem Fall aus der Summe der Kovalenzradien für  $\text{ER}_3$  berechnet:  $d(\text{PP}) = 2,20 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{PAs}) = 2,31 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{PSb}) = 2,51 \text{ \AA}$ ; aus: A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, 101. Aufl., Walter de Gruyter

Die Molekülstruktur des *P*-Arsolyl-Diazaphospholens **[10]Arso** kann im direkten Vergleich mit dem 2-Phospholyl-1,3,2-diazaarsolen **[33]Phos** betrachtet werden. Beide Verbindungen zeigen ähnliche Charakteristika, die PAs-Bindungslänge ist aber in **[10]Arso** mit 2,588 Å um ca. 3 pm (2,554 Å) länger als in **[33]Phos**. Des Weiteren weist die Winkelsumme am Arsenatom des Arsolframents mit 245,7° einen kleineren Wert als mit 250,5° am Phosphoratom des analogen R rings in **[33]Phos** auf. Die unterschiedlichen AsP-Abstände können mit der geringeren Lewisacidität des Diazaphospholen- im Vergleich mit dem Diazaarsolenfragment erklärt werden, die dafür sorgt, dass die Wechselwirkung zwischen Diazaarsolen- und Phospholframent stärker ist.



**Abbildung 3.10** Molekülstruktur von **[33]Phos** (links) und von **[10]Arso** (rechts) (H-Atome zur Übersichtlichkeit weggelassen)

	d(EP) [Å]	d(EN) [Å]	d(NC) [Å]	d(CC) [Å]	$\Sigma \angle_N$ [°]
<b>[10]Phos</b>	2.484(1)	1.716(2)	1.397(3)	1.327(3)	359.4
		1.722(2)	1.404(2)		359.6
<b>[33]Phos</b>	2.554(1)	1.862(2)	1.385(3)	1.334(3)	359.0
		1.867(2)	1.403(3)		358.8
<b>[34]Phos</b>	2.667(2)	2.053(4)	1.398(6)	1.328(7)	356.8
		2.054(3)	1.391(6)		355.8
<b>[10]Arso</b>	2.588(1)	1.716(2)	1.399(3)	1.309(4)	359.2
		1.725(3)	1.411(4)		359.7

**Tabelle 3.9** Ausgewählte Bindungsparameter im Diazapentolen-fragment von **[10]Phos**, **[33]Phos**, **[34]Phos** und **[10]Arso**

	d(EC) [Å]	d(C=C) [Å]	d(C-C) [Å]	$\Sigma \angle_{ER2}$ [°]	$\angle$ [°]*
<b>[10]Phos</b>	1.788(2)	1.371(3)	1.446(3)	253.5	38
	1.789(2)	1.371(3)			
<b>[33]Phos</b>	1.791(3)	1.375(3)	1.455(3)	250.5	39
	1.791(3)	1.376(3)			
<b>[34]Phos</b>	1.782(5)	1.369(7)	1.428(7)	249.9	34
	1.785(6)	1.369(7)			
<b>[10]Arso</b>	1.911(3)	1.371(4)	1.454(5)	245.7	40
	1.916(3)	1.364(5)			

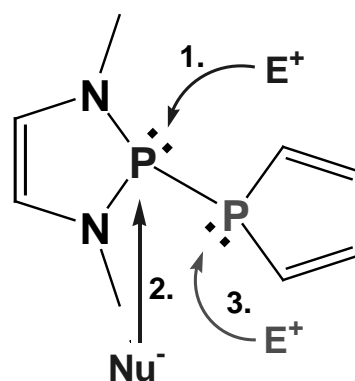
**Tabelle 3.10** Ausgewählte Bindungsparameter im Pentolfragment von **[10]Phos**, **[33]Phos**, **[34]Phos** und **[10]Arso**

\* Winkel zwischen den beiden Ebenen des Diazaphospholen- bzw. Phospholfünfrings

## 4. Untersuchungen zur Reaktivität von 2-Phosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen

### 4.1 Allgemeine Bemerkungen zur Reaktivität der Diphosphane

Die im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Diphosphane sollten eine vielseitige Reaktivität aufweisen. Die reaktiven Stellen für den Angriff von Elektrophilen im Molekül sollten dabei in erster Linie die freien Elektronenpaare beider Phosphoratome sein (**Schema 4.1**, 1. und 3.), während das Phosphoratom im Diazaphospholenring der bevorzugte Angriffspunkt für Nucleophile darstellen sollte (**Schema 4.1**, 2.). Die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen sind bei der Wahl von 2,6-Dialkylphenylsubstituenten gegen einen elektrophilen



**Schema 4.1** mögliche Angriffstellen für Nucleophile ( $\text{Nu}^-$ ) oder Elektrophile ( $\text{E}^+$ )

Angriff relativ gut abgeschirmt und sollten daher keine nennenswerte Reaktivität aufweisen.

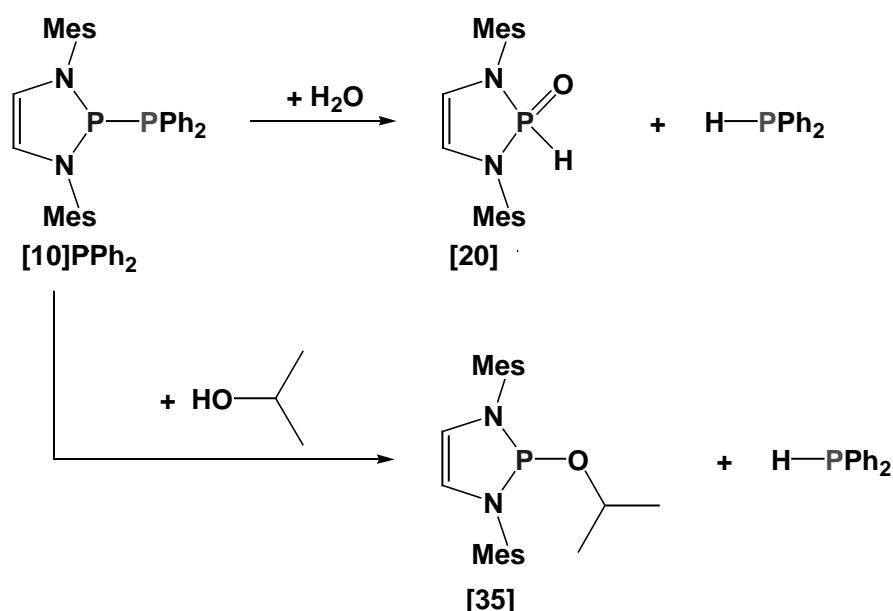
Im folgenden soll die Reaktivität der Diphosphane gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen sowie deren Redox Eigenschaften untersucht werden. Im Vordergrund steht dabei, die postulierte hohe ionische Polarisierung der PP-Bindung anhand geeigneter Beispielreaktionen zu belegen. Durch direkte Vergleiche mit Reaktionen anderer Diphosphane sollen nach Möglichkeit auftretende qualitative und quantitative Veränderungen im Reaktionsmuster identifiziert werden.

### 4.2 Reaktionen mit Elektrophilen

#### Umsetzung mit H-aciden Verbindungen:

Weißer Phosphor ist trotz seiner hohen Reaktivität gegenüber Wasser chemisch inert, was auf die geringe PP-Bindungspolarität zurückzuführen ist. Bekannte Diphosphane weisen ebenfalls eine hohe Beständigkeit gegenüber Wasser und Al-

koholen auf. Dagegen reagiert **[10]PPh<sub>2</sub>** innerhalb weniger Minuten bei 25°C zum Diazaphospholenoxid **[20]** und Diphenylphosphan ab (siehe **Schema 4.2**), die beide durch ihre <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten identifiziert wurden. Eine ähnliche Reaktivität ist bei der Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Isopropanol zu beobachten. Hier entstehen das Alkoxydiazaphospholen **[35]** und Diphenylphosphan, welche ebenfalls durch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie identifiziert wurden. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von **[35]** zeigt eine Verschiebung von 113,3 ppm, die gegenüber acyclischen Phosphordiamiditen um ca. 10 ppm hochfeldverschoben ist.<sup>[95]</sup> Bei der Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Diethylamin kann keine Spaltung der PP-Bindung beobachtet werden. Offensichtlich reicht die Acidität der NH-Bindung nicht aus, um eine Reaktion zu initiieren.



**Schema 4.2** Umsetzungen von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit *H*-aciden Verbindungen

#### Umsetzungen mit Alkylhalogeniden:

Die Umsetzung von tertiären Phosphanen mit Alkylhalogeniden erfolgt in der Regel unter Bildung von Phosphoniumsalzen,<sup>[96]</sup> es sind aber auch Reaktionen von

<sup>[95]</sup> a.) J. Cieslak, S.L. Beaucage, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 10123-10129; b.) F. Ferreira, J.-J. Vasseur, F. Morvan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6287-6290

<sup>[96]</sup> H.J. Cristau, F. Plenat, *Chem. Organophosphorus Compd.* **1994**, 3, 45-183

Diphosphanen mit Alkyljodiden unter PP-Bindungsspaltung in der Literatur beschrieben.<sup>[97]</sup> Als Produkt der stöchiometrischen Reaktion des Diphosphans **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Dichlormethan kann jedoch kein Phosponiumsalz der Konstitution **[36]** (siehe **Schema 4.3**) nachgewiesen werden. Stattdessen werden das *P*-Chloro-Diazaphospholen **[10]Cl** und Chlormethyldiphenylphosphan erhalten, welche die formalen Produkte einer unter heterolytischer Spaltung der PP-Bindung ablaufenden Metathesereaktion darstellen. Bei der Reaktion wird keine Bildung von Bis(diphenylphosphino)methan beobachtet, d.h. das zweite Chloratom des Dichlormethans zeigt keine weitere Reaktivität. Eine analoge Reaktivität wurde auch bei der Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Methyljodid beobachtet.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum einer Lösung der Phospholyl-substituierten Diphosphane **[10]Phos** bzw. **[27]** in Dichlormethan zeigt gleichfalls die Bildung zweier neuer Produkte, die aus einem Bruch der PP-Bindung resultieren. Ein Signal kann jeweils dem Chlordiazaphospholen **[10]Cl** und das zweite Signal den Chlormethylphospholen ClCH<sub>2</sub>P(CEt)<sub>4</sub> ( $\delta = 4,3$ ) und ClCH<sub>2</sub>P(CHCMe)<sub>2</sub> ( $\delta = 7,4$ ) zugeordnet werden, wobei letzteres durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert wurde.<sup>[98]</sup> Auf eine Isolierung der Verbindungen wurde verzichtet. Das CC-gesättigte Diazaphospholidin **[10']Phos** ist in Dichlormethan bei Raumtemperatur stabil, was als Beleg für eine geringere Reaktivität als Folge einer weniger ausgeprägten PP-Bindungspolarisation gewertet werden kann. Bemerkenswert ist die geringe Reaktionstemperatur von 40°C, bei der die beschriebenen Spaltungen der PP-Bindung ablaufen.

Unter der Annahme, dass die Metathesereaktion durch Angriff des elektrophilen Reaktionspartners am Phosphanylsubstituenten eingeleitet wird, sollte zunächst ein Quarternisierungsprodukt **[36]** entstehen. Dieses Produkt kann als Phosphan-Komplex eines Phospheniumkations aufgefasst werden; analoge Verbindungen sind in der Literatur für Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup>-Kationen beschrieben.<sup>[99]</sup> Offensichtlich ist das Quarternisierungsprodukt im vorliegenden Fall jedoch nicht stabil, sondern fragmentiert unter Abspaltung des Phosphans ClCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> und Rekombination des verbleibenden Phospheniumkations mit dem Chloridanion. Eine mögliche Erklärung dafür ist die

---

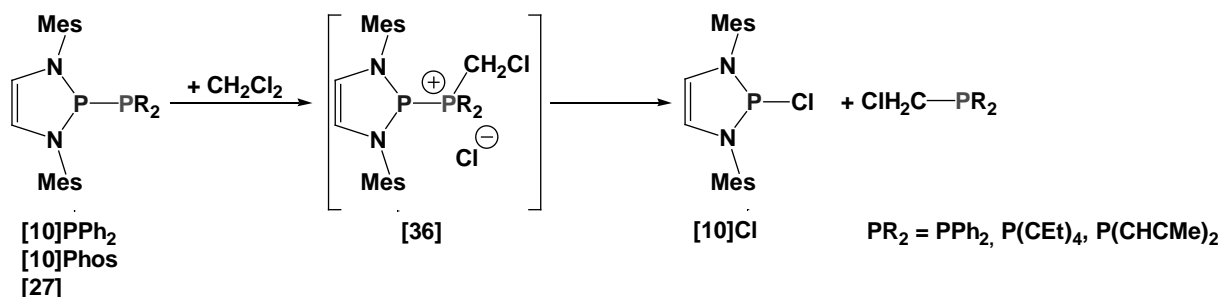
<sup>[97]</sup> G. Elsner, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th. Ed. Vol. 13/EI, **1980**, 129ff.

<sup>[98]</sup> F. Mathey, *Science of Synthesis* **2002**, 9, 553-600

<sup>[99]</sup> a.) N. Burford, D.E. Herbert, P.J. Ragogna, R. McDonald, M.J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 17067-17073; b.) N. Burford, P.J. Ragogna, R. McDonald, M.J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14404-14410



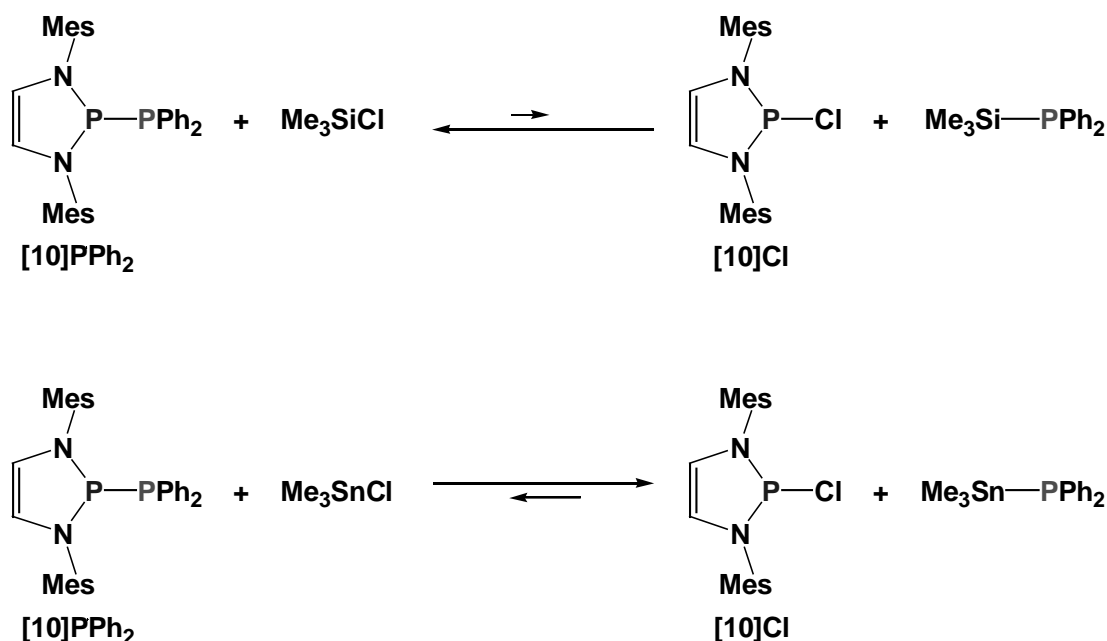
hohe Stabilität des Diazaphospholenium-Kations, die eine Fragmentierung begünstigt und die Bildung des Chlorphosphans **[10]Cl** favorisiert.



**Schema 4.3** Umsetzungen von Phosphanyl-substituierten Diazaphospholenen mit Dichlormethan

Umsetzungen mit  $\text{Me}_3\text{ECI}$  ( $E = \text{Si}, \text{Sn}$ ):

Die Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  liefert eine Mischung aus ca. 10% der Edukte sowie 90% **[10]Cl** und Trimethylstannyldiphenylphosphan, die NMR-spektroskopisch identifiziert wurden (siehe **Schema 4.4**). Die beobachtete Verbreiterung der NMR-Signale von Edukten und Produkten lässt dabei auf das Vorliegen einer dynamischen Gleichgewichtslösung schließen. In dieser Umsetzung ist die Umkehrung einer ansonsten zur Knüpfung von EE-Bindungen verwandten Synthesemethode zu beobachten. Bei der Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wird demgegenüber - abgesehen von der in Spuren ( $\ll 1\%$ ) in  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR und  $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektren nachweisbaren Bildung von Diphenyltrimethylsilylphosphan - keine Reaktion beobachtet. In **Kapitel 3** wurde zuvor die Reaktion zwischen **[10]Cl** und Diphenyltrimethylsilylphosphan unter Dehalosilylierung als Synthesemethode für das Diphosphan **[10]PPh<sub>2</sub>** beschrieben. Angesichts dieser Befunde kann die Reaktion von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ebenfalls als Gleichgewichtsreaktion betrachtet werden, wobei das Gleichgewicht hier allerdings auf der entgegengesetzten Seite liegt.



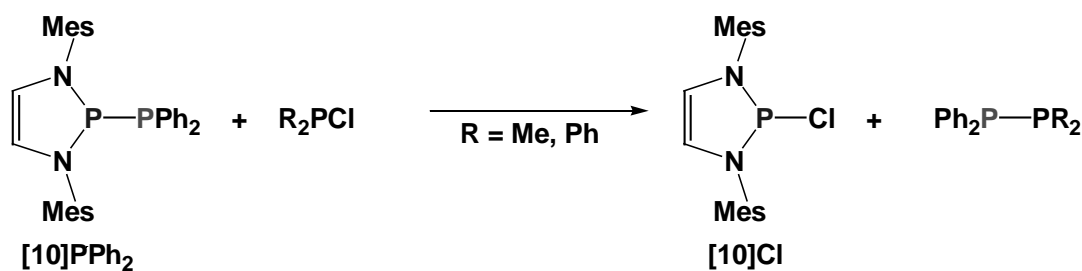
**Schema 4.4** Umsetzungen von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Me<sub>3</sub>ECl (E = Si, Sn)

Umsetzung mit Chlorphosphanen:

Analog zu der zuvor beschriebenen Reaktion des Diphosphans **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Trimethylzinnchlorid kann bei der Umsetzung mit Chlordimethyl- bzw. Chlordiphenylphosphan die Bildung einer neuen Phosphor-Phosphor-Bindung beobachtet werden. Das Chloratom des Edukts wird auf das Diazaphospholenfragment unter Bildung von **[10]Cl** übertragen und gleichzeitig eine neue PP-Bindung in 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl- bzw. Tetraphenyldiphosphan geknüpft (siehe **Schema 4.5**). Die Diphosphane wurden anhand ihrer <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten durch Vergleich mit Literaturdaten in den Reaktionslösungen identifiziert.<sup>[100]</sup> Beide Reaktionen laufen quantitativ innerhalb von wenigen Minuten ab. Über ähnliche Metathesen bei Raumtemperatur wurde bei der Reaktion zwischen Diphosphanen und Chlordialkyl-, Chlordiaryl- oder Chlordialkoxyphosphan berichtet.<sup>[101]</sup>

<sup>[100]</sup> H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, J.A. Nash, *Dalton Trans.* **1980**, 2, 240-244

<sup>[101]</sup> a.) V.L. Foss, Yu.A. Veits, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR* **1978**, 48, 1558-1561; b.) W. Wolfsberger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 167-174



**Schema 4.5** Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit R<sub>2</sub>PCl (R = Me, Ph)

Umsetzungen mit Element(II)chloriden der Gruppe 14:

Die ionische Polarisierung der PP-Bindung von *P*-Phosphanyl-Diazaphosholenen sollte Reaktionen mit Elementhalogeniden begünstigen, welche formal als Metathesen angesehen werden können und unter Phosphanyltransfer auf den entsprechenden Reaktionspartner stattfinden.

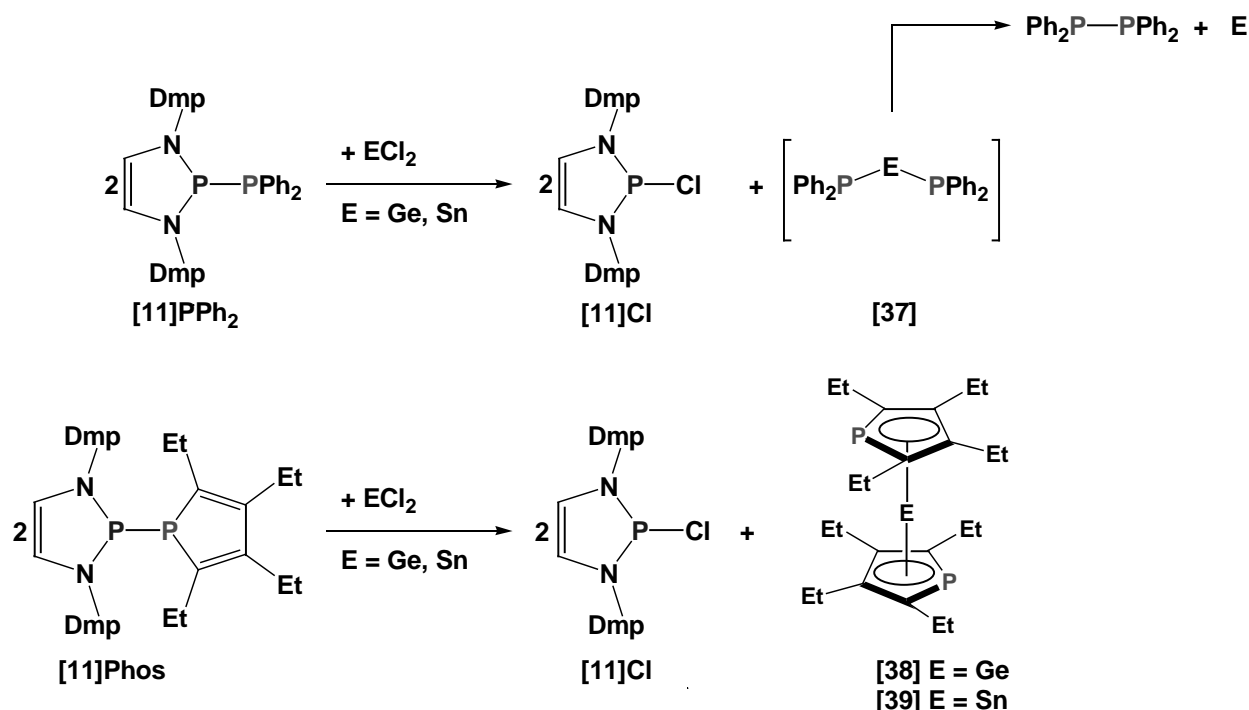
Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **[11]PPh<sub>2</sub>** mit Germanium(II)- bzw. Zinn(II)chlorid liefert jedoch entgegen der Erwartung nicht die erwarteten Diphosphanylgermylene bzw. –stannylene **[37]**, sondern **[11]Cl** und Tetraphenyldiphosphan, welche anhand ihrer <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten identifiziert wurden (siehe **Schema 4.6**). Gleichzeitig entsteht ein Niederschlag, der vermutlich aus elementarem Germanium bzw. Zinn besteht, aber nicht weitergehend untersucht wurde. Bei der Reaktion fand anscheinend im ersten Schritt ein Chlorid/Phosphanid-Austausch zu Phosphanyl-substituierten Ylidenen der Struktur **[37]** statt, die jedoch nicht stabil sind und offensichtlich unter reduktiver Eliminierung von Tetraphenyldiphosphan zerfallen. Diphosphanylgermylene und –stannylene sind bekannt, können aber nur mit hinreichend großen Substituenten als isolierbare Verbindungen erhalten werden.<sup>[102]</sup> Die Diphenylphosphanylgruppen sind demnach sterisch nicht anspruchsvoll genug. Die hier beobachtete Reaktivität ähnelt der Reaktivität von *P*-Hydrido-Diazaphosholenen gegenüber Zinn(II)chlorid, die dieses ebenfalls zum Element reduzieren.<sup>[103]</sup>

1,1'-Diphosphagermocene und –stannocene besitzen eine höhere Stabilität als Diphosphanylylidene und wurden ebenfalls in der Literatur schon vorher beschrie-

<sup>[102]</sup> M. Drieß, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746-1748

<sup>[103]</sup> S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. Du Mont, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3946-3955

ben.<sup>[104]</sup> Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **[11]Phos** mit Germanium(II)- bzw. Zinn(II)chlorid liefert im Einklang mit dem erwarteten Reaktionsverlauf das Chlor-diazaphospholen **[11]Cl** und die Verbindungen **[38]** bzw. **[39]**, die durch Vergleich ihrer <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen ( $\delta = 22,4$  bzw.  $23,5$ ) mit Literaturdaten identifiziert wurden.<sup>[104]</sup> Für eine anschließende reduktive Eliminierung unter Bildung von elementarem Germanium bzw. Zinn und Octaethyldiphosphol wurden keine Anhaltspunkte gefunden.



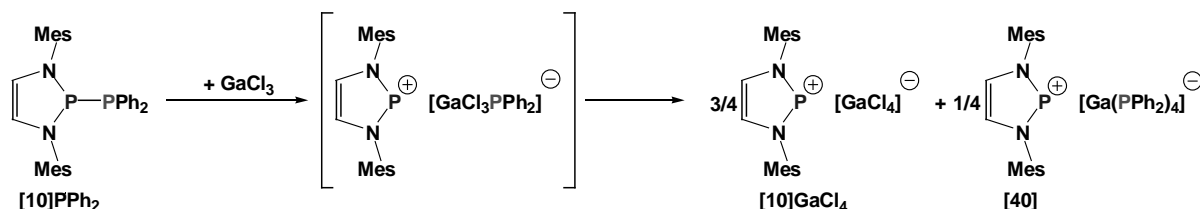
**Schema 4.6** Umsetzungen von **[11]PPh<sub>2</sub>** oder **[11]Phos** mit Elementdichloriden der Gruppe 14

#### Umsetzung mit Galliumtrichlorid:

Die Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Galliumtrichlorid liefert das Diazaphospholenium-Kation **[10]**, welches das typische Signal um 205 ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt, und die Anionen  $[GaCl_4]^-$  und  $[Ga(PPh_2)_4]^-$ , welche unter anderem anhand des Vergleichs ihrer <sup>71</sup>Ga-Verschiebungen mit Literaturdaten identifiziert wurden (siehe

<sup>[104]</sup> a.) K. Forissier, L. Ricard, Carmichael, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1999**, 1273-1274; b.) M. Westhausen, M.W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Chem.* **2003**, 629, 2398-2407

**Schema 4.7).**<sup>[105]</sup> Die Bildung beider Anionen kann unter der Annahme erklärt werden, dass im ersten Schritt eine Phosphanidogruppe auf das Galliumtrichlorid übertragen wurde und anschließend eine Ligandenredistribution erfolgt.



**Schema 4.7** Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Galliumtrichlorid

#### Umsetzung mit Übergangsmetallhalogeniden:

Analog zur Umsetzung der Diphospane mit Element(II)chloriden der Gruppe 14 sollte es ebenso möglich sein einen Phospholytransfer auf Übergangsmetalle durchzuführen. Ein geeignetes Übergangsmetallhalogenid ist Eisen(II)chlorid, da das entstehende 1,1'-Diphosphaferrocen einen Vertreter einer gut untersuchten Verbindungsklasse darstellt und damit leicht zu identifizieren ist. Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten **[11]Phos** mit Eisen(II)chlorid entsteht neben dem Chlorphosphan **[11]Cl** erwartungsgemäß das Octaaethyl-1,1'-diphosphaferrocen **[41]**, dessen <sup>31</sup>P-NMR-Signal mit -62,9 ppm eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem Edukt zeigt und im typischen Bereich für η<sup>5</sup>-koordinierte Phospholide liegt (siehe **Schema 4.8**).<sup>[106]</sup>

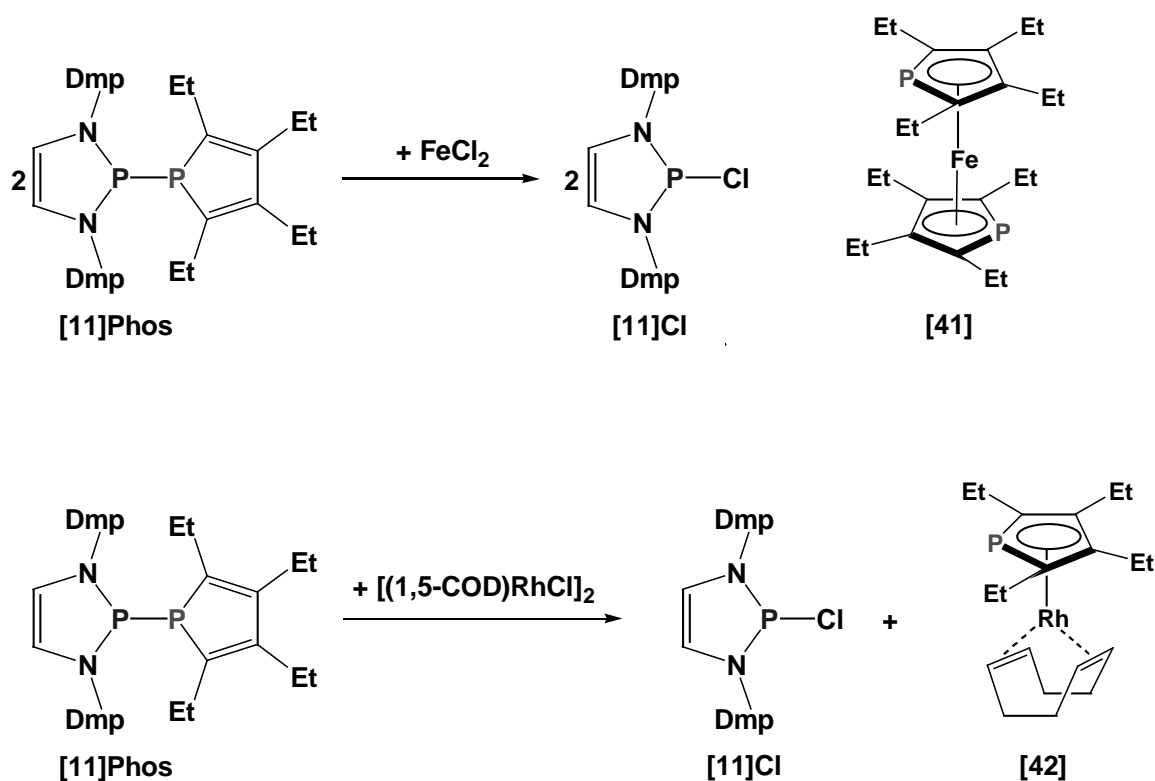
Bei der Umsetzung von **[11]Phos** mit [(1,5-COD)RhCl]<sub>2</sub> kann ein einmaliger Chlor/Phosphanyl-Austausch beobachtet werden. Es wird ein Produkt **[42]** mit einer <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung bei -4,8 ppm und eine <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub>-Kopplungskonstante von 3,8 Hz erhalten, dessen spektroskopische Daten einem in der Literatur beschriebenen, isostrukturellen Komplex ähneln, der sich lediglich durch ein anderes Substitutionsmuster am Phospholidliganden unterscheidet.<sup>[107]</sup> Daneben wird das Chlor-

<sup>[105]</sup> a.) J. Mason, *Multinuclear NMR*, **1987**, Plenum Press, 281; b.) C.J. Carrano, A.H. Cowley, D.M. Giolando, R.A. Jones, C.M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2709-2714

<sup>[106]</sup> X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organomet.* **2000**, *19*, 4899-4903

<sup>[107]</sup> K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Chem. Comm.* **1999**, 1273-1274

diazaphospholenen **[11]Cl** anhand seiner  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung in der Reaktionslösung als weiteres Reaktionsprodukt identifiziert. Eine oxidative Addition der Phosphor-Chlor-Bindung unter Abspaltung des COD-Liganden an das Metall kann selbst bei  $60^\circ\text{C}$  nicht beobachtet werden. Auf eine Isolierung der Metallkomplexe **[41]** und **[42]** wurde verzichtet.



**Schema 4.8** Umsetzungen von **[11]Phos** mit Eisen(II)chlorid und  $[(1,5\text{-COD})\text{RhCl}]_2$

#### Umsetzung mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ :

Bei der heterolytischen Spaltung der PP-Bindung in Phospholyl-substituierten Diazaphospholenen entstehen Diazaphospholenium-Kationen und Phospholidanionen, welche sich für die Komplexierung von Übergangsmetallen eignen. Um einen Komplex, in dem beide Ligandentypen vorhanden sind, zu erhalten, wurde ein Übergangsmetallfragment gewählt, das über zwei leicht zu verdrängende Liganden verfügt und keine Metall-Halogen-Bindungen enthält.

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von **[11]Phos** und des Cobaltkomplexes  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  in Toluol wurde eine sofortige Gasentwicklung ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) beobachtet. Nach

Aufarbeitung wurde ein Produkt in Form eines schwarzen Pulvers in 81% Ausbeute isoliert, dessen Struktur durch NMR-Spektroskopie aufgeklärt und durch Elementaranalyse und das Auftreten eines entsprechenden Molekülions im EI-Massenspektrum bestätigt wurde. Für das 1,3,2-Diazaphospholeniumfragment findet sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein durch Kopplung mit dem Cobaltatom stark verbreitertes Signal bei 147,5 ppm, welches im charakteristischen Bereich für einen Phosphenium-Metall-Komplex liegt.<sup>[108]</sup> Das Phosphoratom im Phospholring zeigt ein hochfeldverschobenes Signal bei  $-81,0$  ppm mit einer  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 32,4 Hz.<sup>[109]</sup> Das Auftreten der  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung ist ein Argument dafür, dass ein molekulares Produkt mit zwei phosphorhaltigen Liganden und kein Ionenpaar vorliegt. Die Hochfeldverschiebung und die geringe Linienbreite des dem Phosphoratom im Phospholring zuzuordnenden Signals weisen auf das Vorliegen eines  $\pi$ -Komplexes hin, bei dem das freie Elektronenpaar dieses P-Atoms nicht komplexiert ist.<sup>[110]</sup> Für den Cyclopentadienylrest wird ein Signal bei 3,90 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR und ein Signal bei 82,3 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Die chemische Verschiebung der CH-Wasserstoffatome weicht signifikant für den für einen  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienylliganden zu erwartenden Wert ( $\delta^1\text{H} \sim 5,0$ ;  $\delta^{13}\text{C} \sim 84$ )<sup>[111]</sup> ab und spricht eher für das Vorliegen eines  $\eta^1$ -gebundenen, fluktuierenden Cyclopentadienylrestes.<sup>[112]</sup> Aus diesen Daten kann die Struktur eines Komplexes **[43]** (siehe **Schema 4.9**) abgeleitet werden. Das  $\eta^5$ -koordinierte Phospholfragment wirkt hier als  $6e^-$ -Donor gegenüber dem Cobaltion, das Diazaphospholenium-Kation wirkt als  $2e^-$ -Donor und der  $\eta^1$ -gebundene fluktuierende Cyclopentadienylrest ebenfalls als  $2e^-$ -Donor. Interessant ist, dass der Phosphol- den Cyclopentadienylrest aus seiner  $\eta^5$ -Koordination verdrängt und selber diesen Koordinationsmodus einnimmt. Eine ähnliche Verdrängung eines Cyclopentadienyl-Restes wurde vor kurzem bei der Reaktion zwischen dem Galliumanalo-

<sup>[108]</sup> a.) H. Lang, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, C48-C50; b.) J.-P. Bezombes, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J.E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499-501; c.) S. Burck, J. Daniels, D. Gudat, T. Gans-Eichler, K. Nättinen, M. Nieger; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1403-1412

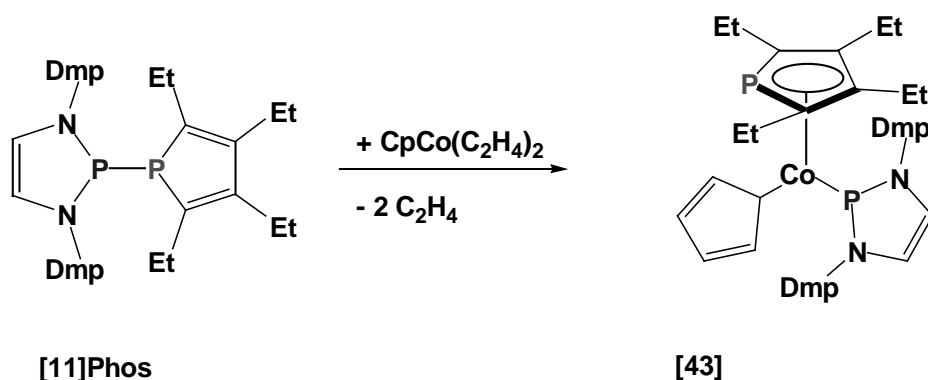
<sup>[109]</sup> Die entsprechende  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung auf dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des Diazaphospholenylrestes ist nicht aufgelöst.

<sup>[110]</sup> C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J.C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2567-2573

<sup>[111]</sup> a.) D.W. Macomber, R.D. Rogers, *Organomet.* **1985**, 4, 1485-1487; b.) I.R. Lyatifov, G.M. Jafarov, V.N. Babin, P. V. Petrovskii, V.D. Zagorevskii, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 223-230

<sup>[112]</sup> M.J. Bennett Jr., F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard, S.M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4371-4376

gon eines „Arduengo“-Carbens und Nickelocen<sup>[113]</sup> sowie in der Reaktion zwischen einem *N*-heterocyclischen Carben und Nickelocen bzw. Chromocen beobachtet.<sup>[114]</sup>



**Schema 4.9** Umsetzung von [11]Phos mit  $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Umsetzung mit elementarem Selen oder Boran:

Häufig untersuchte Quarternisierungsreaktionen von Phosphanen sind die Umsetzung mit Chalkogenen (Schwefel oder Selen) bzw. Boran ( $\text{BH}_3$ ). Bei den hier untersuchten *P*-Phosphanyl-Diazaphospholen sollte der Angriff in beiden Fällen am exocyclischen Phosphoratom erfolgen. Da die Quarternisierung dem Phosphoratom zusätzlich Elektronendichte entzieht und dieses damit die PP-Bindungselektronen stärker anziehen dürfte, sollte aus der Quarternisierung eine weitere Aktivierung und Polarisierung der PP-Bindung resultieren.

Bei der Umsetzung von [10]PPh<sub>2</sub> mit grauem Selen werden zur vollständigen Umwandlung des Edukts zwei Äquivalente des Chalkogens benötigt. Als Reaktionsprodukt wird der Diazaphospholen-substituierte Diselenaphosphinsäureester [44] (siehe **Schema 4.10**) erhalten, welcher durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie und (+)- und (-)-FAB-Massenspektrometrie identifiziert wurde. Das dem tetrakoordinierten Phosphoratom zuzuordnende Signal erscheint bei derselben chemischen Verschiebung wie die Resonanzen literaturbekannter Diselenaphosphinate mit einem [Ph<sub>2</sub>PSe<sub>2</sub>]-Fragment<sup>[115]</sup> und zeigt lediglich einen Satz von <sup>77</sup>Se-Satelliten, was auf das Vorliegen eines auf der NMR-Zeitskala schnellen dynamischen Austausches unter Mittelung beider J<sub>PSe</sub>-

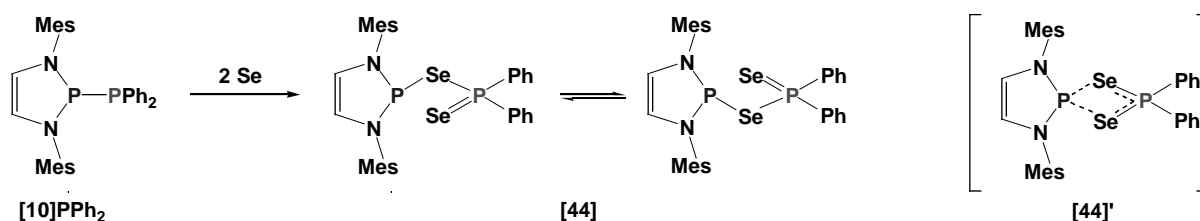
<sup>[113]</sup> R.J. Baker, C. Jones, J.A. Platts, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10534-10535

<sup>[114]</sup> A.H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 105-109

<sup>[115]</sup> R.P. Davies, M.G. Martinelli, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 348-352



Kopplungskonstanten hinweist. Da eine  $^2J_{PP}$ -Kopplung von 5,1 Hz sichtbar ist, muss auf das Vorliegen eines intramolekularen Prozess geschlossen werden. Ob ein auf der NMR-Zeitskala schneller Austausch des an das Phosphoratom koordinierenden Selenatoms erfolgt oder ähnlich wie in einem von *Niecke et al.* beschriebenen Iminophosphonium-substituierten Diselenaphosphinsäureester ein „eingefrorener“ Übergangszustand **[44]'** vorliegt,<sup>[116]</sup> kann aus diesen Daten nicht zweifelsfrei geklärt werden. Die Bildung von **[44]** erfolgt vermutlich in zwei Schritten, im ersten Schritt wird wahrscheinlich das freie Elektronenpaar des Phosphanylsubstituenten quaternisiert, was zu einer erhöhten Reaktivität der PP-Bindung führt, so dass im zweiten Schritt ein weiteres Selenatom in diese eingeschoben werden kann.



**Schema 4.10** Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit grauem Selen

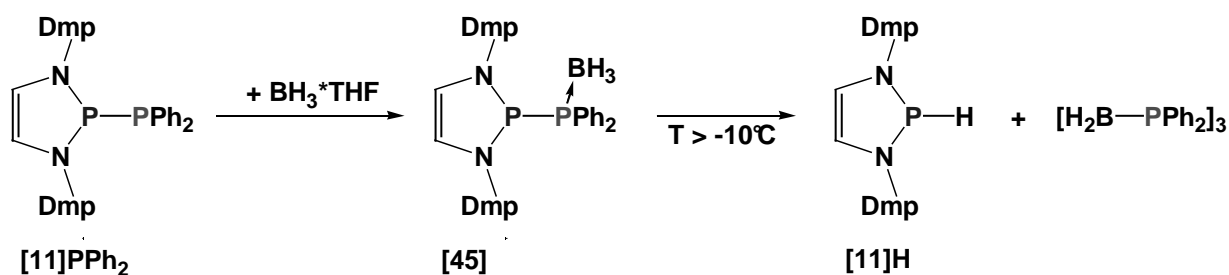
Die Umsetzung von **[11]PPh<sub>2</sub>** mit einem Äquivalent Boran\*THF-Komplex bei  $-10^\circ\text{C}$  liefert im ersten Schritt einen  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch identifizierbaren Komplex **[45]** (siehe **Schema 4.11**). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung des Phosphoratoms im Fünfring zeigt nur eine leichte Hochfeldverschiebung nach 116,3 ppm, wohingegen das Phosphoratom der Diphenylphosphanylgruppe eine Tieffeldverschiebung um ca. 30 ppm nach -5,0 ppm erfährt. Des weiteren ist dieses Signal stark verbreitert, was auf die partiell aufgelöste  $^1J_{PB}$ -Kopplung mit den Quadrupolkernen  $^{10/11}\text{B}$  zurückzuführen ist. Die  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante ist mit 410 Hz deutlich größer als im Edukt **[11]PPh<sub>2</sub>**. Das Boran-Addukt ist bei  $-10^\circ\text{C}$  über einige Stunden stabil, zerfällt jedoch langsam bei dieser Temperatur bzw. schnell beim Erwärmen in das *P*-Hydrido-Diazaphospholen **[11]H** ( $\delta = 64,1$ ;  $^1J_{PH} = 137,3 \text{ Hz}$ )<sup>[117]</sup> und das Diphenylphosphinboran-Trimer, welches durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert wurde.<sup>[118]</sup>

<sup>[116]</sup> E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, W.W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1779-1780

<sup>[117]</sup> D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3211-3214

<sup>[118]</sup> H. Dorn, R.A. Singh, J.A. Massey, J.M. Nelson, C.A. Jaska, A.J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669-6678

Die beobachtete Zerfallsreaktion des Boran-Addukts **[45]** kann dadurch erklärt werden, dass ein Hydridanion vom Boranfragment auf das Phosphoratom des Diazaphospholenfragments übertragen und so eine neue Bor-Phosphor- $\sigma$ -Bindung zwischen dem Diphenylphosphanylfragment und dem  $\text{BH}_2$ -Rest geknüpft wird. Diese Reaktivität ist neuartig für Diphosphane; normalerweise sind die mono- oder di-komplexierten Diphosphane isolierbare und stabile Verbindungen, die keine weiteren Folgereaktionen eingehen.<sup>[119]</sup> Bemerkenswert sind die Selektivität und die niedrige Temperatur, bei der die reduktive Kupplung zum Diphenylphosphinboran-Trimer stattfindet, das ansonsten erst bei Reaktionstemperaturen von  $120^\circ\text{C}$  aus Diphenylphosphan-Boran unter dehydrierender Kupplung in Gegenwart von Metallkatalysatoren als Gemisch mit dem Tetramer entsteht.<sup>[120]</sup>



**Schema 4.11** Umsetzung von **[11]PPh<sub>2</sub>** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

### 4.3 Reaktion mit Nucleophilen

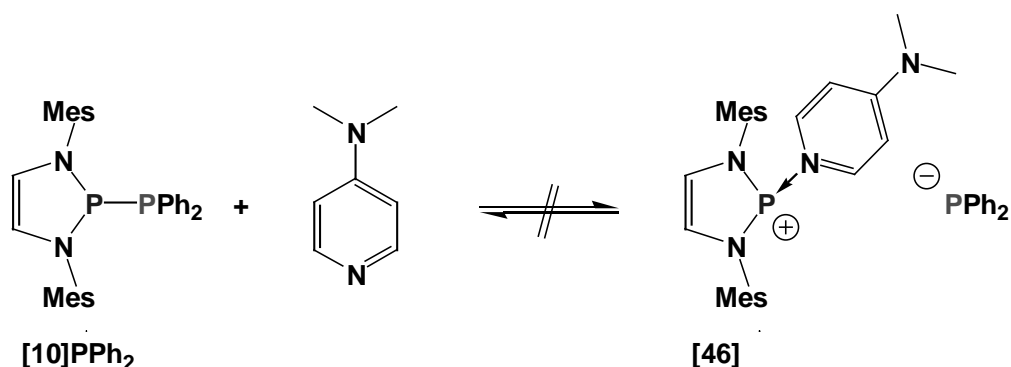
#### Umsetzung mit DMAP:

Bei der stöchiometrischen Umsetzung des Diphosphans **[10]PPh<sub>2</sub>** mit der Lewisbase DMAP wurde keine Reaktion beobachtet; die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen und die  $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zeigen keine Veränderung gegenüber dem Edukt. Dieser Befund kann mit der geringen Lewisacidität des Diazaphospholenium-Kations erklärt werden. Der Energiegewinn der Bildung eines hypothetischen DMAP-Diazaphospholenium-Kation-Addukts **[46]** (siehe **Schema 4.12**) kann die für die heterolytische Bindungsspaltung und Ladungstrennung in Phospheniumkation und

<sup>[119]</sup> a.) H. Schmidbaur, T. Wimmer, A. Grohmann, O. Steigelmann, G. Mueller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1607-1612; b.) A.B. Burg, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3342-3347

<sup>[120]</sup> H. Dorn, R.A. Singh, J.A. Massey, J.M. Nelson, C.A. Jaska, A.J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6669-6678

Phosphanidanion benötigte Energie anscheinend nicht kompensieren. Die Fragmentierung des Phosphoniumions [36] bei der Reaktion von [10]PPh<sub>2</sub> mit Dichlormethan steht in engem Bezug zu diesem Befund (siehe Kap. 4.2), da auch dort ein postulierter Phosphan-Phospheniumkation-Komplex unter Bildung des neutralen Phosphans und Rekombination des Diazaphosphenium-Kations und des Chloridanions zerfällt.



Schema 4.12 Umsetzung von [10]PPh<sub>2</sub> mit DMAP

#### 4.4 Oxidation und Reduktion der PP-Bindung

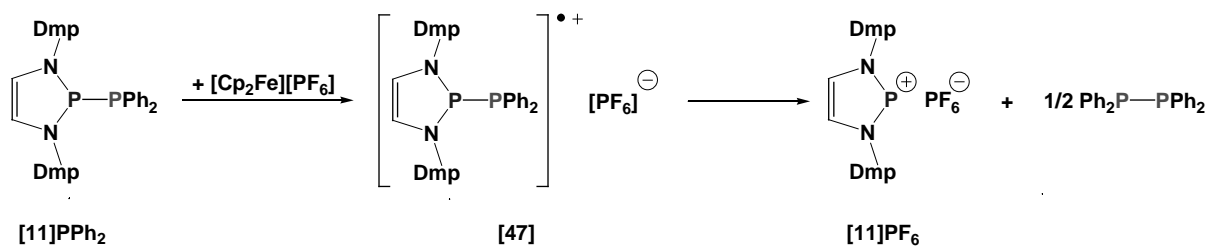
Die PP-Bindung in Diphosphanen kann in der Regel relativ einfach mit elementaren Metallen reduktiv unter Bildung zweier Phosphanidanionen gespalten werden.<sup>[121]</sup> Beispiele für eine oxidative Spaltung einer PP-Bindung sind eher selten beschrieben worden, jedoch konnten in einigen Fällen stabile Phospheniumkationen erhalten werden.<sup>[77],[122]</sup> Im Licht dieser Befunde war es von Interesse die Redox-Eigenschaften der zuvor beschriebenen Diphosphane zu untersuchen und Ähnlichkeiten mit in Literatur beschriebenen Reaktionen festzustellen.

Die Oxidation von [11]PPh<sub>2</sub> mit Ferrocenylhexafluorophosphat liefert quantitativ zwei im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtbare Produkte. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um [11]PF<sub>6</sub> und Tetraphenyldiphosphan, welche Anhand ihrer <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen identifiziert wurden. Auf eine Isolierung der beiden Produkte wurde verzichtet.

<sup>[121]</sup> G. Elsner, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. Vol 13/E1 1980, 199ff

<sup>[122]</sup> H.-G. Schäfer, W.W. Schoeller, J. Niemann, W. Haug, T. Dabisch, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7481-7484

Die Oxidation führt im ersten Schritt wahrscheinlich unter Transfer eines Elektrons vom Diphosphan **[11]PPh<sub>2</sub>** auf das Ferrocenykation zur Bildung des Radikalkations **[47]** und Ferrocen (Cp<sub>2</sub>Fe, siehe **Schema 4.13**). Es wurde kein weitergehender Versuch unternommen die Existenz von **[47]** zu beweisen. Das Radikalkation **[47]** kann dann in ein Diazaphospholenium-Kation und ein Phosphanylradikal Ph<sub>2</sub>P<sup>•</sup> zerfallen. Die entstandenen Phosphanylradikale rekombinieren im nächsten Schritt zu dem entsprechenden Diphosphan. Die Entstehung der beobachteten Produkte kann mit der höheren Kationenstabilität von **[11]** im Vergleich zu einem Diphenylphospheniumkation Ph<sub>2</sub>P<sup>+</sup> erklärt werden und reiht sich in die Ergebnisse von *Niecke et al.* ein (siehe **Kap. 3**).<sup>[77]</sup> Eine weitere Oxidation des Tetraphenyldiphosphans konnte nicht nachgewiesen werden.



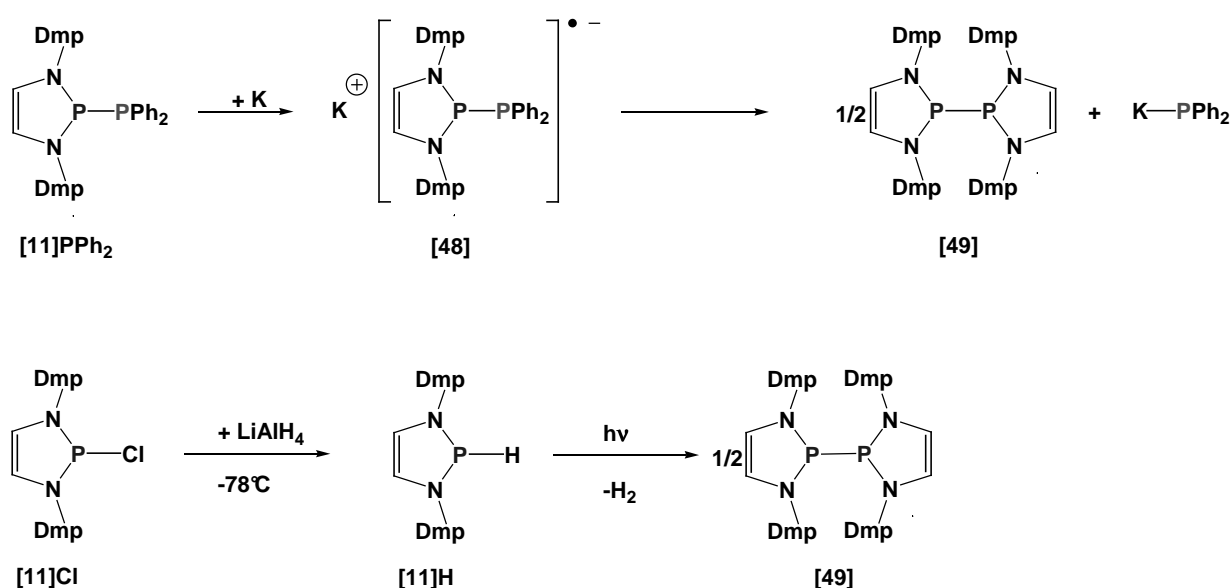
**Schema 4.13** Oxidation von **[11]PPh<sub>2</sub>**

Die Umsetzung von **[11]PPh<sub>2</sub>** mit einem Äquivalent Kalium führt gleichfalls zu zwei im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nachweisbaren Produkten (siehe **Schema 4.14**). Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal des einen Produkts liegt bei 14,7 ppm und wird dem Kaliumdiphenylphosphanid zugeordnet.<sup>[123]</sup> Die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung bei 88,3 ppm könnte einem symmetrischen Diphosphan **[49]** zugeordnet werden. Um diese Zuordnung zu untermauern, wurde **[49]** unabhängig auf einem anderen Weg synthetisiert. Durch Reduktion von **[11]Cl** mit Lithiumaluminiumhydrid bei -78°C kann das *P*-Hydrido-Diazaphospholen **[11]H** hergestellt werden, das in analoger Weise zu einer zuvor beschriebenen Symmetrisierung eines *P*-Hydrido-Diazaphospholens<sup>[124]</sup> unter Lichteinwirkung innerhalb von 24 Stunden unter Wasserstoffeliminierung zu **[49]** dimerisiert. Die NMR-spektroskopischen Daten der auf den beiden Wegen erhaltenen Verbindungen stimmen gut überein.

<sup>[123]</sup> Y. Yokoyama, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3485-3490

<sup>[124]</sup> A. Haghverdi, *Doktorarbeit* **2000**, Bonn

Die Entstehung der beobachteten Produkte kann dadurch erklärt werden, dass im ersten Schritt ein Elektron vom Kalium auf das Diphosphan **[11]PPh<sub>2</sub>** unter Bildung des Radikalanions **[48]** übertragen wird. Dieses ist nicht stabil und zerfällt weiter in das stabilere Diphenylphosphanid und ein Diazaphosphenylradikal. Letzteres dime- risiert unter Bildung des symmetrischen Diphosphans **[49]**. In der Reaktionslösung konnten weder Tetraphenyldiphosphan, das bei der Dimerisierung zweier Diphe- nylphosphanylradikale entstehen würde, noch ein <sup>31</sup>P-NMR-Signal eines hypotheti- schen bisaminosubstituierten Phosphanids identifiziert werden.



**Schema 4.14** Reduktion von **[11]PPh<sub>2</sub>** und Synthese von **[49]**

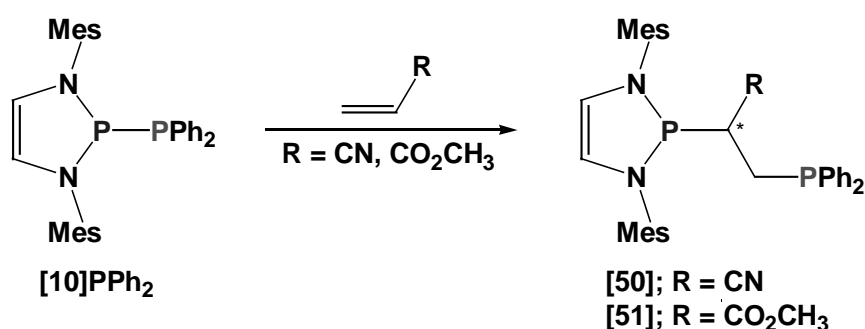
## 4.5 Addition an elektronenarme Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen

### Ethylen- und Z-Ethyliden-1,2-Bisphosphane:

Das Design von Bisphosphanen mit einer definierten Regio- und Stereochemie spielt eine entscheidende Rolle für den Aufbau katalytisch aktiver Metallkomplexe. Die Herstellung von Bisphosphanen mit zwei sterisch und elektronisch unterschiedlichen Phosphordonorzentren erfolgt zumeist über eine aufwendige mehrstufige Synthe-

se.<sup>[125]</sup> Die selektive Addition einer polarisierten PP-Bindung an polarisierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme könnte einen neuen und einfacheren Zugang zu Bisphosphanen darstellen.

Bei der Umsetzung von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Acrylnitril bzw. Acrylsäuremethylester in Acetonitril findet eine Reaktion bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden statt. Die Aufklärung der Konstitution der Additionsprodukte als die Bisphosphane **[50]** und **[51]** (siehe **Schema 4.15**) erfolgte mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Die Diazaphospholen-Phosphoratome zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum chemische Verschiebungen von 99,5 ppm in **[50]** bzw. 102,6 ppm in **[51]**, die Signale der Phosphanyl-Phosphoratome erscheinen bei -15,5 bzw. -13,4 ppm. Die <sup>3</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten betragen 17,9 Hz bzw. 11,8 Hz. Die Addition erfolgt regiospezifisch und liefert ausschließlich das Produkt, in dem sich der Diazaphospholenrest an dem Kohlenstoffatom mit der elektronenziehenden Gruppe befindet. Die Richtung der Addition entspricht dem angesichts der Polaritäten beider Reaktionspartner erwarteten Verlauf. Bemerkenswert ist die geringe Temperatur, bei der die Addition der Diphosphane an die CC-Doppelbindung stattfindet, da bei den wenigen in der literaturbekannten Additionen von Diphosphanen an Doppelbindungen drastischere Reaktionsbedingungen benötigt werden.<sup>[97]</sup>

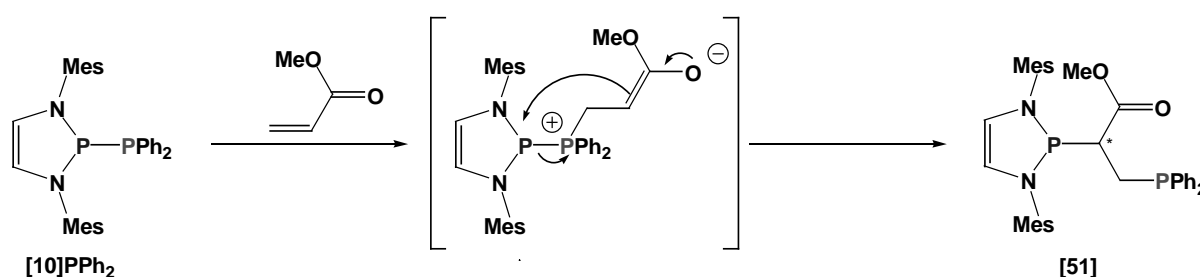


**Schema 4.15** Umsetzungen von **[10]PPh<sub>2</sub>** mit Acrylsäurederivaten

Der Reaktionsmechanismus beinhaltet im ersten Schritt vermutlich die Bildung eines Phosphonio-substituierten Enolats, welches durch Anlagerung des Diphosphans an die CC-Doppelbindung erhalten wird (siehe **Schema 4.16**). Die Knüpfung der Phos-

<sup>[125]</sup> a.) W.J. Tang, X.M. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3069; b.) K. Inoguchi, S. Sakuraba, K. Achiwa, *Synlett* **1992**, 169-178; c.) K.V.L. Crepy, T. Imamoto, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 1-40; d.) Y. Yamanoi, T. Imanato, *Rev. Heteroatom Chem.* **1999**, *20*, 227-248

phor-Kohlenstoff-Bindung erfolgt dabei zum nucleophileren Phosphoratom des Phosphanylsubstituenten. Dieser Schritt steht sowohl in enger Verwandtschaft mit der gängigen Reaktion zwischen tertiären Phosphanen und aktivierten Alkenen oder Alkinen, der zum Aufbau von Yliden genutzt wird,<sup>[126]</sup> als auch mit dem Schlüsselschritt der *Morita-Baylis-Hillmann*-Reaktion, bei der eine CC-Bindung durch Umsetzung eines elektronenarmen Alkens (z.B. Acrylsäureester oder Acrylnitril) mit einem Aldehyd unter Katalyse durch ein tertiäres Phosphan geknüpft wird.<sup>[127]</sup> Der Unterschied der hier untersuchten Reaktion zu den genannten Präzedenzfällen ergibt sich im zweiten Schritt: während sich bei der *Morita-Baylis-Hillman*-Reaktion die Addition des Kohlenstoff-Nucleophils an das Substrat gefolgt von der Abspaltung des Phosphans anschließt, erfolgt im hier vorliegenden Fall eine Wanderung des Diazaphospholenrests in die  $\beta$ -Position. Dies ist damit zu erklären, dass das Diazaphospholenium-Kation eine hohe Stabilität besitzt und daher eine gute Abgangsgruppe ist. Die Verschiebung kann mit einer Silylwanderung<sup>[128]</sup> oder einer prototropen Umlagerung verglichen werden.



**Schema 4.16** Möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von **[51]**

Bei der Addition eines Diphosphans an eine CC-Dreifachbindung gewinnt neben der Steuerung der Regioselektivität auch die der Stereoselektivität an Bedeutung, da das Additionsprodukt über eine sowohl *E*- wie auch *Z*-konfigurierte Doppelbindung verfügen kann. Die innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur ablaufende Umsetzung von **[11]PPh<sub>2</sub>** mit Propiolsäureethylester liefert das Bisphosphan **[52]** (siehe **Schema 4.17**) als einziges spektroskopisch nachweisbares Produkt, das nach Aufarbeitung in 85% Ausbeute isoliert wurde. Die Konstitution des Produkts wurde mit-

<sup>[126]</sup> a.) O.I. Kolodiazhnyi, Phosphorus Ylides – *Chemistry and Application in Organic Synthesis*, **1999**, Wiley-VCH, 1. Aufl., 43-51; b.) A.W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, **1993**, Wiley-VCH, 1. Aufl., 116-118

<sup>[127]</sup> K. Morita, Z. Suzuki, H. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 2815ff

<sup>[128]</sup> M. Kira, T. Iwamoto, *Chemistry of Organic Silicon Compounds* **2001**, *3*, 853-948

tels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Das Diazaphospholen- und das Phosphanyl-Phosphoratom zeigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von 83,2 ppm bzw. -25,9 ppm. Die mit 188 Hz bemerkenswert große  $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante unterstützt das Vorliegen eines *Z*-substituierten Alkens und resultiert wahrscheinlich als Folge einer through-space-Kopplung, die über die räumlich in enger Nachbarschaft befindlichen freien Elektronenpaare der beiden Phosphoratome vermittelt wird und auf das Vorliegen einer Vorzugskonformation mit *cisoider*-Stellung der freien Elektronenpaare an den Phosphanylgruppen hinweist (siehe **Schema 4.17**).

Das Diphosphan **[11]PPh<sub>2</sub>** reagiert mit Tetrolsäuremethylester bei 50 °C innerhalb von 72 Stunden in analoger Weise zum Bisphosphan **[53]**, **[11]PHMes\*** mit Propiolsäureethylester innerhalb von 3 Stunden bei 60°C zu **[54]**. Beide Produkte wurden in situ anhand ihrer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten identifiziert. Die Verschiebungen der Diazaphospholen-Phosphoratome zeigen vergleichbare Werte wie in **[52]**, das Phosphanylphosphoratom in **[54]** ist weiter hochfeldverschoben ( $\delta = -77,0$ ). Die PP-Kopplungskonstante in **[54]** zeigt einen vergleichbaren Wert wie **[52]**, während sie in **[53]** mit 255 Hz noch größer wird. Eine Isolierung der Produkte wurde bislang durch die äußerst gute Löslichkeit von **[53]** und **[54]** in organischen Lösemitteln verhindert.

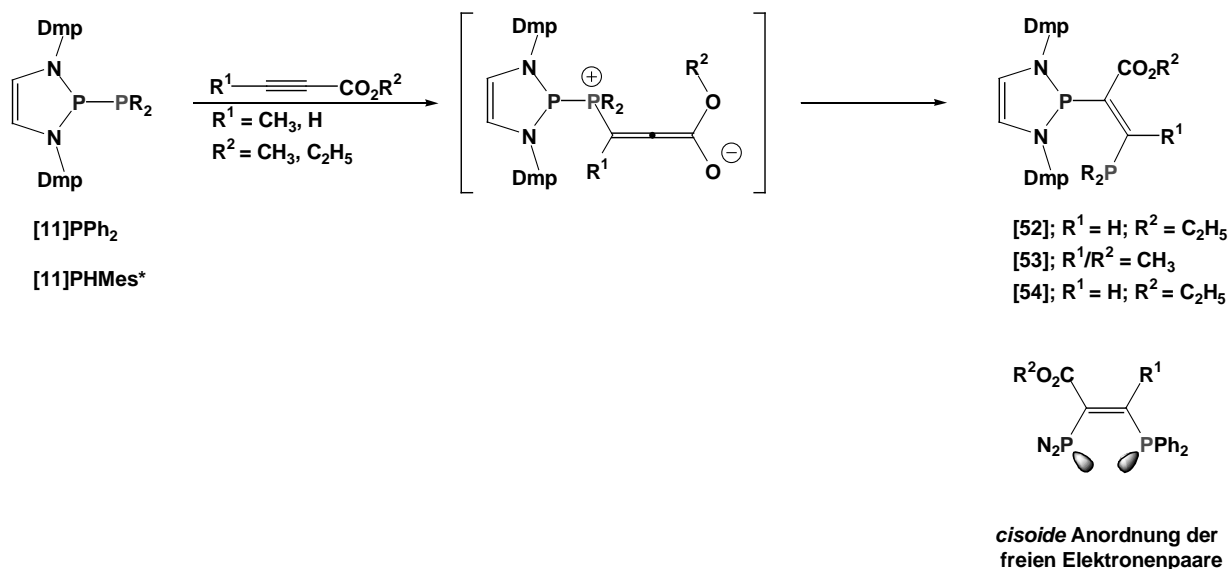
Die erhöhte Reaktionszeit bei der Addition von **[11]PPh<sub>2</sub>** an den Tetrolsäuremethylester könnte auf den Ersatz des Wasserstoffatoms im Propiolsäureethylester durch eine Methylgruppe zurückzuführen sein. Unter der Annahme, dass wie bei der zuvor beschriebenen Addition von **[10]PPh<sub>2</sub>** an den Acrylsäuremethylester zuerst eine Koordination des Phosphoratoms der Diphenylphosphanylgruppe an das positiv polarisierte Kohlenstoffatom der CC-Dreifachbindung erfolgt, sollte ein größerer sterischer Anspruch des Alkins die Reaktion erschweren. Die größere  $J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante in **[53]** könnte auf eine räumlich noch nähere Anordnung der freien Elektronenpaare und damit eine geringere sterische Flexibilität der Phosphanylgruppen hinweisen.

Dass die Phospholyl-substituierten Verbindungen **[11]Phos** bzw. **[28]** nicht an Alkine addieren, steht im Einklang mit der Annahme, dass das Phosphoratom in Phospholen weniger nucleophil als in Phosphanen und daher die Bildung eines Addukts zwischen dem Phosphoratom des Phosphols und der Dreifachbindung weniger begünstigt ist.<sup>[129]</sup>

---

<sup>[129]</sup> F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* **2001**, Pergamon Press





**Schema 4.17** Umsetzungen von Diphosphanen mit aktivierten Alkinen und Skizze der *cisoiden* Anordnung der freien Elektronenpaare der Phosphoratome

Die Addition Phosphanyl-substituierter Diazaphospholene an Olefine und Alkine stellt insgesamt einen neuen, einfachen und regioselektiven Zugang zu Ethylen-1,2-bisphosphanen und *Z*-substituierten Ethyliden-1,2-bisphosphanen dar. Da bei dem Aufbau der Ethylen-1,2-bisphosphane durch Addition des Diphosphans an die CC-Doppelbindung ein stereogenes Kohlenstoffzentrum aufgebaut wird und bisher keine chirale Information im Diphosphan vorhanden ist, fällt das Produkt als racemisches Gemisch von *R*- und *S*-Stereoisomeren an. Die Synthese und Verwendung chiraler Diphosphane für die zuvor beschriebene Additionsreaktion wäre daher von Interesse, um zu enantiomerenreinen Bisphosphanliganden zu gelangen und deren Anwendbarkeit als Liganden in metallkatalysierten enantioselektiven Transformationen zu testen.

Die in der Literatur beschriebenen Synthesen für *Z*-Ethyliiden-1,2-bisphosphane erzeugen den Liganden zumeist in der Koordinationssphäre eines Metalls, z.B. durch radikalische Addition eines sekundären Phosphans an die CC-Dreifachbindung eines Alkynylphosphan-Platin-Komplexes.<sup>[130]</sup> Um den freien Liganden zu erhalten, muss anschließend das Metalltemplat (z.B. durch Umsetzung mit Cyanidionen) aus dem Komplex herausgelöst werden. Die *cis*-Hydrierung eines Bisphosphanylacetylen<sup>[131]</sup>

<sup>[130]</sup> A.J. Carty, D.K. Johnson, S.K. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *101*, 5612-5619

<sup>[131]</sup> B. Demerseman, P. Le Coupanec, P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, C35-C38

oder die Ringöffnung eines 1,2-Diphosphetens mit einem Lithiumorganyl und anschließender Alkylierung ist ebenso beschrieben worden.<sup>[132]</sup>

Ein weiterer wichtiger Aspekt der hier beschriebenen Ergebnisse ist die erstmals in einem Schritt gelungene Einführung zweier sterisch und elektronisch differenzierter Phosphanylgruppen. Die Einführung chiraler Substituenten in die Diphosphane würde es hier ebenso wie bei den Ethylen-1,2-bisphosphane erlauben chirale *Z*-Ethyliden-1,2-bisphosphane zu erzeugen. Weiter sollte der Ersatz des Diphenylphosphanylrestes in **[11]PPh<sub>2</sub>** gegen einen Dialkylphosphanylrest und die Addition des so erhaltenen Diphosphans an elektronenarme CC-Mehrfachbindungen die Einführung eines wesentlich basischeren Phosphoratoms in die Bisphosphanliganden erlauben.<sup>[133]</sup>

#### Versuche zur Synthese von *E*-substituierten Ethyliden-1,2-bisphosphanen:

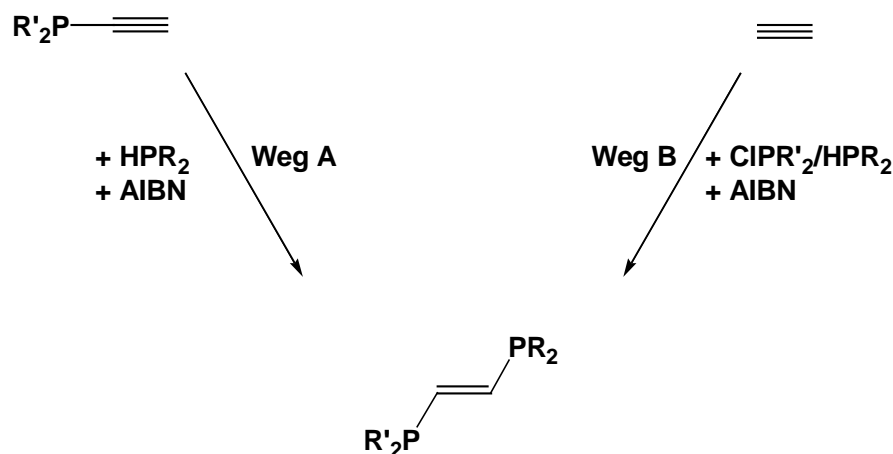
Die Synthese analog substituierter *E*-Ethyliden-1,2-bisphosphane würde die Einstellung der Konfiguration an der CC-Doppelbindung je nach Bedarf ermöglichen, wobei diese Verbindungen Interesse unter anderem als Bausteine für selbstorganisierende Koordinationspolymere gewonnen haben.<sup>[134]</sup> Einen möglichen Zugang zu *E*-substituierten Ethyliden-1,2-bisphosphanen stellt die radikalische Addition der PH-Bindung eines sekundären Phosphans an ein Alkynylphosphan dar (siehe **Schema 4.18**, Weg A). Eine alternative Reaktionsführung ist eine Synthese über eine Dreikomponentenreaktion (siehe **Schema 4.18**, Weg B) analog zur Herstellung *Z*-Bis(thiophosphanyl)-substituierter Alkene, wie sie vor kurzen in der Literatur beschrieben wurde.<sup>[135]</sup>

<sup>[132]</sup> C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* **1986**, *5*, 623-630

<sup>[133]</sup> a.) O. Kuhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693-704; b.) M.M. Rahman, H.Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W.P. Giering, *Organomet.* **1989**, *8*, 1-7

<sup>[134]</sup> a.) M.-C. Brandys, R.J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4839-4840; b.) M.-C. Brandys, R.J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3946-3950; c.) W.J. Hunks, J. Lapierre, H.A. Jenkins, R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2885-2889; d.) E. Lozano, M. Nieuwenhuyzen, S.L. James, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2644-2651; e.) A.S. DelNegro, S.M. Woessner, B.P. Sullivan, D.M. Dattelbaum, J.R. Schoonover, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5056-5057

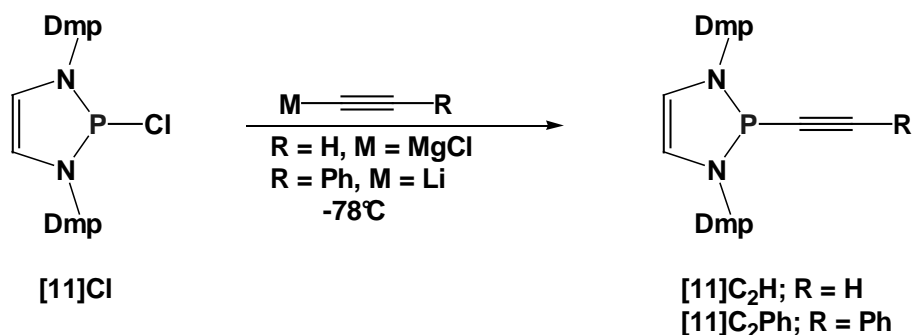
<sup>[135]</sup> A. Sato, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1722-1724



**Schema 4.18** Mögliche Synthesewege zu *E*-Ethyliden-1,2-bisphosphanen

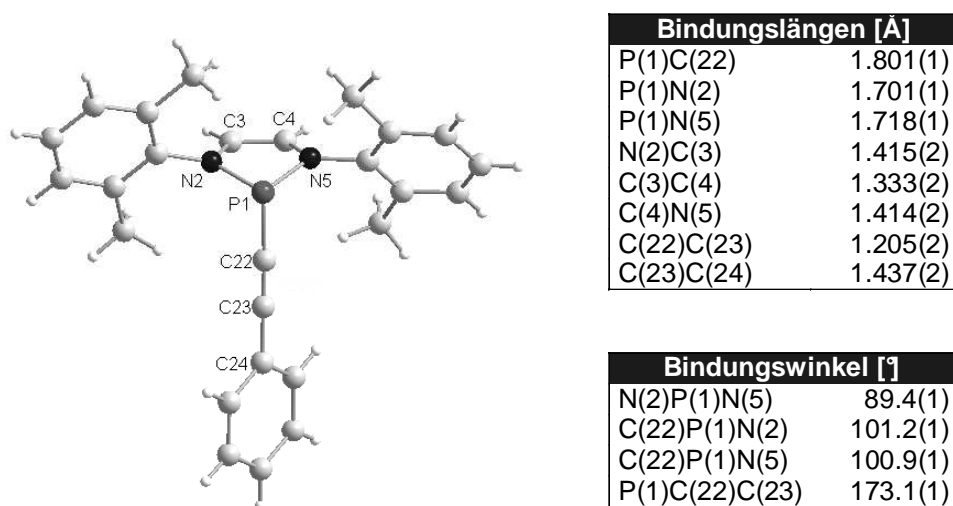
Die für die radikalische Addition nach Weg A benötigten 2-Alkynyl-1,3,2-diazaphospholene lassen sich relativ leicht durch Salzeliminierung aus den Chloro-diazaphospholen **[11]Cl** und Ethynylmagnesiumchlorid oder Lithiumphenylethynylid herstellen. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **[11]C<sub>2</sub>H** und **[11]C<sub>2</sub>Ph** hergestellt, welche sich durch die relative sterische Abschirmung der CC-Dreifachbindung unterscheiden (siehe **Schema 4.19**). Beide Verbindungen werden nach Aufarbeitung als gelbe Pulver in Ausbeuten 70% bzw. 87% erhalten. Die Alkynylphosphane zeigen <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen um 59 ppm, die im Vergleich zu acyclischen Alkynyl-diaminophosphanen mit Verschiebungen zwischen 60 und 70 ppm<sup>[136]</sup> leicht hochfeldverschoben sind. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten zeigen keine Auffälligkeiten.

<sup>[136]</sup> a.) Y. Huang, A.E Sopchik, A.M. Arif, W.G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4031-4039; b.) E. Fluck, K. Bieger, G. Heckmann, F. Weller, H. Boegge, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *90*, 59-78; C.) M.S.M. Timmer, H. Ovaa, D.V. Filippov, G.A. van der Marel, J.H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8231-8234; d.) E. Fluck, P. Kuhm, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *42*, 123-134



**Schema 4.19** Umsetzungen von **[11]Cl** mit metallierten Alkinen

Durch Kristallisation aus einer 2:1-Mischung von n-Hexan und Tetrahydrofuran bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden von **[11]C<sub>2</sub>Ph** geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen. Eine Abbildung der Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 4.1** gezeigt. Der 1,3,2-Diazaphospholenring nimmt eine envelope-Konformation ein, wobei der Phenylethynylrest eine flagpole-Position besetzt. Die exocyclische PC-Bindung ist mit ca. 1,801 Å länger als in vergleichbaren Alkynylphosphanen, für die Bindungslängen von 1,72 bis 1,79 Å beobachtet werden.<sup>[137]</sup> Die Länge der CC-Dreifachbindung von 1,205 Å und die Abweichung des PCC-Bindungswinkel (173,1°) vom Idealwert von 180° entsprechen den für andere Alkynylphosphane bekannten Strukturmerkmalen.



**Abbildung 4.1** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[11]C<sub>2</sub>Ph**

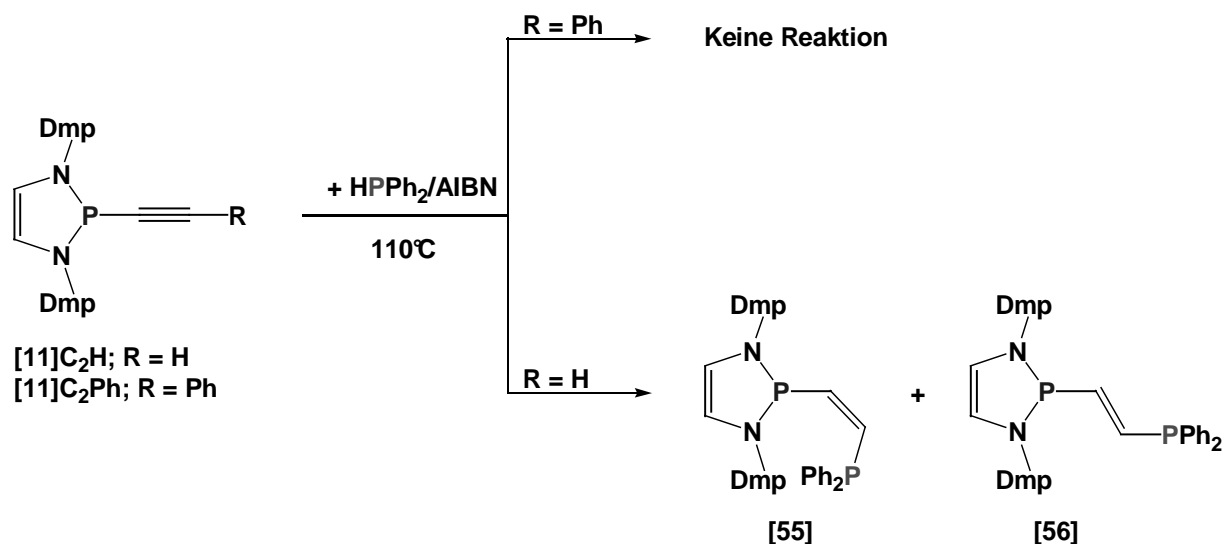
<sup>[137]</sup> Ergebnis einer CSD-Datenbank Recherche nach den CC-Bindungsabständen in Alkynylphosphanen des Typs R<sub>2</sub>PCCR

Zur Realisierung der Darstellung eines *E*-Ethynyliden-1,2-bisphosphans wurde zuerst der Versuch unternommen Diphenylphosphan radikalisch an die CC-Dreifachbindung von **[11]C<sub>2</sub>Ph** zu addieren (siehe **Schema 4.20**). Dazu wurde eine stöchiometrische Mischung beider Komponenten in Gegenwart von 10 mol% AIBN als Radikalinitiator in Toluol 8 Stunden lang auf 110°C erhitzt. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte keinen Umsatz zum gewünschten Bisphosphan; als einziges Reaktionsprodukt neben den Edukten konnte das durch Dimerisierung intermediär gebildeter Phosphanylradikale entstandene Tetraphenyldiphosphan nachgewiesen werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die Dreifachbindung durch den Phenylsubstituenten sterisch so stark abgeschirmt wird, dass ein Angriff der Radikale an der Dreifachbindung unterbunden wird.

Ausgehend von dieser Hypothese wurde die Reaktion mit der Verbindung **[11]C<sub>2</sub>H** wiederholt (siehe **Schema 4.20**). Erwartungsgemäß können zwei Produkte nachgewiesen werden, deren Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum jeweils als AB-System erscheinen. Das Produkt **[55]** weist mit zwei Verschiebungen bei ca. 76 ppm und –26 ppm mit einer PP-Kopplungskonstanten von ungefähr 159 Hz sehr ähnliche Werte wie das *Z*-substituierte Bisphosphan **[52]** auf. Die Abnahme der Größe der Kopplungskonstanten kann auf einen geringeren sterischen Anspruch der weiteren Substituenten an der CC-Doppelbindung von **[55]** und die damit verbundene größere Flexibilität der Phosphanylsubstituenten zurückgeführt werden. Weiter weist auch das *Z*-Vinyl-bis(diphenylphosphan) eine <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von –23,1 ppm auf, die in einem ähnlichen Bereich wie die Verschiebung des Phosphanyl-Phosphoratoms in **[55]** liegt.<sup>[138]</sup> Das zweite Produkt zeigt chemische Verschiebungen von ca. 87 ppm und –7 ppm sowie eine Kopplungskonstante von 7 Hz. Die deutlich verringerte PP-Kopplungskonstante ist im Einklang mit dem Vorliegen des *E*-konfigurierten Ethyliden-bisphosphans **[56]**. Das *E*-Vinyl-bis(diphenylphosphan) zeigt ein Signal bei –7,6 ppm.<sup>[138]</sup> Das durch Integration der <sup>31</sup>P-NMR-Signale bestimmte Verhältnis zwischen *Z*- und *E*-Konformer liegt bei 5:2 und impliziert, dass das *Z*-Konformer eine größere thermodynamische Stabilität besitzt. Versuche zur Trennung von **[55]** und **[56]** durch fraktioniertes Ausfällen schlugen bislang aufgrund der ähnlichen Lösungseigenschaften beider Verbindungen in organischen Lösemitteln fehl.

---

<sup>[138]</sup> M. Duncan, M.J. Gallagher, *Org. Magn. Reson.* **1981**, *15*, 37-42



**Schema 4.20** Versuche zur radikalischen Addition von  $\text{HPPH}_2$  an  $\text{[11]C}_2\text{Ph}$  und  $\text{[11]C}_2\text{H}$

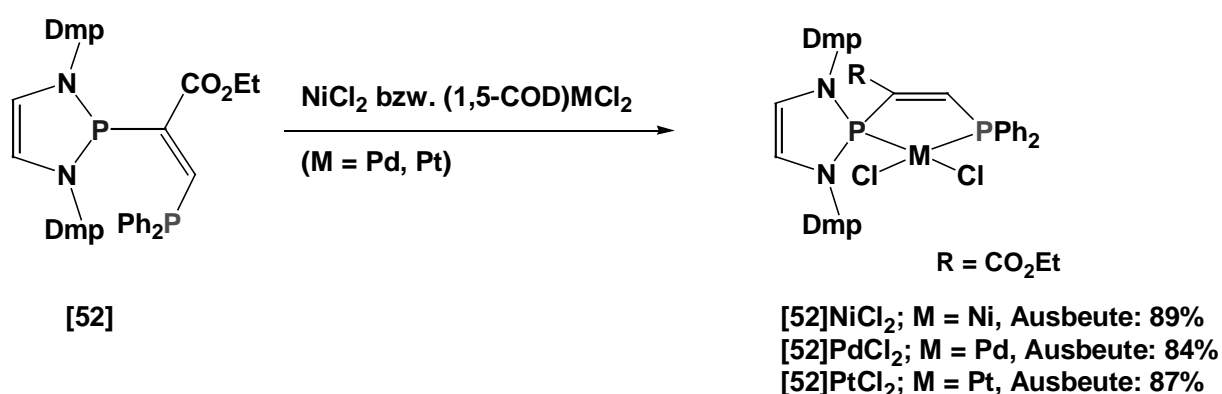
Versuche zur Synthese von Ethylden-1,2-bisphosphanen über den Weg B, welcher über eine in situ verlaufende Kupplung eines *P*-Chloro-Diazaphospholens mit Diphenylphosphan und anschließende radikalische Addition an eine CC-Dreifachbindung zu den gewünschten Bisphosphanen führen soll,<sup>[135]</sup> wurden mit 1- und 3-Hexin als Alkinkomponente und AIBN als Radikalstarter bei 110°C durchgeführt. In beiden Reaktionen wurde keine Bildung des gewünschten Produkts beobachtet. Neben den Edukten konnte lediglich das durch Dimerisierung intermediär gebildeter Phosphanylradikale entstandene Tetraphenyldiphosphan als einziges Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Synthese von *E*-Ethylden-1,2-bisphosphanen prinzipiell über die radikalische Addition von Diphenylphosphan an die Dreifachbindung von  $\text{[11]C}_2\text{H}$  möglich ist, eine Abtrennung von dem gleichzeitig entstehenden *Z*-Ethylden-1,2-bisphosphanen bisher jedoch nicht gelang. Eine Optimierung der erhaltenen Produktverteilung in Richtung des *E*-Ethylden-1,2-bisphosphans durch Variation der Reaktionsbedingungen ist erstrebenswert.

#### Komplexchemische Eigenschaften von [52]:

Das Bisphosphan **[52]** stellt einen ausgezeichneten Liganden für die Komplexierung von Übergangsmetallen dar. Um dies zu demonstrieren, wurden erste Versuche un-

ternommen, Komplexe mit den Übergangsmetallen der Gruppe 10 herzustellen. Die Umsetzung von äquimolaren Mengen **[52]** mit wasserfreiem Nickel(II)chlorid bzw. den 1,5-Cyclooctadien-Komplexen von Palladium(II)- und Platin(II)chlorid führt zu den Komplexen **[52]NiCl<sub>2</sub>**, **[52]PdCl<sub>2</sub>** und **[52]PtCl<sub>2</sub>**, welche in Form dunkelroter Pulver in Ausbeuten von 84 bis 89% isoliert werden können (siehe **Schema 4.21**). Sämtliche Verbindungen wurden durch spektroskopische und analytische Techniken charakterisiert. Die Zuordnung der Signale der einzelnen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome erfolgte durch 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie.



**Schema 4.21** Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit **[52]** als Liganden

Die <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen der Komplexe sind gegenüber denen des freien Liganden sämtlich tieffeldverschoben. Die Koordinationsverschiebungen der Diazaphospholen-Phosphoratome betragen dabei nur 3 bis 25 ppm, die der Phosphanyl-Phosphoratome dagegen 70 bis 90 ppm (siehe **Tab. 4.1**). Die <sup>195</sup>Pt-NMR-Verschiebung von **[52]PtCl<sub>2</sub>** beträgt -4420 ppm, was in dem erwarteten Bereich für *cis*-Phosphan-Platinkomplexe mit tertiären Alkyl- oder Arylphosphanen liegt.<sup>[139]</sup> Die Koordination eines Diaminophosphans wie in **[52]PtCl<sub>2</sub>** hat damit offensichtlich wenig Einfluss auf die <sup>195</sup>Pt-NMR-Verschiebung, während aus dem Ersatz der beiden Phosphane durch Phosphitliganden eine Hochfeldverschiebung des Platinsignals resultiert.<sup>[140]</sup> Die <sup>1</sup>J<sub>Pt</sub>-Kopplungskonstante zum Diazaphospholen-Phosphoratom beträgt 4720 Hz und ist um ungefähr 150 Hz größer als die in der Literatur beschrie-

<sup>[139]</sup> P.S. Pregosin, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, 1991, Elsevier, 252

<sup>[140]</sup> P.S. Pregosin, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, 1991, Elsevier, 253

benen Werte für Bis-1,3,2-diazaphospholidin-dichloro-platin(II)-Komplexe.<sup>[141]</sup> Die  $^1J_{\text{PPt}}$ -Kopplung zum Phosphanyl-Phosphoratom liegt mit 3548 Hz im üblichen Bereich.<sup>[142]</sup>

	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	$^1J_{\text{PPt}}$ [Hz]	$^1J_{\text{PPt}}$ [Hz]
<b>[52]</b>	83,2	-25,9	188,0	-	-
<b>[52]NiCl<sub>2</sub></b>	112,2	50,6	-	-	-
<b>[52]PdCl<sub>2</sub></b>	108,6	62,2	20,0	-	-
<b>[52]PtCl<sub>2</sub></b>	86,7	35,7	3,7	4720	3548

**Tabelle 4.1** Ausgewählte NMR-Daten von **[52]**, in  $d_6$ -Benzen **[52]NiCl<sub>2</sub>**, **[52]PdCl<sub>2</sub>** und **[52]PtCl<sub>2</sub>**

Einkristalle der Kokristallisate **[52]NiCl<sub>2</sub>\*THF** und **[52]PdCl<sub>2</sub>\*CH<sub>3</sub>CN** wurden aus Mischungen von Tetrahydrofuran und Acetonitril und im Falle von **[52]PtCl<sub>2</sub>\*2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** aus Toluol und Acetonitril bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Alle Verbindungen zeigen ähnliche Charakteristika in der Kristallstruktur und kristallisieren zudem in der monoklinen Raumgruppe  $P\ 2_1/n$ . Die Molekülstruktur von **[52]PdCl<sub>2</sub>\*CH<sub>3</sub>CN** ist in **Abbildung 4.2** aufgezeigt und ausgewählte Bindungsparameter aller drei Komplexe sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst. In allen drei Komplexen liegen isolierte Moleküle vor, die keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen eingehen. Die P(1)M- und P(2)M-Abstände unterscheiden sich kaum von einander und liegen in dem für analoge Metallkomplexe mit chelatisierenden 1,2-Bisphosphanen erwarteten Bereich.<sup>[143]</sup> Die MCl-Bindungslängen<sup>[144]</sup> liegen ebenfalls im Erwartungsbereich, allerdings sind in allen drei Komplexen die MCl(1)-Bindungen (*trans* zur Phosphanylgruppe) um 1 bis 2 pm kürzer als die MCl(2)-Bindungen (*trans* zur Diazaphospholengruppe). Die Längen der CC-Bindungen im Rückgrat des Liganden liegen im typischen Bereich von CC-Doppelbindungen. Die endocyclischen Bindungslängen der Diazaphospholeneinheiten weisen untereinander keine großen Unterschiede auf. Die PN-Bindungslängen

<sup>[141]</sup> I.C.F. Vasconcelos, G.K. Anderson, N.P. Rath, C.D. Spilling, *Tetrahedron Asymm.* **1998**, 9, 927-935

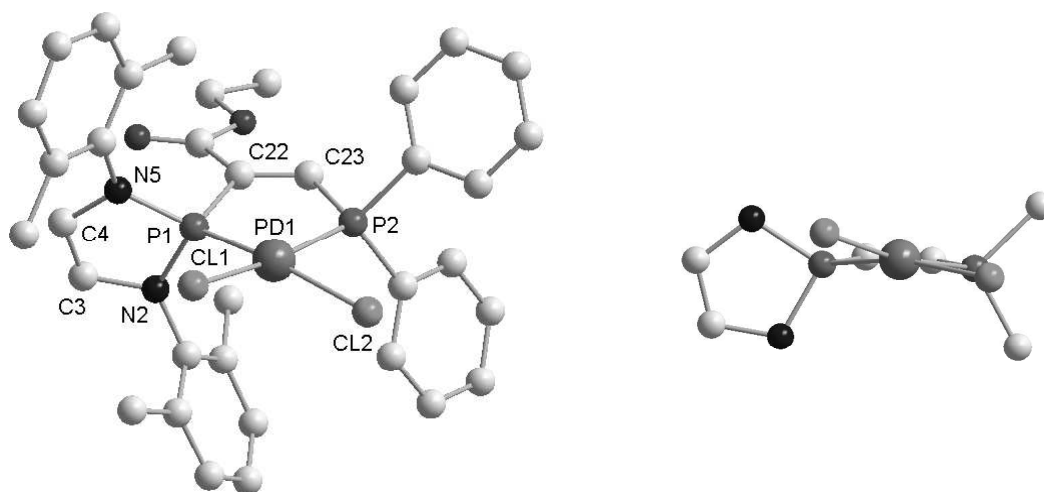
<sup>[142]</sup> a.) W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, R. Haid, C. Langes, A. Rieder, P. Brügeller, *Polyhedron* **1998**, 17, 3211-3220; b.) L. Dahlenburg, S. Mertel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 221-243

<sup>[143]</sup> Ergebnis einer CSD-Datenbank Recherche für Komplexe des Typs  $(R_2PCCPR_2)MCl_2$ :  $d(\text{PNi}) = 2,15 \pm 0,03\text{ \AA}$ ;  $d(\text{PPd}) = 2,24 \pm 0,02\text{ \AA}$ ;  $d(\text{PPt}) = 2,22 \pm 0,02\text{ \AA}$

<sup>[144]</sup> Ergebnis einer CSD-Datenbank Recherche für Komplexe des Typs  $(R_2PCCPR_2)MCl_2$ :  $d(\text{NiCl}) = 2,21 \pm 0,05\text{ \AA}$ ;  $d(\text{PdCl}) = 2,37 \pm 0,03\text{ \AA}$ ;  $d(\text{PtCl}) = 2,36 \pm 0,03\text{ \AA}$



liegen zwischen 1,68 und 1,70 Å, die NC-Bindungslängen zwischen 1,41 und 1,42 Å und die CC-Bindungslängen um 1,32 Å. Die exocyclischen P(1)C(22)-Bindungen des Diazaphospholenrings besitzen Abstände zwischen 1,85 und 1,86 Å und liegen im erwarteten Bereich für eine PC-Einfachbindung ( $d(\text{PC}) = 1,86 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ).<sup>[145]</sup>



**Abbildung 4.2** Molekülstruktur von **[52]PdCl<sub>2</sub>\*CH<sub>3</sub>CN** (links; H-Atome und Lösemittelmolekül zur Übersichtlichkeit weggelassen) und reduzierte Darstellung der Koordinationsgeometrie am Metall (rechts)

	d(P1M1) [Å]	d(P2M1) [Å]	d(Cl1M1) [Å]	d(Cl2M1) [Å]	d(P1C22) [Å]	d(C22C23) [Å]
<b>[52]NiCl<sub>2</sub>*THF</b>	2.133(1)	2.134(1)	2.194(1)	2.208(1)	1.848(3)	1.321(4)
<b>[52]PdCl<sub>2</sub>*CH<sub>3</sub>CN</b>	2.221(1)	2.212(1)	2.348(1)	2.363(1)	1.852(2)	1.330(2)
<b>[52]PtCl<sub>2</sub>*2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	2.200(1)	2.204(1)	2.345(1)	2.363(1)	1.859(4)	1.324(5)

**Tabelle 4.2** Ausgewählte Bindungsparameter von **[52]NiCl<sub>2</sub>\*THF**, **[52]PdCl<sub>2</sub>\*CH<sub>3</sub>CN** und **[52]PtCl<sub>2</sub>\*2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

Die Winkelsumme am zentralen Metallatom ist in allen drei Metallkomplexen nur geringfügig größer als der erwartete Wert von 360°, je doch weichen die Geometrie von einer quadratisch-planaren Anordnung signifikant ab. Die geometrische Verzerrung resultiert aus einer Verdrillung der beiden Ebenen, die durch die PMP- und CIMCl-Atome aufgespannt werden. Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen beträgt in

<sup>[145]</sup> Ergebnis einer ICSD-Datenbankrecherche für R<sub>3</sub>C-PR<sub>2</sub>

**[52]NiCl<sub>2</sub>\*THF** 15,7°, in **[52]PdCl<sub>2</sub>\*CH<sub>3</sub>CN** 14,2° und in **[52]PtCl<sub>2</sub>\*2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** 12,1°. Die genauere Betrachtung der Bindungswinkel am Metall offenbart, dass die Winkel P(1)M(1)P(2) und P(2)M(1)Cl(2) in allen drei Verbindungen ähnliche Werte aufweisen, dagegen vom Nickel zum Platin hin die Winkel Cl(1)M(1)Cl(2) abnehmen und gleichzeitig die Winkel P(1)M(1)Cl(1) zunehmen (siehe **Tab. 4.3**). Der Bisswinkel des Bisphosphanliganden ist in allen drei Komplexen ähnlich und vergleichbar mit dem Bisswinkel des Bisphosphanliganden in den Komplexen *cis*-(PPh<sub>2</sub>P-CH=CH-PPh<sub>2</sub>)MCl<sub>2</sub>, bei denen eine ähnliche Verzerrung der Koordinationsgeometrie des Metallatoms beobachtet wird.<sup>[146]</sup> Eine hinreichende Erklärung für diesen Effekt kann nicht gefunden werden.

	$\angle$ P1M1P2	$\angle$ Cl1M1Cl2	$\angle$ P1M1Cl1	$\angle$ P2M1Cl2	$\angle^*$	$\Sigma_{\angle M1}$
	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]
<b>[52]NiCl<sub>2</sub>*THF</b>	88.04(3)	95.06(3)	92.51(3)	86.51(3)	15.7	362.1
<b>[52]PdCl<sub>2</sub>*CH<sub>3</sub>CN</b>	87.08(2)	93.23(2)	94.93(2)	86.35(2)	14.2	361.6
<b>[52]PtCl<sub>2</sub>*2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	88.17(4)	90.13(4)	95.92(4)	86.89(4)	12.1	361.1

**Tabelle 4.3** Ausgewählte Bindungsparameter von **[52]NiCl<sub>2</sub>\*THF**, **[52]PdCl<sub>2</sub>\*CH<sub>3</sub>CN** und **[52]PtCl<sub>2</sub>\*2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

\* Winkel zwischen den Ebenen, die durch P1M1P2 bzw. Cl1M1Cl2 aufgespannt werden

## 4.6 Addition Phosphanyl-substituierter Diazaphospholene an die CN-Dreifachbindung von Acetonitril

### Addition an Acetonitril:

Die Umsetzung von **[11]PPh<sub>2</sub>** mit Alkinen hat gezeigt, dass eine regioselektive Addition an polare CC-Dreifachbindungen möglich ist. Dieses Konzept sollte auf heteronukleare Dreifachbindungen erweitert werden. Zu diesem Zweck wurden **[11]PPh<sub>2</sub>** und **[10]Phos** mit Acetonitril umgesetzt, welches per se eine polarisierte und sterisch

<sup>[146]</sup> a.) W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, R. Haid, P. Bruegeller, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2827-2835; b.) R. Haid, R. Gutmann, G. Czermak, C. Langes, W. Oberhauser, H. Kopacka, K.H. Ongania, P. Bruegeller, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 61-67; c.) W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, R. Haid, C. Langes, A. Rieder, P. Bruegeller, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *627*, 143-154; d.) P. Juanatey, A. Suarez, M. Lopez, J.M. Vila, J.M. Ortigueira, A. Fernandez, *Acta Cryst. C* **1999**, *C55*, IUC9900062; e.) W. Oberhauser, C. Bachmann, P. Bruegeller, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *238*, 35-43

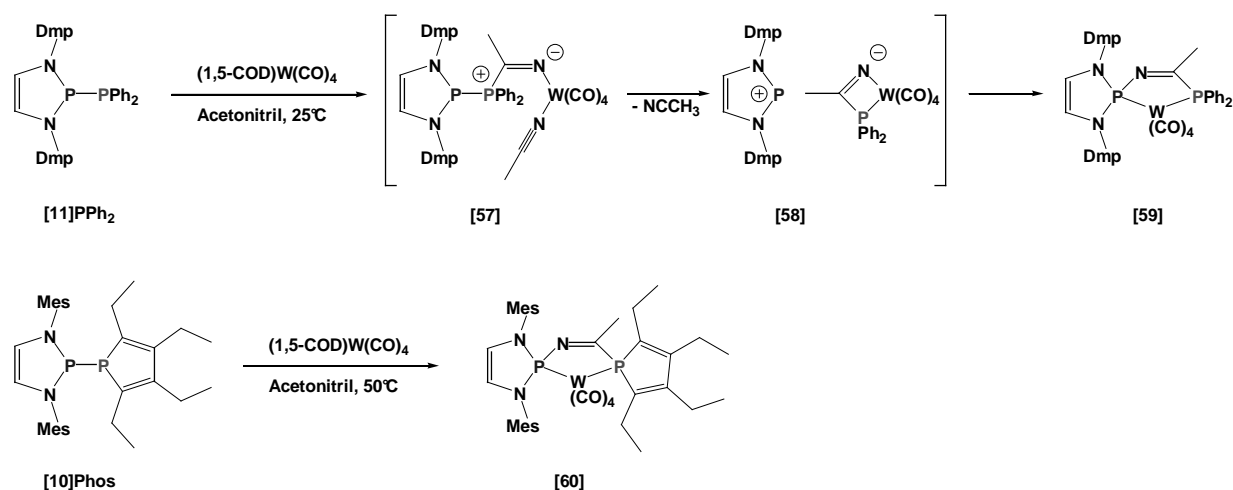
wenig abgeschirmte CN-Dreifachbindung besitzt. In beiden Fällen trat selbst bei erhöhten Temperaturen keine Reaktion auf. Aus diesem Grund musste nach einer Methode gesucht werden, um die CN-Dreifachbindung noch stärker zu aktivieren. Eine Möglichkeit besteht darin an das Stickstoffatom des Acetonitrilmoleküls eine Lewis-säure zu koordinieren. Der Abfluss von Elektronendichte vom Stickstoffatom hat zur Folge, dass das Kohlenstoffatom stärker positiv polarisiert wird und somit empfänglicher für einen nucleophilen Angriff wird, welcher bei der Umsetzung der Diphosphane mit einer CC-Mehrfachbindung zuvor als Initialschritt postuliert wurde. Die Addition von Nucleophilen an Metall-aktivierte Organlynitriole wird seit langem zum Aufbau neuer Verbindungen genutzt.<sup>[147]</sup>

Die Umsetzung von **[11]PPh<sub>2</sub>** bei 50 °C und **[10]Phos** bei Raumtemperatur mit (1,5-COD)W(CO)<sub>4</sub> in Acetonitril liefert jeweils die Komplexe **[59]** und **[60]** mit Liganden, die formal aus Addition der eingebauten Diphosphane an die CN-Dreifachbindung resultieren (siehe **Schema 4.22**). Der Komplex **[60]** wurde in einer Ausbeute von 63% isoliert und charakterisiert, wohingegen eine Abtrennung von **[59]** von den durch Hydrolyse entstandenen Nebenprodukten nicht möglich war. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum treten für beide Verbindungen jeweils zwei Signale mit entsprechenden Wolfram-Satelliten auf. Im Fall von **[59]** zeigt das Diazaphospholen-Phosphoratom eine chemische Verschiebung von 151,2 ppm und eine <sup>1</sup>J<sub>PW</sub>-Kopplungskonstante von 312 Hz; in **[60]** treten mit einer chemischen Verschiebung von 149,5 ppm und einer Kopplung von 315 Hz ähnliche Werte auf. Die Phosphoratom der Phosphanyl- bzw. Phospholylylfragmente sind stärker tieffeldverschoben als in den Diphosphanen; in **[59]** weist das Phosphoratom eine Verschiebung von 86,4 ppm und eine <sup>1</sup>J<sub>PW</sub>-Kopplungskonstante von 256 Hz auf, in **[60]** findet sich eine Verschiebung von 93,6 ppm und eine <sup>1</sup>J<sub>PW</sub>-Kopplungskonstante von 240 Hz. Sämtliche Werte liegen im typischen Bereich für ähnlich substituierte Wolframphosphankomplexe.<sup>[148]</sup> Die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungskonstanten betragen 42,5 Hz für **[59]** und 32,5 Hz in **[60]**. Im IR-Spektrum können die typischen Banden für ein *cis*-L<sub>2</sub>W(CO)<sub>4</sub>-Fragment beobachtet werden, die für **[60]** bei Wellenzahlen von 2018, 1920, 1909 und 1889 cm<sup>-1</sup> liegen.

<sup>[147]</sup> a.) V. Yu Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771-1802; b.) R.A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299-328; c.) E. Reisner, V.B. Arion, J. Chioresku, W.F.J. Schmid, *Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2005**, 2355-2364

<sup>[148]</sup> a.) R.B. King, K.-W. Fu, *Inorg. Chem.* **1986**, *24*, 2386-2389; b.) C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, *6*, 586-591; c.) W.A. Schenck, W. Buchner, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *70*, 189-196

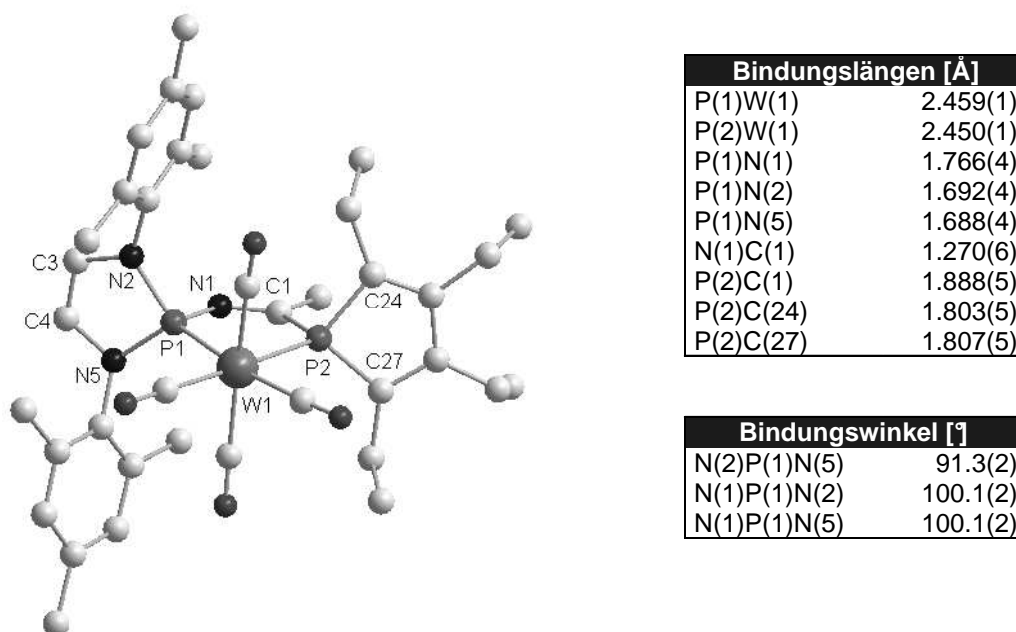
Der erste Schritt der beobachteten Reaktion ist höchstwahrscheinlich die Substitution des COD-Liganden am Wolframatom durch zwei Acetonitrilmoleküle. Daran anschließend erfolgt wahrscheinlich die Koordination des Diphosphans an das Kohlenstoffatom der CN-Dreifachbindung des Acetonitrils unter Bildung von **[57]**. Dieser Komplex kann dann unter heterolytischem PP-Bindungsbruch und Abspaltung eines Diazaphospholenium-Kations zu **[58]** reagieren, indem der Phosphanylrest den Acetonitrilliganden aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängt. Insertion des Diazaphospholenium-Kations in die Bindung zwischen dem negativ geladenem Stickstoffatom und dem Metallatom liefert schließlich **[59]**.



**Schema 4.22** Synthese der Wolframkomplexe **[59]** und **[60]**

Die Struktur des Wolframkomplexes **[60]** konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Geeignete Kristalle hierfür wurden aus n-Hexan bei  $-20\text{ °C}$  erhalten. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 4.3** gezeigt. Die endocyclischen PN-Bindungslängen des Diazaphospholenrings sind mit 1,698 und 1,688 Å gegenüber dem Diphosphan **[10]Phos** leicht verkürzt. Da die NC- und die CC-Bindungslängen jedoch ähnliche Werte wie in **[10]Phos** aufweisen, ist dieser Effekt vermutlich weniger auf eine Bindungslängenangleichung durch Hyperkonjugation innerhalb des Fünfrings zurückzuführen als vielmehr auf die Koordination eines Metallfragments. Im Phospholrest sind die PC-Bindungen etwas länger, die CC-Doppelbindungen kürzer und die CC-Einfachbindung länger als im Diphosphan **[10]Phos**. Dies weist auf eine stärker lokalisierte Butadienstruktur und damit auf eine weniger stark ausgeprägte Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen hin. Auch dieser Effekt

ist vermutlich durch Inanspruchnahme der Koordination des freien Elektronenpaares zu erklären. Die PW-Bindungsängen sind mit ca. 2,45 Å relativ kurz im Vergleich zu Tetracarbonylwolfram-Bisphosphan-Komplexen mit chelatisierenden Liganden, für die normalerweise Bindungsängen im Bereich von 2,50±0,02 Å gefunden werden.<sup>[149]</sup> Eine Ausnahme macht der Komplex Tetracarbonyl-1,2-diphosphinobenzewolfram(0), bei dem mit 2,465 Å ähnlich kurze PW-Bindungsabstände gefunden wurden.<sup>[150]</sup> Die exocyclische P(2)C(1)-Bindung zum Kohlenstoffatom des „eingebauten“ Acetonitrilmoleküls ist mit 1,888 Å deutlich länger als die beiden endocyclischen PC-Bindungen mit Bindungsabständen von 1,803 bzw. 1,807 Å. Die „exocyclische“ PN-Bindung ist mit 1,766 Å ebenfalls gegenüber den endocyclischen PN-Bindungen aufgeweitet. Der C(1)N(1)-Abstand weist mit 1,270 Å die typische Länge für eine CN-Doppelbindung auf. Die deutlich aufgeweiteten PN- und PC-Bindungen deuten auf eine erhöhte Reaktivität an diesen Stellen im Metallkomplex hin. Eine mögliche Ursache könnte mit einer Rückbindung von einem d-Orbital des Wolframatoms in die  $\sigma^*$ -Orbitale der exocyclischen PN- und PC-Bindungen zusammenhängen.



**Abbildung 4.3** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von [60] (H-Atome zur Übersichtlichkeit weggelassen)

<sup>[149]</sup> Ergebnis einer Recherche in der CSD-Datenbank für  $(R_2PCCPR_2)W(CO)_4$

<sup>[150]</sup> D.J. Darensbourg, J.D. Draper, B.J. Frost, J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4075ff

### Thermische Abbauprodukte der Additionsverbindungen:

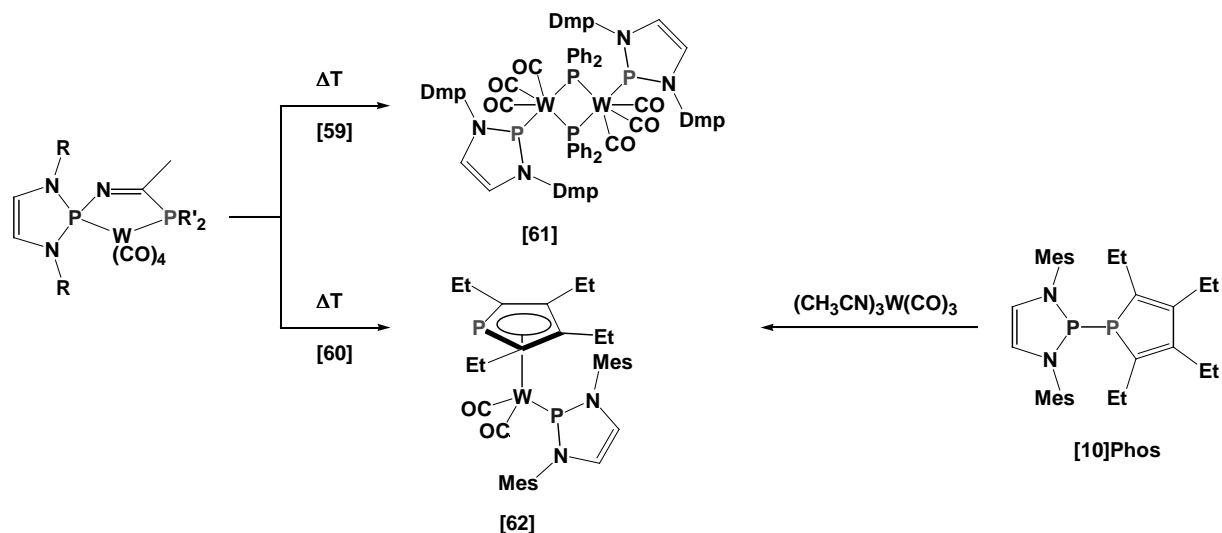
Die Addition der Diphosphane an die CN-Dreifachbindung ist reversibel. Bei Erhitzen der Bisphosphan-Wolfram-Komplexe **[59]** als Rohprodukt und **[60]** in Form isolierter Kristalle eine Minute lang auf ihren Schmelzpunkt kann eine Gasentwicklung und Farbänderung der Substanzen von gelb bzw. grün nach dunkelrot beobachtet werden. Die Komplexe verlieren das verbrückende Acetonitril und einen bzw. zwei Carbonylliganden unter Bildung des dimeren Phosphenium-Phosphido-Komplexes **[61]** oder des monomeren Phosphenium- $\eta^5$ -Phospholyl-Komplexes **[62]**, welche in beiden Fällen als einzige NMR-spektroskopisch nachweisbare Thermolyseprodukte anfallen (siehe **Schema 4.23**). Der Komplex **[62]** kann auch direkt ausgehend von dem Diphosphan **[10]Phos** und Trisacetonitriltricarbonylwolfram(0) bei 50°C in Toluol hergestellt werden, jedoch ist bei der Reaktionsführung darauf zu achten, dass eine stark verdünnte Lösung vorliegt, damit die zu **[60]** führende Konkurrenzreaktion unterdrückt wird. Diese Reaktion wird vermutlich dadurch eingeleitet, dass das bei der Bildung von **[62]** freiwerdende Kohlenstoffmonooxid einen Acetonitrilliganden in  $[W(CO)_3(CH_3CN)_3]$  verdrängen und somit ein Tetracarbonylwolfram(0)fragment erzeugen kann, das dann die zuvor beschriebene Additionsreaktion eingeht.

Der Komplex **[61]** zeigt im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum die Charakteristika eines AA'XX'-Spektrums. Das Signal bei 166,3 ppm kann dem Diazaphospholen-Phosphoratom und das bei -98,6 ppm dem Phosphoratom der Phosphanylgruppe zugeordnet werden. Die starke Hochfeldverschiebung des letzteren Signals kann als Indiz auf das Vorliegen einer  $\mu^2$ -koordinierten Phosphidogruppe aufgefasst werden.<sup>[151]</sup> Die  $^{31}P$ -NMR-Verschiebungen der Verbindung **[62]** liegen bei 183 ppm für das Diazaphospholenphosphoratom und bei -18 ppm für das Phospholylphosphoratom. Beide Signale erscheinen als Dubletts durch eine  $^2J_{PP}$ -Kopplung von 12 Hz. Das Tieffeldsignal zeigt darüber hinaus einen Satz von  $^{183}W$ -Satelliten mit einer  $^1J_{PW}$ -Kopplungskonstanten von 728 Hz. Im Vergleich zu **[60]** ist das Diazaphospholenphosphoratom um ca. 30 ppm tieffeldverschoben und die PW-Kopplungskonstante um ca. 400 Hz größer. Beide Befunde sind mit dem Vorliegen eines Komplexes vereinbar, in dem der Diazaphospholenrest als Phospheniumkation mit einem trigonal-planar koordinierten Phosphoratom an das Wolframatom bindet.

---

<sup>[151]</sup> a.) R.L. Keiter, M.J. Madigan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 341-346; b.) S.G. Shyu, M. Calligaris, G. Nardin, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3617-3625

Diazaphospholenium-Wolfram-Komplexe sind in der Literatur bereits bekannt und weisen ähnliche  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten auf.<sup>[152]</sup>



**Schema 4.23** Synthese der Wolframkomplexe **[61]** und **[62]**

Der Komplex **[61]** zeigt im IR-Spektrum die für einen *mer*-L<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub>-Komplex typische Anzahl und Lage von Banden bei 1995, 1924 und 1861  $\text{cm}^{-1}$ . Die Verbindung **[62]** zeigt zwei Banden bei 1915 und 1853  $\text{cm}^{-1}$ , was für einem Komplex mit einer W(CO)<sub>2</sub>-Einheit erwartet wird. Die Energie der CO-Valenzschwingungen reagiert sensibel auf Änderungen der Coliganden und lässt damit Rückschlüsse auf elektronische Eigenschaften zu.<sup>[153]</sup> Der Komplex  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-(1,3-dimesityl-4-chloro-1,3,2-diazaphospholenium)-wolfram(0) unterscheidet sich von **[62]** durch formalen Ersatz des Phosphollyliganden gegen einen Cyclopentadienylrest und durch den Ersatz des Wasserstoffatoms in 4-Position des Diazaphospholenrest gegen einen Chlorsubstituenten, wobei dieser Unterschied vernachlässigbar ist. Die CO-Schwingungen dieses Komplexes treten bei 1959 und 1841  $\text{cm}^{-1}$  auf.<sup>[124]</sup> Die Verschiebung des Schwerpunkts beider Banden in **[62]** nach geringeren Wellenzahlen weist auf schwächer gebundene CO-Liganden und damit bessere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Phosphollyl- im Vergleich zum Cyclopentadienylliganden hin.

<sup>[152]</sup> D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 383-394

<sup>[153]</sup> a.) C.A. Tolmann, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348; b.) O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 693-704

### Einkristallstrukturanalysen:

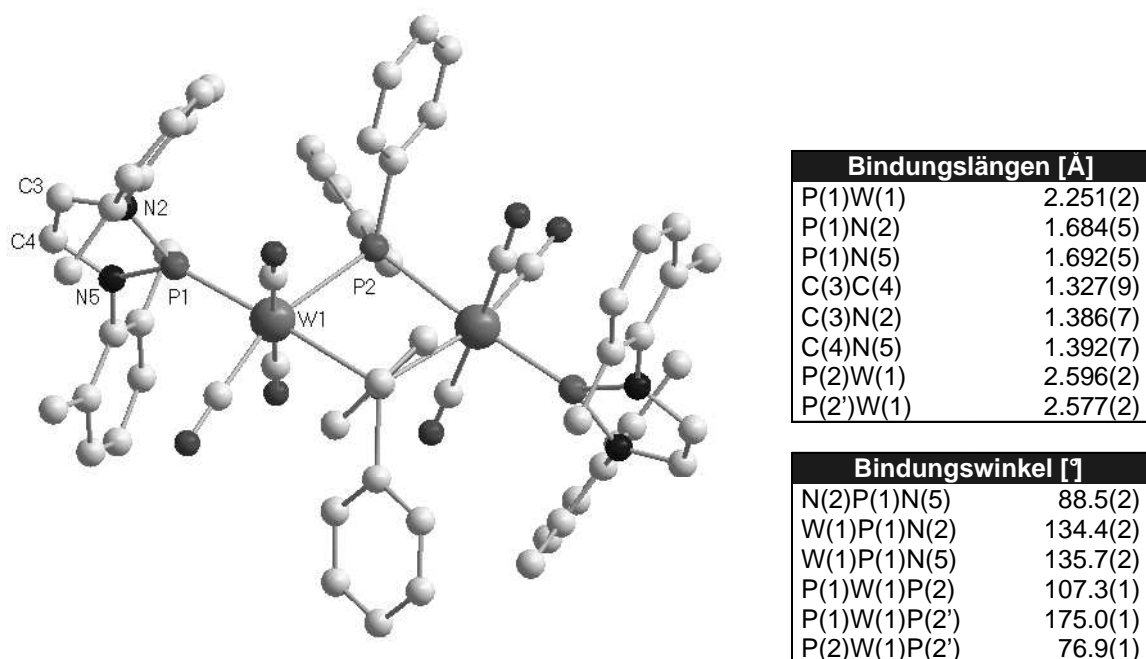
Geeignete Einkristalle für eine Einkristallstrukturanalyse von **[61]** konnten aus einer 1:1 Mischung aus Toluol und Tetrahydrofuran bei 4 °C erhalten werden. Die Struktur des Komplexes und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 4.4** gezeigt. Die Molekülstruktur bestätigt das Vorliegen eines zweikernigen Metallkomplexes mit zwei  $\mu^2$ -verbrückenden-Diphenylphosphanidoeinheiten. Die Koordinationssphären der Wolframatome werden durch jeweils drei Carbonylliganden und einen Diazaphospheniumliganden vervollständigt und können als verzerrt-oktaedrisch mit einer *mer*-Anordnung der Carbonylliganden beschrieben werden. Der Diazaphospheniumligand steht infolgedessen *trans* zu einem Phosphanidobrückenliganden. Die Verzerrung der idealen Oktaedergeometrie wird durch den  $W_2P_2$ -Vierring hervorgerufen, in dem der P(2)W(1)P(2')-Winkel mit 76,9° deutlich kleiner und gleichzeitig der P(1)W(1)P(2)-Winkel mit 107,3° deutlich größer als der erwartete Winkel von 90° ist. Die P(2)W(1)- bzw. P(2')W(1)-Abstände betragen 2,577 und 2,596 Å. Die einzige vergleichbare Verbindung ist das dimere Dianion  $[(Ph_2PW(CO)_4)_2]^{2-}$ ,<sup>[154]</sup> in dem die PW-Abstände 2,588 und 2,610 Å betragen und keine Verzerrung des Koordinationspolyeders wie in **[61]** auftritt. Die Winkelverzerrungen beruhen daher wahrscheinlich auf einer repulsiven Wechselwirkung zwischen den Phenylresten der Phosphanid- und den 2,6-Dimethylphenylgruppen der Diazaphospheniumeinheiten. Als Folge dieser Wechselwirkung weicht auch der C(1A)W(1)P(2)-Winkel zwischen der Phosphanidogruppe und dem *trans*-ständigen Carbonylliganden mit 162,7° von der erwarteten linearen Anordnung ab.

Die P(1)W(1)-Bindungslänge zum Diazaphospheniumliganden ist mit 2,251 Å deutlich kleiner als der PW-Abstand in einem Phosphankomplex, des Weiteren liegt eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie am Phosphoratom vor. Diese beiden Eigenschaften entsprechen der Natur eines Phospheniumkomplexes. Die gefundene Bindungslänge ist etwas länger als in dem literaturbeschriebenen Komplex *trans*-[W(bipy)(CO)(ClCHC(MesN)<sub>2</sub>P)(PPh<sub>3</sub>)]OTf (d(PW) = 2,247(2) Å)<sup>[152]</sup> mit einem *trans*-ständigen Triphenylphosphanliganden.

---

<sup>[154]</sup> S.-G. Shyu, M. Calligaris, G. Nardin, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3617-3625





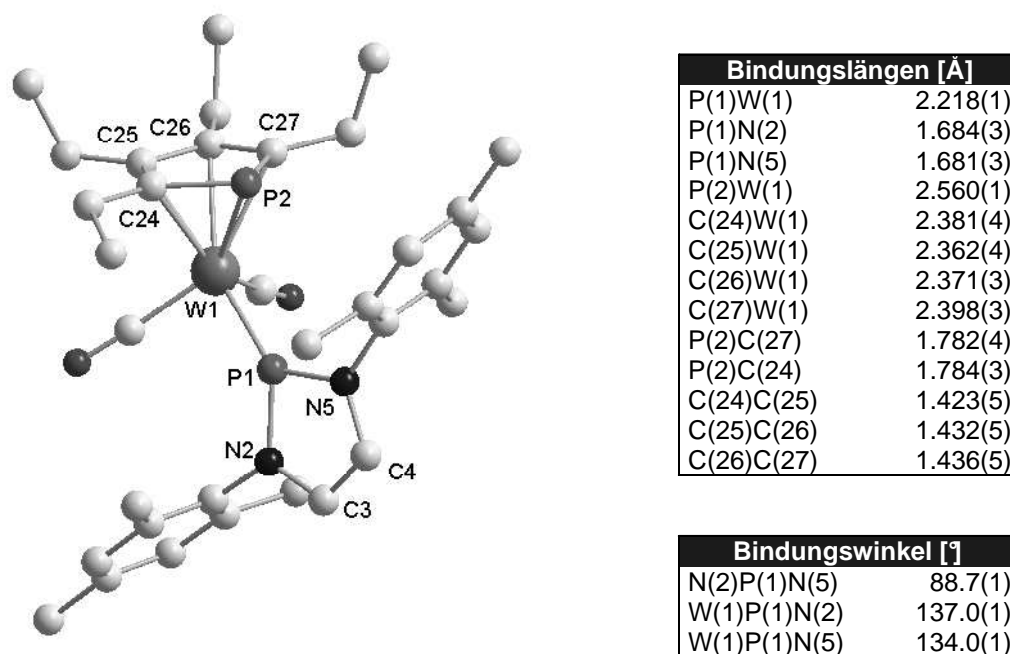
**Abbildung 4.4** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[61]\*3 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>** (H-Atome und Lösemittelmoleküle der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Der Komplex **[62]** kann aus n-Hexan bei  $-20\text{ °C}$  auskristallisiert werden. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 4.5** gezeigt. Wie die NMR-Daten schon nahe legen, bindet die Phospholyeinheit in einer  $\eta^5$ -Koordination an das Wolframatom. Deshalb kann die Anordnung der Liganden durch eine typische „Klavierstuhl“-Geometrie beschrieben werden. Der Abstand P(2)W(1) beträgt  $2,560\text{ Å}$  und die PC-Abstände zum Fünfring liegen im Bereich zwischen  $2,362$  und  $2,398\text{ Å}$ . Die Bindungslängen im Fünfring liegen zwischen  $1,423$  und  $1,436\text{ Å}$ , die PC-Bindungslängen sind gegenüber **[10]Phos** auf  $1,782$  und  $1,784\text{ Å}$  verkürzt. Diese Bindungslängenangleichung deutet auf einen höheren aromatischen Charakter der Phospholyeinheit hin. Bei dem von *Mathey* et al. hergestellten Tricarbonyl-( $\eta^5$ -3,4-dimethylphospholyl)-wolframiodid handelt es sich um den einzigen in der Literatur kristallographisch charakterisierten  $\eta^5$ -Phospholyl-Wolfram-Komplex.<sup>[155]</sup> Die PC-Bindungslängen weisen hier Werte von  $1,771$  und  $1,776\text{ Å}$  auf, die endocyclischen CC-Bindungslängen liegen zwischen  $1,397$  und  $1,430\text{ Å}$ , die CW-Abstände zwischen  $2,301$  und  $2,444\text{ Å}$  und der PW-Abstand bei  $2,517\text{ Å}$ . Die endocyclischen PC- und CC-Bindungslängen in **[62]** sind im Vergleich zu dem literaturbe-

<sup>[155]</sup> S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, *Polyhedron* **1986**, 5, 1413-1421; d(PW) =  $2,52\text{ Å}$ , d(CW) zwischen  $2,30$  und  $2,44\text{ Å}$

schriebenen Komplex aufgeweitet, was mit einer stärkeren Rückbindung vom Wolframatom in  $\pi^*$ -Orbitale des aromatischen Systems des Phosphols im Falle des Tetraethylphospholylrests vereinbar ist.

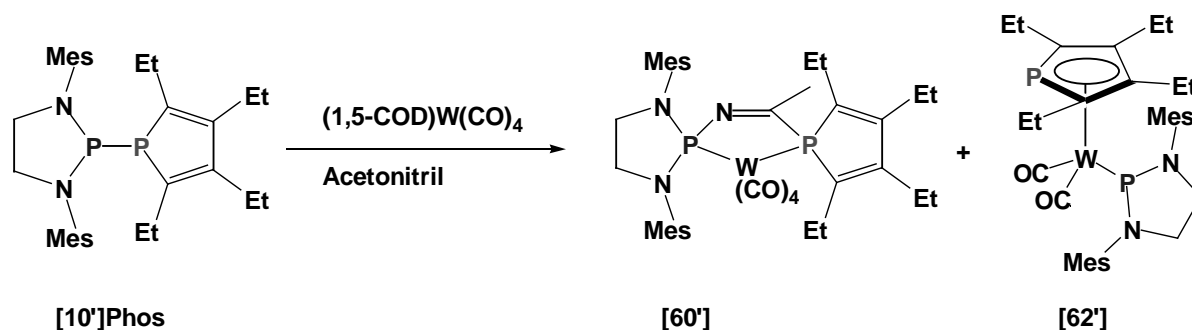
Der PW-Abstand zum Diazaphospholenring beträgt 2,218 Å und ist damit kürzer als in [61]. Das Phosphoratom befindet sich in einer trigonal-planaren Koordinationsgeometrie. Die weitere Verkürzung der PW-Bindungslänge in [62] im Vergleich zu [61] weist auf einen stärkeren Doppelbindungscharakter hin, der auf eine stärkere Rückbindung vom Metall zum Liganden schließen lässt.



**Abbildung 4.5** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von [62]\*C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (H-Atome und Lösemittelmolekül zur Übersichtlichkeit weggelassen)

Eine analoge Reaktivität zu [10]Phos kann auch bei der Umsetzung von [10']Phos mit (1,5-COD)W(CO)<sub>4</sub> in Acetonitril bei 50 °C beobachtet werden. In diesem Fall konnte jedoch lediglich eine Mischung des Additionsprodukts [60'] und des  $\pi$ -Komplexes [62'] erhalten werden, in der beide Produkte anhand ihrer <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen, welche denen der Komplexe [60] und [62] ähneln, identifiziert wurden (siehe Schema 4.24). Eine gezielte Synthese des Komplexes [60'] bei tieferer Temperatur gelang nicht, da die Reaktion erst bei erhöhter Reaktionstemperatur einsetzt. Da hierbei aber offenbar gleichzeitig die Selektivität abnimmt, lässt sich die

zur Bildung des  $\pi$ -Komplexes [62'] führende Konkurrenzreaktion nicht unterdrücken. Eine Trennung der Komplexe [60'] und [62'] aus der Reaktionslösung durch fraktionierte Kristallisation gelang nicht, da wieder eine Mischung von Kristallen beider Verbindungen erhalten wurde. Eine manuelle Separation konnte aufgrund der gleichen Farbe (gelb) beider Verbindungen nicht durchgeführt werden. Dass die beiden Komplexe dennoch nicht als Mischkristalle sondern als Gemisch der reinen Verbindungen vorliegen, konnte durch Einkristallstrukturanalyse belegt werden. Der für die Strukturlösung zufällig ausgewählte Kristall bestätigt die Konstitution des Komplexes [60'], weitere Daten sind im Anhang angegeben.



**Schema 4.24** Synthese der Wolframkomplexe [60'] und [62']

Da eine Isolierung von [60'] aus den genannten Gründen nicht möglich war, wurde versucht wenigstens den Komplex [62'] analysenrein zu erhalten. Dies gelang durch Entfernen des Lösemittels von der Reaktionslösung und Erhitzen des Rückstands, bei dem es sich um eine Mischung der Komplexe [60'] und [62'] handelt, auf 200°C.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von [62'] liegen bei 220 ppm für das Phosphoratom des Diazaphospholidinrest und -16 ppm für das des Phospholylrest. Beide Signale zeigen eine Dublettaufspaltung von 10 Hz durch eine  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung. Das Tieffeldsignal zeigt darüber hinaus einen Satz von  $^{183}\text{W}$ -Satelliten mit einer  $^1J_{\text{PW}}$ -Kopplungskonstante von 718 Hz. Die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im *N*-Heterocycclus zeigen ein einziges Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 2,52 ppm. Über eine ähnliche Entartung der Methylenprotonen im 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-Liganden eines kationischen Eisen-Komplexes berichteten Nakazawa et al.<sup>[156]</sup> Ob eine zufällige Entartung oder eine durch Rotation des Phospheniumkations um die PW-Bindung

<sup>[156]</sup> H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, S. Ichimura, K. Miyoshi, *Organomet.* **1995**, *14*, 4635-4643

erzeugte magnetische Äquivalenz der Protonen vorliegt, wurde nicht weitergehend untersucht.

Die Carbonylbanden von **[62']** liegen bei 1920 und 1881  $\text{cm}^{-1}$ , deren Schwerpunkt im Vergleich zu **[62]** (1949 und 1841  $\text{cm}^{-1}$ ) zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Dies lässt auf eine stärkere PW-Bindung in **[62']** als in **[62]** schließen. Daher sollte dem Diazaphospholidinrest in **[62']** im Vergleich zum Diazaphospholenrest in **[62]** ein stärkerer  $\pi$ -acider Charakter zugesprochen werden.

Die hier vorgestellten Befunde stehen im Einklang mit der Annahme, dass ein Diazaphospholenium- im Vergleich mit einem Diazaphospholidinium-Kation die härtere Lewisäure ist. Im Widerspruch dazu wurde beim Vergleich der IR-Daten anderer Diazaphospholenium- und Diazaphospholidinium-Komplexe dem Diazaphospholeniumliganden der  $\pi$ -acidere Charakter zugeschrieben.<sup>[152]</sup>

Von dem Komplex **[62']** konnten bei  $-20\text{ °C}$  aus Toluol geeignete Kristalle für eine Strukturbestimmung gewonnen werden. In der Elementarzelle liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor. Die Geometrie des Komplexes **[62']** zeigt wie bei **[62]** eine typische „Klavierstuhl“-Anordnung. Ein detaillierter Strukturvergleich zwischen den Komplexen **[62]** und **[62']** ist nicht sinnvoll, da die Kristalle von **[62']** von schlechter Qualität waren und der R-Wert relativ groß ist ( $R_1 = 0.0796$ ). Die Standardabweichung bei den Bindungsparametern sind daher sehr groß, so dass keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Strukturen auszumachen sind. Die Strukturdaten des Komplexes **[62']** befinden sich im Anhang.

Die Umsetzung von **[10']Phos** mit  $(1,5\text{-COD})\text{W}(\text{CO})_4$  hat gezeigt, dass die PP-Bindung dieses Diphosphan ebenfalls reaktiv und polarisiert ist, aber bei weitem nicht so selektiv reagiert wie die PP-Bindung in der CC-ungesättigten Verbindung **[10]Phos**.

## 5. Synthese, Struktur und Reaktivität von 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-Diazaphospholenen

### 5.1 Einleitung

Aufgrund der Schrägbeziehung zwischen den Elementen Kohlenstoff und Phosphor ist für Verbindungen mit Mehrfachbindungen, in denen ein CH-Fragment durch ein isoelektronisches Phosphoratom ersetzt wird, eine ähnliche Struktur und Reaktivität zu erwarten.<sup>[157]</sup> Daher lag es nah den Phospholrest in den zuvor beschriebenen Phospholyl-substituierten Diazaphospholenen durch einen Cyclopentadienylrest zu ersetzen. Da die Kombination einer Diazaphospholen- mit einer Phospholeinheit zu einer Schwächung der PP-Bindung führt, sollte im Falle Cyclopentadienyl-substituierter Diazaphospholene analog die Schwächung der PC-Bindung beobachtbar sein.

Die bislang bekannte Chemie von Cyclopentadienylphosphanen (**I**) ist vor allem durch die praktisch irreversible Isomerisierung unter [1,5]-H-Wanderung in die valenztautomeren Vinylphosphane (**II**) geprägt (siehe **Schema 5.1**), wie sie zum Beispiel im Verlauf der Synthese des Cyclopentadienyldiphenylphosphans beobachtet wurde.<sup>[158]</sup> Cyclopentadienylphosphane vom Typ (**I**) wurden bisher mit Wasserstoff-, Chlor- und Fluorsubstituenten hergestellt werden und zeichnen sich durch eine hohe Thermolabilität aus.<sup>[159],[160]</sup>

Bisher wurden Verbindungen mit Diaminophosphanylresten nicht untersucht, dafür wurde aber über die Synthese und Struktur von Bisaminophosphanylpentamethylcyclopentadienen berichtet,<sup>[161]</sup> in denen formal die Wasserstoffatome am Grundgerüst des Cyclopentadiens durch Methylgruppen ersetzt wurden. Dies hat zur Folge, dass keine [1,5]-H-Wanderung stattfinden kann, sondern lediglich eine [1,5]-PR<sub>2</sub>-Wanderung beobachtbar ist, die im Falle Cyclopentadienyl-substituierter Phosphane bisher nur bei CpPF<sub>2</sub> beschrieben wurde.<sup>[159]</sup> Die Aktivierungsbarrieren sind abhängig von den weiteren Substituenten am Phosphoratom, wobei Halogene oder Pseudohalogene sowie fünfgliedrige Ringsysteme mit zwei O-, S- oder NR-

<sup>[157]</sup> K.B. Dillon, F. Mathey, J.F. Nixon, *Phosphorus – The Carbon Copy*, **1997**, John Wiley & Sons

<sup>[158]</sup> F. Mathey, J.P. Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690

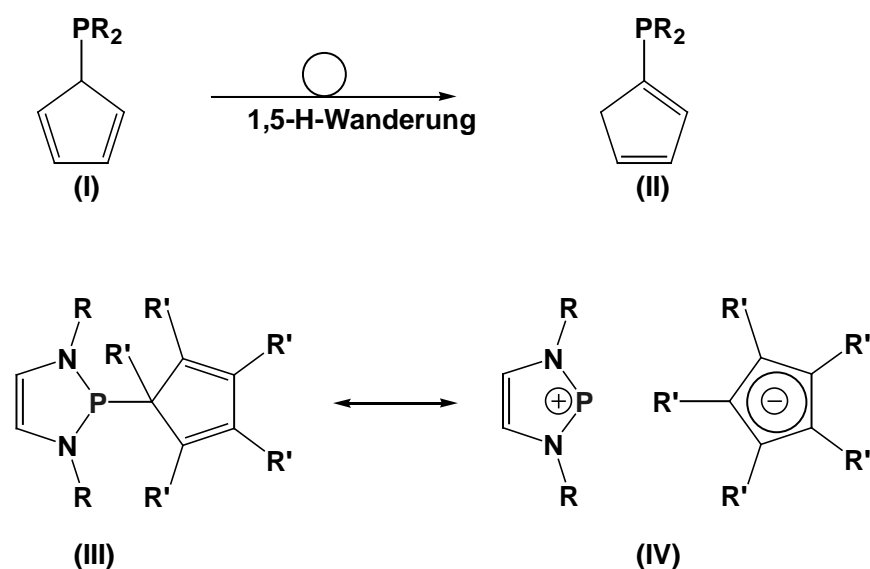
<sup>[159]</sup> J. Bentham, E.A.V. Ebsworth, H. Moretto, D.W. Rankin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, *11*, 640

<sup>[160]</sup> S. El Chaouch, J.-C. Guillemin, T. Karpati, T. Veszpremi, *Organomet.* **2001**, *20*, 5405-5412

<sup>[161]</sup> P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 222-233

Donoren zu einer beträchtlichen Erniedrigung führen.<sup>[162]</sup> Dieser Trend steht im Einklang mit einer zunehmenden Stabilität des wandernden Phospheniumkations  $\text{PR}_2^+$ .

In 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-diazaphospholenen sollte in enger Analogie zu den *P*-Phospholy-Diazaphospholenen aus der Kombination eines stabilen Diazaphospholenium-Kations mit einem resonanzstabilisierten Cyclopentadienylanion ebenfalls eine Polarisierung der exocyclischen PC-Bindung resultieren, die durch die beiden Grenzformeln (III) und (IV) beschrieben werden kann. Die [1,5]-H-Wanderung in ein tautomeres Vinylphosphan der Struktur (II) sollte in diesen Verbindungen gegenüber der [1,5]-sigmatropen Umlagerung des Phospheniumfragments von untergeordneter Bedeutung sein.



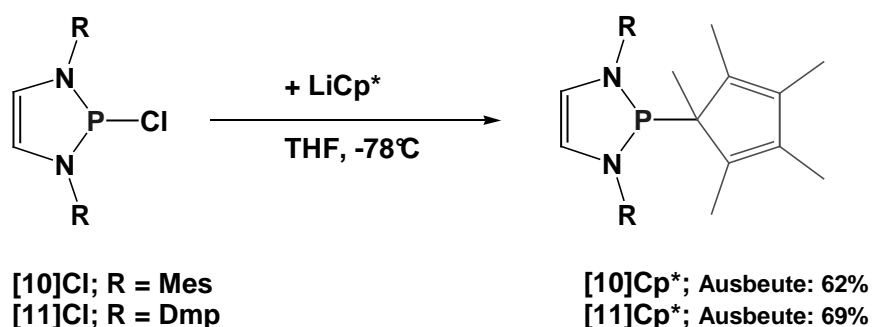
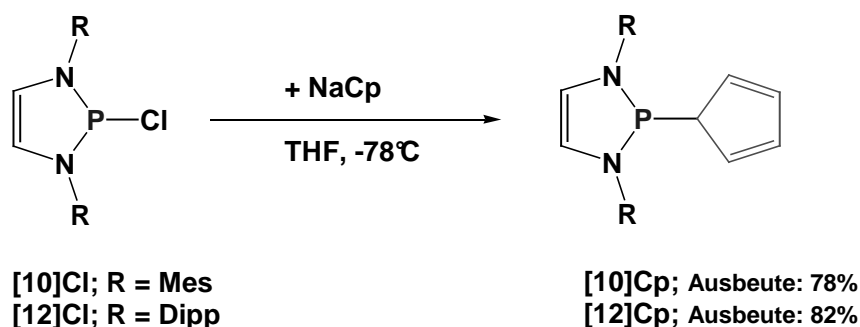
**Schema 5.1** Tautomerie in Cyclopentadienylphosphanen und Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Bindungssituation in 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-diazaphospholenen

<sup>[162]</sup> P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 983-996

## 5.2 Synthese, spektroskopische Daten und Strukturen von 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-Diazaphospholenen

### Synthese:

Durch Umsetzung der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene **[10]Cl**, **[11]Cl** oder **[12]Cl** mit Natriumcyclopentadienid bzw. Lithiumpentamethylcyclopentadienid in Tetrahydrofuran bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann der Chlorsubstituent relativ einfach durch den Cyclopentadienyl- (Cp) bzw. Pentamethylcyclopentadienylrest (Cp\*) ersetzt werden (siehe **Schema 5.2**). Die Substitutionsprodukte **[10]Cp**, **[10]Cp\***, **[11]Cp\*** und **[12]Cp** wurden nach üblicher Aufarbeitung als beigefarbene Pulver in Ausbeuten zwischen 62 und 82% isoliert und durch spektroskopische und analytische Techniken charakterisiert.



**Schema 5.2** Synthese Cyclopentadienyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholene

### Spektroskopische Daten:

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen liegen für die Cyclopentadienyl-Verbindungen **[10]Cp** und **[12]Cp** bei 100,9 und 108,5 ppm und für die permethylierten Verbindungen

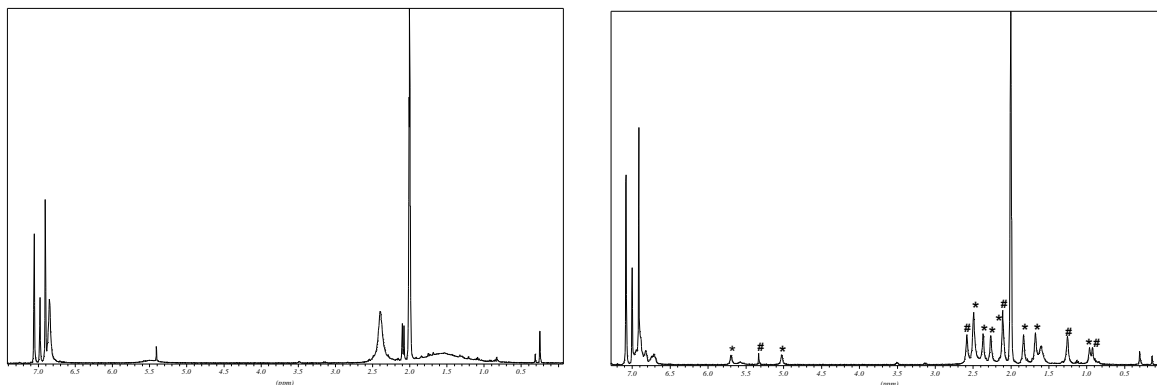
**[10]Cp\*** und **[11]Cp\*** um 128 ppm. Für die Cp-Substituenten in **[10]Cp** und **[12]Cp** bzw. die Cp\*-Substituenten in **[10]Cp\*** und **[11]Cp\*** findet sich in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in Lösung jeweils nur ein Signal für die fünf C-Atome des Rings sowie die fünf Wasserstoff- oder Methylsubstituenten wieder. Dies weist auf das Vorliegen eines schnellen, dynamischen Austauschs hin, der zur Äquivalenz dieser Atome führt. Von den Cp\*-substituierten Derivaten ist bekannt, dass die Aktivierungsenergie für eine schnelle [1,5]-sigmatrope Umlagerung gering sein kann<sup>[162]</sup> (siehe **Kap. 5.1**). Bei Cp-substituierten Phosphanen sind - wie zuvor erwähnt - solche Prozesse nur für das thermolabile Cyclopentadienyldifluorphosphan bekannt.<sup>[159]</sup>

Zur genaueren Charakterisierung des dynamischen Verhaltens der Cp- und die Cp\*-substituierten 1,3,2-Diazaphospholene wurden temperaturabhängige NMR-Studien in Lösung durchgeführt. Von der Verbindung **[12]Cp** wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei 303 K und bei 183 K aufgenommen. Die Verschiebung der Wasserstoffatome des Cp-Rests verändert sich beim Abkühlen nur geringfügig von 6,06 ppm nach 5,99 ppm. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung der Kohlenstoffatome des Cp-Rings erfahren eine Tieffeldverschiebung von 116,2 ppm nach 124,8 ppm, das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal eine Hochfeldverschiebung von 108,5 ppm nach 99,6 ppm. Im  $^1\text{H}$ - oder im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum tritt keine Signalverbreiterung oder Aufspaltung auf, welche auf eine signifikante Verlangsamung des dynamischen Prozesses und damit auf ein Einfrieren der [1,5]-sigmatropen Wanderung des Diazaphosphenfragments hinweist. Die Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung kann dahingehend interpretiert werden, dass möglicherweise unterschiedliche Konformere vorliegen, deren relative Population sich mit der Temperatur ändert. Da jedoch noch nicht die Koaleszenztemperatur erreicht wird und weder eine Signalverbreiterung noch eine –aufspaltung zu sehen ist, war eine weitergehende Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dynamik nicht möglich.

Die Verbindung **[11]Cp\*** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 1,61 ppm für die Methylgruppen des Cp\*-Rings. Das dazugehörige Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet sich bei 11,8 ppm und das der Ringkohlenstoffatome bei 134,9 ppm. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt die Verschiebung bei 127,6 ppm. Beim Abkühlen auf 233 K verbreitert sich das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal, ändert seine Lage aber kaum. Weiteres Abkühlen auf 193 K führt dazu, dass das Signal bei 129,8 ppm wieder eine scharfe Linie zeigt und darüber hinaus ein leicht verbreitertes Signal einer neuen Spezies bei 103,1 ppm auftritt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum tritt bei 233 K eine Verbreiterung sämtlicher  $^1\text{H}$ -NMR-



Signale auf (siehe **Abb. 5.1**). Bei 193 K sind zwei Sätze scharfer Signale sichtbar, die den beiden im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtbaren Spezies zugeordnet werden können.



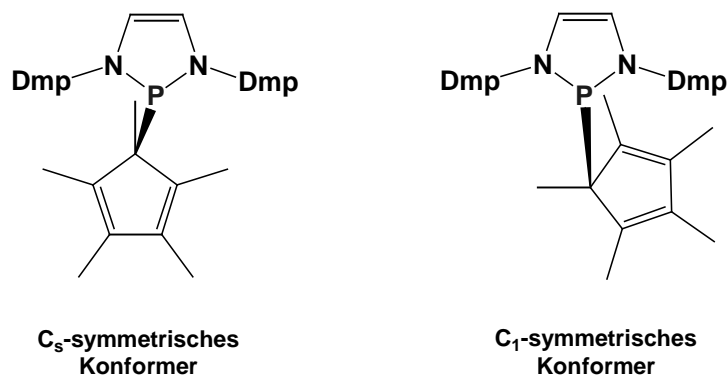
**Abbildung 5.1**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **[11]Cp\*** bei 233 K (links) und bei 193 K (rechts, mit # sind die Signale des  $\text{C}_s$ -Konformers und mit \* sind die des  $\text{C}_1$ -Konformers gekennzeichnet)

Aus einem bei 193 K aufgenommenem  $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum kann die Zuordnung der Signale zu den beiden Spezies erfolgen, von denen ein Satz einer  $\text{C}_s$ -symmetrischen und der andere einer  $\text{C}_1$ -symmetrischen Molekülstruktur zugewiesen werden kann (siehe **Schema 5.3**). Dem  $\text{C}_s$ -symmetrischen Isomer werden die Methyl-Signale bei 2,59, 2,09, 1,27 und 0,93 ppm und ein Signal für die CH-Protonen des Diazaphospholenrings bei 5,30 ppm zugeordnet. Das  $\text{C}_1$ -symmetrische Konformer zeigt Signale bei 2,49, 2,37, 2,28, 2,11, 1,86, 1,61 und 0,97 ppm für fünf anisochrone Methylgruppen am  $\text{Cp}^*$ -Ring und zwei für *ortho*-Methylgruppen an dem Dmp-Rest. Weiterhin treten zwei Signale bei 5,68 und 5,00 ppm für die anisochronen Wasserstoffatome des Diazaphospholenrings auf. Durch ein  $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektrum können das Signal bei 129,8 ppm dem  $\text{C}_s$ -symmetrischen und das Signal bei 103,1 ppm dem  $\text{C}_1$ -symmetrischen Konformer zugeordnet werden.

Durch Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Protonen der Wasserstoffatome am Diazaphospholenring kann das Verhältnis der beiden Konformere bei 193 K als  $\text{C}_s:\text{C}_1 = 2:5$  bestimmt werden. Aus dem Vergleich der relativen Signalintensitäten beider Spezies ergibt sich, dass das  $\text{C}_1$ -symmetrische Konformer das thermodynamisch stabilere Rotamer sein sollte. Für die Verbindung  $\text{CpPCI}_2$  sind die relativen Energien

für beide Konformere berechnet worden und entsprechen tendenziell den hier vorgestellten Befunden.<sup>[160]</sup>

Auf eine weitergehende quantitative Auswertung der NMR-Spektren wurde aufgrund der Komplexität der dynamischen Prozesse und der teilweisen Überlappung der Signale verzichtet.



**Schema 5.3** Konformere von **[11]Cp\*** bei 193 K in Lösung

Die beobachtbaren spektroskopischen Daten lassen sich dahingehend interpretieren, dass in Verbindung **[11]Cp\*** zwei verschiedene Prozesse ablaufen. Bei dem ersten Prozess handelt es sich um die [1,5]-sigmatrope Umlagerung der Phosphanylgruppe, die beim Abkühlen eingefroren wird. Dies kann aus der Aufhebung der Entartung der Methylgruppen des Cp\*-Rests bei 193 K abgeleitet werden, die in den beiden unterschiedlichen Konformeren sichtbar wird. Das Auftreten zweier Spezies mit unterschiedlicher Molekülsymmetrie (C<sub>s</sub> und C<sub>1</sub>) bei 193 K ist auf ein zusätzliches Einfrieren der Rotation um die PC-Bindung zurückführbar.

#### Synthese eines 2-Allyl-1,3,2-diazaphospholens:

Um festzustellen, wie weit die mögliche Delokalisation einer negativen Ladung in einem organischen Fragment eine Polarisierung der PC-Bindung unterstützen kann, wurde die Synthese eines Allyl-substituierten Diazaphospholens angestrebt. Diese gelingt durch Umsetzung von **[11]Cl** mit Allylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Nach Aufarbeitung kann in 67% Ausbeute ein Produkt **[63]** isoliert werden, das allerdings immer noch Spuren von  $\text{MgCl}_2 \cdot n \text{ THF}$  enthielt, die nicht abgetrennt werden konnten. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird ein Signal bei 105,2 ppm beo-

bachtet, das im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen Allylbisaminophosphanen ( $\delta = 90$  ppm) um ca. 15 ppm nach tiefem Feld verschoben ist.<sup>[163]</sup> Im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können bei Raumtemperatur für die Atome der Allylgruppe fünf bzw. drei Signale beobachtet werden, die bei Temperaturerhöhung auf 80 °C keine Anzeichen einer dynamische induzierten Signalverbreiterung zeigen. Diese Befunde zeigen, dass im Unterschied zu Allylsilanen oder –stannanen keine 1,3-sigmatrope Allylverschiebung abläuft.<sup>[164]</sup> Ein Allylrest ist nach diesen Befunden offenbar unzureichend, um die PC-Bindung in dieser Verbindung ausreichend zu polarisieren, dass eine leichte [1,3]-sigmatrope Umlagerung beobachtet werden kann. Die Einführung ladungsstabilisierender Silylgruppen am Allylrest könnte zum gewünschten Erfolg führen.

#### Einkristallstrukturanalysen:

Die Verbindungen **[12]Cp\*THF** und **[10]Cp\*** konnten aus n-Hexan bei –20 °C als einkristalline Proben erhalten werden. Die Kristalle von **[12]Cp** enthalten ein Molekül Tetrahydrofuran pro Formeleinheit, das aber keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen eingeht. Die Molekülstruktur von **[12]Cp**, welches zugleich den ersten strukturell charakterisierten Vertreter eines Cyclopentadienyl-substituierten tertiären Phosphans darstellt, ist mit ausgewählten Bindungsparametern in **Abbildung 5.2** gezeigt. Das Vorliegen einer allylischen Substitution des Cp-Rests wird durch die Bindung des Diazaphospholenrests an ein tetraedrisch-kordiniertes C-Atom bestätigt. Die beiden Fünfringe stehen wie in den Phospholylysubstituierten Diphosphanen *trans* zu einander (vgl. **Kap. 3**). Der exocyclische PC-Abstand von 1,95 Å ist um 9 pm länger als eine normale PC-Einfachbindung.<sup>[165]</sup> Der Cp-Ring ist nahezu planar und die CC-Bindungen zeigen die für ein 1,3-Butadiensystem typische Alternanz. Ein Vergleich mit der Einkristallstruktur von Cyclopentadien offenbart, dass die CC-Doppelbindungen kaum aufgeweitet sind.<sup>[166]</sup> Die PN-Bindungen im Diazaphospholenring sind um 3 bis 4 pm länger als in **[12]Cl**,<sup>[47]</sup> während die CN-Einfach- und die CC-Doppelbindungen keine großen Unterschiede zeigen. Insgesamt zeigt **[12]Cp** damit eine deutlich aufgeweitete exocyclische PC-Bindung, die aber nicht mit signifikanten Strukturänderungen im restlichen Molekül korreliert. Die

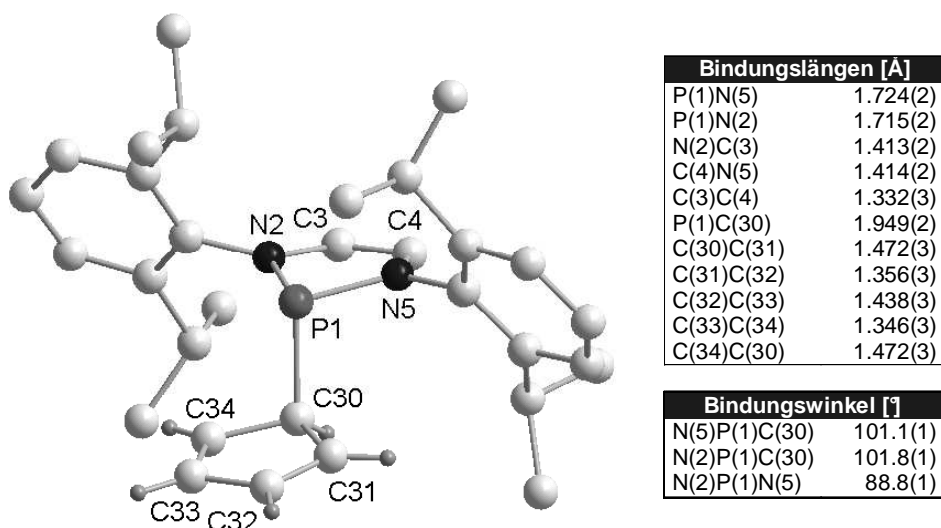
<sup>[163]</sup> K. Diemert, B. Kottwitz, W. Kuchen, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 307, 291-305

<sup>[164]</sup> R.G. Jones, P. Partington, W.J. Rennie, R.M.G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, 291-295

<sup>[165]</sup>  $d(\text{PC}) = 1,86 \pm 0,03$  Å; Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche für  $\text{R}_3\text{C-PR}_2$

<sup>[166]</sup> T. Haumann, J. Benet-Buchholz, R. Boesse, *J. Mol. Struct.* **1996**, 374, 299-304

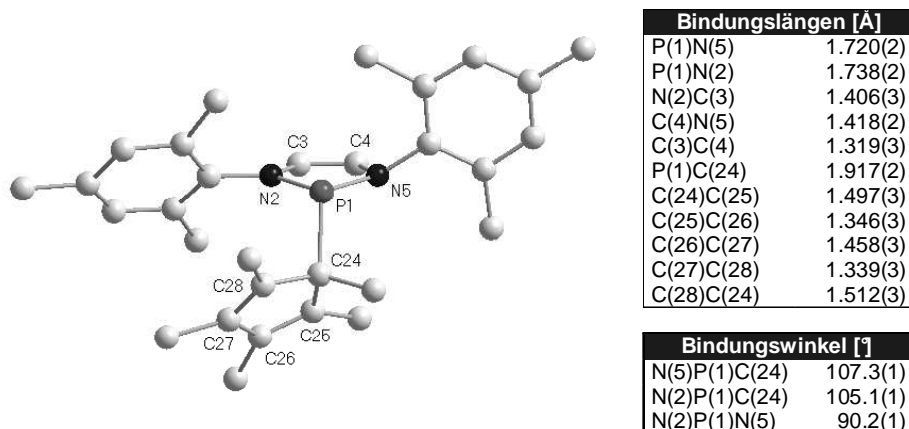
PN-Bindungen besitzen starken Einfachbindungscharakter, und im Cp-Rest liegt eine typische 1,3-Butadienstruktur vor.



**Abbildung 5.2** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[12]Cp\*THF** (H-Atome und Lösemittelmolekül zur Übersichtlichkeit weggelassen)

Die Einkristallstrukturbestimmung von **[10]Cp\*** wurde bei 303 K durchgeführt, da die Kristalle beim Abkühlen einer Phasenumwandlung unterliegen und ihre Kristallinität verlieren. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 5.3** gezeigt. Die einzelnen Moleküle im Kristall können als  $C_1$ -symmetrische Konformere beschrieben werden, in denen der Diederwinkel zwischen den beiden Winkelhalbierenden des N(5)P(1)N(2)- und C(31)C(30)C(34)-Winkels einen Wert von  $68,6^\circ$  aufweist. Das vom Diensystem des Cp\*-Rests abgewandte Stickstoffatom N(5) ist pyramidalisiert ( $\sum \angle = 350,5^\circ$ ), wobei der Mesitylrest von dem Cp\*-Substituenten weggedreht ist. Beide Effekte lassen sich auf die sterische Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe an C(24) und dem Mesitylrest an N(5) zurückführen. Das andere Stickstoffatom besitzt mit einer Winkelsumme  $359,9^\circ$  eine fast perfekt planare Geometrie. Die exocyclische PC-Bindung ist mit  $1,917 \text{ \AA}$  etwas kürzer als in **[12]Cp**, aber immer noch länger als eine typische PC-Einfachbindung.<sup>[165]</sup> Im Cp\*-Ring in **[10]Cp\*** tritt eine ähnliche Alternanz der CC-Bindungslängen wie in **[12]Cp** auf. Die PN-, NC- und CC-Bindungen des Diazaphosphenrings weisen ähnliche Werte wie in **[12]Cp** auf. Die Kristallstruktur von **[10]Cp\*** zeigt damit ebenfalls eine deutlich aufgeweitete

PC-Bindung, aber auch hier korreliert wie zuvor in **[12]Cp** dies nicht mit einer signifikanten Änderung anderer Strukturparameter.



**Abbildung 5.3** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[10]Cp\*** (H-Atome zur Übersichtlichkeit weggelassen)

### 5.3 Reaktivität von 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-Diazaphospholenen

Phosphoryl-substituierte 1,3,2-Diazaphospholene dienen, wie in **Kapitel 3** gezeigt werden konnte, in Reaktionen mit Haupt- und Nebengruppenmetallen als Phospholid-Quellen. Die Röntgenstrukturanalysen von **[10]Cp\*** und **[12]Cp** zeigten, dass die exocyclischen PC-Bindungen in diesen Systemen länger als eine „normale“ PC-Einfachbindung sind und legen daher nahe, dass hier ebenfalls eine erhöhte Reaktivität dieser Bindung beobachtbar sein sollte. Ob dies der Fall ist, sollte in Umsetzungen mit Übergangsmetallhalogeniden geklärt werden.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen des 2-Cyclopentadienyl-1,3,2-diazaphospholens **[10]Cp** mit Pentacarbonylmangan(I)bromid (siehe Schema **5.4**) liefert das *P*-Bromo-Diazaphospholen **[10]Br** und Tricarbonylcyclopentadienylmangan(I), die beide anhand ihrer Verschiebungen in <sup>1</sup>H- bzw. <sup>31</sup>P-NMR-Spektren identifiziert wurden.<sup>[167]</sup> Die Reaktion mit einem halben Äquivalent Eisen(II)chlorid lieferte

<sup>[167]</sup> E.A. Chermyshev, M.D. Reshetova, A.D. Volynskikh, *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, 952-953

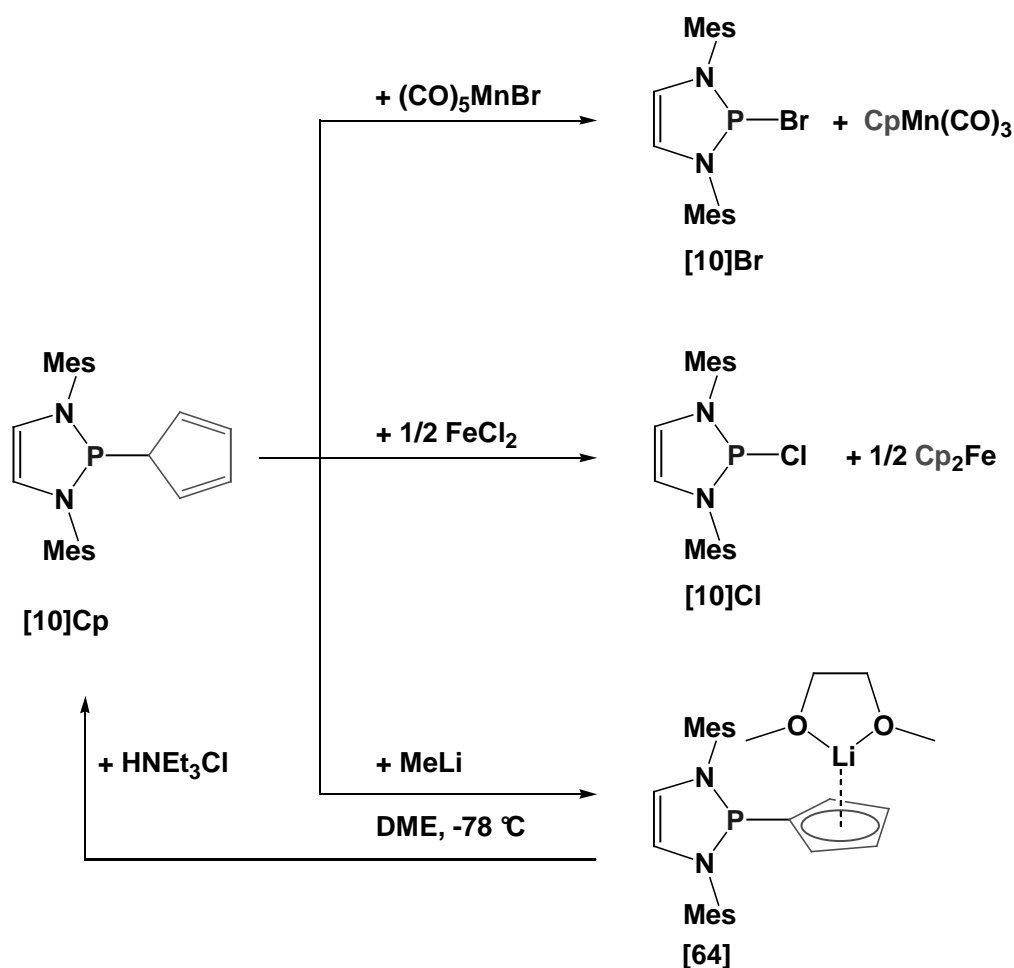
das *P*-Chloro-Diazaphospholen **[10]Cl** und Ferrocen, die beide ebenfalls durch  $^1\text{H}$ -NMR- bzw.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert wurden. Die Umsetzung von **[11]Cp\*** mit Pentacarbonylmangan(I)bromid bzw. Eisen(II)chlorid liefert die analogen per-methylierten Verbindungen.

Als weiterer interessanter Aspekt sollte der Frage nachgegangen werden, ob durch Deprotonierung des Cyclopentadienylsubstituenten und Umsetzung der entstehenden Anionen mit Metallhalogeniden Phosphanyl-substituierte Metallcyclopentadienylkomplexe erhalten werden können. Beispiele derartiger Verbindungen sind Phosphanyl-substituierte Ferrocene, die zum Beispiel Bedeutung als Liganden für katalytisch aktive Übergangsmetalle gewonnen haben.<sup>[168]</sup> Eine Deprotonierung des Cyclopentadienylliganden in **[10]Cp** am *ipso*-Kohlenstoffatom unter Erhalt der PC-Bindung würde eine mögliche Erweiterung der Reaktivität im Vergleich zu Phosphanyl-substituierten Diphosphanen aufzeigen, bei denen diese Reaktion nicht eintreten kann.

Die Umsetzung von **[10]Cp** mit einer stöchiometrischen Menge Methyllithium in Dimethoxyethan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  liefert unter Deprotonierung das Lithiumcyclopentadienid **[64]**, das als DME-Addukt isoliert und charakterisiert werden kann. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals gegenüber dem Edukt (**[64]**:  $\delta = 85,7$ ; **[10]Cp**:  $\delta = 100,8$ ) zu beobachten. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich die zwei bzw. drei Signale für einen monosubstituierten Cyclopentadienylring. Die Protonierung mit Triethylaminhydrochlorid liefert wieder das allylische Tautomer von **[10]Cp**, was die Reversibilität der Deprotonierung zeigt und die Stabilität des *P*-Cyclopentadienyl-Diazaphospholens belegt.

---

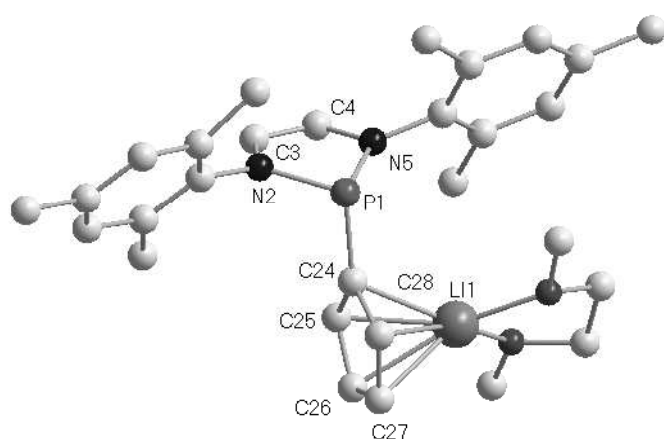
<sup>[168]</sup> a.) R.C.J. Atkinson, V.C. Gibson, N.J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 313-328; b.) T.J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101-3118



**Schema 5.4** Umsetzung von **[10]Cp** mit Metallhalogeniden und Methylithium

Geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse wurden durch Abkühlen einer Lösung von **[64]** in Dimethoxyethan auf  $-20^\circ\text{C}$  erhalten. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind **Abbildung 5.4** gezeigt. Die Kristalle bestehen aus isolierten Molekülen, in denen das Lithiumkation von einem  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienidrest und den beiden Sauerstoffatomen eines DME-Moleküls koordiniert wird. Die Abstände zwischen dem Lithiumkation und den Ringkohlenstoffatomen liegen im Bereich zwischen 2,24 und 2,32 Å. Die CC-Abstände im Cp-Ring liegen zwischen 1,381 und 1,432 Å und zeigen damit eine geringere Alternanz als in **[12]Cp**. Die PC-Bindung ist gegenüber der Bindung in **[12]Cp** verkürzt und liegt mit 1,787 Å im Bereich einer typischen PC-Einfachbindung. Dieser Befund kann als Beleg für die Annahme gewertet werden, dass die Möglichkeit zur Stabilisierung einer negativen Ladung durch Delokalisation im Cyclopentadienylring in Cp-substituierten Diazaphospholenen einen entscheidenden Einfluss auf das Ausmaß der Bindungspolarisation (Gewicht der ionischen Resonanzstruktur **[10]Cp'**, siehe **Schema 5.5**)

und damit auf die exocyclische Bindungslänge hat. In **[64]** führt eine analoge mesomere Wechselwirkung formal zu einer Grenzstruktur **[64]'** mit einem zweifach negativ geladenen Fragment (siehe **Schema 5.5**), in dem keine effektive Stabilisierung der zusätzlichen negativen Ladung durch Delokalisierung möglich ist.

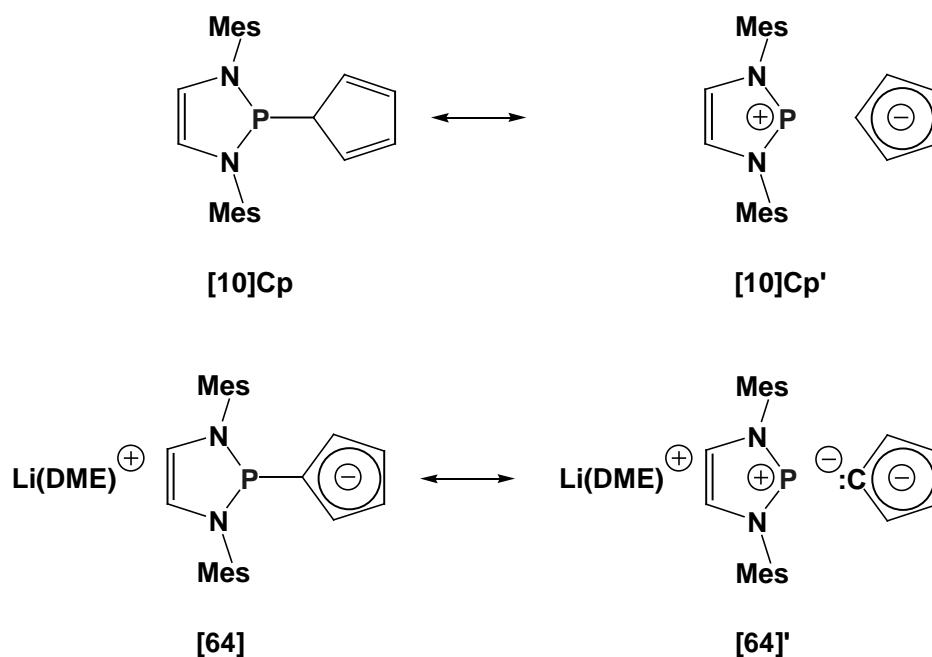


Bindungslängen [Å]	
P(1)N(5)	1.733(2)
P(1)N(2)	1.746(2)
N(2)C(3)	1.402(3)
C(4)N(5)	1.412(3)
C(3)C(4)	1.330(3)
P(1)C(24)	1.787(2)
C(24)C(25)	1.432(3)
C(25)C(26)	1.381(3)
C(26)C(27)	1.404(4)
C(27)C(28)	1.392(3)
C(28)C(24)	1.421(3)
Li(1)C(24-28)	2.24 bis 2.32

Bindungswinkel [°]	
N(5)P(1)C(24)	105.2(1)
N(2)P(1)C(24)	105.4(1)
N(2)P(1)N(5)	87.6(1)

**Abbildung 5.4** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[64]** (H-Atome zur Übersichtlichkeit weggelassen)



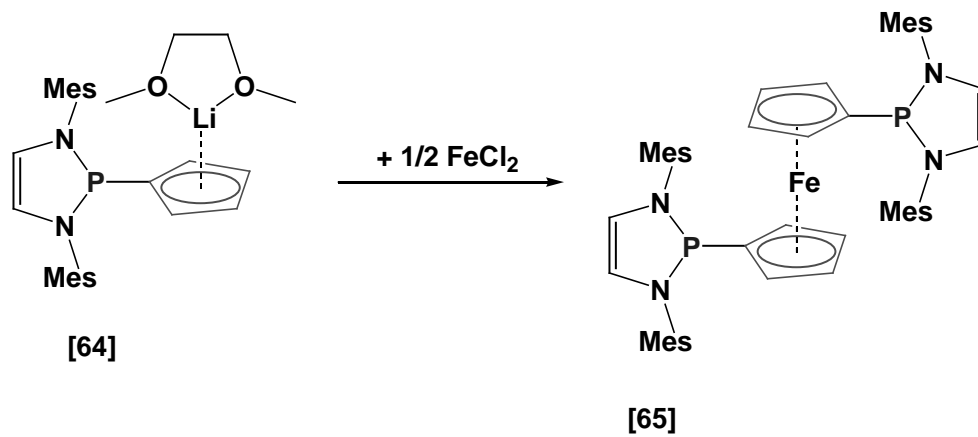


**Schema 5.5** Mögliche Resonanzstrukturen von **[10]Cp** und **[64]**

Das Lithiumsalz **[64]** bietet die Möglichkeit zur Synthese von Phosphanylsubstituierten Sandwichkomplexen. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **[64]** mit Eisen(II)chlorid liefert erwartungsgemäß das 1,1'-Bisphosphanylferrocen **[65]**. Die Verbindung **[65]** zeigt eine <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung von 87,9 ppm, die mit der von **[64]** vergleichbar ist. Ein ebenso geringer Unterschied ist zwischen Diphenylphosphinocyclopentadienyllithium und dem daraus zugänglichen 1,1'-Diphosphinoferrocen beobachtbar.<sup>[169]</sup> Die Wasserstoffatome des Cp-Rings zeigen die für Sandwichkomplexe typische Hochfeldverschiebung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta = 3,96$  und  $4,02$ ) und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden Signale bei 83,9 für das dem Diazaphospholenrest benachbarte Kohlenstoffatom und 71,8 und 71,2 ppm für die beiden anderen C-Atome beobachtet.<sup>[170]</sup> Im EI-Massenspektrum tritt ein entsprechendes Molekülion bei 802 m/z auf.

<sup>[169]</sup> a.) C.C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics* **2000**, *19*, 3818-3823; b.) M.N. Chevykalova, L.F. Manzhukova, N.V. Artemova, Yu.N. Luzikov, I.E. Nifant'ev, E.E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 78-84

<sup>[170]</sup> J.J. Bishop, A. Davidson, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *241*, 27, 241-249

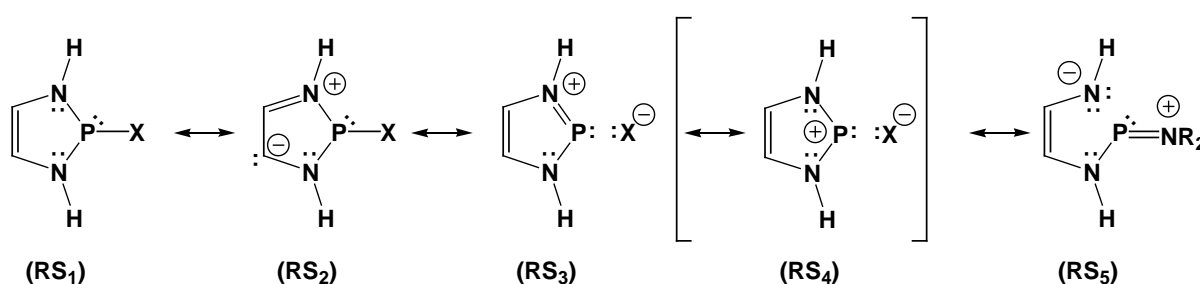


**Schema 5.6** Synthese des Bisphosphanyl-substituierten Ferrocens [65]

## 6. Synthese und Struktur von Phosphazanen und cyclo-Diphosphazenen

### 6.1 Einleitende Überlegungen

*P*-Amino-Diazaphospholene stellen ein konzeptionelles Gegenstück zu den Diphosphanen und Cyclopentadienylphosphanen dar. Quantenchemische Rechnungen<sup>[171]</sup> zeigen, dass in diesen Molekülen die Resonanzstruktur **RS<sub>5</sub>** zur Beschreibung der Bindungssituation einen wesentlichen Beitrag leistet. In dieser Grenzstruktur tritt eine hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des exocyclischen Stickstoffatoms und dem  $\sigma^*$ -Orbital einer endocyclischen PN-Bindung auf (siehe **Schema 6.1**), die zur Schwächung dieser PN-Bindung führt. Das relative Gewicht der Resonanzstruktur **RS<sub>5</sub>** ist mit dem Gewicht von **RS<sub>3</sub>** vergleichbar (siehe **Tab. 6.1**). In 2-Amino-1,3,2-diazaphospholenen sollten daher möglicherweise auch die Polarisierung und Aktivierung der endocyclischen PN-Bindungen beobachtbar sein. Um diesen Effekt besser zu verstehen, soll die Bindungssituation in Aminosubstituierten Diazaphospholenen experimentell untersucht werden, deren Phosphoratome  $\text{NH}_2$ -Gruppen oder stickstoffhaltige Liganden tragen, die genau wie Phospholyl- oder Cyclopentadienylreste in der Lage sein sollten eine negative Ladung ausreichend zu stabilisieren.



**Schema 6.1** Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Bindungssituation in *P*-substituierten 1,3,2-Diazaphospholenen unter der Berücksichtigung von **RS<sub>5</sub>**

<sup>[171]</sup> a.) S. Burck, *Diplomarbeit*, Bonn **2002**; b.) S. Burck, D. Gudat, F. Lissner, K. Nättinen, M. Nieger, T. Schleid, *Z. Anorg. Chem.* **2005**, 631, 2738-2745

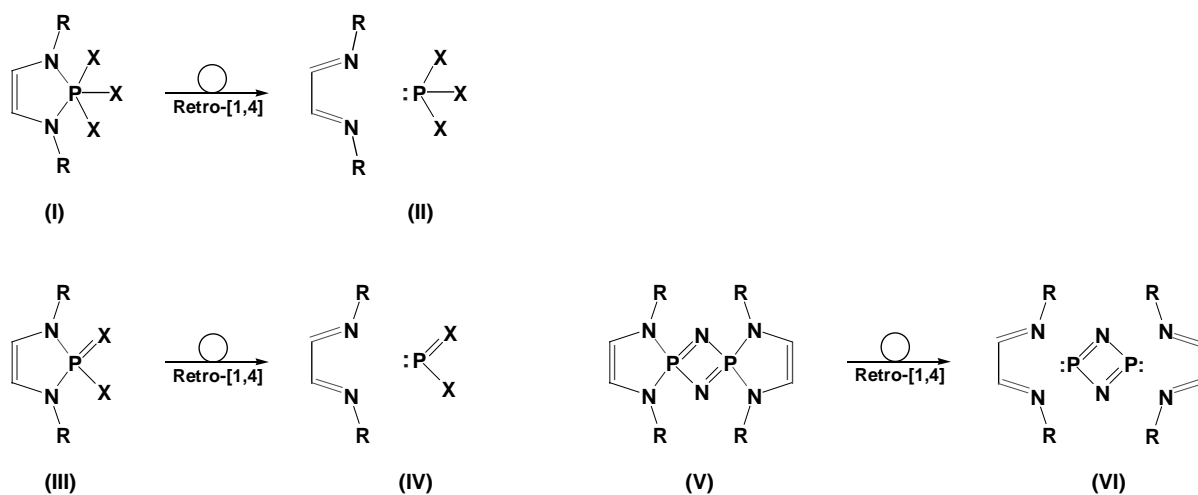
R	Konformer	RS <sub>1</sub>	RS <sub>2</sub>	RS <sub>3</sub>	RS <sub>5</sub>
H	<i>cis,cis</i>	65,6	12,6	6,7	6,0
H	<i>trans,trans</i>	67,4	11,7	5,5	5,6
CH <sub>3</sub>	<i>cis,cis</i>	57,7	12,5	7,7	7,4
CH <sub>3</sub>	<i>trans,trans</i>	60,2	11,6	6,0	6,5

**Tabelle 6.1** aus NRT-Analysen ermittelte relative Gewichtung der einzelnen Resonanzstrukturen (*cis* und *trans* beziehen sich auf die relative Orientierung der freien Elektronenpaare an den endocyclischen N- und P-Atomen)

Mögliche weitere Zielverbindungen sind das  $\sigma^5, \lambda^5$ -Phosphoran (**I**) oder das  $\sigma^4, \lambda^5$ -Phosphoran (**III**) (siehe **Schema 6.2**). Diese können im Prinzip als die [1,4]-Cycloadditionsprodukte eines  $\sigma^3, \lambda^3$ -Phosphans (**II**) bzw. eines  $\sigma^2, \lambda^3$ -Phosphans (**IV**) mit einem 1,4-Diazabutadien aufgefasst werden. Bei geeigneter Wahl der Substituenten **X** sollte es möglich sein eine entsprechende Fragmentierung von (**I**) und (**III**) unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen endocyclischen Bindungsaktivierung zu beobachten. Verbindungen des Typs (**I**) und (**III**) sind von *Kibardin* et al. beschrieben worden, welche berichteten, dass einige Derivate sich bei der Destillation leicht in nicht näher charakterisierte Abbauprodukte zersetzen.<sup>[172]</sup>

Eine Verbindungsklasse, in der eine ähnliche Bindungssituation am zentralen Phosphoratom wie in (**III**) vorliegt, sind *cyclo*-Phosphazene des Typs (**V**). Ausgehend von 2-Azido-1,3,2-diazaphospholenen könnten diese Moleküle durch Thermolyse zugänglich sein und über eine Retro-[1,4]-Cycloaddition hochinteressante Moleküle wie P<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (**VI**) oder (PN)<sub>x</sub>-Materialien liefern.

<sup>[172]</sup> A.M. Kibardin, T.V. Gryaznova, A.N. Pudovik, *Russ. J. Gen. Chem.* **1996**, *66*, 376-382



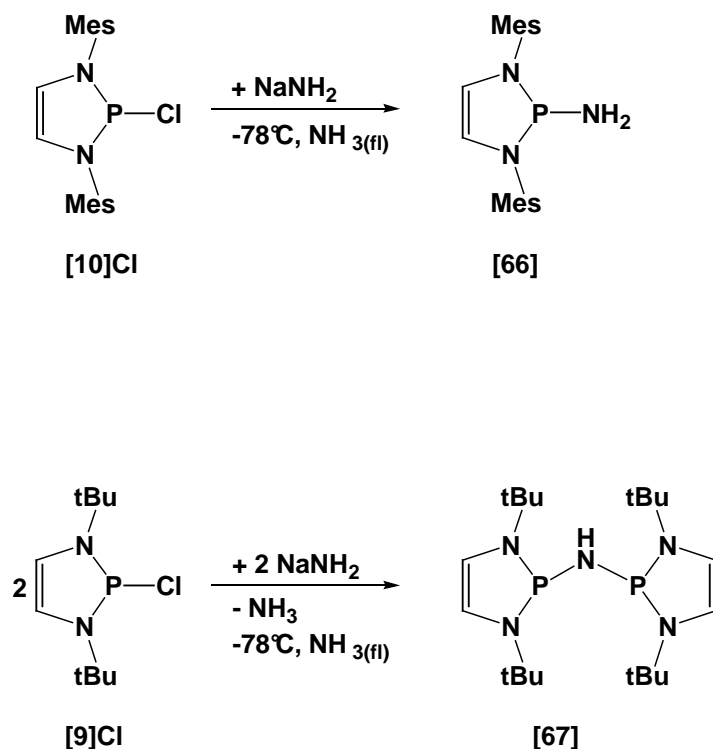
**Schema 6.2** Mögliche Fragmentierung eines  $\sigma^5, \lambda^5$ -Diazaphospholens **(I)** und  $\sigma^4, \lambda^5$ -Diazaphospholens **(III)** (links) und mögliche Fragmentierung eines *cyclo*-Diphosphazens **(V)** (rechts)

## 6.2 Synthese und Struktur von 2-Amino-1,3,2-Diazaphospholenen

Die Umsetzung des *P*-Chloro-Diazaphospholens **[10]Cl** mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert nach üblicher Aufarbeitung das *P*-Amino-substituierte 1,3,2-Diazaphospholen **[66]** (siehe **Schema 6.3**). Diese Verbindung zeigt eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 82,4 ppm, welche nicht im typischen Bereich für Triaminophosphane um 120 ppm liegt.<sup>[173]</sup> Die Protonen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 5,61 ppm mit einer  $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 1,9 Hz. Die analoge Umsetzung von **[9]Cl** liefert eine Verbindung, welche im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 80,4 ppm aufweist, jedoch tritt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Wasserstoffatome in 4/5-Position das Aufspaltungsmuster eines Dublett von Triplets auf, und Integration des Spektrums legt nahe, dass lediglich ein Amin-Wasserstoffatom vorhanden ist. Alle Befunde lassen auf eine Struktur **[67]** schließen, in der zwei Diazaphospholenringe über eine NH-Brücke verbunden sind. Einen weiteren Beleg für diesen Schluss liefert das Massenspektrum, in dem ein entsprechender Molekülpeak mit  $m/z = 413,2$  auftritt. Die Bildung dieses Produkts kann dadurch erklärt werden, dass in der Reaktion zwischen **[9]Cl** und  $\text{NaNH}_2$  zunächst der Chlor-

<sup>[173]</sup> a.) Y. Miyake, H. Takada, K. Ohe, S. Uemura, *Perkin Trans. 1* **2000**, 1595-1599; b.) A. Alexakis, S. Mutti, P. Mangeney, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1224-1237

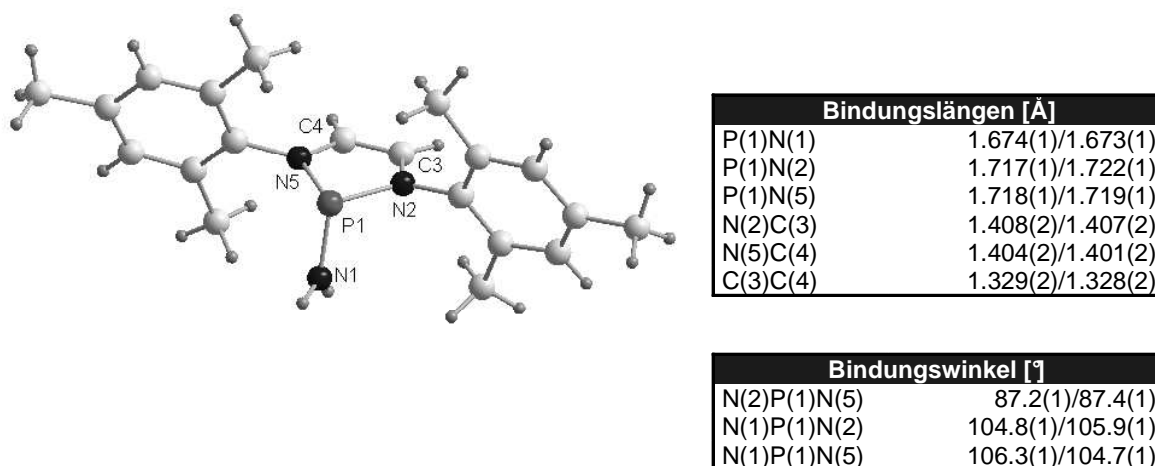
substituent gegen eine NH<sub>2</sub>-Gruppe ausgetauscht wird. Ob danach ein weiteres Äquivalent Base dieses Produkt deprotoniert und das daraus resultierende Anion mit einem weiteren Molekül **[9]Cl** abreagiert oder ob zwei *P*-Amino-substituierte Diazaphospholene unter Ammoniakabspaltung kondensieren, bleibt offen.



**Schema 6.3** Umsetzung von **[9]Cl** und **[10]Cl** mit NaNH<sub>2</sub>

Von den beiden Verbindungen **[66]** und **[67]** konnten geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse aus n-Hexan bei -20°C erhalten werden. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[66]** sind in **Abbildung 6.1** dargestellt. Die Verbindung kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, welche sich nur geringfügig von einander unterscheiden. Die beiden auffälligsten Charakteristika der Molekülstruktur sind die trigonal-planare Geometrie am exocyclischen Amino-Stickstoffatom sowie der kurze Bindungsabstand zwischen dem Phosphoratom und dem exocyclischen Stickstoffatom ( $d(\text{PN}) = 1,674 \text{ \AA}$ ), welcher um ca. 4 pm kürzer als die endocyclischen PN-Abstände ist. Die im Vergleich zu *P*-Chloro- und *P*-Hydrido-Diazaphospholenen fehlende Verlängerung der exocyclischen PN-Bindung kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Resonanz-

struktur **RS<sub>5</sub>** (siehe **Abb. 6.1**) wie erwartet entscheidend zur Molekülbeschreibung beiträgt.

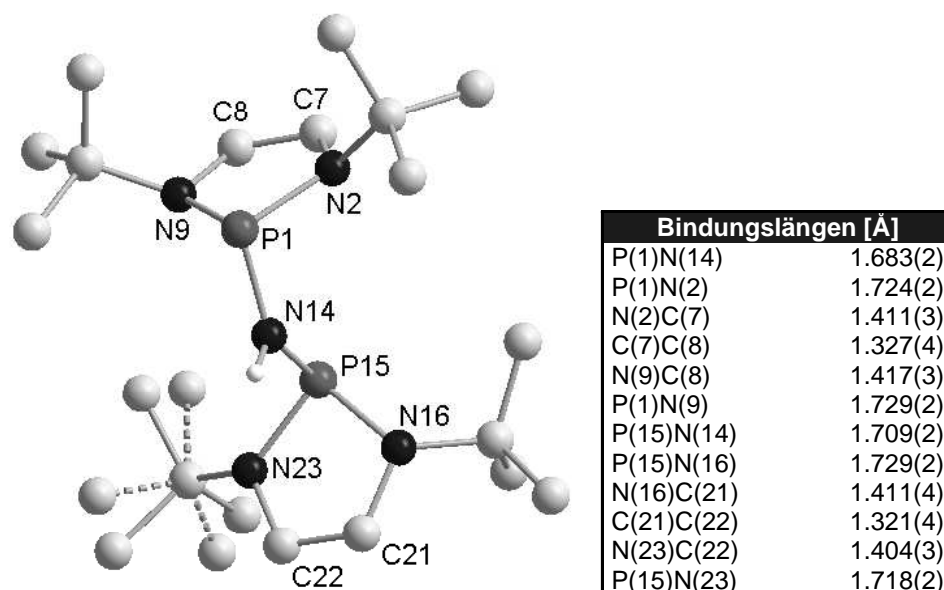


**Abbildung 6.1** Molekülstruktur eines der zwei kristallographisch unabhängigen und ausgewählte Bindungsparameter beider Moleküle von **[66]**

Die durch spektroskopische Daten ermittelte Struktur des Imidobisphosphans **[67]** wird durch die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 6.2** dargestellt. Die beiden Diazaphospholenringe nehmen eine *transoide* Anordnung zueinander ein. Eine der tert.-Butylgruppen ist fehlgeordnet. Im Vergleich zu **[66]** sind die Stickstoffatome in den Diazaphospholenringen stark pyramidalisiert, was auf einen geringeren sterischen Anspruch der tert.-Butylgruppen über der Ringebene zurückzuführen ist. Genau wie in **[66]** sind die PN-Abstände im Fünfring (zwischen 1,718 und 1,729 Å) größer als die exocyclischen PN-Bindungslängen (1,683 und 1,709 Å). Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom der verbrückenden NH-Einheit eines Moleküls und einem Phosphoratom eines weiteren Moleküls der Elementarzelle ist mit 2,70 Å relativ kurz, was als schwache Wasserstoffbrückenbindung interpretiert werden kann.

Die Bildung unterschiedlicher Produkte in den analogen Reaktionen des *N*-tert.-Butyl- und *N*-Mesityl-substituierten Diazaphospholens **[9]Cl** bzw. **[10]Cl** mit Natriumamid ist wahrscheinlich im wesentlichen auf den unterschiedlichen sterischen Anspruch der *N*-ständigen Reste zurückzuführen. Die Arylgruppen schirmen die NH<sub>2</sub>-Gruppe we-

sentlich besser ab, während die tert.-Butylgruppen eine Pyramidalisierung der Stickstoffatome im Ring erlauben und damit eine Seite des Moleküls „öffnen“.



**Abbildung 6.2** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[67]** (Wasserstoffatome zur Übersichtlichkeit weggelassen, eine tert.-Butylgruppe ist fehlgeordnet)

### 6.3 Synthese und Struktur eines Pyrazol- und eines Ketiminato-substituierten 1,3,2-Diazaphospholens

Im Gegensatz zu den Phospholiden sind anionische aromatische Stickstoffheterocyclen in der Komplexchemie dafür bekannt, dass sie eher eine Koordination als  $\sigma$ -Donoren eingehen und nur durch sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms zu einer  $\pi$ -Koordination gezwungen werden können.<sup>[174]</sup> Daher sollte der formale Ersatz eines *P*-Phospholylysubstituenten durch einen *N*-Heterocyclus zu einer deutlichen Änderung der Molekülstruktur führen. Um dies zu überprüfen, wurde die Synthese eines *P*-Pyrazolyl-Diazaphospholens untersucht. Dazu wurde das 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholen **[10]Cl** mit 3,5-Diphenylpyrazol in Gegenwart von Triethylamin für 72 Stunden in Toluol gerührt und das Produkt **[68]** nach üblicher Aufarbeitung als hellgelbes Pulver in 77% Ausbeute isoliert (siehe

<sup>[174]</sup> a.) C. Janiak, N. Kuhn, *Adv. Nitrogen Heterocycles* **1996**, 2, 179-210; b.) F. Nief, *Eur. J. Inorg Chem.* **2001**, 4, 891-904



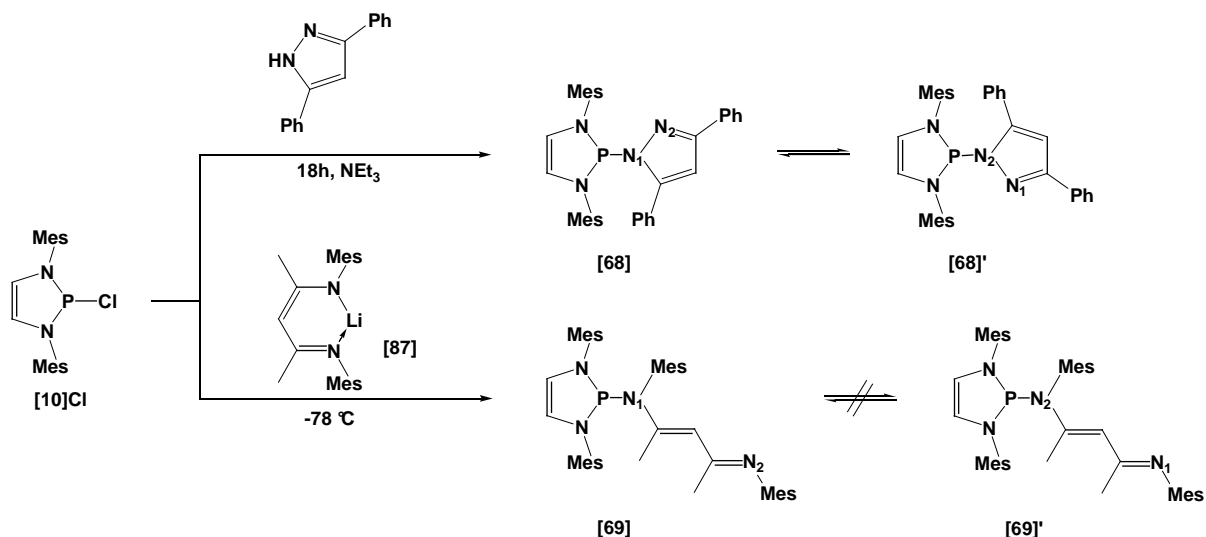
**Schema 6.4**). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 77,4 ppm auf und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale für die *ortho*-Methylwasserstoffatome und eines für die *para*-Wasserstoffatome der Mesitylgruppen sichtbar. Damit sind die Ringober- und -unterseite chemisch nicht äquivalent. Für die beiden Phenylgruppen im Pyrazolylsubstituenten ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein verbreiteter Satz von Signalen sichtbar, was auf das Vorliegen einer intramolekularen [1,5]-Verschiebung des Diazaphospholensubstituenten hindeutet (siehe **Schema 6.4**).

Der  $\beta$ -Ketiminatoligand ist ein vielfach verwendeter anionischer Stickstoffdonorligand, der gegenüber Metallatomen als zweizähliger Chelatligand fungieren kann. Im Gegensatz dazu lieferte die Umsetzung eines Lithium-Ketiminat-Salzes mit Chlordiphenylphosphan nicht das erwartete *N*-Phosphanyl-funktionalisierte Ketiminat, sondern der Einbau der Phosphanylgruppe erfolgt in die 3-Position des  $\beta$ -Ketiminatoliganden.<sup>[175]</sup>

Die Umsetzung von **[10]Cl** mit dem Lithium-Ketiminat-Salz **[87]** bei  $-78^\circ\text{C}$  lieferte dagegen unter *N*-Substitution das Substitutionsprodukt **[69]**, das in 89% Ausbeute als gelbes Pulver isoliert wurde (siehe **Schema 6.4**). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von 92 ppm liegt wie die von **[68]** in einem für Trisaminophosphane untypischen Bereich, reiht sich aber in den für Amino-substituierte Diazaphospholene beobachteten Trend ein. Für den  $\beta$ -Ketiminatoliganden finden sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signalsätze für die Mesitylgruppen und jeweils ein Signal für jedes Kohlenstoffatom des Ligandengerüsts. Daher kann eine durch [1,5]-sigmatrope Umlagerung induzierte dynamische Struktur ausgeschlossen werden.

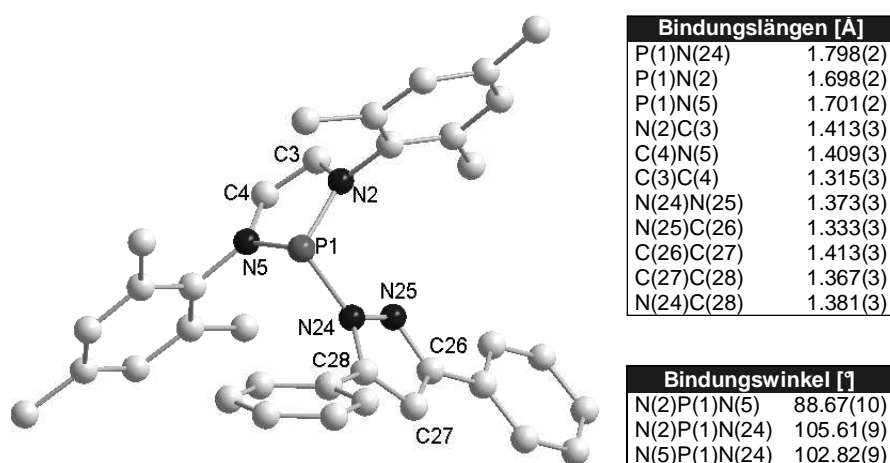
---

<sup>[175]</sup> a.) P.J. Ragogna, N. Burford, M. Deon, R. McDonald, *Chem. Comm.* **2003**, 9, 1052-1053; b.) N. Burford, M. Deon, P.J. Ragogna, R. McDonald, M.J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 734-738



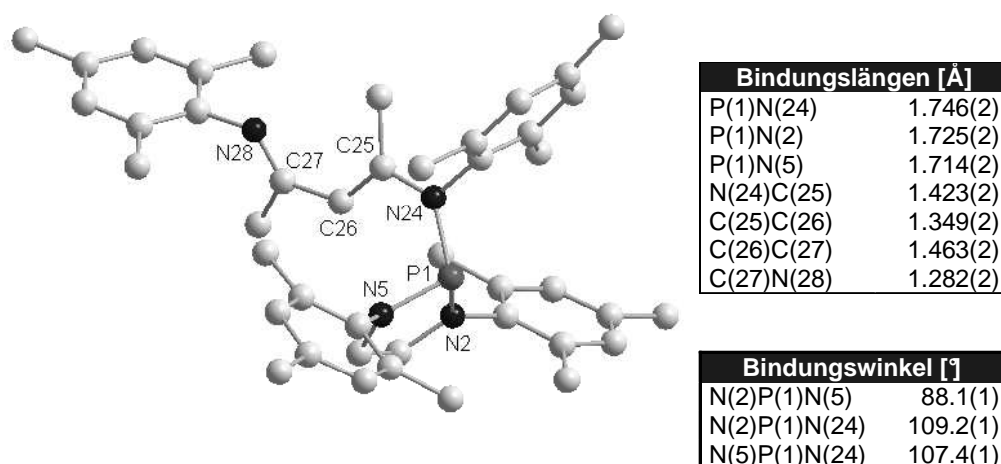
**Schema 6.4** Synthese von [68] und [69]

Aus Toluol konnten bei  $-28^{\circ}\text{C}$  geeignete Kristalle von [68] und von [69] für eine Strukturanalyse gezüchtet werden. Die Kristalle von [68] bestehen aus isolierten Molekülen ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 6.3** dargestellt. Der Diazaphospholen- und der Pyrazolring stehen senkrecht aufeinander, wobei letzterer eine axiale („flagpole“)-Stellung einnimmt. Das dreifach koordinierte Stickstoffatom in der Pyrazoleinheit besitzt mit einer Winkelsumme von  $358,8^{\circ}$  eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie. Die exocyclische PN-Bindung ( $1,798(2) \text{ \AA}$ ) ist um ca. 10 pm länger als die endocyclischen PN-Bindungen im Diazaphospholenring ( $1,698$  und  $1,701 \text{ \AA}$ ). Die Bindungslängen im Pyrazolring weisen eine einem lokalisierten Diensystem entsprechende Alternanz auf. In [68] tritt damit wie in *P*-Phospholyl-Diazaphospholenen eine Aufweitung der exocyclischen PX-Bindung auf, jedoch resultiert hier keine  $\pi$ -komplexartige Struktur (siehe **Kap. 2**). Eine Erklärung dafür kann der höhere p-Charakter des freien Elektronenpaars des Stickstoffatoms im Vergleich zum freien Elektronenpaar des Phosphoratoms liefern, der wie zuvor erwähnt eine  $\sigma$ -Koordination begünstigt.<sup>[174]</sup> Die Aufweitung der exocyclischen PN-Bindung ist bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie die der PP-Bindung in den Phospholyl-substituierten Diphosphanen, aber dennoch signifikant größer als im *P*-Amino-Diazaphospholen [66], was mit der größeren Anionenstabilität des Pyrazolat- im Vergleich zum Amidanion erklärbar ist. Letzteres stellt daher eine schlechtere Abgangsgruppe dar.



**Abbildung 6.3** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von [68] (H-Atome zur Übersichtlichkeit weggelassen)

Die Einkristallstrukturanalyse von [69] belegt die aus NMR-Daten erhaltene Molekülstruktur, die mit ausgewählten Bindungsparametern in **Abbildung 6.4** dargestellt ist. Die Doppelbindungen im  $\beta$ -Ketiminatofragment liegen in einer *E/E*-Anordnung vor. Die endocyclischen PN-Bindungsabstände im Diazaphospholenring liegen bei 1,714 und 1,725 Å und der exocyclische PN-Abstand bei 1,746 Å. Daher kann die Aufweitung der exocyclischen PN-Bindung in diesem Molekül als minimal betrachtet werden. Eine nennenswerte Ladungsdelokalisation in einem  $\beta$ -Ketiminatoliganden tritt üblicherweise nur ein, wenn dieser als zweizähliger Ligand fungieren kann. Die dazu notwendige Ausbildung einer *Z*-Konfiguration an der zentralen CC-Doppelbindung wird in [69] aber offenbar durch die ungünstige sterische Wechselwirkung der *N*-Mesitylgruppen im Diazaphospholenring mit dem  $\beta$ -Ketiminatoliganden verhindert.



**Abbildung 6.4** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[69]** (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

## 6.4 Synthese und Struktur von *cyclo*-Diphosphazenen

### Umsetzung des 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholens **[12]Cl** mit Trimethylsilylazid:

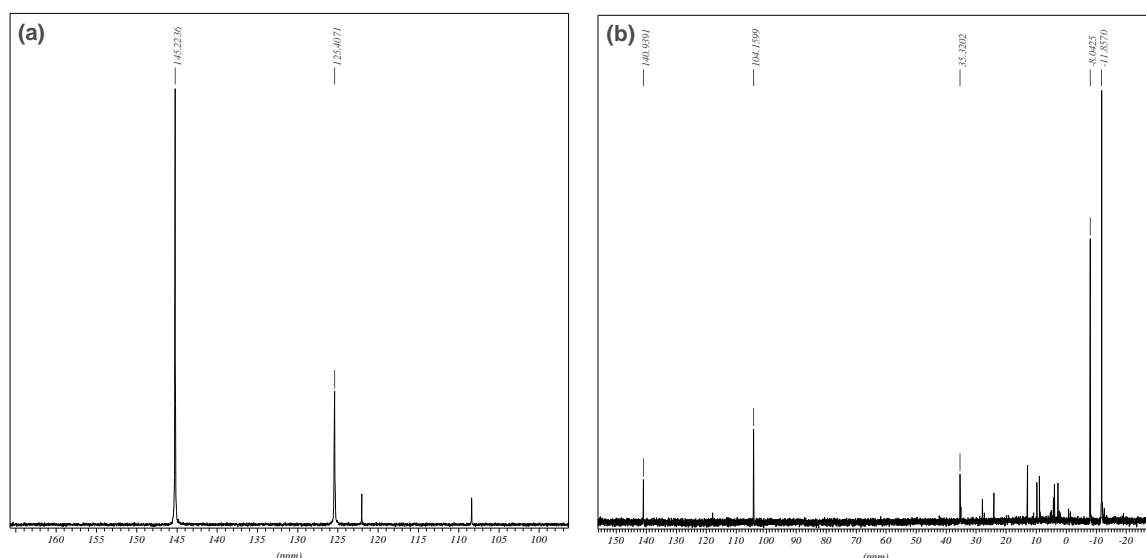
Die gezielte Darstellung von *cyclo*-Diphosphazenen kann durch thermisch induzierte Stickstoffeliminierung aus Azidophosphanen erfolgen.<sup>[176]</sup> Daher waren die Darstellung und Isolierung von 2-Azido-1,3,2-diazaphospholen, die thermisch zu *cyclo*-Diphosphazenen abgebaut werden könnten, von Interesse.

Als erster Versuch zur Synthese von 2-Azido-1,3,2-diazaphospholen wurde die Umsetzung von **[12]Cl** mit Trimethylsilylazid untersucht. Ziel war es durch Trimethylsilylchlorideleminierung den Chlorsubstituenten gegen eine Azidogruppe zu ersetzen. Dieser Reaktionstyp ist schon mehrfach als erfolgreich in der Literatur beschrieben worden.<sup>[177]</sup> Nach 18 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde neben dem Signal des Edukts ein weiteres Signal mit einer Verschiebung von 125,4 ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet, das dem Azido-substituierten Diazaphospholen **[12]N<sub>3</sub>**

<sup>[176]</sup> a.) J. Tirrée, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3115-3117; b.) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088-6089

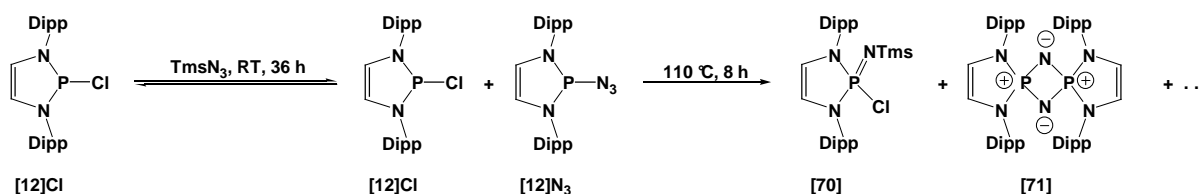
<sup>[177]</sup> Yu.G. Gololobov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406

zugeschrieben wird (vgl. NMR-Daten später beschriebener Verbindungen). Da sich nach weiteren 24 Stunden Reaktionszeit die relativen Intensitäten der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von **[12]Cl** und **[12]N<sub>3</sub>** nur unwesentlich verändert haben (siehe **Abb. 6.5, (a)**), wird vom Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts beider Spezies ausgegangen. Nach Erhitzen des Reaktionsansatzes für 8 Stunden auf 110 °C wurde im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum neben den beiden bereits zuvor vorhandenen Verbindungen die Bildung mehrerer neuer Produkte beobachtet (siehe **Abb. 6.5, (b)**). Eines der beiden Hauptprodukte mit einer chemischen Verschiebung von -8,0 ppm bzw. -11,8 ppm könnte einem  $\sigma^4, \lambda^5$ -Imino-diazaphospholen **[70]** zugeordnet werden (siehe **Schema 6.5**), das durch eine Staudingerreaktion zwischen dem Phosphan und dem Silylazid entstehen sollte. Ähnliche chemische Verschiebungen wurden bereits früher an verschiedenen Diamino-chlor-iminophosphoranen beobachtet.<sup>[178]</sup> Ein Signal bei 35,3 ppm kann dem *cyclo*-Diphosphazen **[71]** zugeordnet werden (s.u.). Die Signale im Bereich zwischen 0 und 25 ppm können nicht mit bekannten Strukturen in Einklang gebracht werden und sind möglicherweise Hydrolyseprodukten zu zuordnen.



**Abbildung 6.5**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei der Umsetzung von **[12]Cl** mit  $\text{TmsN}_3$  nach **(a)** 32 Stunden bei Raumtemperatur und **(b)** 8 Stunden bei 110 °C

<sup>[178]</sup> a.) J. Böske, E. Niecke, E. Ocando-Mavarez, J.P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2695-2698; b.) E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 184-200

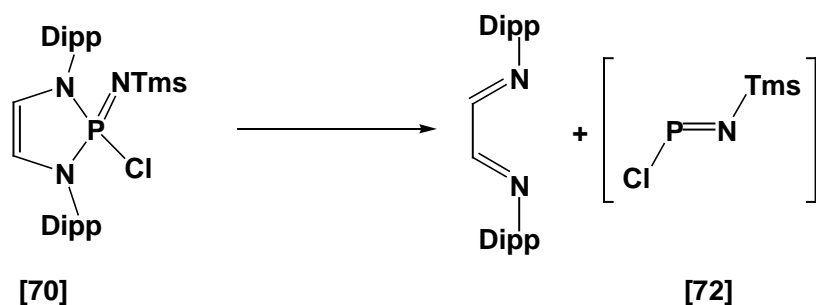


**Schema 6.5** Versuche zur Darstellung des Azidophosphans **[12]N<sub>3</sub>**

Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstands in n-Hexan wird nach Kristallisation bei  $-20\text{ }^\circ C$  in 9% Ausbeute ein farbloses kristallines Produkt isoliert, dessen  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer Verschiebung bei 33 ppm zeigt. Aus den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren kann das Vorliegen einer 1:1 Mischung des *cyclo*-Diphosphazens **[71]** und des 1,4-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadiens abgeleitet werden. Dass es sich bei den Kristallen um ein Kokristallisat beider Produkte handelt, konnte durch Röntgenstrukturuntersuchungen endgültig bestätigt werden.

Die Entstehung des 1,4-Diazabutadiens könnte dadurch erklärt werden, dass das Iminophosphoran **[70]** in ein Molekül 1,4-Diazabutadien und ein Chloriminophosphan **[72]** zerfällt (siehe **Schema 6.6**), wobei letzteres monomer nicht stabil ist und Folgereaktionen unter Bildung oligomerer oder polymerer Produkte eingehen dürfte. Weitere Versuche zur Isolierung und Charakterisierung möglicher Folgeprodukte wurden nicht unternommen.

Die Erkenntnis, dass ein Molekül 1,4-Diazabutadien gebildet wird, kann als erstes Indiz für die zuvor postulierte Aktivierung der endocyclischen PN-Bindungen im Diazaphospholenring aufgefasst werden. Eine genauere Untersuchung setzt aber die Isolierung definierter Verbindungen als Edukte voraus.



**Schema 6.6** postulierter Zerfall von **[68]** und anschließende [2+2]-Cycloaddition des Iminophosphans

### Synthese von 2-Azido-1,3,2-diazaphospholen:

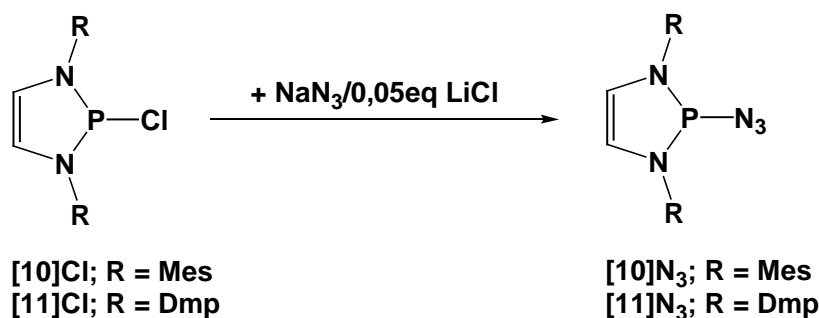
Da die Synthese des 2-Azido-1,3,2-diazaphospholens über eine Dehalosilylierung mit Trimethylsilylazid nicht erfolgreich verlaufen war, wurde nach einem alternativen Syntheseweg gesucht. Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen des Chlorphosphans **[11]Cl** mit Natriumazid in Gegenwart einer katalytischen Menge Lithiumchlorid (5%) in Tetrahydrofuran kann über Salzeleminierung das entsprechende *P*-Azido-Diazaphospholen **[11]N<sub>3</sub>** hergestellt werden (siehe **Schema 6.7**). Nach üblicher Aufarbeitung kann **[11]N<sub>3</sub>** als weißes Pulver mit 91 % Ausbeute isoliert und durch spektroskopische und analytische Techniken charakterisiert werden. Die Azidogruppe zeigt im IR-Spektrum eine charakteristische Valenzschwingung bei 2080 cm<sup>-1</sup>.<sup>[179]</sup> Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum tritt eine Verschiebung bei 118,3 ppm auf. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten liegen in dem Bereich zwischen den für **[11]PPh<sub>2</sub>** und **[11]Cl** gefundenen Werten. Bei der Verbindung handelt es sich um einen farblosen, nicht explosiven Feststoff analog zu den in der Literatur beschriebenen acyclischen Diaminoazidophosphanen,<sup>[180]</sup> deren Stabilität mit einer Zunahme ionischer Grenzstrukturen begründet wird.

Nach der zuvor beschriebenen Methode wurde auch das *P*-Azido-Diazaphospholen **[10]N<sub>3</sub>** in Lösung hergestellt, dessen Valenzschwingung ( $\nu_{N_3} = 2081 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu **[11]N<sub>3</sub>** keine signifikante Änderung zeigt. Ein deutlicher Unterschied ist in der <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung ( $\delta = 124,9$ ) von **[10]N<sub>3</sub>** ist wahrscheinlich auf das Vorliegen einer sich im dynamischen Austausch befindlichen Mischung von **[10]N<sub>3</sub>** und **[10]Cl** zurückzuführen. Das Azidodiazaphospholen **[10]N<sub>3</sub>** wurde lediglich in-situ hergestellt und für Folgereaktion verwendet, bei denen sich die Gegenwart von **[10]Cl** nicht nachteilig auswirkt.

---

<sup>[179]</sup> a.) O.J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123-2125; b.) I.Yu. Budilova, N.I. Gusar', Yu.G. Gololobov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1984**, *54*, 1771-1774; c.) R. Kalgutkar, A.S. Ionkin, L.D. Quin, P.M. Lahti, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3889-3892

<sup>[180]</sup> a.) G. Alcaraz, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1225-1229; b.) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 450-451; c.) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, F. El Anba, G. Manuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3945-3949; d.) J. Tejada, R. Reau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7880-7881



**Schema 6.7** Darstellung der Azidodiazaphospholene

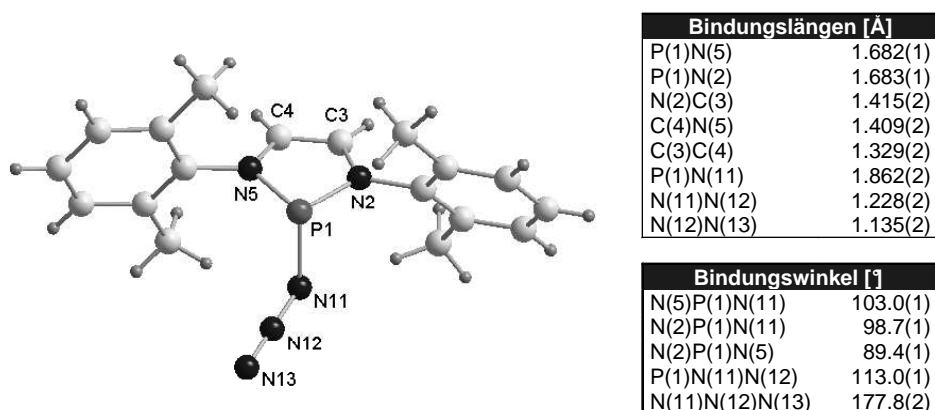
Für eine Röntgenstrukturanalyse von **[11]N<sub>3</sub>** konnten aus einer Mischung von Diethylether und Tetrahydrofuran im Verhältnis 3:2 bei  $-20\text{ °C}$  Kristalle gewonnen werden. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 6.6** dargestellt. Die Strukturanalyse zeigt das Vorliegen isolierter Moleküle ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen. Der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem exocyclischen Stickstoffatom ist mit  $1,862\text{ Å}$  um 7 bis 8 pm länger als in den acyclischen Bisaminophosphanen **[73]** und **[75]**.<sup>[181]</sup>

Ein vergleichbarer Bindungsabstand findet sich im bicyclischen Triphosphabicycloheptan **[75]**.<sup>[182]</sup> Die Azidogruppe in **[11]N<sub>3</sub>** ist quasilinear mit einem NNN-Winkel von  $177,8^\circ$ . Die NN-Bindungsabstände innerhalb der Azidogruppe entsprechen mit  $1,135$  und  $1,228\text{ Å}$  bekannten Werten. Die endocyclischen PN-, NC- und CC-Abstände ähneln denen von **[11]Cl**.

<sup>[181]</sup> a.) U. Englert, P. Paetzold, E. Eversheim, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 307ff.; b.) A.H. Cowley, F.B. Gabbai, G. Bertrand, C.J. Carrano, M.R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 95-99

<sup>[182]</sup> I. Schranz, L.P. Grocholl, L. Stahl, R.J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3037-3041





**Abbildung 6.6** Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[11]N<sub>3</sub>**

	d(P1N11)	d(N11N12)	d(N12N13)	∠(N11N12N13)
<b>[11]N<sub>3</sub></b>	1.862(1)	1.228(2)	1.135(2)	177.8(2)
 (i-Pr) <sub>2</sub> N P—N <sub>3</sub> (i-Pr) <sub>2</sub> N [73]	1.799(3)	1.210(4)	1.134(5)	174.6(4)
 Hex <sub>2</sub> N P—N <sub>3</sub> Hex <sub>2</sub> N [74]	1.780(5)	1.210(8)	1.131(10)	176.4(3)
 t-Bu P N t-Bu N t-Bu P—N <sub>3</sub> N t-Bu P N t-Bu [75]	1.852(4)	1.218(5)	1.144(5)	177.8(5)

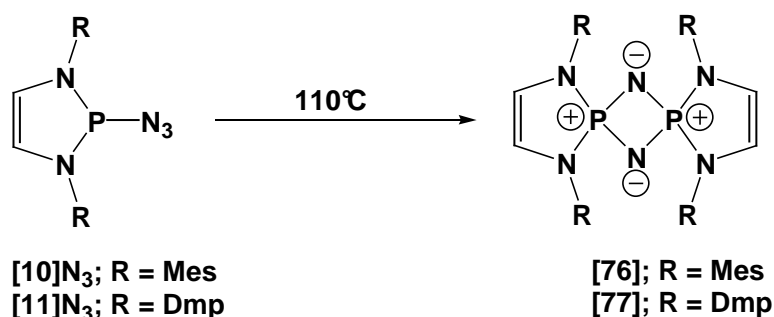
**Tabelle 6.2** Ausgewählte Strukturparameter einiger Azido-Phosphane

Thermolyse von 2-Azido-1,3,2-diazaphospholenen:

Die Azidophosphane **[10]N<sub>3</sub>** und **[11]N<sub>3</sub>** können durch Erhitzen in Toluol auf 110°C quantitativ in die *cyclo*-Diphosphazene **[76]** und **[77]** überführt werden (siehe **Schema 6.8**). Hinweise auf die Entstehung eines Triphosphazens konnten z.B. durch Auftreten eines entsprechenden Molekülions im Massenspektrum der erhaltenen Rohprodukte nicht gefunden werden. Beide Verbindungen weisen Signale mit chemischen Verschiebungen um 35 ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum auf. Das Vorliegen einer

Mischung aus *P*-Chlor- und *P*-Azido-Diazaphospholen im Falle der *N*-Mesityl-substituierten Verbindung beeinträchtigt in diesem Falle die Phosphazene-Bildung nicht.

Bei dem Versuch ausgehend von **[9]Cl** auf dem gleichen Weg *cyclo*-Phosphazene mit *N*-tert.-Butylgruppen herzustellen, traten zwei Probleme auf. Zum einen deutet die Umsetzung zu einem Produkt, das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein verbreitertes Signal bei ca. 135 ppm zeigt, darauf hin, dass bei der Salzmetathese mit Natriumazid wie bei den Mesityl-substituierten Verbindungen lediglich eine Mischung von Azido- und Chlorphosphan erhalten wurde. Zum anderen reagierte diese Mischung beim Erhitzen in Toluol unter Bildung eines schwer löslichen Niederschlags, der bislang nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.



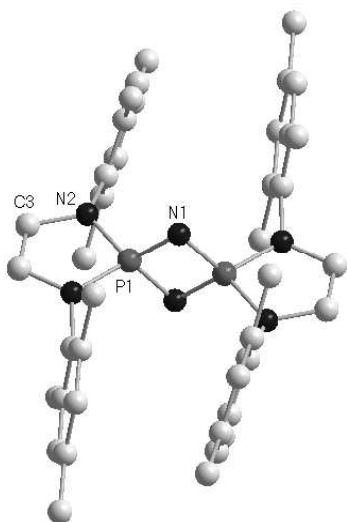
**Schema 6.8** Darstellung der *cyclo*-Diphosphazene **[76]** und **[77]**

Aus Toluol können bei  $-20^\circ\text{C}$  für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **[76]** und **[77]** gewonnen werden. Das *N*-Mesityl-substituierte Derivat kristallisiert als Solvat **[76]**·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> mit einem Molekül Benzol pro Formeleinheit aus, das offenbar als Verunreinigung im verwendeten Toluol enthalten war. Dagegen kann **[77]** aus Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$  lösemittelfrei auskristallisiert werden. Die Isolation von **[71]**·**dab** wurde zuvor schon erwähnt.

Der Vergleich der Bindungsparameter aller drei Moleküle zeigt keine signifikanten Unterschiede (siehe **Tab. 6.1**), daher ist lediglich die Struktur von **[76]** in **Abbildung 6.7** dargestellt. Das dargestellte Molekül besitzt kristallographische C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Die PN-Bindungen im zentralen Vierring, weisen in allen drei *cyclo*-Diphosphazenen Werte zwischen 1,639 und 1,650 Å auf. In den Diazaphospholeneinheiten sind signifikant längere PN-Abstände von 1,661 bis 1,677 Å zu finden. Alle Abstände liegen im

Bereich von PN-Einfachbindungen, daher ist eine Beschreibung des Moleküls mit einer semipolaren Resonanzstruktur, wie in **Schema 6.8** gezeichnet, gerechtfertigt, die auch durch theoretische Rechnungen an Phosphazenen gestützt wird.<sup>[183]</sup> Die Bindungsparameter im Vierring sind vergleichbar mit den Werten bisher strukturell charakterisierter *cyclo*-Diphosphazene.<sup>[184]</sup> Im *N*-heterocyclischen Fünfring sind die NC- und CC-Bindungsabstände vergleichbar mit denen in den zuvor vorgestellten 2-Amino-1,3,2-diazaphospholenen.

Das *cyclo*-Diphosphazene **[71]** besitzt mit seinen Dipp-Substituenten räumlich anspruchsvolle Reste, was dazu führt, dass die Ringebenen der beiden Diazaphospholeneinheiten nicht wie in **[76]** und **[77]** nahezu parallel, sondern in einem Winkel von 11,1° zueinander stehen.



**Abbildung 6.7** Kristallstruktur von **[76]·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**  
(Lösemittelmoleküle und H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

<sup>[183]</sup> A.B. Chaplin, J.A. Harrison, P.J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8407-8417

<sup>[184]</sup> a.) J. Tirree, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3115-3117; b.) R.J. Wehmschulte, M.A. Khan, S.I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2756-2762; c.) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088-6089

Verbindung	d(PN) <sup>4</sup> [Å]	d(PN) <sup>5</sup> [Å]	d(NC) [Å]	d(CC) [Å]
[71]*dab	1.643(1)	1.673(1)	1.415(2)	
	1.644(1)	1.677(1)	1.413(2)	1.317(2)
	1.646(1)	1.671(1)	1.414(2)	1.322(2)
	1.650(1)	1.675(1)	1.414(2)	
[76]*C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.642(2)	1.661(2)	1.414(2)	1.326(4)
[77]	1.639(2)	1.666(2)	1.405(3)	1.325(3)
	1.642(2)	1.666(2)	1.408(3)	

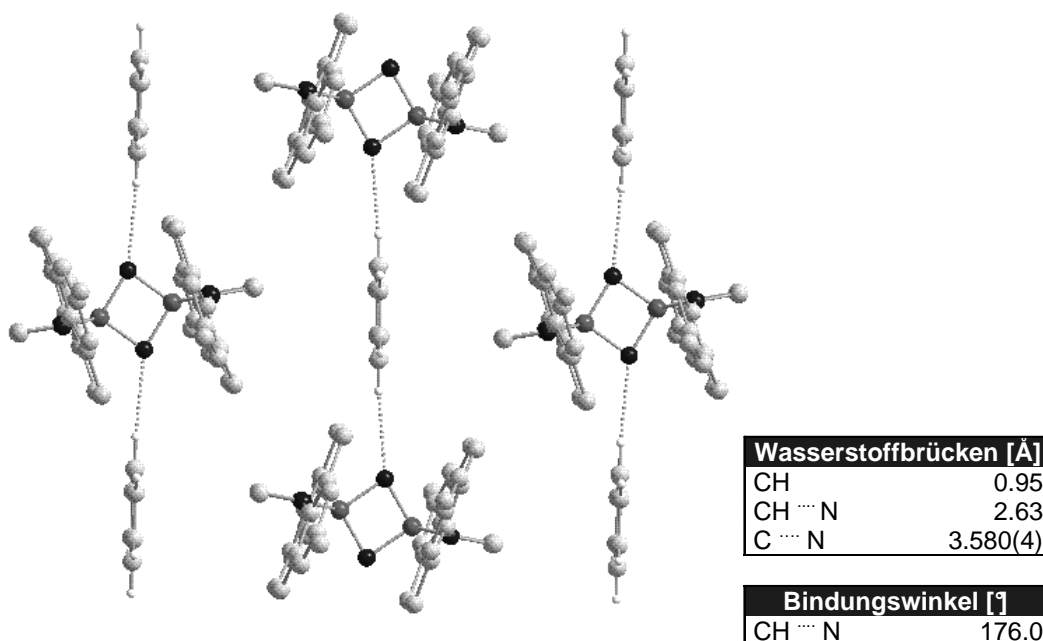
**Tabelle 6.1** Ausgewählte Bindungsparameter der *cyclo*-Diphosphazene ( $d(\text{PN})^4$  = PN-Bindungslängen im Vierring;  $d(\text{PN})^5$  = PN-Bindungslängen im Fünfring)

Die *cyclo*-Diphosphazene- [76] und die kokristallisierten Benzen-Moleküle bilden im Kristall einen eindimensionalen Strang, in dem jeweils zwei *para*-ständige Wasserstoffatome des Benzols kurze Abstände ( $d(\text{NH}) = 2,63 \text{ \AA}$ ) zu benachbarten Stickstoffatomen der zentralen Diphosphazeneinheit aufweisen (siehe **Abb. 6.8**). Diese C-H $\cdots$ N-Abstände liegen im Bereich zwischen dem van-der-Waals-Abstand ( $d = 2,75 \text{ \AA}$ ) und einer Wasserstoffbrückenbindungen ( $d < 2,45 \text{ \AA}$ )<sup>[185]</sup> und können als „schwache“ Wasserstoffbrückenbindung aufgefasst werden.<sup>[186]</sup> Dies legt eine Verknüpfung von [76]- und Benzol-Molekülen im Kristall über schwache C-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen nahe, die auf eine hohe negative Ladungsdichte an den Stickstoffatomen der Diphosphazeneinheit schließen lässt (siehe Resonanzstruktur in **Schema 6.8**). Die aus der Packung der Moleküle von [76] im Festkörper resultierenden Hohlräume und die C-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken ermöglichen anscheinend die selektive Einlagerung von Benzol, was als eine „molekulare Erkennung“ aufgefasst werden kann.<sup>[187]</sup> Dies wird noch dadurch gestützt, dass in den Kristallen von [77] keine Lösemittelmoleküle gefunden werden. In [77] sind bei den *N*-Arylresten in *para*-Position keine Methylgruppen wie in [76] vorhanden, daher unterscheiden sich die aus der Packung resultierenden Hohlräume in [77] von denen in [76] in ihrer Größe, was anscheinend eine selektive Einlagerung des Benzols bei [77] verhindert.

<sup>[185]</sup> a.) M. Mascal, *Chem. Commun.* **1998**, 303-304; b.) F.A. Cotton, L.M. Daniels, G.T. Jordan IV, C.A. Murillo, *Chem. Commun.* **1997**, 1673-1674

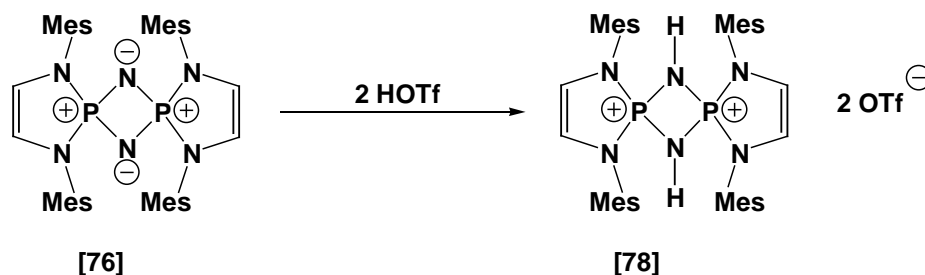
<sup>[186]</sup> G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565-573

<sup>[187]</sup> a.) D.J. Cram, *Science* **1988**, 240, 760-767; b.) J.D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1796-1819 c.) F. Toda, *Adv. Supramol. Chem.* **1992**, 2, 141-191



**Abbildung 6.8** Koordination des Benzen-Moleküls in der Kristallstruktur von **[76]** (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

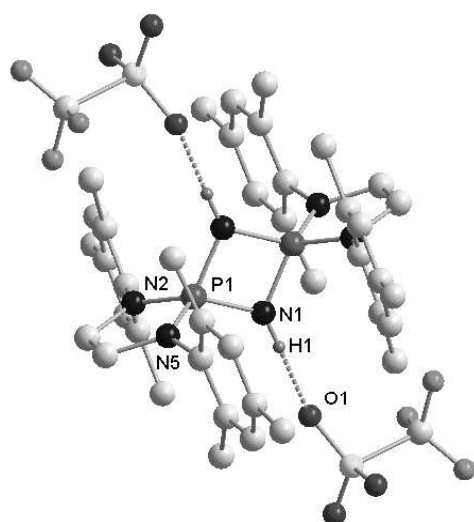
Dass die basischsten Stellen im Molekül die Stickstoffatome der Phosphazeneinheit sind, kann auch durch Protonierung mit Trifluormethansulfonsäure belegt werden. Umsetzung von **[76]** mit 2 Äquivalenten Trifluormethylsulfonsäure führt unter zweifacher Protonierung an den Stickstoffatomen des zentralen *cyclo*-Diphosphazenenrings zur Bildung des Salzes **[78]** (siehe **Schema 6.9**), das nach Aufarbeitung als weißes Pulver in 89% Ausbeute isoliert wurde. Die chemische Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Hochfeldverschiebung ( $\delta = 5,0$ ) und ist gegenüber anderen Tetraaminophosphoniumkationen ebenfalls um 20-40 ppm hochfeldverschoben.<sup>[188]</sup>



**Schema 6.9** Darstellung des *cyclo*-Diphosphazenenium-Salzes **[78]**

<sup>[188]</sup> G.N. Koidan, A.P. Marchenko, A.A. Kudryatsev, A.M. Pinchuk, *J. Gen. Chem. USSR* **1982**, *52*, 1779-1787

Ein Solvat **[78]\*2 HOTf** mit zwei Molekülen Trifluormethansulfonsäure pro Formel-einheit kann bei  $-20\text{ °C}$  aus Dichlormethan auskristallisiert werden. Die Molekülstruktur und ausgewählte Bindungsparameter sind in **Abbildung 6.9** gezeigt. Die Strukturanalyse zeigt, dass die Protonierung an den Stickstoffatomen des Vierrings stattgefunden hat. Die im Vergleich zu **[76]** am deutlichsten sichtbaren Unterschiede einzelner Bindungslängen sind bei den PN-Abständen im Diazaphospholenring zu finden, die von  $1,661\text{ Å}$  auf  $1,601$  und  $1,607\text{ Å}$  verkürzt sind. Die PN-Bindungen im Vierring zeigen mit  $1,657\text{ Å}$  um  $2\text{ pm}$  aufgeweitete Abstände. Die NC-Bindungen in den Diazaphospholenringen sind  $2$  bis  $3\text{ pm}$  länger und die CC-Bindung ist  $2\text{ pm}$  kürzer als im *cyclo*-Diphosphazen **[76]**. Diese Daten sprechen für eine höhere Bindungslokalisation und möglicherweise eine Stärkung der PN-Bindungen im Fünfring. Zwischen dem NH-Wasserstoffatom und einem Sauerstoffatom der Triflatanions kommt es zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung.



Bindungslängen [Å]	
P(1)N(1)	1.657(5)
P(1)N(2)	1.601(6)
P(1)N(5)	1.607(5)
N(2)C(3)	1.439(8)
N(5)C(4)	1.451(9)
C(3)C(4)	1.304(9)

Wasserstoffbrücken [Å]	
N(1)H(1)	0.88
N(1)O(1)	2.731(7)
O(1)H(1)	1.85

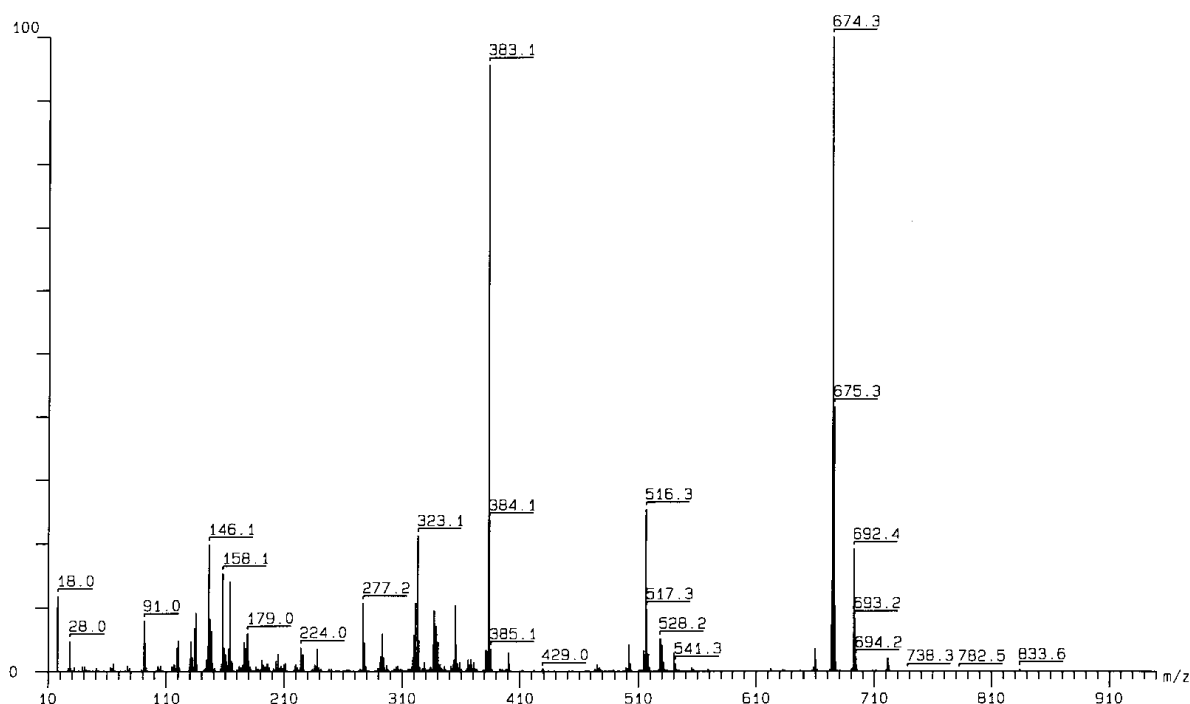
Bindungswinkel [°]	
O(1)H(1)N(1)	175.7

**Abbildung 6.9** Struktur und ausgewählte Bindungsparameter von **[78]\*2 HOTf** (Trifluormethansulfonsäure-Moleküle und H-Atome zur Übersichtlichkeit weggelassen)

## 6.5 Massenspektrometrische Untersuchungen an den *cyclo*-Diphosphazenen

Das *cyclo*-Diphosphazen [76] wurde durch Massenspektrometrie genauer untersucht, um Informationen über den Zerfallsmechanismus in der Gasphase zu erhalten. Eine Übertragung der massenspektroskopischen Ergebnisse auf den thermischen Abbau ist zwar problematisch, da im Massenspektrometer Ionen und keine Neutralverbindungen vorliegen; das Zerfallsmuster kann aber immerhin Aufschluss über die schwächste Bindung und damit über die reaktivste Stelle im Molekül geben.

Im EI-Massenspektrum von [76] (siehe **Abb. 6.10**) ist ein Molekülion (**I**) mit einer Masse von 674,2 zu beobachten (siehe **Schema 6.10**). Der Zerfall dieses Ions liefert ein Ion (**II**) mit der Masse 383,2, welches wahrscheinlich durch Übertragung eines Wasserstoffatoms von einer *ortho*-Methylgruppe des *N*-Arylsubstituenten auf ein Stickstoffatom des Vierrings und anschließender Retro-[1,4]-Cycloaddition verbunden mit dem Verlust eines Diazabutadienylradikals (**VII**) entsteht. Die Intensität des Peaks von (**II**) ist ungefähr gleich groß wie der von (**I**). Ein weiteres, interessante Fragmentation tritt bei  $m/z = 91,0$  auf. Die Masse dieses Ions entspricht formal einer Summenformel  $P_2N_2H$ . Ein Fragment dieser Zusammensetzung könnte durch weitere Abspaltung eines 1,4-Diazabutadiens aus (**II**) entstehen. Da ein Fragmentation mit gleicher Masse aber auch im EI-Massenspektrum des Diazabutadiens [2] auftritt, ist eine genauere Zuordnung a priori nicht möglich. Zur genaueren Klärung dieses Sachverhalts wurden eingehendere Studien des Zerfallsprozesses durch FT-ICR-Massenspektrometrie durchgeführt, da hier einzelne Ionen gezielt erzeugt und ihr Zerfall eindeutig nachverfolgt werden kann.



**Abbildung 6.10** EI-Massenspektrum von [76] (70eV, 450K)

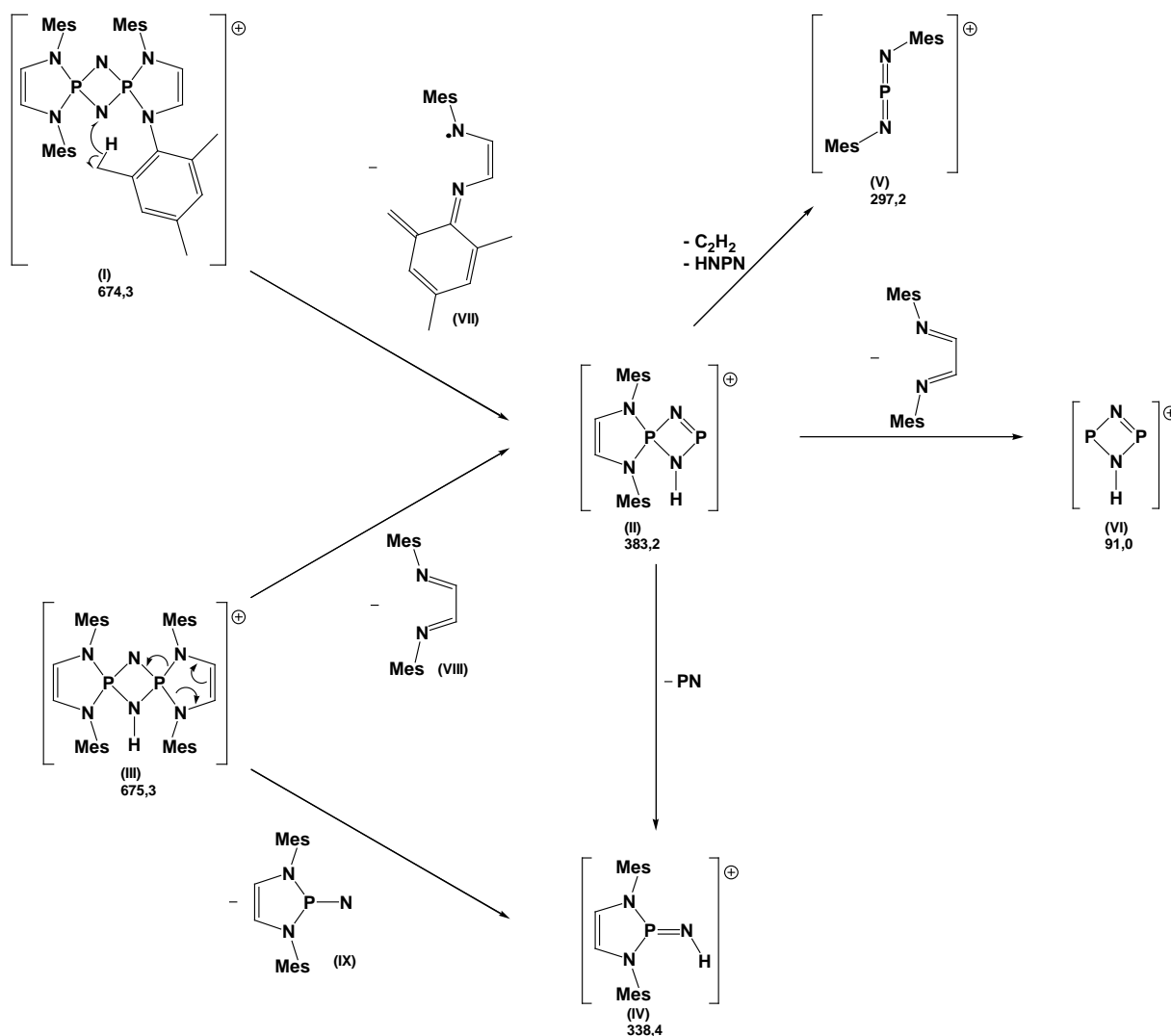
Bei Verwendung der ESI-Methodik zur Ionisierung kann durch Sprühen von [76] aus Methanol ein Molekülion 675,3 erhalten werden, das einem monoprotonierten *cyclo*-Diphosphazen (**III**) entspricht (siehe **Schema 6.10**). Dasselbe Ion wird auch bei der ES-Ionisation von [78] aus Methanol oder Acetonitril beobachtet. Anscheinend ist in Lösung das Monokation des Diphosphazens am stabilsten. Der Zerfall dieses Ions und der interessantesten daraus resultierenden Tochterionen wurde eingehend durch MS-MS-Studien untersucht.

Der Zerfall des Mutterions (**III**) liefert zwei Hauptfragmente mit  $m/z = 383,2$  und  $338,4$ , die einer Zusammensetzung von  $C_{20}H_{25}N_4P_2$  bzw.  $C_{20}H_{25}N_3P$  entsprechen. Die Entstehung des ersten Ions kann durch die Abspaltung eines neutralen Diaza-butadienmoleküls (**VIII**) in einer Retro-[1,4]-Cycloaddition aus (**III**) und damit dem Vorliegen eines Ions der Struktur (**II**) hinreichend erklärt werden. Die Bildung des Ions (**IV**) mit  $m/z = 338,4$  kann durch die Abspaltung eines neutralen Phosphinonitrens (**IX**) erklärt werden und sollte daher die Konstitution eines monoprotonierten Phosphinonitrens (**IV**) besitzen. Das Phosphinonitren (**IX**) entspricht dem monomeren Bauteil für *cyclo*-Phosphazene. Das Fragmention (**IV**) entsteht auch durch weitere



Abspaltung eines Moleküls PN aus **(II)**. Ein weiterer Zerfallsprozess von **(II)** führt zu einem Ion mit  $m/z = 297,2$  und der Zusammensetzung  $C_{18}H_{22}N_2P$ , bei dem es sich wahrscheinlich um ein Phosphoranalogon eines Carbodiimids **(V)** handelt. Dieses Ion entsteht formal aus **(II)** durch den Verlust von  $C_2H_2$  und HNPN. Ein isolierbares Basenaddukt dieser Molekülklasse ist von *Niecke et al.* beschrieben worden.<sup>[189]</sup>

Der weitere Abbau eines Diazabutadiens aus dem Ion **(II)** konnte aus messtechnischen Gründen nicht einwandfrei nachgewiesen werden, so dass offen bleibt, ob ein Fragmentation **(VI)** entsteht und das Ion mit  $m/z = 91,0$  im EI-Massenspektrum von **[76]** somit einer Verbindung mit der Summenformel  $P_2N_2H$  zugeordnet werden kann.



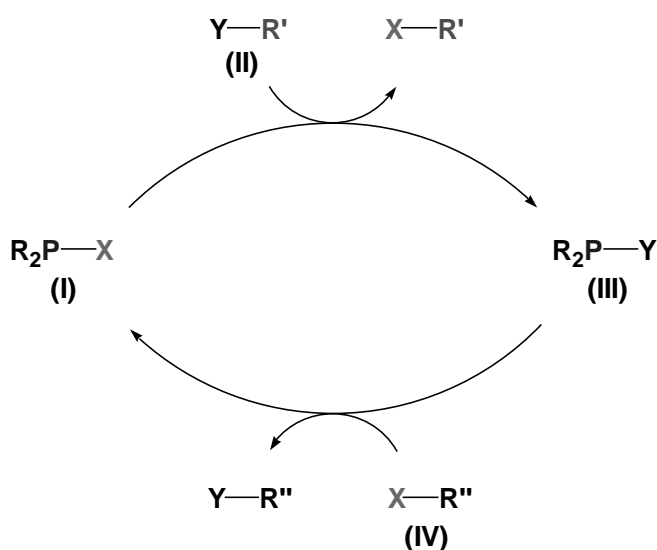
**Schema 6.10** Zerfallsbaum der Phosphazene **[76]**

<sup>[189]</sup> M. Blättner, M. Nieger, A. Ruban, W. W. Schoeller, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2876-2879

Die Gasphasenuntersuchungen haben gezeigt, dass die PN-Bindungen im Diazaphospholenfragment die labilsten Bindungen sind und die erste Fragmentierung des Mutterions unter Abspaltung eines Diazabutadiens einfach möglich ist. Die folgenden Fragmentierungsprozesse beinhalten hauptsächlich den Abbau des Vierrings. Das Auftreten von **(V)** als Folge eines Verlusts eines HNPN-Moleküls aus dem Vierring und eines Moleküls Acetylen aus dem Fünfring lässt vermuten, dass eine Abspaltung der zweiten Diazabutadieneinheit aus dem Ion **(II)** in der Gasphase möglicherweise nur schwer mit anderen Prozessen konkurrieren kann. Hingegen zeigt der Zerfall von **(II)** nach **(IV)**, dass die *cyclo*-Diphosphazene in der Gasphase als Quelle für PN-Moleküle dienen können. Eine Übertragung dieses Zerfalls auf Prozesse die in Lösung oder im Festkörper stattfinden, ist kritisch. Aber es ist dennoch denkbar, dass aus **[74]** durch Abspaltung eines Diazabutadienfragments die deprotonierte Form von **(II)** erzeugt wird, welche unter Verlust eines PN-Fragments in **(IV)** zerfällt. Das Phosphinonitren **(IV)** wiederum könnte mit einem weiteren Phosphinonitren **(IV)** dimerisieren und **[74]** zurückbilden. Letztendlich wird über diese Prozesse **[74]** in PN- und Diazabutadien-Moleküle gespalten.

## 7. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von 1,3,2-Diazaphospholenen

Die Verwendung von Phosphanen, Phosphanoxiden oder Boran-Komplexen von Phosphanen als Katalysatoren in organischen Transformation hat sich in den letzten Jahren erfolgreich etabliert.<sup>[190]</sup> In den durch tertiäre Phosphane katalysierten Reaktionen wird zumeist die Basizität des freien Elektronenpaares am Phosphoratom zur Aktivierung eines elektrophilen Substrats ausgenutzt. Ein neuer Ansatz könnte die Ausnutzung der Lewis-Acidität eines Phospheniumkations  $R_2P^+$  sein, welches mit einer Lewisbase  $X^-$  ein Lewis-Säure-Base-Addukt **(I)** ausbildet (siehe **Schema 7.1**). Dieses Addukt sollte über eine labile PX-Bindung verfügen, die mit einem Substrat **(II)** unter Metathese weiterreagieren kann. Der Katalyse-Zyklus wird geschlossen, wenn das Metatheseprodukt **(III)** durch Reaktion mit einem zweiten Substrat **(IV)** in die Ausgangsverbindung überführt werden kann.

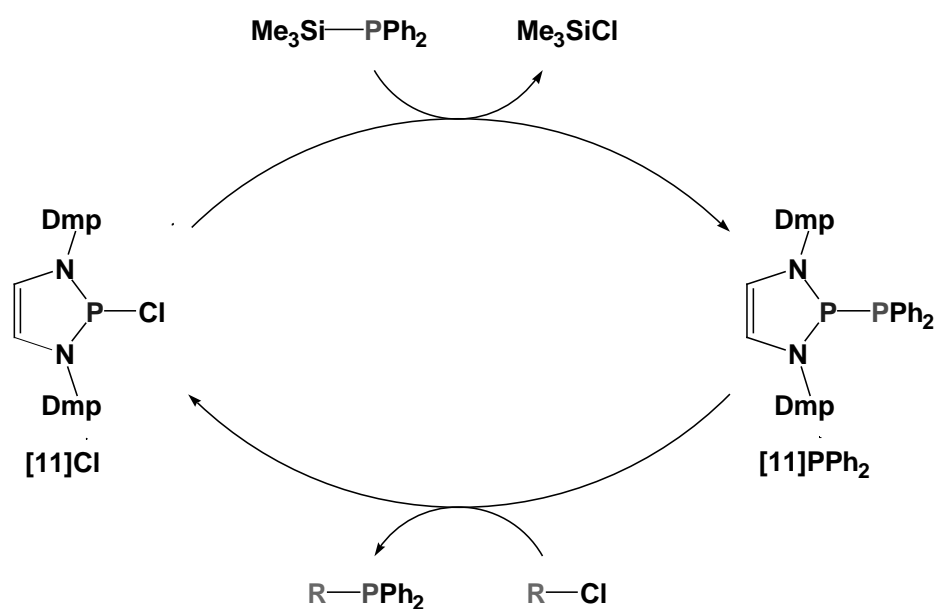


**Schema 7.1** Ein neues Konzept für eine organokatalytische Reaktion unter Aktivierung durch Phospheniumkationen

Eine Reaktion, die sich für den zuvor beschriebenen Katalysezyklus eignet, stellt die heterolytische Spaltung der PP-Bindung in Diphosphanen mit Dichlormethan dar (siehe **Kap. 4**). Die Spaltung des Diphosphans  $[11]PPh_2$  liefert ein substituiertes

<sup>[190]</sup> a.) J.M. Brunel, G. Buono, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 220, 80-105; b.) J.G. Verkade, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 223, 1-44; c.) J.L. Methot, W.R. Roush, *Adv. Synth. Cat.* **2004**, 346, 1035-1050; d.) P.I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5248-5286

Phosphan  $R-PPh_2$  und das Chlordiazaphospholen  $[11]Cl$ . Das Diphosphan  $[11]PPh_2$  kann andererseits durch Umsetzung von  $[11]Cl$  mit Diphenyltrimethylsilylphosphan unter Dehalosilylierung erzeugt werden (siehe **Schema 7.2**). Die Kombination beider Einzelschritte liefert dann einen Zyklus, in dem die Knüpfung einer neuen PC-Bindung zwischen dem Diphenylphosphanylfragment und dem Rest  $R$  einer Organo-halogenverbindung in Gegenwart einer katalytischen Menge des  $P$ -Chloro-Diazaphospholens erfolgt. Das intermediär auftretende Diphosphan  $[11]PPh_2$ , dessen polarisierte und reaktive PP-Bindung eine wesentliche Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion darstellt, kann formal als „Lewis-Säure-Base-Komplex“ zwischen einem Phospheniumkation und einem Phosphanidanion aufgefasst werden.



**Schema 7.2** Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Synthese von funktionalisierten Phosphanen

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde die Kupplung von Diphenyltrimethylsilylphosphan mit verschiedenen Halogenalkanen untersucht. Die Umsetzungen der Substrate erfolgte jeweils unter Zusatz von 20 mol%  $P$ -Chloro-Diazaphospholen  $[11]Cl$  als Katalysator; zum Vergleich wurde eine Kontrollreaktion unter gleichen Reaktionsbedingungen ohne Zusatz des Katalysators durchgeführt. In beiden Fällen wurde der Fortgang der Reaktion nach bestimmten Zeitintervallen über  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich der  $^{31}P$ -NMR-

Verschiebung mit Literaturwerten identifiziert.<sup>[191]</sup> Die Reaktionsbedingungen sind im einzelnen in der **Tabelle 7.1** zusammengefasst.

n(PSi) [mmol]	X-R	n(XR) [mmol]	n(N <sub>2</sub> PCl) [mmol]	Lösemittel	Zeit	T [°]	Umsetzung [%]
2	Cl-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	0.4	Toluol	24h	25	100
2	Cl-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	-	Toluol	24h	25	100
2	Cl-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	4	0.4	Toluol	24h	25	100
2	Cl-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	4	-	Toluol	24h	25	100
2	Cl-CH <sub>2</sub> Ph	4	0.4	Toluol	48h	50	90
2	Cl-CH <sub>2</sub> Ph	4	-	Toluol	48h	50	10
2	Cl-CH <sub>2</sub> CN	4	0.4	Toluol	72h	25	80
2	Cl-CH <sub>2</sub> CN	4	-	Toluol	72h	25	40
2	Cl-CH <sub>2</sub> Cl	4	0.4	Toluol	24h	90	100
2	Cl-CH <sub>2</sub> Cl	4	-	Toluol	24h	90	0
2	Cl-nBu	4	0.4	Toluol	168h	90	90
2	Cl-nBu	4	-	Toluol	168h	90	0

**Tabelle 7.1** Ansatzmengen und Bedingungen bei der Untersuchung zur durch **[11]Cl** katalysierten PC-Bindungsknüpfung

Bei den Untersuchungen ergab sich, dass reaktive Alkylchloride wie Allylchlorid oder Chloressigsäureethylester bereits ohne Katalysator mit dem Silylphosphan zu den entsprechenden Phosphanen abreagieren. Da in der Reaktionsmischung das Diphosphan **[11]PPh<sub>2</sub>** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, ist davon auszugehen, dass in diesem Fall die Knüpfung der PC-Bindung ausgehend von Silylphosphan und Organhalogenverbindung unter Dehalosilylierung schneller als die Alkylierung eines Phosphoratoms der PP-Bindung in **[11]PPh<sub>2</sub>** und die sich anschließende reduktive Spaltung ist.

Die Umsetzung von Diphenyltrimethylsilylphosphan mit Benzylchlorid bzw. Chloracetonitril findet unter den angegebenen Bedingungen auch ohne Katalysator zu den entsprechenden Phosphanen statt, jedoch kann bei Zugabe des Katalysators **[11]Cl** eine deutliche Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit erzielt werden.

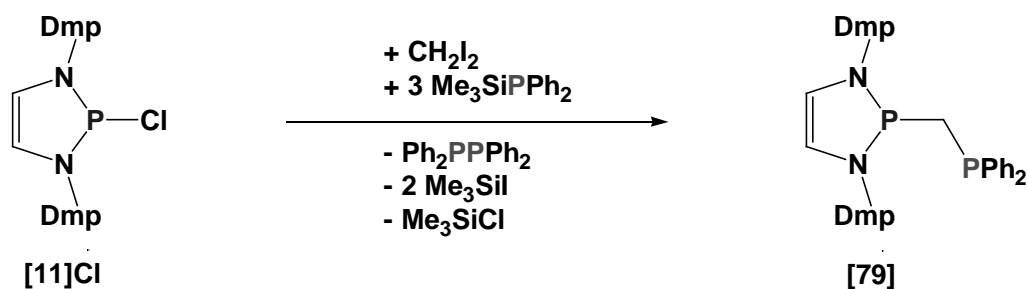
Bei der Umsetzung von Diphenyltrimethylsilylphosphan mit Dichlormethan bzw. n-Butylchlorid tritt ohne den Katalysator **[11]Cl** keine Reaktion auf, während in Ge-

<sup>[191]</sup> ClH<sub>2</sub>CPPh<sub>2</sub>: J. Fischer, P. Machnitzki, O. Stelzer, *Zeitschr. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 883-894; NCH<sub>2</sub>CPPh<sub>2</sub>: P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusauso, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5115-5125; Benzyl-PPh<sub>2</sub>: H. Jänsch, S. Kannenberg, G. Boche, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2923-2926; Allyl-PPh<sub>2</sub>: P.W. Clark, et al. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714-1720; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>: P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusauso, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5115-5125

genwart von **[11]Cl** das Silylphosphan praktisch quantitativ in das entsprechende Chlormethyl- bzw. n-Butylphosphan überführt werden kann.

Diese ersten Versuche haben gezeigt, dass die Kupplung von Silylphosphanen mit unreaktiven Halogenalkanen unter Katalyse von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholen prinzipiell möglich ist und glatt zu den gewünschten funktionalisierten Phosphanen führt. Der Reaktionsmechanismus läuft über Bildung eines Diphosphans, dessen PP-Bindung durch die CCl-Bindung der Organohalogenverbindung heterolytisch gespalten wird. Das postulierte Konzept wurde damit bestätigt und zeigt, dass neben nucleophilen Phosphanen auch elektrophile Phosphorverbindungen unter Ausnutzung ihrer Lewis-aciden Eigenschaften ebenfalls als Katalysatoren einsetzbar sind.

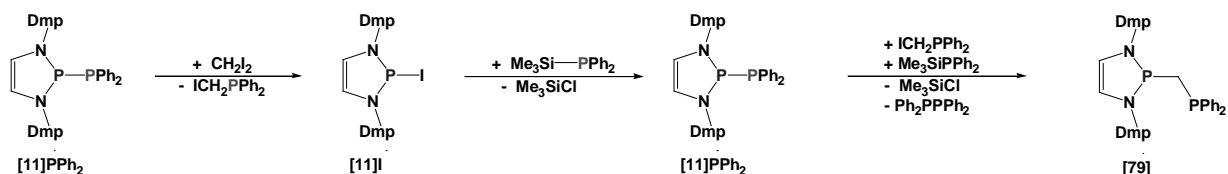
Ein bemerkenswertes Ergebnis der Untersuchungen der katalysierten Reaktion zwischen Diphenyltrimethylsilylphosphan und Dichlormethan ist, dass die Bildung des Chlormethylphosphans hochselektiv erfolgt und auch bei Einsatz eines Überschusses  $\text{Ph}_2\text{PTms}$  keine Bildung von Bisdiphenylphosphinmethan (DPPM) beobachtet werden konnte. Um die Funktionalisierung beider Halogenatome des 1,1-Dihalomethans zu erreichen, wurde daher anstelle von Dichlormethan das reaktivere Diiodmethan eingesetzt. Die Umsetzung von Diphenyltrimethylsilylphosphan mit Diiodmethan und **[11]Cl** als Katalysator lieferte jedoch ebenfalls nicht das gewünschte DPPM, sondern ausschließlich ein neues Produkt, das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Signale eines AB-Spinsystems mit zwei unterschiedlichen Phosphoratomen aufweist. Die Verschiebung eines Signals liegt mit 99,1 ppm im typischen Bereich für ein Diazaphosphen mit einem weiteren C-Substituenten am Phosphoratom. Das zweite Signal tritt bei -29,5 ppm auf und liegt im typischen Bereich eines Alkyldiphenylphosphans. Die PP-Kopplungskonstante beträgt 115,4 Hz. Da anhand von  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ -HMQC-Spektren die Kopplung beider P-Atome zu derselben Methylengruppe nachgewiesen werden konnte, liegt es nahe die Konstitution des Produkts als unsymmetrisch substituiertes DPPM-Derivat **[79]** zu formulieren (siehe **Schema 7.3**). Als weiteres Reaktionsprodukt wurde Tetraphenyldiphosphan identifiziert, welches durch Oxidation des Silylphosphans entstanden sein könnte. Vermutlich entstehen als weitere Produkte Chlor- bzw. Iodtrimethylsilan, welche aber nicht nachgewiesen wurden. Die Bildung aller Produkte kann somit durch Reaktion von **[11]Cl**,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$  im Verhältnis 1:1:3 erklärt werden, was durch die erfolgreiche Durchführung einer stöchiometrischen Reaktion aller drei Komponenten verifiziert wurde.



**Schema 7.3** Umsetzung von Ph<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> mit CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> in Gegenwart von [11]Cl

Der Mechanismus dieser Reaktion konnte bisher noch nicht vollständig geklärt werden. Im ersten Schritt erscheint eine Reaktion zwischen [11]Cl und dem Silylphosphan unter Bildung des Diphosphans [11]PPh<sub>2</sub> plausibel. Dieser Schritt konnte in einem unabhängigen Experiment nachvollzogen und die Bildung von [11]I und IH<sub>2</sub>CPPh<sub>2</sub> durch Isolierung und Charakterisierung beider Produkte verifiziert werden (siehe **Schema 7.4**). Das Diphosphan könnte dann unter heterolytischer Spaltung der PP-Bindung durch Diiodmethan zum *P*-Iodo-Diazaphospholen [11]I und Iodmethyldiphenylphosphan abreagieren. Für die folgenden Schritte lässt sich bis jetzt kein plausibler Mechanismus führt aufstellen.

Der Versuch, durch Umsetzung einer 1:1 Mischung aus [11]I und IH<sub>2</sub>CPPh<sub>2</sub> mit einem Äquivalent Diphenyltrimethylsilylphosphan ein weiteres isolierbares Produkt zu erhalten, scheiterte. Durch <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen der Reaktionsmischung waren lediglich [79] und nicht umgesetzte Edukte nachweisbar, was darauf schließen lässt, dass die Bildung von [79] über hochreaktive Zwischenstufen verläuft.

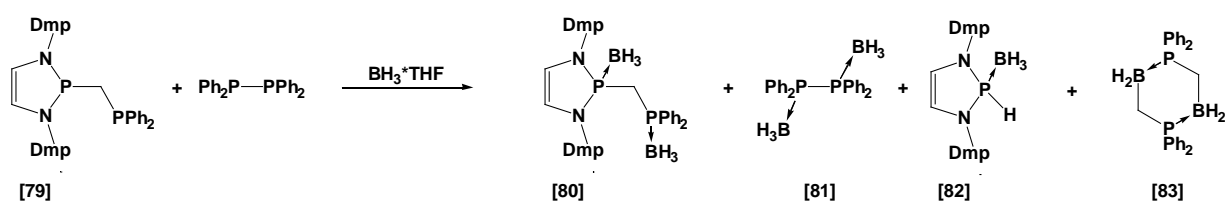


**Schema 7.4** Nachvollzogene Einzelschritte zur Bildung von [79]

In den Reaktionsansätzen wurden als Nebenprodukte sowohl das durch Hydrolyse entstehende Phosphanoxid [20] als auch Methyldiphenylphosphan <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[192]</sup> Dies spricht für eine erhöhte Reaktivität der PC-

<sup>[192]</sup> H. Jaensch, S. Kannenberg, G. Boche, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 15, 2923-2926

Einfachbindung in **[79]** im Vergleich zu anderen tertiären Phosphanen, deren PC-Einfachbindungen in der Regel gegenüber Hydrolyse stabil sind. Beim Versuch die Reaktionsprodukte **[79]** und  $P_2Ph_4$  säulenchromatographisch zu trennen, konnte ebenfalls nur **[20]** als einziges Diazaphospholenhaltiges Produkt isoliert werden. Um die Stabilität von **[79]** zu erhöhen und evtl. die Löslichkeit dahingehend zu beeinflussen, dass eine fraktionierte Kristallisation Erfolg hat, wurde versucht das Bisphosphan **[79]** in einen Borankomplex zu überführen. Dazu wurde die als Rohprodukt erhaltene Mischung von **[79]** und Tetraphenyldiphosphan mit 4 Äquivalenten Boran-THF-Komplex versetzt. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der resultierenden Reaktionsmischung zeigt verbreiterte und hochfeldverschobene Signale, die den Diaddukten **[80]** und **[81]** zugeordnet werden (siehe **Schema 7.5**). Ein weiteres Signal bei 76,0 ppm mit einer  $^1J_{PB}$ -Kopplungskonstante von 79 Hz kann dem Boran-Addukt **[82]** eines Hydridodiazaphospholens zugeordnet werden.<sup>[193]</sup> Daneben tritt ein Signal bei 0,3 ppm mit einer  $^1J_{PB}$  Kopplungskonstante von 45 Hz auf, das dem cyclische Addukt **[83]** zu zuordnen ist.<sup>[194]</sup> Die Entstehung der beiden letztgenannten Produkte kann durch die Spaltung der PC-Einfachbindung in **[79]** erklärt werden und liefert einen weiteren Hinweis für deren erhöhte Reaktivität. Die Versuche das Bisphosphan **[80]** aus der Reaktionsmischung säulenchromatographisch abzutrennen verliefen ebenfalls erfolglos.



**Schema 7.5** Umsetzung der Reaktionsmischung mit  $BH_3 \cdot THF$

Die zur Bildung von **[79]** führende Reaktion stellt einen interessanten Aspekt in der Chemie von *P*-Chloro-Diazaphospholenen dar. Die Reaktion einer Dreikomponenten-Mischung zu einem 1,1-Bisphosphan mit zwei sterisch und elektronisch differenzierten Phosphoratomen ist von potentiellm Interesse für die Synthese von Liganden zur Komplexierung von Übergangsmetallen. Wenngleich die beschriebenen Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus erste Ansätze

<sup>[193]</sup> L. Rius-Reixach, *Diplomarbeit* 2005, Stuttgart

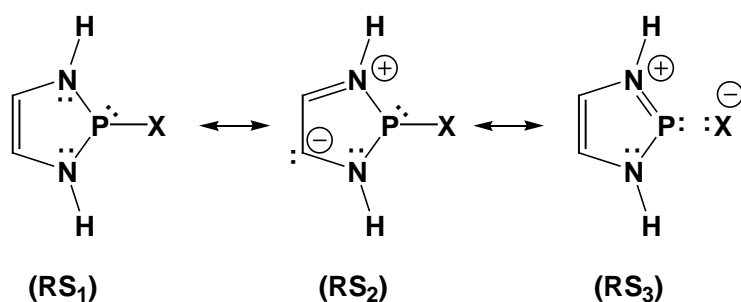
<sup>[194]</sup> C. A. Jaska, A.J. Lough, I. Manners; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1090-1099



zum Verständnis dieser doch unerwarteten Reaktion liefern, sind für eine erfolgreiche synthetische Nutzung dieser Reaktion weitere Schritte notwendig. Das Ziel laufender Untersuchungen ist die Entwicklung einer Reaktionsvariante, bei der die Bildung von Tetraphenyldiphosphan vermieden werden kann, um so eine einfachere Isolierung von **[79]** aus der Reaktionsmischung zu ermöglichen.

## 8. Strukturkorrelation in *P*-substituierten 1,3,2-Diazaphospholenen

Der Vergleich der Vielzahl in dieser Arbeit strukturell charakterisierten 1,3,2-Diazaphospholene unter Einbeziehung weiterer, in der Literatur bekannter oder im Arbeitskreis vorliegender Verbindungen ermöglicht es Trends im Sinne einer Strukturkorrelation nach *Bürgi* und *Dunitz*<sup>[195]</sup> zu interpretieren, wobei im vorliegenden Fall eine Korrelation zwischen beobachteten Bindungslängen und der vorliegenden elektronischen Struktur angestrebt wird. Die grundsätzlich zu erwartenden Trends werden durch die Resonanzstrukturen **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** ausgedrückt (siehe **Abb. 8.1**). Einflüsse, die zu einer Verschiebung der relativen Gewichte dieser Strukturen führen, sollten eine Korrelation zwischen der Länge von CC- und NC-Bindungen sowie PN- und PX-Bindungen erwarten lassen. Bei Erhöhung der Gewichtung von **RS<sub>2</sub>** sollte die CC-Bindungslänge größer und die NC-Bindungslängen kleiner werden. Die Zunahme des Gewichts von **RS<sub>3</sub>** führt zu einer Verkürzung der PN-Bindungslängen unter gleichzeitiger Aufweitung der PX-Bindungslänge. Eine zusätzliche Korrelation zwischen der Änderung von CC- und PN- sowie NC- und PN-Abständen könnte darauf hinweisen, dass eine Kopplung zwischen den beiden durch **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** ausgedrückten Wechselwirkungen besteht.



**Abbildung 8.1** Aus NRT-Analysen ermittelte Resonanzstrukturen

Zur Auswertung der vorliegenden Daten werden Korrelationsanalysen durchgeführt. Der Korrelationskoeffizient  $r(X, Y)$  nach *Pearson*<sup>[196]</sup> gibt an, ob aufgrund der Korrelation zweier Datenreihen  $X$  und  $Y$  eine Vorhersage über einen Prognosewert  $y$  zu ei-

<sup>[195]</sup> H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz, *Structure Correlation*, 1994, VCH Verlagsgesellschaft, 1. Auflage

<sup>[196]</sup> N. Henze, *Stochastik für Einsteiger*, 1997, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 164-177

nem beliebig gewählten  $x$  getroffen werden kann. Der Korrelationskoeffizient berechnet sich durch Normierung der Kovarianz  $Cov(X, Y)$  der beiden Datenreihen nach:

$$r(X, Y) = \frac{Cov(X, Y)}{\sqrt{V(X) * V(Y)}}$$

mit

$$Cov(X, Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x} * \bar{y}$$

Die Werte für  $r(X, Y)$  liegen zwischen  $-1$  und  $+1$ , wobei Werte von  $|r(X, Y)|$  von  $0 - 0,25$  sehr schwache,  $0,26 - 0,4$  schwache,  $0,41 - 0,6$  mittlere,  $0,61 - 0,85$  starke oder  $0,86 - 1$  sehr starke Korrelationen bezeichnen. Dabei bedeuteten Werte für  $r(X, Y)$  nahe  $+1$  eine starke positive Korrelation (je größer  $x$ , umso größer  $y$ ), Werte nahe  $-1$  eine starke negative Korrelation (je größer  $x$ , umso kleiner  $y$ ) und Werte nahe  $0$  einen schwachen oder gar keinen Zusammenhang. Nach den dargestellten Formeln wurden Korrelationskoeffizienten für CC- und NC- ( $r_1$ , negative Korrelation erwartet), CC- und PN- ( $r_2$ , negative Korrelation erwartet) sowie NC- und PN-Abstände ( $r_3$ , positive Korrelation erwartet) und, wenn gleiche exocyclische Substituenten vorhanden sind, für die PN- und PX-Abstände ( $r_4$ , negative Korrelation erwartet) der  $P$ -substituierten 1,3,2-Diazaphospholene berechnet, um mögliche Zusammenhänge zwischen den Änderungen einzelner Bindungslängen besser aufzeigen zu können.

### 2-Phosphanyl-1,3,2-Diazaphospholene:

Die große Anzahl der  $P$ -Phosphanyl-Diazaphospholene bietet eine ausgezeichnete Grundlage, um anhand einer Korrelationsanalyse mögliche Zusammenhänge zwischen der Variation der exocyclischen PP-Abstände und den Bindungslängen im Diazaphospholenring zu erkennen. Ziel ist dabei, die große Variabilität der exocyclischen PP-Bindungslängen in einem Größenbereich zwischen  $2,267 \text{ \AA}$  in **[9]PPh<sub>2</sub>** bis hin zu  $2,701 \text{ \AA}$  in **[18]Phos** in Bezug zu den entsprechenden Änderungen der Bindungsabstände im Fünfring zu setzen und diese Variationen im Sinn einer Verschiebung der relativen Gewichte der Resonanzstrukturen **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** zu interpretieren.

Der Unterschied  $\Delta_{PP}$  zwischen dem Minimal- und Maximalwert beträgt  $43,4 \text{ pm}$ . Bei den CC-Bindungen werden Werte zwischen  $1,321$  und  $1,338 \text{ \AA}$  gefunden; lediglich

**[11]PHMes\*** hebt sich mit 1,308 Å ab ( $\Delta_{CC} = 3,0$  pm), die Werte der NC-Bindungen liegen im Bereich zwischen 1,396 und 1,430 Å ( $\Delta_{NC} = 3,4$  pm) und die Werte der PN-Bindungen zwischen 1,699 und 1,734 Å ( $\Delta_{PN} = 3,5$  pm).

Nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung liegt der wahre Wert  $\bar{x}$  einer Bindungslänge zu 99% im Intervall  $\bar{x} \pm 2,58\sigma$  ( $\sigma$  = Standardabweichung), daher sollten bei der Diskussion von Bindungslängenänderungen diese als signifikant erachtet werden, wenn sie mehr als das Dreifache der Standardabweichung ausmachen (= 99% Vertrauensintervall).<sup>[197]</sup> Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu den Bindungsabständen auch die Mittelwerte der geschätzten Standardabweichung  $\bar{\sigma}$  aller Einzelmessungen bestimmt. Für die 99%-Vertrauensintervalle  $3\sigma$  ergeben sich Werte von 0,9 pm (CC-Bindungen), 0,8 pm (NC-Bindungen), 0,5 pm (PN-Bindungen) und 1,1 pm (PP-Bindungen).

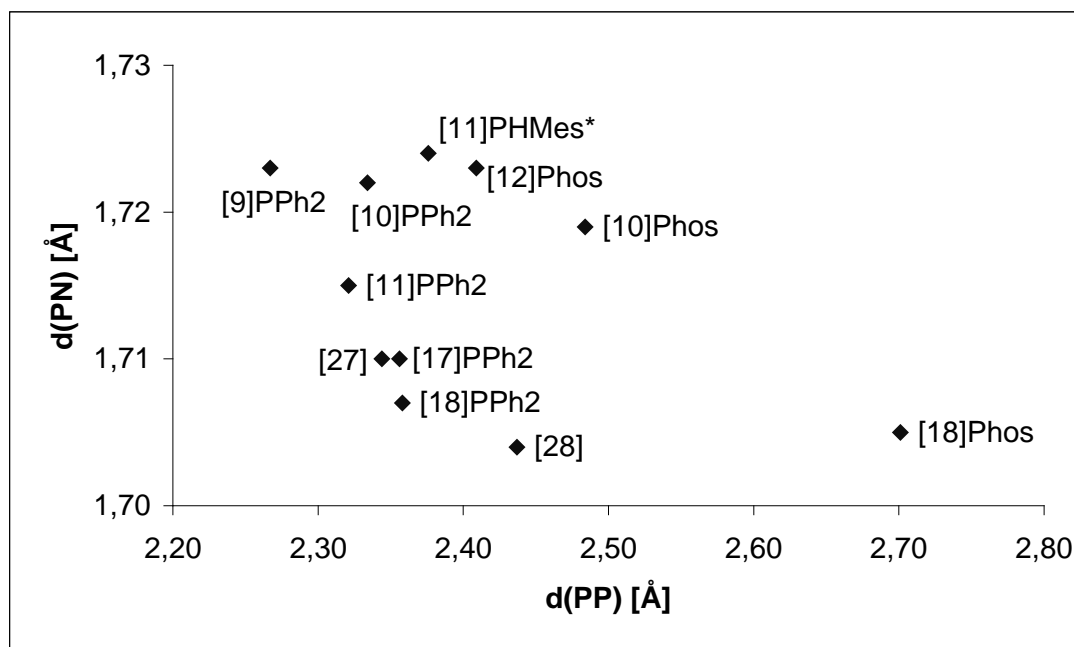
Aus den Resultaten ergibt sich, dass die aus diesen Werten zu berechnenden 99%-Vertrauensintervalle zwischen 29 und 60% der Gesamtvariationsbreite der Messwerte überdecken. Die Änderungen der endocyclischen Bindungslängen zwischen einzelnen Verbindungen können daher nicht ausschließlich als Resultat elektronischer Effekte angesehen werden, sondern müssen insbesondere bei den CC-Bindungslängen auch auf statistische Streuung zurückgeführt werden. Lediglich der Änderung der PP-Bindungslängen ist dagegen eine hohe Signifikanz zuzuweisen, da der  $3\sigma$ -Bereich hier deutlich kleiner als das Werteintervall  $\Delta_{PP}$  ist.

Im Einklang mit dem großen Anteil an statistischer Streuung in den endocyclischen Abständen betragen die berechneten Korrelationskoeffizienten:  $r_1 = 0,15$ ,  $r_2 = -0,44$ ,  $r_3 = -0,06$  und  $r_4 = -0,43$ . Alle Werte beschreiben sehr schwache oder mittlere Korrelationen und des Weiteren stimmen die erwarteten Vorzeichen für  $r_1$  und  $r_3$  nicht mit den gefundenen Vorzeichen überein, so dass letztendlich die Änderungen in den endocyclischen Bindungslängen als unabhängig von einander angesehen werden müssen. Aus der Abbildung **8.2** wird unter anderem ersichtlich, dass **[10]Phos** und **[12]Phos** zu der Gruppe mit den längsten PP-Bindungen gehören, aber gleichzeitig auch relativ lange PN-Bindungen aufweisen, was nicht dem erwarteten Trend entspricht.

---

<sup>[197]</sup> W. Massa, *Einkristallstrukturbestimmung*, 2005, Teubner Studienbücher Chemie, 3. Auflage

Aus der Diskussion der Strukturdaten lassen sich somit keine Hinweise dafür ableiten, dass die Variation der PP-Abstände auf ein unterschiedliches Ausmaß von  $n(\text{N})-\sigma^*(\text{PP})$ -Hyperkonjugationseffekten zurückgeht. Eine alternative Erklärung für die große Variation der PP-Abstände lässt sich möglicherweise unter Berücksichtigung sterischer Effekte ableiten. In Verbindungen mit 2,3,4,5-terasubstituierten Phosphoholylresten sind die PP-Bindungslängen im Allgemeinen größer als in Derivaten mit Diphenylphosphanylsubstituenten. In der Schnittstelle zwischen beiden Gruppen liegen das 3,4-Dimethylphosphoholyl-substituierte Diazaphospholen **[27]** sowie **[18]PPh<sub>2</sub>** und **[11]PHMes\***. Letzteres trägt einen sterisch recht anspruchsvollen 2,4,6-Tri-tert.-butylphenylphosphanylrest, während in **[18]PPh<sub>2</sub>** eine durch eine stärkere Restriktion der Rotation der *N*-Mesitylgruppen um die CN-Bindungsachse erhöhte sterische Wechselwirkung zwischen den Mesitylgruppen und der Diphenylphosphanyleinheit zum Tragen kommt (siehe **Kap. 3**). Des Weiteren zeigen Verbindungen mit Methylsubstituenten in 4,5-Position des Diazaphospholenrings ebenfalls deutlich längere PP-Bindungen als die 4,5-Wasserstoff-substituierten Derivate.



**Abbildung 8.2** Graphische Auftragung der PP- gegen die PN-Bindungsabstände in 2-Phosphanyl-1,3,2-diazaphospholenen

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Vergrößerung der PP-Bindungslängen eher als Folge sterischer Effekte als aufgrund elektronischer Ursachen ( $n(\text{N})-\sigma^*(\text{PP})$ -

Hyperkonjugation) zu erklären ist. Die Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste und die Einführung von Gruppen, welche den Abbau repulsiver Wechselwirkungen zwischen den Substituenten ungünstig beeinflussen, führen wahrscheinlich letztendlich dazu, dass eine so große PP-Bindungslängenvarianz innerhalb dieser Molekülklasse vorzufinden ist.

Ungeachtet dieser Befunde gilt aber, dass eine hohe Polarisierbarkeit der PP-Bindung in diesen Verbindungen vorliegen muss, damit kleine Änderungen in der Sterik des Moleküls in einer großen Bindungslängenaufweitung resultieren. Ein ähnliches Beispiel für die Wirksamkeit sterischer Effekte auf die Länge einer Element-Element-Bindung ist das von *Wiberg* et al. vorgestellte Hexa-tert.-butyl-disilan mit einer extrem langen Si-Si-Abstand ( $d(\text{SiSi}) = 2,697 \text{ \AA}$ ).<sup>[198]</sup>

### 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholene:

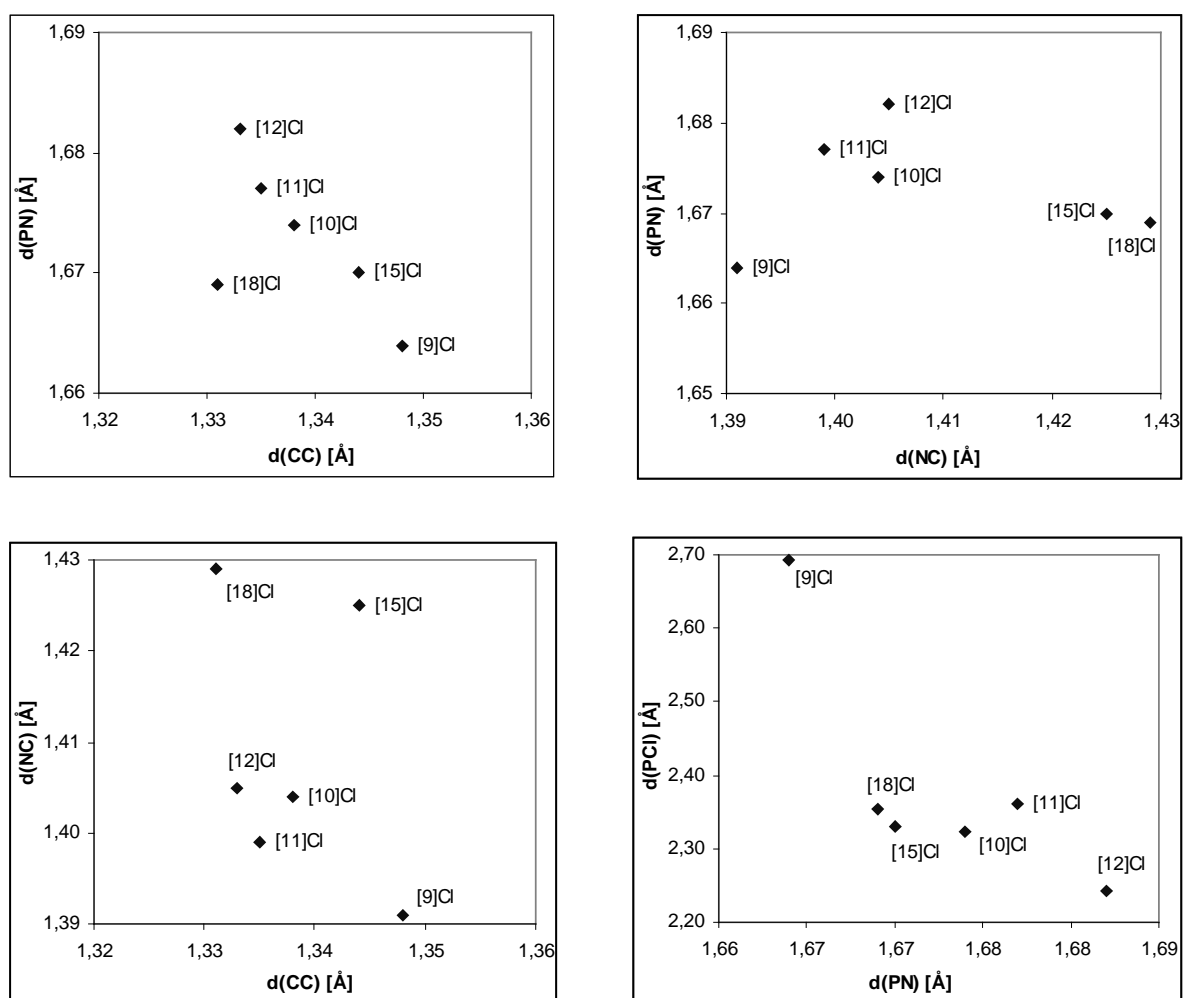
Bei den *P*-Chloro-Diazaphospholenen zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Phosphanyl-substituierten Derivaten. Die gefundenen Werte für die CC-Bindungen liegen zwischen 1,331 und 1,348 Å ( $\Delta_{\text{CC}} = 1,7 \text{ pm}$ ), die NC-Abstände zwischen 1,391 und 1,430 Å ( $\Delta_{\text{NC}} = 3,9 \text{ pm}$ ) und die PN-Abstände zwischen 1,663 bis 1,684 Å ( $\Delta_{\text{PN}} = 2,1 \text{ pm}$ ). Bei den PCI-Bindungen werden Werte zwischen 2,243 und 2,692 Å gefunden ( $\Delta_{\text{PCI}} = 44,9 \text{ pm}$ ). Für die Vertrauensintervalle  $3\sigma$  ergeben sich Werte von 0,6 pm (CC-Bindungen), 0,6 pm (NC-Bindungen), 0,5 pm (PN-Bindungen) und 0,3 pm (PCI-Bindungen). Für einen Vergleich der Variationsbreiten  $\Delta$  gilt ähnlich wie bei den *P*-Phosphanyl-Diazaphospholenen, dass die einzige wirklich signifikante Änderung in Bindungslängen bei den PCI-Bindungen zu finden ist.

Die berechneten Korrelationskoeffizienten von  $r_1 = -0,35$ ,  $r_2 = -0,65$ ,  $r_3 = -0,10$  und  $r_4 = -0,78$  offenbaren eine starke Korrelation zwischen CC- und PN- sowie zwischen PCI- und PN-Bindungen. Die starke Korrelation zwischen PCI- und PN-Bindungen in diesen Verbindungen kann als eine Zunahme von hyperkonjugativen Effekten (höheres Gewicht von **RS**<sub>3</sub>, siehe **Abb. 8.1**) interpretiert werden. Die Korrelation zwischen CC- und PN-Bindungen ist dagegen intuitiv nicht ersichtlich, da hiermit letztendlich eine Erhöhung des Gewichts der beiden Resonanzstrukturen **RS**<sub>2</sub> und **RS**<sub>3</sub> beschrie-

<sup>[198]</sup> N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100-101

ben wird, die sich dann aber auch in  $r_1$  und  $r_3$  äußern sollte. Das Vertrauensintervall  $3\sigma$  für die CC-Bindungen ist im Vergleich zu der Variationsbreite  $\Delta_{CC}$  relativ groß, daher kann die starke Korrelation zwischen den CC- und PN-Abständen auch als zufällig erachtet werden.

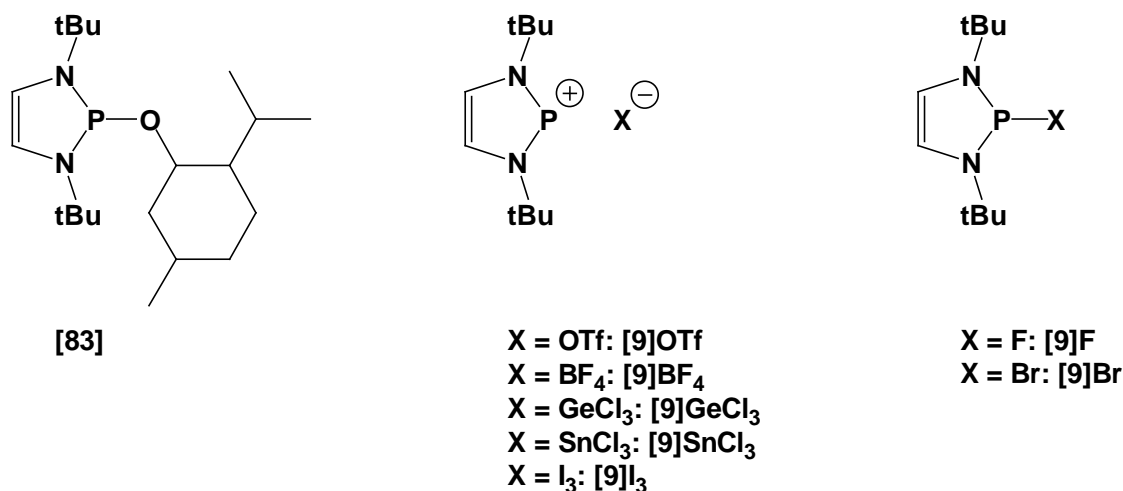
Das *P*-Chloro-Diazaphospholen **[9]Cl** zeigt gegenüber den anderen Derivaten einen deutlich aufgeweiteten PCI-Abstand, jedoch sind bei den endocyclischen Bindungslängen keine großen Unterschiede zu anderen *P*-Chloro-Diazaphospholenen auszumachen. Der einzige Unterschied besteht bei **[9]Cl** in der *N*-Alkyl-Substitution gegenüber den *N*-Arylsubstituenten in den anderen Derivaten. Ob dies der ursächliche Faktor ist, bleibt offen, da bisher keine weiteren *N*-alkylierten *P*-Chloro-Diazaphospholene bekannt sind.



**Abbildung 8.3** Graphische Auftragung der CC- gegen die PN- (oben, links), der NC- gegen die PN- (oben, rechts), der CC- gegen die NC und der PN- gegen die PCI-Abstände (unten, rechts) in 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen

### N-tert.-Butyl-1,3,2-Diazaphospholene:

Der Vergleich einer Reihe N-tert.-Butyl-substituierter 1,3,2-Diazaphospholene ermöglicht die Herausarbeitung von Effekten, die auf den Einfluss des exocyclischen P-Substituenten zurückgeführt werden können. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden die in **Schema 8.1** gezeigten Verbindungen ([9]Br<sup>[199]</sup>, [9]GeCl<sub>3</sub><sup>[103]</sup>, [9]SnCl<sub>3</sub><sup>[103]</sup>, [9]F<sup>[38]</sup>, [9]Cl<sup>[38]</sup>, [9]BF<sub>4</sub><sup>[38]</sup>, [83]<sup>[199]</sup>, [9]OTf<sup>[199]</sup>, [9]I<sub>3</sub><sup>[199]</sup>) in die Betrachtung einbezogen.



**Schema 8.1** Weitere in der Diskussion berücksichtigte 2-substituierte 1,3-Di-tert.-butyl-1,3,2-Diazaphospholene

Das Spektrum der hier berücksichtigten Verbindungen reicht von Molekülen mit eher kovalenten exocyclischen PE-Bindungen (E = N, O, F, P), welche teilweise aber immer noch gegenüber den normalen Erwartungswerten für PE-Einfachbindungen verlängert sind, über Verbindungen mit Cl- oder Br-Substituenten, die auf der Grenze zu 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen stehen, bis hin zu typischen salzartigen Spezies, bei denen die Gegenionen (GeCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>) entweder noch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem kationischen Phosphoratom aufweisen können oder nahezu isoliert vorliegen (OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

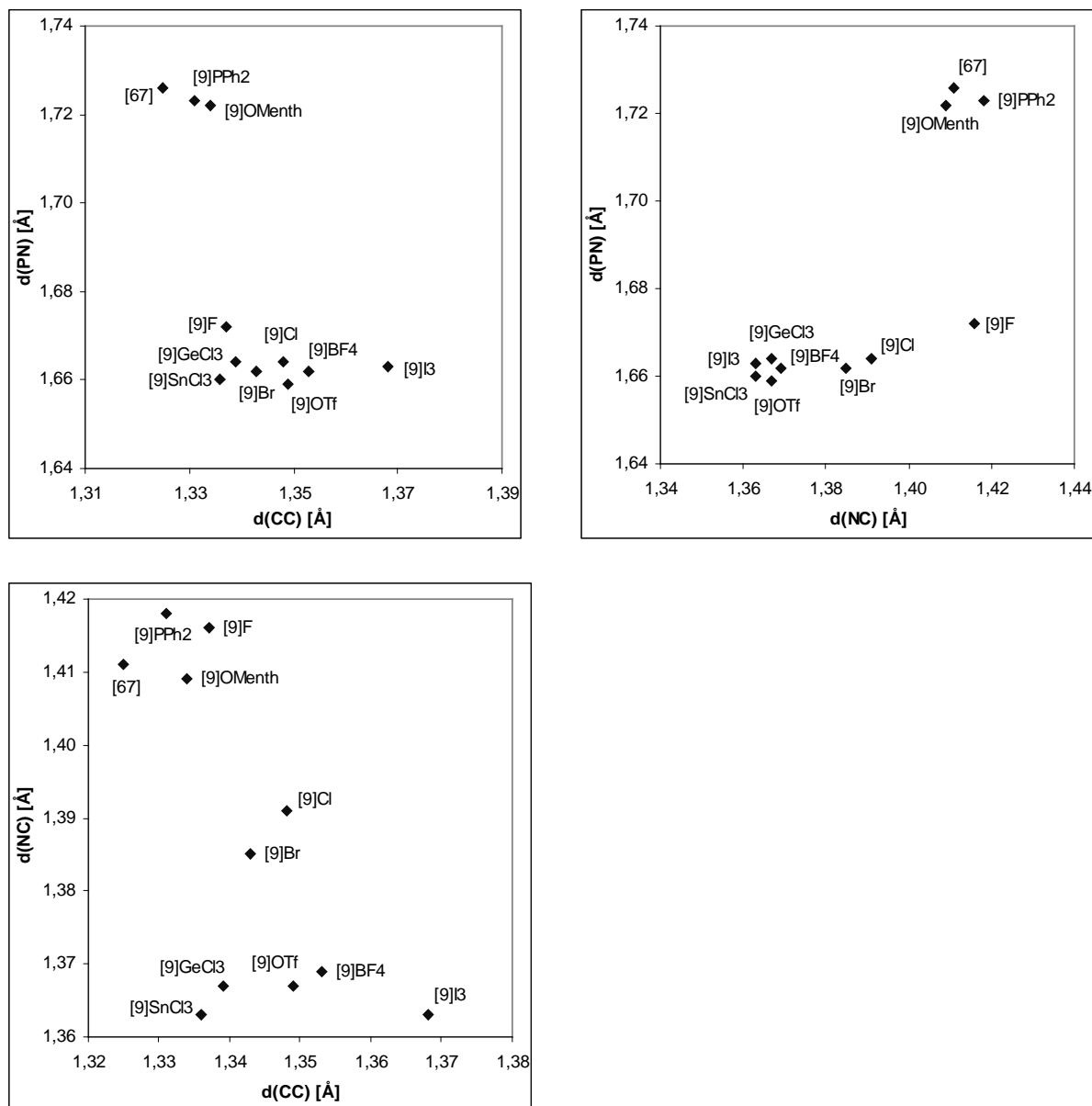
Die gefundenen Werte für die CC-Bindungen liegen zwischen 1,321 und 1,368 Å ( $\Delta_{CC} = 4,7$  pm), für die NC-Bindungen zwischen 1,358 und 1,428 Å ( $\Delta_{NC} = 7,0$  pm) und für die PN-Bindungen zwischen 1,657 und 1,729 Å ( $\Delta_{PN} = 7,2$  pm). Als Vertrau-

<sup>[199]</sup> S. Burck, M. Nieger, unveröffentlichte Ergebnisse



ensintervalle  $3\sigma$  ergeben sich 1,1 pm (CC-Bindungen), 0,9 pm (NC-Bindungen) und 0,6 pm (PN-Bindungen).

Die berechneten Korrelationskoeffizienten von  $r_1 = -0,67$ ,  $r_2 = -0,67$  und  $r_3 = 0,78$  belegen eine starke Korrelation zwischen den einzelnen endocyclischen Bindungslängen, die entsprechend der Beteiligung der Resonanzstrukturen **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** erwartet wird. Interessant ist, dass ohne Berücksichtigung der Verbindungen **[9]GeCl<sub>3</sub>**, **[9]SnCl<sub>3</sub>** und **[9]I<sub>3</sub>**, bei denen zusätzlich noch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen in 4/5-Position und den Anionen auftreten, die Koeffizienten  $r_1 = -0,88$ ,  $r_2 = -0,89$  und  $r_3 = 0,75$  betragen und eine noch stärkere Abhängigkeit andeuten. Die Verbesserung der Korrelationskoeffizienten bei Nichtberücksichtigung von Verbindungen mit intermolekularen Wechselwirkung zeigt aber, dass letztere die endocyclischen Bindungslängen und damit Korrelationseffekte entscheidend beeinflussen können.



**Abbildung 8.4** Graphische Auftragung der CC- gegen die PN- (oben, links), der NC- gegen die PN- (oben, rechts) und der CC- gegen die NC-Abstände (unten, links) in 2-substituierten 1,3-Di-tert.-butyl-1,3,2-diazaphospholenen

### $\sigma^3, \lambda^3$ -N-Dmp/Mes-1,3,2-Diazaphospholene:

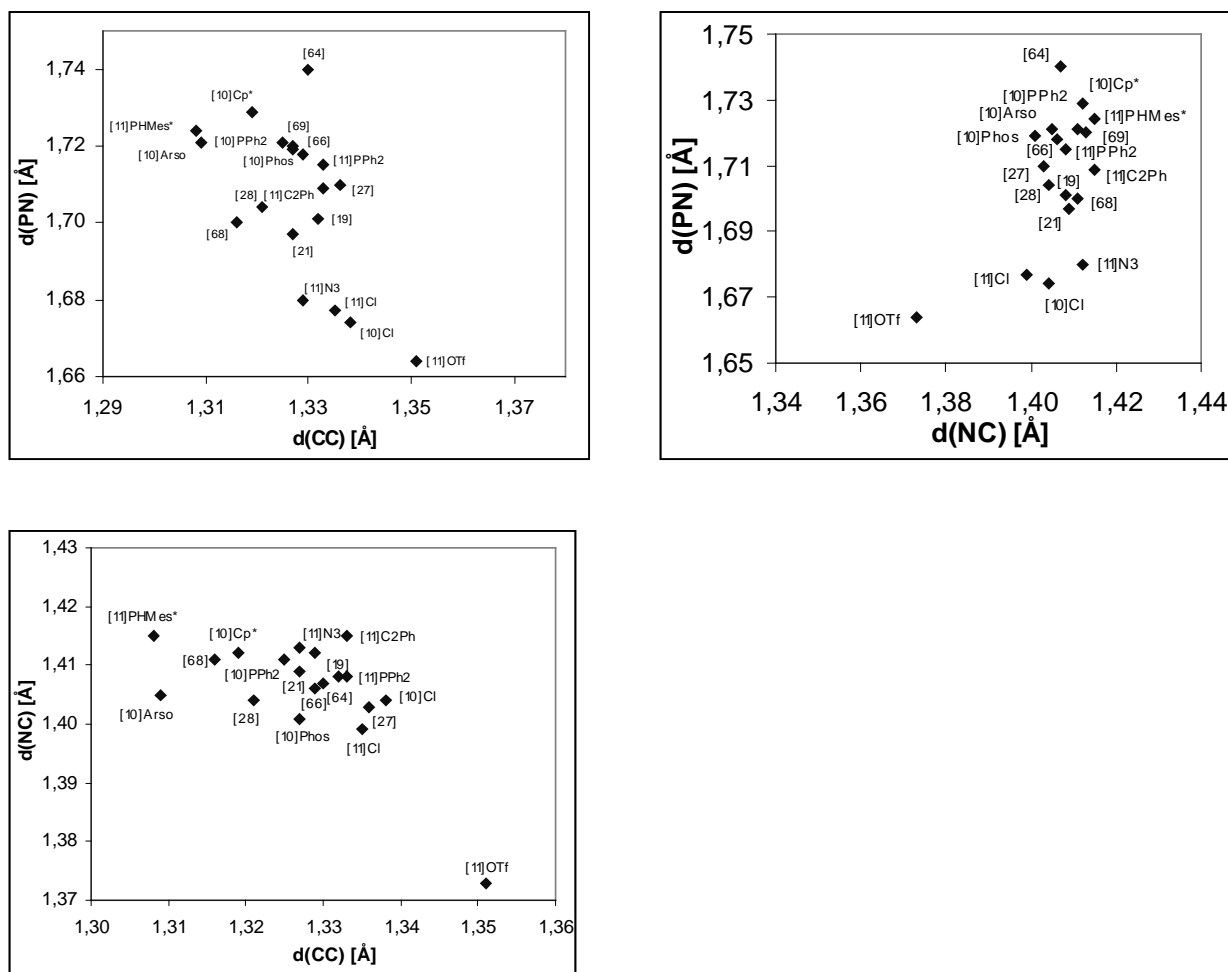
Die größte Anzahl kristallographisch charakterisierter  $\sigma^3, \lambda^3$ -Diazaphospholene sind Verbindungen, die einen N-2,6-Dimethylphenyl- oder N-Mesitylrest tragen. Neben den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden zusätzlich noch die Einkristallstrukturdaten von **[10]Cl**<sup>[38]</sup> zum Vergleich herangezogen.

Für die CC-Bindungen werden Werte im Bereich von 1,308 und 1,351 Å ( $\Delta_{CC} = 4,3$  pm), für die NC-Bindungen zwischen 1,373 und 1,430 Å ( $\Delta_{NC} = 5,7$  pm) und für die

PN-Bindungen zwischen 1,664 und 1,738 Å ( $\Delta_{PN} = 7,4$  pm) gefunden. Die Vertrauensintervalle  $3\sigma$  betragen 0,9 pm (CC-Bindungen), 0,8 pm (NC-Bindungen) und 0,6 pm (PN-Bindungen).

Die berechneten Korrelationskoeffizienten (ohne **[11]OTf**) betragen  $r_1 = -0,26$ ,  $r_2 = -0,43$  und  $r_3 = 0,28$  und zeigen eine nur eine schwache bis mittlere Korrelation der endocyclischen Bindungslängen. Die Einbeziehung einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen mit einem eher hohen „kovalenten“ Anteil in der exocyclischen Bindung zeigt deutlich, dass Korrelationseffekte aufgrund von elektronischen Unterschieden eine eher untergeordnete Rolle spielen. Die niedrigen Korrelationskoeffizienten entsprechen vielmehr einer nahezu statistischen Verteilung der endocyclischen Bindungslängen, die eher durch Kristallpackungseffekte oder statistische Streuung zustande kommen sollte.

Bei der graphischen Auftragung der CC- gegen die PN- und NC-Abstände sowie der NC- gegen die PN-Abstände (siehe **Abb. 8.5**) hebt sich die Verbindung **[11]OTf** von den anderen Derivaten deutlich ab. In **[11]OTf** liegen isolierte Diazaphospholenium-Kationen mit Triflatanionen vor, wobei in dem Kation die deutlichsten Bindungsverkürzungen bzw. –verlängerungen beobachtbar sind. Die Verbindungen **[10]Cl**, **[11]Cl** und **[11]N<sub>3</sub>** stellen den Übergang zwischen Diazaphospholenen mit kovalenter Struktur und ionischen Diazaphospholeniumsalzen wie **[11]OTf** dar und weisen deutlich kürzere PN-Bindungen auf, die auf eine hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen und der exocyclischen Phosphor-Substituent-Bindung schließen lässt (vgl. **RS<sub>3</sub>**, **Abb. 8.1**). Die CC- bzw. NC-Bindungen weisen in diesen Derivaten zwar mit die größten bzw. kleinsten Werte aller untersuchten Diazaphospholene auf, jedoch sind die Differenzen zu den eher als kovalent zu beschreibenden Derivaten gering. Dies legt den Schluss nah, dass die n(N)- $\sigma^*(PX)$ -Hyperkonjugation den entscheidenden elektronischen Beitrag zur Verlängerung der exocyclischen Bindung liefert, sich aber gleichzeitig nur geringfügig auf die restlichen Bindungen im Fünfrings auswirkt.

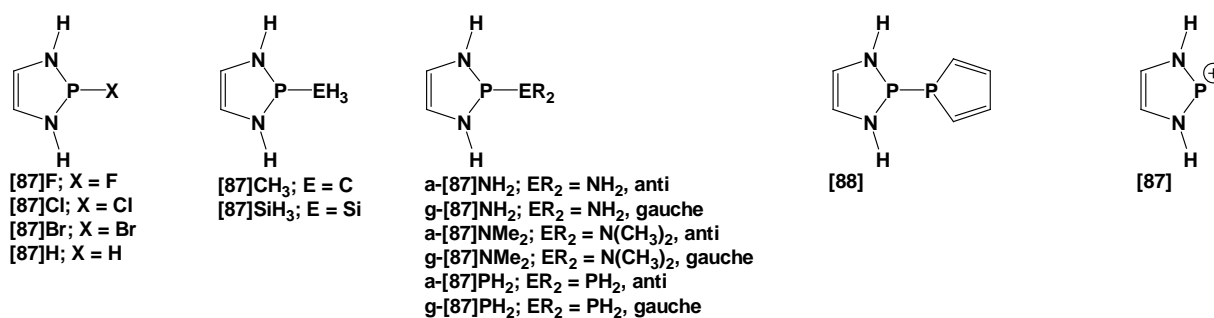


**Abbildung 8.5** Graphische Auftragung der CC- gegen die PN- (oben, links), der NC- gegen die PN- (oben, rechts) und der CC- gegen die NC-Abstände (unten, links) in 2-substituierten 1,3-Diaryl-1,3,2-diazaphospholenen (Diaryl = Dmp oder Mes)

#### Berechnete Molekülstrukturen P-substituierter 1,3,2-Diazaphospholene:

Der Vergleich der Einkristallstrukturdaten zeigt, dass sterische Substituenteneffekte oder intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall anscheinend die elektronischen Effekte dominieren bzw. überlagern. Um diese Einflüsse auf ein Minimum zu reduzieren und um eine mögliche Korrelation der Bindungslängen besser aufzuzeigen zu können, werden im Folgenden die aus theoretischen Rechnungen gewonnenen Gasphasenstrukturen mit einander verglichen.<sup>[200]</sup> Die dabei berücksichtigten Verbindungen sind in **Abbildung 8.2** zusammengestellt.

<sup>[200]</sup> S. Burck, *Diplomarbeit*, **2002**, Bonn; nur *cis,cis*-Konformere berücksichtigt; Berechnungen mit Gaussian 98 durchgeführt auf B3LYP-Niveau mit 6-31G\*-Basissatz



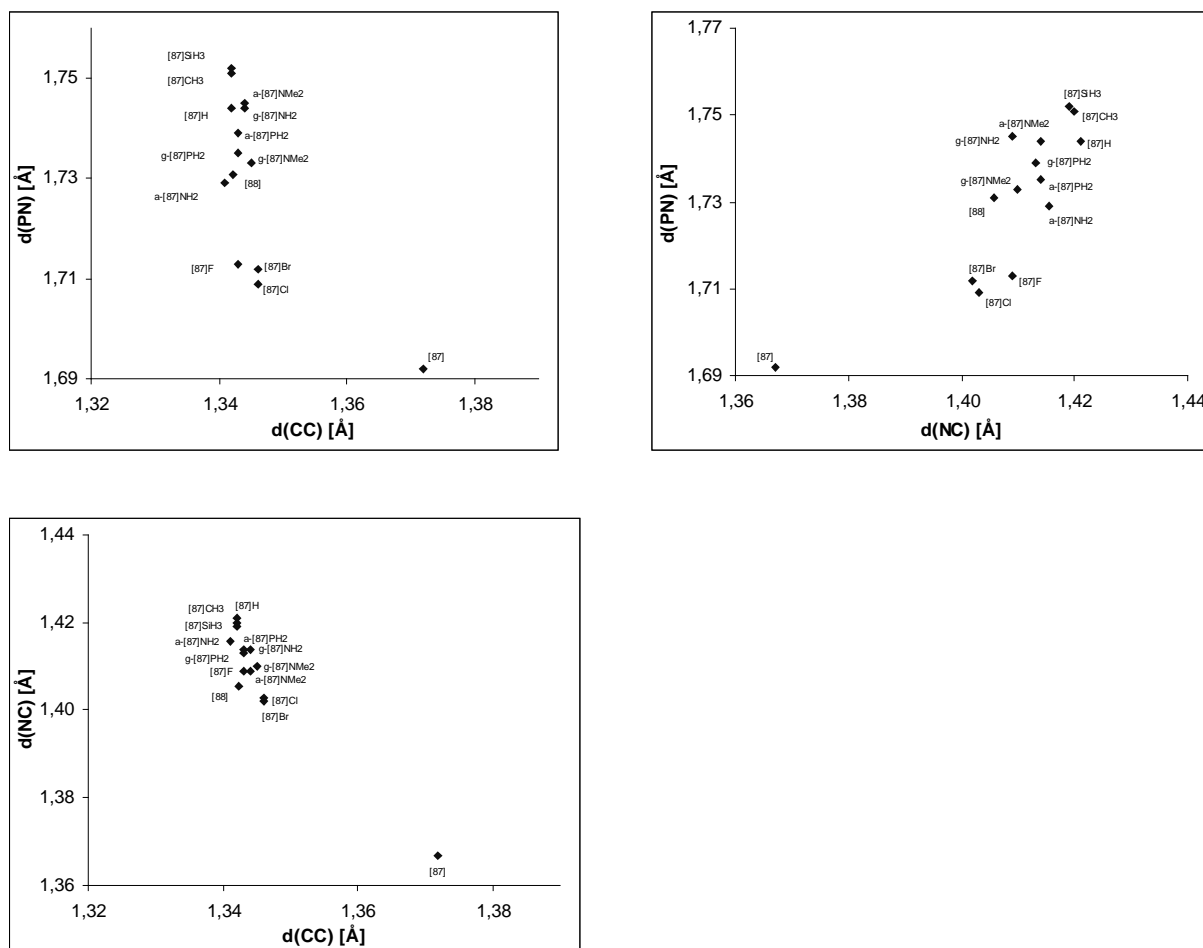
**Schema 8.2** Berechnete Gasphasenstrukturen (*anti* und *gauche* bezeichnen die relative Orientierung der freien Elektronenpaare des endocyclischen Phosphoratoms und des exocyclischen Stickstoff- oder Phosphorsubstituenten)

Für die CC-Bindungen wurden Werte im Bereich von 1,341 und 1,372 Å ( $\Delta_{CC} = 3,1$  pm), für die NC-Bindungen zwischen 1,367 und 1,421 Å ( $\Delta_{NC} = 5,4$  pm) und für die PN-Bindungen zwischen 1,692 und 1,752 Å ( $\Delta_{PN} = 6,0$  pm) berechnet. Das isolierte Kation **[87]** und die 2-Halogeno-1,3,2-diazaphospholene **[87]F**, **[87]Cl** und **[87]Br** heben sich deutlich von den übrigen Verbindungen ab. In **[87]** werden die kürzesten NC- und PN- sowie die längsten CC-Bindungen gefunden, **[87]F**, **[87]Cl** und **[87]Br** weisen deutlich kürzere PN-Bindungen auf. Die Daten der restlichen Verbindungen sind, wie schon bei der Analyse der experimentell bestimmten Kristallstrukturen zu sehen war, in einem recht engen Wertebereich angesiedelt, aber lassen schon eher einen gewissen Grad an linearer Korrelation erkennen.

Die berechneten Korrelationskoeffizienten betragen  $r_1 = -0,70$ ,  $r_2 = -0,94$  und  $r_3 = 0,83$  und sind damit im Bereich einer starken bis sehr starken Korrelation einzuordnen. Dabei fällt weiterhin auf, dass der Koeffizient  $r_1$ , der unter Berücksichtigung der Resonanzstruktur **RS<sub>2</sub>** eine direkte Beziehung zwischen CC- und PN-Bindungslängen aufzeigen sollte, die schlechteste Korrelation aufweist.  $r_2$  und  $r_3$  stehen nicht über die Beteiligung einer einzigen Resonanzstruktur in Beziehung, sondern drücken eher die unterschiedliche Gewichtung von **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** aus. Dass eine starke Korrelation zwischen den PN- und CC- sowie PN- und NC-Bindungslängen gefunden wird, kann dahingehend interpretiert werden, dass trotz unterschiedlicher Gewichtung von **RS<sub>2</sub>** und **RS<sub>3</sub>** die relative Verteilung sich innerhalb einer Struktur zwischen beiden Resonanzstrukturen nur geringfügig ändert.

Das Vorfinden einer sichtbaren Korrelation zwischen den endocyclischen Bindungslängen in den berechneten Gasphasenstrukturen bestätigt das ursprünglich vorgeschlagene Modell zur Beschreibung der elektronischen Struktur in 1,3,2-

Diazaphospholenen. Die beobachteten Korrelationen entsprechen den erwarteten Trends und können rational durch die unterschiedlich gewichtete Berücksichtigung der Resonanzstrukturen  $RS_2$  und  $RS_3$  erklärt werden, die durch die Wahl des exocyclischen  $P$ -Substituenten beeinflusst werden.



**Abbildung 8.6** graphische Auftragung der CC- gegen die PN- (oben, links), der NC- gegen die PN- (oben, rechts) und der CC- gegen die NC-Abstände (unten, links) berechneter Verbindungen

### Fazit:

Die zuvor angestellten Betrachtungen haben gezeigt, dass für die berechneten Gasphasenstrukturen eine starke Abhängigkeit zwischen der relativen Änderung der CC-, NC- und PN-Bindungslängen im Diazaphospholenring besteht, d.h. die aus den Resonanzstrukturen in **Abbildung 8.1** vorhergesagten Bindungsverkürzungen bzw. -aufweitungen können wiedergefunden werden und stehen darüber hinaus in Relati-

on zu einander. Der Vergleich der Einkristallstrukturen zeigt hingegen, dass die relativen Bindungslängenänderungen im Diazaphospholenring nur schwach bis gar nicht miteinander gekoppelt sind, was durch die Betrachtung *N*-Dmp bzw. Mes-substituierter Diazaphospholene, für welche die meisten kristallographisch charakterisierten Vertreter vorliegen, am besten verdeutlicht wird. Die Änderungen in den experimentell bestimmten Bindungsparametern sollten daher nicht unbedingt mit elektronischen Effekten entsprechend der Resonanzstrukturen **RS**<sub>1</sub> bis **RS**<sub>3</sub> (siehe **Abb. 8.1**) erklärt werden, sondern eher auf Effekte durch Substituenten oder durch intermolekulare Kristallpackungseffekte zurückführbar sein. Da die Variationsbreiten  $\Delta$  für die CC- und NC-Bindungen zumeist nur wenig größer sind als die experimentell zugänglichen 99%-Vertrauensintervalle, sind die gefundenen unterschiedlichen Bindungslängen einer hohen statistisch bedingten Streuung zu zuschreiben.

Dagegen kann auch bei Auswertung experimentell bestimmter Daten eine Korrelation zwischen PN- und PX-Bindungsabstand beobachtet werden, die entsprechend einer Zunahme der *n*- $\sigma^*$ -Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem antibindenden Orbital der exocyclischen PCI-Bindung bei *P*-Chloro-Diazaphospholenen interpretiert wird.

Die Diazaphospholenium-Kationen heben sich erwartungsgemäß am deutlichsten vom Rest der Verbindungen ab. Diese weisen die signifikantesten Bindungslängenänderungen auf, die im Einklang mit der postulierten Bindungsdelokalisation im Fünfring stehen.

Eine vergleichende Diskussion von Änderungen endocyclischer Bindungslängen in unterschiedlichen *P*-substituierten 1,3,2-Diazaphospholenen unter dem Aspekt, dass der exocyclische Substituent einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur hat und entscheidend den relativen Beitrag einzelner Resonanzstrukturen zur Gesamtbeschreibung der Bindungssituation beeinflusst, ist insgesamt nur bedingt möglich. Die Interpretation der Änderung von NC- und CC-Bindungslängen lässt nach diesen Ergebnissen keine Aussage über die elektronische Struktur zu.

Eine vereinfachte Einteilung sollte daher nur in drei Kategorien, nämlich in „kovalente“ Diazaphospholene, *P*-Halogeno- bzw. *P*-Pseudohalogeno-Diazaphospholene und Diazaphospholeniumsalze, erfolgen.

Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in 1,3,2-Diazaphospholenen durch die Resonanz zwischen **RS**<sub>1</sub> bis **RS**<sub>3</sub> (siehe **Abb. 8.1**) reicht aus, um qualitativ die hohe

Stabilität der 1,3,2-Diazaphospholenium-Kationen zu erklären und die in *P*-substituierten 1,3,2-Diazaphospholenen vorgefundene Bindungspolarisation der exocyclischen Phosphor-Substituent-Bindung zu begründen, die sich bisher in sämtlichen durchgeführten Reaktionen manifestiert. Das Konzept kann aber nicht alle experimentell beobachteten Änderungen von Strukturparametern quantitativ erklären, wobei die Ursachen dafür entweder in vernachlässigten elektronischen Effekten, in intermolekularen Wechselwirkungen, die aus Packungseffekten im Kristall resultieren oder diese bedingen, oder in statistischer Streuung zu suchen sind.

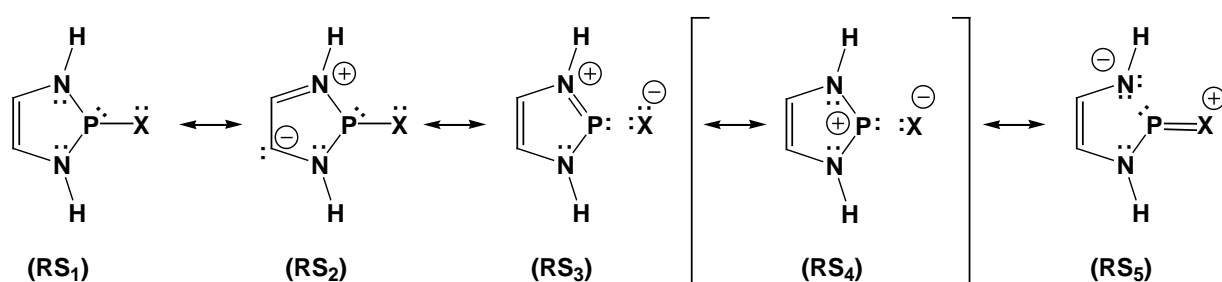


## 9. Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Erkenntnisse zur Struktur und Reaktivität *P*-substituierter Diazaphospholene mit ionisch polarisierten PP-, PC- und PN-Bindungen gewonnen. Die Ursache der Bindungspolarisierung ist in der elektronischen Struktur der Verbindungen begründet und lässt sich durch die in **Abbildung 9.1** gezeigten Resonanzstrukturen beschreiben. Die ionischen Resonanzstrukturen **RS<sub>3</sub>** und **RS<sub>4</sub>** tragen wesentlich zur Stabilisierung des Moleküls bei und implizieren gleichzeitig eine Polarisierung und Verlängerung und damit eine erhöhte Reaktivität der PX-Bindung. Die Konsequenzen dieses Polarisierungseffekts wurden an Phosphanyl- und Cyclopentadienyl-substituierten Verbindungen eindrucksvoll demonstriert.

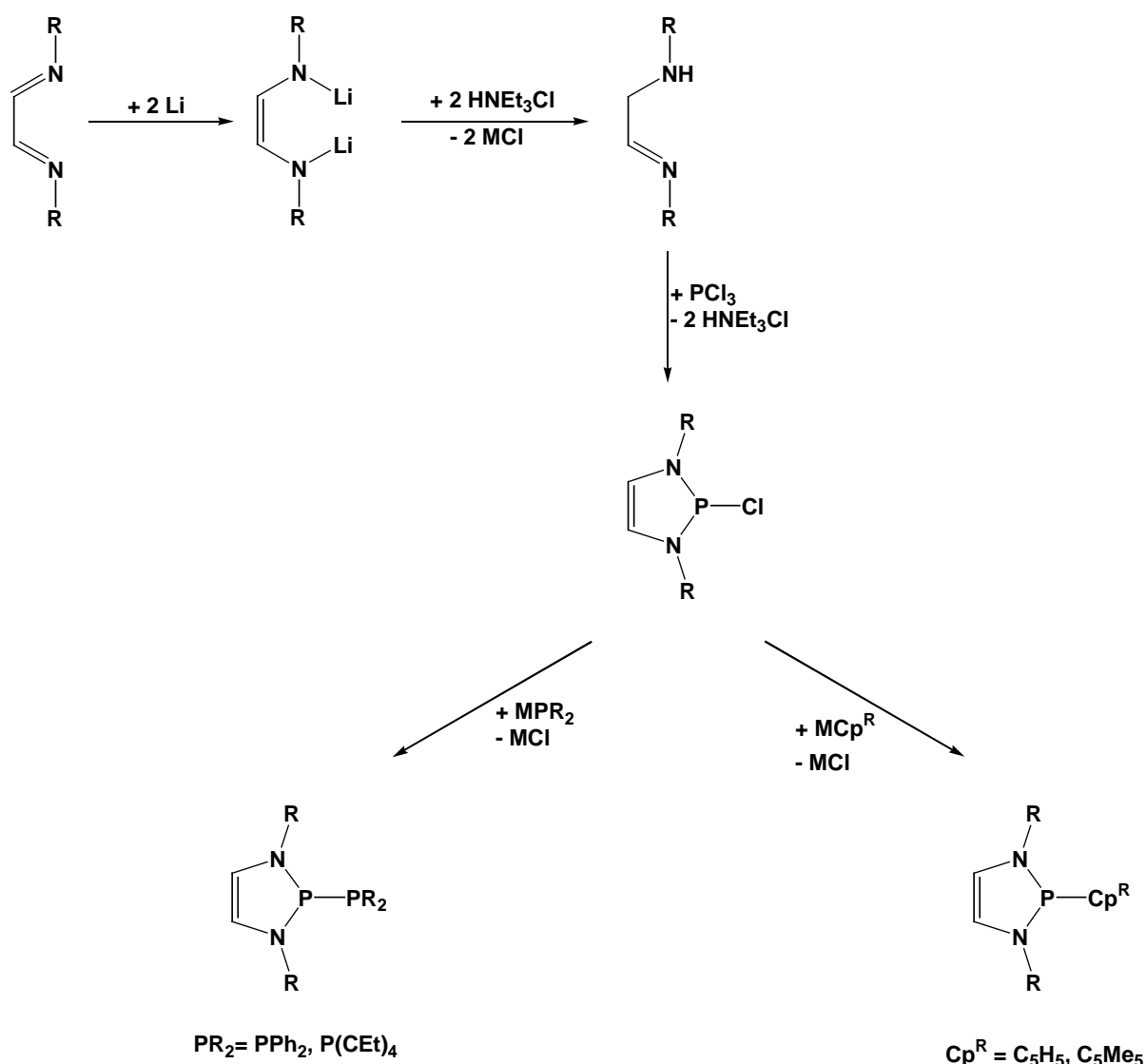
Substituenten X mit einem freien Elektronenpaar sind prinzipiell auch in der Lage mit dem  $\sigma^*$ -Orbital einer endocyclischen PN-Bindung eine hyperkonjugative Wechselwirkung einzugehen, die durch Einbeziehung der Grenzstruktur **RS<sub>5</sub>** beschrieben wird. Die Folgen dieses Effekts sind eine Stärkung der exocyclischen PN-Bindung und eine damit verbundene Schwächung der endocyclischen PN-Bindungen. Eine Bindungssituation, in der dieser Effekt eine Bedeutung erlangt, kann an *P*-Aminosubstituierten Diazaphospholenen bzw. *cyclo*-Diphosphazenen beobachtet werden.



**Schema 9.1** Aus NRT-Analysen ermittelte Resonanzstrukturen

Da 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene die Ausgangsverbindungen für alle weiteren funktionalisierten Vertreter darstellen, wurde zunächst die Synthese dieser Verbindungen optimiert. Als Ergebnis resultiert eine Reaktionssequenz, in der ein durch Metallierung eines 1,4-Diazabutadiens erzeugtes Dianion in situ durch Protonierung mit Triethylaminhydrochlorid in das entsprechende  $\alpha$ -Aminoaldimin überführt wird

(siehe **Schema 9.2**). Die dabei freigesetzte Base Triethylamin induziert die anschließende Kondensation mit Phosphortrichlorid zum Heterocyclus, wobei alle Schritte in einer Eintopfreaktion durchgeführt werden und die dabei erzielten Ausbeuten deutlich höher als in den Literatur beschriebenen Synthesen sind. Die weitere Funktionalisierung mit Phosphanyl-, Phospholy- oder Cyclopentadienylsubstituenten erfolgt vorzugsweise über Salzeliminierungen bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Synthese Phosphanylsubstituierter Derivate gelingt alternativ auch durch Kupplung mit einem Silylphosphan unter Dehalosilylierung.



**Schema 9.2** Synthese von 2-Chloro-1,3,2-Diazaphospholenen und mögliche Funktionalisierungen

Nach den beschriebenen Verfahren wurde eine Reihe von Diphosphanen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern synthetisiert sowie spektroskopisch und strukturell

charakterisiert. Die aus Einkristallstrukturanalysen ermittelten PP-Bindungslängen sind deutlich länger als eine normale PP-Einfachbindung von 2,21 Å und decken einen Bereich von ca. 2,25 Å im Phosphan-yl-substituierten Derivat **[9]PPh<sub>2</sub>** bis hin zu ca. 2,71 Å in der Phosphol-yl-substituierten Verbindung **[18]Phos**. In den Phosphol-yl-substituierten Verbindungen kann des weiteren eine interessante Verkleinerung der Winkelsumme am Phosphol-Phosphoratom auf einen Wert deutlich unterhalb von 270° beobachtet werden. Als Folge dieser geometrischen Verzerrung liegt der Diazaphospholenring über dem Phospholring, und die Verbindungen können als  $\pi$ -Komplex zwischen einem Phospheniumkation und einem Phospholidanion aufgefasst werden. Eine Korrelation zwischen dem beobachteten PP-Abstand und der  $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante in Lösung sowie Festkörper bei den hier beschriebenen Verbindungen ist nicht möglich. Der Ersatz der CC-Doppelbindung in dem Diazaphospholen durch eine CC-Einfachbindung führt zu der erwarteten Verkürzung der PP-Bindung (2,346 Å in **[10']Phos** im Vergleich zu 2,484 Å in **[10]Phos**).

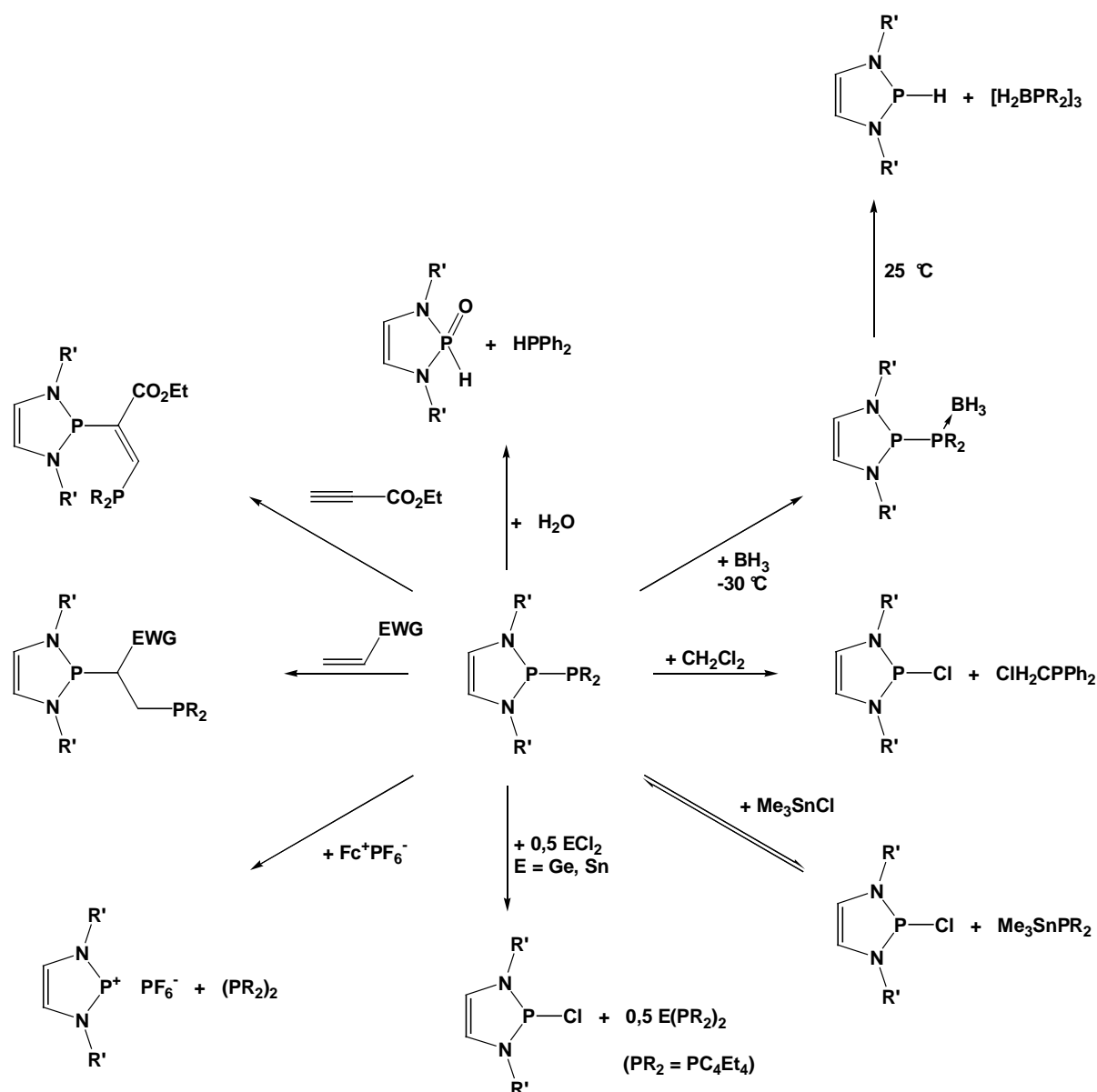
Eine als Folge der Bindungspolarisation und Schwächung der PP-Bindung auftretende erhöhte ionische Reaktivität manifestiert sich in Reaktionen mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Substraten, in denen das Diazaphospholenfragment stets als Elektrophil und das Phosphan-ylfragment als Nukleophil auftritt (siehe **Schema 9.3**). Bemerkenswert ist die relativ leichte Spaltbarkeit der PP-Bindung durch Wasser oder Dichlormethan; des weiteren können die Diphosphane genau wie Silyl- oder Stannylphosphane als Phosphan-yl-Transferreagentien für die Funktionalisierung von Elementhalogeniden oder halogensubstituierten Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden. Mit Trimethylzinnchlorid wird ein Gleichgewicht zwischen Diphosphan und Diphenyltrimethylstannylphosphan beobachtet. Diese Reaktion entspricht der Umkehrung einer gängigen Synthese von Element-Element-Bindungen durch Dehalostannylierung. Die Reaktionen mit Oxidations- ( $Fc^+PF_6^-$ ) und Reduktionsmitteln (K) verlaufen unter PP-Bindungsspaltung.

Die Reaktion mit der Lewisäure  $BH_3$  verläuft unter Komplexierung des nucleophileren Diphenylphosphan-ylsubstituenten zu einem bei tiefen Temperaturen spektroskopisch identifizierbaren Boranaddukt. Als Folge der Komplexierung resultierte eine verstärkte Polarisierung, verbunden mit einer weiteren Schwächung der PP-Bindung, so dass unterhalb von Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden der Zerfall unter PP-Bindungsspaltung und Hydridtransfer auf den Diazaphospholenrest beobachtet werden kann.

Die Addition an aktivierte CC-Mehrfachbindungssysteme ist ein weiteres bemerkenswertes Beispiel für die Aktivierung der PP-Bindung. Der erste Schritt dieser Reaktion ist wahrscheinlich die Addition des Phosphanylphosphoratoms an die aktivierte CC-Doppel- bzw. CC-Dreifachbindung des organischen Substrats, gefolgt von der [1,3]-Umlagerung des Diazaphosphenium-Kations in 1,2-Bisphosphan. Diese Additionsreaktion bietet einen einfachen und neuen Zugang zu 1,2-Bisphosphanen mit zwei sterisch und elektronisch differenzierten Phosphordonorzentren, der darüber hinaus regio- und stereospezifisch erfolgt und ein Novum in der Synthese von Bisphosphanen darstellt. Das koordinationschemische Verhalten dieser Liganden wurde durch die Synthese erster Metallkomplexe demonstriert.

Die Addition der PP-Bindung von Diphosphanen an die CN-Dreifachbindung des Acetonitril findet nur in Gegenwart von  $(\text{COD})\text{W}(\text{CO})_4$  statt und führt direkt zum entsprechenden Bisphosphantetracarboxylwolfram-Komplex. Diese Anlagerung von Acetonitril stellt einen reversiblen Prozess dar, der durch Erhitzen der entstandenen Komplexe rückgängig gemacht werden kann und die selektive Synthese neuer Metallkomplexe ermöglicht.

Die geringe Elektrophilie von Diazaphosphenium-Kation ermöglicht zum ersten mal den Einsatz dieser als elektrophile Katalysatoren in PC-Bindungsknüpfung zwischen Silylphosphanen und Halogenalkanen, wohingegen Phosphor-haltige Verbindungen ansonsten aufgrund der Nucleophilie des freien Elektronenpaars als Katalysatoren eingesetzt werden.



**Schema 9.3** Ausgewählte Reaktionen von 2-Phosphanyl-1,3,2-Diazaphospholenen

In einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit wurden 2-Cyclopentadienyl- bzw. 2-Pentamethylcyclopentadienyl-1,3,2-diazaphospholene als in Lösung hoch dynamische Verbindungen dargestellt. Im Festkörper konnte die erste Kristallstruktur eines Cp-substituierten Phosphans erhalten werden. Obwohl die Verlängerung der PC-Abstände in diesen Verbindungen weniger deutlich ausgeprägt ist, wird eine Reaktivität beobachtet, die durchaus vergleichbar mit der der Diphosphane ist und das Vorliegen einer polarisierten PC-Bindung bestätigt. So erfolgen auch Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden unter Übertragung der Cp- oder Cp\*-Reste; darüber hinaus lassen sich die Cp-substituierten Diazaphospholene aber auch am Cp-Ring zu Phosphanyl-cyclopentadieniden deprotonieren, die unter Salzeleminierung mit Übergangsmetallhalogeniden reagieren und so Zugang zu Phosphanyl-substituierten

bergangsmetallhalogeniden reagieren und so Zugang zu Phosphanyl-substituierten Cyclopentadienid-Komplexen bieten.

In *P*-Amino-Diazaphospholenen [66] und [67] tritt eine deutliche Verkürzung der exocyclischen gegenüber den endocyclischen PN-Bindungen auf, die im Einklang mit einer stärkeren Beteiligung der Grenzstruktur **RS**<sub>5</sub> an der Gesamtbeschreibung des Moleküls stehen. Die Einführung von ladungsstabilisierenden Pyrazolatliganden führt aber erwartungsgemäß wieder zu einer deutlich längeren exocyclischen PN-Bindung. Um eine Spaltbarkeit der endocyclischen PN-Bindungen und damit den Verlust eines 1,4-Diazabutadiens nachzuweisen, wurden Phosphazene als geeignete Verbindungen in Betracht gezogen. Die aus *P*-Azido-Diazaphospholenen durch Thermolyse erhaltenen *cyclo*-Diphosphazene zeigen in den ersten durchgeführten massenspektrometrischen Studien zumindest in der Gasphase einen Zerfall unter Verlust eines Diazabutadienfragments. Hierbei bedarf es noch weiterer Untersuchungen, ob dies zur Synthese von (PN)<sub>x</sub>-Verbindungen genützt werden kann.

Die Vielzahl der in dieser Arbeit kristallographisch charakterisierten Verbindungen legten es nahe, nach einer Korrelation zwischen den beobachteten exo- und endocyclischen Bindungslängen und der vorliegenden elektronischen Struktur als Folge eines unterschiedlichen Gewichts der Resonanzstrukturen **RS**<sub>1</sub> bis **RS**<sub>5</sub> (siehe **Abb. 9.1**) zu suchen. Als Ergebnis dieser statistischen Auswertung kann festgehalten werden, dass lediglich eine Klassifizierung der untersuchten Verbindungen in drei Kategorien möglich ist: nämlich „kovalente“ Diazaphospholene, *P*-Halogeno- bzw. *P*-Pseudohalogeno-Diazaphospholene und Diazaphospholeniumsalze. Eine weitere Unterscheidung ist aufgrund zu großer Standardabweichung im Bezug auf Bindungslängenänderungen, sowie Einflüsse von Packungseffekten und Wasserstoffbrückenwechselwirkungen nicht möglich. Eine weiterreichende sichtbare Korrelation zwischen den Bindungslängen findet sich lediglich bei den berechneten Gasphasenstrukturen.

#### Ausblick:

Die hier beschriebenen Erkenntnisse zum Einsatz von Diazaphospholensubstituenten zur Polarisierung von Phosphor-Element-Bindungen sollten auf weitere Verbindungstypen auszudehnen sein. In *P*-Thiolato- oder *P*-Selenato-substituierten

Diazaphospholenen mit „anionischen“ schwefel- bzw. selenhaltigen Resten sollte eine mit den hier vorgestellten Diphosphanen vergleichbare Bindungspolarisation auftreten. Durch Addition der PS- bzw. PSe-Bindung an CC-Mehrfachbindungssysteme bietet sich hier die Synthese chelatisierender P,S- bzw. P,Se-Liganden für die Koordinationschemie von Übergangsmetallen an.<sup>[201]</sup> Ähnliches gilt für *P*-Arsanyl-Diazaphospholene mit Alkyl- bzw. Aryl-substituierten Arsanylresten.<sup>[202]</sup>

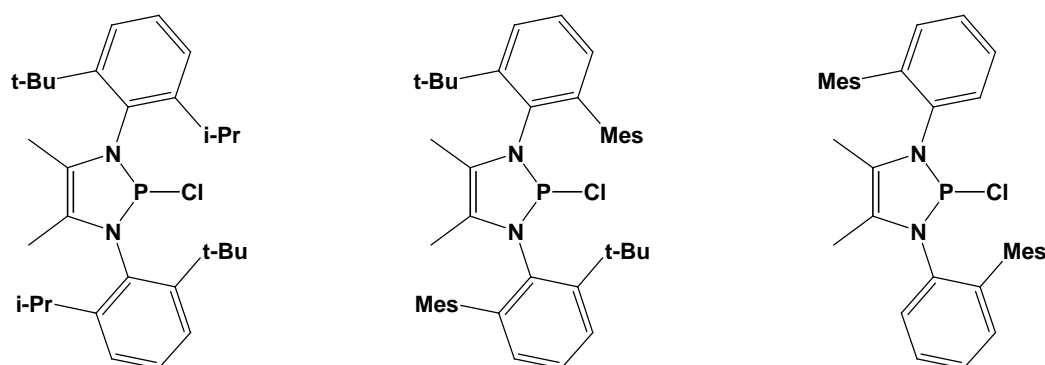
Die Synthese chiraler Diazaphospholene nach dem in **Kapitel 2** vorgestellten Konzept sollte weiterverfolgt werden. Bei den bislang dargestellten Diazaphospholenderivaten **[17]Cl** und **[17]GaCl<sub>4</sub>** konnten keine chiralen Verbindungen erhalten werden, was wahrscheinlich auf den zu geringen sterischen Anspruch der *N*-ständigen tert-Butylphenylreste zurückgeführt werden kann. Um den sterischen Anspruch dieser Substituenten zu erhöhen, sollten Verbindungen mit 2,6-disubstituierten Arylresten hergestellt werden, die zwei Gruppen mit unterschiedlichem Raumbedarf tragen oder einen anspruchsvolleren Substituenten als tert-Butyl in *ortho*-Position besitzen (siehe **Schema 9.4**). Die Methylgruppen im Rückgrat des Diazaphospholens haben sich als wirksame sterische Sperrungen erwiesen. Sofern dieses Konzept erfolgreich für die Synthese chiraler 1,3,2-Diazaphospholene ist, wäre eine Erweiterung auf die Synthese von Imidazoylcarbenen erstrebenswert, da diese als chirale Steuerliganden in der enantioselektiven Katalyse eingesetzt werden können.<sup>[203]</sup>

---

<sup>[201]</sup> a.) J.R. Dilworth, N. Wheatley, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 199, 89-158; b.) T. Chivers, R.W. Hiltz, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 201-232; c.) M. Gulea, S. Masson, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 161-198; d.) H. Ulrich, *Sci. Synth.* **2004**, 17, 117-221

<sup>[202]</sup> M.D. Smith, *Sci. Synth.* **2002**, 4, 13-51

<sup>[203]</sup> a.) V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L.H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619-636; b.) M.C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron Asym.* **2003**, 14, 951-961

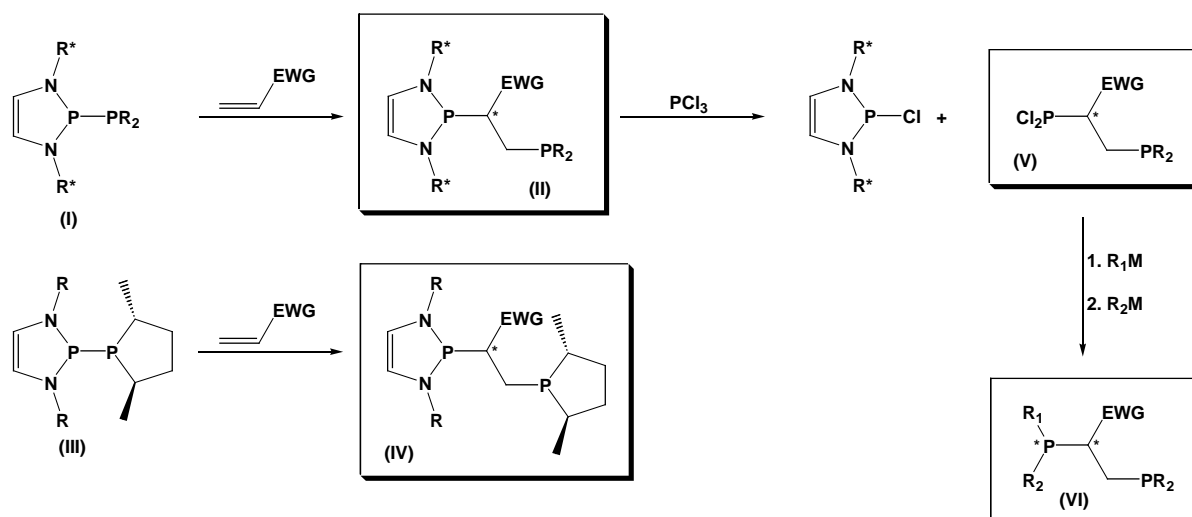


**Schema 9.4** Mögliche chirale Diazaphospholene

Das Potential der Additionsreaktion der PP-Bindungen von *P*-Phosphanyl-Diazaphospholenen an CC-Mehrfachbindungssysteme bietet weitere aussichtsreiche Forschungsmöglichkeiten. Die Synthese chiraler Bisphospane mit sterisch und elektronisch differenzierten Phosphor-Donorzentren ermöglicht ihren Einsatz als Komplexliganden für katalytisch aktive Übergangsmetalle und in enantioselektiven organischen Transformationen.<sup>[204]</sup> Da die Addition der PP-Bindung an Acrylsäurederivate zum Aufbau eines Stereozentrums führt, können enantiomerenreine Bisphospane erhalten werden, wenn dieser Schritt enantioselektiv gestaltet werden kann. Eine chirale Induktion könnte dabei entweder durch Einführung von chiralen Substituenten in 1,3-Position des Diazaphospholens (**I**) (siehe **Schema 9.5**) oder den Einbau eines chiralen Phosphanylsubstituenten wie zum Beispiel des oft verwendeten 2,5-Dialkylphospholan-Rests in (**III**) erfolgen. Die Addition dieser Diphospane an Acrylsäurederivate liefert dann Bisphospane der Struktur (**II**) oder (**IV**). Wenn ein chirales Diazaphospholen verwendet wird, könnte dieses aus (**II**) durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid zurückgewonnen werden. Das entstehende Bisphosphan (**V**) erlaubt nahezu beliebige weitere Derivatisierungen zu Bisphosphanen der Struktur (**VI**).

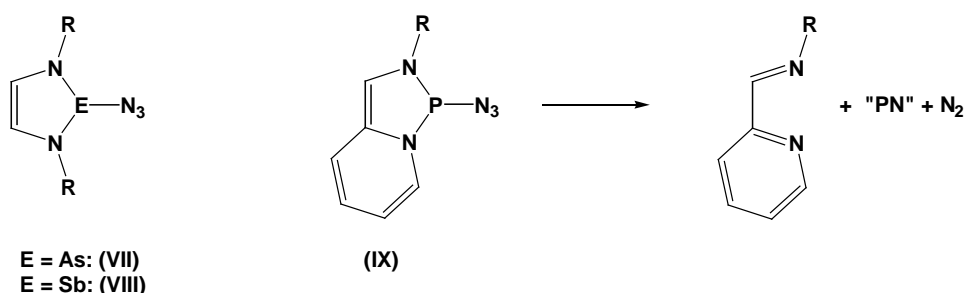
<sup>[204]</sup> a.) K.M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375-1411; b.) H. Shimizu, I. Nagasaki, T. Saito, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5405-5432; c.) P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, S.L. Parisel, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2131-2150; d.) K.V.L. Crepy, T. Imamoto, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 1-40; e.) K.V.L. Crepy, T. Imamoto, *Adv. Synth. Cat.* **2003**, *345*, 79-101; f.) J. Ansell, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 259-268; g.) S. Castillon, C. Claver, Y. Diaz, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 702-713





**Schema 9.5** Mögliche Zugänge zu chiralen Bisphosphanen

Bei den 2-Azido-1,3,2-diazaphospholenen und den daraus erhaltenen Phosphazenen stellt sich die Frage, ob diese bei der Thermolyse tatsächlich in Phosphor(III)nitrid und Diazabutadiene zerfallen. Dieses Konzept kann auch auf die entsprechenden 2-Azido-1,3,2-diazapentolene **(VII)** und **(VIII)** übertragen werden (siehe **Schema 9.6**). Frühere Studien zeigen, dass Diazastibolene sehr leicht thermisch in Diazabutadiene und die entsprechende Sb(I)-Verbindung zerfallen.<sup>[205]</sup> Die Zersetzung der Azidoderivate könnte deshalb einen Zugang zu Arsen(III)nitrid- oder Antimon(III)nitrid-Materialien bieten. Für die leichte Erzeugung eines „PN“-Fragments bietet sich auch die Synthese von **(IX)** an, da die beim Zerfall gewonnene aromatische Stabilisierungsenergie eines Pyridinrings eine erhöhte Triebkraft sein kann.



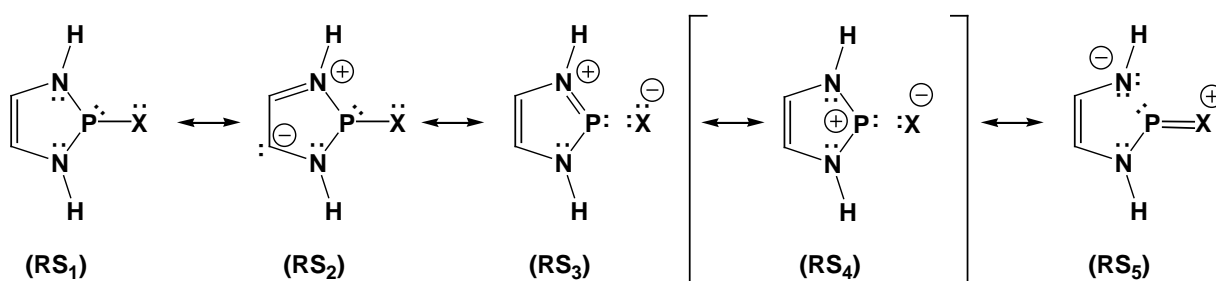
**Schema 9.6** Mögliche 2-Azido-1,3,2-Pentolene

<sup>[205]</sup> D. Gudat, T. Ganz-Eichler, M. Nieger, *Chem. Commun.* **2005**, 2435-2436

### Abstract:

The present work offers new insight into the structure and reactivity of *P*-substituted 1,3,2-diazaphospholenes that contain ionic polarized exocyclic PP-, PC-, or PN-bonds. The reasons for this bond polarisation are found in the special electronic structure of these compounds that can be described by resonance between the canonical structures shown in **Figure 9.7**. A strong weight on the ionic resonance structures **RS<sub>3</sub>** and **RS<sub>4</sub>** contributes essentially to the stabilisation of these molecules and implies a polarisation and elongation and thereby an enhanced reactivity of the exocyclic PX-bond. The consequences of these polarisation effects were demonstrated for phosphinyl- and cyclopentadienyl-substituted derivatives.

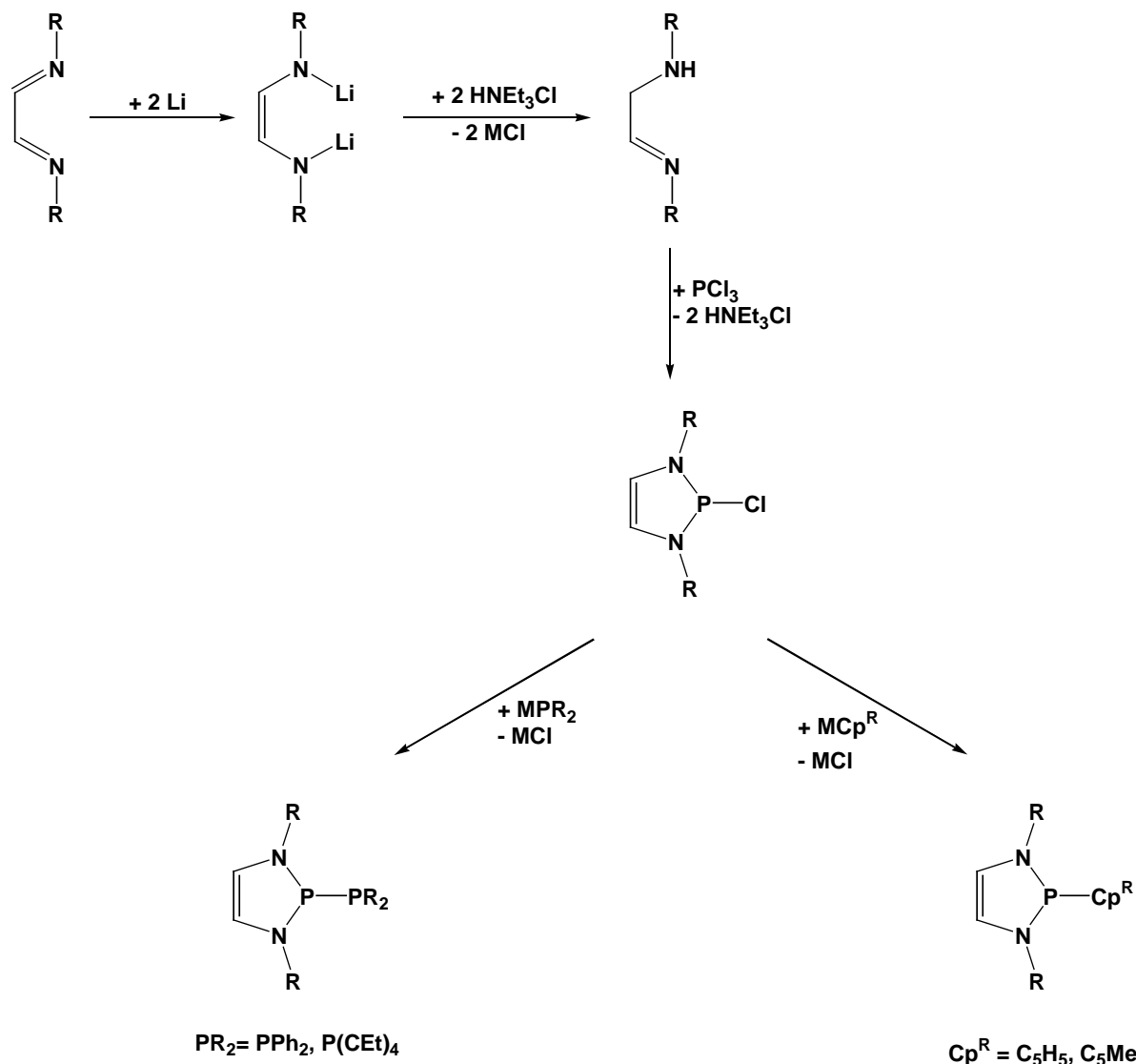
A substituent X bearing a lone pair is in principle also able to undergo hyperconjugative interaction with a  $\sigma^*$ -orbital of an endocyclic PN-bond as shown by resonance structure **RS<sub>5</sub>**. This effect results in a strengthening of the exocyclic PN-bond and a concomitant weakening of the endocyclic PN-bonds. This bonding situation becomes significant in *P*-amino-substituted diazaphospholenenes and *cyclo*-diphosphazenes, respectively.



**Figure 9.7** Important resonance structures derived from NRT-analyses

As 2-chloro-1,3,2-diazaphospholenes are the starting materials for all further transformations, first the synthesis of these compounds was optimised. These studies resulted in the development of a new procedure which involves as the first step double metallation of a 1,4-diazabutadiene to afford a dianion which is then in situ protonated by triethylamine hydrochloride to yield the appropriate  $\alpha$ -aminoaldimine (**Figure 9.8**). The liberated base triethylamine induces a subsequent condensation step with phosphorus(III)chloride to give the heterocyclus. All steps can be carried out in a one-pot-synthesis. Further functionalisation with phosphinyl-, phospholyl- or cyclopentadienyl substituents is achieved preferably by means of salt elimination at

-78 °C. Alternatively, phosphinyl-substituted derivatives are accessible via coupling with a silylphosphine under dehalosilylation.



**Figure 9.8** Synthesis of 2-chloro-1,3,2-diazaphospholenes and possible functionalisation

The procedure described allowed to access several diphosphines with different substitution patterns which were characterised by spectroscopy and X-ray crystal structure analyses. The PP-bond lengths derived from single-crystal diffraction studies vary from 2.25 Å for **[9]PPh<sub>2</sub>** to 2.71 Å for **[18]Phos** and display a pronounced elongation as compared to normal PP-single bonds. In the phosphinyl-substituted compounds, an interesting decrease of the sum of bond angles at the phosphorus atom of the phosphinyl group to value below 270° is observable. As a result of this geometrical distortion the diazaphospholene ring lies above the phosphole ring, and these

compounds can be regarded as  $\pi$ -complexes between a phosphonium cation and a phospholide anion. The formal replacement of the CC-double bond in the diazaphospholene ring by a CC-single bond implies a shortening of the PP-bond (2.346 Å in **[10']Phos** vs. 2.484 Å in **[10]Phos**).

An enhanced reactivity of the PP-bond resulting as a consequence of the bond polarisation and weakening is demonstrated in many reactions with various substrates in which the diazaphospholene fragment always reacts as the nucleophile and the phosphinyl fragment as the electrophile. (**Figure 9.9**). The easy cleavage of the PP-bond by water or dichloromethane is remarkable; moreover, the diphosphines act in reactions with element halides or halogen-substituted transition metal complexes as phosphinyl-transfer reagents similar to silyl- or stannyl-phosphines. The observed equilibrium between a diphosphine and diphenyltrimethylstannyl phosphine in the reaction with trimethyltinchloride corresponds to the reversal of a common synthesis of element-element bonds by dehalostannylation. The reactions with oxidising ( $\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$ ) and reducing agents (K) proceeds with cleavage of the PP-bond.

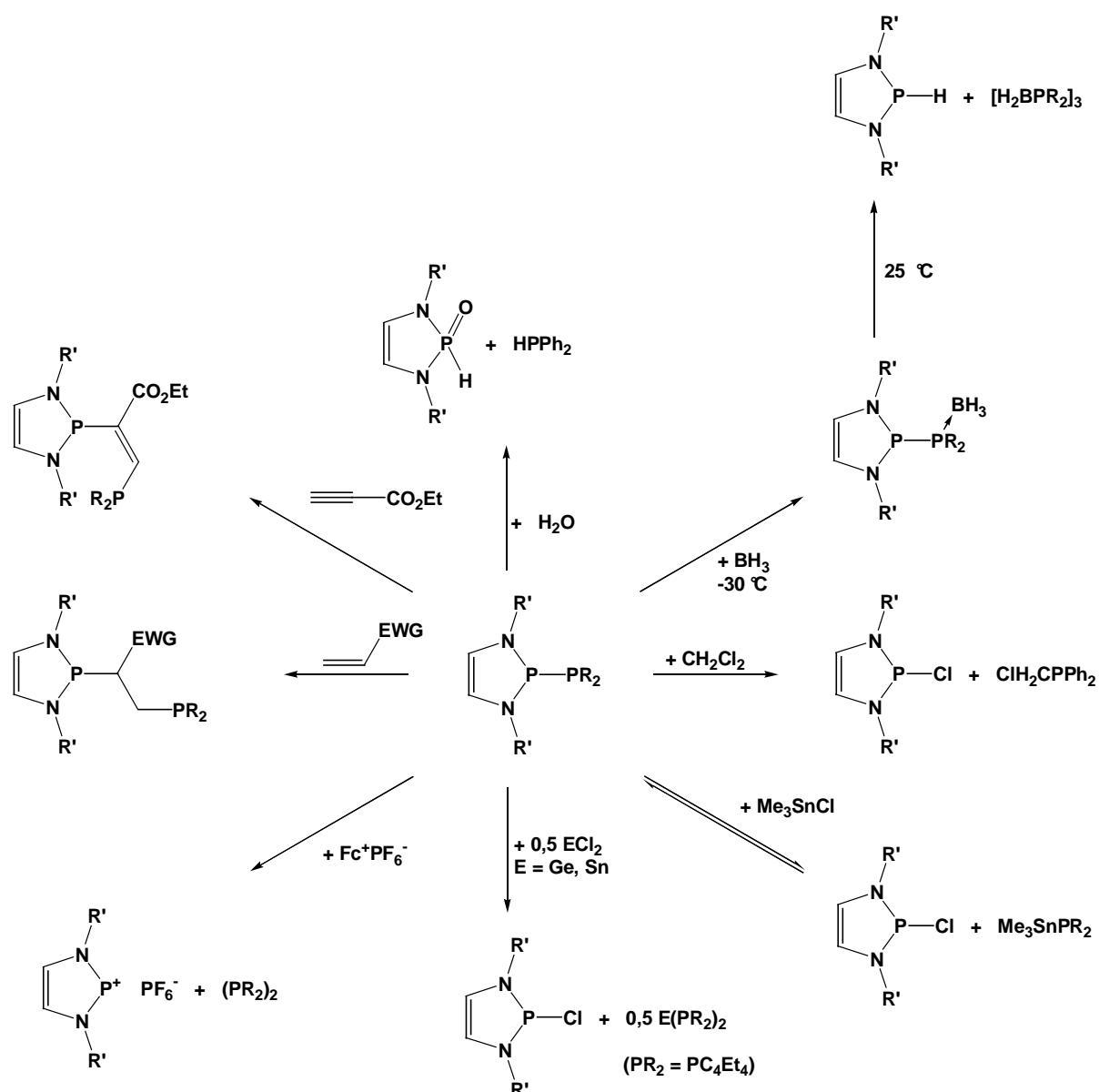
The Lewis acid  $\text{BH}_3$  reacts under complexation of the nucleophilic phosphorus atom of the diphenylphosphinyl substituent to yield a borane adduct which is spectroscopically detectable at low temperature. This complexation induces an emphasised polarisation and further weakening of the PP-bond, allowing the adduct to decay even below room temperature within several hours under cleavage of the PP-bond, and transfer of a hydride anion to the diazaphospholene fragment.

The addition towards activated CC-multiple bonds is a further remarkable example for the activation of the PP-single bond. The first step of this reaction involves probably the addition of the stronger nucleophilic phosphorus atom of the phosphinyl moiety to the activated CC-double or CC-triple bond of the organic substrate, followed by [1,3]-rearrangement of the diazaphospholenium cation to yield 1,2-bisphosphines. This reaction offers a simple and new access to 1,2-bisphosphines with two sterically and electronically differentiated phosphorus donor centres by means of a regio- and stereospecific addition in a single step. The ability of these 1,2-bisphosphines to act as ligands was demonstrated by the synthesis of first transition metal complexes.

A similar addition was observed in the reaction between the diphosphines and acetonitrile under assistance of the metal complex  $(\text{COD})\text{W}(\text{CO})_4$ . The PP-bonds add regioselectively to the CN-triple bond to form the corresponding bisphosphine-

tetracarbonyl-tungsten complexes. By heating of these complexes to the melting point, the addition to acetonitrile can be reversed and new metal complexes are formed selectively under loss of acetonitrile and carbonyl ligands.

First attempts to utilize PC cross coupling reactions in presence of a catalytical amount of **[11]Cl** in the functionalisation of phosphines showed that phosphonium cations are applicable in organocatalytic transformations.



**Figure 9.9** Selected reactions of 2-phosphinyl-1,3,2-diazaphospholenes

A further part of this work deals with the synthesis of 2-cyclopentadienyl- and 2-pentamethylcyclopentadienyl-1,3,2-diazaphospholenes that were obtained as compounds showing highly dynamic molecular structures in solution. For the first time,

also the X-ray crystal structure of a Cp-substituted phosphine was determined in the solid state. Although the lengthening of the PC-bond is in these compounds less pronounced than in the phospholyl-substituted derivatives, a similar enhanced reactivity of the PC-bond, which is comparable to the PP-bond activation in the diphosphines, is observable. The Cp-substituted diazaphospholenes react thus with transition metal halides via metathesis of the halide by a Cp- or Cp\*-group. A further extension of the reactivity results from the possibility to deprotonate the Cp-group to yield diazaphospholenyl cyclopentadienides that react further with transition metal halides via salt elimination to give phosphinyl-substituted cyclopentadienide complexes.

*P*-Amino-diazaphospholenes [66] and [67] show a significant shortening of the exocyclic as compared to the endocyclic PN-bonds which is in accordance with an emphasised weight of the canonical structure **RS**<sub>5</sub>. The introduction of a pyrazolate ligand induces, in contrast, a lengthening of the exocyclic PN-bond. Thermolysis of *P*-azido-diazaphospholenes allows to access *cyclo*-diphosphazenes which decay in the gas phase via activation of the endocyclic PN-bonds and loss of a diazabutadiene fragment. Further studies are needed to find out if this decay can be used for the synthesis of (PN)<sub>x</sub>-compounds.

## 10. Experimenteller Teil

### 10.1 Arbeitsbedingungen

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

### 10.2 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturangaben oder abgewandelten Literaturangaben dargestellt:

1,4-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-diaza-2-butadien **[2]**<sup>[206]</sup>, 1,4-Bis(tert-butyl)-1,4-diaza-2-butadien **[1]**<sup>[207]</sup>, 1,4-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diaza-2-butadien **[3]**<sup>[206]</sup>, 1,4-Di(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-2-butadien **[4]**<sup>[206]</sup>, 1-tert-Butylimino-2-tert-butylamino-ethan-LiCl-Komplex **[5]**<sup>[208]</sup>, 1-Mesitylimino-2-mesitylamino-ethan **[6]**<sup>[55]</sup>, 1-(2,5-Diisopropylphenyl)imino-2-(2,5-diisopropylphenyl)amino-ethan **[7]**<sup>[55]</sup>, 1,1-Biscyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraethyl-zirconapentadien<sup>[209]</sup>, Natrium-2,3,4,5-tetraethylarsolid **[32]**<sup>[210]</sup>, 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethylphosphol **[23]**<sup>[211]</sup>, (Zugabe des Phosphortrichlorids bei -78°C, anstatt bei 25°C), 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethylarsol **[32]**<sup>[211]</sup> (Zugabe des Arsentrichlorids bei -78°C, anstatt bei 25°C), fac-Trisacetonitriltricarbonylwolfram(0)<sup>[212]</sup>, Tetracarbonyl-(cis-1,5-cyclooctadienyl)-wolfram(0)<sup>[213]</sup>, cis-(1,5-Cyclooctadienyl)-Palladiumdichlorid<sup>[214]</sup>, cis-(1,5-Cyclooctadienyl)-Platindichlorid<sup>[215]</sup>, 3,4-Dimethyl-1-phenyl-phosphol<sup>[216]</sup>, 3,4-

<sup>[206]</sup> H. tom Dieck, M. Sobova, T. Greiser, *Z. Naturforschung* **1981**, 86b, 823-832

<sup>[207]</sup> H. tom Dieck, M. Zettlitzer, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 795-801

<sup>[208]</sup> T. Ganz-Eichler, *Diplomarbeit* **2000**, Bonn

<sup>[209]</sup> M. Westerhausen, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2000**, 19, 2393-2396

<sup>[210]</sup> M. Westerhausen, M.W. Ossberger, P. Mayer, H. Piotrowski, H. Nöth, *Organometallics* **2004**, 23, 3417-3424

<sup>[211]</sup> M. Westerhausen, C. Gückel, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1741-1750

<sup>[212]</sup> F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 333-355

<sup>[213]</sup> C. Kayran, F. Konzanoglu, S. Özkar, S. Saldamli, A. Tekkaya, C.G. Kreiter, *Inor. Chim. Acta* **1999**, 284, 229-236

<sup>[214]</sup> D. Drew, J.R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 346-349

<sup>[215]</sup> W.A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Vol. 3 Phosphorus, Arsenic, Antimony And Bismuth* **1996**, Thieme Verlag

Dimethyl-1-trimethylstannyl-phosphol **[22]**<sup>[217]</sup>, 1-Phenyl-propin<sup>[218]</sup>, Zirkonocendichlorid<sup>[219]</sup>, Cyclopentadienylnatrium<sup>[220]</sup>, 2-Chloro-1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholidin **[10']Cl**<sup>[221]</sup>, 2,3-Bis(mesitylimino)-butan **[16]**<sup>[222]</sup>, 2,3-Bis(mesitylamino)-2-buten **[14]**<sup>[55]</sup>, Diphenylphosphan<sup>[223]</sup>, 2,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl-imino)-butan **[84]**<sup>[206]</sup>, 2,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl-amino)-2-buten **[85]**<sup>[55]</sup>

Alle übrigen Substanzen wurden im Handel käuflich erworben oder aus Laborbeständen entnommen.

### 10.3 Analytische Untersuchungsmethoden

#### Kernresonanzspektren:

NMR-Spektren wurden auf Bruker AMX 300 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P), Bruker AC-250 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) oder Bruker Avance 400 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>71</sup>Ga, <sup>11</sup>B, <sup>195</sup>Pt) Spektrometern gemessen.

<sup>1</sup>H-NMR: 250,0/300,0/400,0 MHz, ext. Standard: Tetramethylsilan (TMS);  $\delta = 0,0$  ( $\Xi = 100,000000$  MHz)

<sup>11</sup>B-NMR: 128,4 MHz, ext. Standard: Et<sub>2</sub>O\*BF<sub>3</sub>;  $\delta = 0,0$  ( $\Xi = 32,089$  MHz)

<sup>13</sup>C-NMR: 62,9/75,5/100,6 MHz, ext. Standard: TMS;  $\delta = 0,0$  ( $\Xi = 25,1454004$  MHz)

<sup>29</sup>Si-NMR: 75,9 MHz, ext. Standard: TMS;  $\delta = 0,0$  ( $\Xi = 18,96718$  MHz)

<sup>31</sup>P-NMR: 101,2/121,5/161,9 MHz, ext. Standard: 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;  $\delta = 0,0$  ( $\Xi = 40,480737$  MHz)

<sup>71</sup>Ga-NMR: 122,0 MHz, ext. Standard: Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  $\delta = 0,0$  ( $\Xi = 30,496576$  MHz)

---

<sup>[216]</sup> F. Mathey, R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 4433-4436

<sup>[217]</sup> F. Nief, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1988**, 770-771

<sup>[218]</sup> P. Boudjouk, R. Sooriyakumaran, B.-H. Han, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2818-2819

<sup>[219]</sup> J.J. Eisch, R.B. King, *Organometallic Synthesis, Transition Metal Compounds Vol. 1*, **1965**, Academic Press New York, 75-78

<sup>[220]</sup> T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Organomet.* **2003**, 22, 877-878

<sup>[221]</sup> M.B. Abrams, B.L. Scott, R.T. Baker, *Organomet.* **2000**, 19, 4944-2956

<sup>[222]</sup> H.A. Zhong, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1378-1399

<sup>[223]</sup> S. Hüp, *Doktorarbeit*, **2001**, Bonn



$^{195}\text{Pt}$ -NMR: 86,7 MHz, ext. Standard: 2M  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ;  $\delta = 0,0$  ( $\Xi = 21,1664$  MHz)

#### IR-Spektren:

IR-Spektren im Bereich von 4000 bis  $500\text{ cm}^{-1}$  wurden auf einem Perkin Elmer FTIR Paragon 1100 Spektrometer als Nujol-Verreibung zwischen KBr-Scheiben gemessen.

#### Elementaranalysen:

Die C,H,N-Analysen wurden mit einem Perkin Elmer 240 CHN Analysator bestimmt.

#### Massenspektren:

Die Massenspektren wurden auf einem VG 70s Spektrometer unter Elektronenstoßionisation mit einer Beschleunigungsenergie von 70 eV oder auf einem Bruker APEX IV FT-ICR Massenspektrometer unter Elektro-Spray-Ionisation gemessen.

#### Schmelzpunktbestimmungen:

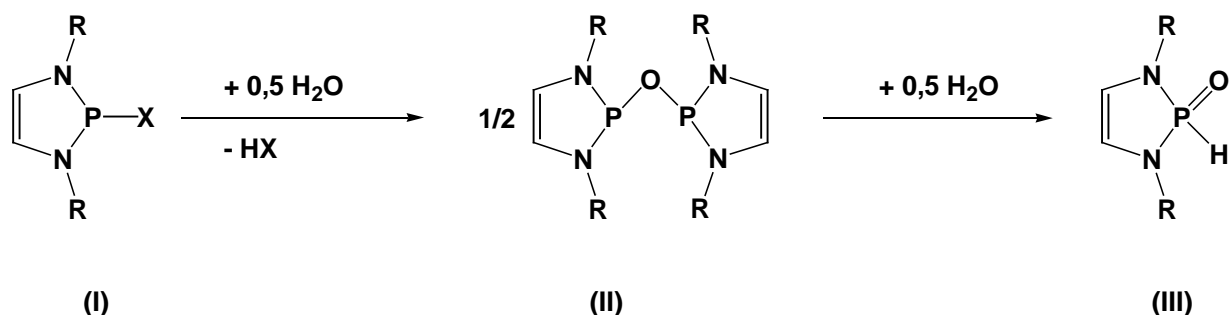
Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi Melting Point B-545 Schmelzpunktbestimmungsapparatur.

#### Einkristall-Röntgenstrukturanalysen:

Verwendet wurde ein Diffraktometer vom Typ Nonius Kappa CCD ( $\text{Mo K}_\alpha$ -Strahlung), die Berechnungen der Strukturparameter wurden mit den Programmpaketen SHELXS, SHELXL und SHELXTL-Plus durchgeführt.

## 10.4 Generelle Bemerkungen

Auf Grund der extremen Empfindlichkeit der meisten Verbindungen gegenüber Luftfeuchtigkeit sind bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Reaktionslösungen immer die aus Hydrolyse der exocyclischen PX-Bindung in **(I)** entstehenden Abbauprodukten nachweisbar (**Schema 10.1**). Bei diesen handelt es sich zum einen um Derivate der Bis(1,3,2-diazaphospholen)-2-oxide **(II)** oder 1,3,2-Diazaphospholen-2-oxiden **(III)** und zum anderen um Verbindungen die durch Protonierung des Substituenten X entstehen. Diese Verbindungen können durch ihre charakteristischen  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen identifiziert werden (siehe **Kap. 2**). Daher wurde auf eine Angabe von hydrolytischen Abbauprodukten bei Untersuchungen an Reaktionsmischungen immer verzichtet.



**Schema 10.1** generelle Reaktion bei der Hydrolyse der PX-Bindung in Diazaphospholenen

## 10.5 Chemische Umsetzungen

### 1-(2',6'-Dimethylphenyl)imino-2-(2',6'-dimethylphenyl)amino-ethan [7]

In 200 ml Tetrahydrofuran werden 70 mmol (18,48 g) 1,4-Bis-2',6'-dimethylphenyl-1,4-diazabutadien gelöst und 150 mmol (1,05 g) Lithium hinzugegeben. Nach 72 Stunden Reaktionszeit wird das Lithium abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wird in 50 ml n-Hexan suspendiert, abfiltriert und mit 20 ml n-Hexan gewaschen. Anschließend wird der gelbe Rückstand in 200 ml Tetrahydrofuran aufgenommen. Diese Lösung und 140 mmol (6,44 g) Ethanol werden gleichzeitig in eine Vorlage getropft, die 50 ml auf 0° C gekühltes

Tetrahydrofuran enthält. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 150 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aus n-Hexan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisiert das Produkt in Form gelber Nadeln aus, die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12,0 g (65 % der Theorie)

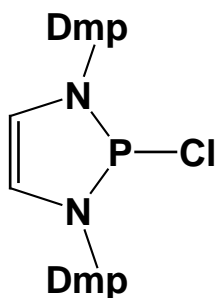
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,83 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2,1$  Hz,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 7,25 bis 6,80 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 5,42 (s, 1H,  $\text{NH}$ ); 4,15 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 2,1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 2,42 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,14 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163,7 (s,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 150,2 (s, i- $\text{C}$ ); 146,4 (s, i- $\text{C}$ ); 128,9 (s, m- $\text{C}$ ); 128,2 (s, o- $\text{C}$ ); 128,0 (s, m- $\text{C}$ ); 126,8 (s, p- $\text{C}$ ); 123,8 (s, o- $\text{C}$ ); 121,3 (s, p- $\text{C}$ ); 52,9 (s,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 19,0 (s, o- $\text{CH}_3$ ); 18,2 (s, o- $\text{CH}_3$ )

Schmelzpunkt:  $136^{\circ}\text{C}$

## 2-Chloro-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Cl



In 200 ml Toluol werden 70 mmol (18,62 g) 1-(2',6'-Dimethylphenyl)imino-2-(2',6'-dimethylphenyl)amino-ethan und 150 mmol (15,15 g) Triethylamin gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dazu werden langsam 75 mmol (10,27 g) Phosphortrichlorid zuge tropft, anschließend wird auf Raumtemperatur gebracht und 72 Stunden gerührt. Dann wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml Acetonitril aufgenommen und

das Produkt bei  $-28^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Weiteres Produkt kann durch Extraktion des ausgefallenen Feststoffs mit Diethylether gewonnen werden.

Ausbeute: 21,2 (92 % der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,18 (m, 6H, m/p-**CH**); 6,46 (s, 2H, N-**CH**); 2,46 (s, 12H, o-**CH**<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 136,9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4,5$  Hz, i-**C**); 129,5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, m-**C**); 128,7 (s, p-**C**); 128,2 (s, o-**C**); 120,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8,4$  Hz, N-**C**); 19,4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2,9$  Hz, o-**CH**<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 149,2

MS (EI, 70eV, 395K) m/z [%]: 330,1 ( $[\text{M}]^+$ , 23,9); 295,2 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 100,0); 190,1 ( $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}]^+$ , 27,5)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PCl}$ : C 65,36; H 6,09; N 8,47; gefunden: C 63,82; H 6,30; N 8,27

Schmelzpunkt:  $184^{\circ}\text{C}$

### **Synthese der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene [9]Cl, [10]Cl und [11]Cl ausgehend von 1,4-Diazabutadienen**

In 200 ml Tetrahydrofuran werden 0,05 mol 1,4-Diazabutadien, 0,1 mol (0,7 g) Lithium gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige Lithium abfiltriert, die Lösung auf  $0^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und langsam 0,1 mol (13,8 g) Triethylaminhydrochlorid zugegeben. Danach wird die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und langsam 0,05 mol (6,9 g) Phosphortrichlorid hinzugegeben. Nach 36 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer Soxhletapparatur mit Diethylether extrahiert. Der Diethylether wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 50 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt bleibt als beigefarbener Rückstand zurück. Um eventuell noch vorhandenes Lithiumchlorid zu entfernen, kann der Rückstand in Dichlormethan auf-

genommen werden, das Lithiumchlorid abfiltriert werden und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt werden.

Ausbeuten:

1,3-Di-tert.-butyl-2-chloro-1,3,2-diazaphospholen **[9]Cl**: 9,1 g (78% der Theorie)

2-Chloro-1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholen **[10]Cl**: 14,2 (79% der Theorie)

2-Chloro-1,3-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen **[11]Cl**: 13,7 g (83% der Theorie)

Die analytischen Daten sind mit Literaturwerten (**[9]Cl**<sup>[224]</sup>, **[10]Cl**<sup>[225]</sup>) oder den zuvor beschriebenen Werten identisch.

### **1,4-Bis(2'-tert.-butylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabuta-2-en [15]**

In 300 ml Tetrahydrofuran werden 30 mmol (10,44 g) 1,4-Bis(2'-tert.-butylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien gelöst und 75 mmol (0,52 g) Lithium hinzugegeben. Nach 72 Stunden Reaktionszeit wird das Lithium abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wird in 100 ml n-Hexan suspendiert, abfiltriert und mit 50 ml n-Hexan gewaschen. Anschließend wird der gelbe Rückstand in 150 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und gleichzeitig mit 60 mmol (2,76 g) Ethanol in eine Vorlage getropft, die 50 ml auf 0°C gekühltes Tetrahydrofuran enthält. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 ml n-Hexan aufgenommen. Das Produkt fällt in Form gelber Kristalle bei -20 °C aus. Die Kristalle werden abfiltriert.

Ausbeute: 9,38 g (89% der Theorie)

Analytik:

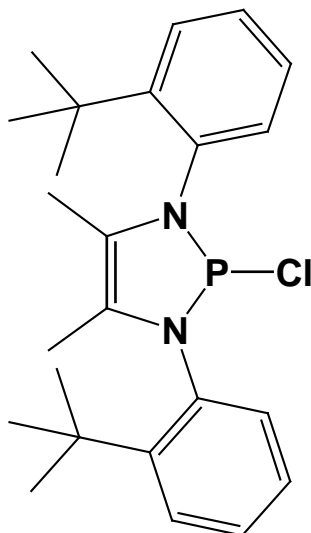
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,27 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,7 Hz, CH); 7,12 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,7 Hz, CH); 6,83 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,7 Hz, CH); 6,82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1,7 Hz, CH); 5,29 (s, 2H, NH); 1,91 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,37 (s, 18H, CH<sub>3</sub>)

<sup>[224]</sup> C.J. Carmalt, V. Lomeli, G.B. McBurnett, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096

<sup>[225]</sup> D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3414-3425

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 143,2 (s, i-C); 138,0 (s, o-C); 126,7 (s, o-CH); 126,3 (s, m-CH); 122,2 (s, N-CCH<sub>3</sub>); 119,9 (s, m-CH); 119,2 (s, p-CH); 34,4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 30,0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 15,7 (s, CH<sub>3</sub>)

### 1,3-Bis(2'-tert.-butylphenyl)-2-chloro-4,5-dimethyl-1,3,2-diazaphospholen [17]Cl



In 200 ml Toluol werden 30 mmol (10,5 g) 1,4-Bis(2'-tert.-butylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabuta-2-en und 66 mmol (6,67 g) Triethylamin gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dazu werden langsam 33 mmol (4,52 g) Phosphortrichlorid zugetropft, anschließend wird auf Raumtemperatur gebracht und 72 Stunden gerührt. Dann wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Dichlormethan und 10 ml Diethylether gelöst. Das Produkt fällt in Form gelber Kristalle bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,67 g (74% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,72 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2,0\text{ Hz}$ , CH); 7,53 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2,0\text{ Hz}$ , CH); 7,35 (td, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2,4\text{ Hz}$ , CH), 7,31 (td, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2,4\text{ Hz}$ , CH); 1,81 (d, 6H,  $^4J_{\text{PH}} = 0,5\text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>), 1,37 (s, 18H, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147,8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6,9$  Hz, o-**C**); 135, (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8,4$  Hz, i-**C**); 134,0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7,9$  Hz, o-**C**); 129,0 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,8$  Hz, m-**C**); 127,8 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, p-**C**); 126,8 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, m-**C**); 125,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6,6$  Hz, **C-CH**<sub>3</sub>); 36,0 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, **C(CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 32,1 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 4,1$  Hz, **CH**<sub>3</sub>); 12,0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,1$  Hz, **CH**<sub>3</sub>)

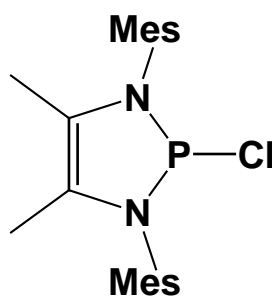
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 161,9 (s)

MS: (EI, 70eV, 350K) m/z (%) = 414,2 ( $[\text{M}]^+$ , 17,2); 379,2 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 86,2); 174,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NPCl}]^+$ , 19,3)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{PCl}$ : C 69,47; H 7,77; N 6,75; gefunden: C 68,91; H 7,86; N 6,77

Schmelzpunkt: 196 °C

## 2-Chloro-1,3-dimesityl-4,5-dimethyl-1,3,2-diazaphospholen [18]Cl



In 100 ml Tetrahydrofuran werden 0,065 mol (20,93 g) 1,4-Dimesityl-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien gelöst, mit 0,13 mol (0,91 g) Lithium versetzt und 24 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung auf  $-78$  °C abgekühlt und mit 0,13 mol (17,8 g) Triethylaminhydrochlorid versetzt. Dann wird die Lösung bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt und anschließend wieder auf  $-78$  °C abgekühlt. Nach Zugabe von 0,065 mol (8,9 g) Phosphortrichlorid wird die Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 300 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 50 ml n-Hexan suspendiert, abfiltriert und das beigefarbene Pulver im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 22,6 g (90% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6,96 (s, 4H, m-CH); 2,30 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 2,28 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 1,82 (d, 6H,  $^4J_{\text{PH}} = 1,3$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138,7 (s, i-C); 137,0 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 5,5$  Hz, p-C); 131,8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10,0$  Hz, o-C); 129,7 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, m-CH); 125,8 (m, N-CH); 21,0 (d,  $^6J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, p-CH<sub>3</sub>); 19,1 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, o-CH<sub>3</sub>); 11,1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2,0$  Hz, CH<sub>3</sub>);

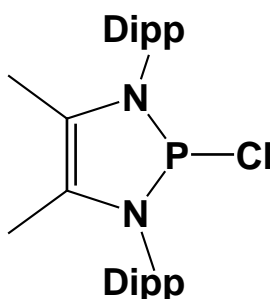
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,0 (s)

MS (EI, 70eV; 430K) m/z (%) = 386,2 ( $[\text{M}]^+$ , 21,9); 351,2 ( $[\text{M-Cl}]^+$ , 100,0); 363,0 ( $[\text{M-CH}_3\text{Cl}]^+$ , 19,2); 305,2 ( $[\text{M-C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}]^+$ , 2,7)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{PCl}$ : C 68,30; H 7,29; N 7,24; gefunden: C 68,24; H 7,35; N 7,13

Schmelzpunkt: 219 °C

## 2-Chloro-1,3-bis-(diisopropylphenyl)-4,5-dimethyl-1,3,2-diazaphospholen [86]Cl



In 50 ml Tetrahydrofuran werden 0,02 mol (8,08 g) 1,4-Bis-(diisopropylphenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien gelöst, mit 0,04 mol (0,28 g) Lithium versetzt und 24 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung auf  $-78$  °C abgekühlt und mit 0,04 mol (5,46 g) Triethylaminhydrochlorid versetzt. Dann wird die Lösung bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt und anschließend wieder auf  $-78$  °C abgekühlt. Nach Zugabe von 0,02 mol (2,75 g) Phosphortrichlorid wird die Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 ml n-Hexan suspendiert, abfiltriert und das beigefarbene Pulver im Vakuum getrocknet.

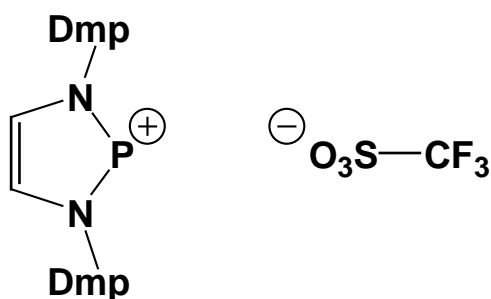


Ausbeute: 8,71 g (93% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7,45 bis 7,13 (m, 6H, m/p-**CH**); 3,14 (pseudo-sept, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,7$  Hz, **CH**); 1,84 (d, 6H,  $^4\text{J}_{\text{PH}} = 0,9$  Hz, NC-**CH**<sub>3</sub>); 1,31 (d, 12H  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,7$  Hz, **CH**<sub>3</sub>); 1,21 (d, 12H  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,7$  Hz, **CH**<sub>3</sub>)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 148,9 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 5,0$  Hz, m-**CH**); 131, (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 12,1$  Hz, i-**C**); 129,8 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,5$  Hz, p-**CH**); 129,4 (s, o-**C**); 128,6 (s, o-**C**); 125,7 (s; N-**C**); 125,0 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, m-**CH**); 28,9 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, **CH**<sub>3</sub>); 26,1 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, **CH**<sub>3</sub>); 25,0 (s, **CH**); 11,9 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3,4$  Hz, NC-**CH**<sub>3</sub>)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 157,0 (s)

### 1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-trifluormethansulfonat [11]OTf



In 50 ml Toluol werden 4 mmol (1,32 g) 2-Chloro-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen gelöst und bei  $-78$  °C 8 mmol (1,78 g) Trimethylsilyl-trifluormethylsulfonsäureester hinzugegeben und anschließend 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zweimal in 15 ml Diethylether aufgenommen und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt fällt in Form farbloser Kristalle aus einer Mischung von 5 ml Diethylether und 10 ml Dichlormethan bei  $-20$  °C aus, die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,26 g (95% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 8,14 (s, 2H, N-CH); 7,53 bis 7,35 (m, AXX'-Spinsystem, 6H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 2,23 (d; 12H,  $^4\text{J}_{\text{PH}} = 0,6$  Hz, o- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 137,7 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2,5$  Hz, o-**C**); 135,3 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 3,6$  Hz, i-**C**); 134,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6,7$  Hz, N-**CH**); 131,6 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 0,7$  Hz, p-**C**); 129,9 (s, m-**C**); 17,4 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,7$  Hz, o- $\text{CH}_3$ )

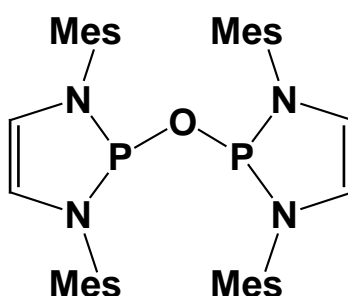
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 209,4 (s)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{PF}_3\text{SO}_3$ : C 51,35; H 4,54; N 6,30; gefunden: C 52,09; H 5,10; N 6,06

MS (EI, 70eV; 405K) m/z (%) = 444,0 ( $[\text{M}]^+$ , 20,3); 295,1 ( $[\text{M}-\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ , 100,0)

Schmelzpunkt: 236 °C

### Bis(1,3-Di-mesityl-1,3,2 diazaphospholen)-2-oxid [19]



In 100 ml Toluol werden 10 mmol (3,59 g) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen und 11 mmol (1,11 g) Triethylamin gelöst. Anschließend wird die Lösung auf  $-78$  °C abgekühlt und langsam eine Lösung von 5 mmol (0,09 g) Wasser in 50 ml Toluol zugetropft. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und 12 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und das Produkt in Form farbloser Kristalle bei  $-20$  °C auskristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,11 g (92% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,76 (s, 8H, m-CH); 5,69 (pseudo-t, 4H,  $^3/5\text{J}_{\text{PH}} = 0,7$  Hz, N-CH); 2,23 (s, 24 o-CH<sub>3</sub>); 2,13 (s, 12H, p-CH<sub>3</sub>)

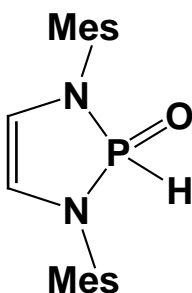
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 138,0 (s, breit, o-C); 138,0 (pseudo-t,  $^2/4\text{J}_{\text{PC}} = 7,1$  Hz, i-C); 137,2 (s, breit, o-C); 136,1 (pseudo-t,  $^5/7\text{J}_{\text{PC}} = 1,2$  Hz, p-C); 129,7 (s, breit, m-CH); 129,4 (s, breit, m-CH); 115,8 (pseudo-t,  $^2/4\text{J}_{\text{PC}} = 3,4$  Hz, N-CH); 21,0 (s, p-CH<sub>3</sub>); 19,2 (s, breit, o-CH<sub>3</sub>); 18,8 (s, breit, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 99,1 (s)

MS: (EI, 70eV, 430K) m/z (%) = 662,3 ( $[\text{M}]^+$ ; 2,1); 323,2 ( $[\text{M-C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 100,0)

Schmelzpunkt: 89 °C

### 1,3-Di-mesityl-1,3,2 diazaphospholen-2-oxid [20]



In 100 ml Toluol werden 10 mmol (3,59 g) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen und 11 mmol (1,11 g) Triethylamin gelöst. Anschließend wird die Lösung auf  $-78$  °C abgekühlt und langsam eine Lösung von 10 mmol (0,18 g) Wasser in 50 ml Toluol zugetropft. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und 12 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml n-Hexan aufgenommen und das Produkt in Form farbloser Kristalle bei  $-28$  °C auskristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und Vakuum im getrocknet.

Ausbeute: 3,13 g (92% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,72 (d, 1H,  $^1J_{\text{PH}} = 650,2$  Hz, P(O)H); 6,93 (d, 4H,  $^5J_{\text{PH}} = 8,0$  Hz, m-CH); 5,89 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 16,5$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 1,5$  Hz, N-CH); 2,47 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 2,28 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,26 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>)

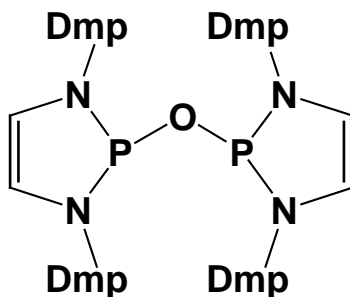
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139,1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1,8$  Hz, o-C); 138,0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1,8$  Hz, o-C); 136,8 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 2,9$  Hz, p-C); 132,5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3,7$  Hz, i-C); 129,7 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, m-C); 129,0 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 0,5$  Hz, m-C); 115,9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12,1$  Hz, N-CH); 20,9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, o-CH<sub>3</sub>); 18,6 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, o-CH<sub>3</sub>); 18,3 (s, m-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,4 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 650,2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 16,5$  Hz, N<sub>2</sub>P(O)H)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>PO: C 70,57; H 7,40; N 8,23; gefunden: C 70,53; H 7,31; N 8,10

Schmelzpunkt: 79 °C

### Bis(1,3-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2 diazaphospholen)-2-oxid [21]



In 30 ml Toluol werden 3 mmol (0,99 g) 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen und 7 mmol (0,71 g) Triethylamin gelöst. Anschließend wird die Lösung auf  $-78$  °C abgekühlt und langsam eine Lösung von 1,5 mmol (0,03 g) Wasser in 20 ml Toluol zugetropft. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und 12 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und das Produkt in Form farbloser Kristalle bei  $-20$  °C auskristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,73 g (74% der Theorie)

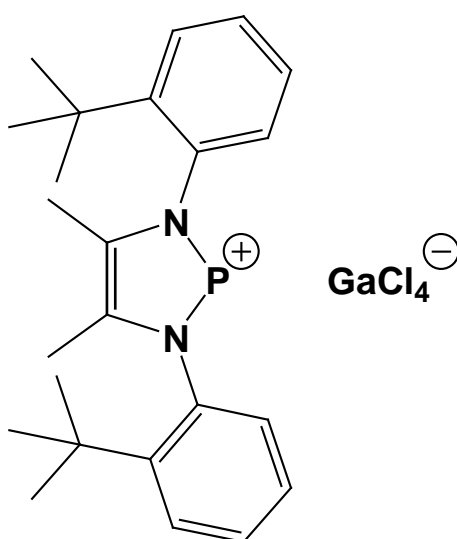
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,95 (s, 12H, m/p-CH); 5,61 (s, 4H, N-CH); 2,18 (s, 24H, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 93,9 (s)

Schmelzpunkt: 95 °C

**1,3-Bis-(2'-tert.-butylphenyl) -4,5-dimethyl-1,3,4-diazaphospholenium-tetrachlorogallanat [17]GaCl<sub>4</sub>**



In 10 ml Acetonitril werden 0,5 mmol (207 mg) 1,3-Bis(2'-tert.-butylphenyl)-2-chloro-4,5-dimethyl-1,3,2-diazaphospholen und 0,5 mmol (88 mg) Galliumtrichlorid gelöst und 5 Minuten gerührt. Bei  $-35$  °C fällt das Produkt in Form weißer Kristalle aus, Die Kristalle werden abfiltriert.

Ausbeute: 280 mg (95% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 7,84 (dd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,2$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,6$  Hz, o-CH); 7,65 (dddd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,2$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,3$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,6$  Hz,  $^6\text{J}_{\text{PH}} = 0,9$  Hz m-CH); 7,48 (dddd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,9$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,3$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,6$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{PH}} = 0,9$  Hz p-CH); 7,28 (ddd, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,9$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,6$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{HH}} = 0,4$  Hz, m-CH); 2,21 (d, 6H,  $^4\text{J}_{\text{PH}} = 1,8$  Hz, CH<sub>3</sub>); 1,34 (s, 18H, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 146,9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3,4$  Hz, i-C); 144,6 (s, o-C); 132,5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, m-CH); 132,1 (s, m-CH); 132,0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5,5$  Hz, N-C); 130,9 (s, m-CH); 128,8 (s, p-CH); 37,3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 32,7 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 2,6$  Hz, CH<sub>3</sub>); 13,8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,9$  Hz, CH<sub>3</sub>)

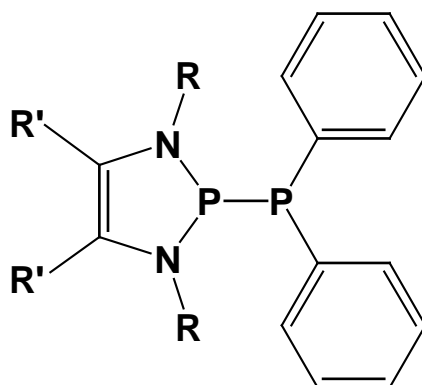
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 205,8 (s)

MS: (EI, 70eV, 450K) m/z [%] = 379,2 ([M-GaCl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>PGaCl<sub>4</sub>: C 48,77; H 5,46; N 4,74; gefunden: C 48,49; H 5,39; N 4,74

Schmelzpunkt: 218 °C

**Generelle Vorschrift für die Synthese der Diphosphate [9]PPh<sub>2</sub>, [10]PPh<sub>2</sub>, [11]PPh<sub>2</sub>, [17]PPh<sub>2</sub> und [18]PPh<sub>2</sub>**



In 20 ml Tetrahydrofuran werden 5 mmol Diphenylphosphan gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dazu werden langsam 5 mmol (3,4 ml einer 1,6M-Lösung in Tetrahydrofuran) n-Butyllithium zugetropft. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wird langsam zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung von 5 mmol des entsprechenden 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholens in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wird in 50 ml n-Hexan ([9]PPh<sub>2</sub>, [10]PPh<sub>2</sub>) oder Toluol ([11]PPh<sub>2</sub>, [17]PPh<sub>2</sub>, [18]PPh<sub>2</sub>) aufgenommen und über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt kann durch Kristallisation bei tiefen Tem-

peraturen aus Mischungen unterschiedlicher Lösemittel erhalten werden. Die entstandenen gelben bis orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert.

### **1,3-Di-tert.-butyl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [9]PPh<sub>2</sub>**

Kristallisation aus Toluol/Acetonitril (1:1) bei -28 °C

Ausbeute: 1,52 g (79% der Theorie)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7,78 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,9 Hz, m-CH); 7,14 (d, 4H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 6,1 Hz, o-CH); 7,07 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,9 Hz, p-CH); 5,99 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 3,4 Hz, CH); 0,94 (t, 18H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 0,7 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 135,4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 25,2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10,7 Hz, i-C); 134,4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 17,5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6,1 Hz, o-C); 126,9 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 6,9 Hz, p-C); 126,8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6,5 Hz, m-C); 119,3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 0,9 Hz, N-CH); 53,0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4,4 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 28,6 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 0,6 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 114,8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 185,7 Hz, N<sub>2</sub>P); -19,4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 185,7 Hz, PPh<sub>2</sub>)

MS: (EI, 470K, 16 eV) m/z (%) = 384 ([M]<sup>+</sup>, 6); 199 ([M-PC<sub>12</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 100); 158 ([M-PC<sub>15</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>, 10)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P: C 62,73; H 7,87; N 7,29; gefunden: C 62,64 H 7,57 N 7,09

### **1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub>**

Kristallisation aus n-Hexan bei -28 °C

Ausbeute: 1,96 g (77% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,25 bis 7,19 (m, 4H, o-CH); 6,80 bis 6,77 (m, 6H, m/p-CH); 6,61 (s, 4H, m-CH); 5,78 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 1,5$  Hz, N-CH); 2,40 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,07 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 136,7 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 25,7$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 12,7$  Hz, i-C); 135,8 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 10,4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, i-C); 133,3 (dd,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2,3$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 0,5$  Hz, o-C); 132,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 4,8$  Hz, o-CH); 132,6 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 4,8$  Hz, m-CH); 128,2 (s, m-CH); 127,0 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 6,1$  Hz, p-CH); 126,7 (s, p-C); 118,4 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 7,6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, N-CH); 19,0 (d,  $^6\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, p-CH<sub>3</sub>); 18,4 (s, breit, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : THF: 129,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 260,5$  Hz, N<sub>2</sub>P); -29,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 260,5$  Hz, PPh<sub>2</sub>);  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 131,0 (d,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 259,0$  Hz, N<sub>2</sub>P); -28,8 (d,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 259,0$  Hz, PPh<sub>2</sub>)

MS: (EI, 70eV, 410K)  $m/z$  (%) = 508,0 ( $[\text{M}]^+$ , 0,1); 323,2 ( $[\text{M-PC}_{12}\text{H}_{12}]^+$ , 100,0); 185,1 ( $[\text{M-PN}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}]^+$ , 16,6)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 75,57; H 6,74; N 5,51; gefunden: C: 74,98 H: 6,74 N: 5,39

Schmelzpunkt: 193 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )  $\delta$ : 363K: 136,3 (d); -25,9 (d),  $^1\text{J}_{\text{PP}} = 265,1$  Hz; 333K: 134,7 (d); -26,7 (d),  $^1\text{J}_{\text{PP}} = 260,2$  Hz; 303K: 132,4 (d); -27,5 (d),  $^1\text{J}_{\text{PP}} = 258,6$  Hz; 273K: 131,5 (d); -28,3 (d),  $^1\text{J}_{\text{PP}} = 258,6$  Hz; 233K: 127,1 (d); -28,8 (d),  $^1\text{J}_{\text{PP}} = 255,6$  Hz; 203K: 125,0 (d); -28,6 (d),  $^1\text{J}_{\text{PP}} = 254,8$  Hz

### **1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub>**

Kristallisation aus n-Hexan/Tetrahydrofuran (1:1) bei -28 °C

Ausbeute: 1,75 g (73% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,25 bis 7,17 (m, 4H, o-CH); 6,84 (s, 6H, m/p-CH); 6,82 bis 6,77 (m, 6H, m/p-CH); 5,75 (s, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 1,5$  Hz, N-CH); 2,41 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 140,3 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 10,6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, i-C); 138,2 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 25,3$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 13,2$  Hz, i-C); 135,5 (s, breit, o-C); 134,6 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 15,6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 5,1$  Hz, o-CH); 129,4 (s, breit, m-CH); 128,3 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 6,0$  Hz, m-CH); 127,9 (s, p-



**CH**); 126,1 (d,  $^5J_{PC} = 1,8$  Hz, p-**CH**); 120,2 (dd,  $^2J_{PC} = 7,4$  Hz,  $^3J_{PC} = 0,8$  Hz, N-**C**); 20,4 (s, breit, o-**CH**<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 125,3 (d,  $^1J_{PP} = 255$  Hz, N<sub>2</sub>**P**); -34,1 (d,  $^1J_{PP} = 255$  Hz, **PPh**<sub>2</sub>)

MS (EI, 70eV; 425K) m/z (%) = 480,0 ([M]<sup>+</sup>, <0,1); 295,2 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>P]<sup>+</sup>, 100,0); 185,0 ([M-C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 35,1)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C 74,99; H 6,29; N 5,83; gefunden: C 74,65; H 6,23; N 5,70

Schmelzpunkt: 132 °C

### **1,3-Di-(2'-tert.-butylphenyl)-4,5-dimethyl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphosphen [17]PPh<sub>2</sub>**

Kristallisation aus n-Hexan bei -28 °C

Ausbeute: 1,98 g (74% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7,61 bis 6,75 (m, 18H, **CH**); 1,63 (s, 6H, **CH**<sub>3</sub>); 1,60 (s, 18H, **C(CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 148,9 (dd,  $^2J_{PC} = 5,8$  Hz,  $^3J_{PC} = 2,4$  Hz, i-**C**); 139,6 (dd,  $^1J_{PC} = 26,4$  Hz,  $^2J_{PC} = 10,6$  Hz, i-**C**); 138,3 (dd,  $4J_{PC} = 6,9$  Hz,  $^5J_{PC} = 1,7$  Hz, m-**CH**); 136,6 (dd,  $^3J_{PC} = 5,4$  Hz,  $^4J_{PC} = 5,4$  Hz, o-**C**); 136,1 (dd,  $^4J_{PC} = 4,8$  Hz,  $^5J_{PC} = 4,8$  Hz, p-**CH**); 135,0 (dd,  $^3J_{PC} = 16,3$  Hz,  $^4J_{PC} = 3,3$  Hz, m-**CH**); 134,8 (dd,  $^2J_{PC} = 12,6$  Hz,  $^3J_{PC} = 12,6$  Hz, o-**CH**); 133,3 (dd,  $^3J_{PC} = 10,5$  Hz,  $^4J_{PC} = 10,5$  Hz, o-**C**); 127,3 (d,  $^4J_{PC} = 1,9$  Hz, m-**C**); 126,4 (d,  $^5J_{PC} = 1,8$  Hz, p-**C**); 123,8 (d,  $^2J_{PC} = 7,2$  Hz, N-**C**); 76,2 (m, **C(CH**<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 32,3 (d,  $^3J_{PC} = 5,5$  Hz, **CH**<sub>3</sub>); 12,8 (d,  $^5J_{PC} = 2,0$  Hz, **CH**<sub>3</sub>);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 140,0 (d,  $^1J_{PP} = 310$  Hz, N<sub>2</sub>**P**); -20,9 (d,  $^1J_{PP} = 310$  Hz, **PPh**<sub>2</sub>)

MS: (EI, 70eV, 420K) m/z (%) = 379,2 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>P]<sup>+</sup>, 100,0); 185,0 ([M-C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 10,3); 107,9 ([M-C<sub>30</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 15,8)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C 76,57; H 7,50; N 4,96; gefunden: C 76,20; H 7,73; N 4,86

Schmelzpunkt: 169°C

## 1,3-Dimesityl-4,5-dimethyl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [18]PPh<sub>2</sub>

Kristallisation aus Toluol/Tetrahydrofuran (3:1) bei -20 °C

Ausbeute: 2,41 g (90% der Theorie)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7,47 bis 7,36 (m, 4H, o-CH); 7,17 bis 6,81 (m, 6H, m/p-CH); 6,70 (s, 2H, m-CH); 6,55 (s, 2H, m-CH); 2,42 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,32 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,08 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 1,55 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 139,2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 27,5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12,2 Hz, i-C); 138,7 (dd, breit, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 0,8 Hz, o-C); 136,7 (dd, breit, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2,5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2,5 Hz, o-C); 135,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11,4 Hz, i-C); 134,4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4,8 Hz, o-CH); 129,6 (d, breit, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1,5 Hz, m-CH); 129,3 (s, breit, m-CH); 129,0 (s, m-CH); 128,2 (s, p-CH); 126,9 (s, p-C); 121,8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7,3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1,9 Hz, N-C); 20,5 (s, p-CH<sub>3</sub>); 19,7 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 10,3 Hz, o-CH<sub>3</sub>); 19,1 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 8,8 Hz, o-CH<sub>3</sub>); 11,1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1,5 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 148,6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 295 Hz, N<sub>2</sub>P); -21,4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 295 Hz, PPh<sub>2</sub>)

MS: (EI, 70eV, 420K) m/z (%) = 536,3 ([M]<sup>+</sup>, 0,1); 370,1 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>]<sup>+</sup>, 100,0); 351,2 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>P]<sup>+</sup>, 57,8); 185,0 ([M-C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 74,0); 108,0 ([M-C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 50,7)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C 76,10; H 7,14; N 5,22; gefunden: C 75,28; H 7,22; N 4,85

Schmelzpunkt: 162 °C

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) δ: 303K: 148,4 (d); -22,0 (d), <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 294,5 Hz; 283K: 147,2 (d); -22,3 (d), <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 294,1 Hz; 263K: 146,0 (d); -22,2 (d), <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 294,5 Hz; 243K: 144,9 (d); -21,9 (d), <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 294,9 Hz; 223K: 143,9 (d); -21,2 (d), <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 296,0 Hz; 203K: 143,0 (d); -20,3 (d), <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 297,5 Hz

### Generelle Vorschrift für die Umsetzung von 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholenen mit Diphenyltrimethylsilylphosphan

In 0,6 ml Tetrahydrofuran werden 0,3 mmol der 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholene [9]Cl (70 mg) oder [11]Cl (99 mg) und 0,3 mmol (77 mg) Diphenyltrimethylsilylphosphan gelöst. Die quantitative Bildung des Diphosphans wurde durch <sup>31</sup>P-

NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

### 1,3-Di-tert.-butyl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [9]PPh<sub>2</sub>

Analytik:

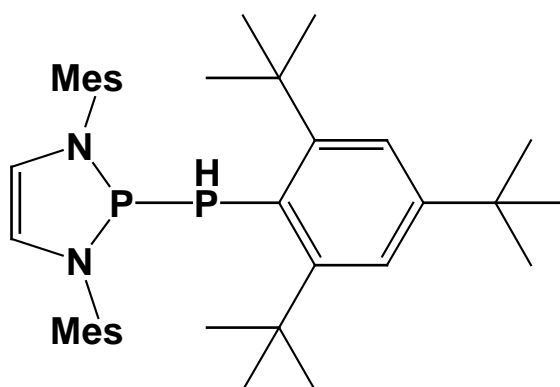
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF) δ: 114,8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 185,7 Hz, N<sub>2</sub>P); -19,4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 185,7 Hz, PPh<sub>2</sub>)

### 1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub>

Analytik:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF) δ: 130,6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 255,6 Hz, N<sub>2</sub>P); -28,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 255,6 Hz, PPh<sub>2</sub>)

### 1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-2-(2',4',6'-tri-tert.butyl-phenyl)-phosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PHMes\*



In 20 ml Tetrahydrofuran werden 2,5 mmol (695 mg) 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenylphosphan gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dazu werden langsam 2,5 mmol (1,7ml einer 1,6M-Lösung in Tetrahydrofuran) n-Butyllithium zugetropft. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wird langsam zu einer auf -78°C abgekühlten Lösung von 2,5 mmol (827 mg) 2-Chloro-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschlie-

ßend wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wird in 50 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt aus 15 ml Acetonitril und 5 ml Tetrahydrofuran bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die gelben Kristalle werden abfiltriert.

Ausbeute: 1,29 mg (90% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,37 (d, 2H,  $^4J_{\text{PH}} = 1,8\text{ Hz}$ , p-**CH**); 6,91 (s, 6H, m/p-**CH**); 5,72 (s, breit, 2H, N-**CH**); 4,94 (dd, 1H,  $^1J_{\text{PH}} = 214,7\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PH}} = 11,3\text{ Hz}$ , **PH**); 1,38 (s, 18H, o-**C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**); 1,25 (s, 12H, o-**CH<sub>3</sub>**); 0,62 (s, 9H, p-**C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 155,0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 5,5\text{ Hz}$ , i-**C**); 147,6 (s, i-**C**); 140,5 (s, breit, o-**C**); 136,1 (s, p-**CH**); 129,7 (s, m-**CH**); 126,5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,7\text{ Hz}$ , p-**C**); 122,7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,2\text{ Hz}$ , p-**CH**); 120,0 (s, breit, o-**C**); 116,0 (s, N-**CH**); 38,5 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1,0\text{ Hz}$ , p-**C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**); 35,0 (s, p-**C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**); 34,0 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 6,4\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{PC}} = 3,7\text{ Hz}$ , o-**C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**); 31,7 (s, o-**C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**); 20,3 (s, breit, o-**CH<sub>3</sub>**)

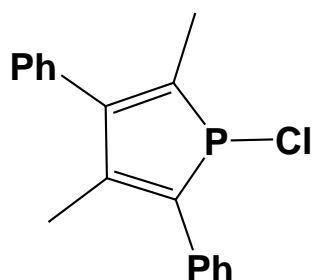
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 156,5 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 299,5\text{ Hz}$ , **N<sub>2</sub>P**); -37,4 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 299,5\text{ Hz}$ , **PH**)

MS (EI, 70eV; 405K) m/z (%) = 572,3 ( $[\text{M}]^+$ , 0,6); 497,3 ( $[\text{M-C}_5\text{H}_{15}]^+$ , 1,8); 441,2 ( $[\text{M-C}_9\text{H}_{23}]^+$ , <0,1); 295,1 ( $[\text{M-C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$ , 100,0); 277,2 ( $[\text{M-C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 33,6)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 75,49; H 8,80; N 5,11; gefunden: C 75,12; H 8,82; N 5,17

Schmelzpunkt: 143  $^{\circ}\text{C}$

## 1-Chloro-3,5-dimethyl-2,4-diphenylphosphol [18]



0,06 mol (17,53 g) Zirkonocendichlorid und 0,12 mol (13,92 g) 1-Phenylpropin werden in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, anschließend werden langsam 0,12 mol (48 ml einer 2,5 M Lösung in n-Hexan) Butyllithium zugetropft und die Lösung 30 min gerührt. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird die Lösung mit 0,06 mol (8,25 g) Phosphortrichlorid versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Die fraktionierte Destillation im Vakuum liefert das Produkt in Form eines gelben Öls, das beim Stehen lassen nach einiger Zeit erstarrt.

Ausbeute: 12,97 g (73% der Theorie)

Analytik:

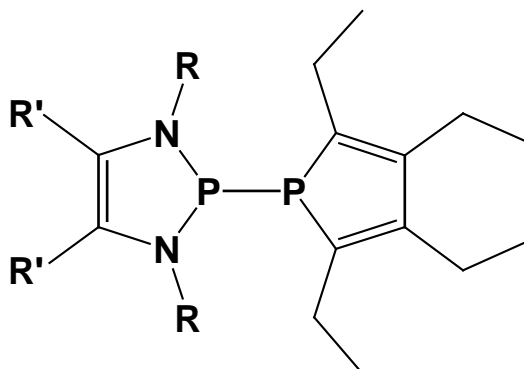
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 7,52 bis 7,11 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 2,01 (d, 3H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 11,2\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,87 (d, 3H,  $^4\text{J}_{\text{PH}} = 5,9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 78,7 (s)

Schmelzpunkt:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Siedepunkt:  $82\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $10^{-3}\text{ mbar}$ )

## Generelle Vorschrift für die Synthese der Diphosphane [10]Phos, [11]Phos, [12]Phos, [18]Phos und [86]Phos



In 20 ml Tetrahydrofuran werden 5 mmol 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphosphol gelöst und 10 mmol Lithium hinzugegeben, anschließend wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithium wird abfiltriert und die Lösung langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 5 mmol des entsprechenden 2-Chloro-1,3,2-diazaphospholens in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 50 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt kann durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen aus Mischungen unterschiedlicher Lösemittel erhalten werden. Die entstandenen gelben bis orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert.

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)-1,3,2-diazaphospholen [10]Phos

Kristallisation aus n-Hexan bei  $-20^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 1,74 g (67% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,77 (s, 4H, m-CH); 5,85 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 0,5$  Hz, N-CH); 2,45 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,34 (q, 8H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>2</sub>); 2,12 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 1,07 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>3</sub>); 1,06 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 152,2 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 8,9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 2,6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 143,4 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 22,4$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 14,6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 136,9 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 7,4$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz, i- $\text{C}$ ); 136,1 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2,0$  Hz, m- $\text{C}$ ); 135,5 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 3,3$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, o- $\text{C}$ ); 129,5 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1,1$  Hz, p- $\text{C}$ ); 120,9 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 8,8$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,2$  Hz, N- $\text{CH}$ ); 21,2 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,1$  Hz, o- $\text{CH}_3$ ); 20,9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 20,8 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 20,6 (d,  $^6J_{\text{PC}} = 0,7$  Hz, p- $\text{CH}_3$ ); 19,7 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 6,2$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 3,2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 18,3 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 5,7$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 2,4$  Hz,  $\text{CH}_2$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 147,1 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 187,7$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ); 23,1 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 187,7$  Hz,  $\text{P}_{\text{Phosphol}}$ )

$^{31}\text{P}$ -MAS-NMR (7,0 KHz)  $\delta$ : 147,8 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 146$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ); 31,2 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 146$  Hz,  $\text{P}_{\text{Phosphol}}$ )

MS: (EI, 70 eV, 380K)  $m/z$  (%) = 518,2 ( $[\text{M}]^+$ , 0,1); 323,1 ( $[\text{M-PC}_{12}\text{H}_{20}]^+$ , 100,0); 196,0 ( $[\text{M-PN}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}]^+$ , 13,8)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 74,11; H 8,55; N 5,40; gefunden: C 74,04; H 8,58; N 5,60

Schmelzpunkt: 97 °C

## **2-(2',3',4',5'-Tetraethylphospholy)-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Phos**

Kristallisation aus n-Hexan/Toluol (2:1) bei -20 °C

Ausbeute: 1,89 g (77% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,92 (s, 6H, m/p- $\text{H}$ ); 5,80 (s, 2H, N- $\text{CH}$ ); 2,32 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 2,44 (s, o- $\text{CH}_3$ ); 1,64 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 1,03 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 1,03 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 153,2 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 8,9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 2,6$  Hz, 3/4- $\text{C}$ ); 144,0 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 22,4$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 14,7$  Hz, 2/5- $\text{C}$ ); 139,9 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 7,4$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, i- $\text{C}$ ); 136,4 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 3,2$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, o- $\text{C}$ ); 129,9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, m- $\text{CH}$ ); 127,2 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1,8$  Hz, p- $\text{CH}$ ); 121,1 (dd;  $^2J_{\text{PC}} = 8,7$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, N- $\text{CH}$ ); 21,4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 0,5$  Hz, o- $\text{CH}_3$ ); 21,4 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 22,1$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 20,3 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 6,4$

Hz,  $^4J_{PC} = 3,3$  Hz, **CH<sub>2</sub>**); 18,8 (dd,  $^3J_{PC} = 5,3$  Hz,  $^4J_{PC} = 2,4$  Hz, **CH<sub>3</sub>**); 17,0 (d,  $^4J_{PC} = 1,4$  Hz, **CH<sub>3</sub>**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 146,9 (d,  $^1J_{PP} = 188,9$  Hz, **N<sub>2</sub>**P); 22,5 (d,  $^1J_{PP} = 188,9$  Hz, **P<sub>Phosphol</sub>**)

$^{31}\text{P}$ -MAS-NMR (4,09 KHz)  $\delta$ : 142,7 (d,  $^1J_{PP} = 195$  Hz, **N<sub>2</sub>**P); 29,6 (d,  $^1J_{PP} = 195$  Hz, **P<sub>Phosphol</sub>**)

MS: (EI, 70 eV, 400) m/z (%) = 490,3 ([M]<sup>+</sup>, 0,1); 295,1 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>P]<sup>+</sup>, 100,0); 194,1 ([M-C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 21,9)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C 73,45; H 8,22; N 5,71; gefunden: C 72,34; H 8,13; N 6,02

Schmelzpunkt: 140 °C

### **1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)l-1,3,2-diazaphospholen [12]Phos**

Kristallisation aus n-Hexan bei -20 °C

Ausbeute: 2,65 g (88% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7,21 bis 7,07 (m, 6H, m/p-**H**); 6,18 (d, 2H,  $^3J_{PH} = 0,4$  Hz, **N-CH**); 3,71 (sep, 2H,  $^3J_{HH} = 6,7$  Hz, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**); 3,70 (sep, 2H,  $^3J_{HH} = 6,7$  Hz, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**); 2,32 (q, 4H,  $^3J_{HH} = 7,5$  Hz; **CH<sub>2</sub>**); 1,74 (qdd, 4H,  $^3J_{HH} = 7,5$  Hz;  $^3J_{PH} = 11,0$  Hz,  $^4J_{PH} = 0,7$  Hz, **CH<sub>2</sub>**); 1,39 (d, 6H,  $^3J_{HH} = 6,7$  Hz, **CH<sub>3</sub>**); 1,16 (d, 6H,  $^3J_{HH} = 6,7$  Hz, **CH<sub>3</sub>**); 1,02 (t, 12H,  $^3J_{HH} = 6,7$  Hz, **CH<sub>3</sub>**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 151,9 (dd,  $^2J_{PC} = 7,3$  Hz,  $^3J_{PC} = 1,4$  Hz, **i-C**); 147,0 (dd,  $^3J_{PC} = 3,1$  Hz,  $^4J_{PC} = 1,8$  Hz, **o-C**); 142,7 (dd,  $^1J_{PC} = 21,0$  Hz,  $^2J_{PC} = 14,4$  Hz, **C<sub>Phosphol</sub>**); 137,8 (dd,  $^2J_{PC} = 7,0$  Hz,  $^3J_{PC} = 1,4$  Hz, **C<sub>Phosphol</sub>**); 127,8 (d,  $^5J_{PC} = 1,5$  Hz, **p-CH**); 124,5 (d,  $^4J_{PC} = 0,5$  Hz, **m-CH**); 122,3 (dd,  $^2J_{PC} = 9,2$  Hz,  $^3J_{PC} = 1,3$  Hz, **N-CH**); 28,9 (dd,  $^4J_{PC} = 6,5$  Hz,  $^5J_{PC} = 1,2$  Hz, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**); 25,7 (s, **CH<sub>3</sub>**); 23,3 (dd,  $^6J_{PC} = 2,0$  Hz,  $^7J_{PC} = 2,0$  Hz, **CH<sub>3</sub>**); 21,2 (d,  $^3J_{PC} = 1,5$  Hz; **CH<sub>2</sub>**); 21,0 (dd,  $^2J_{PC} = 22,0$  Hz,  $^3J_{PC} = 1,4$  Hz, **CH<sub>2</sub>**); 18,7 (dd,  $^3J_{PC} = 2,8$  Hz,  $^4J_{PC} = 2,8$  Hz, **CH<sub>3</sub>**); 16,5 (d,  $^4J_{PC} = 1,2$  Hz, **CH<sub>3</sub>**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 153,2 (d,  $^1J_{PP} = 239,1$  Hz, **N<sub>2</sub>**P); 27,6 (d,  $^1J_{PP} = 239,1$  Hz, **P<sub>Phosphol</sub>**)



$^{31}\text{P}$ -MAS-NMR (13,5 KHz)  $\delta$ : 143,5 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 220$  Hz,  $\text{PN}_2$ ); 17,4 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 220$  Hz,  $\text{P}_{\text{Phosphol}}$ )

MS: (EI, 70eV, 370k) m/z (%) = 601,2 ( $[\text{M}]^+$ , 0,1); 407,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{P}]^+$ , 100); 195,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 40)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2$ : C: 75,71 H: 9,36 N: 4,65; gefunden C: 75,11 H: 9,27 N: 4,47

Schmelzpunkt: 92 °C

### **1,3-Di-mesityl-4,5-dimethyl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1,3,2-diazaphospholen [18]Phos**

Kristallisation aus n-Hexan/Tetrahydrofuran (10:1) bei -20 °C

Ausbeute: 2,39 g (88% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,80 (s, 4H, m-CH); 2,44 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>2</sub>); 2,32 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,13 (s, 6H, m-CH<sub>3</sub>); 1,79 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,77 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,42 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); 1,17 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz; CH<sub>3</sub>); 1,13 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz; CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 149,7 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 10,9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 3,0$  Hz, i-C); 144,3 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 25,3$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 17,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 137,7 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 4,5$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, o-C); 137,6 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, p-C); 135,2 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 7,1$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 129,8 (s, m-CH); 124,8 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 8,6$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 0,7$  Hz, N-C); 21,6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13,7$  Hz, CH<sub>2</sub>); 21,4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8,4$  Hz, CH<sub>2</sub>); 21,1 (s, o-CH<sub>3</sub>), 19,4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1,4$  Hz, CH<sub>3</sub>); 19,3 (s, CH<sub>3</sub>); 17,7 (s, m-CH<sub>3</sub>); 11,4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,7$  Hz, NC-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 170,9 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 133,5$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ); 47,5 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 133,5$  Hz,  $\text{P}_{\text{Phosphol}}$ )

$^{31}\text{P}$ -MAS-NMR (7,92 KHz)  $\delta$ : 172,2 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 61$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ); 50,0 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 61$  Hz,  $\text{P}_{\text{Phosphol}}$ )

MS: (EI, 70 eV, 400K) m/z (%) = 545,3 ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 0,1); 351,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{P}]^+$ , 100,0); 196,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 53,4)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 74,70; H 8,85; N 5,12; gefunden: C 74,42, H 8,78; N 5,04

Schmelzpunkt: 132 °C

**2-(2,3,4,5-Tetraethylphospholyl)-1,3-bis-(diisopropylphenyl)-4,5-dimethyl-1,3,2-diazaphospholen [86]Phos**

Kristallisation aus Acetonitril/Tetrahydrofuran (5:4) bei -28 °C

Ausbeute: 0,89 g (71% der Theorie)

Analytik:

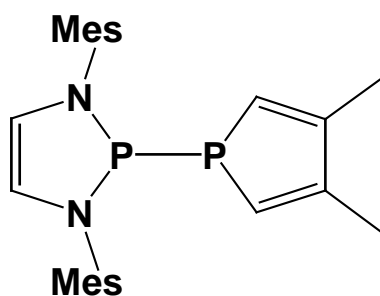
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm]: 7,18 (m, 6H, m/p-CH); 3,40 (sep, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz, CH); 2,50 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 1,98 (dq,  $^3J_{\text{PH}} = 11,4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 1,51 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,45 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 1,18 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 1,16 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 0,65 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm]: 148,9 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 4,2$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 2,1$  Hz, o-C); 147,1 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 3,9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, i-C); 140,9 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 22,1$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 12,6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 135,5 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 8,0$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 0,9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 128,7 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, p-CH); 124,8 (s, m-CH); 124,4 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 8,8$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz, N-C); 28,7 (dd,  $^4J_{\text{PC}} = 2,6$  Hz,  $^5J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, CH); 25,4 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 5,7$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 2,0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 24,8 (s,  $\text{CH}_3$ ); 21,0 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 20,4$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 20,9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 19,3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 16,6 (s,  $\text{CH}_3$ ); 12,3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2,9$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm]: 170,8 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 312,8$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ); 51,8 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 312,8$  Hz,  $\text{P}_{\text{Phosphol}}$ )

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{P}_2$ : C 76,14; H 9,59; N 4,44; gefunden: C 76,22; H 9,50; N 4,39

Schmelzpunkt: 148 °C

### 1,3-Di-mesityl-2-(3',4'-dimethylphospholy)-1,3,2-diazaphospholen [27]



In 50 ml Tetrahydrofuran werden 10 mmol (2,75g) 3,4-Dimethyl-1-trimethylstannylphosphol gelöst und zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 10 mmol abgekühlten Lösung von 10 mmol (3,60 g) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf 30 ml eingeeengt und das Produkt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die gelben Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,71 g (85% der Theorie)

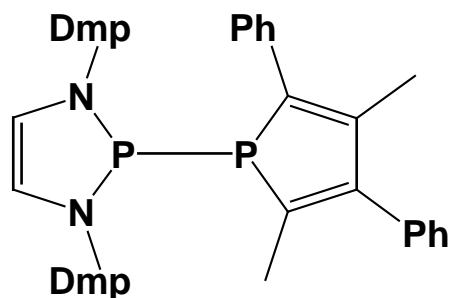
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,79 (s, 4H, m-CH); 6,00 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Phosphol}}$ ); 5,89 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 0,5$  Hz, N-CH); 2,44 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,11 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ); 1,85 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 151,5 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6,9$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 4,0$  Hz, i-C); 147,4 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 0,7$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ); 137,9 (p-t,  $^{1,2}\text{J}_{\text{PC}} = 7,1$  Hz, CH); 136,5 (s, o-C); 136,1 (s, p-C); 130,5 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, m-C); 120,7 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8,3$  Hz, N-CH), 20,9 (s, p- $\text{CH}_3$ ); 19,7 (s, o- $\text{CH}_3$ ); 17,6 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 135,7 (d,  $^1\text{J}_{\text{PP}} = 195,8$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ); 5,2 (d,  $^1\text{J}_{\text{PP}} = 195,8$  Hz, P)

## 1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-(3',5'-dimethyl-2',4'-diphenyl-phospholyl)-1,3,2-diazaphospholen [28]



In 20 ml Tetrahydrofuran werden 5 mmol (1,49 g) 1-Chloro-3,5-dimethyl-2,4-diphenylphosphol gelöst und 10 mmol (0,07 g) Lithium hinzugegeben anschließend wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithium wird abfiltriert und die Lösung langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 5 mmol (1,65 g) 2-Chloro-1,3-bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf 10 ml eingeeengt und das Produkt bei  $4^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,38 g (85% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,27 bis 6,73 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 6,78 (s, 6H, m/p-H); 5,74 (s, 2H, N-CH); 2,33 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,09 (s, 3H, 3'- $\text{CH}_3$ ); 1,47 (dd, 3H,  $^4\text{J}_{\text{PH}} = 9,6$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{PH}} = 2,6$  Hz, 5'- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 155,2 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 7,2$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2,2$  Hz, i-C); 144,5 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,4$  Hz, i-C); 140,9 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 21,2$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3,3$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 140,8 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 1,7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 0,7$  Hz, i-C); 140,2 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 24,2$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 15,8$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 139,3 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 19,3$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 0,4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 139,2 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 7,7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,6$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 135,8 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 3,2$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,8$  Hz, o-C); 130,2 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 0,6$  Hz, o-CH); 130,1 (dd,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 8,4$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, o-CH), 129,4 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, m-CH); 128,3 (s, m-CH); 127,3 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,7$  Hz, m-CH); 126,5 (s, p-CH); 124,8 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,1$  Hz, p-CH); 122,0 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8,3$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,2$  Hz, N-CH); 19,9 (dd,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 5,6$  Hz,

$^4J_{PC} = 3,2$  Hz, 3'-CH<sub>3</sub>); 16,9 (s, o-CH<sub>3</sub>); 14,6 (dd,  $^2J_{PC} = 24,6$  Hz,  $^3J_{PC} = 1,5$  Hz, 5'-CH<sub>3</sub>);

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR  $\delta$ : 148,7 (d,  $^1J_{PP} = 189,7$  Hz, N<sub>2</sub>P); 36,6 (d,  $^1J_{PP} = 189,7$  Hz, P<sub>Phosphol</sub>)

Schmelzpunkt: 172 °C

### Umsetzung von 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Cl mit Natrium-2,4,5-tri-tert.-butyl-1,3-diphospholid [29]

In 5 ml Tetrahydrofuran werden 0,5 mmol (165 mg) 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen und 0,5 mmol (146 mg) Natrium-2,4,5-tri-tert.-butyl-1,3-diphospholid. Die Reaktionslösung wird zuerst tiefrot, färbt sich aber innerhalb von Sekunden hellgelb. In der Reaktionslösung können durch spektroskopische Untersuchungen das Phosphaalkinpentamer [30], das Dimerisierungsprodukt zweier *P*-H-Diphosphole [31] und das Chloro-diazaphospholen [11]Cl identifiziert werden. Nach Entfernen des Lösemittels kann durch Kristallisation aus 3 ml Toluol bei -35 °C das Phosphaalkinpentamer [30] isoliert werden.

Ausbeute ([30]): 32 mg (32% der Theorie)

Analytik:

[30] (PCtBu)<sub>5</sub>: (Nummerierung, siehe Kap. 3.6)

$^1H$ -NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 1,47 (s, 18H, C<sup>3/3'</sup>H<sub>3</sub>); 1,18 (d, 9H,  $^4J_{PH} = 0,5$  Hz, C<sup>1/1'</sup>H<sub>3</sub>); 1,12 (s, 18H, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 124,0 (C<sup>3/3'</sup>); 41,4 (C<sup>1/1'</sup>); 39,4 (C<sup>3/3'</sup>); 36,2 (C<sup>3/3'</sup>H<sub>3</sub>); 34,4 (C<sup>1/1'</sup>); 33,9 (C<sup>2</sup>); 27,4 (C<sup>2</sup>); 26,2 (C<sup>1/1'</sup>H<sub>3</sub>); 9,0 (C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 217,8 (ddd,  $^2J_{PP} = 14,1$  Hz,  $^2J_{PP} = 20,1$  Hz,  $^2J_{PP} = 6,8$  Hz, P<sub>4</sub>); 179,8 (ddt,  $^1J_{PP} = 261,6$  Hz,  $^2J_{PP} = 20,1$  Hz,  $^2J_{PP} = 6,7$  Hz, P<sub>1</sub>); 83,6 (ddt,  $^1J_{PP} = 261,6$  Hz,  $^2J_{PP} = 14,1$  Hz,  $^3J_{PP} = 8,1$  Hz, P<sub>3</sub>); 58,3 (ddt,  $^3J_{PP} = 8,1$  Hz,  $^2J_{PP} = 6,7$  Hz,  $^2J_{PP} = 6,8$  Hz, P<sub>2</sub>)

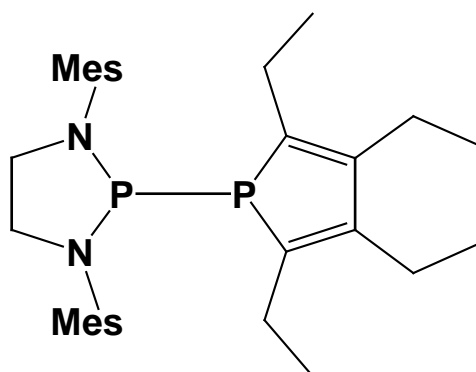
MS (EI, 70eV):  $m/z = 500$  ([M]<sup>+</sup>); 485 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 443 ([M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>); 429 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>); 400 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>P]<sup>+</sup>); 362 ([M-C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>); 331 ([M-C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>P]<sup>+</sup>); 300 ([M-C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>P<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 262

([M-C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>P]<sup>+</sup>); 231 ([M-C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>P<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 200 ([M-C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>P<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 169 ([M-C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>P<sub>4</sub>]<sup>+</sup>); 100 ([M-C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>P<sub>4</sub>]<sup>+</sup>); 69([M-C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>P<sub>5</sub>]<sup>+</sup>); 57 ([M-C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>P<sub>5</sub>]<sup>+</sup>)

**[31]** (P<sub>2</sub>C<sub>3</sub>tBu<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF) δ: 322,5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 121,3 Hz); 98,9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 121,3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 30,1 Hz); 92,5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 273,6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 30,5 Hz), 14,4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 273,6 Hz)

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1,3,2-diazaphospholidin [10']Phos



In 50 ml Tetrahydrofuran werden 5 mmol (1,15 g) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphosphol gelöst und 10 mmol (0,07 g) Lithium hinzugegeben. Anschließend wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithium wird abfiltriert und die Lösung langsam zu einer auf -78°C abgekühlten Lösung von 5 mmol (1,81 g) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholidin in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf 30 ml eingeeengt und das Produkt bei -20 °C auskristallisiert. Die gelben Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,87 g (69% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,75 (s, 4H, m-CH); 3,53 (dddd, 2H,  $^2J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 7,5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 0,9$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 7,5$  Hz, N-CH<sub>2</sub>); 2,87 bis 2,75 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>); 2,40 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,20 (q, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz, CH<sub>2</sub>) 2,10 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 2,01 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,9 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,07 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, CH<sub>3</sub>); 0,90 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 151,6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5,2$  Hz, i-C); 142,9 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 17,6$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 11,4$  Hz, C<sub>Phosphol</sub>); 139,9 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 12,7$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,1$  Hz, C<sub>Phosphol</sub>); 136,2 (s, breit, o-C); 134,9 (dd,  $^4J_{\text{PC}} = 1,9$  Hz,  $^5J_{\text{PC}} = 0,1$  Hz, m-C); 130,3 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1,1$  Hz, p-C); 54,0 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 7,9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 0,3$  Hz, N-CH<sub>2</sub>); 21,7 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 20,7$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, CH<sub>2</sub>); 21,3 (dd,  $^4J_{\text{PC}} = 1,5$  Hz,  $^5J_{\text{PC}} = 0,6$  Hz, o-CH<sub>3</sub>); 20,8 (d,  $^6J_{\text{PC}} = 0,6$  Hz, m-CH<sub>3</sub>); 20,6 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 8,3$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 2,3$  Hz, CH<sub>2</sub>); 18,6 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 5,4$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz, CH<sub>3</sub>); 16,2 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, CH<sub>3</sub>)

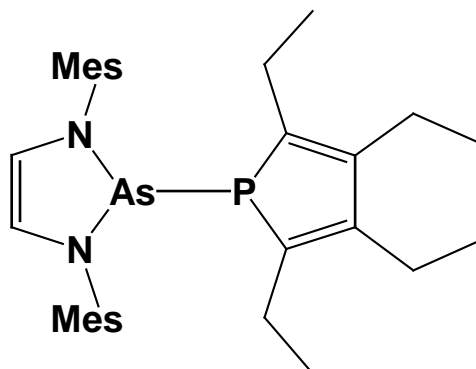
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 143,1 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 261,6$  Hz, N<sub>2</sub>P); 9,1 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 261,6$  Hz, P<sub>Phosphol</sub>)

MS: (EI, 70 eV, 400K) m/z (%) = 520,3 ([M]<sup>+</sup>, 0,3); 325,2 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>P]<sup>+</sup>, 100,0); 196,1 ([M-C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 41,7); 148,1 ([M-C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>NP<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 54,1)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C 73,82; H 8,91; N 5,38; gefunden: C 73,43; H 8,96; N 5,32

Schmelzpunkt: 101 °C

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)-1,3,2-diazaarsolen [33]Phos



In 20 ml Tetrahydrofuran werden 1 mmol (230 mg) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphosphol gelöst und 2 mmol (14 mg) Lithium hinzugegeben. Anschließend wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithium wird ab-

filtriert und die Lösung langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 1 mmol (403 mg) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaarsolen in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf 20 ml eingeeengt und das Produkt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die gelben Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 347 mg (62% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,80 (s, 4H, m-CH); 6,06 (s, 2H, N-CH); 2,41 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,35 (q, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$  Hz, CH<sub>2</sub>); 2,14 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 1,98 (qd, 2H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 14,0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,40 (qd, 2H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 14,0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,05 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$  Hz, CH<sub>3</sub>); 1,04 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 151,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 3,4$  Hz, C<sub>Phosphol</sub>); 144,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 27,6$  Hz, C<sub>Phosphol</sub>); 139,7 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 1,5$  Hz, i-C); 136,4 (s, p-C); 135,8 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,5$  Hz, o-C); 129,8 (s, m-CH); 122,4 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,4$  Hz, N-CH); 21,4 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz; CH<sub>3</sub>); 21,3 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 22,4$  Hz, CH<sub>2</sub>); 21,0 (s, m-CH<sub>3</sub>); 19,9 (s, o-CH<sub>3</sub>); 19,8 (s, o-CH<sub>3</sub>); 18,6 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6,8$  Hz, CH<sub>2</sub>); 17,8 (s, CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 26,9 (s)

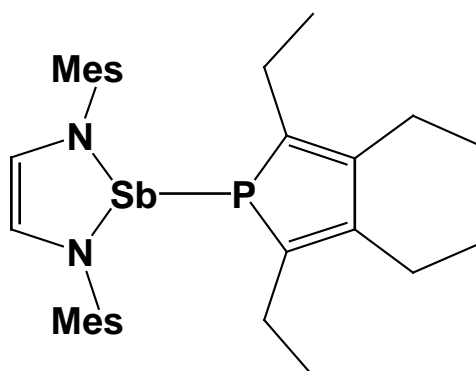
MS: (EI, 70 eV, 420K) m/z (%) = 562,1 ([M]<sup>+</sup>, 0,5); 488,2 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>, 0,6); 367,0 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>P]<sup>+</sup>, 24,0); 277,1 ([M-C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>PAs]<sup>+</sup>, 100,0); 194,0 ([M-C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>As]<sup>+</sup>, 54,1)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>PAs: C 68,22 H 7,88 N 4,98; gefunden: C 68,03 H 7,96 N 4,69

Schmelzpunkt: 162 °C



### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)-1,3,2-diazastibolen [34]Phos



In 20 ml Tetrahydrofuran werden 1 mmol (230 mg) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphosphol gelöst und 2 mmol (14 mg) Lithium hinzugegeben. Anschließend wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithium wird abfiltriert und die Lösung langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 1 mmol (450 mg) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazastibolen in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf 20 ml eingengt und das Produkt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die gelben Kristalle werden abfiltriert.

Ausbeute: 303 mg (50% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,84 (s, 4H, m-CH); 6,37 (s, 2H, N-CH); 2,46 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,28 (q, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 2,18 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ); 1,58 (qd, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 4,7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 1,00 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 0,97 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 146,8 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 3,7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 139,2 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 29,5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Phosphol}}$ ); 137,2 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, i-C); 129,7 (s, o-C); 124,4 (s, m-CH); 124,4 (s, p-C); 119,3 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, N-CH); 16,8 (s, m- $\text{CH}_3$ ); 16,1 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 12,9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 15,5 (s, o- $\text{CH}_3$ ); 14,6 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2,9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 12,9 (s,  $\text{CH}_3$ ); 12,8 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

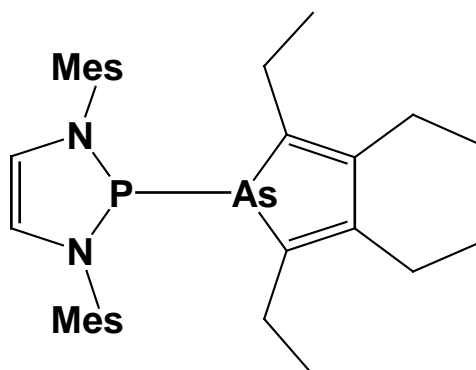
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 25,4 (s)

MS: (EI, 70V, 430K) m/z (%) = 608,2 ( $[\text{M}]^+$ , 0,6); 413,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{P}]^+$ , 16,4); 277,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{PSb}]^+$ , 100,0); 194,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Sb}]^+$ , 74,0)

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_{32}H_{44}N_2PSb$ : C 63,07; H 7,28; N 4,60; gefunden: C 62,94; H 7,28; N 4,59

Schmelzpunkt: 159 °C

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylarsolyl)-1,3,2-diazaphospholen [10]Arso



In 20 ml Tetrahydrofuran werden 5 mmol (1,37 g) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylarsol gelöst und 10 mmol (0,39 g) Kalium hinzugegeben. Anschließend wird 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Kalium wird abfiltriert und die Lösung langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 5 mmol (1,80 g) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 50 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf 15 ml eingeeengt und das Produkt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,97 g (70% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ )  $\delta$ : 6,77 (s, 4H, m-CH); 5,84 (s, 2H, N-CH); 2,43 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 2,33 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz, CH<sub>2</sub>); 2,01 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,23 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 1,06 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz, CH<sub>3</sub>); 0,88 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$ : 152,0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14,7$  Hz, C<sub>Arsol</sub>); 143,4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8,2$  Hz, C<sub>Arsol</sub>); 136,6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6,8$  Hz, i-C); 136,4 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 2,0$  Hz, p-C); 135,8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,4$

Hz, o-**C**); 129,7 (d,  $^4J_{PC} = 1,1$  Hz, m-**C**); 121,4 (d,  $^2J_{PC} = 8,9$  Hz, N-**CH**); 22,7 (s, p-**CH**<sub>3</sub>); 20,7 (d,  $^5J_{PC} = 0,8$  Hz, **CH**<sub>3</sub>); 19,7 (d,  $^3J_{PC} = 5,5$  Hz, **CH**<sub>2</sub>); 18,8 (d,  $^4J_{PC} = 2,2$  Hz, **CH**<sub>2</sub>); 16,6 (d,  $^4J_{PC} = 1,4$  Hz, **CH**<sub>2</sub>); 14,0 (s, o-**CH**<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 160,6 (s)

MS: (EI, 70eV, 430K) m/z (%) = 562,0 ( $[\text{M}]^+$ , 0,1); 546,1 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 0,3); 478,0 ( $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{12}]^+$ , 30,8); 323,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{As}]^+$ , 27,0); 238,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 100,0);

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>PA<sub>s</sub>: C 68,22 H 7,88 N 4,98; gefunden: C 68,03 H 7,96 N 4,69

Schmelzpunkt: 178 °C

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Dichlormethan

In 0,5 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,15 mmol (76 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,15 mmol (13 mg) Dichlormethan gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7,37 bis 7,27 (m, 4H, **H**<sub>Phenyl</sub>); 7,07 bis 7,02 (m, 6H, **H**<sub>Phenyl</sub>); 6,72 (s, 4H, m-**CH**); 5,85 (d, 2H,  $^3J_{PH} = 0,3$  Hz, N-**CH**); 3,66 (d, 2H,  $^2J_{PH} = 5,3$  Hz, **CH**<sub>2</sub>); 2,37 (s, 12H, o-**CH**<sub>3</sub>); 2,09 (s, 6H, p-**CH**<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 144,0 (s, N<sub>2</sub>**P**); -8,9 (s, Ph<sub>2</sub>**P**CH<sub>2</sub>Cl)

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Methyljodid

In 0,5 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,15 mmol (76 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,15 mmol (22 mg) Methyljodid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -

NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,5 bis 6,5 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 7,47 (s, 2H, N-CH); 6,62 (s, 4H, m-CH), 2,30 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,00 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ); 1,30 (s, 3H, P- $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 193,0 (s,  $\text{N}_2\text{PI}$ ); -26,5 (s,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_3$ )

### **Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)l-1,3,2-diazaphosphenen [10]Phos mit Dichlormethan**

In 0,6 ml Dichlormethan werden 1 mmol (52 mg) [10]Phos gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 150,1 (s,  $\text{N}_2\text{PCI}$ ); 4,3 (s,  $\text{PCH}_2\text{Cl}$ )

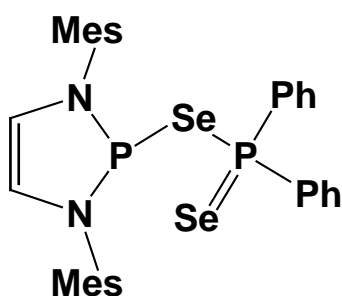
### **Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-(3',4'-dimethylphospholy)l-1,3,2-diazaphosphenen [27] mit Dichlormethan**

In 0,6 ml Dichlormethan werden 1 mmol (39 mg) [19] gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 142,0 (s,  $\text{N}_2\text{PCI}$ ); 7,4 (s,  $\text{PCH}_2\text{Cl}$ )

### 1,3-Di-mesityl-1,3,2-diazaphospholenium-diphenyldiselenaphosphanit [44]



In 50 ml Toluol werden 2 mmol (1,06 g) 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen und 4 mmol (0,32 g) schwarzes Selen gelöst und anschließend vier Stunden auf 110°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird danach unter vermindertem Druck auf die Hälfte reduziert. Das Produkt kristallisiert bei 4 °C in Form gelber Nadeln aus, diese werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,28 g (93% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 8,12 bis 7,95 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 6,93 bis 6,83 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 6,71 (s, 4H, m-CH); 5,87 (d,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 0,8$  Hz, N-CH); 2,31 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,10 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 132,6 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,2$  Hz, i-C); 130,6 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 4,3$  Hz, o-CH); 130,2 (s, breit, o-C); 127,2 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 11,6$  Hz, i-C); 125,3 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 0,9$  Hz, m-CH); 125,0 (s, breit, m-CH); 124,4 (s, p-C); 123,6 (s, p-CH); 117,7 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9,8$  Hz, N-CH); 16,0 (d,  $^6\text{J}_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, p-CH<sub>3</sub>); 14,5 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 3,2$  Hz, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 164,4 (d,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 5,1$  Hz, N<sub>2</sub>P); 20,4 (dt,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 5,1$  Hz,  $^1\text{J}_{\text{PSe}} = 300$  Hz, PPh<sub>2</sub>)

MS: ((+)-FAB, 3-Nitrobenzylalkohol)  $m/z$  (%) = 323,2 ( $[\text{M}]^+$ , 50,8); 133,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NP}]^+$ , 50,0); 119,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 17,2); 73,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{22}]^+$ , 100,0); ((-)-FAB, 3-Nitrobenzylalkohol)  $m/z$  (%) = 344,9 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 52,3);

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ : C 57,67; H 5,14; N 4,20; gefunden: C 57,69; H 5,28; N 4,27

Schmelzpunkt: 165 °C

## Umsetzung von 1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub> mit Boran\*THF

In 0,6 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,1 mmol [11]PPh<sub>2</sub> und 0,1 mmol BH<sub>3</sub>\*THF-Komplex (1M Lösung in Tetrahydrofuran) gelöst und auf -10 °C abgekühlt. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

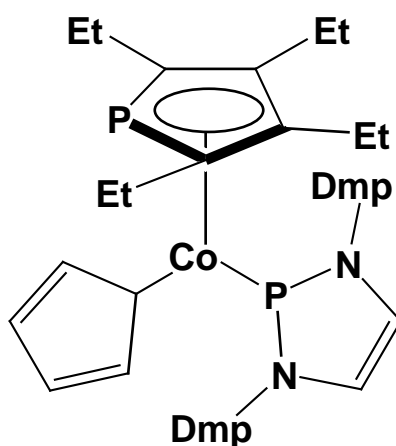
Boran-Addukt:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 116,2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 408,9 Hz, N<sub>2</sub>P); -5,0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 408,9 Hz, Ph<sub>2</sub>P)

Phosphanboran:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 64,1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 137,3 Hz, N<sub>2</sub>PH); -20,2 (s, breit, [Ph<sub>2</sub>P-BH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)

## η<sup>1</sup>-Cyclopentadienyl- η<sup>1</sup>-(1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl)- η<sup>5</sup>-(2,3,4,5-tetraethylphospholyl)-cobalt(I) [43]



In 10 ml Tetrahydrofuran werden 0,7 mmol (343 mg) 2-(2',3',4',5'-Tetraethylphospholyl)-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen und 0,7 mmol (126 mg) Cyclopentadienyl-bis(ethylen)-cobalt(1) gelöst und eine Stunde gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und

der Rückstand in 10 ml n-Pentan aufgenommen. Das Produkt kristallisiert bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form schwarzer Kristalle aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 342 mg (81% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,90 (s, 6H, breit, m/p-**H**); 5,64 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 6,7\text{ Hz}$ , N-**CH**); 3,90 (s, 5H, **H**<sub>Cp</sub>); 2,71 (dd, 4H,  $^4\text{J}_{\text{PP}} = 2,3\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5\text{ Hz}$ , **CH**<sub>2</sub>); 2,63 (dd, 4H,  $^3\text{J}_{\text{PP}} = 13,0\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5\text{ Hz}$ , **CH**<sub>2</sub>); 2,33 (s, 12H, o-**CH**<sub>3</sub>); 1,27 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5\text{ Hz}$ , **CH**<sub>3</sub>); 1,22 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,5\text{ Hz}$ , **CH**<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 142,9 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 6,1\text{ Hz}$ , **C**<sub>Phosphol</sub>); 139,4 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 5,7\text{ Hz}$ , **C**<sub>Phosphol</sub>); 137,8 (s, i-**C**); 136,3 (s, o-**C**); 128,8 (s, m-**CH**); 127,5 (s, p-**C**); 122,4 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,3\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,0\text{ Hz}$ , N-**CH**); 82,3 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,9\text{ Hz}$ , **C**<sub>5</sub>**H**<sub>5</sub>); 65,8 (s, **C**<sub>5</sub>**H**<sub>5</sub>); 23,2 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 21,8\text{ Hz}$ , **CH**<sub>2</sub>); 21,4 (d,  $^6\text{J}_{\text{PC}} = 1,0\text{ Hz}$ , p-**CH**<sub>3</sub>); 18,7 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 7,0\text{ Hz}$ , **CH**<sub>2</sub>); 18,6 (s, o-**CH**<sub>3</sub>); 16,8 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 4,0\text{ Hz}$ , **CH**<sub>3</sub>); 15,5 (s, **CH**<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 147,5 (s, breit, N<sub>2</sub>**P**); -81,0 (d, breit,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 32,4\text{ Hz}$ , **P**<sub>Phosphol</sub>)

MS: (EI, 70 eV, 410K) m/z (%) = 614,3 ([M]<sup>+</sup>, <0,1); 419,1 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>P]<sup>+</sup>; <0,1); 319,1 ([M-C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 100,0); 295,0 ([M-C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>PCo]<sup>+</sup>, 37,2)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Co: C 68,40; H 7,38; N 4,56; gefunden: C 67,13; H 7,36; N 4,12

Schmelzpunkt: 155  $^{\circ}\text{C}$

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Wasser

In 0,5 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,15 mmol (76 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,15 mmol (3 mg) Wasser gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 8,72 (d, 1H,  $^1J_{\text{PH}} = 650,2$  Hz, P(O)H); 6,93 (d, 4H,  $^5J_{\text{PH}} = 8,0$  Hz, m-CH); 5,89 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 16,5$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 1,5$  Hz, N-CH); 2,47 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 2,28 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,26 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 0,4 (dd,  $^1J_{\text{PH}} = 650,2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 16,5$  Hz, N<sub>2</sub>P(O)H)

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Isopropanol

In 0,5 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,15 mmol (76 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,15 mmol (9 mg) Isopropanol gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,4 bis 7,3 (m, 4H, H<sub>Phenyl</sub>); 7,05 bis 6,95 (m, 6H, H<sub>Phenyl</sub>); 6,87 (s, 2H, p-CH); 5,80 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 2,1$  Hz, N-CH); 5,22 (d, 1H,  $^1J_{\text{PH}} = 215,2$  Hz, PH); 3,96 (dq, 1H,  $^3J_{\text{PH}} = 7,6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,2$  Hz, O-CH); 2,51 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,44 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,15 (s, 6H, m-CH<sub>3</sub>); 0,82 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,2$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 113,3 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 7,6$  Hz, N<sub>2</sub>PO); -40,2 (dt,  $^1J_{\text{PH}} = 215,2$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 7,4$  Hz, Ph<sub>2</sub>PH)

### Umsetzung von 1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub> mit Kalium

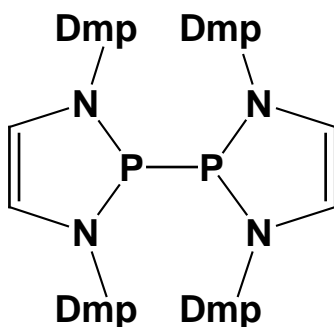
2 mmol (98 mg) [11]PPh<sub>2</sub> werden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und 4 mmol (16 mg) Kalium hinzugegeben. Nach 12 Stunden rühren wird ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.



Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 88,3 (s,  $\text{N}_2\text{P}$ ); 14,7 (s,  $\text{KPPH}_2$ )

### Bis(1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl) [49]



In 50 ml Tetrahydrofuran werden 5 mmol (1,65 g) 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt, anschließend werden 1,25 ml einer 1M-Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran hinzugegeben und für eine Stunde gerührt. Dann wird auf Raumtemperatur gebracht und 72 Stunden bei Tageslicht gerührt. Nach entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck, wird der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Die Lösung wird unter vermindertem Druck auf 10 ml eingengt und das Produkt bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  auskristallisiert. Die orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,54 g (37% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,99 (s, 8H, m-CH); 6,73 (m, 4H, p-CH); 5,68 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2,0\text{ Hz}$ , N-CH); 2,39 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 1,88 (d, 12H,  $^5\text{J}_{\text{PH}} = 1,6\text{ Hz}$ , o-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 87,8 (s)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : MS: (EI, 70 eV, K) m/z (%) = 141,1 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 12,7\text{ Hz}$ , o-C); 139,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 11,5\text{ Hz}$ , i-C); 136,7 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2,0\text{ Hz}$ , o-C); 131,4 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2,4\text{ Hz}$ , m-CH); 126,3 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2,2\text{ Hz}$ , m-CH); 123,1 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,3\text{ Hz}$ , p-CH); 114,6 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 7,8\text{ Hz}$ , N-CH); 20,2 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 9,3\text{ Hz}$ , o-CH<sub>3</sub>); 19,7 (s, o-CH<sub>3</sub>)

Schmelzpunkt: 140 °C

**Umsetzung von 1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub> mit Ferrocenylhexafluorophosphat**

In 0,6 ml Acetonitril werden 0,1 mmol (49 mg) [11]PPh<sub>2</sub> und 0,1 mmol (12 mg) Ferrocenylhexafluorophosphat gelöst. Der ausgefallene Feststoff wird durch Zugabe von 0,5 ml Dichlormethan wieder in Lösung gebracht. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch <sup>31</sup>P-NMR-spekroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR δ: 205,4 (s, breit, N<sub>2</sub>P); -15,1 (s, P<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>); -143,8 (sep, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 711,2 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

**Umsetzung von 1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub> mit Germanium(II)chlorid\*Dioxan-Komplex**

In 0,6 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,08 mmol (38 mg) [11]PPh<sub>2</sub> und 0,04 mmol (109 mg) Germanium(II)chlorid\*Dioxan-Komplex gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spekroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7,55 bis 7,47 (m, 8H, o-H<sub>Phenyl</sub>); 7,10 bis 7,04 (m, 6H, m/p-CH); 6,98 bis 6,87 (m, 12H, m/p-H<sub>Phenyl</sub>); 5,80 (s, 2H, N-CH); 2,35 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 142,6 (s, N<sub>2</sub>P); -14,4 (s, P<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>)

### Umsetzung von 1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub> mit Zinn(II)chlorid

In 10 ml Tetrahydrofuran werden 0,6 mmol (228 mg) [11]PPh<sub>2</sub> und 0,3 mmol (57 mg) Zinn(II)chlorid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7,55 bis 7,45 (m, 8H, o-H<sub>Phenyl</sub>); 7,10 bis 7,04 (m, 6H, m/p-CH); 7,04 bis 6,91 (m, 12H, m/p-H<sub>Phenyl</sub>); 6,06 (s, 2H, N-CH); 2,35 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 146,0 (s, N<sub>2</sub>P); -14,4 (s, P<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>)

### Umsetzung von 2-(2',3',4',5'-Tetraethylphospholy)-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Phos mit Germanium(II)chlorid\*Dioxan-Komplex

In 0,6 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,1 mmol (49 mg) [11]Phos und 0,05 mmol (12 mg) Germanium(II)chlorid\*Dioxan-Komplex gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 6,94 (s, 6H, m/p-CH); 5,76 (s, 2H, N-CH); 2,45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,24 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,18 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 1,23 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,96 (m, 6H, CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 144,7 (s, N<sub>2</sub>PCl); 22,4 (s, breit, Ge(PC<sub>4</sub>Et<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)

### Umsetzung von 2-(2',3',4',5'-Tetraethylphospholyl)-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Phos mit Zinn(II)chlorid

In 0,6 ml  $d_6$ -Benzen werden 0,1 mmol (49 mg) [11]Phos und 0,05 mmol (10 mg) Zinn(II)chlorid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,93 (s, 6H, m/p-CH); 5,78 (s, 2H, N-CH); 2,45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2,24 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2,18 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 1,23 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,96 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 146,1 (s,  $\text{N}_2\text{P}\text{Cl}$ ); 23,5 (s, breit,  $\text{Sn}(\text{PC}_4\text{Et}_4)_2$ )

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen mit Galliumtrichlorid

In 1 ml Acetonitril werden 0,15 mmol (76 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,15 mmol (26 mg) Galliumtrichlorid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 8,02 (s, 4H, m-CH); 7,47 (m, 4H, o-CH); 7,30 bis 7,15 (m, 6H, m/p-CH); 5,41 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 1,0$  Hz, N-CH); 2,36 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ); 2,14 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 206,0 (s,  $\text{N}_2\text{P}$ ); -45,4 (s, breit,  $\text{Ga}(\text{PPh}_2)_4$ )

$^{71}\text{Ga}$ -NMR  $\delta$ : 266,3 (s, breit,  $\text{Ga}(\text{PPh}_2)_4$ ); 250,9 (s,  $\text{GaCl}_4$ )

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Chlortrimethylsilan

0,05 mmol (25 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,05 mmol (8 mg) Chlortrimethylsilan werden in 0,6 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR δ: 129,9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 260,5 Hz, N<sub>2</sub>P); -29,9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 260,5 Hz, PPh<sub>2</sub>);

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Trimethylzinnchlorid

In 0,5 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,15 mmol (76 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,15 mmol (17 mg) Trimethylzinnchlorid gelöst und 24 h auf 60°C erhitzt. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7,6 bis 7,4 (m, 4H, H<sub>Phenyl</sub>); 7,1 bis 6,9 (m, 6H, H<sub>Phenyl</sub>); 6,69 (s, 4H, m-CH); 5,85 (s, 2H, N-CH); 2,35 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,09 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 0,46 (s, breit, 9H, Sn-CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR δ: 146,4 (s, breit, N<sub>2</sub>P); -57,0 (s, <sup>1</sup>J<sub>PSn</sub> = 287 Hz, Sn-PPh<sub>2</sub>)

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Chlordiphenylphosphan

In 0,5 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 0,15 mmol (76 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,15 mmol (33 mg) Chlordiphenylphosphan gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,6 bis 7,4 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 6,72 (s, 4H, m-CH); 7,0 bis 6,9 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 5,84 (s, 2H, N-CH); 2,38 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,08 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 145,6 (s,  $\text{N}_2\text{P}$ ); -14,6 (s,  $\text{P}_2\text{Ph}_4$ )

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Chlordimethylphosphan

In 0,5 ml  $d_6$ -Benzen werden 0,15 mmol (76 mg) [10]PPh<sub>2</sub> und 0,15 mmol (14 mg) Chlordimethylphosphan gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,6 bis 7,3 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 7,1 bis 6,9 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 6,72 (s, 4H, m-CH); 5,85 (s, 2H, N-CH); 2,36 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,09 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ); 1,21 (d, 6H,  $^2J_{\text{PH}} = 6,4$  Hz, PCH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 143,9 (s,  $\text{N}_2\text{PCl}$ ); -9,9 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 196$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ); -62,5 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 196$  Hz, PPh<sub>2</sub>)

### Umsetzung von 2-(2',3',4',5'-Tetraethylphospholy)-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Phos mit Eisen(II)chlorid

In 0,6 ml  $d_6$ -Benzen werden 0,1 mmol (49 mg) [11]Phos und 0,05 mmol (10 mg) Eisen(II)chlorid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,96 (s, breit, 6H, m/p-CH); 5,78 (s, breit, 2H, N-CH); 2,45 (s, breit, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2,35 (s, breit, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2,19 (s, breit, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 1,20 (s, breit, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,09 (s, breit, 6H,  $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 147,8 (s,  $\text{N}_2\text{PCI}$ ); -62,9 (s, breit,  $\text{Fe}(\text{PC}_4\text{Et}_4)_2$ )

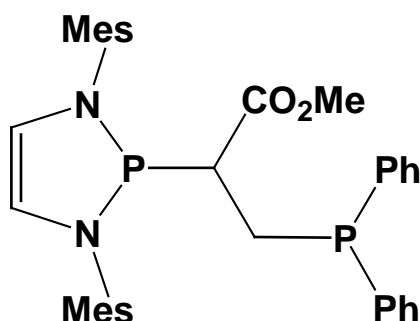
### Umsetzung von 2-(2',3',4',5'-Tetraethylphospholyl)-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Phos mit Cyclooctadienylrhodiumchlorid-Dimer

In 0,6 ml Tetrahydrofuran werden 0,1 mmol (49 mg) [11]Phos und 0,05 mmol (25 mg) Cyclooctadienylrhodiumchlorid-Dimer gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : 141,5 (s,  $\text{N}_2\text{PCI}$ ); -4,1 (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 3,8$  Hz,  $(\text{COD})\text{Rh}(\text{PC}_4\text{Et}_4)$ )

### Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub> mit Acrylsäuremethylester zu [51]



In 20 ml Acetonitril werden 1,5 mmol (763 mg) 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen und 1,5 mmol (80 mg) Acrylsäuremethylester gelöst. Diese Lösung wird 4 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 3 ml n-Hexan aufgenommen. Bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  fällt das Produkt als weißes Pulver aus.

Ausbeute: 360 mg (43 % der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,50 bis 7,20 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 7,2 bis 7,15 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 7,05 bis 6,90 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 6,73 (s, 4H, m- $\text{CH}$ ); 5,73 (dd, 1H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2,9\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}_{\text{PH}} = 2,0\text{ Hz}$  N- $\text{CH}$ ); 7,57 (dd, 1H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2,9\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}_{\text{PH}} = 2,1\text{ Hz}$  N- $\text{CH}$ ); 3,57 (dddd, 1H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 12,3\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,5\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 2,6\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 0,8\text{ Hz}$ , C(O)- $\text{CH}$ ); 3,26 (s, 3H, O- $\text{CH}_3$ ); 2,49 (dddd, 1H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13,6\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 12,3\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 5,2\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 1,9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ); 2,49 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,36 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,13 (s, 3H, p- $\text{CH}_3$ ); 2,08 (s, 3H, p- $\text{CH}_3$ ); 1,91 (dddd, 1H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13,6\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,5\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 2,5\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 0,3\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 170,6 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8,1\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,6\text{ Hz}$ ,  $\text{CO}_2$ ); 140,4 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 16,1\text{ Hz}$ , i- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ); 139,5 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 13,2\text{ Hz}$ , i- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 138,4 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 12,6\text{ Hz}$ , i- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 138,1 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 15,1\text{ Hz}$ , i- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ); 135,3 (s, breit, o- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 135,5 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,9\text{ Hz}$ , p- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 134,8 (s, breit, o- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 134,6 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,9\text{ Hz}$ , p- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 134,3 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 20,3\text{ Hz}$ , o- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ); 132,6 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 17,4\text{ Hz}$ , o- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ); 130,4 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,1\text{ Hz}$ , m- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 130,2 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,1\text{ Hz}$ , m- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 129,0 (s, m- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 128,8 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2,3\text{ Hz}$ , p- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ); 128,8 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2,7\text{ Hz}$ , p- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ); 128,5 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 8,4\text{ Hz}$ , m- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ); 128,4 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 9,9\text{ Hz}$ , m- $\text{C}_{\text{Phenyl}}$ ); 128,3 (s, m- $\text{C}_{\text{Mesityl}}$ ); 118,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6,7\text{ Hz}$ , N- $\text{CH}$ ); 117,2 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6,7\text{ Hz}$ , N- $\text{CH}$ ); 50,3 (s, O- $\text{CH}_3$ ); 49,4 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 63,4\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 13,3\text{ Hz}$ , C(O)- $\text{CH}$ ); 25,5 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 25,7\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 18,5\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ); 20,8 (s, p- $\text{CH}_3$ ); 20,7 (d,  $^6\text{J}_{\text{PC}} = 0,7\text{ Hz}$ , m- $\text{CH}_3$ ); 20,3 (s, o- $\text{CH}_3$ ); 20,2 (s, o- $\text{CH}_3$ ); 19,9 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2,1\text{ Hz}$ , o- $\text{CH}_3$ ); 19,8 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,9\text{ Hz}$ , o- $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 102,6 (d,  $^{13}\text{J}_{\text{PP}} = 11,8\text{ Hz}$ ,  $\text{PN}_2$ ); -13,4 (d,  $^{13}\text{J}_{\text{PP}} = 11,8\text{ Hz}$ ,  $\text{PPh}_2$ )

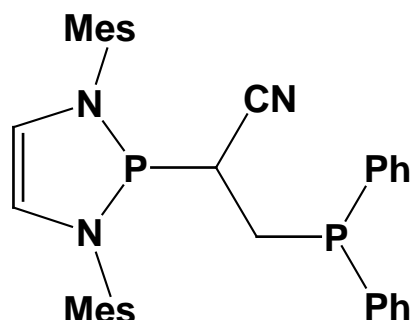
MS: (EI, 70eV, 350K) m/z (%) = 594,2 ( $[\text{M}]^+$ , 0,1); 323,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2]^+$ , 52,4); 257,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 97,9); 185,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{PO}_2]^+$ , 60,0); 108,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{PO}_2]^+$ , 100,0)

Elementaranalyse: berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{N}_2\text{O}_2$ : C 72,71; H 6,78; N 4,71; gefunden C 71,82; H 6,76; N 4,47

Schmelzpunkt: 84  $^{\circ}\text{C}$



**Umsetzung von 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen  
[10]PPh<sub>2</sub> mit Acrylnitril zu [50]**



In 20 ml Acetonitril werden 1,5 mmol (763 mg) 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen und 1,5 mmol (80 mg) Acrylnitril gelöst. Diese Lösung wird vier Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 3 ml n-Hexan aufgenommen. Bei -20 °C fällt das Produkt als weißes Pulver aus.

Ausbeute: 265 mg (31% der Theorie)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7,20 bis 7,13 (m, 4H, H<sub>Phenyl</sub>); 6,95 bis 6,85 (m, 6H, H<sub>Phenyl</sub>); 6,71 (s, 2H, m-CH); 6,63 (s, 2H, m-CH); 5,58 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 18,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2,4 Hz, N-CH); 5,58 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 18,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2,5 Hz, N-CH); 2,34 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11,1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 8,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,0 Hz, CN-CH); 2,50 (s, breit, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,28 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,04 (6H, p-CH<sub>3</sub>); 1,96 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11,1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 2,0 Hz, CH<sub>2</sub>); 1,86 (ddd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13,9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 7,1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,0 Hz, CH<sub>2</sub>)

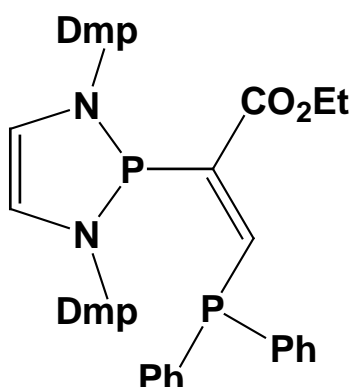
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 137,9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 14,5 Hz, i-C<sub>Phenyl</sub>); 137,9 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 15,7 Hz, i-C<sub>Phenyl</sub>); 137,4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5,9 Hz, i-C<sub>Mesityl</sub>); 137,3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5,0 Hz, i-C<sub>Mesityl</sub>); 135,6 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2,1 Hz, p-C<sub>Mesityl</sub>); 135,5 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2,0 Hz, p-C<sub>Mesityl</sub>); 132,9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3,6 Hz, o-C<sub>Phenyl</sub>); 132,7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3,4 Hz, o-C<sub>Phenyl</sub>); 128,9 (s, m-C<sub>Mesityl</sub>); 128,6 (s, p-C<sub>Phenyl</sub>); 128,5 (s, p-C<sub>Mesityl</sub>); 128,3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5,4 Hz, m-C<sub>Phenyl</sub>); 128,3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5,4 Hz, m-C<sub>Phenyl</sub>); 119,8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5,9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4,3 Hz, C-CN); 118,8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6,5 Hz, N-CH); 118,8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6,3 Hz, N-CH); 33,7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 69,5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12,1 Hz, CN-CH); 24,1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 21,3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19,8 Hz, CH<sub>2</sub>); 20,4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 4,4 Hz, o-CH<sub>3</sub>); 19,5 (s, breit, o-CH<sub>3</sub>); 19,3 (d, <sup>6</sup>J<sub>PC</sub> = 4,6 Hz, p-CH<sub>3</sub>);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR δ: 99,5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 17,9 Hz, PN<sub>2</sub>); -15,5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 17,9 Hz, PPh<sub>2</sub>)

MS: (EI, 70eV, 450K) m/z (%) = 561,0 ([M]<sup>+</sup>, 2,0); 323,1 ([M-C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NP]<sup>+</sup>, 100,0); 185,0 ([M-C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>P]<sup>+</sup>, 46,2); 135,2 ([M-C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>P]<sup>+</sup>, 81,4); 108 ([M-<sub>29</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>P]<sup>+</sup>, 64,1)

Schmelzpunkt: 140 °C

**Z-2-[1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl]-3-diphenylphosphanyl-acrylsäureethylester [52]**



In 20 ml Toluol werden 2 mmol (960 mg) 1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen gelöst und auf 0°C abgekühlt. Anschließend werden 2 mmol (196 mg) Propiolsäureethylester zugetropft und die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Nach einer Stunde rühren wird die Lösung unter vermindertem Druck auf 5 ml eingeeengt und mit 3 ml n-Pentan versetzt. Das Produkt fällt in Form eines farblosen Pulvers bei -20°C aus. Dies wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 985 mg (85 % der Theorie)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,42 (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 1,0 Hz; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 26,8 Hz; HC=); 7,16 bis 6,95 (m, 16H, H<sub>Phenyl</sub>, m/p-H); 5,86 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2,3 Hz, <sup>6</sup>J<sub>PH</sub> = 0,6 Hz, N-CH); 4,24 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,15 Hz, CH<sub>2</sub>); 2,31 (s, 12H; o-CH<sub>3</sub>); 1,32 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,15 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 167,3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10,0 Hz; <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4,7 Hz; CO<sub>2</sub>); 153,4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 41,2 Hz; <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20,0 Hz; =C); 151,9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 85,9 Hz; <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19,5 Hz; =CH); 140,3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 16,6 Hz; i-C); 138,1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 11,1 Hz; <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 7,1 Hz; i-C); 136,6 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1,9 Hz; m-CH); 132,2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19,5 Hz; <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 1,1 Hz; o-CH); 128,4 (s, o-C);

128,0 (s, m-CH); 127,9 (s, p-CH); 125,5 (d,  $^5J_{PC} = 1,7$  Hz; p-C); 119,7 (dd,  $^2J_{PC} = 5,9$  Hz;  $^5J_{PC} = 0,4$  Hz; N-CH); 60,7 (s, CH<sub>2</sub>); 19,1 (d,  $^4J_{PC} = 4,4$  Hz; o-CH<sub>3</sub>); 13,9 (s, CH<sub>3</sub>)  
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 83,2 (dd,  $^3J_{PP} = 188,0$  Hz,  $^3J_{PH} = 27,2$  Hz, N<sub>2</sub>P); -25,9 (dt,  $^3J_{PP} = 188,0$  Hz,  $^7J_{PH} = 6,9$  Hz, PPh<sub>2</sub>)

MS (EI, 70 eV, 420K) m/z [%]: 578,2 ([M]<sup>+</sup>, 0,1); 392,1 ([M-C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>P]<sup>+</sup>, 52,7); 295,1 ([M-C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 6,8); 185,0 ([M-C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 32,9); 108,0 ([M-C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 32,8)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C 72,65; H 6,27; N 4,84; gefunden: 72,28; H 6,31; N 4,62

Schmelzpunkt: 105°C

### **Umsetzung von 1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub> mit Tetrolsäuremethylester**

0,5 mmol (240 mg) [11]PPh<sub>2</sub> und 0,5 ml (49 mg) Tetrolsäuremethylester werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und 36 Stunden auf 60°C erhitzt. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spekroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 80,4 (d,  $^3J_{PP} = 255$  Hz, N<sub>2</sub>P); -29,4 (d,  $^3J_{PP} = 255$  Hz, PPh<sub>2</sub>)

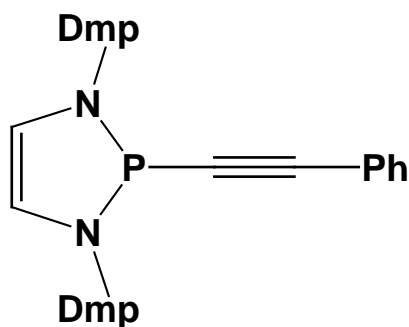
### **Umsetzung von 1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-2-(2',4',6'-tri-tert.butyl-phenyl)-phosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PHMes\* mit Propiolsäureethylester**

0,05 mmol (29 mg) [11]PHMes\* und 0,05 ml (5 mg) Propiolsäureethylester werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und 3 Stunden auf 60°C erhitzt. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spekroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 79,2 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 170$  Hz,  $\text{N}_2\text{P}$ ); -77,0 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 170$  Hz,  $\text{PPh}_2$ )

### 1,3-(2',6'-Dimethylphenyl)-2-phenylethynyl-1,3,2-diazaphospholen [11] $\text{C}_2\text{Ph}$



In 30 ml Tetrahydrofuran werden 10 mmol (1,02 g) Phenylacetylen gelöst und auf  $-78$  °C abgekühlt, anschließend werden 10 mmol (4 ml) einer 2,5 M-Lösung von Butyllithium in n-Hexan zugegeben, auf Raumtemperatur gebracht und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird diese Lösung zu einer auf  $-78$  °C abgekühlten Lösung von 10 mmol (3,31 g) 2-Chloro-1,3-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen in 50 ml Tetrahydrofuran gegeben. Dann wird auf Raumtemperatur gebracht und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt kristallisiert bei  $-20$  °C in Form gelber Kristalle aus einer Mischung von 10 ml n-Hexan und 5 ml Tetrahydrofuran aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,45 (87% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,30 bis 7,17 (m, 2H o-CH); 7,02 (s, 6H, m/p-CH) 6,95 bis 6,85 (m, 3H, m/p-CH); 5,82 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 2,5$  Hz, N-CH); 2,61 (s, breit, 12H, o-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 140,1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13,6$  Hz, i-C); 137,7 (s, breit, o-C); 132,1 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2,0$  Hz, i-C); 129,2 (s, breit, m-CH); 128,9 (s, p-CH), 128,4 (s, breit, o-CH); 126,7 (d,  $^6J_{\text{PC}} = 2,4$  Hz, p-CH); 123,1 (d,  $^7J_{\text{PC}} = 2,7$  Hz, m-CH); 119,0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6,9$  Hz, N-CH); 100,7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14,7$  Hz,  $\equiv\text{C}$ ); 95,7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 110,0$  Hz,  $\equiv\text{C}$ ); 19,7 (s, breit, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 58,9 (s)

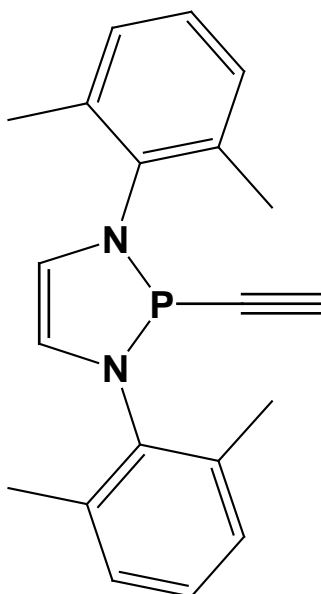
MS: (EI, 70eV, 430K)  $m/z$  (%) = 396,2 ( $[\text{M}]^+$ , 100,0); 295,1 ( $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_5]^+$ , 12,3); 249,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{10}]^+$ , 13,0); 132,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NP}]^+$ , 43,1); 105,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 30,0)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}$ : C 78,77; H 6,36; N 7,07; gefunden: C 78,28; H 6,59; N 6,79

IR (KBr, Nujol-Verreibung)  $[\text{cm}^{-1}]$ : 2142 (m)

Schmelzpunkt: 106°C

### 2-Ethynyl-1,3-(2',6'-dimethylphenyl)- 1,3,2-diazaphospholen $[\text{11}]\text{C}_2\text{H}$



In 40 ml Tetrahydrofuran werden 5 mmol (1,65 g) 2-Chloro-1,3-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und langsam 10 ml einer 0,5 M-Lösung von Ethynylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran zugetropft. Anschließend wird 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, dann auf Raumtemperatur gebracht und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 15 ml n-Hexan versetzt und das ausgefallene Produkt abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 1,10 (69 % der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,96 (m, 6H, m/p-CH); 5,70 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 2,5$  Hz, N-CH); 2,46 (s, breit, 18H, o-CH<sub>3</sub>), 2,19 (d, 1H,  $^3J_{\text{PC}} = 3,2$  Hz, CCH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 139,9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14,0$  Hz, i-C); 129,2 (s, breit, o-C); 128,6 (s, p-CH); 126,8 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 2,4$  Hz, m-CH); 119,0 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 6,9$  Hz, N-CH); 90,6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 112,6$  Hz, CCH); 88,7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 17,4$  Hz, CCH); 19,8 (s, breit, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 58,4 (s)

### Umsetzung von 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenylethynyl-1,3,2-diazaphospholen [11]C<sub>2</sub>Ph mit Diphenylphosphan

In 25 ml Toluol werden 3 mmol (1,19 g) [11]C<sub>2</sub>Ph, 3 mmol (0,56 g) Diphenylphosphan und 0,3 mmol (0,05 g) AIBN gelöst und für 8 Stunden auf 110°C erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 58,1 (s, N<sub>2</sub>P); -40,5 (s, HPPH<sub>2</sub>)

### Umsetzung von 2-Ethynyl-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]C<sub>2</sub>H mit Diphenylphosphan

In 25 ml Toluol werden 3 mmol (0,96 g) [11]C<sub>2</sub>H, 3 mmol (0,56 g) Diphenylphosphan und 0,3 mmol (0,05 g) AIBN gelöst und für 8 Stunden auf 110°C erhitzt. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 87,4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6,7$  Hz, *E*- $\text{N}_2\text{P}$ ); 75,7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 159,2$  Hz, *Z*- $\text{N}_2\text{P}$ ); 58,4 (s,  $\text{N}_2\text{PC}_2\text{H}$ ); -7,3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6,7$  Hz, *E*- $\text{PPh}_2$ ); -25,7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 159,3$  Hz, *Z*- $\text{PPh}_2$ ); -40,5 (s,  $\text{HPPH}_2$ )

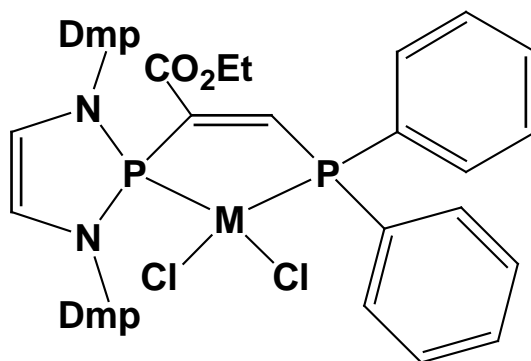
### Umsetzung von 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Cl mit 1-Hexin und Diphenylphosphan

1,5 mmol (496 mg) [11]Cl (281 mg) Diphenylphosphan, 1,5 mmol (123 mg) 1-Hexin und 0,15 mmol (27 mg) AIBN werden in 20 ml Toluol gelöst und 8 Stunden auf 110 °C erhitzt, anschließend wird auf Raumtemperatur gebracht. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : 141,6 (s,  $\text{N}_2\text{PCl}$ ); -14,5 (s,  $\text{P}_2\text{Ph}_4$ )

### Generelle Synthese für die Umsetzung von [52] mit $\text{MCl}_2$



**M = Ni, Pd, Pt**

In 10 ml Tetrahydrofuran werden 0,4 mmol (231 mg) 2-[1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl]-3-diphenylphosphanyl-acrylsäureethylester und 0,4 mmol wasserfreies Nickeldichlorid (52 mg), 1,5-Cyclooctadien-

Palladiumdichlorid (115 mg) oder 1,5-Cyclooctadien-Platindichlorid (150 mg) gelöst. Anschließend wird solange mit Acetonitril versetzt bis sich der gebildete Niederschlag vollständig löst. Das Produkt fällt in Form roter Kristalle bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

**2-[1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl]-3-diphenylphosphanyl-acrylsäureethylester-Nickeldichlorid [52]NiCl<sub>2</sub>**

Ausbeute: 252 mg (89% der Theorie)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 7,46 (d, breit, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7,5 Hz, 4H, o-CH); 6,98 bis 6,90 (m, 6H, H<sub>Phenyl</sub>, m-H); 6,87 bis 6,70 (m, 6H, p-H); 5,60 (s, breit, 2H N-CH); 3,91 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz, CH<sub>2</sub>); 2,98 (s, breit, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,12 (s, breit, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 0,83 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 112,2 (s, breit, N<sub>2</sub>P), 50,6 (s, breit, PPh<sub>2</sub>)

MS (EI, 70 eV, 430K) m/z [%]: 576,3 ([M-NiCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 1,6); 295,1 ([M-C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>PNiCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>\*C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O: C 60,03; H 5,68; N 3,59; gefunden: C 60,72; H 5,78; N 3,46

Schmelzpunkt: 145 °C

**2-[1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl]-3-diphenylphosphanyl-acrylsäureethylester-Palladiumdichlorid [52]PdCl<sub>2</sub>**

Ausbeute: 253 mg (84% der Theorie)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,27 bis 6,78 (m, 14H, H<sub>Phenyl</sub>, m-H); 6,69 bis 6,53 (m, 2H, p-H); 5,95 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 13,9 Hz, N-CH); 4,12 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz, CH<sub>2</sub>); 2,47 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 1,80 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 1,11 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 162,4 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 32,0$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 3,4$  Hz, **CO<sub>2</sub>**); 143,6 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 3,5$  Hz; **i-C**); 139,8 (s, breit, **i-C**); 138,2 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 16,9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 2,1$  Hz, **=C**); 137,5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 6,5$  Hz, **o-CH**); 135,3 (s, breit, **m-CH**); 133,9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11,4$  Hz, **o-CH**); 132,5 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2,9$  Hz, **o-CH**); 130,9 (s, breit, **m-CH**); 129,4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12,1$  Hz, **m-CH**); 128,9 (s, breit, **p-CH**); 128,2 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, **p-CH**); 127,0 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 61,9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, **=C**); 122,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3,4$  Hz, **N-CH**); 63,2 (s, **O-CH<sub>2</sub>**); 21,5 (s, **o-CH<sub>3</sub>**); 20,7 (s, **o-CH<sub>3</sub>**); 14,5 (s, **CH<sub>3</sub>**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 108,6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 20,0$  Hz, **N<sub>2</sub>P**); 62,2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 20,0$  Hz, **PPh<sub>2</sub>**)

MS: (EI, 70eV, 480K) m/z (%) = 756,1 ( $[\text{M}]^+$ , 0,1); 295,1 ( $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{PdCl}_2]^+$ , 13,7); 249,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}]^+$ , 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ : C 56,57; H 5,36; N 3,38; gefunden: C 56,08; H 5,23; N 3,28

Schmelzpunkt: 162 °C

## **2-[1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl]-3-diphenylphosphanyl-acrylsäureethylester-Platindichlorid [52]PtCl<sub>2</sub>**

Ausbeute: 284 mg (87% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,46 bis 7,33 (m, 4H, **o-H**); 7,18 (dd, breit, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 65,4$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 11,7$  Hz, **C=CH**); 6,90 bis 6,68 (m, 12H, **m/p-H**); 5,62 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 15,5$  Hz, **N-CH**); 4,03 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz, **CH<sub>2</sub>**); 2,90 (s, 6H, **o-CH<sub>3</sub>**); 2,13 (s, 6H, **o-CH<sub>3</sub>**); 0,93 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz, **CH<sub>3</sub>**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 86,7 (dd,  $^1J_{\text{PPt}} = 4720,0$  Hz;  $^2J_{\text{PP}} = 3,7$  Hz; **N<sub>2</sub>P**); 35,7 (dd,  $^1J_{\text{PPt}} = 3548,2$  Hz;  $^2J_{\text{PP}} = 3,7$  Hz; **PPh<sub>2</sub>**)

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -4419,8 Hz (dd,  $^1J_{\text{PPt}} = 4720,0$  Hz;  $^1J_{\text{PPt}} = 3548,2$  Hz)

MS (EI, 70 eV, 430K) m/z [%] = 844,1 ( $[\text{M}]^+$ , 0,4); 808,1 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 0,3); 773,1 ( $[\text{M}-\text{Cl}_2]^+$ , 0,6)

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_{35}H_{36}N_2O_2P_2PtCl_2$ : C 49,77; H 4,30; N 3,32; gefunden: C 49,76; H 4,51; N 3,56

Schmelzpunkt: 151 °C

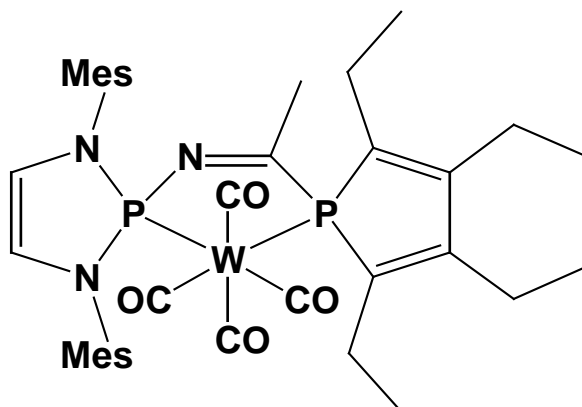
### Tetracarbonyl-[1-(1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl)-2-(diphenylphosphanyl)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) [59]

In 25 ml Acetonitril werden 1 mmol (480 mg) 1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen und 1 mmol (404 mg) 1,5-Cyclooctadien-tetracarbonylwolfram gelöst und 6 Stunden bei 50 °C gerührt. Der Komplex konnte weder durch Kristallisation noch durch ausfällen aus der Reaktionslösung als Reinform isoliert werden, sondern war immer mit Hydrolyseprodukten verunreinigt. Daher wurde dieser Komplex nur durch  $^{31}P$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen in der Reaktionslösung charakterisiert. Für folgende Umsetzungen wurde das Rohprodukt verwendet und die darin erhaltenen Hydrolyseprodukte später abgetrennt.

Analytik:

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CH_3CN$ )  $\delta$ : 151,2 (d,  $^2J_{PP} = 42,5$  Hz,  $^1J_{PW} = 311,7$  Hz,  $N_2P$ ); 86,4 (d,  $^2J_{PP} = 42,5$  Hz,  $^1J_{PW} = 256,1$  Hz,  $PPh_2$ )

### Tetracarbonyl-[1-(1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholenyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) [60]



In 30 ml Acetonitril werden 2 mmol (1,36 g) 1,3-Di-mesityl-2-2',3',4',5'-tetraethylphosphol-1,3,2-diazaphospholen gelöst und langsam eine Lösung von 2 mmol (0,81 g) Tetracarbonyl-cyclooctadienyl-wolfram(0) in 30 ml Acetonitril hinzugegeben. Anschließend wird 4 Stunden gerührt und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt kristallisiert bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Form grüner Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,23 g (63 % der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,89 (s, 2H, m-CH); 6,77 (s, 2H, m-CH); 5,83 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  9,3 Hz, N-CH); 2,76 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 2,30 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,11 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,10 bis 1,80 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 1,99 (dd, 3H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2,8\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}_{\text{PH}} = 1,2\text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 0,84 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 0,81 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 199,2 (dd,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 7,6\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6,3\text{ Hz}$ , CO); 154,4 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 11,6\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 0,8\text{ Hz}$ , C<sub>Phosphol</sub>); 139,8 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2,9\text{ Hz}$ , m-CH); 138,7 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2,4\text{ Hz}$ , m-CH); 137,8 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 1,8\text{ Hz}$ , i-C); 137,8 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 31,6\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 3,9\text{ Hz}$ , N=C); 136,4 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 10,5\text{ Hz}$ , C<sub>Phosphol</sub>); 130,4 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 0,8\text{ Hz}$ , o-C); 129,5 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,6\text{ Hz}$ , o-C); 120,3 (s, N-CH); 23,1 (s, CH<sub>3</sub>); 21,5 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 8,5\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>); 21,1 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 0,8\text{ Hz}$ , o-CH<sub>3</sub>); 20,1 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 17,6\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>); 20,0 (s, p-CH<sub>3</sub>); 19,8 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,1\text{ Hz}$ , o-CH<sub>3</sub>); 15,5 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,9\text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>); 14,4 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,6\text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 149,5 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PW}} = 315,2\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 32,5\text{ Hz}$ ; N<sub>2</sub>P); 93,6 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PW}} = 240,3\text{ Hz}$ ,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 32,5\text{ Hz}$ , P<sub>Phosphol</sub>)

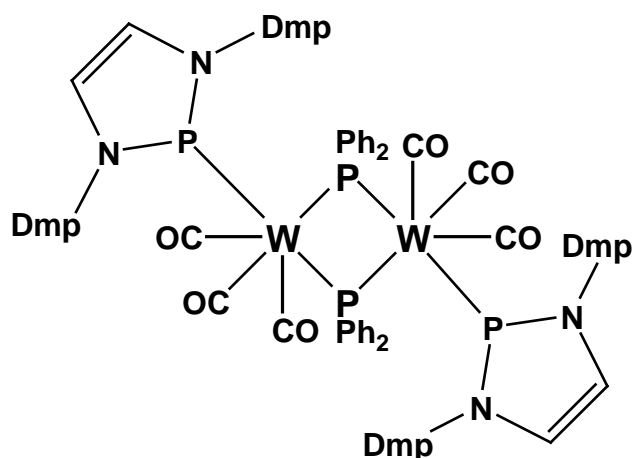
MS: (EI, 70eV, 440K) m/z (%) = 758,2 ([M-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 77,9); 701,9 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 13,8); 323,1 ([M-C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>PNO<sub>4</sub>W]<sup>+</sup>, 100)

IR (KBr, Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2924 (s); 2889 (s); 2018 (m); 1920 (m), 1909 (m); 1889 (m); 1475 (s); 1376 (s)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>47</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>W<sub>1</sub>: C 53,34; H 5,54; N 4,91; gefunden: C 53,98; H 5,67; N 4,77

Schmelzpunkt: 186°C

**Hexacarbonyl-bis-1,3-bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl-bis- $\mu^2$ -diphenylphosphanyl-diwolfram(0) [61]**



0,5 mmol (409 mg) Tetracarbonyl-[1-(1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl)-2-(diphenylphosphanyl)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) werden im Vakuum solange auf eine Temperatur kurz über dem Schmelzpunkt erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der Feststoff wird in 5 ml n-Hexan suspendiert und abfiltriert. Das Produkt bleibt in Form eines roten Feststoffs zurück. Aus einer Mischung von 5 ml Toluol und 5 ml Tetrahydrofuran können bei 4 °C Einkristalle gewonnen werden. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 295 mg (88% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,78 (m, breit, 8H, o-CH); 7,18 bis 6,91 (m, 12H, m/p-CH); 6,95 (s, 12H, m/p-CH); 5,62 (d, 4H,  $^3J_{\text{PH}} = 7,0$  Hz, N-CH); 2,04 (s, 24H, o-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 136,0 (s, o-C); 135,1 (s, i-C); 133,3 (m, i-C); 127,5 (s, m-CH); 127,4 (s, m-CH); 127,3 (s, o-CH); 124,9 (s, p-C); 123,9 (s, p-CH); 121,6 (s, N-CH); 16,8 (s, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 166,3 (AA'XX'-Spin-System,  $\text{N}_2\text{P}$ ); -98,6 (AA'XX'-Spin-System,  $\text{PPh}_2$ )

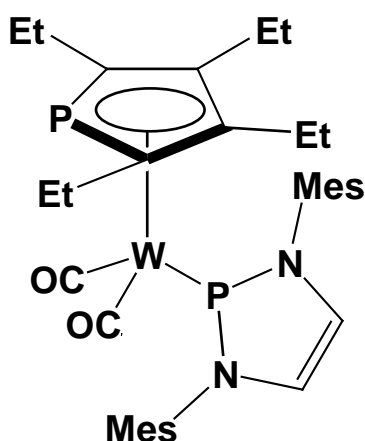
MS: (Fab, positiv Ionen, p-MBA)  $m/z$  (%) = 1496,0 ( $[\text{M}]^+$ , 0,1); 1483,8 1118,3 ( $[\text{M}-\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{PO}_3]^+$ , 0,1); 748,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_3\text{W}]^+$ , 0,1); 721,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{W}]^+$ , 0,1); 295,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{W}_2]^+$ , 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für  $C_{66}H_{60}N_4P_4W_2O_6$ : C 52,96; H 4,04; N 3,74; gefunden: C 50,96; H 4,10; N 3,27 (Es konnte keine genauere EA erhalten werden, trotz spektroskopischer Reinheit des Produkts)

Schmelzpunkt: 348 °C

IR (KBr, Nujol-Verreibung) [ $cm^{-1}$ ]: 1995 (m); 1924 (s); 1861 (s)

**Dicarbonyl-( $\eta^5$ )-2',3',4',5'-tetraethylphospholyl-1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholenium-wolfram(0) [62]**



In 30 ml Toluol werden 2 mmol (1,36 g) 1,3-Di-mesityl-2-2',3',4',5'-tetraethylphosphol-1,3,2-diazaphospholen gelöst und langsam eine Lösung von 2 mmol (0,76 g) Tris-acetonitril-tricarbonyl-wolfram(0) in 70 ml Toluol hinzugegeben. Anschließend wird 4 Stunden gerührt und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt kristallisiert bei  $-20\text{ °C}$  in Form orangefarbener Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,15 g (76 % der Theorie)

Analytik:

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$ : 6,90 (s, 4H, m-CH); 6,04 (d, 2H,  $^2J_{PH} = 8,1$  Hz, N-CH); 2,53 (dq, 4H,  $^2J_{HH} = 15,4$  Hz,  $^3J_{HH} = 7,5$  Hz,  $CH_2$ ); 2,43 (s, 12 H, o- $CH_3$ ), 2,17 (s, 6 H, p- $CH_3$ ); 1,94 (dq, 4H,  $^2J_{HH} = 15,4$  Hz,  $^3J_{HH} = 7,5$  Hz,  $CH_2$ ); 0,99 (t, 6H,  $^3J_{HH} = 7,5$  Hz,  $CH_3$ ); 0,98 (t, 6H,  $^3J_{HH} = 7,5$  Hz,  $CH_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 221,2 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 8,4$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 2,6$  Hz, **CO**); 137,4 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, **C<sub>Phosphol</sub>**); 135,2 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 2,7$  Hz,  $^2J_{\text{PC}} = 0,2$  Hz, **C<sub>Phosphol</sub>**); 135,2 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 6,7$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 0,3$  Hz, **i-C**); 129,7 (s, **m-C**); 129,7 (s, **m-C**); 129,3 (s, **p-CH**); 125,6 (s, **o-C**); 123,5 (s, **o-C**); 119,8 (t,  $^{2/4}J_{\text{PC}} = 6,3$  Hz, **N-C**); 23,4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 19,2$  Hz, **CH<sub>2</sub>**); 21,3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 21,6$  Hz, **CH<sub>2</sub>**); 19,1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9,9$  Hz, **CH<sub>3</sub>**); 18,8 (s, **p-CH<sub>3</sub>**); 18,8 (s, **CH<sub>3</sub>**); 17,0 (s, **o-CH<sub>3</sub>**); 15,5 (s, **o-CH<sub>3</sub>**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 182,9 (dd,  $^1J_{\text{PW}} = 728$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 11,6$  Hz, **N<sub>2</sub>P**); -17,8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 11,6$  Hz, **P<sub>Phosphol</sub>**)

MS: (EI, 70eV, 420K) m/z (%) = 758,2 ( $[\text{M}]^+$ , 77,9); 701,9 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{O}_2]^+$ , 13,8); 323,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{PO}_2\text{W}]^+$ , 100)

IR (KBr, Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2924 (s); 2853 (s); 1915 (m); 1853 (m); 1460 (s); 1376 (m)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{W}$ : C 53,84; H 5,85; N 3,69; gefunden: C 54,31; H 6,03; N 3,49

Schmelzpunkt: 143°C

### Thermolyse von Tetracarbonyl-[1-(1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholenyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) [60]

In einem NMR-Rohr werden 0,1 mmol (86 mg) Tetracarbonyl-[1-(1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholenyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) kurz auf 200 °C erhitzt und anschließend in 0,5 ml  $d_6$ -Benzen gelöst. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung von **[60]**.

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,90 (s, 4H, **m-CH**); 6,04 (d, 2H,  $^2J_{\text{PH}} = 8,1$  Hz, **N-CH**); 2,53 (dq, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 15,4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, **CH<sub>2</sub>**); 2,43 (s, 12 H, **o-CH<sub>3</sub>**), 2,17 (s, 6 H, **p-CH<sub>3</sub>**); 1,94 (dq, 4H,  $^2J_{\text{HH}} = 15,4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, **CH<sub>2</sub>**); 0,99 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, **CH<sub>3</sub>**); 0,98 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,5$  Hz, **CH<sub>3</sub>**)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 182,9 (dt,  $^1J_{\text{PW}} = 728$  Hz, **N<sub>2</sub>P**); -17,8 (s, **P<sub>Phosphol</sub>**)

### **Tetracarbonyl-[1-(1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholidinyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) [60']**

In 30 ml Acetonitril werden 2 mmol (1,36 g) 1,3-Di-mesityl-2-2',3',4',5'-tetraethylphosphol-1,3,2-diazaphospholidin gelöst und langsam eine Lösung von 2 mmol (0,81 g) Tetracarbonyl-cyclooctadienyl-wolfram(0) in 30 ml Acetonitril hinzugegossen. Anschließend wird 4 Stunden bei 50 °C gerührt: Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt, dass neben dem gewünschten Produkt [60'] auch [62'] entstanden ist. Versuche zur Trennung beider Produkte durch fraktionierte Kristallisation aus n-Hexan führten nicht zum gewünschten Erfolg, da eine Mischung von Kristallen erhalten wurde, die beide Produkte enthält. Eine manuelle Trennung beider Verbindungen war ebenfalls nicht möglich. Von daher wurde auf eine Isolierung des Produkts verzichtet und das Gemisch für die Folgereaktion verwendet.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 218,1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 10,2$  Hz,  $\text{N}_2\text{PW}(\text{CO})_2$ ); 158,2 (dd,  $^3J_{\text{PP}} = 28,8$  Hz,  $^1J_{\text{PW}} = 153,8$  Hz,  $\text{N}_2\text{PW}(\text{CO})_4$ ); 100,1 (dd,  $^3J_{\text{PP}} = 28,8$  Hz,  $^1J_{\text{PW}} = 119,4$  Hz,  $\text{P}_{\text{Phosphol}}\text{W}(\text{CO})_4$ ); -16,1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 10,2$  Hz,  $\text{P}_{\text{Phosphol}}\text{W}(\text{CO})_2$ )

IR (KBr, Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2017 ( $\text{W}(\text{CO})_4$ ); 1920 ( $\text{W}(\text{CO})_2$ ); 1905 ( $\text{W}(\text{CO})_4$ ); 1881 ( $\text{W}(\text{CO})_2$ ); 1856 ( $\text{W}(\text{CO})_4$ )

Schmelzpunkt: 199°C (Zersetzung)

### **Thermolyse von Tetracarbonyl-[1-(1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholidinyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) [60']**

In einem Schlenk-Rohr wird die Mischung von [60'] und [62'] aus dem Ansatz zuvor kurz auf 200 °C erhitzt und anschließend in 10 ml Toluol gelöst. Das Produkt kristallisiert bei -20 °C in Form gelber Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,40 g (92% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,93 (s, 4H, m-CH); 3,77 (d, 4H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 4,5$  Hz, N-CH<sub>2</sub>); 2,52 (dq, 4H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,4$  Hz, CH<sub>2</sub>); 2,37 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,29 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 2,29 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,10 (dq, 2H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 7,4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,4$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,68 (dq, 4H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$  Hz, CH<sub>2</sub>); 1,05 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$  Hz, CH<sub>3</sub>); 0,79 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,4$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 220,1 (dd,  $^1\text{J}_{\text{PW}} = 718$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 10,3$  Hz, N<sub>2</sub>P); -16,0 (d,  $^2\text{J}_{\text{PP}} = 10,3$  Hz, P<sub>Phosphol</sub>)

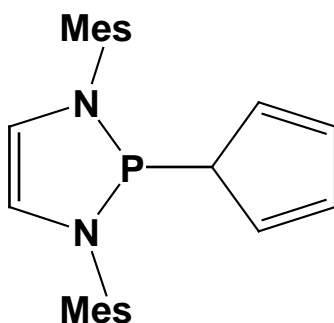
IR (KBr, Nujol) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1920, 1881

MS (EI, 70 eV, 430K) m/z [%]: 760,3 ([M]<sup>+</sup>, 100,0); 732,0 ([M-CO]<sup>+</sup>, 5,8); 704,0 ([M-C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 13,5); 325,2 ([M-C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>PW]<sup>+</sup>, 80,7)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W: C 53,69; H 6,20; N 3,68; gefunden: C 54,41; H 6,46; N 3,46

Schmelzpunkt: 199 °C

## 2-Cyclopentadienyl-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen [10]Cp



In 30 ml Tetrahydrofuran werden 2 mmol (720 mg) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen gelöst und die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend werden 2 mmol Natriumcyclopentadienid (2M Lösung in THF) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt kristallisiert bei  $-20^\circ\text{C}$  in Form farbloser Plättchen aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 605 mg (78% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,80 (s, 4H, m-CH); 6,04 (d, 5H,  $^2J_{\text{Ph}} = 2,1$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 5,78 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 0,6$  Hz, CH); 2,41 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,13 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 137,3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10,0$  Hz, i-C); 135,8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2,5$  Hz, o-C); 135,6 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2,4$  Hz, m-C); 130,3 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1,5$  Hz, p-C); 128,3 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 118,1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8,1$  Hz, N-CH); 20,8 (d,  $^6J_{\text{PC}} = 0,9$  Hz, m-CH<sub>3</sub>); 19,5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 5,3$  Hz, o-CH<sub>3</sub>)

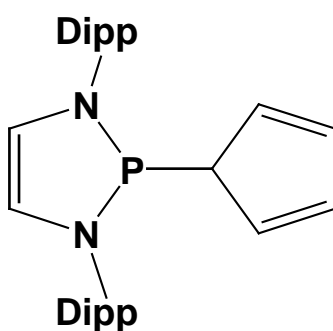
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$ : THF: 100,9 (s)  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 99,7 (s)

MS: (EI, 70eV, 370K)  $m/z$  (%) = 388,2 ( $[\text{M}]^+$ , 2); 323,1 ( $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5]^+$ , 100); 65,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 5)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$ : C 77,29 H 7,52 N 7,21; gefunden C 77,61 H 7,63 N 7,13

Schmelzpunkt: 159 °C

## 2-Cyclopentadienyl-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [12]Cp



In 30 ml Tetrahydrofuran werden 2 mmol (884 mg) 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen gelöst und die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend werden 2 mmol Natriumcyclopentadienid (1M Lösung in THF) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt kristallisiert bei  $-20^\circ\text{C}$  in Form gelber Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 774 mg (82% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,20 bis 7,10 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 6,10 (s, 2H, N-CH); 6,06 (d, 5H,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 2,2$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 3,76 (dsep, 4H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,8$  Hz,  $^5\text{J}_{\text{PH}} = 1,7$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,36 (d, 12,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 1,20 (d, 12,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 145,6 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2,2$  Hz, o-CH); 135,6 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9,5$  Hz; i-C); 126,0 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,9$  Hz, p-CH); 123,1 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,1$  Hz, m-C); 118,8 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8,3$  Hz, N-CH); 116,2 (d,  $^1\text{J}_{\text{PC}} = 5,8$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 27,2 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 4,7$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 24,2 (s,  $\text{CH}_3$ ); 23,9 (s,  $\text{CH}_3$ )

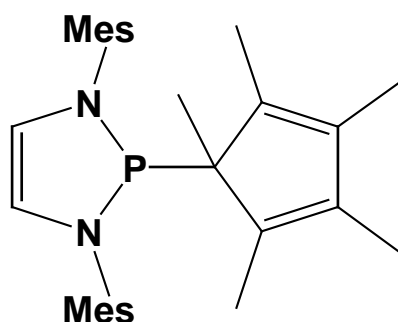
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR  $\delta$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 108,5 (s)

MS (EI, 70eV, 375K) m/z (%) = 472,3 ( $[\text{M}]^+$ , 0,1); 407,3 ( $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5]^+$ , 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{P}$ : C 78,78; H 8,74; N 5,93; gefunden: C 78,06; H 8,67; N 5,82

Schmelzpunkt: 121 °C

## 2-Pentamethylcyclopentadienyl-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen [10]Cp\*



In 30 ml Tetrahydrofuran werden 2 mmol (717 mg) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen und 2 mmol (284 mg) Lithiumpentamethylcyclopentadienid gelöst und eine Stunde gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt kristallisiert bei  $-20$  °C in Form farbloser Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 570 mg (62% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,77 (s, 4H, m-CH); 5,73 (s, 2H, N-CH); 2,48 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,13 (s, 6H, m-CH<sub>3</sub>); 1,66 (d, 15H,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2,3$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 140,8 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 13,5$  Hz, i-C); 135,0 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, m-C); 134,7 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,8$  Hz, o-C); 130,6 (d,  $^5\text{J}_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, p-C); 129,5 (s, breit, C<sub>Cyclopentadienyl</sub>); 120,1 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 7,1$  Hz, CH); 21,1 (d,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 9,4$  Hz, o-CH<sub>3</sub>); 21,1 (d,  $^6\text{J}_{\text{PC}} = 0,5$  Hz, p-CH<sub>3</sub>); 12,2 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6,1$  Hz, CH<sub>3</sub>)

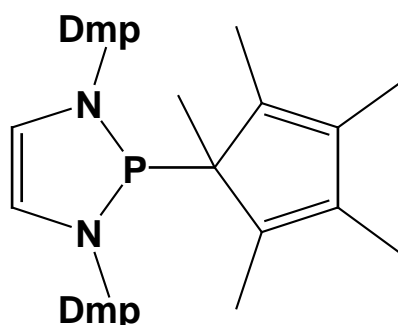
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 128,5 (s)

MS: (EI, 70eV, 390K) m/z (%) = 458,0 ([M]<sup>+</sup>, 0,1); 323,1 ([M-C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>, 100); 135,2 ([M-C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 8)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>P: C 78,57; H 8,57; N 6,11; gefunden: C 77,95; H 8,60; N 6,04

Schmelzpunkt: 133 °C

## 2-Pentamethylcyclopentadienyl-1,3-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Cp\*



In 30 ml Tetrahydrofuran werden 2 mmol (661 mg) 2-Chloro-1,3-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen und 2 mmol (284 mg) Lithiumpentamethylcyclopentadienid gelöst und eine Stunde gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt kristallisiert bei  $-20$  °C in Form farbloser Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert.

Ausbeute: 595 mg (69% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,95 (m, 6H, m/p-**CH**); 5,67 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 0,6$  Hz, N-**CH**); 2,46 (d, 12H,  $^5J_{\text{PH}} = 1,3$  Hz, o-**CH**<sub>3</sub>); 1,61 (d, 15H,  $^3J_{\text{PH}} = 2,6$  Hz, **CH**<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 142,9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13,4$  Hz, i-**C**); 137,6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 15,9$  Hz, o-**C**); 134,9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, **C**<sub>Cyclopentadienyl</sub>); 129,6 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, m-**C**); 125,3 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz, p-**C**); 119,5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6,9$  Hz, N-**CH**); 20,8 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 9,4$  Hz, o-**CH**<sub>3</sub>); 11,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6,3$  Hz, **CH**<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 127,9 (s)

Schmelzpunkt: 83 °C

## 2-Allyl-1,3-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [63]

In 40 ml Tetrahydrofuran werden 6 mmol (1,39 g) 2-Chloro-1,3-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen gelöst und auf  $-78$  °C abgekühlt, anschließend werden 6 mmol (3 ml) einer 2 M-Lösung von Allylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran zugegeben, auf Raumtemperatur gebracht und 15 Minuten gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Das Produkt fällt bei  $-20$  °C in Form eines weißen Pulvers aus, das zum Teil noch  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{THF}$  enthält, von daher konnte keine passende Elementaranalyse erhalten werden. Das Pulver wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,36 g (67% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,97 (s, 6H, m/p-**CH**); 5,57 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 2,0$  Hz, N-**CH**); 4,87 (m, 1H; =**CH**<sub>2</sub>); 4,80 (m, 1H; =**CH**<sub>2</sub>); 4,76 (m, 1H, =**CH**); 2,65 (m, 2H, **CH**<sub>2</sub>); 2,40 (s, 12H, o-**CH**<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 141,3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12,6$  Hz, i-**C**); 136,3 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1,8$  Hz, =**CH**<sub>2</sub>); 130,6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 12,4$  Hz, o-**C**); 129,4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, m-**CH**); 126,1 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 2,1$

Hz, p-CH); 118,1 (d,  $^2J_{PC} = 9,5$  Hz, =CH); 117,8 (d,  $^2J_{PC} = 6,3$  Hz, N-CH); 42,0 (d,  $^1J_{PC} = 46,3$  Hz, CH<sub>2</sub>); 19,7 (s, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 105,2 (s)

### Umsetzung von 2-Cyclopentadienyl-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen [10]Cp mit Eisen(II)chlorid

In 0,5 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 1 mmol (39 mg) [10]Cp und 0,5 mmol (7 mg) Eisen(II)chlorid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-spekroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6,71 (s, 4H, m-CH); 5,82 (s, 2H, N-CH); 3,99 (s, 10H, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 2,37 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,07 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 144,0 (s)

### Umsetzung von 2-Pentamethylcyclopentadienyl-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [10]Cp\* mit Eisen(II)chlorid

In 0,5 ml d<sub>6</sub>-Benzen werden 1 mmol (43 mg) [10]Cp\* und 0,5 mmol (7 mg) Eisen(II)chlorid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-spekroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1H$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6,92 (s, 4H, m-CH); 5,73 (s, 2H, N-CH); 2,34 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 1,65 (s, 15H, Fe(C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 142,5 (s)

## Umsetzung von 2-Cyclopentadienyl-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen [10]Cp mit Pentacarbonylmanganbromid

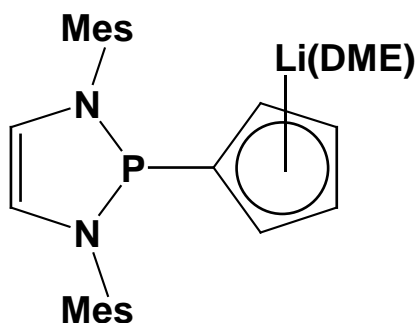
In 0,6 ml  $d_6$ -Benzen werden 0,2 mmol (78 mg) [10]Cp und 0,2 mmol (55 mg) Pentacarbonylmanganbromid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,79 (s, 4H, m-CH); 6,01 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 5,78 (s, 2H, N-CH); 2,40 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,12 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 175,2 (s)

## Lithio-2-Cyclopentadienylid-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen\*DME-Komplex [64]



In 30 ml Dimethoxyethan werden 2 mmol (776 mg) 2-Cyclopentadienyl-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen gelöst und die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend werden 2 mmol Methyllithium (1,4M Lösung in THF) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und eine Stunde gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 ml Dimethoxyethan aufgenommen und das Produkt bei  $4^\circ\text{C}$  in Form farbloser Plättchen auskristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 903 mg (93% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,78 (s, 4H, m-CH); 6,71 (dt, 2H,  $^{3/4}J_{\text{HH}} = 2,7$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 3,8$  Hz, 2'-H); 6,26 (dt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 2,7$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 1,6$  Hz, 3'-H); 5,94 (d, 2H,  $^2J_{\text{PH}} = 1,7$  Hz, N-CH); 2,96 (s, 4H, DME); 2,93 (s, 6H, DME); 2,55 (s, breit, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,13 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 85,7 (s)

MS: (EI, 70eV, 370K) m/z (%) = 486,2 ( $[\text{M}+\text{H}_2]^+$ , 0,1); 323,2 ( $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Li}]^+$ , 11,6); 45,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PLiO}]^+$ , 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{PLiO}_2$ : C 71,89; H 7,91; N 5,78; gefunden: C 70,82; H 7,68; N 5,82

Schmelzpunkt: 185 °C

### **Umsetzung von Lithio-2-Cyclopentadienid-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen \* DME-Komplex [64] mit Triethylaminhydrochlorid**

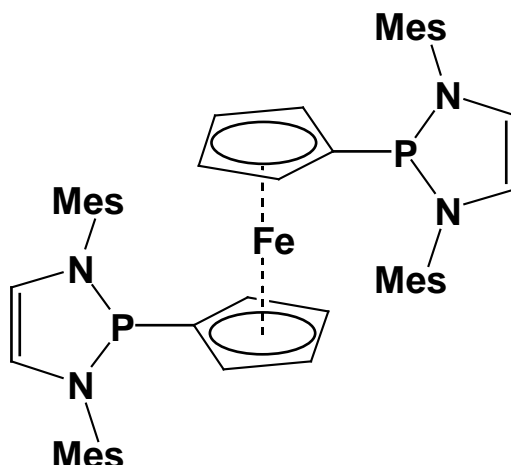
In 0,5 ml  $\text{d}_6$ -Benzen werden 0,1 mmol (48 mg) [64] und 1 mmol (12 mg) Triethylaminhydrochlorid gelöst. Die quantitative Bildung der Produkte wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung belegt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,80 (s, 4H, m-CH); 6,04 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 1,6$  Hz, N-CH); 3,11 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 2,41 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>); 2,40 (q, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz, CH<sub>2</sub>); 2,13 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>); 0,96 (t, 9H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz, CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 99,7

## 1,1'-Bis-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholenyl-ferrocen [65]



In 30 ml Dimethoxyethan werden 2 mmol (968 mg) Lithio-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholenyl-cyclopentadienid und 1 mmol (127 mg) Eisen(II)chlorid gelöst. Die Reaktionslösung wird eine Stunde gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 30 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf 5 ml eingeeengt und das Produkt bei 4 °C in Form violetter Kristalle auskristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 563 mg (68% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,76 (s, breit, 8H, m-CH); 5,62 (t, 4H,  $^3J_{\text{PH}} = 1,2$  Hz, N-CH); 4,02 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 0,8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ); 3,96 (t, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 1,7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Cp}}$ ); 2,62 (s, breit, 24H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,10 (s, 12H, p- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 139,0 (s, i-C); 136,5 (s, breit, o-C); 134,9 (s, p-C); 130,1 (s, m-CH); 118,0 (t,  $^2J_{\text{PC}} = 3,0$  Hz, N-CH); 83,9 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 62,0$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 71,8 (t,  $^{2/3}J_{\text{PC}} = 13,5$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 71,2 (t,  $^{3/4}J_{\text{PC}} = 2,4$  Hz,  $\text{C}_{\text{Cp}}$ ); 20,9 (s, m- $\text{CH}_3$ ); 19,9 (s, breit, o- $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 87,9

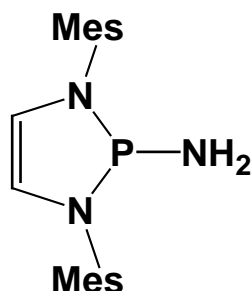
MS: (EI, 70eV, 430K)  $m/z$  (%) = 830,3 ( $[\text{M}]^+$ , 2,0); 508,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 24,0); 323,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{PFe}]^+$ , 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_2\text{Fe}$ : C 72,28; H 6,79; N 6,74; gefunden: C 72,08; H 6,88; N 6,51



Schmelzpunkt: 172 °C

## 2-Amino-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen [66]



In 50 ml flüssigem Ammoniak werden 8 mmol (2,87 g) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen und 8 mmol (0,31 g) Natriumamid gelöst und 2 Stunden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Dann wird auf Raumtemperatur gebracht und der Ammoniak verdampft, der Rückstand in 50 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird auf 10 ml reduziert. Das Produkt kristallisiert bei  $-28^{\circ}\text{C}$  in Form gelber Rauten aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,44 g (90% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,85 (s, 2H, m-CH); 6,84 (s, 2H, m-CH); 5,61 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 1,9$  Hz, N-CH); 2,43 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,34 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>); 2,16 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>)

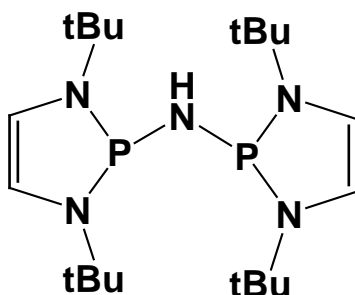
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 138,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 13,7$  Hz, i-C); 137,5 (s, breit, o-C); 137,4 (s, breit, o-C); 135,7 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 2,4$  Hz, p-C); 129,8 (s, breit, m-CH); 129,6 (s, breit, m-CH); 114,2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7,8$  Hz, N-CH); 21,0 (d,  $^6J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, p-CH<sub>3</sub>); 19,4 (s, breit, o-CH<sub>3</sub>); 19,3 (s, breit, o-CH<sub>3</sub>);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 82,4 (s)

MS: (EI, 70eV, 340K) m/z (%) = 339,2 ( $[\text{M}]^+$ , 36,8); 323,2 ( $[\text{M-NH}_2]^+$ , 100,0); 135,1 ( $[\text{M-C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 13,8)

Schmelzpunkt: 53 °C

## Bis-(1,3-di-tert.-butyl-1,3,2-diazaphospholyl)-amin [67]



In 50 ml flüssigem Ammoniak werden 8 mmol (1,88 g) 1,3-di-tert.-Butyl-2-chloro-1,3,2-diazaphospholen und 8 mmol (0,31 g) Natriumamid gelöst und 2 Stunden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Dann wird auf Raumtemperatur gebracht und der Ammoniak verdampft, der Rückstand in 50 ml n-Hexan aufgenommen und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird auf 10 ml reduziert. Das Produkt kristallisiert bei  $4^{\circ}\text{C}$  in Form gelber Kristalle aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,48 g (86% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 5,73 (dt, 4H,  $^3J_{\text{PH}} = 1,6$  Hz,  $^5J_{\text{PH}} = 1,6$  Hz, N-CH); 4,41 (s, 1H, NH); 1,35 (s, 36H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 112,9 (p-t,  $^2J_{\text{PC}} = 3,4$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 3,4$  Hz, N-CH); 53,7 (p-t,  $^2J_{\text{PC}} = 9,1$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 9,1$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 30,6 (p-t,  $^2J_{\text{PC}} = 5,2$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 5,2$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

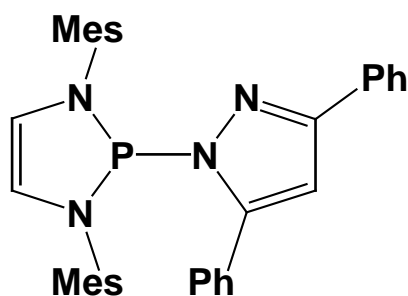
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 80,4 (s)

MS: (EI; 70 eV, 410K)  $m/z$  (%) = 413,2 ( $[\text{M}]^+$ , 6,1); 199,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{P}]^+$ , 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{P}_2$ : C 58,09; H 9,99; N 16,94; gefunden: C 57,61; H 9,88; N 16,60

Schmelzpunkt:  $91^{\circ}\text{C}$

### 1,3-Di-mesityl-2-(3',5'-diphenyl-pyrazoyl)-1,3,2-diazaphospholen [68]



5 mmol (1,80 g) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen und 5 mmol (1,10 g) 3,5-Diphenylpyrazol werden in 150 ml Toluol gelöst. Dazu werden 5 mmol (0,50 g) Triethylamin getropft und die Lösung 48 Stunden gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck auf 20 ml eingeeengt. Das Produkt kristallisiert bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus. Die gelben Kristalle werden abfiltriert und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,18 g (77% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 8,22 (s, breit, 4H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 7,38 (s, breit, 4H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 7,08 (s, breit, 4H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 7,01 (s, breit, 2H,  $\text{H}_{\text{Phenyl}}$ ); 6,81 (s, 2H, p- $\text{H}_{\text{Mesityl}}$ ); 6,73 (s, 2H, p- $\text{H}_{\text{Mesityl}}$ ); 6,54 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Pyrazol}}$ ); 6,08 (d, 2H,  $^3\text{J}_{\text{HP}} = 2,4\text{ Hz}$ , N-CH); 2,40 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,13 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 138,2 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3,5\text{ Hz}$ , i-C); 137,0 (s, o-C); 136,8 (s, o-C); 136,7 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,6\text{ Hz}$ , i-C); 136,4 (s, m-CH); 136,3 (s, m-CH); 136,0 (s, breit; o-C); 134,6 (s, breit; o-C); 130,2 (d, breit,  $^4\text{J}_{\text{PC}} = 1,3\text{ Hz}$ , m-CH), 129,4 (s, p-CH); 128,9 (s, breit, p-C); 126,3 (s, breit, N-C); 117,9 (d,  $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6,5\text{ Hz}$ , N-CH); 104,8 (d,  $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1,0\text{ Hz}$ , CH); 20,8 (s, o- $\text{CH}_3$ ); 20,8 (s, o- $\text{CH}_3$ ); 18,5 (s, m- $\text{CH}_3$ )

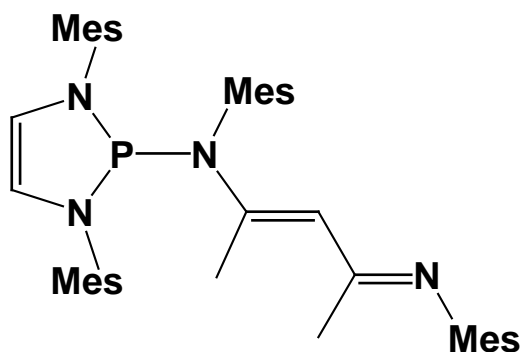
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 77,4 (s)

MS: (EI, 70 eV, 420K)  $m/z$  (%) = 542,3 ( $[\text{M}]^+$ , 2,7); 323,1 ( $[\text{M-C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2]^+$ , 100,0); 220,1 ( $[\text{M-C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}]^+$ , 18,2)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{P}$ : C 77,47; H 6,50; N 10,32; gefunden: C 77,55; H 6,64; N 10,28

Schmelzpunkt:  $143\text{ }^{\circ}\text{C}$

**1,3-Di-mesityl-2-(1,5-dimesityl-2,4-dimethyl-1,5-diaza-2,4-pentadienyl)-1,3,2-diazaphospholen [69]**



In 15 ml Tetrahydrofuran werden 2 mmol (668 mg) 1,5-Dimesityl-2,4-dimethyl-1,5-diaza-1,4-pentadien gelöst, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und langsam 0,8 ml einer 2,5 M n-Butyllithium-Lösung (in n-Hexan) hinzugegeben. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und langsam zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösung von 2 mmol (718 mg) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen in 15 ml Tetrahydrofuran getropft. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und 15 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Anschließend wird die Lösung auf 5 ml eingeeengt und das Produkt bei  $-28^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die blassgelben Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,17 g (89% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,96 (s, 2H, m-CH); 6,89 (s, 2H, m-CH); 6,81 (s, 1H, 3'-CH); 6,76 (s, 2H, m-CH); 6,50 (s, 2H, m-CH); 5,90 (s, 2H, N-CH); 2,59 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,33 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ); 2,21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,15 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ); 1,89 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,76 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 161,1 (s, N=C); 141,9 (s, i-C); 139,7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1,8$  Hz, i-C); 137,9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 1,6$  Hz, o-C); 137,1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3,2$  Hz, CH); 133,5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4,0$  Hz, N-C); 132,1 (s, o-C); 130,1 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1,3$  Hz, m-CH); 129,4 (s, p-C); 129,4 (d,  $^5J_{\text{PC}} = 0,5$  Hz, p-C); 129,0 (s, m-CH); 115,8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12,1$  Hz; N-CH); 94,4 (s, C); 21,0 (s,  $\text{CH}_3$ ); 21,0 (d,  $^6J_{\text{PC}} = 0,5$  Hz, p- $\text{CH}_3$ ); 20,3 (s,  $\text{CH}_3$ ); 19,0 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 18,5 (s,  $\text{CH}_3$ ); 18,4 (s,  $\text{CH}_3$ ); 15,6 (s,  $\text{CH}_3$ ); 14,4 (s,  $\text{CH}_3$ )

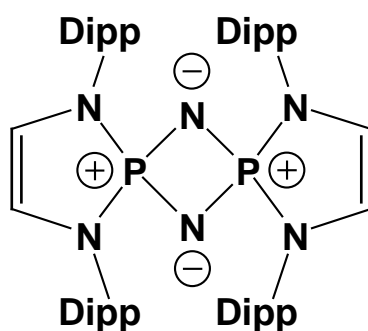
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 92,6 (s)

MS: (EI, 70 eV, 440K) m/z (%) = 334,3 ([M-C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>, 12,3); 323,2 ([M-C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100,0)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>43</sub>H<sub>53</sub>N<sub>4</sub>P: C 78,62; H 8,13; N 8,53; gefunden: C 78,66; H 8,12; N 8,49

Schmelzpunkt: 85 °C

**1,4,8,11-Tetra(2',6'-diisopropylphenyl)-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5λ<sup>5</sup>,7λ<sup>5</sup>-diphosphadispiro[4.1.4.1]-dodeca-2,9-dien [71]\*1,4-Di-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien**



In 30 ml Toluol werden 5 mmol (2,21 g) 2-Chloro-1,3-bis-(2',6'-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen und 5 mmol (0,58 g) Trimethylsilylazid gelöst und 8 Stunden auf 110 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 ml n-Hexan aufgenommen. Das Produkt kristallisiert in Form farbloser Kristalle bei -20°C aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

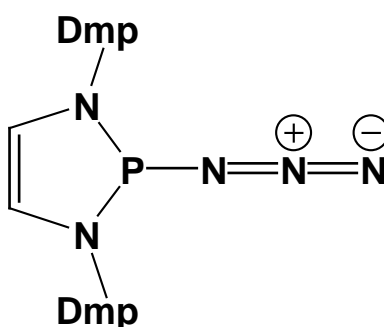
Ausbeute: 0,19 g (9% der Theorie)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 8,21 (s, 2H, N=CH); 7,14 (s, 8H, m-CH); 7,01 (s, 4H, p-CH); 6,98 (s, 2H, p-CH); 5,44 ((AA'X)<sub>2</sub>-System, 4H, N-CH); 3,50 (sep, 8H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,8 Hz, CH); 3,15 (sep, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,8 Hz, CH); 1,25 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,8 Hz, CH<sub>3</sub>); 1,20 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,8 Hz, CH<sub>3</sub>); 1,20 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,8 Hz, CH<sub>3</sub>);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ: 35,4 (s)

## 2-Azido-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]N<sub>3</sub>



In 50 ml Tetrahydrofuran werden 4 mmol (1,32 g) 2-Chloro-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen, 4 mmol (0,26 g) Natriumazid und 0,1 mol (0,004 g) Lithiumchlorid gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal in 30 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt in Form farbloser Kristalle aus einer Mischung von 15 ml Diethylether und 10 ml Tetrahydrofuran bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,22 g (91% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 6,94 (s, 6H, m/p-CH); 5,60 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 1,9\text{ Hz}$ , N-CH); 2,33 (s, breit, 12H, o-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 138,3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12,6\text{ Hz}$ , i-C); 129,1 (s, breit, o-C); 128,3 (s, p-C); 127,8 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2,3\text{ Hz}$ , p-C); 117,9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7,6\text{ Hz}$ , N-CH); 18,8 (s, o-CH<sub>3</sub>); 18,7 (s, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 118,3 (s)

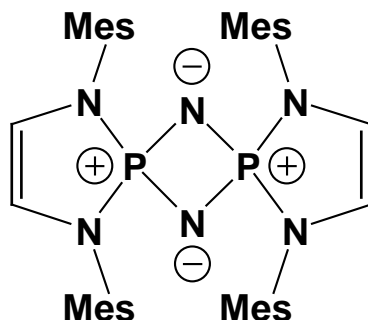
MS (EI, 70eV; 405K)  $m/z$  (%) = 327,1 ( $[\text{M}]^+$ , 5,4); 295,1 ( $[\text{M}-\text{N}_3]^+$ , 100,0); 249,1 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$ , 14,1)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{P}$ : C 64,08; H 5,98; N 20,76; gefunden: C 64,24; H 6,04; N 20,19

IR (KBr, Nujol-Verreibung) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2081 (s)

Schmelzpunkt:  $126\text{ }^{\circ}\text{C}$

**1,4,8,11-Tetramesityl-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5 $\lambda^5$ ,7 $\lambda^5$ -diphospha-dispiro[4.1.4.1]-  
dodeca-2,9-dien [76]**



In 100 ml Tetrahydrofuran werden 10 mmol (3,60 g) 2-Chloro-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen, 10 mmol (0,65 g) Natriumazid und 1 mmol (0,04 g) Lithiumchlorid gelöst und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung wird sicher gestellt, dass die Bildung von **[10]N<sub>3</sub>** nahezu quantitativ erfolgt ist. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Anschließend wird die Lösung 2 Stunden lang auf 110°C erhitzt und danach auf ca. 15 ml eingeeengt. Das Produkt kristallisiert in Form farbloser Kristalle bei -20°C aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Analytik von **[10]N<sub>3</sub>**:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : 124,9 (s)

IR (Nujol, KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2080

Ausbeute: 3,22 g (95% der Theorie)

Analytik **[76]**:

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6,56 (s, 8H, m-CH); 5,59 ((AA'X)<sub>2</sub>-System, 4H, N-CH); 2,30 (s-12H, p-CH<sub>3</sub>); 2,17 (s, 24H, o-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 133,3 (p-t,  $^{4/6}J_{\text{PC}} = 1,2$  Hz, m-CH); 131,4 (p-t,  $^{3/5}J_{\text{PC}} = 0,8$  Hz, o-C); 127,8 (p-t,  $^{2/4}J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz, i-C); 123,5 (s, p-C); 110,0 (p-t,  $^{3/5}J_{\text{PC}} = 7,8$  Hz, N-CH); 16,1 (s, p-CH<sub>3</sub>); 13,3 (s, o-CH<sub>3</sub>)

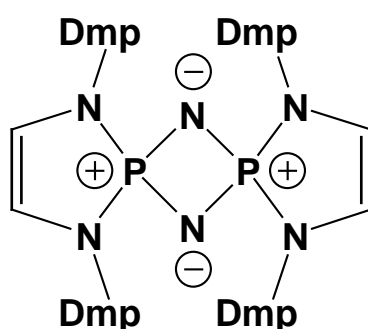
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 33,4 (s)

MS: (EI, 70 eV, 450K) m/z (%) = 674,3 ([M]<sup>+</sup>, 100,0); 383,1 ([M-C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 95,2)

Elementaranalyse: Berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>: C 71,20; H 7,17; N 12,45; gefunden: C 71,01; H 7,04; N 12,28

Schmelzpunkt: 315°C

**1,4,8,11-Tetra(2,6-dimethylphenyl)-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5λ<sup>5</sup>,7λ<sup>5</sup>-diphosphadisp[4.1.4.1]-dodeca-2,9-dien [77]**



In 20 ml Tetrahydrofuran werden 1 mmol (330 mg) 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen, 1 mmol (70 mg) Natriumazid und 0,1 mmol (10 mg) Lithiumchlorid gelöst und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen und abfiltriert. Anschließend wird die Lösung für zwei Stunden auf 110°C erhitzt und danach auf ca. 5 ml eingeeengt. Das Produkt kristallisiert in Form farbloser Kristalle bei -20°C aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 231 mg (75% der Theorie)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6,95 bis 6,70 (m, 12H, m/p-CH); 5,67 bis 5,57 (m, 4H, N-CH); 2,20 (s, 24H, o-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 139,0 (dd, <sup>2/4</sup>J<sub>PC</sub> = 1,2 Hz, i-C); 135,6 (dd, <sup>3/5</sup>J<sub>PC</sub> = 1,7 Hz, o-C); 128,6 (s, m-CH); 128,2 (s, p-CH); 115,4 (dd, <sup>3/4</sup>J<sub>PC</sub> = 7,6 Hz, N-CH); 18,8 (s, o-CH<sub>3</sub>)



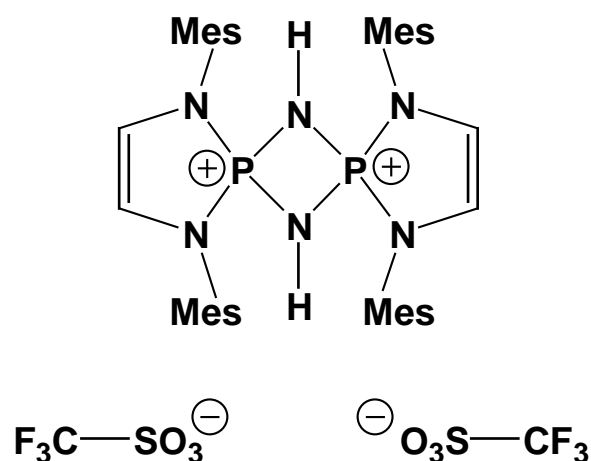
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 33,3 (s)

MS: (EI, 70 eV, 430K)  $m/z$  (%) = 618,3 ( $[\text{M}]^+$ , 100,0); 571,2 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_{11}]^+$ , 33,5); 474,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}]^+$ , 15,0); 355,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$ , 82,9); 300,0 ( $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{P}]^+$ , 11,6); 295,1 ( $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}]^+$ , 15,8); 262,2 ( $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}_2]^+$ , 32,9)

Elementaranalyse: Berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{P}_2$ : C 69,89; H 6,52; N 13,58; gefunden: C 69,93; H 6,44; N 13,12

Schmelzpunkt: 313 °C

**1,4,8,11-Tetramesityl-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5,7-diphosphonio-dispiro[4.1.4.1]-  
dodeca-2,6,9-trien-ditrifluormethansulfonat [78]**



In 30 ml Toluol werden 1 mmol (674 mg) 1,4,8,11-Tetramesityl-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5 $\lambda^5$ ,7 $\lambda^5$ -diphospha-dispiro[4.1.4.1]-dodeca-2,9-dien gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt, dann werden langsam 2 mmol (300 mg) Trifluormethansulfonsäure zuge-  
tropft. Nach 15 Minuten rühren wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht, das  
Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 30 ml  
Dichlormethan aufgenommen. Das Produkt kristallisiert in Form farbloser Kristalle bei  
 $-20^\circ\text{C}$  aus. Die Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 869 mg (89% der Theorie)

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,13 (s, breit, 2H, NH); 6,68 (s, breit, 8H, m-CH); 6,08 (s, breit, 4H, N-CH); 2,29 (s, breit, 12H, p-CH<sub>3</sub>); 2,04 (s, breit, 24H, o-CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141,1 (p-t,  $^{2/4}J_{\text{PC}} = 1,0$  Hz, i-C); 137,1 (p-t,  $^{3/5}J_{\text{PC}} = 1,7$  Hz, o-C); 130,4 (s, m-CH); 126,7 (s, p-C); 119,5 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 317,8$  Hz, CF<sub>3</sub>); 118,4 (p-t,  $^{2/4}J_{\text{PC}} = 11,8$  Hz, N-CH); 21,6 (s, p-CH<sub>3</sub>); 17,9 (s, o-CH<sub>3</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5,0 (s)

### Katalytische Studien:

#### **Generelle Versuchsdurchführung zur katalytischen Aktivität des 2-Chloro-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholens [11]Cl**

Mit [11]Cl als Katalysator: In 10 ml Toluol werden 2 mol (520 mg) Diphenyltrimethylsilylphosphan, 4 mol Organohalogenverbindung und 0,4 mmol (132 mg) [11]Cl gelöst und während der angegebenen Reaktionszeiten bei der angegebenen Temperatur gerührt. Während der Reaktion wurden zu verschiedenen Zeitpunkten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch Untersuchungen durchgeführt und der Umsatz durch Auswertung der Integrale dem Signal des Diphenyltrimethylsilylphosphans und der Produktsignale bestimmt. Neben den Signalen der Reaktanden und Produkte können während der Reaktion das Signal des Diphosphans [11]PPh<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Nach beendeter Reaktion liegt das Chloro-diazaphospholen [11]Cl wieder in der Reaktions-lösung vor.

Für Vergleichsmessungen wurden die Reaktionen von Diphenyltrimethylsilylphosphan und Organohalogenverbindung ohne Zusatz von [11]Cl ansonsten aber unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Organohalogen- verbindung	m [mg]	n(N <sub>2</sub> PCI) [mmol]	T [°]	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}- NMR δ	1d	2d	4d	5d	7d
Cl-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	490	x	25	-9,7	50	-	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	490	-	25	-9,7	50	-	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	306	x	25	-15,8	-	5	-	100	-
Cl-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	306	-	25	-15,8	-	5	-	100	-
Cl-CH <sub>2</sub> Ph	506	x	50	-9,7	40	90	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> Ph	506	-	50	-9,7	10	20	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> CN	302	x	25	-19,4	40	80	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> CN	302	-	25	-19,4	10	40	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> Cl	340	x	90	7,3	100	-	-	-	-
Cl-CH <sub>2</sub> Cl	340	-	90	7,3	0	-	-	-	-
Cl-nBu	132	x	90	-14,5	5	20	50	60	80
Cl-nBu	132	-	90	-14,5	0	0	0	0	0

**Tabelle 10.1** Reaktionsbedingen zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von [11]Cl

### Umsetzung von 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen mit 3 eq. Diphenyltrimethylsilylphosphan und Diiodmethan

In 15 ml Tetrahydrofuran werden 1 mmol (330 mg) 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen, 3 mmol (774 mg) Diphenyltrimethylsilylphosphan und 1 mmol (268 mg) Diiodmethan gelöst und 18 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte die Bildung mehrerer neuer Produkte, die als [79] und Tetraphenyl-diphosphan identifiziert wurden.

Analytik:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF) δ: 99,1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 115,4 Hz, N<sub>2</sub>P, [79]); -29,5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 115,4 Hz, PPh<sub>2</sub>, [79])

### Umsetzung von 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen mit Diiodmethan

In 5 ml Toluol werden 0,5 mmol (124 mg) 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen gelöst und mit 0,5 mmol (134 mg) Diiodmethan versetzt. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird der ausgefallene, gelbfarbene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zurück bleibt ein weißer Feststoff. Beide Feststoffe werden anhand von NMR-Spektroskopie analysiert und als **[11]I** bzw. Iodmethyldiphenylphosphan ( $\text{ICH}_2\text{PPh}_2$ ) identifiziert.

Analytik:

gelber Feststoff (**[11]I**):

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 7,35 bis 7,18 (m, 6H, m/p-CH); 6,91 (d, 2H,  $^3J_{\text{PH}} = 1,0$  Hz, N-CH); 2,86 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$ : 199,0 (s)

weißer Feststoff ( $\text{ICH}_2\text{PPh}_2$ ):

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7,51 bis 7,43 (m, 4H, o-CH); 7,03 bis 7,08 (m, 6H, m/p-CH); 2,49 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ )

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -26,6 (s)

### Umsetzung von 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen mit Diphenyltrimethylsilylphosphan, Diiodmethan und $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

In 15 ml Tetrahydrofuran werden 1 mmol (330 mg) 2-Chloro-1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen, 3 mmol (774 mg) Diphenyltrimethylsilylphosphan und 1 mmol (268 mg) Diiodmethan gelöst und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden zu der Lösung 4 mmol (356 mg) Boran-THF-Komplex gegeben und es wird 2 weitere Stunden gerührt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte die Bildung mehrerer

neuer Produkte, die als die Boran-Komplexe von **[79]**, Tetraphenyldiphosphan und **[11]H** bzw. als Boranymethyldiphenylphosphan-Dimer ( $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{BH}_2]_2$ ) identifiziert wurden.

Analytik:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF)  $\delta$ : 107,5 (s, breit,  $\text{N}_2\text{PCH}_2$ ); 76,0 (d, breit,  $^1J_{\text{PB}} = 79,1$  Hz;  $\text{N}_2\text{PH}$ ); 14,0 (s, breit,  $(\text{PPh}_2)_2$ ); 12,0 (s, breit,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ); 0,3 (d, breit,  $^1J_{\text{BP}} = 45,0$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{BH}_2$ )

## 11. Literaturverzeichnis

- [1] a.) A. Chandrasekaran, N.V. Timosheva, R.O. Day, R.R. Holmes, *Inorg Chem.* **2000**, *39*, 1338-1339; b.) C. Chuit, R.J.P. Corriu, P. Monforte, C. Reýe, J.-P. Declercq, A. Dubourg, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **1993**, *31*, 1420-1432; c.) R.W. Light, L.D. Hutchins, R.T. Paine, C.F. Campana, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3597-3604
- [2] F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616-1643
- [3] M. Regitz, M. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, **1990**, Georg Thieme Verlag
- [4] K.B. Dillon, F. Mathey, J.F. Nixon, *Phosphorus – The Carbon Copy*, **1998**, John Wiley & Sons
- [5] F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain*, **2001**, Pergamon Press Inc.
- [6] a.) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1-52; b.) D. Carmichael, F. Mathey, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 27-51
- [7] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541-1565
- [8] E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *14*, 645-646
- [9] H.W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154-155
- [10] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42-43
- [11] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466
- [12] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363
- [13] a.) W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489-1492; b.) G. Boche, P. Andrews, K. Harms, M. Marsch, K.S. Rangappa, M. Schimeczek, C. Willeke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4925-4930; c.) E.S. Schmidt, A. Jokisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9758-9759.; d.) A. Sundermann, M. Reiher, W.W. Schoeller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 305-310; e.) A. Schmidpeter in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), Georg Thieme Verlag Stuttgart; f.) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71-106; g.) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2059-2064; h.) C. Heinemann,

- W.A. Herrmann, W. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 73-84; i.) Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, T. Itoh, K. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 983-995; j.) D. Gudat, T. Ganz-Eichler, M. Nieger, *Chem. Comm.* **2004**, 21, 2434-2435
- [14] a.) C. Cui, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 4274-4276; b.) N.J. Hardman, B.E. Eichler, P.P. Power, *Chem. Comm.* **2000**, 1991-1992; c.) M.S. Hill, P.B. Hitchcock, *Chem. Comm.* **2004**, 1818-1819; d.) M.S. Hill, P.B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273-277
- [15] a.) W.A. Herrmann, *Angew Chem.* **2002**, 114, 1342-1363; b.) V. Cesar, S. Bellemine-Laponnaz, H.L. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619-936
- [16] D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 534-541
- [17] V. Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5240-5245
- [18] a.) C. Heinemann, T. Müller, Y. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023-2038; b.) C. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2039-2046; c.) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, D.A. Dixon, R.L. Harlow, W.T. Klooster, T.F. Koetzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6812-6822
- [19] a.) W.A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256-2282; b.) M. Driess, H.J. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900-929; c.) T. Westkamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2573-2576
- [20] A.J. Arduengo III, J.R. Göerlich, W.J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027-11028
- [21] R.W. Alder, P.R. Allen, M. Murray, A.G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1221-1223
- [22] a.) E. Jungermann, J.J. McBride, Jr., R. Clutter, H. Mais, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 606-610; b.) M. Halmann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3270-3271
- [23] S. Fleming, M.K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2534-2540
- [24] B.E. Maryanoff, R.O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3475-3480
- [25] R.W. Kopp, A.C. Bond, R.W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3046-3050
- [26] A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumanov, Y.T. Struchkov, T.V. Gryaznova, Y.B. Mikhailov, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1992**, 298, 369-370

- [27] a.) A.H. Cowley, R.A. Kemp, J.C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4289-4293; b.) I.A. Litvinov, V.A. Naumov, T.V. Gryaznova, A.M. Kibardin, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1990**, *324*, 623-625; c.) M. Denk, S. Gupts, R. Ramachandran, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *50*, 9025-9028
- [28] M. Sanchez, M.R. Mazières, J. Bellan, R. Wolf, *Phosphorus Sulphur* **1986**, *26*, 97-99
- [29] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Dalton Trans.* **1989**, 693-700
- [30] a.) M. Sanchez, M.R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf, in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), **1990**, *Georg Thieme Verlag Stuttgart*; b.) A.H. Cowley, R. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367-382; c.) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71-106
- [31] a.) W.W. Schoeller, T. Busch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 971-973; b.) W.W. Schoeller, U. Tubbesing, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *343*, 49-55
- [32] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1984**, *23*, 272-295
- [33] a.) A.H. Cowley, R. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367-382; b.) M. Sanchez, M.R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, **1990**, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), *Georg Thieme Verlag Stuttgart*
- [34] a.) C.W. Schultz, R.W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3042-3046; b.) N. Burford, C.A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2416-2419; c.) N. Burford, P.J. Ragogna, R. McDonald, M.J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**; *125*, 14404-14410
- [35] a.) R. Reed, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 464-466; b.) C. Payraastre, Y. Madaule, J.G. Wolf, T.C. Kim, M.-R. Mazières, R. Wolf, M. Sanchez, *Heteroat. Chem.* **1992**, *3*, 157-162; c.) W. Becker, R. Schmutzler, *Phosphor. Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1988**, *37*, 231-239; d.) W. Becker, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphor. Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *42*, 21-35
- [36] N.J. Hardman, M.B. Abrams, M.A. Pribisko, T.M. Gilbert, R.L. Martin, G.J. Kubas, R.T. Baker, *Angew. Chem.* **2004**, *115*, 1989-1992
- [37] M. Sanchez, M.R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in: *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry*, **1990**, (Hrsg: M. Regitz, O.J. Scherer), *Georg Thieme Verlag Stuttgart*



- [38] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414-3425
- [39] a.) R. Oberdörfer, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2397-2401; b.) A. Holderberg, *Diplomarbeit*, Universität Bonn; c.) D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1989**, 693-700; d.) K. Takano, H. Tsumura, H. Nakazawa, M. Kurakata, T. Hirano, *Organomet.* **2000**, *19*, 3323-3331; e.) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 71-106
- [40] M.K. Denk, S. Gupta, A.J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 41-49
- [41] D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1087-1094
- [42] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, **1986**, John Wiley & Sons, 1. Auflage
- [43]  $d(\text{PCI}) = 2,11 \pm 0,08 \text{ \AA}$  Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach PCI-Abständen in Chlorphosphanen  $\text{R}_2\text{P-Cl}$
- [44] A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumanov, Y. T. Struchkov, T.V. Gryaznova, Y.B. Mikhailov, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1992**, *298*, 330ff.
- [45] C.J. Carmalt, V. Lomeli, G.B. McBurnett, A.H. Cowley, *J. Chem. Soc. Commun.* **1997**, 2095-2096
- [46] a.) D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2002**, *112*, 3211-3214; b.) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. du Mont, *J. Am Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3946-3955
- [47] S. Burck, *Diplomarbeit*, Bonn **2002**
- [48] a.) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6801-6806; b.) R.G. Pearson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 8440-8441
- [49] A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumov, Iu.T. Struchkov, T.V. Gryaznova, Yu.B. Mikhailov, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1988**, *298*, 369-373
- [50] M.K. Denk, S. Gupta, R. Ramachandran, *Tetrahedron Let.* **1996**, *37*, 9025-9028
- [51] H.H. Karsch, P.A. Schlüter, F. Bienlein, M. Herker, E. Witt, A. Sladek, M. Heckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 295-309
- [52] A.H. Cowley, C.J. Carmalt, V. Lomeli, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096
- [53] a.) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1966-1969; b.) D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Comm.* **2004**, 2434-2435; c.) T.

- Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Heteroatom Chem.* **2005**, *16*, 327-338; d.) T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1162-1173
- [54] M. Haaf, A. Schmiedl, T.A. Schmedake, D.R. Powell, A.J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714-12719
- [55] T. Gans-Eichler, D. Gudat, K. Nättinen, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1162-1173
- [56] A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumov, Yu.Ya. Efremov, T.V. Gryaznova, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *297*, 376-379
- [57] a.) K. Sakakibara, M. Yamashita, K. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 959-962; b.) V.A. Jones, S. Sriprang, M. Thornton-Pett, T.P. Kee, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 199-218
- [58] a.) L. Ackermann, R. Born, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2497-2500; b.) L. Ackermann, R. Born, J.H. Spatz, D. Meyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7382-7386
- [59] V.L. Voss, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1980**, *50*, 1000-1008
- [60] a.) V.L. Foss, N.V. Lukashev, Yu.E. Tsvetkov, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1982**, *52*, 1942-1945; b.) V.L. Foss, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1980**, *50*, 1000-1008; c.) A.M. Kibardin, I.A. Litvinov, V.A. Naumov, Yu.Ya. Efremov, T.V. Gryaznova, A.N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *297*, 376-379; d.) M.R. Marre, M. Sanchez, R. Wolf, *Phos. Sulf.* **1982**, *13*, 327-330; d.) M.R. Marre, M. Sanchez, J.F. Brazier, R. Wolf, J. Bellan, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 456-468
- [61] a.) V.L. Foss, Yu.A. Veits, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *121*, C27-C28; b.) V.L. Foss, N.V. Lukashev, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1980**, *50*, 1236-1246
- [62] a.) V.J. Blazis, K.J. Koeller, C.D. Spilling, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 931-940; b.) V.J. Blazis, A. De La Cruz, K.J. Koeller, C.D. Spilling, *Phosphorus, Silicon, Sulfur Rel. Elem.* **1993**, *75*, 159-162; c.) M.A. Pudovik, A.N. Pudovik, *J. Gen. Chem. Russ.* **1973**, *10*, 2138-2140
- [63] V.M.S. Gil, W. von Philippsborn, *Magn. Res. Chem.* **1989**, *27*, 409-430

- [64] E.L. Doyle, F. Garcia, S.M. Humphrey, R.A. Kowenicki, L. Riera, A.D. Woods, D.S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 807-812
- [65] Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach PO-Abständen in Phosphanen R<sub>2</sub>P-OR
- [66] Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach PO-Abständen in Phosphanoxiden HR<sub>2</sub>P=O
- [67] a.) S.L. Renard, J. Fisher, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, T.P. Kee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 14, 2921-2932; b.) S.L. Renard, T.P. Kee, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 516-521; c.) J.-M. Brunel, R. Villard, G. Buono, *Tetrahedron Let.* **1999**, 40, 4669-4672; d.) C.A. De Parrodi, G.E. Moreno, L. Quintero, E. Juaristi, *Tetrahedron Asymm.* **1998**, 9, 2093-2099
- [68] I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Chudakova, N.M. Khvoynova, A. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Organometallics* **2004**, 23, 3714-3718
- [69] A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, 101 Aufl., de Gruyter
- [70] a.) O.J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137-1155; b.) M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 1038-1047
- [71] J.S. Figueroa, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13916-13917
- [72] Im folgenden werden Verbindungen, bei denen eine PP-Bindung vorliegt als *Diphosphane* bezeichnet, diese sind nicht zu verwechseln mit *Bisphosphanen*, welche zwei Phosphanylgruppen enthalten, die aber nicht direkt über eine PP-Bindung verknüpft sind.
- [73] S. Fliszár, *Atoms, Chemical Bonds and Bond Dissociation Energies, Lecture Notes in Chemistry*, **1994**, Springer Verlag, Berlin, Vol. 63
- [74] J.R. Durig, Z. Shen, W. Zhao, *J. Mol. Struct.* **1996**, 375, 95-104
- [75] J.R. Durig, L.A. Carrara, J.D Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2688-2693
- [76] H.R.G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1194-1202
- [77] J. Niemann, W.W. Schoeller, V. von der Gönna, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1559-1561

[78] a.) B. Cetinkaya, A. Hudson, Andrew; M.F.Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 11, 609-610; b.) J.-P. Bezombes, K.B. Borisenko, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J.E. Nycz, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *Dalton Trans.* **2004**, 13, 1980-1988; c.) J.-P. Bezombes, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J.E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 4, 499-501; d.) S.L. Hinchley, C.A. Morrison, D.W.H. Rankin, C.L.B. Macdonald, R.J. Wiacek, A. Voigt, A.H. Cowley, M.F. Lappert, G. Gundersen, J.A.C. Clyburne, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9045-9053; e.) S.L. Hinchley, C.A. Morrison, D.W.H. Rankin, C.L.B. Macdonald, R.J. Wiacek, A.H. Cowley, M.F. Lappert, G. Gundersen, J.A.C. Clyburne, P.P. Power, *Chem. Comm.* **2000**, 20, 2045-2046, f.) M.J.S. Gynane, A. Hudson, M.F. Lappert, P.P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 12, 2428-2433; g.) M.J.S. Gynane, A. Hudson, M.F. Lappert, P.P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 623-624

[79] J.G. Verkade, L. Quin, *Phosphorus 31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* **1987**, Weinheim VCH, 224ff.

[80] Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche nach PP-Abständen in Diphosphanen  $R_2P-PR_2$

[81] a.) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 1-52; b.) F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 954-960

[82] a.) F. Mathey, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci. Ser.* **1969**; 269;1066-1068; b.) F. Nief, F. Mathey, *Chem. Comm.* **1988**, 12, 770-771; c.) M. Westerhausen. C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organomet.* **2000**, 19, 2393-2396; d.) M. Westerhausen. C. Gückel, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1741-1750; e.) M. Westerhausen. M.W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2388-2407

[83] a.) M. Visseaux, F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 647, 139-144; b.) F. Nief, D. Turcitu, L. Ricard, *Chem. Comm.* **2002**, 15, 1646-1647; c.) D. Turcitu, F. Nief, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4916-4923

[84] M. Westerhausen, M.H. Digeser, C. Gückel, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Organomet.* **1999**, 18, 2491-2496

[85] T. Douglas, K.H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1394-1395

[86] M. Westerhausen, M.W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2398-2407

- [87] J.P. Albrand, H.G. Fauchert, D. Gagnaire, J.B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *38*, 521-523
- [88] a.) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1-52; b.) F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 25-30
- [89] V. Caliman, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536/537*, 273-279
- [90] R. Bartsch, P.B. Hitchcock, J.F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C31-C35
- [91] M.B. Abrahams, B.L. Scott, R.T. Baker, *Organomet.* **2000**, *19*, 4944-4956
- [92] T.Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Heteroatom Chem.* **2005**, *16*, 327-338
- [93] PAs-Einfachbindung:  $2,34 \pm 0,03$  Å; PSb-Einfachbindung:  $2,53 \pm 0,02$  Å; Ergebnis einer CSD-Datenbank Recherche für  $R_2P-ER_2$ . Bei der Beurteilung der Daten muss jedoch berücksichtigt werden, dass nur wenige Daten vergleichbarer Verbindungen zur Verfügung stehen.
- [94] Bindungslängen werden in diesem Fall aus der Summe der Kovalenzradien für  $ER_3$  berechnet:  $d(PP) = 2,20$  Å,  $d(PAs) = 2,31$  Å,  $d(PSb) = 2,51$  Å; aus: A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, *101. Aufl.*, Walter de Gruyter
- [95] a.) J. Cieslak, S.L. Beaucage, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10123-10129; b.) F. Ferreira, J.-J. Vasseur, F. Morvan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6287-6290
- [96] H.J. Cristau, F. Plenat, *Chem. Organophosphorus Compd.* **1994**, *3*, 45-183
- [97] G. Elsner, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th. Ed. Vol. 13/EI, **1980**, 129ff.
- [98] F. Mathey, *Science of Synthesis* **2002**, *9*, 553-600
- [99] a.) N. Burford, D.E. Herbert, P.J. Ragogna, R. McDonald, M.J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17067-17073; b.) N. Burford, P.J. Ragogna, R. McDonald, M.J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404-14410
- [100] H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, J.A. Nash, *Dalton Trans.* **1980**, *2*, 240-244
- [101] a.) V.L. Foss, Yu.A. Veits, I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. USSR* **1978**, *48*, 1558-1561; b.) W. Wolfsberger, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 167-174

- [102] M. Drieß, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746-1748
- [103] S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. Du Mont, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3946-3955
- [104] a.) K. Forissier, L. Ricard, Carmichael, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1999**, 1273-1274; b.) M. Westerhausen, M.W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2398-2407
- [105] a.) J. Mason, *Multinuclear NMR*, **1987**, Plenum Press, 281; b.) C.J. Carrano, A.H. Cowley, D.M. Giolando, R.A. Jones, C.M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2709-2714
- [106] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organomet.* **2000**, *19*, 4899-4903
- [107] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Chem. Comm.* **1999**, 1273-1274
- [108] a.) H. Lang, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C48-C50; b.) J.-P. Bezombes, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J.E. Nycz, *Dalton Trans.* **2004**, 499-501; c.) S. Burck, J. Daniels, D. Gudat, T. Gans-Eichler, K. Nättinen, M. Nieger; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1403-1412
- [109] Die entsprechende  $^2J_{PP}$ -Kopplung auf dem  $^{31}P$ -NMR-Signal des Diazaphospholenrests ist nicht aufgelöst.
- [110] C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J.C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2567-2573
- [111] a.) D.W. Macomber, R.D. Rogers, *Organomet.* **1985**, *4*, 1485-1487; b.) I.R. Lyatifov, G.M. Jafarov, V.N. Babin, P. V. Petrovskii, V.D. Zagorevskii, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 223-230
- [112] M.J. Bennett Jr., F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard, S.M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4371-4376
- [113] R.J. Baker, C. Jones, J.A. Platts, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10534-10535
- [114] A.H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 105-109
- [115] R.P. Davies, M.G. Martinelli, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 348-352

- [116] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, W.W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1779-1780
- [117] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3211-3214
- [118] H. Dorn, R.A. Singh, J.A. Massey, J.M. Nelson, C.A. Jaska, A.J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669-6678
- [119] a.) H. Schmidbaur, T. Wimmer, A. Grohmann, O. Steigelmann, G. Mueller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1607-1612; b.) A.B. Burg, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3342-3347
- [120] H. Dorn, R.A. Singh, J.A. Massey, J.M. Nelson, C.A. Jaska, A.J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6669-6678
- [121] G. Elsner, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. Vol 13/E1 **1980**, 199ff
- [122] H.-G. Schäfer, W.W. Schoeller, J. Niemann, W. Haug, T. Dabisch, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7481-7484
- [123] Y. Yokoyama, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3485-3490
- [124] A. Haghverdi, *Doktorarbeit* **2000**, Bonn
- [125] a.) W.J. Tang, X.M. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3069; b.) K. Inoguchi, S. Sakuraba, K. Achiwa, *Synlett* **1992**, 169-178; c.) K.V.L. Crepy, T. Imamoto, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 1-40; d.) Y. Yamanoi, T. Imanato, *Rev. Heteroatom Chem.* **1999**, *20*, 227-248
- [126] a.) O.I. Kolodiaznyi, Phosphorus Ylides – *Chemistry and Application in Organic Synthesis*, **1999**, Wiley-VCH, 1. Aufl., 43-51; b.) A.W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, **1993**, Wiley-VCH, 1. Aufl., 116-118
- [127] K. Morita, Z. Suzuki, H. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 2815ff
- [128] M. Kira, T. Iwamoto, *Chemistry of Organic Silicon Compounds* **2001**, *3*, 853-948
- [129] F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* **2001**, Pergamon Press
- [130] A.J. Carty, D.K. Johnson, S.K. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *101*, 5612-5619
- [131] B. Demerseman, P. Le Coupanec, P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, C35-C38

- [132] C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* **1986**, 5, 623-630
- [133] a.) O. Kuhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 693-704; b.) M.M. Rahman, H.Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W.P. Giering, *Organomet.* **1989**, 8, 1-7
- [134] a.) M.-C. Brandys, R.J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4839-4840; b.) M.-C. Brandys, R.J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3946-3950; c.) W.J. Hunks, J. Lapierre, H.A. Jenkins, R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2885-2889; d.) E. Lozano, M. Nieuwenhuyzen, S.L. James, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2644-2651; e.) A.S. DelNegro, S.M. Woessner, B.P. Sullivan, D.M. Dattelbaum, J.R. Schoonover, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5056-5057
- [135] A. Sato, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1722-1724
- [136] a.) Y. Huang, A.E. Sopchik, A.M. Arif, W.G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4031-4039; b.) E. Fluck, K. Bieger, G. Heckmann, F. Weller, H. Boegge, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 90, 59-78; c.) M.S.M. Timmer, H. Ova, D.V. Filippov, G.A. van der Marel, J.H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8231-8234; d.) E. Fluck, P. Kuhm, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 42, 123-134
- [137] Ergebnis einer CSD-Datenbank Recherche nach den CC-Bindungsabständen in Alkynylphosphanen des Typs R<sub>2</sub>PCCR
- [138] M. Duncan, M.J. Gallagher, *Org. Magn. Reson.* **1981**, 15, 37-42
- [139] P.S. Pregosin, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, **1991**, Elsevier, 252
- [140] P.S. Pregosin, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, **1991**, Elsevier, 253
- [141] I.C.F. Vasconcelos, G.K. Anderson, N.P. Rath, C.D. Spilling, *Tetrahedron Asymm.* **1998**, 9, 927-935
- [142] a.) W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, R. Haid, C. Langes, A. Rieder, P. Brügeller, *Polyhedron* **1998**, 17, 3211-3220; b.) L. Dahlenburg, S. Mertel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 221-243



[143] Ergebnis einer CSD-Datenbank Recherche für Komplexe des Typs  $(R_2PCCPR_2)MCl_2$ :  $d(PNi) = 2,15 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $d(PPd) = 2,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $d(PPt) = 2,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$

[144] Ergebnis einer CSD-Datenbank Recherche für Komplexe des Typs  $(R_2PCCPR_2)MCl_2$ :  $d(NiCl) = 2,21 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ;  $d(PdCl) = 2,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ;  $d(PtCl) = 2,36 \pm 0,03 \text{ \AA}$

[145] Ergebnis einer ISCD-Datenbankrecherche für  $R_3C-PR_2$

[146] a.) W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, R. Haid, P. Bruegeller, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2827-2835; b.) R. Haid, R. Gutmann, G. Czermak, C. Langes, W. Oberhauser, H. Kopacka, K.H. Ongania, P. Bruegeller, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 61-67; c.) W. Oberhauser, C. Bachmann, T. Stampfl, R. Haid, C. Langes, A Rieder, P. Bruegeller, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *627*, 143-154; d.) P. Juanatey, A. Suarez, M. Lopez, J.M. Vila, J.M. Ortigueira, A. Fernandez, *Acta Cryst. C* **1999**, *C55*, IUC9900062; e.) W. Oberhauser, C. Bachmann, P. Bruegeller, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *238*, 35-43

[147] a.) V. Yu Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771-1802; b.) R.A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299-328; c.) E. Reisner, V.B. Arion, J. Chioresku, W.F.J. Schmid, *Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2005**, 2355-2364

[148] a.) R.B. King, K.-W. Fu, *Inorg. Chem.* **1986**, *24*, 2386-2389; b.) C. Charrier, N. Maignot, F. Mathey, *Organometallics* **1987**, *6*, 586-591; c.) W.A. Schenck, W. Buchner, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *70*, 189-196

[149] Ergebnis einer Recherche in der CSD-Datenbank für  $(R_2PCCPR_2)W(CO)_4$

[150] D.J. Darensbourg, J.D. Draper, B.J Frost, J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4075ff

[151] a.) R.L. Keiter, M.J. Madigan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 341-346; b.) S.G. Shyu, M. Calligaris, G. Nardin, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3617-3625

[152] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 383-394

[153] a.) C.A. Tolmann, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348; b.) O. Köhl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693-704

- [154] S.-G. Shyu, M. Calligaris, G. Nardin, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3617-3625
- [155] S. Holand, F. Mathey, J. Fischer, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1413-1421; d(PW) = 2,52 Å, d(CW) zwischen 2,30 und 2,44 Å
- [156] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, S. Ichimura, K. Miyoshi, *Organomet.* **1995**, *14*, 4635-4643
- [157] K.B. Dillon, F. Mathey, J.F. Nixon, *Phosphorus – The Carbon Copy*, **1997**, John Wiley & Sons
- [158] F. Mathey, J.P. Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690
- [159] J. Bentham, E.A.V. Ebsworth, H. Moretto, D.W. Rankin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, *11*, 640;
- [160] S. El Chaouch, J.-C. Guillemin, T. Karpati, T. Veszpremi, *Organomet.* **2001**, *20*, 5405-5412
- [161] P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 222-233
- [162] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983-996
- [163] K. Diemert, B. Kottwitz, W. Kuchen, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 291-305
- [164] R.G. Jones, P. Partington, W.J. Rennie, R.M.G. Roberts, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 291-295
- [165] d(PC) = 1,86±0,03 Å; Ergebnis einer CSD-Datenbankrecherche für R<sub>3</sub>C-PR<sub>2</sub>
- [166] T. Haumann, J. Benet-Buchholz, R. Boesse, *J. Mol. Struct.* **1996**, *374*, 299-304
- [167] E.A. Chermyshev, M.D. Reshetova, A.D. Volynskikh, *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, 952-953
- [168] a.) R.C.J. Atkinson, V.C. Gibson, N.J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 313-328;  
b.) T.J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101-3118
- [169] a.) C.C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics* **2000**, *19*, 3818-3823; b.) M.N. Chevykalova, L.F. Manzhukova, N.V. Artemova, Yu.N. Luzikov, I.E. Nifant ev, E.E. Nifant ev, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 78-84
- [170] J.J. Bishop, A. Davidson, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *241*, 27, 241-249

- [171] a.) S. Burck, *Diplomarbeit*, Bonn **2002**; b.) S. Burck, D. Gudat, F. Lissner, K. Nättinen, M. Nieger, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2738-2745
- [172] A.M. Kibardin, T.V. Gryaznova, A.N. Pudovik, *Russ. J. Gen. Chem.* **1996**, 66, 376-382
- [173] a.) Y. Miyake, H. Takada, K. Ohe, S. Uemura, *Perkin Trans. 1* **2000**, 1595-1599; b.) A. Alexakis, S. Mutti, P. Mangeney, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1224-1237
- [174] a.) C. Janiak, N. Kuhn, *Adv. Nitrogen Heterocycles* **1996**, 2, 179-210; b.) F. Nief, *Eur. J. Inorg Chem.* **2001**, 4, 891-904
- [175] a.) P.J. Ragogna, N. Burford, M. Deon, R. McDonald, *Chem. Comm.* **2003**, 9, 1052-1053; b.) N. Burford, M. D'eon, P.J. Ragogna, R. McDonald, M.J. Ferguson, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 734-738
- [176] a.) J. Tirrée, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3115-3117; b.) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6088-6089
- [177] Yu.G. Gololobov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353-1406
- [178] a.) J. Böske, E. Niecke, E. Ocando-Mavarez, J.P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2695-2698; b.) E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 184-200
- [179] a.) O.J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2123-2125; b.) I.Yu. Budilova, N.I. Gusar', Yu.G. Gololobov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1984**, 54, 1771-1774; c.) R. Kalgutkar, A.S. Ionkin, L.D. Quin, P.M. Lahti, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3889-3892
- [180] a.) G. Alcaraz, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1225-1229; b.) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 450-451; c.) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, F. El Anba, G. Manuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3945-3949; d.) J. Tejada, R. Reau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7880-7881
- [181] a.) U. Englert, P. Paetzold, E. Eversheim, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 307ff.; b.) A.H. Cowley, F.B. Gabbai, G. Bertrand, C.J. Carrano, M.R. Bond, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 95-99

- [182] I. Schranz, L.P. Grocholl, L. Stahl, R.J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3037-3041
- [183] A.B. Chaplin, J.A. Harrison, P.J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8407-8417
- [184] a.) J. Tirree, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3115-3117; b.) R.J. Wehmschulte, M.A. Khan, S.I. Hossain, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2756-2762; c.) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088-6089
- [185] a.) M. Mascal, *Chem. Commun.* **1998**, 303-304; b.) F.A. Cotton, L.M. Daniels, G.T. Jordan IV, C.A. Murillo, *Chem. Commun.* **1997**, 1673-1674
- [186] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565-573
- [187] a.) D.J. Cram, *Science* **1988**, *240*, 760-767; b.) J.D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1796-1819 c.) F. Toda, *Adv. Supramol. Chem.* **1992**, *2*, 141-191
- [188] G.N. Koidan, A.P. Marchenko, A.A. Kudryatsev, A.M. Pinchuk, *J. Gen. Chem. USSR* **1982**, *52*, 1779-1787
- [189] M. Blättner, M. Nieger, A. Ruban, W. W. Schoeller, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2876-2879
- [190] a.) J.M. Brunel, G. Buono, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 80-105; b.) J.G. Verkade, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *223*, 1-44; c.) J.L. Methot, W.R. Roush, *Adv. Synth. Cat.* **2004**, *346*, 1035-1050; d.) P.I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5248-5286
- [191] ClH<sub>2</sub>CPPh<sub>2</sub>: J. Fischer, P. Machnitzki, O. Stelzer, *Zeitschr. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 883-894; NCH<sub>2</sub>CPPh<sub>2</sub>: P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5115-5125; Benzyl-PPh<sub>2</sub>: H. Jänsch, S. Kannenberg, G. Boche, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2923-2926; Allyl-PPh<sub>2</sub>: P.W. Clark, et al. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714-1720; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>: P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, J. Fischer, A. Mitschler, L. Ricard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5115-5125
- [192] H. Jaensch, S. Kannenberg, G. Boche, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *15*, 2923-2926
- [193] L. Rius-Reixach, *Diplomarbeit* **2005**, Stuttgart

- [194] C. A. Jaska, A.J. Lough, I. Manners; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1090-1099
- [195] H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz, *Structure Correlation*, **1994**, VCH Verlagsgesellschaft, 1. Auflage
- [196] N. Henze, *Stochastik für Einsteiger*, **1997**, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 164-177
- [197] W. Massa, *Einkristallstrukturbestimmung*, **2005**, Teubner Studienbücher Chemie, 3. Auflage
- [198] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 100-101
- [199] S. Burck, M. Nieger, unveröffentlichte Ergebnisse
- [200] S. Burck, *Diplomarbeit*, **2002**, Bonn; nur *cis,cis*-Konformere berücksichtigt; Berechnungen mit Gaussian 98 durchgeführt auf B3LYP-Niveau mit 6-31G\*-Basissatz
- [201] a.) J.R. Dilworth, N. Wheatley, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 89-158; b.) T. Chivers, R.W. Hiltz, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 201-232; c.) M. Gulea, S. Masson, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 161-198; d.) H. Ulrich, *Sci. Synth.* **2004**, *17*, 117-221
- [202] M.D. Smith, *Sci. Synth.* **2002**, *4*, 13-51
- [203] a.) V. Cesar, S. Bellemin-Laponnaz, L.H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619-636; b.) M.C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron Asym.* **2003**, *14*, 951-961
- [204] a.) K.M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375-1411; b.) H. Shimizu, I. Nagasaki, T. Saito, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5405-5432; c.) P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, S.L. Parisel, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2131-2150; d.) K.V.L. Crepy, T. Imamoto, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 1-40; e.) K.V.L. Crepy, T. Imamoto, *Adv. Synth. Cat.* **2003**, *345*, 79-101; f.) J. Ansell, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 259-268; g.) S. Castillon, C. Claver, Y. Diaz, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 702-713
- [205] D. Gudat, T. Ganz-Eichler, M. Nieger, *Chem. Commun.* **2005**, 2435-2436
- [206] H. tom Dieck, M. Sobova, T. Greiser, *Z. Naturforschung* **1981**, *86b*, 823-832
- [207] H. tom Dieck, M. Zettlitzer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 795-801
- [208] T. Ganz-Eichler, *Diplomarbeit* **2000**, Bonn

- [209] M. Westerhausen, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2000**, *19*, 2393-2396
- [210] M. Westerhausen, M.W. Ossberger, P. Mayer, H. Piotrowski, H. Nöth, *Organometallics* **2004**, *23*, 3417-3424
- [211] M. Westerhausen, C. Gückel, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1741-1750
- [212] F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 333-355
- [213] C. Kayran, F. Konzanoglu, S. Özkar, S. Saldamli, A. Tekkaya, C.G. Kreiter, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 229-236
- [214] D. Drew, J.R. Doyle, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 346-349
- [215] W.A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Vol. 3 Phosphorus, Arsenic, Antimony And Bismuth* **1996**, Thieme Verlag
- [216] F. Mathey, R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 4433-4436
- [217] F. Nief, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1988**, 770-771
- [218] P. Boudjouk, R. Sooriyakumaran, B.-H. Han, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2818-2819
- [219] J.J. Eisch, R.B. King, *Organometallic Synthesis, Transition Metal Compounds Vol. 1*, **1965**, Academic Press New York, 75-78
- [220] T.K. Panda, M.T. Gamer, P.W. Roesky, *Organomet.* **2003**, *22*, 877-878
- [221] M.B. Abrams, B.L. Scott, R.T. Baker, *Organomet.* **2000**, *19*, 4944-2956
- [222] H.A. Zhong, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1378-1399
- [223] S. Hüp, *Doktorarbeit*, **2001**, Bonn
- [224] C.J. Carmalt, V. Lomeli, G.B. McBurnett, A.H. Cowley, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096
- [225] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414-3425

Anhang:

Kristallstrukturen:

**2-Chloro-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]Cl**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat103.

Identification code	gudat103
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> Cl N <sub>2</sub> P
Formula weight	330.78
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 14.9453(3) Å    alpha = 90 deg. b = 7.2778(2) Å    beta = 113.926(2) deg. c = 16.4943(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1639.90(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.340 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.328 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Crystal size	0.60 x 0.35 x 0.25 mm
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.98 to 25.03 deg.
Limiting indices	-17<=h<=17, -7<=k<=8, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	9610 / 2881 [R(int) = 0.0229]
Completeness to theta = 25.00	99.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2881 / 0 / 203
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0433, wR2 = 0.1126
R indices (all data)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1153
Largest diff. peak and hole	1.240 and -0.271 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat103.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2686(1)	5525(1)	2058(1)	27(1)
P(1)	2236(1)	3434(1)	2922(1)	17(1)
N(2)	1524(1)	1903(2)	2181(1)	17(1)
C(3)	2020(1)	304(2)	2132(1)	18(1)
C(4)	2937(1)	293(2)	2749(1)	18(1)
N(5)	3145(1)	1888(2)	3265(1)	18(1)
C(6)	534(1)	2281(2)	1556(1)	16(1)
C(7)	-209(1)	2418(2)	1864(1)	18(1)
C(8)	-1159(1)	2757(3)	1245(1)	23(1)
C(9)	-1360(1)	2979(3)	352(1)	26(1)

C(10)	-614(1)	2841(3)	67(1)	23(1)
C(11)	345(1)	2478(2)	653(1)	18(1)
C(12)	1141(1)	2327(3)	318(1)	23(1)
C(13)	-8(1)	2238(3)	2832(1)	23(1)
C(14)	4105(1)	2245(2)	3955(1)	17(1)
C(15)	4903(1)	2468(2)	3717(1)	20(1)
C(16)	5817(1)	2798(3)	4391(1)	26(1)
C(17)	5939(1)	2913(3)	5272(1)	29(1)
C(18)	5143(1)	2698(3)	5486(1)	27(1)
C(19)	4213(1)	2341(3)	4835(1)	21(1)
C(20)	3355(2)	2095(3)	5088(1)	29(1)
C(21)	4783(1)	2396(3)	2766(1)	25(1)

**1,3-Bis(2'-tert.-butylphenyl)-2-chloro-4,5-dimethyl-1,3,2-diazaphospholen**  
**[17]Cl\*CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat86.

Identification code	gudat86
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> P C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Cl N <sub>2</sub> P - CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formula weight	499.86
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 10.9942(3) Å    alpha = 115.005(2) deg. b = 11.0029(2) Å    beta = 97.615(2) deg. c = 12.6859(3) Å    gamma = 105.485(2) deg.
Volume	1286.29(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.291 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.434 mm <sup>-1</sup>
F(000)	528
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.07 to 27.48 deg.
Limiting indices	-14<=h<=12, -13<=k<=14, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	11453 / 5698 [R(int) = 0.0279]
Completeness to theta = 25.00	99.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5698 / 0 / 282
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.058
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0830
R indices (all data)	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0864
Largest diff. peak and hole	0.328 and -0.302 e.Å <sup>-3</sup>



Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for gudat86.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	5217(1)	5464(1)	3454(1)	14(1)
Cl(1)	3673(1)	6239(1)	2747(1)	24(1)
N(2)	6626(1)	6661(1)	3603(1)	14(1)
C(3)	6975(1)	6285(2)	2494(1)	15(1)
C(31)	8042(2)	7365(2)	2394(1)	22(1)
C(4)	6239(1)	4921(2)	1663(1)	16(1)
C(41)	6292(2)	4073(2)	401(1)	21(1)
N(5)	5333(1)	4278(1)	2147(1)	14(1)
C(6)	7139(1)	8121(2)	4599(1)	15(1)
C(7)	6595(2)	9061(2)	4443(1)	20(1)
C(8)	6963(2)	10466(2)	5343(2)	25(1)
C(9)	7895(2)	10934(2)	6408(1)	26(1)
C(10)	8449(2)	10006(2)	6559(1)	22(1)
C(11)	8101(1)	8565(2)	5676(1)	15(1)
C(12)	8736(1)	7596(2)	5938(1)	17(1)
C(13)	9872(2)	8460(2)	7118(1)	25(1)
C(14)	9317(2)	6837(2)	4922(1)	26(1)
C(15)	7720(2)	6484(2)	6110(2)	24(1)
C(16)	4326(1)	2856(2)	1435(1)	14(1)
C(17)	3257(1)	2741(2)	630(1)	18(1)
C(18)	2187(2)	1466(2)	-27(1)	21(1)
C(19)	2188(2)	306(2)	141(1)	23(1)
C(20)	3268(2)	412(2)	920(1)	20(1)
C(21)	4385(1)	1670(2)	1583(1)	15(1)
C(22)	5537(1)	1687(2)	2441(1)	17(1)
C(23)	6887(2)	2535(2)	2428(2)	24(1)
C(24)	5392(2)	2347(2)	3734(1)	24(1)
C(25)	5511(2)	154(2)	2078(2)	26(1)
C(1)	539(2)	4069(2)	1112(2)	30(1)
Cl(2)	-587(1)	3007(1)	-353(1)	33(1)
Cl(3)	-214(1)	4850(1)	2215(1)	35(1)

## 2-Chloro-1,3-dimesityl-4,5-dimethyl-1,3,2-diazaphospholen [18]Cl

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat135.

Identification code	gudat135
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Cl N <sub>2</sub> P
Formula weight	386.88
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 7.7200(2) \AA    alpha = 90 deg.

	b = 18.7452(6) Å	beta = 97.635(2) deg.
	c = 14.4230(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2068.69(10) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.242 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.270 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	824	
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.20 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
Theta range for data collection	3.05 to 27.48 deg.	
Limiting indices	-10<=h<=9, -20<=k<=24, -18<=l<=18	
Reflections collected / unique	13602 / 4651 [R(int) = 0.0348]	
Completeness to theta = 27.48	98.2 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4651 / 0 / 243	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.938	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0824	
R indices (all data)	R1 = 0.0706, wR2 = 0.0906	
Largest diff. peak and hole	0.456 and -0.304 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat135.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	6265(1)	5989(1)	8308(1)	30(1)
P(1)	5237(1)	5044(1)	7309(1)	21(1)
N(2)	4930(2)	4377(1)	8031(1)	19(1)
C(3)	3175(2)	4320(1)	8233(1)	19(1)
C(4)	2127(2)	4779(1)	7726(1)	20(1)
N(5)	3081(2)	5193(1)	7132(1)	20(1)
C(6)	6206(2)	3828(1)	8311(1)	17(1)
C(7)	6378(2)	3272(1)	7683(1)	20(1)
C(8)	7517(2)	2714(1)	7971(1)	23(1)
C(9)	8454(2)	2695(1)	8863(1)	23(1)
C(10)	8279(2)	3265(1)	9457(1)	23(1)
C(11)	7176(2)	3839(1)	9204(1)	20(1)
C(12)	7049(2)	4442(1)	9875(1)	29(1)
C(13)	9572(3)	2061(1)	9172(1)	37(1)
C(14)	5341(2)	3263(1)	6719(1)	27(1)
C(15)	2281(2)	5666(1)	6415(1)	20(1)
C(16)	1608(2)	6325(1)	6648(1)	22(1)
C(17)	837(2)	6761(1)	5926(1)	25(1)
C(18)	770(2)	6571(1)	4990(1)	24(1)
C(19)	1446(2)	5911(1)	4789(1)	24(1)
C(20)	2174(2)	5444(1)	5479(1)	21(1)
C(21)	2775(2)	4710(1)	5229(1)	27(1)
C(22)	-31(2)	7066(1)	4228(1)	36(1)
C(23)	1715(3)	6585(1)	7645(1)	35(1)

C(24)	2715(2)	3776(1)	8920(1)	27(1)
C(25)	207(2)	4891(1)	7717(1)	27(1)

**1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenium-trifluormethansulfonat  
[11]OTf**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat106.

Identification code	gudat106			
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P S			
Formula weight	444.40			
Temperature	123(2) K			
Wavelength	0.71073 Å			
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pnma( No.62)			
Unit cell dimensions	a = 10.2721(3) Å	alpha = 90 deg.	b = 17.4393(8) Å	beta = 90 deg.
	c = 11.7441(5) Å	gamma = 90 deg.		
Volume	2103.82(15) Å <sup>3</sup>			
Z, Calculated density	4, 1.403 Mg/m <sup>3</sup>			
Absorption coefficient	0.278 mm <sup>-1</sup>			
F(000)	920			
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.15 mm			
Diffractometer	Nonius KappaCCD			
Theta range for data collection	3.47 to 27.48 deg.			
Limiting indices	-13<=h<=12, -21<=k<=22, -12<=l<=15			
Reflections collected / unique	10939 / 2463 [R(int) = 0.0337]			
Completeness to theta = 25.00	99.5 %			
Absorption correction	None			
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>			
Data / restraints / parameters	2463 / 0 / 141			
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017			
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0867			
R indices (all data)	R1 = 0.0613, wR2 = 0.0950			
Largest diff. peak and hole	0.262 and -0.282 e.Å <sup>-3</sup>			

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat106.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1666(1)	7500	3516(1)	24(1)
N(2)	621(1)	6828(1)	3937(1)	25(1)
C(3)	-525(2)	7113(1)	4366(2)	36(1)
C(4)	880(2)	6006(1)	3859(1)	23(1)
C(5)	1680(2)	5672(1)	4677(1)	27(1)
C(6)	1942(2)	4893(1)	4551(2)	34(1)
C(7)	1421(2)	4480(1)	3661(2)	37(1)
C(8)	601(2)	4824(1)	2892(2)	36(1)

C(9)	301(2)	5601(1)	2972(1)	28(1)
C(10)	-630(2)	5965(1)	2148(2)	47(1)
C(11)	2237(2)	6128(1)	5652(2)	41(1)
S(1)	5862(1)	7500	5019(1)	34(1)
O(1)	4507(2)	7500	4717(2)	37(1)
O(2)	6554(1)	6804(1)	4762(1)	51(1)
C(1)	5831(3)	7500	6565(3)	43(1)
F(1)	7039(2)	7500	6991(2)	70(1)
F(2)	5217(1)	6887(1)	6973(1)	70(1)

### 1,3-Di-mesityl-1,3,2 diazaphospholen-2-oxid [20]

Table 1. Crystal data and structure refinement for .

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O P
Formula weight	340.39
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073
Crystal system, space group	monoclinic, P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 21.942 Å    alpha = 90 deg. b = 11.062 Å    beta = 99.95 deg. c = 15.657 Å    gamma = 90 deg.
Z	8
Absorption coefficient	0.155 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1456
Theta range for data collection	2.63 to 27.58 deg.
Limiting indices	-28<=h<=28, -14<=k<=14, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	8600 / 7554
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8600 / 0 / 442
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0683, wR2 = 0.1467
R indices (all data)	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1403

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat90\_m. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	572(1)	2767(1)	1763(1)	24(1)
P(2)	5843(1)	0.6378(1)	2608(1)	24(1)
O(1)	794(1)	1895(1)	2457(1)	38(1)
O(2)	5647(1)	7232(1)	3223(1)	37(1)
N(1)	1019(1)	3901(1)	1554(1)	21(1)
N(2)	1(1)	3707(1)	1880(1)	22(1)
N(3)	6283(1)	5201(1)	2964(1)	24(1)
N(4)	5321(1)	5499(1)	2009(1)	22(1)

C(1)	758(1)	5037(2)	1700(1)	20(1)
C(2)	193(1)	4930(2)	1894(1)	20(1)
C(3)	5441(1)	4255(2)	2186(1)	24(1)
C(4)	5977(1)	4091(2)	2719(1)	24(1)
C(5)	-580(1)	3346(2)	2111(1)	19(1)
C(6)	-670(1)	3482(2)	2969(1)	20(1)
C(7)	-1238(1)	3141(2)	3175(1)	21(1)
C(8)	-1708(1)	2650(2)	2559(1)	23(1)
C(9)	-1603(1)	2528(2)	1715(1)	24(1)
C(10)	1045(1)	2880(2)	1473(1)	23(1)
C(11)	-168(1)	3984(2)	3656(1)	27(1)
C(12)	-2305(1)	2236(2)	2818(2)	32(1)
C(13)	-965(1)	2751(2)	540(1)	34(1)
C(14)	1569(1)	3768(2)	1180(1)	18(1)
C(15)	1516(1)	3744(2)	276(1)	21(1)
C(16)	2053(1)	3604(2)	-73(1)	22(1)
C(17)	2633(1)	3492(2)	448(1)	20(1)
C(18)	2669(1)	3541(2)	1343(1)	20(1)
C(19)	2144(1)	3681(2)	1723(1)	19(1)
C(20)	897(1)	3851(2)	-312(1)	29(1)
C(21)	3206(1)	3342(2)	52(1)	25(1)
C(22)	2192(1)	3748(2)	2694(1)	30(1)
C(23)	4741(1)	5902(2)	1511(1)	19(1)
C(24)	4733(1)	6399(2)	690(1)	22(1)
C(25)	4162(1)	6704(2)	198(1)	25(1)
C(26)	611(1)	6532(2)	502(1)	25(1)
C(27)	3638(1)	6059(2)	1329(1)	25(1)
C(28)	4196(1)	5744(2)	1851(1)	23(1)
C(29)	5321(1)	6581(2)	329(1)	31(1)
C(30)	2998(1)	6844(2)	-52(2)	35(1)
C(31)	4207(1)	5258(2)	2752(1)	33(1)
C(32)	6860(1)	5271(2)	3557(1)	20(1)
C(33)	6859(1)	5181(2)	4450(1)	21(1)
C(34)	7427(1)	5243(2)	5007(1)	23(1)
C(35)	7980(1)	5415(2)	4704(1)	23(1)
C(36)	7964(1)	5502(2)	3814(1)	23(1)
C(37)	7408(1)	5417(1)	3231(1)	22(1)
C(38)	6267(1)	5037(2)	4798(1)	30(1)
C(39)	8584(1)	5533(2)	5332(1)	30(1)
C(40)	7410(1)	5478(2)	2268(1)	33(1)

---

### Bis(1,3-di-mesityl-1,3,2 diazaphosphen)-2-oxid [19]

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat79.

Identification code	gudat79
Empirical formula	C40 H48 N4 O P2
Formula weight	662.76
Temperature	123(2) K

Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 21.0095(7) Å    alpha = 90 deg. b = 11.5607(4) Å    beta = 116.003(2) deg. c = 16.6932(7) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3644.1(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.208 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.156 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1416
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.01 to 27.48 deg.
Limiting indices	-17<=h<=27, -14<=k<=12, -21<=l<=13
Reflections collected / unique	9507 / 4052 [R(int) = 0.0329]
Completeness to theta = 27.48	96.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4052 / 0 / 219
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1019
R indices (all data)	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1077
Largest diff. peak and hole	0.235 and -0.291 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat79.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	5000	3223(1)	7500	21(1)
P(1)	5545(1)	3840(1)	7140(1)	17(1)
N(2)	6359(1)	3540(1)	7967(1)	20(1)
C(3)	6605(1)	2435(1)	7879(1)	23(1)
C(4)	6200(1)	1963(1)	7090(1)	22(1)
N(5)	5642(1)	2701(1)	6555(1)	19(1)
C(6)	6834(1)	4361(1)	8593(1)	19(1)
C(7)	7159(1)	5203(1)	8293(1)	22(1)
C(8)	7638(1)	5957(1)	8915(1)	23(1)
C(9)	7816(1)	5878(1)	9822(1)	23(1)
C(10)	7485(1)	5031(1)	10096(1)	23(1)
C(11)	6990(1)	4270(1)	9496(1)	21(1)
C(12)	6638(1)	3369(1)	9817(1)	26(1)
C(13)	8353(1)	6689(1)	10479(1)	31(1)
C(14)	7009(1)	5283(2)	7327(1)	28(1)
C(15)	5169(1)	2417(1)	5648(1)	20(1)
C(16)	5198(1)	3079(1)	4960(1)	23(1)
C(17)	4726(1)	2816(1)	4085(1)	28(1)
C(18)	4241(1)	1914(1)	3882(1)	29(1)
C(19)	4237(1)	1261(1)	4579(1)	27(1)
C(20)	4692(1)	1499(1)	5463(1)	23(1)

C(21)	4639(1)	800(1)	6193(1)	30(1)
C(22)	3732(1)	1651(2)	2927(1)	47(1)
C(23)	5732(1)	4030(1)	5149(1)	28(1)

### Bis(1,3-bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2 diazaphospholen)-2-oxid [21]

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat131.

Identification code	gudat131			
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>43</sub> N <sub>5</sub> O P <sub>2</sub>			
Formula weight	647.71			
Temperature	123(2) K			
Wavelength	0.71073 Å			
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)			
Unit cell dimensions	a = 12.3149(4) Å    alpha = 90 deg. b = 15.8322(4) Å    beta = 96.259(2) deg. c = 17.8056(4) Å    gamma = 90 deg.			
Volume	3450.90(16) Å <sup>3</sup>			
Z, Calculated density	4, 1.247 Mg/m <sup>3</sup>			
Absorption coefficient	0.164 mm <sup>-1</sup>			
F(000)	1376			
Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.05 mm			
Diffractometer	Nonius KappaCCD			
Theta range for data collection	2.98 to 25.03 deg.			
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 21			
Reflections collected / unique	30522 / 6088 [R(int) = 0.0850]			
Completeness to theta = 25.03	99.8 %			
Absorption correction	None			
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>			
Data / restraints / parameters	6088 / 0 / 424			
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022			
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0560, wR2 = 0.1246			
R indices (all data)	R1 = 0.1129, wR2 = 0.1494			
Largest diff. peak and hole	0.970 and -0.336 e.Å <sup>-3</sup>			

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat131.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	5067(2)	2249(1)	6026(1)	28(1)
P(1)	5382(1)	2843(1)	5290(1)	25(1)
N(2)	5968(2)	2100(2)	4777(1)	26(1)
C(3)	5206(3)	1721(2)	4222(2)	29(1)
C(4)	4250(3)	2115(2)	4158(2)	29(1)
N(5)	4253(2)	2799(2)	4656(1)	26(1)
C(6)	7067(3)	1795(2)	4918(2)	26(1)
C(7)	7935(3)	2317(2)	4777(2)	30(1)

C(8)	8990(3)	1992(2)	4877(2)	37(1)
C(9)	9182(3)	1166(2)	5103(2)	39(1)
C(10)	8318(3)	667(2)	5254(2)	36(1)
C(11)	7250(3)	965(2)	5182(2)	28(1)
C(12)	6335(3)	422(2)	5405(2)	38(1)
C(13)	7741(3)	3212(2)	4498(2)	42(1)
C(14)	3378(3)	3406(2)	4601(2)	27(1)
C(15)	2375(3)	3190(2)	4851(2)	29(1)
C(16)	1531(3)	3783(2)	4765(2)	37(1)
C(17)	1679(3)	4562(2)	4444(2)	41(1)
C(18)	2679(3)	4771(2)	4201(2)	38(1)
C(19)	3544(3)	4196(2)	4271(2)	32(1)
C(20)	4611(3)	4422(2)	3987(2)	43(1)
C(21)	2187(3)	2332(2)	5186(2)	42(1)
P(1')	4769(1)	2734(1)	6816(1)	25(1)
N(2')	5924(2)	2635(2)	7424(1)	24(1)
C(3')	5929(3)	1903(2)	7868(2)	29(1)
C(4')	4974(3)	1519(2)	7795(2)	28(1)
N(5')	4209(2)	1939(2)	7278(1)	24(1)
C(6')	6793(3)	3233(2)	7466(2)	26(1)
C(7')	7782(3)	3025(2)	7188(2)	29(1)
C(8')	8598(3)	3633(2)	7221(2)	38(1)
C(9')	8444(3)	4421(2)	7519(2)	43(1)
C(10')	7476(4)	4613(2)	7800(2)	44(1)
C(11')	6634(3)	4029(2)	7783(2)	31(1)
C(12')	5581(3)	4228(2)	8102(2)	46(1)
C(13')	7970(3)	2153(2)	6885(2)	40(1)
C(14')	3070(3)	1717(2)	7179(2)	25(1)
C(15')	2754(3)	962(2)	6811(2)	27(1)
C(16')	1654(3)	758(2)	6722(2)	33(1)
C(17')	890(3)	1287(2)	6987(2)	38(1)
C(18')	1215(3)	2032(2)	7350(2)	36(1)
C(19')	2305(3)	2259(2)	7455(2)	29(1)
C(20')	2659(3)	3062(2)	7867(2)	39(1)
C(21')	3576(3)	390(2)	6504(2)	36(1)
N(1A)	882(3)	4530(2)	6560(2)	57(1)
C(1A)	1759(4)	4654(2)	6464(2)	38(1)
C(2A)	2889(3)	4824(2)	6344(2)	40(1)

---

**1,3-Bis-(2'-tert.-butylphenyl) -4,5-dimethyl-1,3,4-diazaphospholenium-tetra-chlorogallanat [17]GaCl<sub>4</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat90\_m.

Identification code	gudat90
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> Ga N <sub>2</sub> P
Formula weight	591.01
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å / MoKα
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)



Unit cell dimensions	a = 10.1559(2) Å    alpha = 90 deg. b = 9.4609(2) Å    beta = 98.102(1) deg. c = 28.6877(7) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2728.92(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.439 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.474 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1216
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.15 mm
Theta range for data collection	2.96 to 27.48 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -12<=k<=11, -30<=l<=37
Reflections collected / unique	14785 / 6068 [R(int) = 0.0473]
Completeness to theta = 27.48	97.3 %
Absorption correction	Empirical with multiple refl.
Max. and min. transmission	0.8660 and 0.8144
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6068 / 0 / 291
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.918
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0732
R indices (all data)	R1 = 0.0645, wR2 = 0.0792
Largest diff. peak and hole	0.843 and -0.544 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat90\_m. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	2851(1)	1296(1)	6579(1)	19(1)
P(1)	5589(1)	5327(1)	5704(1)	18(1)
C(3)	7273(2)	5389(3)	6530(1)	17(1)
C(4)	7701(2)	3988(3)	6594(1)	22(1)
C(5)	8950(3)	3680(3)	6826(1)	29(1)
C(6)	9752(3)	4784(3)	7012(1)	31(1)
C(7)	9323(2)	6155(3)	6943(1)	27(1)
C(8)	8086(2)	6531(3)	6693(1)	20(1)
C(9)	7786(2)	8131(3)	6636(1)	26(1)
C(10)	8991(3)	8877(3)	6474(1)	50(1)
C(11)	7549(3)	8717(3)	7120(1)	52(1)
C(12)	6581(3)	8520(3)	6279(1)	31(1)
C(13)	4804(2)	5663(3)	6512(1)	15(1)
C(14)	4896(2)	5754(3)	7032(1)	21(1)
C(15)	3662(2)	5642(3)	6189(1)	15(1)
C(16)	2266(2)	5684(3)	6291(1)	20(1)
C(18)	2975(2)	5283(3)	5324(1)	16(1)
C(19)	2655(2)	3862(3)	5236(1)	22(1)
C(20)	1762(2)	3481(3)	4849(1)	25(1)
C(21)	1187(2)	4518(3)	4552(1)	24(1)
C(22)	1499(2)	5915(3)	4647(1)	23(1)
C(23)	2407(2)	6376(3)	5032(1)	18(1)
C(24)	2652(2)	7982(3)	5082(1)	22(1)

C(25)	2941(4)	8576(3)	4614(1)	56(1)
C(26)	3741(3)	8453(3)	5459(1)	48(1)
C(27)	1344(3)	8666(3)	5189(1)	51(1)
N(2)	5913(2)	5526(2)	6285(1)	15(1)
N(17)	3966(2)	5496(2)	5740(1)	15(1)
Cl(28)	4588(1)	2003(1)	6271(1)	29(1)
Cl(29)	2736(1)	2459(1)	7223(1)	34(1)
Cl(30)	3016(1)	-939(1)	6731(1)	33(1)
Cl(31)	1095(1)	1721(1)	6069(1)	29(1)

### 1,3-Di-tert.-butyl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [9]PPh<sub>2</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat61.

Identification code	gudat61
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	384.42
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 17.5135(6) Å    alpha = 90 deg. b = 9.9924(3) Å    beta = 98.207(2) deg. c = 12.3098(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2132.18(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.198 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.212 mm <sup>-1</sup>
F(000)	824
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.64 to 25.00 deg.
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 11, -8 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	9178 / 3740 [R(int) = 0.0439]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3740 / 0 / 235
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.039
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0801
R indices (all data)	R1 = 0.0475, wR2 = 0.0846
Largest diff. peak and hole	0.267 and -0.363 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for gudat61.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2863(1)	6163(1)	7551(1)	15(1)
N(2)	3280(1)	4857(1)	8345(1)	18(1)

C(3)	3253(1)	5233(2)	9458(1)	21(1)
C(4)	3073(1)	6509(2)	9600(1)	21(1)
N(5)	2944(1)	7269(1)	8629(1)	17(1)
C(6)	3183(1)	8704(2)	8649(1)	18(1)
C(7)	3999(1)	8851(2)	9269(2)	27(1)
C(8)	2612(1)	9513(2)	9212(2)	26(1)
C(9)	3166(1)	9203(2)	7480(1)	26(1)
C(10)	4009(1)	4194(2)	8095(2)	23(1)
C(11)	4166(1)	2980(2)	8847(2)	37(1)
C(12)	4683(1)	5184(2)	8277(2)	38(1)
C(13)	3882(1)	3727(2)	6907(2)	32(1)
P(2)	1630(1)	5551(1)	7656(1)	17(1)
C(14)	1493(1)	4337(2)	6528(1)	17(1)
C(15)	1022(1)	4500(2)	5527(1)	21(1)
C(16)	948(1)	3494(2)	4742(1)	25(1)
C(17)	1349(1)	2310(2)	4935(2)	28(1)
C(18)	1805(1)	2115(2)	5932(2)	30(1)
C(19)	1868(1)	3101(2)	6727(2)	25(1)
C(20)	1173(1)	7085(2)	7069(1)	16(1)
C(21)	1316(1)	7664(2)	6080(1)	17(1)
C(22)	992(1)	8876(2)	5732(1)	22(1)
C(23)	518(1)	9546(2)	6359(2)	24(1)
C(24)	367(1)	8987(2)	7335(1)	24(1)
C(25)	694(1)	7770(2)	7689(1)	20(1)

### 1,3-Di-mesityl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [10]PPh<sub>2</sub>

Strukturdaten sind unter der Nummer CCDC-232847 im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

### 1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [11]PPh<sub>2</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat100.

Identification code	gudat100
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	480.50
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1) (No.19)
Unit cell dimensions	a = 11.3554(2) Å    alpha = 90 deg. b = 13.9318(2) Å    beta = 90 deg. c = 32.6862(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	5170.99(15) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.234 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.189 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2032

Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.15 mm
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.92 to 26.02 deg.
Limiting indices	-14<=h<=10, -17<=k<=15, -40<=l<=37
Reflections collected / unique	4209 / 9839 [R(int) = 0.0420]
Completeness to theta = 25.00	99.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9839 / 0 / 621
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.917
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0574
R indices (all data)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.0618
Absolute structure parameter	0.01(5)
Largest diff. peak and hole	0.177 and -0.199 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for gudat100.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	8288(1)	5693(1)	4536(1)	21(1)
N(2)	9167(2)	5921(1)	4122(1)	22(1)
C(3)	8744(2)	5461(1)	3767(1)	26(1)
C(4)	7662(2)	5111(1)	3817(1)	25(1)
N(5)	7202(2)	5303(1)	4210(1)	22(1)
C(6)	10229(2)	6479(1)	4126(1)	21(1)
C(7)	11309(2)	6046(1)	4048(1)	23(1)
C(8)	12323(2)	6607(2)	4065(1)	30(1)
C(9)	12269(2)	7573(2)	4166(1)	33(1)
C(10)	11189(2)	7987(2)	4240(1)	32(1)
C(11)	10149(2)	7461(1)	4216(1)	24(1)
C(12)	8980(2)	7944(1)	4280(1)	38(1)
C(13)	11419(2)	4984(1)	3955(1)	32(1)
C(14)	6055(2)	5025(1)	4348(1)	22(1)
C(15)	5351(2)	5718(1)	4537(1)	25(1)
C(16)	4281(2)	5430(2)	4703(1)	30(1)
C(17)	3902(2)	4495(2)	4678(1)	33(1)
C(18)	4591(2)	3827(2)	4478(1)	30(1)
C(19)	5669(2)	4071(1)	4307(1)	25(1)
C(20)	6383(2)	3300(1)	4097(1)	31(1)
C(21)	5716(2)	6763(1)	4571(1)	32(1)
P(2)	9017(1)	4234(1)	4766(1)	24(1)
C(22)	7719(2)	3810(1)	5044(1)	22(1)
C(23)	6994(2)	4402(1)	5281(1)	25(1)
C(24)	6000(2)	4046(1)	5471(1)	28(1)
C(25)	5715(2)	3082(2)	5434(1)	29(1)
C(26)	6431(2)	2480(1)	5210(1)	30(1)
C(27)	7422(2)	2837(1)	5015(1)	26(1)
C(28)	9889(2)	4733(1)	5184(1)	22(1)

C(29)	10749(2)	5412(1)	5097(1)	28(1)
C(30)	11444(2)	5804(2)	5400(1)	33(1)
C(31)	11296(2)	5539(2)	5798(1)	47(1)
C(32)	10468(3)	4854(2)	5892(1)	66(1)
C(33)	9761(2)	4459(2)	5593(1)	44(1)
P(1')	2910(1)	1954(1)	2946(1)	25(1)
N(2')	2103(2)	1887(1)	3387(1)	25(1)
C(3')	2450(2)	2580(1)	3674(1)	33(1)
C(4')	3432(2)	3039(2)	3566(1)	31(1)
N(5')	3881(2)	2707(1)	3189(1)	26(1)
C(6')	1053(2)	1327(2)	3435(1)	26(1)
C(7')	1169(2)	324(2)	3456(1)	33(1)
C(8')	141(3)	-214(2)	3499(1)	45(1)
C(9')	-944(3)	210(2)	3522(1)	50(1)
C(10')	-1041(2)	1204(2)	3509(1)	44(1)
C(11')	-43(2)	1775(2)	3460(1)	30(1)
C(12')	-193(2)	2849(1)	3442(1)	41(1)
C(13')	2355(2)	-148(2)	3443(1)	47(1)
C(14')	4961(2)	3074(2)	3029(1)	24(1)
C(15')	5859(2)	2439(2)	2919(1)	28(1)
C(16')	6912(2)	2811(2)	2772(1)	37(1)
C(17')	7080(2)	3781(2)	2730(1)	41(1)
C(18')	6189(2)	4403(2)	2841(1)	35(1)
C(19')	5126(2)	4072(2)	2993(1)	27(1)
C(20')	4177(2)	4791(1)	3102(1)	40(1)
C(21')	5721(2)	1364(1)	2971(1)	42(1)
P(2')	1863(1)	3014(1)	2537(1)	29(1)
C(22')	2976(2)	2928(2)	2131(1)	27(1)
C(23')	3120(2)	2140(2)	1874(1)	34(1)
C(24')	4044(2)	2090(2)	1602(1)	42(1)
C(25')	4857(2)	2825(2)	1583(1)	52(1)
C(26')	4733(3)	3611(2)	1834(1)	54(1)
C(27')	3787(2)	3668(2)	2100(1)	38(1)
C(28')	713(2)	2192(2)	2352(1)	28(1)
C(29')	-212(2)	2609(2)	2140(1)	43(1)
C(30')	-1133(2)	2064(2)	1994(1)	61(1)
C(31')	-1182(2)	1099(2)	2065(1)	62(1)
C(32')	-283(3)	667(2)	2280(1)	55(1)
C(33')	668(2)	1210(2)	2416(1)	45(1)

**1,3-Di-(2'-tert.-butylphenyl)-4,5-dimethyl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen [17]PPh<sub>2</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat96.

Identification code	gudat96
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	564.66
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 10.8685(1) Å    alpha = 90 deg. b = 14.1893(1) Å    beta = 104.102(1) deg. c = 20.8463(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3117.96(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.203 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.167 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1208
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.04 to 27.48 deg.
Limiting indices	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	67469 / 7127 [R(int) = 0.0461]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7127 / 0 / 363
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.101
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0872
R indices (all data)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0919
Largest diff. peak and hole	0.287 and -0.278 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gdat96.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4720(1)	2537(1)	4219(1)	18(1)
N(2)	5158(1)	1695(1)	3732(1)	20(1)
C(3)	4107(1)	1115(1)	3418(1)	22(1)
C(4)	3000(1)	1508(1)	3444(1)	23(1)
N(5)	3183(1)	2397(1)	3777(1)	21(1)
C(6)	6437(1)	1327(1)	3860(1)	19(1)
C(7)	6705(1)	557(1)	4285(1)	24(1)
C(8)	7892(1)	146(1)	4441(1)	30(1)
C(9)	8826(1)	519(1)	4175(1)	30(1)
C(10)	8558(1)	1282(1)	3748(1)	25(1)
C(11)	7363(1)	1705(1)	3562(1)	19(1)
C(12)	7129(1)	2524(1)	3063(1)	23(1)
C(13)	5979(1)	2337(1)	2483(1)	33(1)
C(14)	6929(1)	3445(1)	3410(1)	27(1)
C(15)	8276(1)	2688(1)	2763(1)	34(1)
C(16)	2158(1)	2885(1)	3962(1)	20(1)
C(17)	1629(1)	2448(1)	4430(1)	27(1)
C(18)	705(1)	2879(1)	4678(1)	32(1)
C(19)	316(1)	3770(1)	4459(1)	34(1)
C(20)	803(1)	4197(1)	3979(1)	30(1)
C(21)	1720(1)	3771(1)	3701(1)	22(1)
C(22)	2176(1)	4285(1)	3149(1)	27(1)

C(23)	3465(1)	4750(1)	3438(1)	39(1)
C(24)	2269(2)	3617(1)	2583(1)	42(1)
C(25)	1239(2)	5062(1)	2832(1)	46(1)
C(26)	4325(1)	244(1)	3057(1)	30(1)
C(27)	1690(1)	1181(1)	3121(1)	33(1)
P(2)	4810(1)	1773(1)	5226(1)	23(1)
C(28)	6520(1)	1983(1)	5566(1)	25(1)
C(29)	7261(1)	1223(1)	5866(1)	31(1)
C(30)	8561(1)	1324(1)	6120(1)	38(1)
C(31)	9144(1)	2177(1)	6074(1)	41(1)
C(32)	8428(1)	2930(1)	5778(1)	37(1)
C(33)	7125(1)	2841(1)	5530(1)	30(1)
C(34)	4078(1)	2730(1)	5609(1)	23(1)
C(35)	4070(1)	3683(1)	5447(1)	28(1)
C(36)	3416(1)	4337(1)	5732(1)	31(1)
C(37)	2768(1)	4050(1)	6195(1)	32(1)
C(38)	2785(1)	3112(1)	6371(1)	32(1)
C(39)	3428(1)	2455(1)	6079(1)	26(1)

### 1,3-Dimesityl-4,5-dimethyl-2-diphenylphosphanyl-1,3,2-diazaphospholen

#### [18]PPh<sub>2</sub>

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat129.

Identification code	gudat129
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	536.60
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 8.3352(2) Å    alpha = 84.171(2) deg. b = 12.3546(3) Å    beta = 82.182(2) deg. c = 14.4201(4) Å    gamma = 84.998(2) deg.
Volume	1459.48(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.221 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.175 mm <sup>-1</sup>
F(000)	572
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.01 to 27.48 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	16759 / 6664 [R(int) = 0.0363]
Completeness to theta = 27.48	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6664 / 0 / 351
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0947
R indices (all data)	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1039
Largest diff. peak and hole	0.276 and -0.232 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for gudat129.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4024(1)	7652(1)	7129(1)	21(1)
N(2)	6038(2)	7424(1)	6732(1)	22(1)
C(3)	6956(2)	8335(1)	6778(1)	23(1)
C(4)	6011(2)	9203(1)	7043(1)	26(1)
N(5)	4341(2)	8986(1)	7199(1)	26(1)
C(6)	6722(2)	6446(1)	6324(1)	22(1)
C(7)	6405(2)	6276(1)	5424(1)	24(1)
C(8)	7042(2)	5313(1)	5043(1)	28(1)
C(9)	8032(2)	4543(1)	5514(1)	28(1)
C(10)	8356(2)	4753(1)	6397(1)	28(1)
C(11)	7710(2)	5680(1)	6822(1)	24(1)
C(12)	8114(2)	5846(1)	7782(1)	28(1)
C(13)	8767(2)	3530(2)	5080(1)	37(1)
C(14)	5455(2)	7127(2)	4848(1)	33(1)
C(15)	3066(2)	9816(1)	7395(1)	24(1)
C(16)	2166(2)	10246(1)	6670(1)	26(1)
C(17)	871(2)	11013(1)	6878(1)	29(1)
C(18)	452(2)	11351(1)	7770(1)	30(1)
C(19)	1384(2)	10925(1)	8469(1)	31(1)
C(20)	2699(2)	10165(1)	8298(1)	29(1)
C(21)	3629(3)	9714(2)	9095(2)	42(1)
C(22)	-985(2)	12153(2)	8003(2)	41(1)
C(23)	2571(2)	9876(2)	5696(1)	35(1)
C(24)	8735(2)	8270(1)	6438(1)	27(1)
C(25)	6457(2)	10340(1)	7098(2)	39(1)
P(2)	3779(1)	6847(1)	8691(1)	25(1)
C(26)	1563(2)	7093(1)	9005(1)	25(1)
C(27)	620(2)	7960(1)	8610(1)	27(1)
C(28)	-1034(2)	8137(1)	8923(1)	29(1)
C(29)	-1771(2)	7442(1)	9630(1)	30(1)
C(30)	-856(2)	6574(2)	10033(1)	34(1)
C(31)	786(2)	6404(1)	9730(1)	31(1)
C(32)	3833(2)	5440(1)	8366(1)	26(1)
C(33)	4880(2)	4638(2)	8764(1)	33(1)
C(34)	4949(2)	3562(2)	8547(2)	40(1)
C(35)	3968(2)	3269(2)	7927(1)	41(1)
C(36)	2910(2)	4050(2)	7531(1)	35(1)
C(37)	2841(2)	5125(1)	7743(1)	28(1)



**1,3-Bis(2',6'-dimethylphenyl)-2-(2',4',6'-tri-tert.butyl-phenyl)-phosphanyl-1,3,2-diazaphosphen [11]PHMes\***

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat124.

Identification code	gudat124
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	572.72
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pnma (No.62)
Unit cell dimensions	a = 9.5741(2) Å    alpha = 90 deg. b = 20.3552(7) Å    beta = 90 deg. c = 17.1583(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3343.86(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.138 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.156 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1240
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.15 to 25.03 deg.
Limiting indices	-11<=h<=8, -24<=k<=24, -19<=l<=20
Reflections collected / unique	14956 / 3035 [R(int) = 0.0653]
Completeness to theta = 25.03	9.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3035 / 10 / 207
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.973
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1158
R indices (all data)	R1 = 0.1038, wR2 = 0.1278
Largest diff. peak and hole	0.242 and -0.270 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat124.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1596(1)	2500	799(1)	39(1)
N(2)	1480(2)	3091(1)	1516(1)	39(1)
C(3)	1610(3)	2821(1)	2273(1)	41(1)
C(4)	1176(4)	3775(2)	1411(1)	52(1)
C(5)	2151(4)	4249(2)	1654(2)	59(1)
C(6)	1809(5)	4908(2)	1557(2)	88(1)
C(7)	571(9)	5077(3)	1209(3)	135(3)
C(8)	-366(7)	4630(4)	968(3)	127(3)
C(9)	-100(4)	3953(3)	1076(2)	81(1)
C(10)	-1184(4)	3445(3)	870(2)	110(2)
C(11)	3533(4)	4059(2)	1982(2)	60(1)
P(2)	4002(1)	2500	459(1)	32(1)
H(2)	3960(50)	3137(12)	740(20)	39 s.o.f.= 0.50

C(21)	4036(3)	2500	-634(2)	25(1)
C(22)	4094(2)	3102(1)	-1064(1)	25(1)
C(23)	4116(3)	3074(1)	-1879(1)	27(1)
C(24)	4115(3)	2500	-2302(2)	23(1)
C(25)	4145(3)	3801(1)	-708(1)	39(1)
C(26)	2829(3)	3937(2)	-224(2)	56(1)
C(27)	4159(4)	4349(1)	-1331(2)	70(1)
C(28)	5482(3)	3893(2)	-225(2)	55(1)
C(29)	4143(4)	2500	-3194(2)	27(1)
C(30)	2818(5)	2843(3)	-3501(2)	42(2) s.o.f.= 0.50
C(31)	5425(5)	2872(3)	-3480(3)	36(1) s.o.f.= 0.50
C(32)	4189(7)	1804(3)	-3526(3)	48(2) s.o.f.= 0.50

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1,3,2-diazaphospholen [10]Phos

Strukturdaten sind unter der Nummer CCDC-232848 im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

### 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1,3,2-diazaphospholen [12]Phos

Table 1. Crystal data and structure refinement for gdat75.

Identification code	gdat75
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	602.79
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 21.2168(5) Å    alpha = 90 deg. b = 14.3508(3) Å    beta = 99.802(1) deg. c = 12.0623(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3619.09(13) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.106 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.147 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1312
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.92 to 25.02 deg.
Limiting indices	-25<=h<=14, -15<=k<=17, -13<=l<=14
Reflections collected / unique	17057 / 6382 [R(int) = 0.0358]
Completeness to theta = 25.02	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6382 / 0 / 379
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.952

Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] R1 = 0.0377, wR2 = 0.0843  
R indices (all data) R1 = 0.0653, wR2 = 0.0915  
Largest diff. peak and hole 0.320 and -0.240 e.Å<sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for gudat75.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2588(1)	4981(1)	7586(1)	18(1)
N(2)	2369(1)	5497(1)	8747(1)	19(1)
C(3)	2850(1)	5522(1)	9692(2)	22(1)
C(4)	3405(1)	5214(1)	9468(2)	23(1)
N(5)	3359(1)	4950(1)	8327(1)	19(1)
C(6)	1730(1)	5815(1)	8786(1)	18(1)
C(7)	1504(1)	6600(1)	8144(2)	22(1)
C(8)	886(1)	6899(1)	8184(2)	29(1)
C(9)	510(1)	6463(1)	8855(2)	31(1)
C(10)	747(1)	5699(1)	9488(2)	27(1)
C(11)	1352(1)	5344(1)	9453(1)	21(1)
C(12)	1569(1)	4468(1)	10117(2)	26(1)
C(13)	1111(1)	3647(1)	9792(2)	35(1)
C(14)	1646(1)	4641(1)	11381(2)	44(1)
C(15)	1917(1)	7149(1)	7465(2)	30(1)
C(16)	2067(1)	8111(1)	7982(2)	53(1)
C(17)	1624(1)	7211(2)	6229(2)	63(1)
C(18)	3932(1)	4794(1)	7856(2)	22(1)
C(19)	4355(1)	4071(1)	8286(2)	25(1)
C(20)	4906(1)	3956(1)	7817(2)	36(1)
C(21)	5033(1)	4507(1)	6950(2)	41(1)
C(22)	4619(1)	5221(1)	6553(2)	35(1)
C(23)	4068(1)	5397(1)	7000(2)	26(1)
C(24)	3661(1)	6254(1)	6629(2)	29(1)
C(25)	3763(1)	6998(1)	7557(2)	35(1)
C(26)	3764(1)	6689(1)	5517(2)	40(1)
C(27)	4252(1)	3436(1)	9252(2)	29(1)
C(28)	4326(1)	2396(1)	9008(2)	41(1)
C(29)	4720(1)	3680(1)	10325(2)	38(1)
P(2)	2045(1)	3500(1)	7398(1)	25(1)
C(30)	2528(1)	3340(1)	6327(2)	25(1)
C(31)	2246(1)	3725(1)	5325(1)	23(1)
C(32)	1634(1)	4154(1)	5369(2)	23(1)
C(33)	1450(1)	4101(1)	6408(2)	23(1)
C(34)	3158(1)	2845(1)	6542(2)	31(1)
C(35)	3098(1)	1796(1)	6321(2)	36(1)
C(36)	2551(1)	3723(1)	4284(2)	31(1)
C(37)	2963(1)	4587(1)	4205(2)	38(1)
C(38)	1232(1)	4581(1)	4342(2)	31(1)
C(39)	797(1)	3884(1)	3631(2)	42(1)

C(40)	825(1)	4444(1)	6682(2)	28(1)
C(41)	310(1)	3688(1)	6601(2)	36(1)

**1,3-Di-mesityl-4,5-dimethyl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1,3,2-diazaphospholen [18]Phos**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gdat138.

Identification code	gdat138
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	546.68
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbc <sub>a</sub> (No.61)
Unit cell dimensions	a = 9.2190(2) Å    alpha = 90 deg. b = 20.3427(5) Å    beta = 90 deg. c = 34.1942(9) Å    gamma = 90 deg.
Volume	6412.8(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.132 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.160 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2368
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.05 mm
Diffractometer	Bruker KappaAPEXII
Theta range for data collection	3.21 to 25.03 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -24 ≤ k ≤ 24, -40 ≤ l ≤ 40
Reflections collected / unique	10474 / 5628 [R(int) = 0.1045]
Completeness to theta = 25.03	99.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5628 / 0 / 351
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.161
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0978, wR <sub>2</sub> = 0.1581
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1608, wR <sub>2</sub> = 0.1833
Largest diff. peak and hole	0.406 and -0.305 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for gdat138.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	6339(1)	3174(1)	1270(1)	25(1)
N(2)	7664(4)	3105(2)	924(1)	25(1)
C(3)	8369(5)	3689(2)	821(1)	28(1)
C(4)	7883(5)	4191(2)	1035(2)	27(1)
N(5)	6783(4)	3985(2)	1296(1)	27(1)
C(6)	7946(5)	2501(2)	720(2)	24(1)

C(7)	8834(5)	2026(2)	887(1)	26(1)
C(8)	9047(5)	1446(2)	679(2)	28(1)
C(9)	8465(6)	1342(3)	311(2)	32(1)
C(10)	635(5)	1838(3)	152(1)	30(1)
C(11)	7347(5)	2420(2)	347(2)	26(1)
C(12)	6392(6)	2933(3)	164(2)	37(1)
C(13)	8743(7)	720(3)	87(2)	52(2)
C(14)	9608(6)	2136(3)	1271(2)	35(1)
C(15)	6035(5)	4460(2)	1536(1)	25(1)
C(16)	4949(6)	4838(2)	1365(2)	29(1)
C(17)	4267(6)	5314(2)	1591(2)	31(1)
C(18)	4627(6)	5411(3)	1979(2)	34(1)
C(19)	5713(6)	5015(3)	2140(2)	36(1)
C(20)	6433(5)	4538(3)	1926(2)	31(1)
C(21)	7655(6)	4153(3)	2101(2)	42(2)
C(22)	3900(7)	5941(3)	2221(2)	52(2)
C(23)	4525(6)	4731(3)	947(2)	33(1)
C(24)	9606(6)	3673(3)	535(2)	35(1)
C(25)	8400(6)	4888(2)	1042(2)	39(1)
P(2)	3583(2)	2949(1)	1038(1)	32(1)
C(26)	3333(5)	3024(3)	1553(2)	29(1)
C(27)	3817(5)	2481(3)	1747(2)	30(1)
C(28)	4329(5)	1972(3)	1491(2)	31(1)
C(29)	4245(5)	2131(3)	1099(2)	29(1)
C(30)	2667(6)	3623(3)	1750(2)	37(1)
C(31)	1485(6)	3969(3)	1523(2)	52(2)
C(32)	3776(6)	2410(3)	2186(2)	40(1)
C(33)	4944(6)	2808(3)	2397(2)	50(2)
C(34)	4911(6)	1313(3)	1635(2)	37(1)
C(35)	6540(6)	1331(3)	1725(2)	43(2)
C(36)	4537(6)	1674(3)	763(2)	36(1)
C(37)	3315(6)	1179(3)	695(2)	43(2)

### 1,3-Di-mesityl-2-(3',4'-dimethylphospholy)-1,3,2-diazaphospholen [27]

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat84.

Identification code	gudat84
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	434.48
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 8.6178(2) Å    alpha = 84.300(2) deg. b = 9.0995(3) Å    beta = 77.191(2) deg. c = 17.0578(6) Å    gamma = 68.197(2) deg.
Volume	1210.83(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.192 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.195 mm <sup>-1</sup>
F(000)	464

Crystal size	0.50 x 0.25 x 0.15 mm
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.09 to 27.48 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -11<=k<=11, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	20585 / 5350 [R(int) = 0.0361]
Completeness to theta = 27.48	96.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5350 / 0 / 279
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0950
R indices (all data)	R1 = 0.0469, wR2 = 0.1005
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.306 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat84.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	7449(1)	6704(1)	7274(1)	22(1)
N(2)	6811(1)	8193(1)	7945(1)	22(1)
C(3)	5670(2)	9614(2)	7684(1)	27(1)
C(4)	5601(2)	9564(2)	6913(1)	28(1)
N(5)	6686(1)	8106(1)	6570(1)	24(1)
C(6)	7079(2)	7886(2)	8755(1)	23(1)
C(7)	5705(2)	7974(2)	9399(1)	25(1)
C(8)	6051(2)	7618(2)	10171(1)	28(1)
C(9)	7684(2)	7166(2)	10321(1)	28(1)
C(10)	9015(2)	7088(2)	9671(1)	28(1)
C(11)	8744(2)	7446(2)	8887(1)	24(1)
C(12)	10232(2)	7347(2)	8204(1)	28(1)
C(13)	7998(2)	6792(2)	11167(1)	36(1)
C(14)	3902(2)	8391(2)	9289(1)	34(1)
C(15)	6841(2)	7705(2)	5756(1)	23(1)
C(16)	8464(2)	7262(2)	5250(1)	23(1)
C(17)	8635(2)	6798(2)	4472(1)	26(1)
C(18)	7254(2)	6813(2)	4174(1)	28(1)
C(19)	5663(2)	7299(2)	4684(1)	31(1)
C(20)	5417(2)	7739(2)	5475(1)	30(1)
C(21)	3651(2)	8254(2)	5990(1)	44(1)
C(22)	7483(2)	6319(2)	3325(1)	40(1)
C(23)	9984(2)	7335(2)	5521(1)	29(1)
P(2)	5349(1)	5554(1)	7666(1)	35(1)
C(24)	6537(2)	4076(2)	6924(1)	32(1)
C(25)	7677(2)	2782(2)	7220(1)	30(1)
C(26)	7701(2)	2938(2)	8056(1)	32(1)
C(27)	6567(2)	4351(2)	8368(1)	35(1)
C(28)	8803(2)	1304(2)	6757(1)	38(1)

C(29)      8820(2)      1636(2)      8518(1)      42(1)

**1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-2-(3',5'-dimethyl-2',4'-diphenyl-phospholy)-1,3,2-diazaphospholen [28]**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat118.

Identification code	gudat118
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	558.61
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.5577(3) Å    alpha = 90 deg. b = 26.0553(11) Å    beta = 95.640(2) deg. c = 13.8925(7) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3082.7(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.204 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.168 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1184
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.93 to 26.02 deg.
Limiting indices	-8<=h<=10, -32<=k<=28, -10<=l<=17
Reflections collected / unique	13720 / 5963 [R(int) = 0.0576]
Completeness to theta = 26.02	98.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5963 / 0 / 367
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.903
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0818
R indices (all data)	R1 = 0.1087, wR2 = 0.0931
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.285 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat118.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4680(1)	6699(1)	3691(1)	23(1)
N(2)	5550(2)	6606(1)	2657(1)	22(1)
C(3)	5829(3)	7061(1)	2159(2)	29(1)
C(4)	5473(3)	7473(1)	2649(2)	29(1)
N(5)	4930(2)	7343(1)	3535(1)	22(1)
C(6)	5958(3)	6119(1)	2256(2)	22(1)
C(7)	5251(3)	5981(1)	1343(2)	24(1)
C(8)	5745(3)	5530(1)	934(2)	31(1)
C(9)	6872(3)	5221(1)	1424(2)	35(1)

C(10)	7520(3)	5360(1)	2331(2)	33(1)
C(11)	7095(3)	5812(1)	2766(2)	25(1)
C(12)	7887(3)	5966(1)	3743(2)	34(1)
C(13)	3993(3)	6303(1)	797(2)	33(1)
C(14)	4491(3)	7728(1)	4200(2)	23(1)
C(15)	3254(3)	8064(1)	3918(2)	26(1)
C(16)	2883(3)	8431(1)	4584(2)	30(1)
C(17)	3683(3)	8466(1)	5482(2)	33(1)
C(18)	4901(3)	8132(1)	5749(2)	33(1)
C(19)	5345(3)	7761(1)	5101(2)	27(1)
C(20)	6738(3)	7417(1)	5383(2)	40(1)
C(21)	2310(3)	8021(1)	2945(2)	36(1)
P(2)	1869(1)	6552(1)	3345(1)	25(1)
C(22)	1723(2)	6659(1)	4597(2)	22(1)
C(23)	2022(3)	6214(1)	5120(2)	25(1)
C(24)	2339(3)	5772(1)	4537(2)	25(1)
C(25)	2285(3)	5881(1)	3567(2)	23(1)
C(26)	1249(3)	7157(1)	5036(2)	30(1)
C(27)	1872(3)	6179(1)	6176(2)	27(1)
C(28)	3063(3)	6339(1)	6861(2)	39(1)
C(29)	2883(3)	6318(1)	7844(2)	44(1)
C(30)	1515(3)	6137(1)	8162(2)	38(1)
C(31)	324(3)	5978(1)	7494(2)	40(1)
C(32)	497(3)	5999(1)	6517(2)	35(1)
C(33)	2524(3)	5245(1)	4986(2)	39(1)
C(34)	2375(3)	5512(1)	2769(2)	25(1)
C(35)	1358(3)	5569(1)	1933(2)	29(1)
C(36)	1347(3)	5228(1)	1161(2)	36(1)
C(37)	2354(3)	4819(1)	1227(2)	40(1)
C(38)	3397(3)	4752(1)	2048(2)	36(1)
C(39)	3416(3)	5097(1)	2808(2)	30(1)

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)-1,3,2-diazaphospholidin

#### [10']Phos

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat105.

Identification code	gudat105
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	520.65
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 9.7825(2) Å    alpha = 90 deg. b = 22.4622(4) Å    beta = 90.014(2) deg. c = 13.7718(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3026.17(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.143 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.166 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1128



Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.96 to 27.47 deg.
Limiting indices	-12<=h<=7, -29<=k<=22, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	21121 / 6837 [R(int) = 0.0444]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6837 / 0 / 331
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0999
R indices (all data)	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1067
Largest diff. peak and hole	0.354 and -0.282 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for gudat105.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	7310(1)	6168(1)	3501(1)	18(1)
N(2)	7421(1)	6580(1)	4542(1)	20(1)
C(3)	8171(2)	6289(1)	5344(1)	28(1)
C(4)	8093(2)	5632(1)	5117(1)	26(1)
N(5)	8175(1)	5609(1)	4053(1)	21(1)
C(6)	7182(2)	7207(1)	4627(1)	19(1)
C(7)	7895(2)	7617(1)	4044(1)	21(1)
C(8)	7632(2)	8224(1)	4164(1)	25(1)
C(9)	6736(2)	8438(1)	4862(1)	27(1)
C(10)	6060(2)	8023(1)	5436(1)	27(1)
C(11)	6256(2)	7413(1)	5328(1)	24(1)
C(12)	5447(2)	6990(1)	5957(1)	34(1)
C(13)	6539(2)	9100(1)	5001(1)	39(1)
C(14)	8990(2)	7423(1)	3346(1)	30(1)
C(15)	8839(2)	5133(1)	3556(1)	19(1)
C(16)	8429(2)	4539(1)	3704(1)	23(1)
C(17)	9110(2)	4092(1)	3198(1)	25(1)
C(18)	10177(2)	4206(1)	2564(1)	24(1)
C(19)	10564(2)	4795(1)	2439(1)	23(1)
C(20)	9931(2)	5261(1)	2929(1)	20(1)
C(21)	10478(2)	5885(1)	2813(1)	31(1)
C(22)	10905(2)	3706(1)	2048(1)	33(1)
C(23)	7280(2)	4382(1)	4385(1)	37(1)
P(2)	5028(1)	5853(1)	3397(1)	24(1)
C(24)	5469(2)	5539(1)	2229(1)	24(1)
C(25)	5464(2)	5967(1)	1527(1)	28(1)
C(26)	5043(2)	6554(1)	1875(1)	28(1)
C(27)	4740(2)	6567(1)	2840(1)	26(1)
C(28)	5772(2)	4889(1)	2075(1)	29(1)
C(29)	4560(2)	4490(1)	2293(2)	47(1)

C(30)	5909(2)	5849(1)	492(1)	44(1)
C(31)	7466(2)	5788(1)	401(1)	48(1)
C(32)	4968(2)	7097(1)	1227(1)	41(1)
C(33)	6358(2)	7392(1)	1064(1)	45(1)
C(34)	4222(2)	7097(1)	3408(1)	32(1)
C(35)	2699(2)	7198(1)	3288(1)	39(1)

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)-1,3,2-diazaarsolen [33]Phos

Table 1. Crystal data and structure refinement for gdat77.

Identification code	gdat77m
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> As N <sub>2</sub> P
Formula weight	562.58
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.1286(2) Å    alpha = 90 deg. b = 20.5683(5) Å    beta = 100.036(2) deg. c = 18.1360(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2985.79(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.252 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.214 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1192
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.96 to 25.03 deg.
Limiting indices	-9<=h<=6, -22<=k<=24, -20<=l<=21
Reflections collected / unique	14695 / 5258 [R(int) = 0.0502]
Completeness to theta = 25.03	99.7 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	.79591 and 0.72203
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5258 / 0 / 331
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.929
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0652
R indices (all data)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.0696
Largest diff. peak and hole	0.403 and -0.354 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gdat77.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
As(1)	5141(1)	5691(1)	6989(1)	18(1)
N(2)	3448(2)	5355(1)	6260(1)	18(1)
C(3)	2890(3)	4748(1)	6438(1)	20(1)
C(4)	3754(3)	4482(1)	7057(1)	21(1)

N(5)	5058(2)	4874(1)	7423(1)	19(1)
C(6)	2562(3)	5720(1)	5640(1)	16(1)
C(7)	858(3)	5850(1)	5597(1)	20(1)
C(8)	17(3)	6184(1)	4975(1)	23(1)
C(9)	820(3)	6388(1)	4399(1)	24(1)
C(10)	2508(3)	6262(1)	4466(1)	24(1)
C(11)	3420(3)	5938(1)	5081(1)	20(1)
C(12)	5276(3)	5839(1)	5128(1)	29(1)
C(13)	-139(3)	6730(1)	3719(1)	37(1)
C(14)	-83(3)	5651(1)	6212(1)	29(1)
C(15)	5963(3)	4686(1)	8141(1)	18(1)
C(16)	7687(3)	4581(1)	8233(1)	22(1)
C(17)	8530(3)	4376(1)	8928(1)	22(1)
C(18)	7708(3)	4261(1)	9525(1)	22(1)
C(19)	6009(3)	4376(1)	9422(1)	23(1)
C(20)	5104(3)	4591(1)	8741(1)	20(1)
C(21)	3270(3)	4740(1)	8674(1)	25(1)
C(22)	8662(3)	4015(1)	10266(1)	34(1)
C(23)	8625(3)	4692(1)	7593(1)	35(1)
P(1)	3975(1)	6536(1)	7793(1)	25(1)
C(24)	6140(3)	6539(1)	8211(1)	21(1)
C(25)	7085(3)	6890(1)	7793(1)	23(1)
C(26)	6082(3)	7211(1)	7153(1)	27(1)
C(27)	4410(3)	7060(1)	7062(1)	27(1)
C(28)	6767(3)	6207(1)	8951(1)	29(1)
C(29)	6806(3)	6664(1)	9622(1)	34(1)
C(30)	8990(3)	6925(1)	7954(1)	33(1)
C(31)	9729(3)	7502(1)	8433(1)	39(1)
C(32)	6820(4)	7694(1)	6672(1)	38(1)
C(33)	7341(4)	7423(1)	5967(1)	47(1)
C(34)	3039(4)	7337(1)	6474(1)	37(1)
C(35)	2199(3)	7924(1)	6751(1)	40(1)

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholy)-1,3,2-diazastibolen [34]Phos

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat85m.

Identification code	gudat85m
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> P Sb
Formula weight	609.41
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.5475(3) Å    alpha = 90 deg. b = 20.7642(7) Å    beta = 103.865(1) deg. c = 17.6826(7) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3046.90(19) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.329 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.980 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1264

Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.98 to 25.03 deg.
Limiting indices	-10<=h<=7, -24<=k<=22, -11<=l<=21
Reflections collected / unique	13737 / 5369 [R(int) = 0.0549]
Completeness to theta = 25.03	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.94975 and 0.79515
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5369 / 18 / 331
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.969
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1078
R indices (all data)	R1 = 0.0772, wR2 = 0.1186
Largest diff. peak and hole	1.261 and -1.290 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat85m.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	1720(1)	4246(1)	6890(1)	39(1)
N(2)	2156(4)	5167(2)	7312(3)	35(1)
C(3)	3012(6)	5533(2)	6883(3)	41(1)
C(4)	3322(7)	5264(2)	6254(3)	43(1)
N(5)	2765(5)	4641(2)	6067(2)	38(1)
C(6)	2115(6)	5362(2)	8093(3)	35(1)
C(7)	3555(5)	5433(2)	8667(3)	30(1)
C(8)	3459(6)	5623(2)	9405(3)	34(1)
C(9)	2000(6)	5734(2)	9607(3)	42(1)
C(10)	600(7)	5638(2)	9025(4)	51(2)
C(11)	622(6)	5453(2)	8272(4)	44(2)
C(12)	-933(6)	5371(3)	7650(4)	65(2)
C(13)	1947(8)	5948(3)	10413(4)	60(2)
C(14)	5178(5)	5291(2)	8508(3)	33(1)
C(15)	3412(7)	4251(2)	5544(3)	40(1)
C(16)	5069(7)	4148(2)	5677(3)	42(1)
C(17)	5615(8)	3742(2)	5179(4)	62(2)
C(18)	4600(11)	3438(3)	4552(4)	71(2)
C(19)	2991(10)	3554(2)	4425(3)	67(2)
C(20)	2351(8)	3962(2)	4906(3)	55(2)
C(21)	554(9)	4084(3)	4729(4)	96(3)
C(22)	5241(11)	2996(4)	4021(5)	127(4)
C(23)	6263(7)	4440(3)	6360(3)	50(1)
P(1)	3887(2)	3503(1)	7833(1)	43(1)
C(24)	2228(7)	3433(2)	8274(3)	48(2)
C(25)	1164(7)	2981(2)	7889(4)	62(2)
C(26)	1547(7)	2715(2)	7211(3)	55(2)
C(27)	2995(7)	2929(2)	7105(3)	48(2)
C(28)	2154(7)	3785(3)	9018(3)	61(2)

C(29)	2761(9)	3381(3)	9723(3)	77(2)
C(30)	-312(9)	2740(4)	8215(5)	144(5)
C(31)	-1601(9)	3181(4)	7871(5)	121(4)
C(32)	527(9)	2209(3)	6694(4)	86(3)
C(33)	-588(9)	2507(3)	6009(4)	106(3)
C(34)	3825(7)	2686(2)	6488(3)	61(2)
C(35)	4879(8)	2115(2)	6776(4)	73(2)

### 1,3-Di-mesityl-2-(2',3',4',5'-tetraethylarsolyl)-1,3,2-diazaphospholen [10]Arso

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat101.

Identification code	gud101_m
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> As N <sub>2</sub> P
Formula weight	562.58
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 8.1693(3) Å    alpha = 96.304(2) deg. b = 8.9044(3) Å    beta = 90.302(2) deg. c = 20.4802(8) Å    gamma =
Volume	1476.07(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.266 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.228 mm <sup>-1</sup>
F(000)	596
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.03 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.00 to 25.35 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -24<=l<=18
Reflections collected / unique	12039 / 5354 [R(int) = 0.0807]
Completeness to theta = 25.00	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96194 and 0.80054
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5354 / 0 / 331
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.855
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0694
R indices (all data)	R1 = 0.1031, wR2 = 0.0779
Largest diff. peak and hole	0.530 and -0.405 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat101.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	5786(1)	1812(1)	2215(1)	23(1)
N(2)	5456(3)	1158(3)	1397(1)	21(1)

C(3)	4142(4)	51(4)	1288(2)	25(1)
C(4)	3529(4)	-372(4)	1834(2)	25(1)
N(5)	4346(3)	414(3)	2394(1)	23(1)
C(6)	6239(4)	1808(4)	860(2)	21(1)
C(7)	7941(4)	1754(4)	773(2)	22(1)
C(8)	8654(4)	2372(4)	236(2)	26(1)
C(9)	7752(4)	3060(4)	-210(2)	25(1)
C(10)	6081(4)	3104(4)	-106(2)	23(1)
C(11)	5301(4)	2489(4)	416(2)	21(1)
C(12)	3480(4)	2635(4)	503(2)	31(1)
C(13)	8573(4)	3704(4)	-787(2)	36(1)
C(14)	9012(4)	1077(4)	1247(2)	35(1)
C(15)	3847(4)	142(4)	3043(2)	24(1)
C(16)	4898(4)	-503(4)	3454(2)	29(1)
C(17)	4348(5)	-813(4)	4069(2)	34(1)
C(18)	2787(5)	-490(4)	4289(2)	35(1)
C(19)	1790(4)	158(4)	3872(2)	33(1)
C(20)	2279(4)	490(4)	3250(2)	25(1)
C(21)	1111(4)	1198(4)	2822(2)	35(1)
C(22)	2195(5)	-894(5)	4951(2)	53(1)
C(23)	6574(4)	-939(4)	3232(2)	36(1)
As(1)	4637(1)	4444(1)	2440(1)	30(1)
C(24)	6795(4)	5000(3)	2148(2)	23(1)
C(25)	7949(4)	4920(4)	2629(2)	29(1)
C(26)	7298(4)	4558(4)	3257(2)	28(1)
C(27)	5632(5)	4298(4)	3278(2)	29(1)
C(28)	7103(5)	5463(4)	1475(2)	36(1)
C(29)	7205(4)	7176(4)	1459(2)	32(1)
C(30)	9780(4)	5186(4)	2510(2)	40(1)
C(31)	10541(4)	6776(4)	2733(2)	37(1)
C(32)	8418(5)	4510(4)	3850(2)	45(1)
C(33)	8594(5)	6004(4)	4294(2)	42(1)
C(34)	4663(5)	3922(4)	3871(2)	46(1)
C(35)	3429(6)	4988(7)	4063(3)	105(2)

### 1,3-(2',6'-Dimethylphenyl)-2-phenylethynyl-1,3,2-diazaphospholen [11]C<sub>2</sub>Ph

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat132.

Identification code	gudat132
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> P
Formula weight	396.45
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 20.0907(6) Å    alpha = 90 deg. b = 14.5135(4) Å    beta = 99.841(2) deg. c = 7.4162(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2130.64(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.236 Mg/m <sup>3</sup>

Absorption coefficient	0.143 mm <sup>-1</sup>
F(000)	840
Crystal size	0.60 x 0.45 x 0.30 mm
Diffractometer	NoniusKappaCCD
Theta range for data collection	2.99 to 27.48 deg.
Limiting indices	-26<=h<=25, -18<=k<=18, -6<=l<=9
Reflections collected / unique	12849 / 4748 [R(int) = 0.0303]
Completeness to theta = 27.48	97.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4748 / 0 / 266
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0905
R indices (all data)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0955
Largest diff. peak and hole	0.235 and -0.326 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat132.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2929(1)	4533(1)	5600(1)	22(1)
N(2)	3404(1)	4584(1)	7727(2)	24(1)
C(3)	3094(1)	5146(1)	8904(2)	27(1)
C(4)	2592(1)	5650(1)	7991(2)	26(1)
N(5)	2509(1)	5511(1)	6079(2)	22(1)
C(6)	4060(1)	4181(1)	8242(2)	24(1)
C(7)	4612(1)	4608(1)	7674(2)	29(1)
C(8)	5244(1)	4194(1)	8155(2)	40(1)
C(9)	5324(1)	3394(1)	9151(2)	44(1)
C(10)	4776(1)	2989(1)	9736(2)	38(1)
C(11)	4132(1)	3377(1)	9295(2)	29(1)
C(12)	3542(1)	2941(1)	9960(2)	40(1)
C(13)	4528(1)	5491(1)	6611(2)	39(1)
C(14)	2017(1)	5964(1)	4765(2)	23(1)
C(15)	1327(1)	5903(1)	4862(2)	26(1)
C(16)	871(1)	6358(1)	3540(2)	33(1)
C(17)	1079(1)	6842(1)	2136(2)	37(1)
C(18)	1761(1)	6893(1)	2054(2)	34(1)
C(19)	2239(1)	6471(1)	3357(2)	27(1)
C(20)	2981(1)	6582(1)	3310(2)	37(1)
C(21)	1073(1)	5370(1)	6351(2)	35(1)
C(22)	2324(1)	3658(1)	5915(2)	26(1)
C(23)	1952(1)	3015(1)	6005(2)	25(1)
C(24)	1502(1)	2262(1)	6169(2)	24(1)
C(25)	881(1)	2431(1)	6720(2)	28(1)
C(26)	444(1)	1712(1)	6871(2)	33(1)
C(27)	619(1)	819(1)	6496(2)	33(1)
C(28)	1236(1)	644(1)	5971(2)	32(1)

C(29)      1674(1)      1360(1)      5795(2)      29(1)

**2-[1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl]-3-diphenylphosphanyl-acrylsäureethylester-Nickeldichlorid [52]NiCl<sub>2</sub>\*THF**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat123.

Identification code	gud123_m
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ni O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> - thf
Formula weight	780.31
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 11.9078(3) Å    alpha = 90 deg. b = 17.5373(4) Å    beta = 102.596(1) deg. c = 17.8602(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3639.99(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.424 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.809 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1632
Crystal size	0.24 x 0.12 x 0.06 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.91 to 25.03 deg.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	22136 / 6407 [R(int) = 0.0672]
Completeness to theta = 25.03	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.91151 and 0.83819
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6407 / 6 / 446
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.883
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0623
R indices (all data)	R1 = 0.0846, wR2 = 0.0696
Largest diff. peak and hole	0.524 and -0.316 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for gudat123.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5915(1)	6413(1)	3248(1)	22(1)
Cl(1)	7036(1)	6780(1)	4341(1)	31(1)
Cl(2)	7286(1)	5831(1)	2825(1)	29(1)
P(1)	4742(1)	6327(1)	2163(1)	21(1)
N(2)	4842(2)	5680(1)	1476(1)	21(1)
C(3)	4647(2)	6057(2)	754(2)	25(1)
C(4)	4573(2)	6807(2)	795(2)	26(1)



N(5)	4689(2)	7071(1)	1554(1)	22(1)
C(6)	5243(2)	4907(2)	1529(2)	24(1)
C(7)	4658(2)	4345(2)	1849(2)	25(1)
C(8)	4990(3)	3588(2)	1801(2)	33(1)
C(9)	5875(3)	3382(2)	1455(2)	35(1)
C(10)	6473(3)	3948(2)	1176(2)	34(1)
C(11)	6184(2)	4714(2)	1206(2)	29(1)
C(12)	6909(2)	5300(2)	915(2)	39(1)
C(13)	3682(2)	4530(2)	2234(2)	32(1)
C(14)	4876(2)	7860(2)	1772(2)	21(1)
C(15)	5999(2)	8143(2)	1958(2)	24(1)
C(16)	6165(3)	8903(2)	2169(2)	31(1)
C(17)	5256(3)	9374(2)	2189(2)	36(1)
C(18)	4144(3)	9098(2)	1971(2)	32(1)
C(19)	3926(2)	8343(2)	1754(2)	25(1)
C(20)	2709(2)	8072(2)	1487(2)	33(1)
C(21)	7013(2)	7653(2)	1891(2)	35(1)
C(22)	3266(2)	6345(2)	2335(2)	20(1)
C(23)	3188(2)	6585(2)	3023(2)	23(1)
C(24)	2235(2)	6219(2)	1684(2)	25(1)
O(24)	2289(2)	5972(1)	1067(1)	33(1)
O(25)	1255(1)	6421(1)	1884(1)	33(1)
C(25)	229(2)	6358(2)	1267(2)	38(1)
C(26)	-724(2)	6754(2)	1512(2)	40(1)
P(2)	4505(1)	6770(1)	3723(1)	22(1)
C(27)	4279(2)	6244(2)	4552(2)	22(1)
C(28)	4702(2)	6517(2)	5290(2)	28(1)
C(29)	4478(2)	6127(2)	5917(2)	34(1)
C(30)	3843(2)	5461(2)	5811(2)	37(1)
C(31)	3433(2)	5177(2)	5077(2)	34(1)
C(32)	3657(2)	5567(2)	4451(2)	28(1)
C(33)	4360(2)	7767(2)	3963(2)	22(1)
C(34)	3348(2)	7998(2)	4165(2)	29(1)
C(35)	3208(2)	8755(2)	4348(2)	31(1)
C(36)	4065(2)	9280(2)	4335(2)	31(1)
C(37)	5054(3)	9049(2)	4127(2)	34(1)
C(38)	5212(2)	8298(2)	3934(2)	29(1)
O(1T)	1153(2)	6794(1)	4002(1)	38(1)
C(1T)	1213(2)	6810(2)	4816(2)	36(1)
C(2T)	270(3)	6287(2)	4962(2)	43(1)
C(3T)	149(3)	5714(2)	4312(2)	35(1)
C(4T)	363(3)	6213(2)	3670(2)	45(1)

**2-[1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl]-3-diphenylphosphanyl-acrylsäureethylester-Palladiumdichlorid [52]PdCl<sub>2</sub>\*CH<sub>3</sub>CN**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat115.

Identification code	gud115_m
Empirical formula	C37 H39 Cl2 N3 O2 P2 Pd

	C35 H36 Cl2 N2 O2 P2 Pd - CH3CN
Formula weight	796.95
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.1862(2) Å    alpha = 90 deg. b = 17.1731(3) Å    beta = 101.627(1) deg. c = 17.3631(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3559.10(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.487 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.799 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1632
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.25 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.03 to 27.48 deg.
Limiting indices	-11<=h<=15, -22<=k<=19, -22<=l<=13
Reflections collected / unique	17734 / 7744 [R(int) = 0.0326]
Completeness to theta = 25.00	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.80355 and 0.77590
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7744 / 0 / 429
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0614
R indices (all data)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0635
Largest diff. peak and hole	0.585 and -0.426 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat115.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	4066(1)	6515(1)	1765(1)	15(1)
Cl(1)	2472(1)	6053(1)	2188(1)	25(1)
Cl(2)	3019(1)	6951(1)	546(1)	27(1)
P(1)	5210(1)	6370(1)	2926(1)	14(1)
N(2)	5262(1)	7099(1)	3580(1)	17(1)
C(3)	5280(2)	6796(1)	4342(1)	21(1)
C(4)	5167(2)	6025(1)	4344(1)	20(1)
N(5)	5044(1)	5682(1)	3583(1)	16(1)
C(6)	5070(2)	7919(1)	3395(1)	18(1)
C(7)	3980(2)	8214(1)	3319(1)	24(1)
C(8)	3796(2)	8997(1)	3116(1)	30(1)
C(9)	4669(2)	9474(1)	3012(1)	32(1)
C(10)	5743(2)	9181(1)	3125(1)	26(1)
C(11)	5973(2)	8399(1)	3320(1)	20(1)
C(12)	7168(2)	8122(1)	3471(1)	24(1)
C(13)	3028(2)	7722(1)	3481(1)	32(1)
C(14)	4639(2)	4888(1)	3461(1)	17(1)

C(15)	5269(2)	4329(1)	3147(1)	18(1)
C(16)	4923(2)	3552(1)	3123(1)	23(1)
C(17)	3974(2)	3328(1)	3392(1)	26(1)
C(18)	3352(2)	3885(1)	3678(1)	25(1)
C(19)	3657(2)	4673(1)	3712(1)	21(1)
C(20)	2918(2)	5234(1)	4034(1)	30(1)
C(21)	6299(2)	4535(1)	2842(1)	24(1)
C(22)	6659(2)	6364(1)	2749(1)	16(1)
C(23)	6789(2)	6561(1)	2032(1)	18(1)
C(24)	7635(2)	6258(1)	3419(1)	19(1)
O(24)	7575(1)	6036(1)	4062(1)	23(1)
O(25)	8595(1)	6452(1)	3201(1)	25(1)
C(25)	9606(2)	6412(1)	3814(1)	25(1)
C(26)	10536(2)	6752(1)	3471(1)	32(1)
P(2)	5573(1)	6772(1)	1282(1)	16(1)
C(27)	5787(2)	6204(1)	447(1)	19(1)
C(28)	5337(2)	6455(1)	-311(1)	26(1)
C(29)	5558(2)	6040(1)	-952(1)	33(1)
C(30)	6209(2)	5375(1)	-832(1)	37(1)
C(31)	6633(2)	5115(1)	-82(1)	35(1)
C(32)	6426(2)	5527(1)	562(1)	27(1)
C(33)	5801(2)	7774(1)	1031(1)	19(1)
C(34)	6757(2)	7951(1)	741(1)	25(1)
C(35)	6958(2)	8716(1)	553(1)	31(1)
C(36)	6202(2)	9295(1)	637(1)	30(1)
C(37)	5269(2)	9118(1)	937(1)	32(1)
C(38)	5061(2)	8355(1)	1141(1)	26(1)
N(1A)	8999(2)	6626(1)	1164(2)	64(1)
C(1A)	9613(2)	6345(1)	823(2)	41(1)
C(2A)	10381(2)	6000(1)	378(2)	43(1)

**2-[1,3-Bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl]-3-diphenylphosphanyl-acrylsäureethylester-Platindichlorid [52]PtCl<sub>2</sub>\*2.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat122.

Identification code	gud122_m
Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt - 2.5 benzene
Formula weight	1039.86
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.3158(2) Å    alpha = 90 deg. b = 17.3500(2) Å    beta = 102.465(1) deg. c = 22.1891(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4629.58(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.492 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.256 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2092

Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.93 to 27.48 deg.
Limiting indices	-15<=h<=15, -22<=k<=20, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	28892 / 10371 [R(int) = 0.0581]
Completeness to theta = 27.48	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.76120 and 0.64558
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10371 / 17 / 520
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.910
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0601
R indices (all data)	R1 = 0.0649, wR2 = 0.0651
Largest diff. peak and hole	1.170 and -1.338 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gdat122.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	4225(1)	6358(1)	3304(1)	25(1)
Cl(1)	5167(1)	5801(1)	2600(1)	38(1)
Cl(2)	5936(1)	6781(1)	3915(1)	34(1)
P(1)	2541(1)	6159(1)	2747(1)	27(1)
N(2)	2190(3)	5422(2)	2249(2)	30(1)
C(3)	1496(3)	5701(2)	1696(2)	35(1)
C(4)	1399(3)	6457(2)	1669(2)	36(1)
N(5)	1999(2)	6820(2)	2215(2)	29(1)
C(6)	2676(3)	4657(2)	2266(2)	33(1)
C(7)	2540(3)	4143(2)	2722(2)	32(1)
C(8)	2985(3)	3400(2)	2712(2)	39(1)
C(9)	3517(4)	3180(3)	2264(2)	48(1)
C(10)	3650(4)	3700(3)	1813(2)	50(1)
C(11)	3236(3)	4447(2)	1803(2)	41(1)
C(12)	3433(4)	4993(2)	1308(2)	52(1)
C(13)	1917(3)	4344(2)	3216(2)	41(1)
C(14)	2250(3)	7639(2)	2245(2)	31(1)
C(15)	3173(3)	7899(2)	2030(2)	32(1)
C(16)	3448(3)	8680(2)	2112(2)	40(1)
C(17)	2810(4)	9181(2)	2360(2)	45(1)
C(18)	1857(4)	8925(2)	2525(2)	46(1)
C(19)	1551(3)	8151(2)	2473(2)	38(1)
C(20)	490(3)	7886(2)	2642(2)	54(1)
C(21)	3840(3)	7379(2)	1707(2)	43(1)
C(22)	1592(3)	6209(2)	3293(2)	30(1)
C(23)	2009(3)	6490(2)	3850(2)	32(1)
C(24)	380(3)	6012(2)	3080(2)	37(1)
O(24)	-48(2)	5759(2)	2590(1)	40(1)
O(25)	-151(3)	6142(2)	3532(2)	93(2)

C(25)	-1368(4)	6000(4)	3384(3)	83(2)
C(26)	-1849(5)	6645(3)	3124(3)	51(2)
C(26')	-1661(14)	5514(10)	3674(9)	51(2)
P(2)	3457(1)	6732(1)	4065(1)	27(1)
C(27)	3470(3)	7748(2)	4250(2)	30(1)
C(28)	3732(3)	8292(2)	3849(2)	38(1)
C(29)	3714(3)	9072(3)	3991(2)	48(1)
C(30)	3419(4)	9301(3)	4528(3)	54(1)
C(31)	3139(4)	8758(3)	4928(2)	55(1)
C(32)	3168(3)	7984(2)	4788(2)	41(1)
C(33)	3958(3)	6240(2)	4793(2)	34(1)
C(34)	4873(4)	6515(2)	5205(2)	40(1)
C(35)	5266(4)	6129(3)	5754(2)	48(1)
C(36)	4753(5)	5471(3)	5892(2)	57(2)
C(37)	3849(4)	5185(3)	5479(3)	54(1)
C(38)	3437(4)	5569(2)	4928(2)	43(1)
C(39)	6155(5)	6585(3)	423(3)	82(2)
C(40)	6059(5)	6277(3)	970(4)	69(2)
C(41)	6965(5)	6212(3)	1451(3)	67(2)
C(42)	7991(5)	6468(3)	1385(3)	85(2)
C(43)	8044(5)	6827(5)	850(3)	133(3)
C(44)	7133(5)	6854(5)	366(3)	136(3)
C(45)	8988(6)	6236(5)	5147(4)	105(3)
C(46)	9293(6)	6916(5)	4902(3)	90(2)
C(47)	10399(6)	7194(4)	5110(3)	81(2)
C(48)	11110(5)	6759(5)	5535(3)	88(2)
C(49)	10781(6)	6088(5)	5755(3)	105(2)
C(50)	9735(8)	5823(5)	5557(4)	108(3)
C(51)	856(7)	4483(6)	25(4)	93(4) s.o.f.= 0.50
C(52)	-77(9)	4936(5)	18(5)	156(4) s.o.f.= 0.50
C(53)	-713(6)	4820(5)	457(5)	103(4) s.o.f.= 0.50
C(54)	-417(7)	4251(5)	902(4)	108(4) s.o.f.= 0.50
C(55)	516(8)	3798(5)	910(4)	124(5) s.o.f.= 0.50
C(56)	1153(6)	3913(5)	471(5)	122(4) s.o.f.= 0.50

**Tetracarbonyl-[1-(1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholenyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) [60]**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat82.

Identification code	gudat82m		
Empirical formula	bk		
Formula weight	855.58		
Temperature	123(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbc <sub>a</sub> (No.61)		
Unit cell dimensions	a = 14.5762(1) Å	alpha = 90 deg.	
	b = 20.5667(2) Å	beta = 90 deg.	
	c = 25.2197(3) Å	gamma = 90 deg.	
Volume	7560.47(13) Å <sup>3</sup>		

Z, Calculated density	8, 1.503 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.182 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3456
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.91 to 25.03 deg.
Limiting indices	-17<=h<=15, -24<=k<=24, -30<=l<=30
Reflections collected / unique	99751 / 6662 [R(int) = 0.0682]
Completeness to theta = 25.03	99.9 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	0.46501 and 0.31429
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6662 / 0 / 440
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0762
R indices (all data)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0821
Largest diff. peak and hole	2.915 and -1.512 e. $\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for gudat82.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	7300(1)	7200(1)	6176(1)	25(1)
C(1A)	7939(3)	7887(2)	6635(2)	33(1)
O(1A)	8358(2)	8251(2)	6871(1)	45(1)
C(1B)	6831(3)	6465(2)	5700(2)	30(1)
O(1B)	6631(2)	6046(2)	5430(1)	42(1)
C(1C)	7872(3)	6504(2)	6630(2)	36(1)
O(1C)	8204(3)	6111(2)	6883(2)	53(1)
C(1D)	8398(4)	7289(2)	5705(2)	40(1)
O(1D)	9021(3)	7364(2)	5439(2)	69(1)
N(1)	5027(3)	7733(2)	6313(2)	30(1)
C(1)	5266(3)	8053(2)	5906(2)	30(1)
C(2)	4599(3)	8483(2)	5621(2)	40(1)
P(1)	5829(1)	7242(1)	6652(1)	26(1)
N(2)	5675(2)	7514(2)	7279(1)	29(1)
C(3)	4970(3)	7159(2)	7538(2)	36(1)
C(4)	4703(3)	6644(2)	7262(2)	37(1)
N(5)	5176(2)	6580(2)	6773(1)	29(1)
C(6)	6139(3)	8040(2)	7540(2)	32(1)
C(7)	6929(4)	7912(3)	7836(2)	38(1)
C(8)	7366(4)	8429(3)	8091(2)	46(1)
C(9)	7024(4)	9049(3)	8075(2)	46(1)
C(10)	6234(4)	9163(3)	7792(2)	46(1)
C(11)	5762(3)	8673(2)	7521(2)	36(1)
C(12)	4877(4)	8815(3)	7236(2)	46(1)
C(13)	7490(4)	9596(3)	8380(2)	67(2)
C(14)	7297(4)	7235(3)	7891(2)	49(2)

C(15)	5194(3)	5960(2)	6509(2)	28(1)
C(16)	4726(3)	5876(2)	6030(2)	33(1)
C(17)	4742(3)	5260(2)	5795(2)	38(1)
C(18)	5201(3)	4743(2)	6021(2)	41(1)
C(19)	5659(3)	4844(2)	6494(2)	38(1)
C(20)	5669(3)	5444(2)	6747(2)	32(1)
C(21)	6167(4)	5522(2)	7265(2)	44(1)
C(22)	5196(4)	4072(3)	5766(3)	60(2)
C(23)	4225(3)	6427(2)	5764(2)	43(1)
P(2)	6488(1)	8027(1)	5658(1)	27(1)
C(24)	6794(3)	8876(2)	5676(2)	37(1)
C(25)	6882(3)	9091(2)	5171(2)	42(1)
C(26)	6639(3)	8620(2)	4758(2)	36(1)
C(27)	6407(3)	8019(2)	4944(2)	29(1)
C(28)	6891(4)	9243(3)	6201(2)	54(2)
C(29)	6205(5)	9773(3)	6280(3)	66(2)
C(30)	7249(4)	9767(3)	5046(3)	55(2)
C(31)	6528(4)	10250(3)	4887(3)	56(2)
C(32)	6634(4)	8786(3)	4176(2)	54(2)
C(33)	5683(4)	8953(3)	3969(2)	60(2)
C(34)	6208(3)	7424(3)	4623(2)	37(1)
C(35)	7087(4)	7077(3)	4441(2)	43(1)

**Hexacarbonyl-bis-1,3-bis-(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholenyl-bis- $\mu^2$ -diphenylphosphanyl-diwolfram(0) [61]\*3 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat127.

Identification code	gud127_m
Empirical formula	C <sub>87</sub> H <sub>84</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> W <sub>2</sub> C <sub>66</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> W <sub>2</sub> - 3 toluene
Formula weight	1773.16
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 20.5351(5) Å    alpha = 90 deg. b = 16.0361(4) Å    beta = 110.389(2) deg. c = 24.9648(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	7705.9(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.528 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.123 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3560
Crystal size	0.32 x 0.16 x 0.08 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.99 to 25.03 deg.
Limiting indices	-19<=h<=24, -17<=k<=19, -29<=l<=28
Reflections collected / unique	44022 / 13577 [R(int) = 0.0740]
Completeness to theta = 25.03	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.67483 and 0.47744

Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13577 / 342 / 939
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
Final R indices [ $>2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0433, wR2 = 0.0773
R indices (all data)	R1 = 0.0855, wR2 = 0.0909
Largest diff. peak and hole	1.158 and -1.035 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for gudat127. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	4175(1)	5606(1)	2801(1)	19(1)
C(1A)	3192(4)	5731(4)	2315(3)	26(2)
O(1A)	2612(2)	5813(3)	2011(2)	38(1)
C(1B)	4052(3)	4360(4)	2734(2)	20(1)
O(1B)	3965(2)	3643(3)	2671(2)	27(1)
C(1C)	4304(4)	6858(4)	2835(3)	29(2)
O(1C)	4367(3)	7577(3)	2852(2)	46(1)
P(1)	3867(1)	5659(1)	3582(1)	21(1)
N(2)	3664(3)	4938(3)	3989(2)	24(1)
C(3)	3366(3)	5264(4)	4364(3)	30(2)
C(4)	3300(3)	6087(4)	4320(3)	31(2)
N(5)	3558(3)	6400(3)	3913(2)	23(1)
C(6)	3688(3)	4055(4)	3886(3)	27(2)
C(7)	3084(4)	3652(4)	3542(3)	32(2)
C(8)	3120(4)	2801(4)	3445(3)	37(2)
C(9)	3740(4)	2377(4)	3664(3)	41(2)
C(10)	4338(4)	2793(4)	4003(3)	35(2)
C(11)	4318(4)	3639(4)	4124(3)	28(2)
C(12)	4952(3)	4091(4)	4501(3)	33(2)
C(13)	2420(4)	4131(5)	3277(3)	45(2)
C(14)	3455(3)	7258(4)	3726(3)	23(2)
C(15)	2819(3)	7472(4)	3300(3)	29(2)
C(16)	2732(4)	8291(5)	3107(3)	39(2)
C(17)	3241(4)	8870(5)	3337(3)	40(2)
C(18)	3852(4)	8657(4)	3762(3)	34(2)
C(19)	3966(3)	7843(4)	3965(3)	29(2)
C(20)	4647(4)	7610(5)	4424(3)	59(2)
C(21)	2234(4)	6853(5)	3065(3)	45(2)
P(2)	5522(1)	5575(1)	3152(1)	20(1)
C(22)	5916(3)	6390(4)	3696(3)	24(2)
C(23)	6005(3)	6247(4)	4266(3)	31(2)
C(24)	6293(4)	6846(4)	4681(3)	38(2)
C(25)	6474(4)	7623(5)	4528(3)	42(2)
C(26)	6393(4)	7778(5)	3969(3)	51(2)
C(27)	6116(4)	7161(4)	3557(3)	42(2)
C(28)	6011(3)	4659(4)	3542(3)	24(2)
C(29)	5710(4)	3882(4)	3503(3)	34(2)



C(30)	6087(4)	3193(4)	3788(3)	38(2)
C(31)	6768(4)	3290(5)	4126(3)	40(2)
C(32)	7081(4)	4063(5)	4163(3)	52(2)
C(33)	6707(4)	4735(5)	3874(3)	39(2)
W(1')	5755(1)	5738(1)	2208(1)	18(1)
C(1A')	6730(4)	5998(4)	2694(3)	29(2)
O(1A')	7301(3)	6125(3)	2992(2)	49(1)
C(1B')	6031(3)	4534(4)	2305(2)	21(2)
O(1B')	6227(2)	3841(3)	2401(2)	28(1)
C(1C')	5456(3)	6945(5)	2131(3)	27(2)
O(1C')	5277(3)	7638(3)	2085(2)	43(1)
P(1')	6040(1)	5851(1)	1420(1)	19(1)
N(2')	6310(2)	5177(3)	1020(2)	20(1)
C(3')	6542(3)	5568(4)	618(3)	26(2)
C(4')	6506(3)	6395(4)	645(2)	25(2)
N(5')	6239(3)	6652(3)	1062(2)	22(1)
C(6')	6389(3)	4302(4)	1138(2)	21(2)
C(7')	5842(3)	3765(4)	886(2)	24(2)
C(8')	5937(3)	2918(4)	1015(3)	29(2)
C(9')	6580(4)	2617(4)	1379(3)	31(2)
C(10')	7116(3)	3174(4)	1605(3)	29(2)
C(11')	7038(3)	4009(4)	1496(3)	27(2)
C(12')	7642(3)	4611(5)	1766(3)	37(2)
C(13')	5158(3)	4071(4)	476(3)	27(2)
C(14')	6292(3)	7519(4)	1250(2)	20(1)
C(15')	6937(3)	7790(4)	1632(3)	26(2)
C(16')	6998(4)	8611(4)	1806(3)	31(2)
C(17')	6427(4)	9145(4)	1614(3)	32(2)
C(18')	5792(4)	8857(4)	1245(3)	34(2)
C(19')	5713(3)	8032(4)	1051(3)	26(2)
C(20')	5032(3)	7716(4)	652(3)	40(2)
C(21')	7559(3)	7221(4)	1846(3)	35(2)
P(2')	4430(1)	5469(1)	1865(1)	19(1)
C(22')	3931(3)	6182(4)	1287(2)	23(2)
C(23')	3868(3)	6001(4)	718(3)	28(2)
C(24')	3503(3)	6507(5)	277(3)	32(2)
C(25')	3205(4)	7230(5)	375(3)	38(2)
C(26')	3264(4)	7417(5)	929(3)	50(2)
C(27')	3623(4)	6906(4)	1375(3)	39(2)
C(28')	4074(3)	4483(4)	1508(2)	19(1)
C(29')	4481(4)	3792(4)	1512(3)	36(2)
C(30')	4208(4)	3048(4)	1254(3)	34(2)
C(31')	3504(4)	2974(4)	973(3)	36(2)
C(32')	3081(4)	3645(5)	960(3)	43(2)
C(33')	3358(3)	4382(4)	1234(3)	34(2)
C(1T)	5522(4)	10348(5)	2451(3)	44(2)
C(2T)	5787(4)	11118(5)	2392(3)	50(2)
C(3T)	5458(4)	11835(5)	2453(3)	51(2)
C(4T)	4848(4)	11785(5)	2558(3)	50(2)
C(5T)	4571(4)	11012(5)	2608(3)	47(2)
C(6T)	4906(4)	10284(5)	2556(3)	43(2)

C(7T)	4617(5)	9439(5)	2606(4)	73(3)
C(8T)	3579(6)	-348(7)	504(5)	102(3)
C(9T)	3829(6)	137(7)	992(5)	105(3)
C(10T)	4246(5)	763(5)	1021(4)	65(2)
C(11T)	4450(7)	874(7)	599(5)	108(3)
C(12T)	4218(7)	357(7)	110(5)	117(3)
C(13T)	3740(5)	-237(5)	52(4)	60(2)
C(14T)	3496(6)	-792(5)	-473(4)	86(3)
C(15T)	6816(6)	239(7)	4811(4)	83(3)
C(16T)	6606(5)	734(6)	4323(4)	75(3)
C(17T)	5930(5)	791(6)	3994(4)	71(3)
C(18T)	5453(6)	399(7)	4172(5)	99(3)
C(19T)	5667(6)	-61(7)	4677(5)	95(3)
C(20T)	6353(5)	-143(5)	4990(4)	59(2)
C(21T)	6585(6)	-657(6)	5536(4)	89(3)

**Dicarbonyl-( $\eta^5$ )-2',3',4',5'-tetraethylphospholyl-1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholenium-wolfram(0) [62]\*C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat99m.

Identification code	gudat99m
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W
	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W - 2 x 0.5 benzene
Formula weight	836.61
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 29.3068(5) Å    alpha = 90 deg. b = 15.0260(3) Å    beta = 113.689(2) deg. c = 18.9921(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	7658.7(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.451 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.135 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3392
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.00 to 27.48 deg.
Limiting indices	-38<=h<=34, -19<=k<=19, -24<=l<=24
Reflections collected / unique	34046 / 8605 [R(int) = 0.0561]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent
Max. and min. transmission	0.87314 and 0.62794
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8605 / 30 / 400
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.957
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0633
R indices (all data)	R1 = 0.0554, wR2 = 0.0693
Largest diff. peak and hole	1.240 and -1.112 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for gudat99.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	1597(1)	4948(1)	6376(1)	20(1)
C(1)	2217(1)	4423(2)	6417(2)	24(1)
O(1)	2571(1)	4097(2)	6394(1)	38(1)
C(2)	1774(1)	4621(2)	7454(2)	23(1)
O(2)	1858(1)	4400(2)	8076(1)	31(1)
P(1)	1987(1)	6242(1)	6728(1)	21(1)
N(2)	2446(1)	6668(2)	7515(2)	22(1)
C(3)	2587(1)	7536(2)	7413(2)	28(1)
C(4)	2317(1)	7835(2)	6706(2)	28(1)
N(5)	1975(1)	7203(2)	6267(1)	22(1)
C(6)	2661(1)	6233(2)	8255(2)	24(1)
C(7)	2444(1)	6384(2)	8780(2)	24(1)
C(8)	2664(1)	5985(2)	9497(2)	26(1)
C(9)	3077(2)	5445(2)	9689(2)	27(1)
C(10)	3283(2)	5313(3)	9153(2)	29(1)
C(11)	3078(1)	5704(2)	8431(2)	26(1)
C(12)	3323(2)	5578(3)	7868(2)	38(1)
C(13)	3320(2)	5004(3)	10478(2)	38(1)
C(14)	1986(2)	6954(3)	8577(2)	33(1)
C(15)	1649(1)	7368(2)	5473(2)	22(1)
C(16)	1788(1)	7037(2)	4900(2)	23(1)
C(17)	1471(1)	7229(2)	4141(2)	27(1)
C(18)	1044(2)	7731(2)	3955(2)	29(1)
C(19)	916(1)	8044(2)	4546(2)	27(1)
C(20)	1218(1)	7858(2)	5314(2)	24(1)
C(21)	1059(2)	8156(3)	5939(2)	37(1)
C(22)	714(2)	7928(3)	3130(2)	48(1)
C(23)	2254(1)	6502(2)	5097(2)	27(1)
P(2)	815(1)	5538(1)	5276(1)	25(1)
C(24)	717(1)	4823(2)	5953(2)	26(1)
C(25)	915(1)	3955(2)	5972(2)	25(1)
C(26)	1153(1)	3859(2)	5450(2)	24(1)
C(27)	1136(1)	4664(2)	5032(2)	23(1)
C(28)	416(2)	5092(3)	6412(2)	37(1)
C(29)	409(2)	6086(3)	6544(2)	49(1)
C(30)	838(2)	3207(3)	6440(2)	36(1)
C(31)	315(2)	2812(3)	6064(2)	46(1)
C(32)	1372(2)	3000(2)	5312(2)	33(1)
C(33)	1011(2)	2492(3)	4617(2)	49(1)
C(34)	1328(2)	4763(2)	4410(2)	29(1)
C(35)	916(2)	4721(3)	3604(2)	47(1)
C(1B)	215(2)	10233(4)	5971(2)	48(2) s.o.f.= 0.50
C(2B)	-175(3)	9629(4)	5677(3)	61(2) s.o.f.= 0.50
C(3B)	-366(2)	9404(4)	4902(4)	59(2) s.o.f.= 0.50

C(4B)	-167(3)	9782(5)	4421(2)	66(3) s.o.f.= 0.50
C(5B)	224(3)	10386(5)	4714(3)	50(2) s.o.f.= 0.50
C(6B)	415(2)	10611(4)	5489(3)	54(2) s.o.f.= 0.50
C(7B)	17(4)	10336(6)	2620(7)	141(4) s.o.f.= 0.50
C(8B)	-489(4)	10296(5)	2464(6)	128(4) s.o.f.= 0.50
C(9B)	-764(3)	11075(7)	2353(4)	96(3) s.o.f.= 0.50
C(10B)	-534(4)	11895(5)	2400(5)	98(3) s.o.f.= 0.50
C(11B)	-29(4)	11935(5)	2556(7)	108(3) s.o.f.= 0.50
C(12B)	247(3)	11156(8)	2666(7)	115(4) s.o.f.= 0.50

**Tetracarbonyl-[1-(1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholidinyl)-2-(2',3',4',5'-tetraethylphospholyl)-1-imino-prop-1-en]-wolfram(0) [60']**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat109.

Identification code	gud109_m
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>49</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> W
Formula weight	857.59
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P <sub>b</sub> ca (No.61)
Unit cell dimensions	a = 14.5680(1) Å    alpha = 90 deg. b = 20.7786(1) Å    beta = 90 deg. c = 25.2384(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	7639.73(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.491 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.149 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3472
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.96 to 27.48 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -26<=k<=25, -32<=l<=32
Reflections collected / unique	67805 / 8682 [R(int) = 0.0544]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.53573 and 0.46649
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8682 / 0 / 440
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0573
R indices (all data)	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0599
Largest diff. peak and hole	1.996 and -1.600 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for gudat109.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	2389(1)	2402(1)	3776(1)	17(1)
C(1A)	3622(2)	2460(1)	4125(1)	29(1)
O(1A)	4325(1)	2508(1)	4321(1)	48(1)
C(1B)	2836(2)	1760(1)	3246(1)	27(1)
O(1B)	3118(1)	1378(1)	2957(1)	42(1)
C(1C)	2854(2)	3127(1)	3301(1)	24(1)
O(1C)	3194(1)	3513(1)	3043(1)	32(1)
C(1D)	2105(2)	1623(1)	4238(1)	23(1)
O(1D)	2005(1)	1168(1)	4486(1)	35(1)
N(1)	93(1)	2872(1)	3913(1)	21(1)
C(1)	440(2)	3170(1)	4300(1)	21(1)
C(2)	-146(2)	3547(1)	4678(1)	30(1)
P(1)	779(1)	2443(1)	3463(1)	19(1)
N(2)	417(1)	2771(1)	2894(1)	22(1)
C(3)	-403(2)	2462(1)	2666(1)	34(1)
C(4)	-676(2)	1929(1)	3047(1)	32(1)
N(5)	142(1)	1787(1)	3370(1)	21(1)
C(6)	781(2)	3334(1)	2640(1)	21(1)
C(7)	1472(2)	3262(1)	2258(1)	25(1)
C(8)	1831(2)	3808(1)	2017(1)	29(1)
C(9)	1528(2)	4420(1)	2142(1)	29(1)
C(10)	826(2)	4477(1)	2508(1)	29(1)
C(11)	425(2)	3946(1)	2753(1)	25(1)
C(12)	-407(2)	4045(1)	3099(1)	35(1)
C(13)	1920(2)	5010(1)	1872(1)	43(1)
C(14)	1825(2)	2605(1)	2102(1)	34(1)
C(15)	244(2)	1148(1)	3578(1)	22(1)
C(16)	-87(2)	995(1)	4084(1)	22(1)
C(17)	-43(2)	352(1)	4247(1)	26(1)
C(18)	304(2)	-130(1)	3929(1)	28(1)
C(19)	643(2)	40(1)	3432(1)	29(1)
C(20)	615(2)	673(1)	3250(1)	25(1)
C(21)	936(2)	833(1)	2698(1)	36(1)
C(22)	307(2)	-825(1)	4105(1)	40(1)
C(23)	-486(2)	1499(1)	4447(1)	29(1)
P(2)	1714(1)	3153(1)	4424(1)	18(1)
C(24)	2002(2)	4000(1)	4465(1)	24(1)
C(25)	2175(2)	4149(1)	4976(1)	26(1)
C(26)	2009(2)	3617(1)	5357(1)	24(1)
C(27)	1769(2)	3053(1)	5134(1)	20(1)
C(28)	2038(2)	4432(1)	3984(1)	34(1)
C(29)	1319(2)	4956(1)	3975(1)	45(1)
C(30)	2541(2)	4794(1)	5153(1)	37(1)
C(31)	1831(2)	5224(1)	5403(1)	51(1)

C(32)	2053(2)	3714(1)	5952(1)	35(1)
C(33)	1108(2)	3838(2)	6193(1)	49(1)
C(34)	1595(2)	2429(1)	5415(1)	23(1)
C(35)	2481(2)	2072(1)	5555(1)	29(1)

**Dicarbonyl-( $\eta^5$ )-2',3',4',5'-tetraethylphospholyl-1,3-dimesityl-1,3,2-diazaphospholidinium-wolfram(0) [62']**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat116.

Identification code	gud116_m
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W
Formula weight	760.52
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 23.8525(5) Å    alpha = 90 deg. b = 18.1101(4) Å    beta = 98.180(1) deg. c = 34.0334(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	14551.9(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	16, 1.389 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.292 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6144
Crystal size	0.45 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.92 to 25.03 deg.
Limiting indices	-28 ≤ h ≤ 23, -20 ≤ k ≤ 21, -27 ≤ l ≤ 40
Reflections collected / unique	29175 / 12438 [R(int) = 0.1009]
Completeness to theta = 25.03	96.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.46380 and 0.30445
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	12438 / 0 / 371
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.015
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0796, wR2 = 0.1989
R indices (all data)	R1 = 0.1178, wR2 = 0.2167
Largest diff. peak and hole	4.579 and -1.758 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for gudat116.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	3787(1)	6282(1)	4253(1)	23(1)
C(1A)	4016(6)	5295(8)	4427(4)	29(3)
O(1A)	4134(5)	4684(6)	4528(3)	46(3)
C(1B)	3733(7)	5893(9)	3720(4)	35(4)
O(1B)	3657(4)	5670(6)	3396(3)	36(2)

P(1)	4678(1)	6620(2)	4232(1)	26(1)
N(2)	5192(5)	6278(7)	4011(3)	30(3)
C(3)	5757(7)	6635(9)	4115(5)	39(4)
C(4)	5622(7)	7390(9)	4268(4)	37(4)
N(5)	5074(5)	7329(6)	4418(3)	28(3)
C(6)	5169(7)	5592(9)	3785(4)	35(4)
C(7)	5318(8)	4943(11)	4007(5)	52(5)
C(8)	5326(10)	4289(14)	3786(7)	78(7)
C(9)	5224(11)	4301(15)	3412(8)	86(7)
C(10)	5067(10)	4889(13)	3193(7)	73(6)
C(11)	5041(7)	5613(9)	3379(5)	40(4)
C(12)	4898(9)	6303(11)	3162(5)	59(5)
C(13)	5239(15)	3599(19)	3126(9)	134(12)
C(14)	5474(10)	4944(13)	4445(6)	73(6)
C(15)	4947(6)	7819(8)	4725(4)	30(3)
C(16)	4702(6)	8527(8)	4611(4)	31(3)
C(17)	4614(6)	8992(9)	4919(4)	34(3)
C(18)	4744(7)	8808(9)	5311(4)	38(4)
C(19)	4990(7)	8101(9)	5411(5)	37(4)
C(20)	5080(6)	7615(8)	5115(4)	29(3)
C(21)	5318(7)	6849(9)	5231(5)	42(4)
C(22)	4647(8)	9332(10)	5637(5)	46(4)
C(23)	4549(7)	8725(10)	4190(5)	44(4)
P(2)	3387(2)	7524(2)	4452(1)	28(1)
C(24)	3363(6)	6800(7)	4797(4)	24(3)
C(25)	3030(5)	6181(7)	4645(4)	22(3)
C(26)	2803(6)	6286(8)	4234(4)	24(3)
C(27)	2958(6)	6981(8)	4084(4)	25(3)
C(28)	3645(7)	6862(9)	5230(4)	38(4)
C(29)	3303(8)	7323(11)	5473(5)	54(5)
C(30)	2925(7)	5498(9)	4878(4)	36(4)
C(31)	2376(7)	5584(10)	5070(5)	50(4)
C(32)	2393(6)	5759(8)	4001(4)	32(3)
C(33)	1782(6)	6000(9)	3969(4)	37(4)
C(34)	2751(7)	7260(9)	3674(4)	38(4)
C(35)	3154(8)	7796(10)	3512(5)	52(5)
W(1')	2364(1)	1657(1)	3464(1)	25(1)
C(1A')	1638(7)	2163(9)	3319(4)	39(4)
O(1A')	1193(5)	2422(7)	3227(3)	52(3)
C(1B')	2234(7)	1745(9)	4006(4)	35(4)
O(1B')	2128(5)	1743(6)	4335(3)	43(3)
P(1')	2831(2)	2722(2)	3507(1)	26(1)
N(2')	2789(5)	3501(6)	3761(3)	30(3)
C(3')	3146(6)	4113(9)	3660(4)	35(4)
C(4')	3616(7)	3753(9)	3475(4)	37(4)
N(5')	3368(5)	3046(7)	3306(3)	30(3)
C(6')	2391(6)	3596(7)	4036(4)	24(3)
C(7')	1851(6)	3908(8)	3893(4)	32(3)
C(8')	1471(6)	4040(8)	4159(4)	32(3)
C(9')	1633(6)	3879(8)	4562(4)	33(3)
C(10')	2173(6)	3581(8)	4690(4)	32(3)

C(11')	2540(6)	3453(8)	4430(4)	26(3)
C(12')	3128(7)	3149(9)	4582(4)	36(4)
C(13')	1209(7)	4042(10)	4861(5)	44(4)
C(14')	1690(7)	4105(9)	3465(4)	43(4)
C(15')	3578(6)	2716(8)	2970(4)	30(3)
C(16')	3279(7)	2865(9)	2586(5)	43(4)
C(17')	3486(8)	2526(10)	2267(5)	53(5)
C(18')	3949(8)	2046(11)	2318(5)	54(5)
C(19')	4231(8)	1925(10)	2695(5)	48(4)
C(20')	4041(7)	2262(9)	3026(4)	38(4)
C(21')	4343(8)	2117(10)	3435(5)	52(5)
C(22')	4111(10)	1700(13)	1953(6)	79(7)
C(23')	2767(8)	3338(11)	2536(5)	58(5)
P(2')	3108(2)	857(2)	3190(1)	30(1)
C(24')	2773(6)	473(8)	3582(4)	25(3)
C(25')	2175(6)	371(8)	3466(4)	31(3)
C(26')	1986(6)	624(8)	3074(4)	29(3)
C(27')	2446(6)	927(8)	2879(4)	30(3)
C(28')	3096(7)	233(10)	3976(5)	43(4)
C(29')	3650(8)	643(11)	4081(5)	55(5)
C(30')	1809(7)	14(9)	3736(4)	37(4)
C(31')	1845(8)	-848(10)	3715(5)	56(5)
C(32')	1381(7)	581(9)	2875(5)	44(4)
C(33')	1286(8)	-114(10)	2609(5)	53(5)
C(34')	2394(6)	1165(8)	2458(4)	33(3)
C(35')	2677(8)	620(10)	2211(5)	47(4)

**2-Cyclopentadienyl-1,3-bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen  
[12]Cp\*THF**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat94.

Identification code	gudat94
Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>49</sub> N <sub>2</sub> O P
	C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> N <sub>2</sub> P - thf
Formula weight	544.73
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 9.9003(2) Å    alpha = 90 deg. b = 18.4544(4) Å    beta = 98.506(1) deg. c = 17.5559(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3172.25(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.141 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.115 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1184
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.03 to 27.48 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -23<=k<=21, -22<=l<=22



Reflections collected / unique	17886 / 7035 [R(int) = 0.0280]
Completeness to theta = 25.00	99.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7035 / 36 / 352
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.095
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1680
R indices (all data)	R1 = 0.0736, wR2 = 0.1798
Largest diff. peak and hole	0.660 and -0.680 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat94.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2865(1)	5869(1)	3232(1)	18(1)
N(2)	3388(2)	5230(1)	3923(1)	19(1)
C(3)	3760(2)	5548(1)	4656(1)	19(1)
C(4)	3895(2)	6264(1)	4619(1)	20(1)
N(5)	3612(2)	6526(1)	3855(1)	20(1)
C(6)	3422(2)	4464(1)	3795(1)	19(1)
C(7)	2572(2)	4002(1)	4152(1)	21(1)
C(8)	2652(2)	3261(1)	4028(1)	26(1)
C(9)	3513(2)	2975(1)	3551(1)	31(1)
C(10)	4345(2)	3433(1)	3208(1)	27(1)
C(11)	4346(2)	4179(1)	3329(1)	22(1)
C(12)	5346(2)	4649(1)	2972(1)	26(1)
C(13)	6813(2)	4360(1)	3153(2)	38(1)
C(14)	4930(3)	4725(1)	2104(1)	37(1)
C(15)	1595(2)	4275(1)	4682(1)	23(1)
C(16)	146(2)	3971(1)	4464(1)	29(1)
C(17)	2140(3)	4081(1)	5521(1)	32(1)
C(18)	3653(2)	7277(1)	3657(1)	21(1)
C(19)	2872(2)	7789(1)	4003(1)	24(1)
C(20)	2925(2)	8511(1)	3780(1)	30(1)
C(21)	3676(2)	8726(1)	3211(2)	34(1)
C(22)	4436(2)	8221(1)	2879(1)	32(1)
C(23)	4464(2)	7492(1)	3101(1)	26(1)
C(24)	5395(2)	6973(1)	2751(2)	34(1)
C(25)	4884(3)	6834(2)	1897(2)	46(1)
C(26)	6869(3)	7252(2)	2863(2)	54(1)
C(27)	2002(2)	7598(1)	4621(1)	27(1)
C(28)	558(2)	7922(1)	4456(2)	37(1)
C(29)	2698(3)	7853(1)	5416(1)	38(1)
C(30)	946(2)	5987(1)	3340(1)	23(1)
C(31)	546(2)	6600(1)	2820(1)	26(1)
C(32)	-108(2)	6337(1)	2143(1)	32(1)
C(33)	-241(2)	5564(1)	2205(1)	33(1)
C(34)	329(2)	5353(1)	2914(1)	27(1)

O(1T)	2671(6)	10957(3)	5702(4)	181(2)
C(1T)	3266(8)	11294(3)	5029(4)	149(2)
C(2T)	3509(9)	10674(4)	4592(5)	184(3)
C(3T)	2815(8)	10071(3)	4865(4)	157(2)
C(4T)	2012(7)	10294(3)	5333(4)	136(2)

## 2-Pentamethylcyclopentadienyl-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen [10]Cp\*

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat81.

Identification code	gudat81
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>39</sub> N <sub>2</sub> P
Formula weight	458.60
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 9.9703(2) Å    alpha = 75.585(1) deg. b = 10.6255(3) Å    beta = 85.812(1) deg. c = 13.7990(4) Å    gamma = 69.263(1) deg.
Volume	1323.93(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.150 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.124 mm <sup>-1</sup>
F(000)	496
Crystal size	0.50 x 0.35 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.05 to 25.03 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	6707 / 4456 [R(int) = 0.0225]
Completeness to theta = 25.03	95.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4456 / 0 / 308
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.976
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1118
R indices (all data)	R1 = 0.0714, wR2 = 0.1220
Largest diff. peak and hole	0.199 and -0.217 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for gudat81.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	5565(1)	1066(1)	2958(1)	37(1)
N(2)	5461(2)	2349(2)	1871(1)	40(1)
C(3)	6408(2)	1811(2)	1149(2)	46(1)
C(4)	7245(2)	510(2)	1478(2)	46(1)
N(5)	6991(2)	-76(2)	2484(1)	39(1)
C(6)	4484(2)	3757(2)	1680(2)	40(1)
C(7)	3590(2)	4331(2)	819(2)	43(1)

C(8)	2592(2)	5670(2)	712(2)	48(1)
C(9)	2448(2)	6450(2)	1395(2)	49(1)
C(10)	3385(2)	5877(2)	2209(2)	50(1)
C(11)	4421(2)	4561(2)	2355(2)	44(1)
C(12)	5484(3)	4093(2)	3210(2)	63(1)
C(13)	1321(3)	7888(2)	1270(2)	67(1)
C(14)	3665(3)	3607(2)	-1(2)	59(1)
C(15)	8229(2)	-1028(2)	3092(1)	39(1)
C(16)	9107(2)	-530(2)	3516(2)	45(1)
C(17)	10295(2)	-1468(2)	4078(2)	52(1)
C(18)	10661(2)	-2887(2)	4216(2)	51(1)
C(19)	9811(2)	-3350(2)	3765(2)	52(1)
C(20)	8594(2)	-2453(2)	3193(2)	45(1)
C(21)	7759(3)	-3028(2)	2669(2)	66(1)
C(22)	11967(3)	-3884(2)	4844(2)	72(1)
C(23)	8790(3)	999(2)	3371(2)	65(1)
C(24)	3926(2)	543(2)	2892(2)	42(1)
C(25)	3488(2)	458(2)	1902(2)	44(1)
C(26)	2224(2)	1479(2)	1614(2)	50(1)
C(27)	1757(2)	2291(2)	2365(2)	51(1)
C(28)	2699(2)	1746(2)	3132(2)	47(1)
C(29)	4214(3)	-812(2)	3710(2)	63(1)
C(30)	4322(2)	-643(2)	1375(2)	61(1)
C(31)	1340(3)	1744(3)	696(2)	80(1)
C(32)	428(3)	3569(2)	2246(2)	76(1)
C(33)	2609(3)	2207(3)	4077(2)	73(1)

**Lithio-2-Cyclopentadienylid-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen\*DME-Komplex [64]**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat93.

Identification code	gudat93
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> Li N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P
Formula weight	484.52
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.5950(3) Å    alpha = 90 deg. b = 21.7213(8) Å    beta = 92.711(2) deg. c = 14.6049(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2723.60(18) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.182 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.128 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1040
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.95 to 25.03 deg.
Limiting indices	-10<=h<=6, -25<=k<=23, -16<=l<=17
Reflections collected / unique	12355 / 4776 [R(int) = 0.0405]

Completeness to theta = 25.00	99.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4776 / 0 / 322
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.967
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1140
R indices (all data)	R1 = 0.0895, wR2 = 0.1243
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.275 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for gudat93.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4655(1)	1339(1)	7077(1)	27(1)
N(2)	3692(2)	788(1)	6388(1)	26(1)
C(3)	3120(3)	304(1)	6912(2)	30(1)
C(4)	3682(3)	307(1)	7776(2)	31(1)
N(5)	4739(2)	796(1)	7947(1)	29(1)
C(6)	3419(3)	839(1)	5421(2)	25(1)
C(7)	1904(3)	854(1)	5029(2)	29(1)
C(8)	1702(3)	910(1)	4074(2)	34(1)
C(9)	2951(3)	960(1)	3512(2)	33(1)
C(10)	4428(3)	936(1)	3916(2)	31(1)
C(11)	4700(3)	866(1)	4858(2)	26(1)
C(12)	6348(3)	782(1)	5239(2)	34(1)
C(13)	2720(4)	1041(1)	2480(2)	52(1)
C(14)	502(3)	824(1)	5605(2)	40(1)
C(15)	5833(3)	799(1)	8722(2)	27(1)
C(16)	7434(3)	750(1)	8583(2)	30(1)
C(17)	8471(3)	763(1)	9346(2)	31(1)
C(18)	7978(3)	820(1)	10234(2)	32(1)
C(19)	6380(3)	857(1)	10345(2)	31(1)
C(20)	5293(3)	841(1)	9609(2)	28(1)
C(21)	3575(3)	857(1)	9787(2)	31(1)
C(22)	9120(3)	825(1)	11045(2)	42(1)
C(23)	8054(3)	678(1)	7636(2)	36(1)
C(24)	3182(3)	1871(1)	7384(2)	26(1)
C(25)	1683(3)	1808(1)	7760(2)	34(1)
C(26)	1027(3)	2383(1)	7853(2)	41(1)
C(27)	2077(3)	2825(1)	7551(2)	42(1)
C(28)	3383(3)	2515(1)	7263(2)	32(1)
Li(1)	3301(5)	2345(2)	8775(3)	37(1)
C(1D)	1088(3)	2338(1)	10310(2)	55(1)
O(1D)	2638(2)	2316(1)	10044(1)	42(1)
C(2D)	3691(3)	2626(1)	10663(2)	46(1)
C(3D)	5320(4)	2503(1)	10368(2)	46(1)
O(2D)	5311(2)	2583(1)	9400(1)	47(1)

C(4D)      6819(3)      2481(1)      9047(2)      57(1)

---

### **2-Amino-1,3-di-mesityl-1,3,2-diazaphospholen [66]**

Strukturdaten sind unter der Nummer CCDC-265623 im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

### **Bis-(1,3-di-tert.-butyl-1,3,2-diazaphospholy)-amin [67]**

Strukturdaten sind unter der Nummer CCDC-265624 im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

### **1,3-Di-mesityl-2-(3',5'-diphenyl-pyrazoyl)-1,3,2-diazaphospholen [68]**

Strukturdaten sind unter der Nummer CCDC-265926 im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

### **1,3-Di-mesityl-2-(1,5-dimesityl-2,4-dimethyl-1,5-diaza-2,4-pentadienyl)-1,3,2-diazaphospholen [69]**

Strukturdaten sind unter der Nummer CCDC-265925 im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

### **2-Azido-1,3-bis(2',6'-dimethylphenyl)-1,3,2-diazaphospholen [11]N<sub>3</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat130.

Identification code	gudat130
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> P
Formula weight	337.36
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.7383(8) Å    alpha = 90 deg. b = 10.8003(8) Å    beta = 90.415(4) deg. c = 12.8025(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1761.29(19) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.272 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.165 mm <sup>-1</sup>
F(000)	712
Crystal size	0.45 x 0.40 x 0.35 mm

Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.93 to 27.48 deg.
Limiting indices	-15<=h<=16, -14<=k<=13, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	16649 / 4028 [R(int) = 0.0482]
Completeness to theta = 27.48	99.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4028 / 0 / 221
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0978
R indices (all data)	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1081
Largest diff. peak and hole	0.212 and -0.318 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat130.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	7740(1)	7069(1)	4211(1)	25(1)
N(11)	6840(1)	6326(1)	3245(1)	32(1)
N(12)	7299(1)	5647(1)	2628(1)	35(1)
N(13)	7693(2)	5001(2)	2052(1)	56(1)
N(2)	6959(1)	8241(1)	4586(1)	25(1)
C(3)	6338(1)	7936(2)	5462(1)	29(1)
C(4)	6622(1)	6857(2)	5875(1)	29(1)
N(5)	7463(1)	6321(1)	5327(1)	25(1)
C(6)	6853(1)	9376(1)	4013(1)	23(1)
C(7)	7713(1)	10177(2)	3952(1)	26(1)
C(8)	7600(1)	11271(2)	3389(1)	29(1)
C(9)	6661(1)	11566(2)	2902(1)	31(1)
C(10)	5815(1)	10767(2)	2970(1)	29(1)
C(11)	5894(1)	9660(2)	3523(1)	26(1)
C(12)	4963(1)	8797(2)	3563(2)	37(1)
C(13)	8750(1)	9898(2)	4473(1)	33(1)
C(14)	7981(1)	5193(2)	5635(1)	27(1)
C(15)	8970(1)	5286(2)	6119(1)	34(1)
C(16)	9477(2)	4178(2)	6377(1)	45(1)
C(17)	9028(2)	3051(2)	6167(1)	48(1)
C(18)	8040(2)	2980(2)	5717(1)	42(1)
C(19)	7494(1)	4054(2)	5442(1)	32(1)
C(20)	6403(1)	3968(2)	4998(1)	39(1)
C(21)	9455(2)	6517(2)	6359(1)	45(1)

**1,4,8,11-Tetra(2,6-diisopropyl-phenyl)-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5 $\lambda$ <sup>5</sup>,7 $\lambda$ <sup>5</sup>-diphosphadispiro[4.1.4.1]-dodeca-2,9-dien \* 1,4-Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-1,4-diazabutadien [71]\*dab**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gdat102.

Identification code	gdat102
Empirical formula	C <sub>78</sub> H <sub>108</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
	C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> - C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub>
Formula weight	1219.66
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 13.1486(2) Å    alpha = 77.161(1) deg. b = 15.3804(2) Å    beta = 81.450(1) deg. c = 20.2011(3) Å    gamma = 67.360(1) deg.
Volume	3667.15(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.105 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.106 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1324
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.91 to 27.48 deg.
Limiting indices	-17<=h<=16, -18<=k<=19, -26<=l<=26
Reflections collected / unique	39068 / 16355 [R(int) = 0.0340]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	16355 / 0 / 793
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1187
R indices (all data)	R1 = 0.0713, wR2 = 0.1266
Largest diff. peak and hole	0.350 and -0.370 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gdat102.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1A)	6986(1)	6411(1)	1800(1)	20(1)
P(1A)	6381(1)	7053(1)	2397(1)	17(1)
N(2A)	5038(1)	7750(1)	2390(1)	20(1)
C(3A)	4870(1)	8724(1)	2355(1)	23(1)
C(4A)	5802(1)	8863(1)	2336(1)	22(1)
N(5A)	6730(1)	8000(1)	2363(1)	19(1)
C(6A)	4113(1)	7454(1)	2660(1)	21(1)
C(7A)	3798(1)	7418(1)	3354(1)	26(1)
C(8A)	2840(1)	7216(1)	3593(1)	32(1)
C(9A)	2239(1)	7060(1)	3156(1)	34(1)
C(10A)	2567(1)	7105(1)	2474(1)	31(1)

C(11A)	3506(1)	7313(1)	2203(1)	25(1)
C(12A)	3806(2)	7463(1)	1442(1)	31(1)
C(13A)	3346(2)	6961(1)	1055(1)	43(1)
C(14A)	3392(2)	8534(1)	1128(1)	49(1)
C(15A)	4431(2)	7596(1)	3848(1)	30(1)
C(16A)	4904(2)	6711(1)	4384(1)	39(1)
C(17A)	3698(2)	8464(2)	4178(1)	51(1)
C(18A)	7804(1)	8074(1)	2281(1)	21(1)
C(19A)	8349(1)	7926(1)	2869(1)	25(1)
C(20A)	9302(1)	8139(1)	2784(1)	32(1)
C(21A)	9698(1)	8482(1)	2152(1)	35(1)
C(22A)	9158(1)	8611(1)	1581(1)	33(1)
C(23A)	8196(1)	8409(1)	1630(1)	26(1)
C(24A)	7611(2)	8573(1)	994(1)	31(1)
C(25A)	8190(2)	7758(1)	597(1)	39(1)
C(26A)	7503(2)	9534(1)	533(1)	48(1)
C(27A)	7862(2)	7617(1)	3572(1)	32(1)
C(28A)	6978(2)	8482(1)	3836(1)	43(1)
C(29A)	8727(2)	7081(1)	4096(1)	44(1)
N(1B)	6713(1)	6134(1)	3032(1)	19(1)
P(1B)	7320(1)	5495(1)	2433(1)	17(1)
N(2B)	6998(1)	4575(1)	2350(1)	18(1)
C(3B)	7921(1)	3705(1)	2394(1)	20(1)
C(4B)	8823(1)	3815(1)	2511(1)	22(1)
N(5B)	8635(1)	4772(1)	2549(1)	20(1)
C(6B)	5971(1)	4565(1)	2182(1)	21(1)
C(7B)	5186(1)	4461(1)	2716(1)	25(1)
C(8B)	4262(1)	4333(1)	2557(1)	32(1)
C(9B)	4139(2)	4298(1)	1901(1)	36(1)
C(10B)	4913(2)	4407(1)	1382(1)	34(1)
C(11B)	5854(1)	4543(1)	1509(1)	26(1)
C(12B)	6705(2)	4646(1)	932(1)	31(1)
C(13B)	6314(2)	5632(1)	481(1)	42(1)
C(14B)	7018(2)	3863(2)	500(1)	48(1)
C(15B)	5375(1)	4426(1)	3450(1)	29(1)
C(16B)	4307(2)	4711(1)	3911(1)	37(1)
C(17B)	6157(2)	3430(1)	3754(1)	42(1)
C(18B)	9450(1)	4920(1)	2880(1)	23(1)
C(19B)	10227(1)	5262(1)	2471(1)	26(1)
C(20B)	11076(1)	5288(1)	2799(1)	32(1)
C(21B)	11158(2)	4976(1)	3490(1)	36(1)
C(22B)	10384(1)	4644(1)	3879(1)	33(1)
C(23B)	9505(1)	4608(1)	3584(1)	26(1)
C(24B)	8685(2)	4217(1)	4029(1)	30(1)
C(25B)	8060(2)	4826(2)	4573(1)	42(1)
C(26B)	9252(2)	3172(1)	4362(1)	47(1)
C(27B)	10160(2)	5568(1)	1705(1)	33(1)
C(28B)	10826(2)	6197(1)	1383(1)	44(1)
C(29B)	10563(2)	4709(2)	1338(1)	58(1)
N(2C)	8050(1)	1406(1)	2542(1)	25(1)
C(3C)	7400(1)	978(1)	2523(1)	26(1)



C(4C)	6212(1)	1519(1)	2490(1)	25(1)
N(5C)	5582(1)	1073(1)	2482(1)	26(1)
C(6C)	9215(1)	850(1)	2566(1)	28(1)
C(7C)	9642(2)	248(1)	3174(1)	34(1)
C(8C)	10778(2)	-257(1)	3158(1)	47(1)
C(9C)	11444(2)	-170(2)	2579(2)	63(1)
C(10C)	11013(2)	451(2)	1998(1)	56(1)
C(11C)	9884(2)	985(1)	1982(1)	38(1)
C(12C)	9402(2)	1659(1)	1339(1)	42(1)
C(13C)	10046(2)	2301(2)	1015(1)	60(1)
C(14C)	9288(2)	1113(2)	829(1)	68(1)
C(15C)	8915(2)	180(1)	3821(1)	40(1)
C(16C)	9439(2)	-658(2)	4381(1)	57(1)
C(17C)	8530(2)	1113(2)	4098(1)	65(1)
C(18C)	4416(1)	1568(1)	2432(1)	30(1)
C(19C)	4010(2)	1644(1)	1811(1)	39(1)
C(20C)	2885(2)	2051(2)	1762(1)	78(1)
C(21C)	2185(2)	2366(3)	2309(2)	102(1)
C(22C)	2592(2)	2274(2)	2916(1)	71(1)
C(23C)	3725(2)	1876(1)	2998(1)	40(1)
C(24C)	4174(2)	1750(2)	3673(1)	47(1)
C(25C)	3402(2)	2419(2)	4136(1)	61(1)
C(26C)	4473(3)	730(2)	4035(1)	91(1)
C(27C)	4796(2)	1332(1)	1206(1)	37(1)
C(28C)	5189(2)	2128(2)	824(1)	59(1)
C(29C)	4333(2)	966(2)	719(1)	66(1)

**1,4,8,11-Tetramesityl-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5 $\lambda^5$ ,7 $\lambda^5$ -diphospha-dispiro[4.1.4.1]-  
dodeca-2,9-dien [76]\*C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gdat112.

Identification code	gdat112
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub>
	C <sub>40</sub> H <sub>48</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> - benzene
Formula weight	752.89
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Cmca (No.64)
Unit cell dimensions	a = 22.6662(8) Å    alpha = 90 deg. b = 14.4954(5) Å    beta = 90 deg. c = 12.2951(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4039.6(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.238 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.149 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1608
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.26 to 25.02 deg.
Limiting indices	-26<=h<=26, -17<=k<=16, -14<=l<=14

Reflections collected / unique	13927 / 1829 [R(int) = 0.0672]
Completeness to theta = 25.02	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1829 / 0 / 130
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.991
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0899
R indices (all data)	R1 = 0.0659, wR2 = 0.0977
Largest diff. peak and hole	0.287 and -0.354 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat112.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	0	4822(2)	5963(2)	20(1)
P(1)	0	5747(1)	5193(1)	19(1)
N(2)	526(1)	6525(1)	5397(1)	21(1)
C(3)	292(1)	7414(1)	5590(2)	24(1)
C(6)	1146(1)	6404(1)	5150(2)	21(1)
C(7)	1347(1)	6671(1)	4125(2)	24(1)
C(8)	1950(1)	6623(1)	3920(2)	27(1)
C(9)	2347(1)	6316(1)	4701(2)	27(1)
C(10)	2130(1)	6043(1)	5700(2)	26(1)
C(11)	1527(1)	6071(1)	5949(2)	23(1)
C(12)	1313(1)	5748(2)	7038(2)	29(1)
C(13)	2999(1)	6280(2)	4455(2)	35(1)
C(14)	925(1)	6990(2)	3253(2)	33(1)
C(1B)	0	4983(2)	8868(3)	31(1)
C(2B)	524(1)	4990(2)	9439(2)	33(1)

### 1,4,8,11-Tetra(2,6-dimethylphenyl)-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5λ<sup>5</sup>,7λ<sup>5</sup>-diphosphadispiro[4.1.4.1]-dodeca-2,9-dien [77]

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat134.

Identification code	gudat134
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	618.68
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.3779(3) Å    alpha = 90 deg. b = 17.0975(7) Å    beta = 96.728(2) deg. c = 11.4017(6) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1621.95(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.267 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.170 mm <sup>-1</sup>

F(000)	656
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.06 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.99 to 25.03 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -20<=k<=12, -12<=l<=13
Reflections collected / unique	9486 / 2855 [R(int) = 0.0541]
Completeness to theta = 25.03	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2855 / 0 / 203
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.934
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0816
R indices (all data)	R1 = 0.0743, wR2 = 0.0899
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.387 e.A <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat134.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6297(2)	5317(1)	5072(2)	21(1)
P(1)	4541(1)	5403(1)	4276(1)	19(1)
N(2)	4457(2)	5374(1)	2810(2)	20(1)
C(3)	3725(2)	6044(1)	2274(2)	25(1)
C(4)	3290(2)	6549(1)	3058(2)	24(1)
N(5)	3666(2)	6279(1)	4225(2)	20(1)
C(6)	4850(2)	4705(1)	2125(2)	21(1)
C(7)	6436(2)	4598(1)	1894(2)	21(1)
C(8)	6758(2)	3960(1)	1207(2)	26(1)
C(9)	5565(3)	3452(1)	758(2)	27(1)
C(10)	3998(2)	3577(1)	983(2)	28(1)
C(11)	3606(2)	4200(1)	1678(2)	24(1)
C(12)	1909(2)	4337(1)	1927(2)	37(1)
C(13)	7751(2)	5157(1)	2344(2)	34(1)
C(14)	3209(2)	6719(1)	5213(2)	19(1)
C(15)	4309(2)	7244(1)	5787(2)	21(1)
C(16)	3802(2)	7699(1)	6675(2)	27(1)
C(17)	2261(3)	7632(1)	6987(2)	30(1)
C(18)	1202(3)	7105(1)	6415(2)	28(1)
C(19)	1643(2)	6638(1)	5508(2)	22(1)
C(20)	470(2)	6083(1)	4841(2)	32(1)
C(21)	5978(2)	7328(1)	5428(2)	32(1)

**1,4,8,11-Tetramesityl-1,4,6,8,11,12-hexaaza-5,7-diphosphonio-dispiro[4.1.4.1]-dodeca-2,6,9-trien-ditrifluormethansulfonat [78]\*2 HOTf**

Table 1. Crystal data and structure refinement for gudat120.

Identification code	gud120_2
Empirical formula	C44 H52 F12 N6 O12 P2 S4 [C40 H50 N6 P2]2+ 2[CF3SO3]- 2 CF3SO3H
Formula weight	1275.10
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 31.662(2) Å alpha = 90 deg. b = 12.3344(13) Å beta = 108.536(3) deg. c = 16.2491(17) Å gamma = 90 deg.
Volume	6016.6(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.408 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.307 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2624
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.01 to 25.03 deg.
Limiting indices	-37<=h<=31, -13<=k<=14, -18<=l<=19
Reflections collected / unique	13155 / 5235 [R(int) = 0.0605]
Completeness to theta = 25.03	98.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5235 / 0 / 368
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.955
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0955, wR2 = 0.2616
R indices (all data)	R1 = 0.1962, wR2 = 0.3094
Largest diff. peak and hole	1.458 and -0.721 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for gudat120.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3317(1)	3905(1)	4870(1)	48(1)
O(1)	2973(2)	4692(4)	4754(4)	75(2)
O(2)	3745(2)	4376(4)	4957(4)	64(2)
O(3)	3208(2)	2970(5)	4341(4)	92(2)
C(1)	3404(6)	3392(8)	5979(8)	101(4)
F(1)	3058(3)	2842(5)	5998(4)	134(3)
F(2)	3443(3)	4245(7)	6501(4)	168(4)
F(3)	3751(3)	2801(8)	6222(7)	209(5)
N(1)	2650(2)	6700(4)	4935(3)	35(1)
P(1)	2365(1)	7600(1)	4204(1)	35(1)
N(2)	1904(2)	7288(4)	3483(4)	38(1)
C(3)	1910(2)	7620(5)	2638(4)	42(2)
C(4)	2284(3)	8091(5)	2667(5)	46(2)
N(5)	2594(2)	8119(4)	3544(4)	41(2)
C(6)	1544(2)	6637(5)	3587(4)	39(2)
C(7)	1197(2)	7142(5)	3790(5)	44(2)

C(8)	850(3)	6443(7)	3839(6)	61(2)
C(9)	839(3)	5341(7)	3665(6)	60(2)
C(10)	1188(3)	4909(7)	3466(5)	60(2)
C(11)	1554(3)	5539(5)	3432(4)	42(2)
C(12)	1941(3)	4997(6)	3225(5)	58(2)
C(13)	451(3)	4669(9)	3696(7)	102(4)
C(14)	1184(3)	8334(6)	3948(7)	79(3)
C(15)	3057(2)	8455(6)	3716(4)	45(2)
C(16)	3172(3)	9524(6)	3958(5)	51(2)
C(17)	3617(3)	9825(8)	4056(5)	67(3)
C(18)	3912(3)	9106(9)	3896(6)	73(3)
C(19)	3778(3)	8041(9)	3666(5)	70(3)
C(20)	3349(2)	7676(7)	3569(5)	51(2)
C(21)	3201(3)	6528(6)	3267(6)	69(3)
C(22)	4374(3)	9468(10)	3967(7)	104(4)
C(23)	2838(3)	10322(6)	4080(6)	73(3)
S(2)	4504(1)	2891(3)	4246(2)	99(1)
O(4)	4455(3)	3436(8)	5028(5)	121(3)
O(5)	4097(2)	2467(8)	3758(6)	143(4)
O(6)	4890(3)	2189(7)	4528(6)	141(3)
C(2)	4596(10)	3775(17)	3673(11)	206(12)
F(4)	5023(5)	4396(10)	4088(12)	250(8)
F(5)	4684(4)	3516(13)	2946(8)	252(6)
F(6)	4341(5)	4681(11)	3490(10)	281(8)

---