

Synthese und Anwendungen eines Piperidin- funktionalisierten Bisylids und verwandter metallierter Ylide

**RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM**

RUB

Ruhr-Universität Bochum

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

Alexander Kroll

Bochum, 2020

Synthese und Anwendungen eines Piperidin- funktionalisierten Bisylids und verwandter metallierter Ylide

**RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM**

RUB

Ruhr-Universität Bochum

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

Alexander Kroll

Bochum, 2020

Eingereicht am: 07.05.2020

Bei der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein-Gessner
2. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Huber
3. Gutachter: Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Gutachter: Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein-Gessner
2. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Huber
3. Gutachter: Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 03.07.2020

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2017 bis Mai 2020 unter Anleitung von Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner an der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Einige Ergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden bereits in folgenden naturwissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlicht:

- 1) A. Kroll, H. Steinert, L. T. Scharf, T. Scherpf, B. Mallick, V. H. Gessner; A Diamino-substituted Carbodiphosphorane as Strong C-Donor and Surprisingly weak N-Donor: Isolation of Monomeric Trigonal-Planar $ZnCl_2$, *ChemComm.*, **2020**, accepted.

Danksagung

Zuerst einmal möchte ich mich bei Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner für die Möglichkeit bedanken, meine Promotion in ihrer Arbeitsgruppe durchzuführen. Von Anfang an fühlte ich mich sehr wohl im bayrischen Umfeld und wurde mit offenen Armen empfangen. Vielen Dank für deine Unterstützung bei allen Fragen und aufkommenden Problemen, den Freiraum, den du mir während dieser Zeit gelassen hast und der Möglichkeit, meine Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen vorzustellen.

Dank sage ich auch meinem Zweitbetreuer Prof. Dr. Stefan Huber und meinem Drittbetreuer Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte.

Großer Dank gilt außerdem allen Mitgliedern des Arbeitskreises Gessner, Tobias Stalder, Jens Tappen, Henning Steinert, Heidar Darmandeh, Ilja Rodstein, Jana-Alina Zur, Michelle Schmidt, Dr. Kai-Stephan Feichtner, Dr. Swamy Varre, Dr. Abir Sarbajna, Dr. Harish Parala, Manuela Winter und Maurice Paaßen und auch den ehemaligen Mitgliedern Dr. Naga Babu Chatla und Dr. Chandrajeet Mohapatra für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre in der Gruppe und interessante Diskussionen. Es hat immer Freude gemacht, mit euch zu arbeiten.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Studenten Nico Pirkl, Jens Handelsmann, Tim Steinke und Mike-„the Yldiide“-Jörges bedanken. Ohne euer Engagement wäre diese Arbeit in dieser Form nicht entstanden.

Des Weiteren gilt mein Dank einem herzensguten Menschen, der sich immer mit unseren bürokratischen Problemen rumschlagen musste, schier endlose Geduld für uns aufbringen konnte und immer für ein sehr angenehmes Gespräch zu haben war; vielen Dank Sabine Pankau.

Auch bei dir Dagmar Müller, möchte ich mich für eine Reihe interessanter Gespräche bedanken. Deine umfassenden Ratschläge haben immer sehr geholfen.

Als nächstes möchte ich meine tiefe Dankbarkeit Dr. Bert Mallick aussprechen. Unsere Wege kreuzten sich nun bereits seit sechs Jahren. Immer erhielt ich deine volle Unterstützung, von Anfang bis zuletzt. Neben dem immer sehr angenehmen Arbeitsklima und deiner hilfsbereiten Art bleiben mir selbstverständlich die Abschlusspartys am Ende der „AC-Grundpraktika“ in Erinnerung.

Ein besonderes Dankeschön möchte ich an dieser Stelle auch Dr. Thorsten „Orakel“ Scherpf widmen. Du warst immer hilfsbereit. Das NMR-Spektrum konnte noch so wild aussehen, du wusstest immer Rat.

Dr. Christopher Schwarz, nicht immer auf dem Höhepunkt deines körperlichen Schaffens, war es immer sehr angenehm mit dir zu arbeiten. Du warst stets ein toller Zimmerpartner auf nationalen und internationalen Konferenzen. Außerdem bleiben mir besonders schöne Spieleabende im Gedächtnis.

Dr. Lennart „Lenny Kravitz“ Scharf, relativ spät entwickelte sich unsere Liebe, würde ich meinen. Dennoch vielen Dank für alles. Ob wissenschaftliche Ratschläge oder einfaches herumblödeln, es war schön mit dir.

Last but not least, Katharina Dilchert. Es war eine wahre Freude, mit dir das Labor geteilt zu haben. Oft musste man dich zwar antreiben und es hätte eher das Radio den Geist aufgegeben als dass du ruhig geblieben wärst. Dennoch hast du mir die Zeit auf der Arbeit immer versüßt. Vielen Dank auch für deine Hilfe in Form von Ratschlägen, einem immer offenen Ohr (wenn ich denn auch mal was sagen durfte) oder bei wissenschaftlichen Fragen.

Ein riesiges Dankeschön gilt auch meinen Freunden außerhalb der Chemie! Ihr habt mir sehr geholfen in den fast neun Jahren meines Studiums, habt mich aufgebaut, in stressigen Phasen mal den WG-Putz übernommen, mich mit Nachrichten aufgemuntert und mit Spaß und Freude in jeglicher Form mein Leben bereichert.

Außerdem möchte ich meiner gesamten Familie und im Besonderen meinen Eltern danken. Ihr habt mich immer bedingungslos unterstützt und wart eine Hilfe zu jeder Zeit.

Zuletzt möchte ich der Person danken, die immer einen guten Rat hat, die genau weiß, wie es mir geht, mich zu 100% unterstützt, und mein bester Freund ist. Der letzte tief empfundene Dank gebührt meiner Frau Annika.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Kenntnisstand.....	1
1.1.	Bisylide.....	1
1.1.1.	Geschichte und Kenntnisstand der Bisylid-Chemie.....	1
1.1.2.	Eigenschaften und Strukturen von Bisyliden.....	5
1.1.3.	Reaktivität von Bisyliden	7
1.2.	Metallierte Ylide	15
1.2.1.	Geschichte und Kenntnisstand der Chemie metallierter Ylide	15
1.2.2.	Eigenschaften und Reaktivität von metallierten Yliden	19
2.	Aufgabenstellung und Zielsetzung	30
3.	Ergebnisse und Diskussion	32
3.1.	Synthese und Isolierung eines Piperidin-substituierten Bisylids.....	32
3.2.	Bestimmung der Donorstärke des Piperidin-substituierten Bisylids	37
3.3.	Reaktivität des Bisylids in der Hauptgruppenchemie.....	43
3.4.	Reaktivität und Anwendungen des Bisylids in der Übergangsmetallchemie	57
3.5.	Synthese und Isolierung eines Thiophosphoryl-substituierten metallierten Ylids.....	69
3.6.	Einsatz des Kalium-Ylidiids in der Hauptgruppenchemie.....	81
3.7.	Einsatz des Kalium-Ylidiids in der Darstellung von Goldkomplexen	87
4.	Zusammenfassung und Ausblick	91
5.	Summary and Outlook.....	101
6.	Experimenteller Teil	111
6.1.	Allgemeine experimentelle Bedingungen und analytische Methoden	111
6.2.	Synthesevorschriften.....	113
7.	Anhang.....	130
7.1.	Röntgenstrukturanalytische Daten	130
	Literaturverzeichnis.....	140
	Curriculum Vitae.....	149
	Eidesstattliche Erklärung.....	151
	Kristallstrukturbestimmung:	152

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat	NHC	N-Heterocyclisches Carben
Äq	Äquivalent	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ar	Arylrest	<i>o</i>	<i>ortho</i>
B	Base	<i>p</i>	<i>para</i>
Bz	Benzyl	Ph	Phenyl
CDP	Carbodiphosphoran	pm	picometer
DCM	Dichlormethan	ppm	parts per million
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Py	Pyridin
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan	R	beliebiger Rest
Et	Ethyl	RT	Raumtemperatur
Et ₂ O	Diethylether	T	Temperatur
FLP	Frustrated Lewis Pair	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
g	Gramm	<i>tert</i>	tertiär
h	Stunde	THF	Tetrahydrofuran
Hal	Halogen	tht	Tetrahydrothiophen
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	TMSi	Iodtrimethylsilan
HOMO	Highest occupied molecular orbital	TON	Turnover number
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence	VT-NMR	Variable temperature NMR
Hz	Hertz		
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	12K4	[12]Krone-4
IR	Infrarot	15K5	[15]Krone-5
J	Joule	18K6	[18]Krone-6
K	Kelvin	Å	Ångström
k	kilo	δ	chemische Verschiebung
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan	°C	Grad Celsius
L	beliebiger Ligand	μmol	Mikromol
LUMO	Lowest unoccupied molecular Orbital		
<i>m</i>	<i>meta</i>		
M	Metall		
<i>M</i>	mol·L ⁻¹		
Me	Methyl		
MHz	Megahertz		
min	Minute		
mmol	Millimol		
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl		

1. Einleitung und Kenntnisstand

Diese Arbeit befasst sich mit zwei ylidischen Ligandsystemen, den Bisyliden und den Ylidiiden, weshalb diese Einleitung in zwei Themengebiete unterteilt ist. In den ersten Kapiteln geht es um Bisylide, deren geschichtliche Entwicklung, ungewöhnliche elektronische Struktur und Reaktivität. Im zweiten Themenblock wird genauer auf metallierte Ylide (Ylidiide), deren Entwicklung, elektronische Struktur und Reaktivität eingegangen.

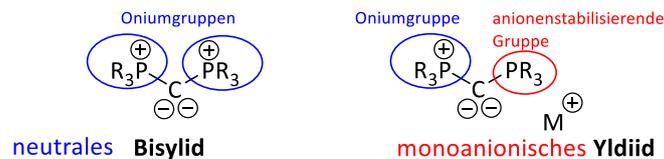
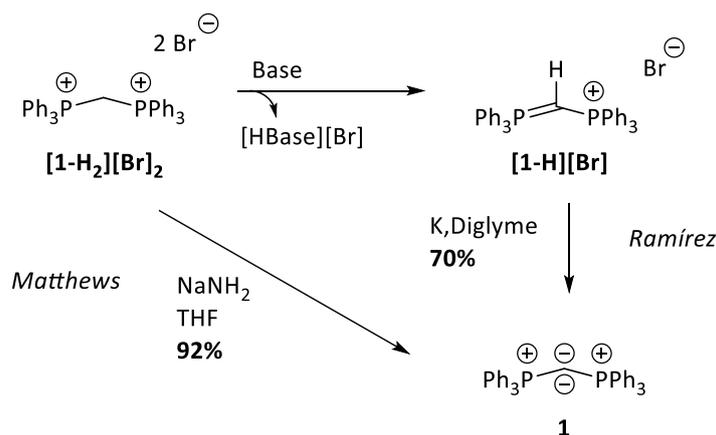


Abbildung 1. Struktur von Bisyliden und Ylidiiden.

1.1. Bisylide

1.1.1. Geschichte und Kenntnisstand der Bisylid-Chemie

Bisylide stellen eine besondere Klasse von Kohlenstoffbasen dar, die sich durch zwei freie Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom auszeichnen, welches sich in direkter Nachbarschaft zu zwei Oniumgruppen befindet. Handelt es sich bei diesen Oniumgruppen um Phosphonium-Substituenten, werden diese Verbindungen auch Carbodiphosphorane (CDP) genannt. Weitere mögliche Onium-Einheiten in Bisyliden sind beispielsweise Sulfonium^[1], Imidazolium^[2,3], Selenonium^[4] Arsonium^[5] oder Iminosulfonium.^[6] Erst 1961, lange nachdem Ylide eine prominente Rolle in der Synthesechemie eingenommen hatten, wurde das erste Bisylid durch *Ramírez* und seine Mitarbeiter beschrieben.^[7] Ihnen gelang die Synthese und Charakterisierung des Hexaphenylcarbodiphosphorans **1** durch die Reduktion des Salzes [1-H][Br] mit elementarem Kalium (Schema 1.1.). Bereits drei Jahre später gelang *Matthews* die Synthese der zweifach protonierten Spezies [1-H₂][Br]₂ und daran anschließend die sukzessive Deprotonierung zu CDP **1** zu dokumentieren.^[8]



Schema 1.1. Synthese von **1** von *Ramírez* (oben beschrieben) und verbesserter Syntheseweg von *Matthews* und Mitarbeitern (links).

Im Laufe der Jahre beschäftigten sich viele Arbeitsgruppen mit der Optimierung dieses Syntheseweges, woraufhin es zu einer moderateren Reaktionsführung und zu gesteigerten Ausbeuten kam.^[9] Erst 15 Jahre nach der Erstveröffentlichung von *Ramírez* gelang es *Schmidbaur* und Mitarbeitern, das analoge Hexamethylcarbodiphosphoran herzustellen.^[10] Die beschriebene Reaktion aus Trimethylphosphan mit Dibromomethan wurde adaptiert, um das Spektrum der CDPs auf nicht geminale und cyclische Vertreter dieser Verbindungsklasse auszuweiten (Abbildung 1.1.).^[11–13]

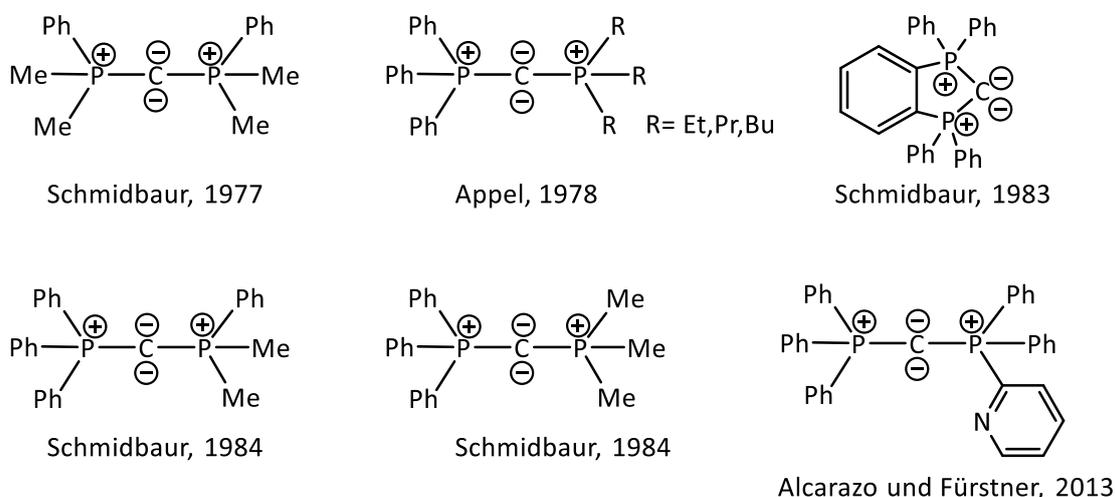
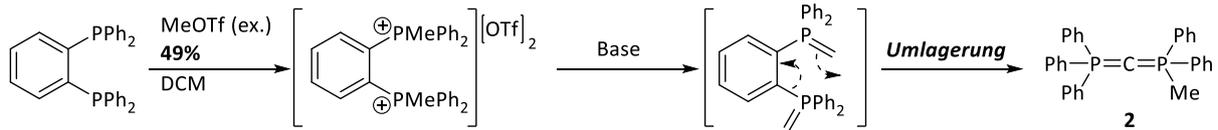


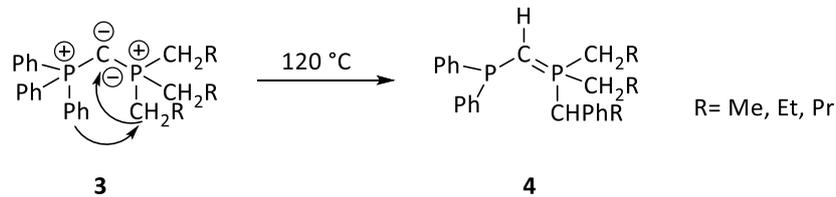
Abbildung 1.1. Auswahl bekannter und isolierter CDPs.

Beim Versuch weitere nicht geminale CDPs zu entwickeln, fanden *Schmidbaur et al.* heraus, dass Methylpentaphenylcarbodiphosphoran **2** außerdem durch Quaternisierung von 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol mit Methyltrifluoromethylsulfonat und nachfolgender Transylidierungsreaktion erhalten werden konnte (Schema 1.2.).^[11] Aufgrund der sehr geringen Ausbeute wurde dieser Ansatz jedoch erst vor einiger Zeit von *Canac* und *Chauvin* in leicht modifizierter Form aufgegriffen.^[14]



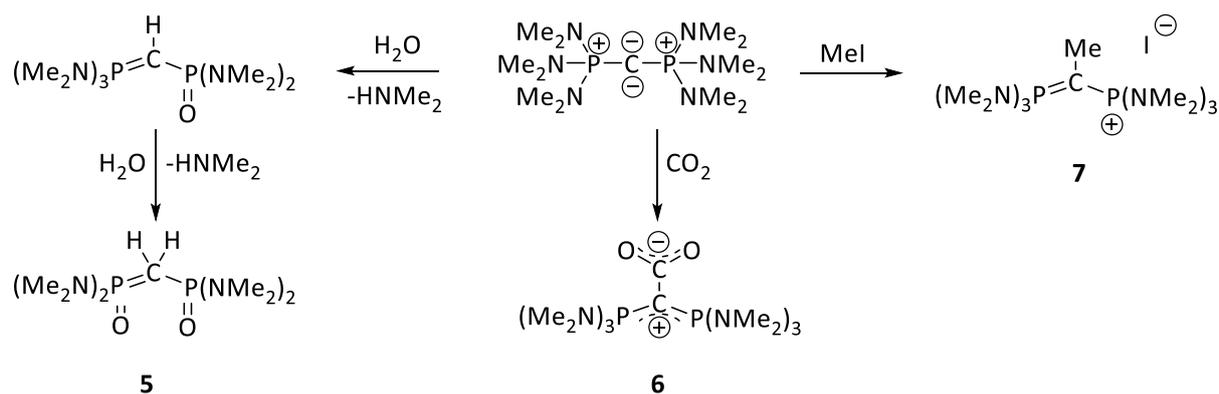
Schema 1.2. Alternative Route zur Synthese von nicht geminalen CDPs am Beispiel von Verbindung **2**.

Unsymmetrische CDPs wurden erstmals 1978 von *Appel* und *Erbelding* synthetisiert.^[15] Durch die Reaktion eines Phosphans mit CH_2X_2 entstand das Monophosphoniumhalogenidsalz, welches in einer Folgereaktion mit einem beliebigen anderen Phosphan zum gewünschten unsymmetrischen Produkt umgesetzt werden konnte. Eine Besonderheit der Alkyl-substituierten Verbindungen **3** ist, dass sie ab einer Temperatur von 120 °C instabil sind und es zur Bildung eines Ylids **4** kommt. Initiiert wird der Mechanismus durch die Deprotonierung eines PCH_2R -Substituenten durch das zentrale Kohlenstoffatom, gefolgt von der Umlagerung einer Phenylgruppe der PPh_3 -Einheit zur anionischen PCHR -Gruppe (Schema 1.3.).



Schema 1.3. Beobachtete Umlagerungsreaktion unsymmetrischer CDPs oberhalb einer Temperatur von 120 °C.

Ein Jahr später entwickelte die Gruppe um *Appel* einen weiteren Baustein, die das Spektrum der CDP-Chemie, um chlorierte Vertreter in der Onium-Einheit zu erweitern.^[16] Mit der erstmaligen Synthese von chlorierten CDPs war es möglich, diese mit geeigneten Nukleophilen, wie sekundären Aminen umzusetzen.^[17] Die so erhaltenen Amino-substituierten CDPs wurden vollständig charakterisiert und wiesen eine bemerkenswerte Wärmebeständigkeit auf. 1983 fanden *Appel et al.* einen Weg, das vollständig substituierte Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphan in guten Ausbeuten herzustellen.^[18] Neben der vollständigen Charakterisierung wurde diese Verbindung mit den Reaktionspartnern Methyljodid, Wasser und Kohlendioxid umgesetzt (Schema 1.4.). Auf diesem Weg konnte die zweifach oxidierte Spezies **5** synthetisiert werden, welche durch die gleichzeitige Eliminierung einer Dimethylamin-Funktion entstanden ist, das zwitterionische CO_2 -Addukt **6** erhalten werden oder das am zentralen Kohlenstoffatom methylierte Salz **7** dargestellt werden.



Schema 1.4. Reaktionsschema von Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran mit Wasser, Methyljodid und Kohlendioxid.

Bemerkenswert war, dass durch die Daten der Röntgenstrukturanalyse erstmals eine lineare Struktur des PCP-Rückgrades nachgewiesen werden konnte. Diese Beobachtung stand in starkem Kontrast zu den bisher aus den Festkörperstrukturen erhaltenen PCP-Bindungswinkeln, die sich im Bereich zwischen $143.8(6)^\circ$ ^[19] (**1**) und $116.7(7)^\circ$ ^[20] im Falle des von *Schmidbauer* synthetisierten, sechsgliedrigen cyclischen CDP bewegten. Eine vergleichbare lineare Anordnung wurde zum damaligen Zeitpunkt lediglich in dem isoelektronischen Grundgerüst des $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}^+=\text{PPh}_3)$ -Kations vorgefunden.^[21] Lange Zeit galt dieses Motiv als große Besonderheit dieser Verbindungsklasse, bis *Parkin* kürzlich eine lineare Struktur des Hexaphenylcarbodiphosphorans **1** veröffentlichte.^[22] Diese große strukturelle Flexibilität von Bisyliden, gepaart mit ihrer einzigartigen elektronischen Struktur, macht sie zu vielversprechenden Liganden in der Koordinationschemie niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen und in der Übergangsmetallchemie.

Im Laufe der Jahre wurden eine Vielzahl weiterer bisylidischer Grundgerüste entwickelt, wie beispielsweise die unsymmetrisch chlorierten CDPs von *Appel* und *Wihler*^[23], die sich zu den aminierten Analoga umsetzen ließen, fluorierte Präkursoren^[24] oder die von *Bertrand et al.* entwickelten, hoch reaktiven und nur bei -78°C stabilen, protonierten Verwandten.^[25] Dieses Kapitel soll dazu dienen, einen groben Überblick über das breite Spektrum der Bisylid-Chemie zu geben. Eine komplette Auflistung aller bekannten Strukturen übersteigt aufgrund der hohen Anzahl an Publikationen jedoch den Umfang dieser Arbeit. Dennoch kann an dieser Stelle zusammengefasst werden, dass sich die Bisylid-Chemie und im Speziellen die Chemie der CDPs stark weiterentwickelt hat und auch eine große Relevanz in der aktuellen Forschung einnimmt. Dies ist durch die hohe Anzahl an Publikationen zu belegen.

1.1.2. Eigenschaften und Strukturen von Bisyliden

In den letzten 60 Jahren waren die elektronische Struktur, die Bindungsverhältnisse in Bisyliden und deren Eigenschaften immer wieder Thema und Streitpunkt in diesem Forschungsbereich. In dem bahnbrechenden Artikel von *Ramírez* wurde die Bindungssituation in **1** als ein Hybrid aus der Cumulen Struktur **A** und Bisylid-Struktur **B** dargestellt (Abbildung 1.2.).^[7] Die „Ylen“-Struktur konnte früh durch theoretische Berechnungen von *Bachrach* widerlegt werden, da die Wechselwirkung zwischen den unbesetzten d-Orbitalen des Phosphoratoms und dem freien Elektronenpaar des ylidischen Kohlenstoffatoms energetisch unbedeutend ist.^[26] Ein weiterer Hinweis darauf, dass diese Grenzstruktur das Bindungsverhalten unzureichend beschreibt, ist der sehr flexible P-C-P-Winkel des Rückgrades, der zwischen 116.7° und 180° liegt und somit nicht mit der Darstellung durch zwei rigide Doppelbindungen zu vereinbaren ist.^[19,20] Eine weitere mögliche Grenzstruktur **C**, die sogenannte „Carbone“-Struktur, wurde von *Kaska* und Mitarbeitern beschrieben.^[27] Sie gingen von einem koordinativ ungesättigten C(0)-Atom aus, das von zwei Phosphan-Liganden umgeben ist, die dabei die Elektronendichte zum zentralen Kohlenstoffatom donieren, ähnlich wie es von Übergangsmetallkomplexen bekannt ist.

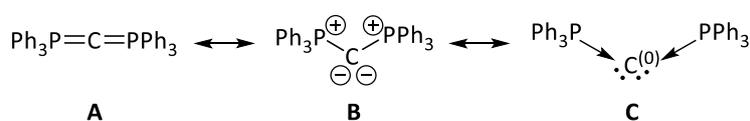
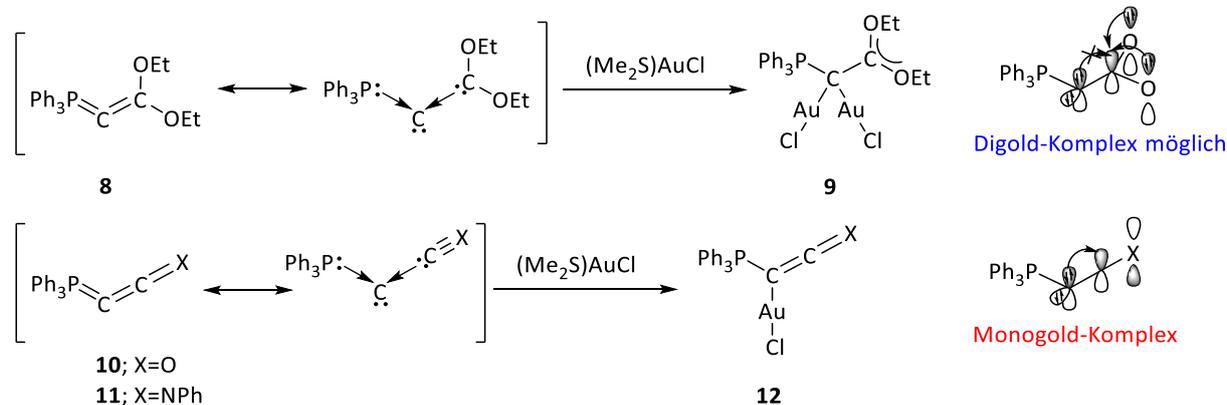


Abbildung 1.2. Grenzstrukturen von CDP **1**.

Experimentelle Befunde stimmten mit den Grenzstrukturen **B** und **C** überein, maßgeblich in Zusammenhang stehend mit der bedeutenden Publikation von *Schmidbauer*, der das erste geminale dimetallierte CDP charakterisierte.^[28] Die Synthese dieser Verbindung war nur aufgrund der wenig sterisch anspruchsvollen Goldchlorid-Liganden möglich. Erst durch eine Reihe von theoretischen Studien von *Frenking et al.* wurde die ursprüngliche Beschreibung durch *Kaska* validiert.^[29,30] Analog zu Bindungsverhältnissen von Liganden in Übergangsmetallkomplexen wurde die Bindung als „captodative“ Bindung beschrieben, mit einer σ -Hinbindung und einer π -Rückbindung. Diese Publikationen erregten großes Aufsehen und blieben nicht ohne Kontroverse,^[31] dennoch beschreiben sie nach heutigen Erkenntnissen die elektronische Struktur und die Donoreigenschaften dieser Verbindungsklasse besonders gut. Kurze Zeit nach diesen theoretischen Untersuchungen erlebte die CDP-Chemie eine Renaissance. Den „captodativen“ Formalismus berücksichtigend sollte der Austausch der flankierenden Phosphangruppen durch beispielsweise Kohlenmonoxid, Isonitrile oder *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) eine neue Klasse von „Carbon“-Komplexen zugänglich machen. *Fürstner* und Mitarbeiter zeigten, dass das Bisylid **8** den geminalen Digold-Komplex **9** bildete und

bewiesen dadurch den C(O)-Charakter der Verbindung, wohingegen Verbindungen **10** und **11** aufgrund der π -Akzeptoreigenschaft der CO- oder Isonitril-Funktion die Delokalisierung des π -Elektronenpaares des zentralen Kohlenstoffatoms favorisiert und daher nur den Monogold-Komplex **12** ausbildet (Schema 1.5.).^[32] Aufgrund dieser unterschiedlichen Reaktivität konnten strikte Grenzen gezogen werden, wonach Verbindungen als C(O)-Komplex (Carbon) beschrieben werden konnten.



Schema 1.5. Unterschiedliche Reaktivität CDP-verwandter Spezies gegenüber $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$.

Obwohl Bisylide aufgrund der zwei freien Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom hochreaktiv sind, handelt es sich meist um stabile, isolierbare Verbindungen, weitestgehend zurückzuführen auf zwei Effekte. Beim ersten Effekt handelt es sich um elektrostatische Interaktion zwischen dem zweifach negativ geladenen Kohlenstoffatom und der positiven Ladung, der sich in direkter Nachbarschaft befindlichen Oniumgruppen.^[33] Daraus ergibt sich eine erhebliche Verkürzung der Bindungslängen am zentralen Kohlenstoffatom zu den beiden Heteroatomen. Der zweite stabilisierende Effekt ist die negative Hyperkonjugation.^[30,34] Bei dieser Art der Wechselwirkung interagieren die freien Elektronenpaare des Kohlenstoffatoms mit den σ^* -Orbitalen der Bindungen ausgehend vom Heteroatom (Abbildung 1.3.). Dies resultiert in einer Verlängerung dieser Bindungen und einer gleichzeitig einhergehenden energetischen Absenkung der freien Elektronenpaare am carbanionischen Kohlenstoffatom.

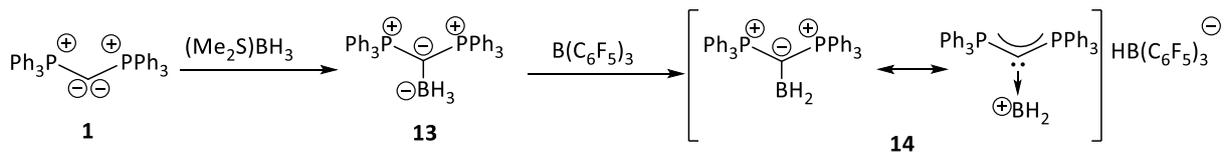


Abbildung 1.3. Elektrostatische Wechselwirkung und negative Hyperkonjugation in Bisyliden.

Eine weitere besondere Eigenschaft von CDPs wurde durch *Kaska et al.* beschrieben. Diese fanden heraus, dass bestimmte Polymorphe von **1** Tribolumineszenz aufwiesen und versuchten eine Gesetzmäßigkeit zwischen PCP-Bindungswinkel und dem Lumineszenzverhalten herzustellen.^[35]

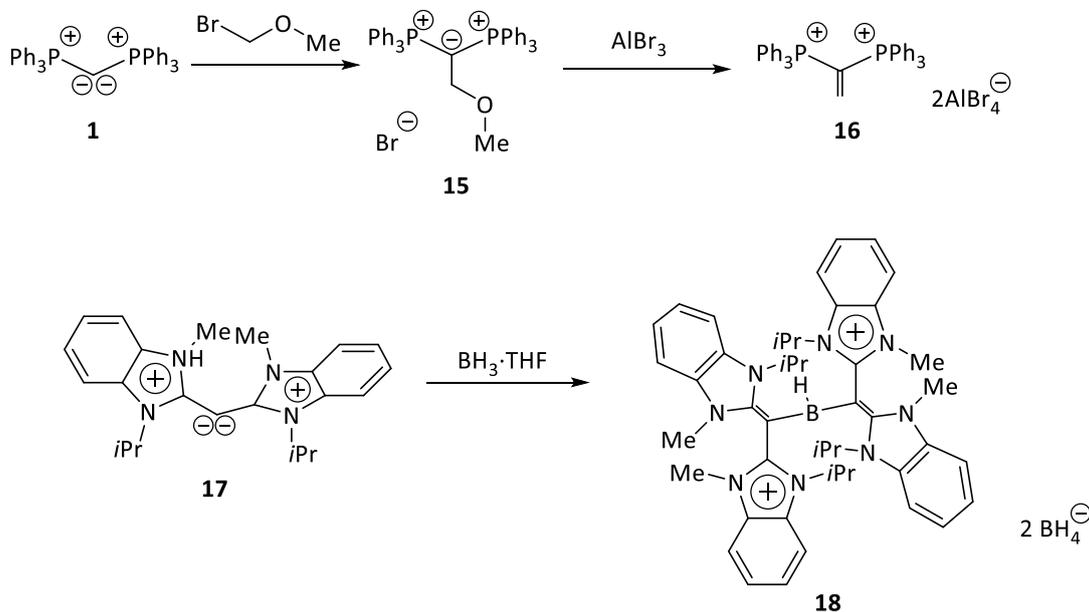
1.1.3. Reaktivität von Bisyliden

Bisylide besitzen als neutrale, starke 2- oder 4-Elektronendonoren eine umfangreiche Chemie und finden umfassende Anwendung in der Stabilisierung niedervalenter Verbindungen der Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie. Mit Hilfe der zwei freien Elektronenpaare am Bisylid kann eines als σ -Donor an das elektronenarme Atom binden, während das zweite Elektronenpaar als π -Donor für weitere Stabilität sorgt. In diesem Zusammenhang konnten *Alcarazo et al.* kürzlich das erste Dihydridoboreniumkation **14** durch eine Hydridabstraktion von Addukt **13** erhalten (Schema 1.6.).^[36]



Schema 1.6. Synthese des Dihydridoboreniumkation **14** durch Hydridabstraktion von **13**.

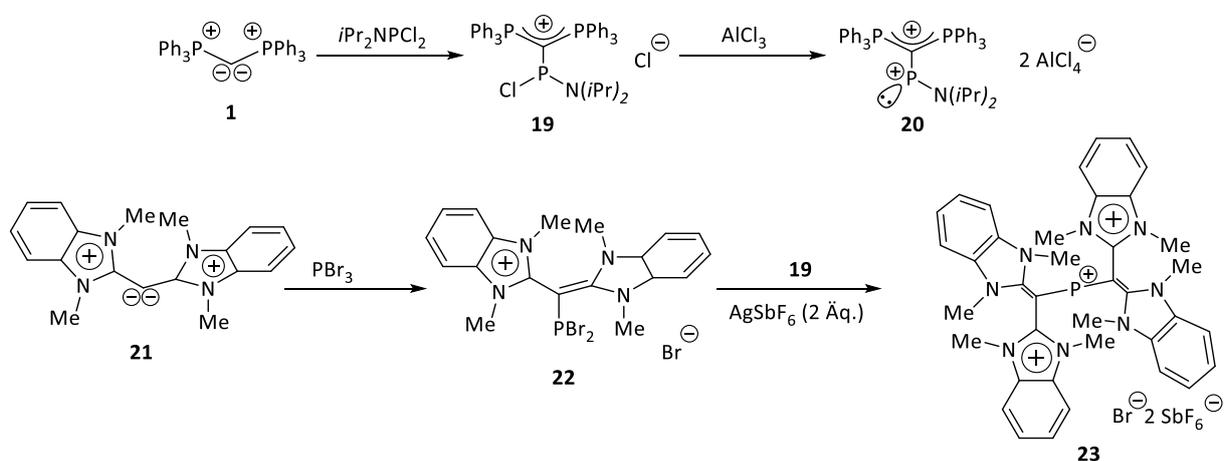
Auf der Basis dieser Veröffentlichung konnten *Petz* und Mitarbeiter das erste dikationische Olefin **16** durch Abspaltung des entstehenden Alkoholats aus **15** isolieren. (Schema 1.7.). Des Weiteren konnten *Ong et al.* das erste, jemals charakterisierte Hydroborodikation **18** unter Verwendung des Carbodicarben **17**, isolieren.^[37]



Schema 1.7. Oben: Synthese des dikationischen Olefins **16**; unten: Synthese des Hydroborodikations **18**.

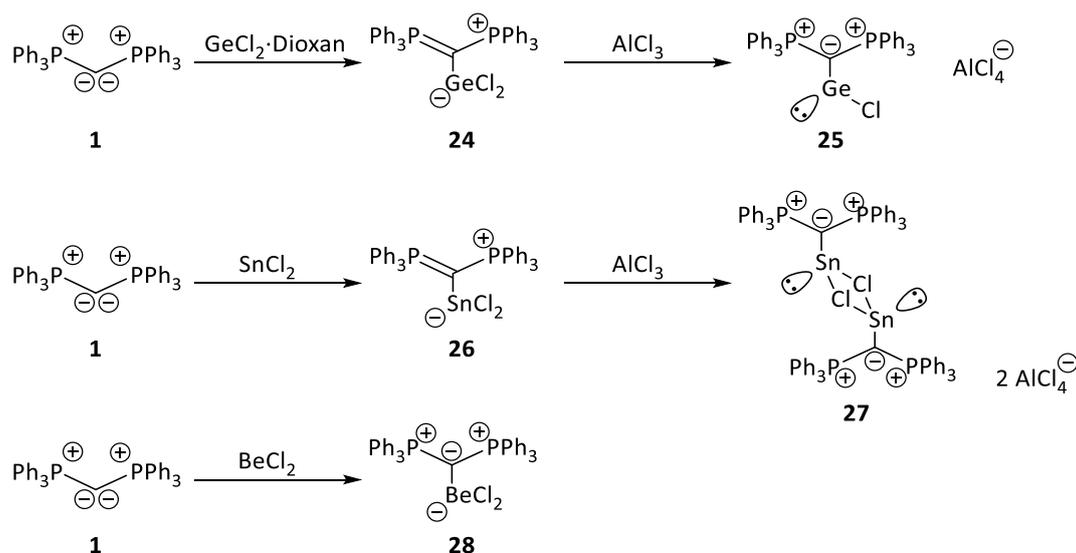
Vidović und Mitarbeiter erweiterten die Anwendung der Carbodiphosphorane auf die Stabilisierung von Phosphor(III)-Di und -Triationen (Schema 1.8.).^[38–40] Verbindung **20** wurde durch Chloridabstraktion der kationischen Spezies **19** mittels Aluminiumchlorid erhalten. Dabei wird π -Elektronendichte vom Carbodiphosphoran zum zentralen Phosphoratom verschoben, nachgewiesen

durch einen geringen P-C-P-N-Torsionswinkel von lediglich 9° und eine Verkürzung des C—P-Bindungsabstandes im Vergleich zu Verbindung **19**. Die dreifach positiv geladene Verbindung **23** konnte wiederum nur mit dem verwandten Carbodicarben-Liganden **21** isoliert und charakterisiert werden. Dieses wurde mit Phosphortribromid zu **22** umgesetzt, wovon die Bromide mittels Silbersalzen abstrahiert wurden.



Schema 1.8. Stabilisierung von zweifach koordinierten Phosphor(III)-Di und -Triationen durch CDPs und Carbodicarbene.

Alcarazo war es möglich, das Germanium(II)-Kation **25** durch Chloridabstraktion von **24** zu isolieren (Schema 1.9.).^[41] Auffällig hierbei war wiederum der sehr geringe P-C-Ge-Cl-Torsionswinkel von 8° , der für einen guten Überlapp der Kohlenstoff- und Germanium- π -Orbitale spricht. Diese Erkenntnis konnte durch DFT-Berechnungen validiert werden. Da der effektive Überlapp zwischen dem π -System des C(0)-Atoms und dem daran gebundenen Element für höhere Homologe abnimmt, ist auch die damit einhergehende Stabilisierung durch die dative C—E- π -Bindung weniger ausgeprägt. Dieser Effekt wurde auch von *Alcarazo* beobachtet, dem es nicht gelang, das entsprechende Sn(II)-Analogon herzustellen. Die Stabilisierungsenergie der möglichen π -(C-Sn)-Bindung ist zu gering und wird von der konkurrierenden Dimerisierungsreaktion überboten. Aus dem synthetisierten Sn-Addukt **26** bildet sich mit Hilfe zweier verbrückender Chloridatome das entsprechende Dimer **27**.



Schema 1.9. Synthese von zweifach koordinierter Ge(II)-Spezies **25**, Dimerisierung der analogen Sn-Verbindung **27** und der monomeren Be(II)-Verbindung.

Eine besondere Rolle in diesem Zusammenhang nimmt die Reaktivität von Berylliumchlorid mit **1** zu der monomeren Verbindung **28** ein.^[42] Im Vorfeld der Reaktivitätsstudie wurde durch die zwei freien Valenzorbitale des Berylliums eine starke Interaktion mit den π -Elektronen des C(0)-Fragments postuliert. Der große P-C-Be-Cl-Torsionswinkel von 41.4° lässt jedoch auf eine energetisch unvorteilhafte p-Orbital-Überlappung schließen, der vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs der Chloratomen und Phenylgruppen des CDPs entsteht. Des Weiteren führt der kurze Bindungsabstand der C1-Be1-Bindung von 1.742(9) Å in Verbindung mit der Größe des CDP-Liganden dazu, dass keine Dimerisierung analog zur Zinnverbindung **27** zu beobachten war.

Sehr interessant sind außerdem die Festkörperstrukturen der CDP-Haloniumverbindungen **29-32** in Abbildung 1.4.^[43] Dabei fällt auf, dass der C1-Halogen-Bindungsabstand signifikant länger ist als in den verwandten NHC-Derivaten **33-36**.^[44] Als Grund für die Bindungsverlängerung wurde elektrostatische Abstoßung zwischen dem gefüllten p-Orbital des Halogens und des zentralen Kohlenstoffatoms angenommen, die in den NHC-Analoga nicht vorhanden ist.

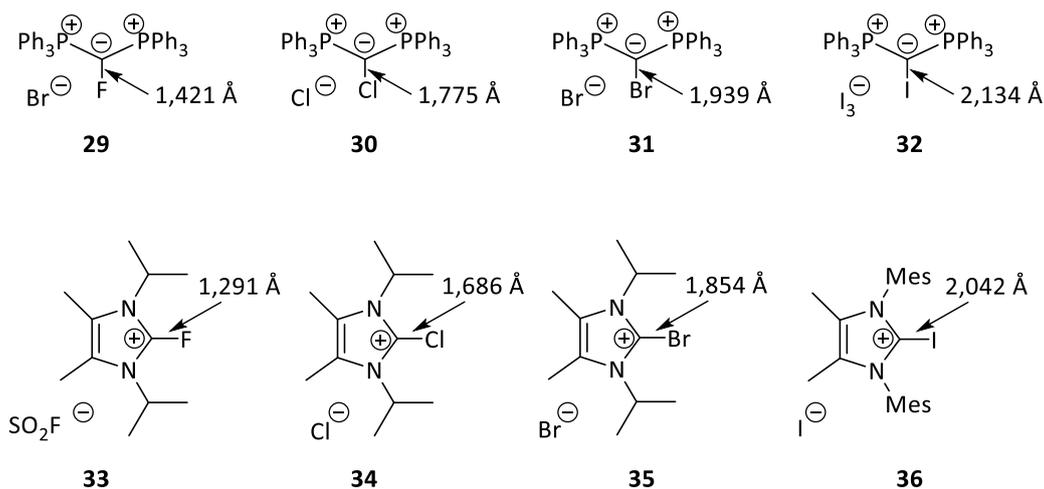
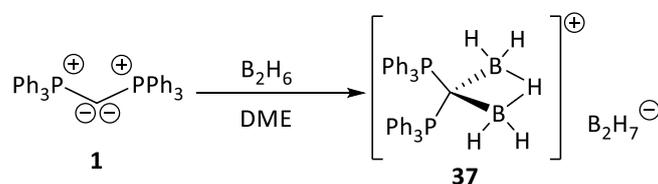


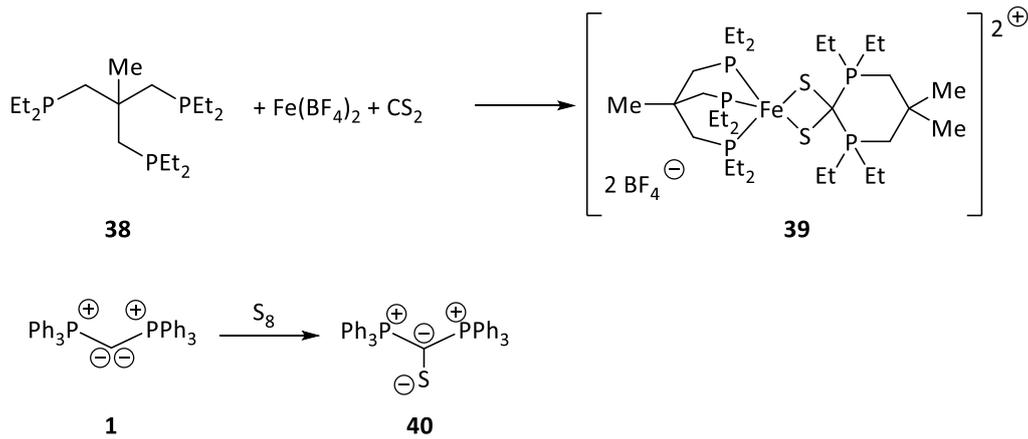
Abbildung 1.4. Vergleich der C-Halogen-Bindungsabstände in CDP- und NHC-stabilisierten Haloniumverbindungen.

Überraschenderweise gibt es in der Literatur bisher nur wenige Beispiele aus der Hauptgruppenchemie der CDPs, die die Carbonstruktur durch die gleichzeitige Koordination zu zwei lewis-sauren Hauptgruppenelementen demonstrieren, in gleicher Art und Weise, wie es für Übergangsmetalle berichtet wurde.^[45] Dies gelang durch die Wahl sterisch wenig anspruchsvoller BH_3 -Gruppen, die über ein Hydridatom verbrückt sind und somit eine verzerrt tetraedrische Struktur ausbilden (Schema 1.10.).



Schema 1.10. Synthese des verbrückenden CDP-Diboranadduktes **37**.

Bereits früh gelang es *Sacconi* und Mitarbeitern eine CDP-Funktionalität, die an zwei Schwefelatomen gebunden ist und sich in der Koordinationssphäre eines Eisenatoms befinden, strukturell zu charakterisieren (Schema 1.11.).^[46] Dieser Eisenkomplex **39** entstand durch die Reaktion von Fe(II) -Tetrafluorborat mit Kohlenstoffdisulfid und Etriphos **38**. Aufbauend auf dieser ungewöhnlichen Funktionalisierung, versuchten *Schmidbaur et al.* Dichalkogenanaloga aus isolierten CDPs herzustellen.^[47] Dies gelang jedoch nicht, da bei der Umsetzung von **1** mit elementarem Schwefel lediglich Thioketon **40** erhalten werden konnte.



Schema 1.11. Synthese von Verbindung **39** und **40**.

Analog zu der Koordination von Bisyliden in der Hauptgruppenchemie können für die Bindung zu Übergangsmetallen drei verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Zum einen kann eine starke σ -Bindung durch die Verschiebung zweier Elektronen vom ylidischen Kohlenstoffatom zum Metall ausgebildet werden. Zum anderen können beide freien Elektronenpaare simultan zu einem Metallzentrum koordinieren. In diesem Fall spricht man von einer σ - und π -Bindung. Beim letzten Fall binden die beiden freien Elektronenpaare des carbanionschen Kohlenstoffs zu jeweils einem Elektrophil, was zu geminal zweifach metallierten Komplexen führt. Die meisten der in der Literatur beschriebenen Bisylid-Komplexe gehören zu Typ eins, bei der eine einfache σ -Bindung zwischen C(O)-Atom und Metallzentrum besteht. Einige Beispiele werden in Abbildung 1.5.^[2,48,49] dargestellt. Da diese Komplexe die einzigartige Reaktivität dieser Verbindungsklasse mit ihrer Carbonsnatur nicht repräsentieren, wird in diesem Kapitel der Fokus auf die anderen beiden Arten der Koordination von CDPs und Carbodicarbenen gelegt.

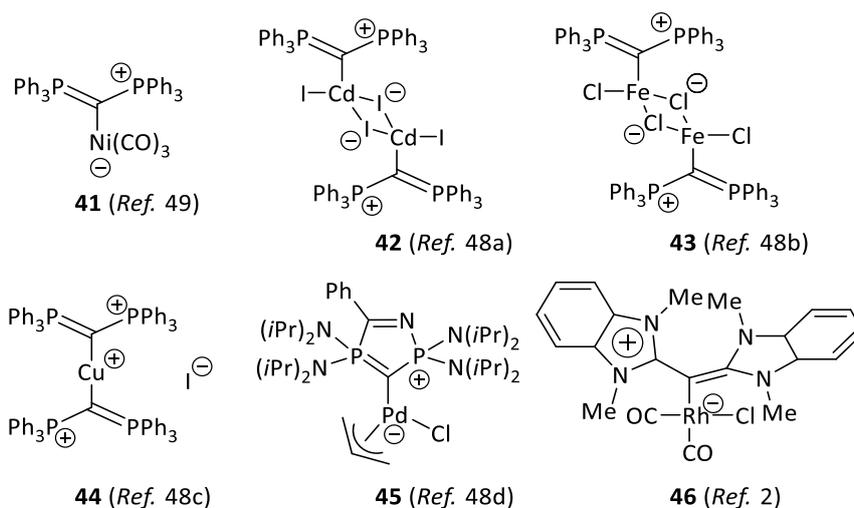
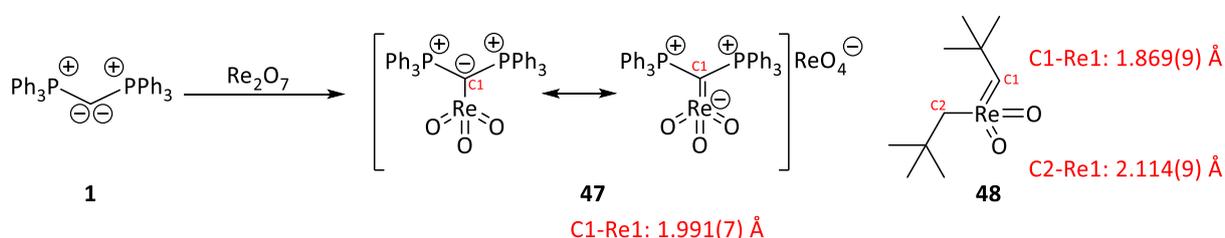


Abbildung 1.5. Ausgewählte Beispiele, in denen CDP- und Carbodicarben-Liganden als σ -Donor fungieren.

Mit der Fragestellung, ob nicht in jedem dieser Übergangsmetallkomplexe, in denen Bisylide als σ -Donoren beschrieben werden, auch eine gewisse π -Interaktion auftritt, beschäftigten sich *Frenking*

und Mitarbeiter.^[49] Sie untersuchten Komplex **41**, das entsprechende Ni(CO)₃-Addukt mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen und stellten fest, dass der π -Charakter dieser Bindungen marginal ist und somit vernachlässigt werden kann.

Ein Komplex, in dem die gleichzeitige σ - und π -Donierung des CDP-Fragmentes zum Metall dokumentiert werden konnte, wurde bereits 1993 von *Sundermeyer* beschrieben (Schema 1.12.).^[50] Bei der Reaktion von **1** mit Re₂O₇ entstand Rheniumverbindung **47**, die durch Röntgenstrukturanalyse strukturell analysiert werden konnte. Diese ergab einen C1-Re1-Bindungsabstand von 1.991(7) Å. Erst durch den Vergleich der Bindungslängen im isolobalen Rhenium-Carben-Komplex **48**, in dem C—Re-Bindungslängen von 1.869(9) Å bzw. C2-Re1-Bindungslängen von 2.114(9) Å erhalten wurden, schlossen *Sundermeyer et al.*, dass Komplex **47** einen entscheidenden Doppelbindungscharakter aufweist.^[51]

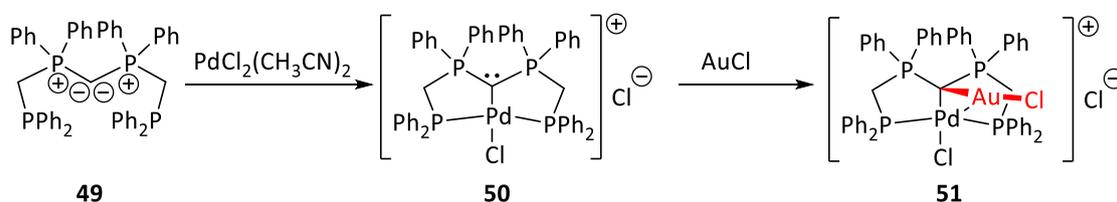


Schema 1.12. Simultane σ - und π -Wechselwirkung von CDP **1** mit Rhenium.

Ohne Frage demonstriert die dritte Art der Koordination den einzigartigen Bisylid-Charakter von CDPs am besten, bei dem jedes der freien Elektronenpaare zu jeweils einem Metallzentrum bindet. Viele dieser Verbindungen wurden strukturell aufgeklärt und charakterisiert. Dabei wurden zu Beginn, wie bereits in Kapitel 1.1.2. kurz erläutert, fast ausschließlich sterisch wenig anspruchsvolle, lineare Goldchlorid-Fragmente als Reaktionspartner eingesetzt.^[28,52] 2011 gelang es erstmals mit Hilfe des Pincer-Liganden C-(dppm)₂, (dppm=Bis(diphenylphosphino)metan) eine dimetallierte Palladium-Spezies herzustellen, bei der beide Pd-Zentren zum CDP-Kohlenstoffatom koordinieren.^[53] Dabei besitzt diese Verbindung zwei unabhängige Stereozentren an Kohlenstoffatomen und bildet eine einzelsträngige helikale Struktur aus.

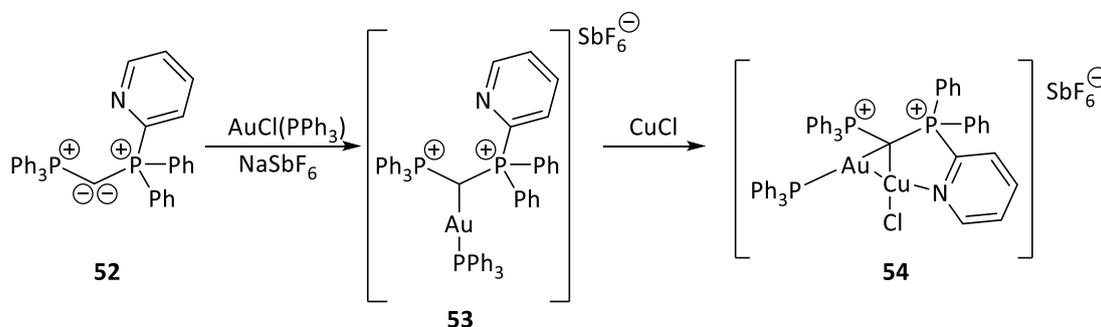
Aufgrund des gesteigerten Interesses an diesen dimetallierten bisylidischen Verbindungen, hervorgerufen durch die gute Stabilität und Isolierbarkeit, wendete sich der Fokus der Fragestellung zu, ob Carbone außerdem verwendet werden können, um heterobimetallische Komplexe zugänglich zu machen. Von diesen erhoffte man sich einen Einblick in die Metall-Metall-Wechselwirkung gewinnen zu können und vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten in der kooperativen bimetalischen Katalyse zu generieren. Diese Aufgabe gestaltete sich jedoch als große Herausforderung. Dabei wurde der chelatisierende C-(dppm)₂-Ligand **49** genutzt, um das Pd(II)-Metallzentrum zu binden und Komplex **50** zu bilden. Im zweiten Schritt wurde diese Zwischenstufe mit

AuCl zum ersten heterobimetallischen Komplex **51** umgesetzt (Schema 1.13.).^[54] Die Einkristallstrukturanalyse dieser Verbindung zeigte, dass das Goldatom nahezu rechtwinklig aus der Koordinationssphäre der Pd-Einheit herausragte (Au1-C1-Pd1 Winkel: 86.80(11)°). Der Abstand des Gold- und Palladiumatoms beträgt 2.8900(3) Å und ist damit geringer als die Summe der Van-der-Waals-Radii (3.29 Å), was auf eine d⁸-d¹⁰-Metall-Metall-Wechselwirkung hindeutet.



Schema 1.13. Synthese des ersten heterodimetallischen CDP-Komplexes **51**.

Fürstner *et al.* gelang es, ein dimetalliertes CDP mit Au- und Cu-Metallzentrum zu synthetisieren.^[13] Dabei ließen sie den Pyridyl-substituierten CDP-Liganden **52** mit AuCl(PPh₃) in Anwesenheit von NaSbF₆ reagieren, um den Monogold-Komplex **53** zu erhalten. Dieser wurde in der Folgereaktion mit CuCl zum heterodimetallierten Produkt **54** umgesetzt (Schema 1.14.). Dabei koordiniert das Stickstoffatom der Pyridyl-Einheit das Kupferatom, gemäß dem HSAB-Prinzip (HSAB = „hard and soft bases“). Zusätzlich besteht zwischen dem Au- und Cu-Atom eine leichte metallophile Wechselwirkung mit einem Au-Cu-Abstand von 2.8483(10) Å (Summe des Van-der-Waals Radius: 3,06 Å)^[55].

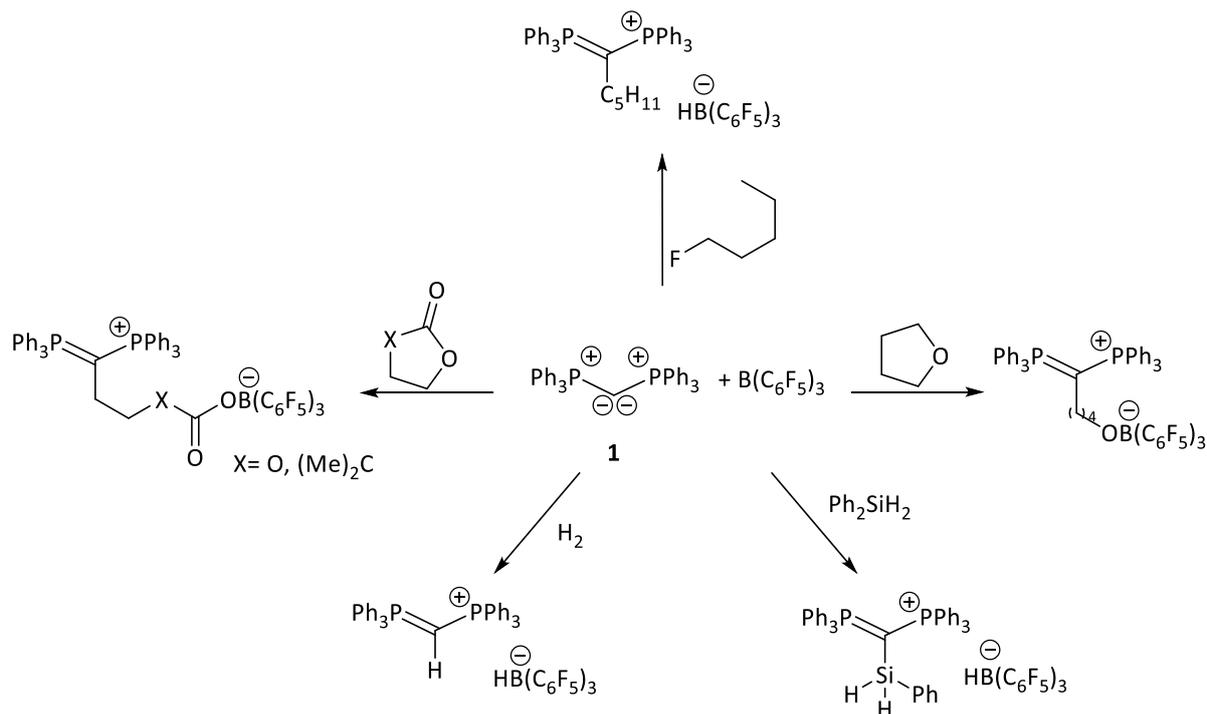


Schema 1.14. Syntheseweg von Verbindung **54** ausgehend von Pyridyl-substituiertem CDP **52**.

Kürzlich beschrieben *Kubo* und *Mizuta* eine ähnliche Strategie, um eine verwandte CDP-Pt-Ag-Verbindung zu synthetisieren.^[56] Dazu setzten sie **1** mit einem halben Äquivalent [Me₂Pt[μ-SMe₂]]₂ in Anwesenheit von PEt₃ um. Daraus entstand nach ablaufender Cyclometallierungsreaktion ein Pincer-Komplex, der im nächsten Schritt mit AgOTf umgesetzt wurde und den heterobimetallischen Komplex bildete. Zwei Silberatome verbrückten dabei zwei Pt-CDP-Pincer-Fragmente. Die Röntgenstrukturanalyse belegte auch in diesem Fall sowohl eine Pt-Ag-Interaktion als auch eine Ag-Ag-Wechselwirkung.

Aufgrund der einzigartigen elektronischen Struktur, gepaart mit den vielseitigen Möglichkeiten den sterischen Einfluss dieser Verbindungsklasse zu modulieren, finden bis heute Bisylide in der

Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie ein breites Anwendungsfeld. Ein weiteres Feld in der CDP-Chemie eröffneten *Alcarazo* und seine Mitarbeiter, die sich die einzigartige Nukleophilie dieser Verbindungsklasse, die die von Aminen, Phosphanen und sogar NHCs übertreffen, zunutze machten, um CDPs in der Frustrierte Lewis Paar Chemie (FLP) zu etablieren.^[57] Die Kombination aus **1** und $B(C_6F_5)_3$ bildete ein reaktives FLP, das H-H-, Si-H-, C-O- und sogar C-F-Bindungen aktivieren konnte (Schema 1.15.). Eine gesonderte Stellung nahm in diesem Zusammenhang die Spaltung der C-F-Bindung ein, die in Verbindung mit dem Konzept der FLP-Chemie so noch nie beobachtet werden konnte.



Schema 1.15. Reaktivität des FLP aus **1** und $B(C_6F_5)_3$.

Aufmerksamkeit erregte außerdem eine Publikation von *Stephan*, in der über CO_2 -Reduktion zu CO unter Zusatz stöchiometrischer Mengen PEt_3 berichtet wurde.^[58] In dem zugrunde liegenden Mechanismus wird *in situ* ein CDP generiert, das als katalytisch aktive Spezies fungiert und die Reduktion initiiert. Nachdem die Reaktionsbedingungen optimiert wurden, konnte eine Turnover number (TON) von 24.8 erreicht werden. Des Weiteren wurde die starke σ -Bindung von Bisyliden ausgenutzt, um diese in der Übergangsmetall-Katalyse wie beispielsweise in Hydrierungsreaktionen^[59], Kreuzkupplungen^[60] oder Hydroarylierungsreaktionen^[61] einzusetzen.

1.2. Metallierte Ylide

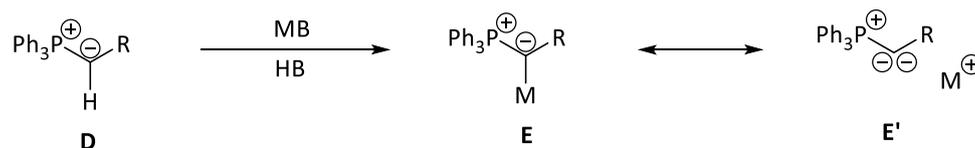
1.2.1. Geschichte und Kenntnisstand der Chemie metallierter Ylide

Im Gegensatz zu Bisyliden sind metallierte Ylide, auch Yldiide genannt, eine in der Literatur bisher vergleichsweise unterrepräsentierte Verbindungsklasse. Dennoch erleben sie, insbesondere durch die Arbeiten von *Gessner et al.*, derzeit einen Aufschwung.

Yldiide sind die anionischen Verwandten der neutralen Bisylide und der dianionischen Methandiide. Bei letzteren ist das carbanionsche Kohlenstoffatom von zwei neutralen, stark anionenstabilisierenden Gruppen wie Sulfonylen^[62,63], Sulfoximinen^[64], Phosphorylen^[65,66], Thiophosphorylen^[62,63,65,66] oder Iminophosphorylen^[67–69] stabilisiert.

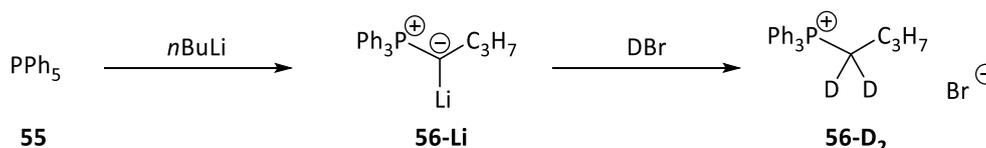
Yldiide besitzen zwei freie Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom, die durch eine positiv geladene Oniumgruppe und eine anionenstabilisierende neutrale Gruppe stabilisiert werden. In den Eigenschaften und der elektronischen Struktur sollten sich Yldiide zwischen den Bisyliden und Methandiiden ansiedeln. Auch bei den Yldiiden wurden stabilisierende Effekte, wie die elektrostatische Wechselwirkung, die zu einer Verkürzung der Bindung zum zentralen Kohlenstoffatom führt oder negative Hyperkonjugation, die zu einer Verlängerung der Bindung in den Substituenten beiträgt, in einigen der bisher isolierten Yldiide beobachtet. Des Weiteren scheint die anionenstabilisierende Gruppe einen entscheidenden Einfluss zu haben, ob die jeweilige Verbindung isolierbar ist. 2017 wurde die Bindungssituation in Yldiiden von *Gessner et al.* beschrieben.^[70] Ähnlich wie *Frenking*, der zur Beschreibung der Bindungssituation in Bisyliden die Methode der energy decomposition analysis (EDA) benutzte, wurde diese Methode gewählt, um Aufklärung zu erlangen, welche Lewis-Schreibweise die elektronische Struktur in Yldiiden am besten widerspiegelt. Daraus folgte der generelle Trend, dass die Bindung zur Onium-Funktion am besten durch eine dative Bindung beschrieben werden sollte, wohingegen die Bindung zur neutralen anionenstabilisierenden Gruppe eher einer ylidischen Bindung entspricht.

Yldiide werden meist durch Deprotonierung eines Ylids **D** mit einer starken Base erhalten. Das entstehende Yldiid **E** weist dann, aufgrund der zwei freien Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom, einen sehr kurzen Kontakt mit dem Metallkation auf. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Ionen getrennt voneinander vorliegen (**E'**). Dies ist jedoch nur der Fall, sofern die Koordinationssphäre des Metalls durch stabilisierende Donoren abgesättigt ist (Schema 1.16.).



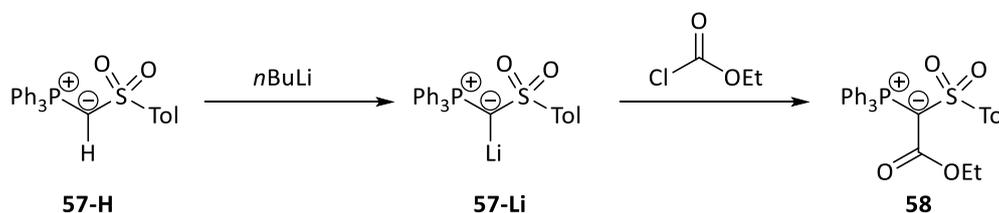
Schema 1.16. Herstellung eines Ylids mit unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten des Metallkations.

Erstmals wurden metallierte Ylide 1966 von *Schlosser* und *Steinhoff* beschrieben. Sie untersuchten den Austausch von Liganden an Pentaphenylphosphoran **55**.^[71] Das Ylid **56-Li** konnte aufgrund der Instabilität nicht isoliert werden, sondern wurde aufgrund der Reaktivität mit DBr, die zu Verbindung **56-D₂** führte, postuliert (Schema 1.17.).



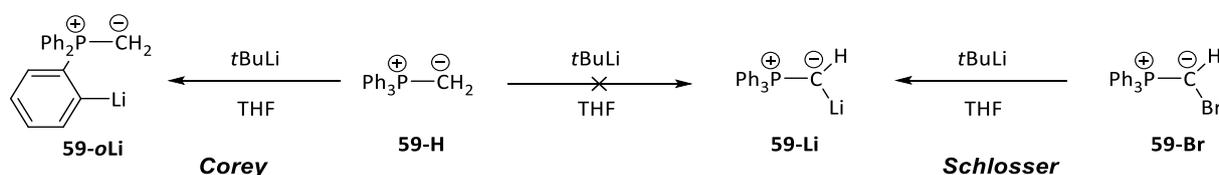
Schema 1.17. Synthese des Ylids **56-Li** von *Schlosser* und Abfangreaktion mit DBr.

Bereits sechs Jahre später synthetisierten *Strating* und Mitarbeiter ein Sulfonyl-substituiertes Ylid **57-Li**, das durch Umsetzung des entsprechenden Ylids **57-H** mit *n*BuLi erhalten wurden.^[72] Auch dieses Mal scheiterte der Versuch die erste Ylid-Spezies zu isolieren. Die folgende Reaktion mit Ethylchloroformiat zu Ester **58** ließ Rückschlüsse über das gebildete Intermediat zu, da Ylid **57-H** inert gegenüber einer Reaktion mit Ethylchloroformiat war (Schema 1.18.).



Schema 1.18. *Stratings* Syntheseroute des Ylids und des Esters.

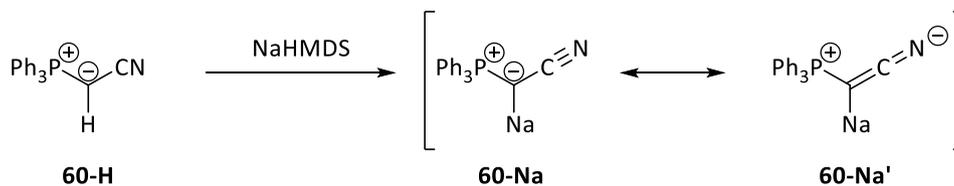
Corey und *Kang* untersuchten ein weiteres Ylid **59-Li**, welches durch Deprotonierung von Methyltriphenylphosphoran **59-H** mit *t*BuLi bei -40 °C synthetisiert wurde (Schema 1.19.).^[73,74] Wieder gelang es nicht, das metallierte Ylid zu isolieren. Die Reaktivität dieses Ylids gegenüber sterisch anspruchsvollen Ketonen und Epoxiden wurde durch theoretische Berechnungen untermauert und auf die erhöhte Nuklephilie des Ylids und dem durch die Metallierung hervorgerufenen, veränderten Angriffswinkel des Nucleophils, zurückgeführt.^[75]



Schema 1.19. Synthese des Ylids **59-Li** von *Corey* und *Schlosser*.

Diese Untersuchungen standen jedoch im Widerspruch zu den Erkenntnissen, die *Schlosser et al.* mit diesem System machten. Sie fanden heraus, dass es sich bei dem von *Corey* und *Kang* postulierten Intermediat um das *ortho*-metallierte Ylid **59-oLi** handeln müsste. Dennoch war es ihnen möglich, **59-Li** durch einen Lithium-Halogen austausch aus der bromierten Vorstufe **59-Br** zu erhalten.^[76]

Erst 1987 gelang es *Bestmann* und *Schmidt*, das erste Ylid zu isolieren (Schema 1.20).^[77] Sie nutzten NaHMDS, um Cyanmethylen-triphenylphosphoran zu deprotonieren und das Natrium-Ylid **60-Na** bei Raumtemperatur als gelben Feststoff zu erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung zeigte ein Signal ($\delta_p = 2.5$ ppm) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das im Frequenzbereich von phosphorylidischen Ketenime ($\delta_p = 2.5$ -5 ppm) liegt.^[78] Des Weiteren zeigten Banden im IR-Spektrum eine signifikant kleinere Wellenzahl für die CN-Streckschwingung im Vergleich zu Ylid **60-H**. Auf der Basis dieser beiden Untersuchungsmethoden wurde der kumulenartigen Grenzstruktur **60-Na'** eine hohe Beteiligung zugesprochen.



Schema 1.20. Synthese des von Bestmann isolierten Ylids **60-Na**.

Weitere Vertreter dieser Gruppe, in der die negative Ladung am ylidischen Kohlenstoffatom durch Delokalisierung stabilisiert wird, sind ebenfalls bekannt. Dafür wurden beispielsweise Ketone (**61a**)^[79] oder Esterfunktionalitäten (**61b-c**)^[80] eingeführt (Abbildung 1.7.). Jedoch ist auch in diesem Fall fraglich, ob diese Verbindungen nicht eher als Vinylanionen bezeichnet werden sollten, bedingt durch die starke Beteiligung der Grenzstrukturen **61a-c'**, als hier von wirklichen Yliden zu sprechen. Um diese Frage abschließend klären zu können bedarf es jedoch weiterer struktureller Untersuchungen, die bisher nicht erfolgten.

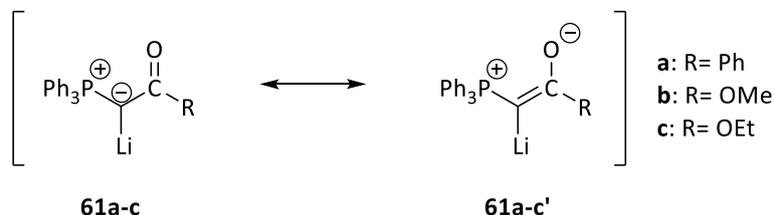


Abbildung 1.7. Unterschiedliche Grenzstrukturen mesomeriestabilsierter Ylidiide.

Die erstmalige vollständige Charakterisierung eines Ylids gelang *Niecke et al.* erst 1997. Ihnen war es möglich, zwei Methylenphosphorane mit Hilfe von *n*BuLi zu deprotonieren und Ylid **62a** und **62b** zu synthetisieren (Abbildung 1.8.).^[81] Beide Verbindungen konnten bei Raumtemperatur als leicht

gelblicher Feststoff isoliert werden. Die Einkristallstrukturanalyse validierte die zweite Deprotonierung und einen direkten Kontakt des Lithiumkations zum carbanionischen Kohlenstoffatom.

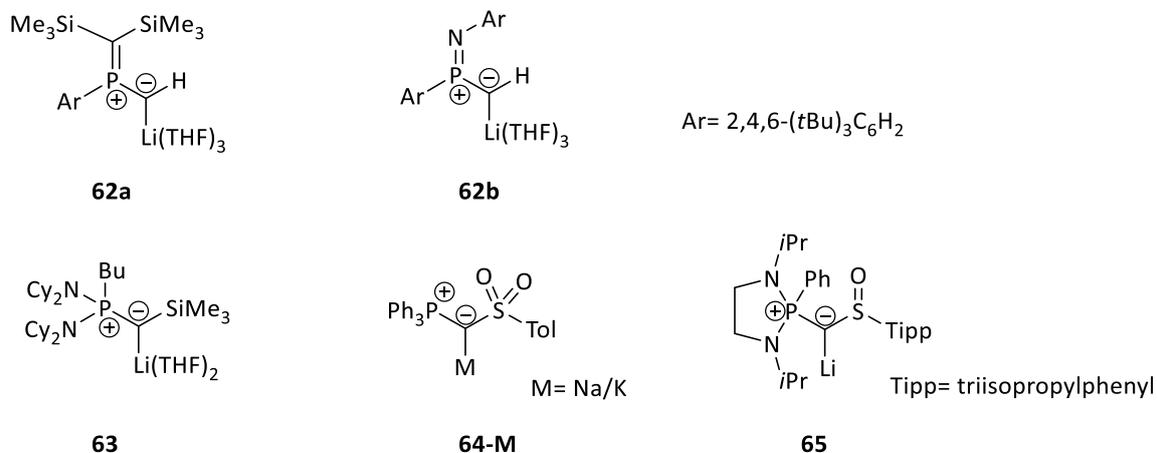


Abbildung 1.8. Isolierte und strukturell analysierte Ylidiide.

Kurze Zeit später gelang es *Bertrand* und Mitarbeitern, das erste echte Phosphonium-Ylidiid **63** herzustellen.^[82] Dieses wurde auf einem eher unkonventionellen Reaktionsweg durch die 1,2-Addition von *n*BuLi an ein Carben erhalten und nicht, wie üblich, über die Deprotonierung eines Ylids. Die röntgenkristallographische Analyse bestätigte abermals die Entstehung einer Lithium-Kohlenstoff-Bindung. 2015 gelang es *Gessner* und *Scherpf* erstmals, ein Natrium- und Kalium-Ylidiid **64-M** zu isolieren und vollständig zu charakterisieren.^[83] Die Molekülstruktur der Natriumverbindung bildete ein zentrosymmetrisches Cluster aus insgesamt sechs Natrium-Ylidiiden aus, während für die Struktur des Kalium-Ylidiids ein Monomer mit Hilfe von [18]Krone-6 erhalten wurde. Trotz der unterschiedlichen Aggregate konnten sowohl für Natrium als auch für Kalium ein ähnliches Koordinationsverhalten im Einkristall beobachtet werden. In beiden Strukturen wurden Metall-Kohlenstoffbindungen und eine Koordination eines der beiden Sauerstoffatome der Sulfonyl-Funktion zum Metall dokumentiert.

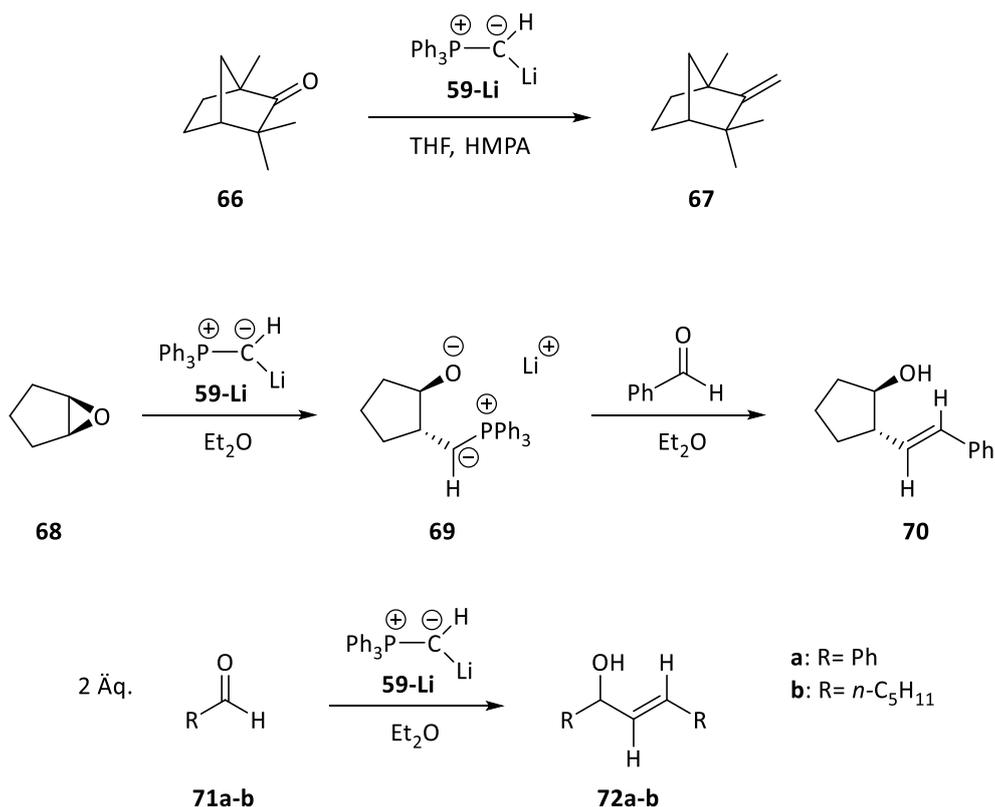
2017 beschrieben *Baceiredo* und Mitarbeiter die Synthese des Phosphonium-Sulfinyl-Ylidiids **65**.^[84] Die Besonderheit dieser Verbindung zeigte sich bei der Betrachtung der Struktur im Festkörper, die im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen Ylidiiden als Dimer vorlag. Ein Lithiumatom koordiniert zu jeweils einem Brückenkohlenstoff- und Sauerstoffatom der Sulfinylgruppe, während das zweite Lithiumatom nur Kontakt zu den Sauerstoffatomen des Sulfinyls zeigt und durch zwei THF-Moleküle abgesättigt wird. 2019 griff die Gruppe von *Gessner* noch einmal die von *Bestmann* isolierte Verbindung **64-M** auf.^[85] Diese konnte zwar bereits 1987 synthetisiert und isoliert werden, jedoch fehlte die röntgenkristallographische Analyse dieser Verbindung. *Gessner et al.* zeigten, dass das Metallkation und auch zusätzliche Lewis-Basen einen starken Einfluss auf die Koordination in diesen Komplexen haben. Die Na- und K-Kronen-Ether-Komplexe bilden jeweils monomere Strukturen aus, wobei das Natrium eine Koordination zum Stickstoff bevorzugt, wohingegen das Kalium eine

ungewöhnliche η^2 -Koordination zur C-C-Einheit aufweist. Außerdem wurden Molekülstrukturen des Lithium-Ylidiids mit [15]Krone-5 und [18]Krone-6 als zusätzliche Donoren erhalten. Auch hierbei koordinierte das „harte“ Lithiumatom nur zum „harten“ Stickstoffatom des Liganden. Eine derartige Strukturvielfalt in Abhängigkeit des Metallkations wurde für diese Systeme das erste Mal beobachtet.

1.2.2. Eigenschaften und Reaktivität von metallierten Yliden

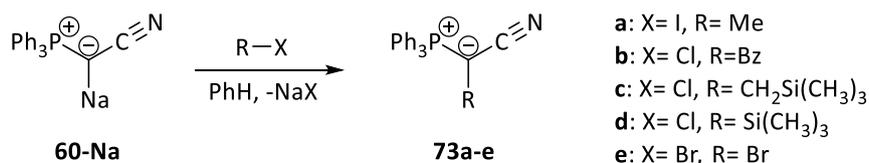
Organische Synthese

Die ersten Reaktivitätsstudien mit dieser interessanten Verbindungsklasse wurden von *Corey et al.* durchgeführt. Sie nutzten **59-Li**, um es als „aktivierte“ Reagenzien in Wittig-Reaktionen mit sterisch anspruchsvollen Ketonen wie Fenchon **66** einzusetzen, die mit konventionellen Wittig-Reagenzien keinerlei Reaktion zeigten (Schema 1.21).^[73] Außerdem war es möglich, das Ylidiid als starkes Nukleophil in Kaskadenreaktionen zu nutzen. Dazu wurde ein Epoxid wie Cyclopentenoxid **68** mit dem Ylidiid zum γ -Oxido-Ylid **69** umgesetzt. In der nachfolgenden normalen Wittig-Reaktion reagierte **69** mit Benzaldehyd zum gewünschten Homoallyl-Alkohol **70**. Eine ähnliche Reaktivität wurde bei der Umsetzung von **59-Li** mit zwei Äquivalenten sterisch weniger anspruchsvollen Aldehyden, wie Benzaldehyd oder Hexanal (**71a-b**) beobachtet. Als Produkt dieser Reaktion wurden die transallylischen Alkohole **72a-b** erhalten.



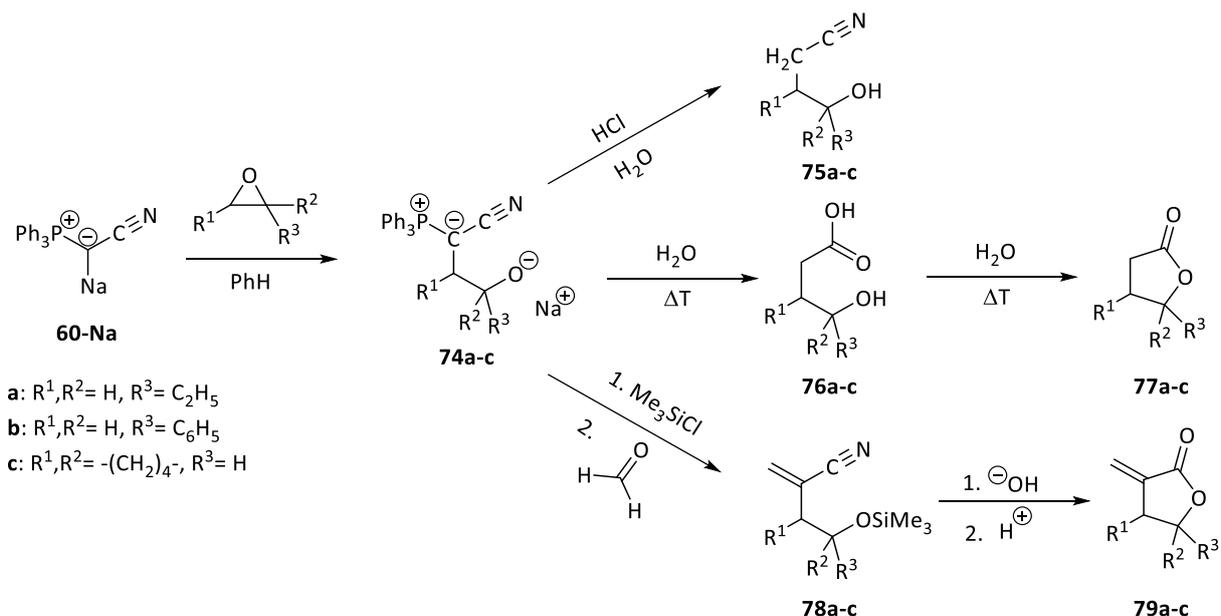
Schema 1.21. Reaktivität von Yldiid **59-Li** gegenüber Ketonen und Epoxiden.

Auch die Untersuchungen von *Bestmann et al.* mit ihrem Natrium-Yldiid **60-Na** zeigten eine vielseitige Reaktivität gegenüber Elektrophilen (Schema 1.22.).^[77] Auf diese Weise konnten Alkyl-substituierte Ylide (**73a-c**), die Silyl-substituierte Verbindung (**73-d**) oder das Brom-substituierte Ylid (**73-e**) erhalten werden.



Schema 1.22. Reaktivität des Bestmann-Yldiids **60-Na** mit verschiedenen Elektrophilen.

Bestmann griff das bereits von *Corey* untersuchte Verhalten in Kaskadenreaktionen auf, um dieses systematischer zu untersuchen. In einer Ringöffnungsreaktion reagierte das Epoxid mit Yldiid **60-Na** zum γ -Oxido-Ylid **74a-c**, das auf verschiedene Arten aufgearbeitet werden konnte (Schema 1.23.). Die Umsetzung mit einer Säure führte zu γ -Cyano-Alkoholen **75a-c**, die durch die selektive Abspaltung der Ylid-Funktion entstand. Bei basischer Aufarbeitung werden sowohl die Cyanido- als auch die Ylid-Funktionalisierung vollständig zur Säure **76a-c** hydrolysiert. Durch anschließende Erwärmung wurden durch einen Ringschluss die Lactone **77a-c** erhalten. Die Reaktion mit Me₃SiCl führte zur Schützung des Alkoholates. Die Folgereaktion mit Formaldehyd lieferte Acrylnitrile **78a-c**, aus denen durch basische Hydrolyse die α -Methyleno-Lactone **79a-c** isoliert werden konnten.^[86]

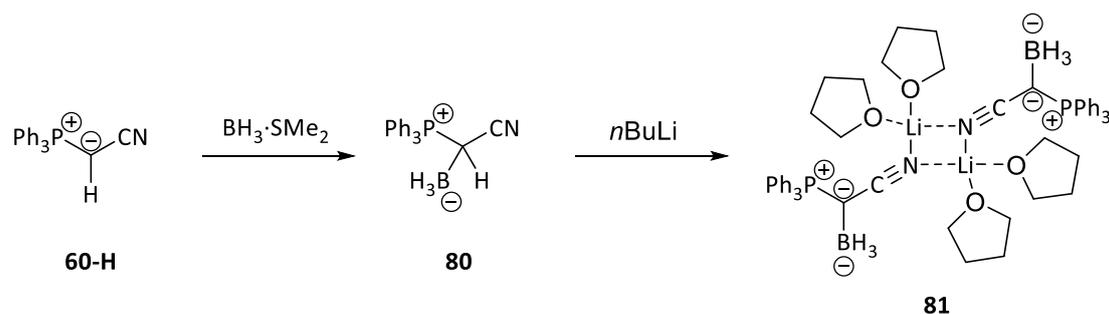


Schema 1.23. Kaskadenreaktion des Ylids **60-Na**.

Bestmann und Mitarbeiter untersuchten Ylid **60-Na** außerdem in einer Vielzahl anderer Kaskadenreaktionen, um beispielsweise Zugang zu α,β -ungesättigten Nitrilen oder zyklischen Verbindungen zu erhalten.^[87]

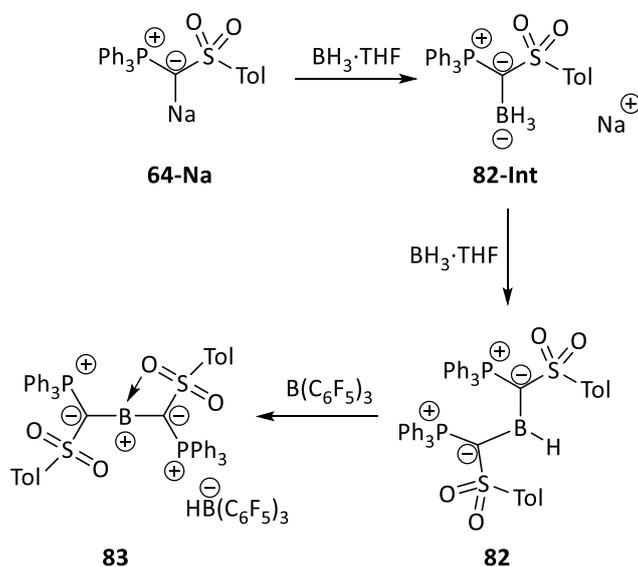
Reaktivität gegenüber Gruppe 13-Verbindungen

Aufgrund der zwei freien Elektronenpaare am ylidischen Kohlenstoffatom und der hohen Donorstärke dieser Liganden sollten sie analog zu den Bisyriden in der Lage sein, niedervalente, elektronenarme Hauptgruppenelemente zu stabilisieren. Sehr gut eignen sich dazu Borane, die aufgrund ihrer drei Valenzelektronen von Natur aus elektronenarme Verbindungen sind. *Bestmann* und Mitarbeiter beschäftigten sich bereits früh mit der Reaktion ihres Cyano-funktionalisierten Ylids **60-H** mit $\text{BH}_3\text{-SME}_2$, was selektiv zur neutralen Verbindung **80** führte (Schema 1.24.).^[88] Diese Verbindung war thermisch stabil und konnte durch die Zugabe der starken Base *n*BuLi zur lithiierten Verbindung **81** umgesetzt werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **81** zeigte, dass die Lithiumatome lediglich zum Stickstoff der Nitrilgruppe koordinieren und weder Kontakt zu den hydridischen Wasserstoffatomen am Boratom, noch zum ylidischen Kohlenstoff aufweisen. Obwohl diese Verbindung nicht direkt über das Ylid **60-Na** synthetisiert wurde, kann sie als ylidisches BH_3 -Addukt aufgefasst werden.



Schema 1.24. Synthese des Ylid-funktionalisierten Borans **86** und der lithiierten Verbindung **87**.

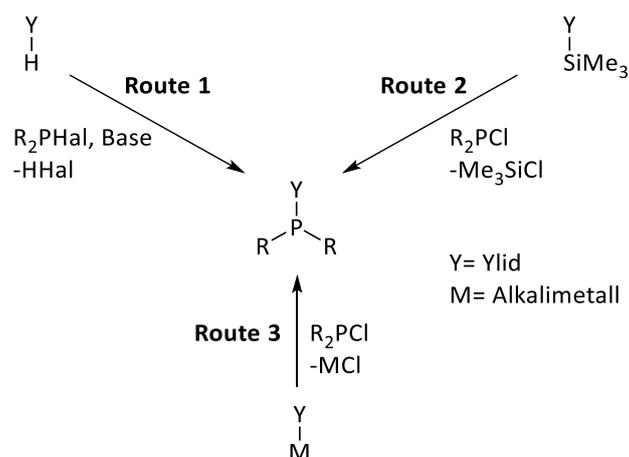
Arbeiten unserer Gruppe mit dem Sulfonyl-substituierten Ylid **64-Na** zeigte eine zu **60-H** unterschiedliche Reaktivität. Anstelle des Borats erfolgte hierbei die selektive Bildung des Diylid-substituierten Borans **82**. Aufgrund der größeren Donorstärke von **64-Na** verglichen mit **60** ist das Boratintermediat **82-Int** stark hydridisch und überträgt bereitwillig ein Hydrid auf $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ unter Bildung eines Borans, welches mit einem weiteren Äquivalent **64-Na** zu **82** reagiert.^[83] Die Donierung von Elektronendichte vom Ylid zum Boratom erlaubte im Anschluss daran auch die Abstraktion des Hydrids in **82** und die Isolierung des ersten Ylid-stabilisierten Borkations **83**.^[89] Kristallographische sowie quantenchemische Studien zeigten kurze B—C-Bindungslängen aufgrund der zusätzlichen π -Donierung vom Liganden.



Schema 1.25. Synthese von Boran **82** und Boreniumkation **83**, ausgehend vom metallierten Ylid **64-Na**.

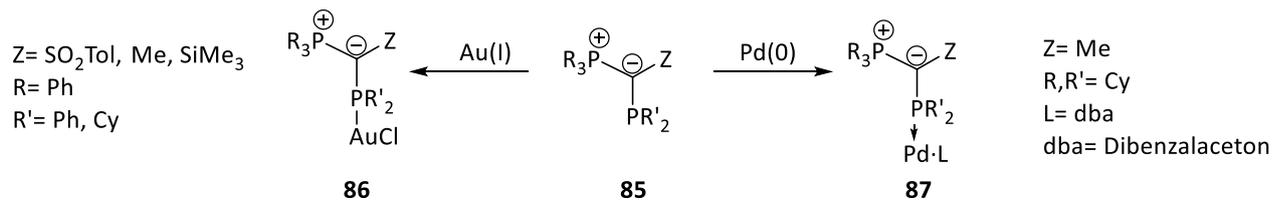
Reaktivität gegenüber Gruppe 15-Verbindungen

Des Weiteren zeigen Ylidiide eine umfassende Reaktivität gegenüber Phosphor-Spezies. Daraus etablierten sich drei Syntheserouten für Ylid-funktionalisierte Phosphorverbindungen. Zunächst wurde die Reaktion eines Ylids mit Phosphorhalogeniden in Anwesenheit einer Base beschrieben.^[90] Als nächstes wurde die Trans-Silylierung, bei der in der Reaktion von Silyl-substituierten Yliden mit Phosphorchloriden Chlorsilane eliminiert werden,^[91] beschrieben und zuletzt wurde die Reaktion von Ylidiiden mit Chlorphosphanen gezeigt (Schema 1.26).^[68,92]



Schema 1.26. Verschiedene Syntheserouten Ylid-substituierter Phosphane.

Im besonderen *Schmidpeter et al.* machten es sich zur Aufgabe, den Einfluss der Ylid-Funktionalisierung auf die elektronische Struktur des Phosphoratoms zu untersuchen. Sie fanden heraus, dass die P—Hal-Bindung durch den Ylid-Substituenten stark polarisiert wird.^[93] Abhängig von den Substituenten am Phosphoratom in Verbindung **84**, kann diese Polarisierung zu einer spontanen Dissoziation führen und Zugang zu den Kationen **84'** erlauben (Schema 1.27.). Diese Phosphorkationen werden auch Phospheniumionen genannt. Diese Dissoziation wurde insbesondere für Bisylid-funktionalisierte **84f-g** und Amino-substituierte Phosphoratome **84h** beobachtet.^[94] Bei allen anderen Ylid-Phosphan-substituierten Verbindungen konnten verlängerte P—Cl-Bindungen beobachtet werden. Das Halogenid konnte mit einem geeigneten Abstraktionsreagenz wie AlCl_3 oder GaCl_3 abstrahiert werden.^[95]



Schema 1.28. Synthese von Gold(I)- und Palladium(0)-Komplexen mit YPhos-Liganden.

Reaktivität gegenüber Gruppe 14-Verbindungen

2008 beschrieben *Kawashima et al.* und *Fürstner et al.* unabhängig voneinander die Darstellung Ylid-substituierter Carbene (**88-91**) (Abbildung 1.9.).^[100] Die Stabilität dieser „cyclic amino(ylide)carbenes“ (cAYCs) wurde durch die π -Donierung der Amin-Funktion und des Ylid-Substituenten erreicht. Stabilisierende Oniumgruppen waren sowohl Phosphonium- als auch Sulfoniumgruppen.

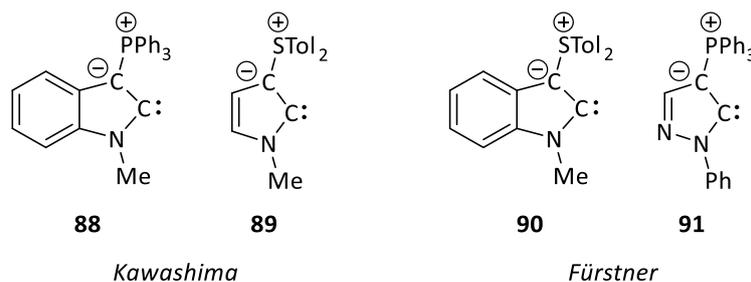
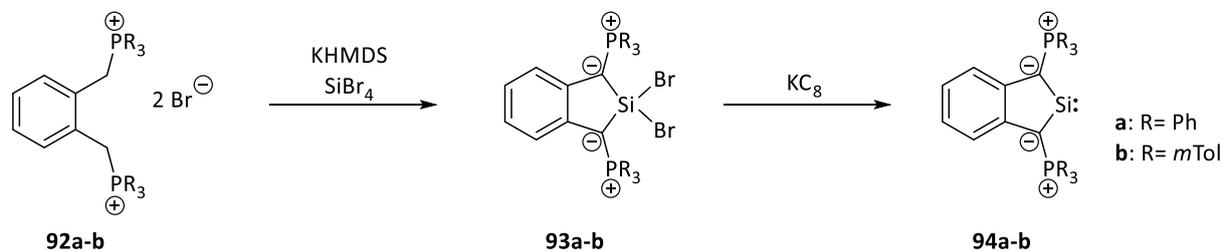


Abbildung 1.9. Literaturbekannte cAYCs von *Kawashima* und *Fürstner*.

Aufgrund der hohen Reaktivität dieser Verbindungen musste die Deprotonierung bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Dennoch war eine Isolierung bei Raumtemperatur nicht möglich, da bei dem Erwärmen eine Zersetzung durch Umlagerungsreaktionen zu beobachten war. Die erfolgreiche Darstellung dieser Verbindungen konnte jedoch durch die Reaktionen mit elementarem Schwefel zu Thioketonen oder durch die Synthese der entsprechenden Rhodium-Carben-Komplexe nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Rhodiumverbindungen war es möglich, die Donorstärke der Liganden über die CO-Streckschwingung aus den IR-spektroskopischen Daten zu ermitteln. Dabei zeigte sich, dass cAYCs besonders elektronenreich sind und das Donorvermögen herkömmlicher NHCs übersteigen.

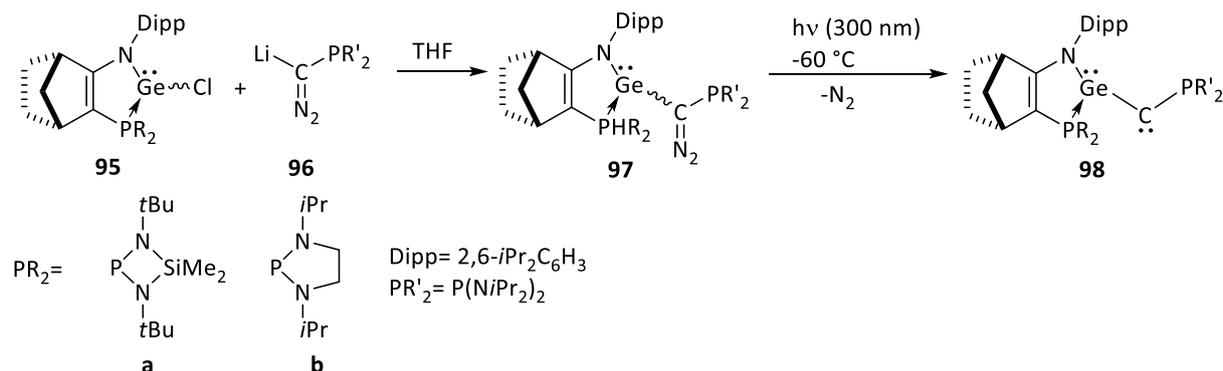
Driess und Mitarbeitern gelang es 2011, die Carben analogen Ylid-substituierten Silylene **94a-b** zu synthetisieren (Schema 1.29.).^[101] Dies gelang in einer zweistufigen Synthese, ausgehend von den Phosphoniumsalzen **92a-b**, welche mit einem Überschuss KHMDS und SiBr_4 zu den cyclischen Dibromsilanen **93a-b** umgesetzt wurde. Nach der Reduktion mit Kaliumgraphit wurden die Silylene **94a-b** erhalten.

Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen cAYCs, handelt es sich hierbei um isolierbare Verbindungen, die selbst in Lösung bis 60 °C stabil waren. Der Silylencharakter dieser Verbindungen konnte durch quantenchemische Rechnungen und durch die Reaktion mit 3,5-Di-*tert*-butyl-o-benzochinon bestätigt werden.



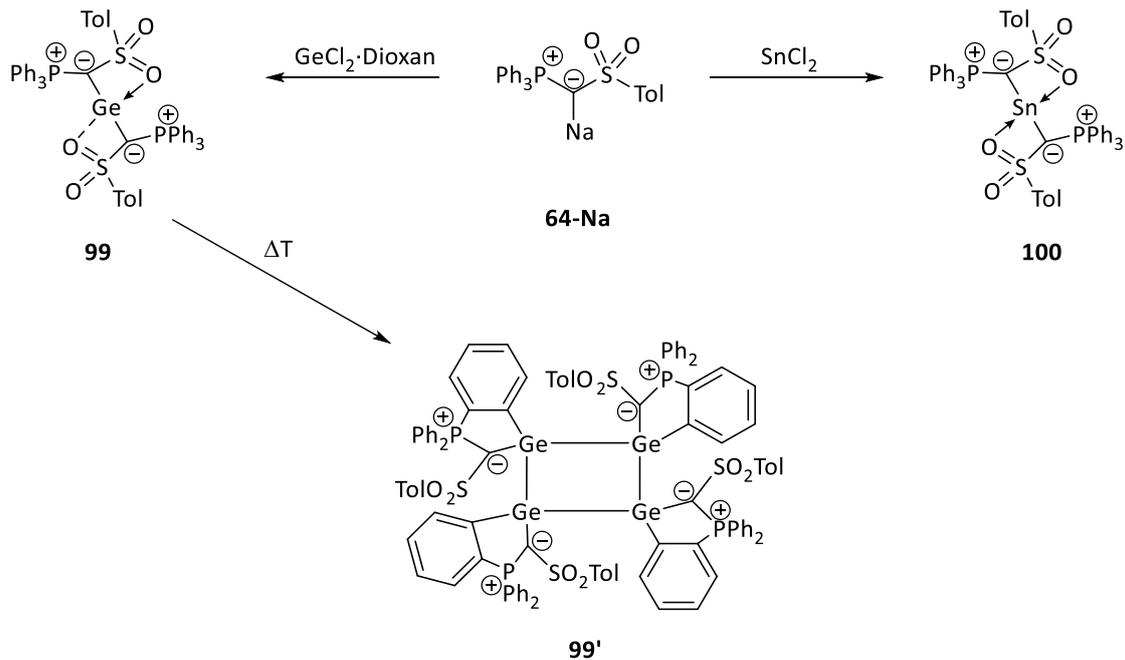
Schema 1.29. Synthese der Ylid-substituierten Silylene **94a-b**.

2011 beschrieben *Baceiredo* und *Kato* die Synthese einer Alkin-analogen Phosphan-stabilisierten Germaniumverbindung **98**, die durch die Reaktion von Chlor(amino)germylen **95** mit lithiiertem Phosphinodiazomethan **96** zum Germylen-substituierten Phosphinodiazomethan **97** reagierte. Durch anschließende Photolyse konnte Verbindung **98** erhalten werden (Schema 1.30.).^[102]



Schema 1.30. Synthese von Verbindung **98**.

Gessner und Mitarbeitern gelang es 2019, Ylid-stabilisierte Germylene und Stannylene darzustellen.^[103] Dabei wurde **64-Na** mit den jeweiligen Chloridsalzen in einer Salzmetathese zu Verbindungen **99** und **100** umgesetzt. Die Molekülstrukturen dieser Verbindungen zeigten eine zusätzliche Koordination eines Sauerstoffatoms zum Metall (Schema 1.31.). Theoretische Berechnungen zeigten, dass die HOMO- und LUMO-Energielevel aufgrund der hohen Donorstärke der Ylide in diesen Verbindungen deutlich angehoben sind. **99** ist ein stärkerer Donor als klassische Germylene und vergleichbar mit CAACs. Aufgrund dieser besonderen elektronischen Struktur wurde in **99** eine intramolekulare C-H-Aktivierung zu Verbindung **99'** beobachtet.



Schema 1.31. Synthese des Germylens **99** und Stannylens **100** nach Gessner.

Reaktivität gegenüber Übergangsmetallen

Da es sich bei Ylidiiden um starke σ - und π -Donoren handelt, fanden sie außerdem Anwendung in der Übergangsmetallchemie. Einen besonderen Syntheseweg von Alkyliden-Komplexen beschrieben Niecke und Mitarbeiter 1997, als sie Ylidiid **62b** direkt mit dem entsprechenden Metallchlorid zur Quecksilberverbindung **101** umsetzten (Abbildung 1.11.).^[104] Die weitaus prominenteren Wege Phosphonium-substituierte Alkyliden-Komplexe darzustellen sind Deprotonierung oder Wasserstoffeliminierung der korrespondierenden Metall-Ylid-Komplexe oder der Angriff eines Phosphans an einen Carbin-Komplex. Im Allgemeinen werden bei den Alkyliden-Komplexen zwei Grenzstrukturen unterschieden, die metallierte Ylid-Struktur **F** und die carbenartige Grenzformel **F'**. Dabei tritt **F** vermehrt bei elektronenreichen und späten Übergangsmetallen auf, während **F'** meist bei elektronenarmen und frühen Übergangsmetallen zu beobachten ist (Abbildung 1.10.). Neben der Röntgenstrukturanalyse eignet sich die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie besonders gut, um über die Verschiebung des ylidischen Kohlenstoffatoms Rückschlüsse auf die jeweilige Bindungssituation schließen zu können.^[105]

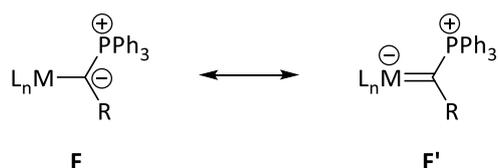


Abbildung 1.10. Mögliche Grenzformeln in Alkyliden-Komplexen.

In der Literatur sind eine Vielzahl dieser Verbindungen sowohl mit frühen als auch mit späten Übergangsmetallen bekannt (Abbildung 1.11.).^[104,106]

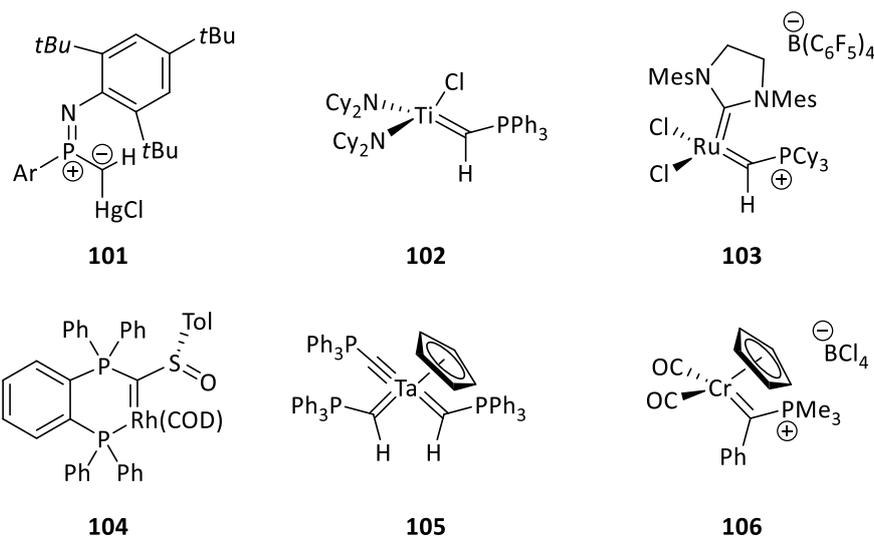


Abbildung 1.11. Literaturbeispiele isolierter Alkyliden-Komplexe.

Neben den oben genannten Alkyliden-Komplexen ist für metallierte Ylide analog zu den Bisyriden die Koordination zu zwei Metallzentren bekannt. Dies wurde im Besonderen für Gold-Komplexe beobachtet, was zum Großteil auf die starke Gold-Gold-Wechselwirkung zurückzuführen ist (Abbildung 1.12.).^[107] *Vincente et al.* war es möglich, ausgehend von einem einfachen Sulfoniumsalz, die dreifach (**109**) und vierfach (**110**) Gold-substituierten Komplexe zu synthetisieren.

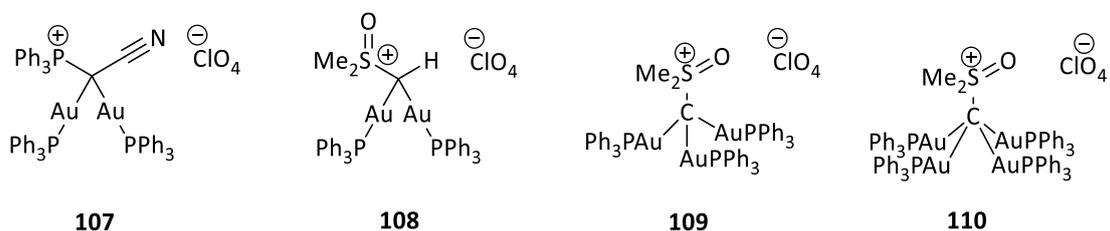


Abbildung 1.12. Beispiele für Gold-Komplexe.

Yogendra und *DeBeer* veröffentlichten 2019 die ersten zweifach Ylid-verbrückten Fe^{II}-Dimere **111** und **112** (Abbildung 1.13.).^[108]

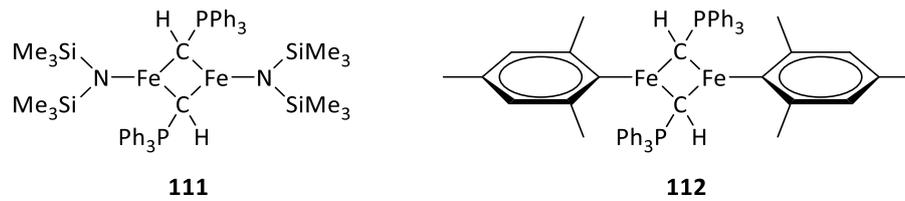


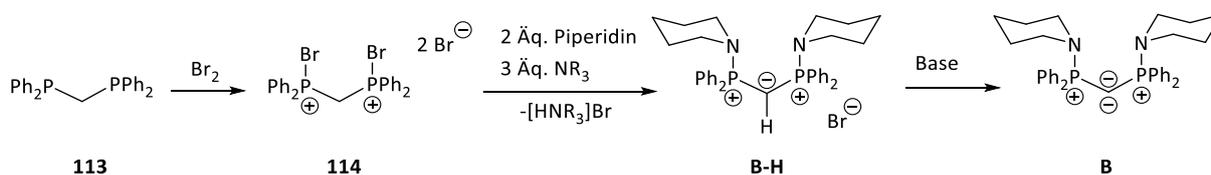
Abbildung 1.13. Zweifach Yldiid-verbrückte Fe^{II}-Komplexe **111** und **112**.

In diesen Verbindungen bildet sich ein Yldiid stabilisiertes Fe₂C₂-Gerüst aus. Die sehr spitzen Fe-C-Fe-Winkel führen zu einem geringen Fe-Fe-Abstand in diesem System. Röntgenabsorptionsspektroskopie deutet auf einen High-Spin Fe^{II}-Komplex mit einer trigonal planaren Koordinationssphäre mit einem zentralen Fe₂C₂-Baustein hin.

Aufgrund der besonderen elektronischen Struktur sind metallierte Ylide eine interessante Stoffklasse und finden sowohl in der Hauptgruppenchemie, in der Stabilisierung niedervalenter Elementverbindungen, als auch in der Übergangskemie ein breites Anwendungsgebiet. Außerdem birgt die strukturelle Vielfalt gepaart mit der starken Donorfähigkeit enormes Potential, um sie als Liganden in einer Reihe von Übergangsmetall-katalysierten Umsetzungen einzusetzen.

2. Aufgabenstellung und Zielsetzung

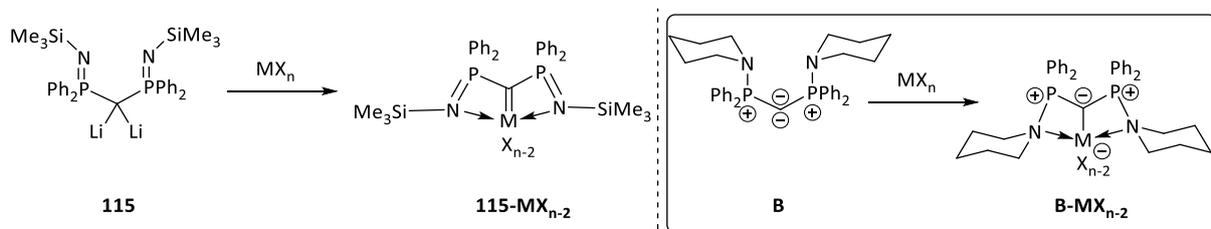
Die Fähigkeit bisylidische Ligandsysteme zu funktionalisieren ist seit vielen Jahren bekannt. So konnte auf ein großes Repertoire an Systemen, die sich in ihrer elektronischen Struktur und in ihrem sterischen Anspruch unterschieden, zurückgegriffen werden. Dennoch ist das enorme Potential, das von aminfunktionalisierten Carbodiphosphoranen durch die Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen oder in der Übergangsmetallchemie ausgeht, in der Literatur nahezu unerforscht. Ziel dieser Arbeit war es, ein symmetrisches Piperidin-substituiertes CDP aus einfachen Ausgangsverbindungen in großen Mengen zu synthetisieren (Schema 2.1.).



Schema 2.1. Geplante Syntheseroute des Bisylids **B**.

Ausgehend vom isolierten CDP **B** sollte die Reaktivität gegenüber Hauptgruppenelementverbindungen untersucht werden. Aufgrund der vermuteten starken σ - und π -Donorfähigkeit, sollte es möglich sein, Ylid-substituierte Hauptgruppenverbindungen zugänglich zu machen. Darauf aufbauend, sollten besonders interessante niedervalente und elektronenarme Hauptgruppenelemente durch die starke π -Donierung des Liganden darstellbar sein. Dazu zählen zum Beispiel Phosphenium- und Borkationen, von denen bekannt ist, dass sie sich durch ylidische Funktionalitäten stabilisieren lassen.

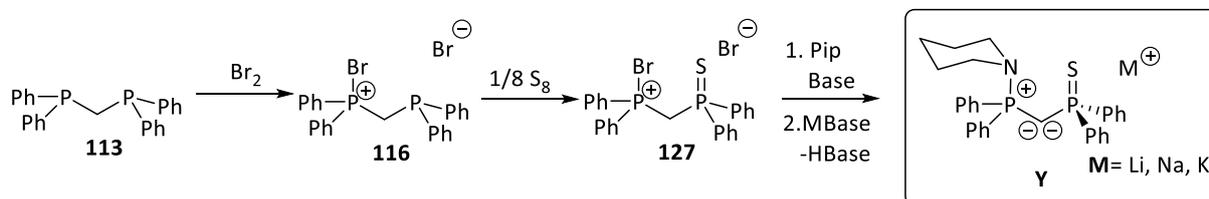
Inspiziert durch die strukturelle Analogie des verwandten Iminophosphoryl-substituierten Methandiids **115**^[67,109] wird davon ausgegangen, dass die Stickstoffatome der Piperidin-Funktion in einer pincerähnlichen Art und Weise an Metallzentren koordinieren können, für zusätzliche Stabilität sorgen und eine Reihe von Metallkomplexen zugänglich machen (Schema 2.2.). Dies sollte durch die Reaktion mit einer Reihe verschiedener Metallverbindungen untersucht werden.



Schema 2.2. Reaktivität des Bisylids.

Neben der Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Reaktivität von Bisylid **B** war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Synthese eines Piperidin-substituierten metallierten Ylids, eines so

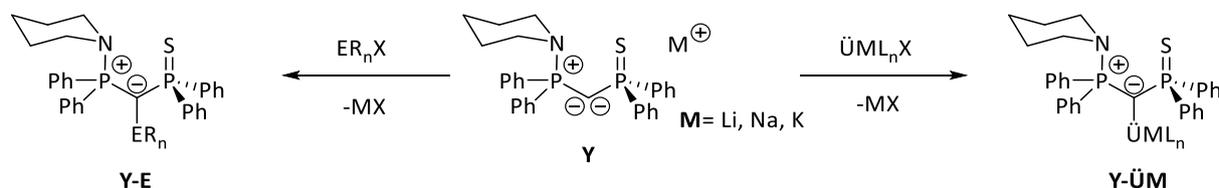
genannten Ylidiids. Als anionenstabilisierende Gruppe wurde die Thiophosphorylgruppe ausgewählt, die sich bereits in vielen Methandiiden zur Stabilisierung der negativen Ladung bewährte. Yldiid **Y** sollte aus kostengünstigen Startmaterialien, in großen Mengen darstellbar sein (Schema 2.3.)



Schema 2.3. Geplante Synthese von Yldiid **Y**.

Nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung von **Y**, sollte es sowohl aus den spektroskopischen Daten als auch aus den Molekülstrukturen im Festkörper möglich sein, Rückschlüsse auf die elektronische Struktur ziehen zu können.

Ähnlich zum Vorgehen mit Verbindung **B**, sollten im Folgenden mit Yldiid **Y** Reaktivitätsstudien mit Hauptgruppenelementverbindungen und Übergangsmetallkomplexen durchgeführt werden (Schema 2.4.). Durch einfache nukleophile Substitutionsreaktionen mit Hauptgruppenverbindungen sollte der Zugang zu Ylid-substituierten Hauptgruppenverbindungen **Y-E** möglich sein. Darauf aufbauend sollten auch durch Ylidiide in weiteren chemischen Umsetzungen niedervalente Hauptgruppenelemente durch die starke π -Donorfähigkeit des Liganden und eine mögliche Koordination durch die Stickstoffatome der Piperidin- oder der Thiophosphorylgruppe stabilisiert werden.



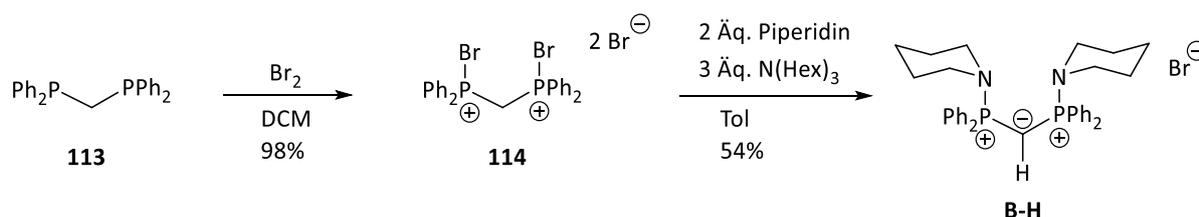
Schema 2.4. Untersuchung der Reaktivität des Ylidiids.

Des Weiteren sollte es möglich sein, durch Salzmetathese mit Übergangsmetallkomplexen leicht Zugang zu Übergangsmetall-Alkylidenkomplexen **Y-ÜM** zu erhalten. Besonderes Augenmerk soll hierbei auf die Synthese von Goldkomplexen gelegt werden, da sie vielseitige Koordinationsmodi und ein breites Anwendungsgebiet vereinen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthese und Isolierung eines Piperidin-substituierten Bisylids

Für die Synthese des Piperidin-substituierten Ylids wurde ein Syntheseweg adaptiert, der bereits von *Le Floch* beschrieben wurde.^[110,111] Hierbei wurde Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) **113** im ersten Schritt mit elementarem Brom in nahezu quantitativen Ausbeuten zu Verbindung **114** umgesetzt (Schema 3.1.). In der Folgereaktion wurde **114** mit zwei Äquivalenten Piperidin und drei Äquivalenten eines tertiären Amins zu Verbindung **B-H** umgesetzt. Da die Separation des Ylids **B-H** vom entstehenden Ammoniumsalz aufgrund des nahezu identischen Löslichkeitsverhaltens in gängigen organischen Lösungsmitteln sehr anspruchsvoll war, wurde sukzessive die Kettenlänge der Alkylkette von Triethyl- über Tributyl- zu Trihexylamin erhöht, um das Löslichkeitsverhalten des Ammoniumsalzes zu verändern. Das entstehende Trihexylammoniumbromid konnte durch mehrmaliges Waschen mit THF abgetrennt werden und **B-H** in 54% Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten und vollständig charakterisiert werden.



Schema 3.1. Synthese des Ylids **B-H**, ausgehend von dppm.

Eine Molekülstruktur von **B-H** aus dem isolierten Feststoff mit Bromid als Gegenion konnte nicht erhalten werden. Dennoch war es möglich, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse nach dem Umsalzen mit Aluminiumchlorid als Chloridsalz zu erhalten (Abbildung 3.1.). Verbindung **B-H** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Molekül der Verbindung und einem fehlgeordneten Toluolmolekül in der asymmetrischen Einheit. Auf diese Struktur soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da Bindungslängen und -winkel im Zusammenhang mit der Struktur des Bisylids **B** diskutiert werden.

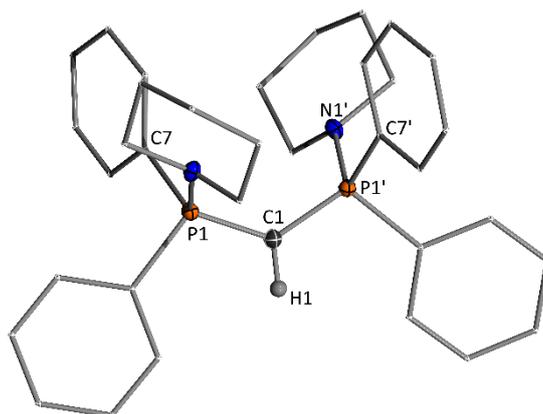
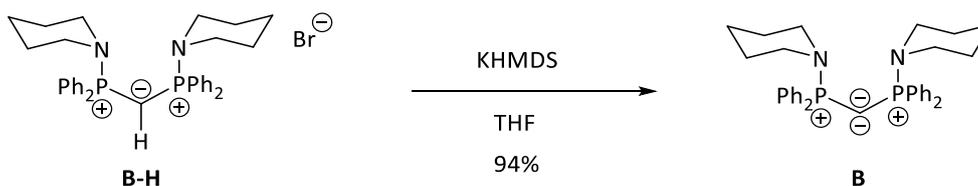


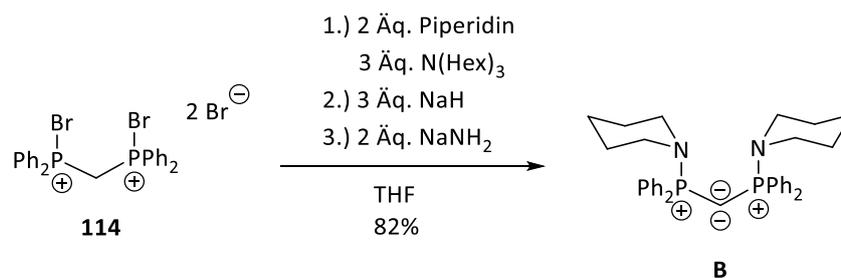
Abbildung 3.1. Molekülstruktur von **B-H** im Festkörper (Das Chloridatom und Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurde der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Anschließend wurde KHMDS als Base für die zweite Deprotonierung verwendet, um das Piperidylsubstituierte Bisylid **B** als leuchtend gelben Feststoff zu erhalten (Schema 3.2.). Zwar war die Deprotonierung mit KHMDS möglich, dennoch gestaltete sich eine Isolierung des Bisylids **B** als schwierig, da vor allem das entstandene HHMDS, infolge der sehr guten Löslichkeit von **B** in allen gängigen Lösungsmitteln, nicht vom Produkt abgetrennt werden konnte.



Schema 3.2. Synthese des Bisylids **B**.

Aufgrund der moderaten Ausbeute bei der Isolierung von **B-H** und der Schwierigkeiten beim Abtrennen von HMDS vom Bisylid **B** wurde ein alternativer Syntheseweg gesucht, um **B** in guten Ausbeuten isolieren zu können (Schema 3.3.). Dazu wurde die bromierte Spezies **114**, wie in der oben beschriebenen Synthese, mit Piperidin und Trihexylamin umgesetzt. Anschließend wurden drei Äquivalente Natriumhydrid hinzugegeben, um das entstandene Ammoniumsalz zu deprotonieren. Das dadurch entstehende Amin konnte durch mehrmaliges Waschen mit Pentan von den zurückbleibenden Feststoffen abgetrennt werden. Die zweite Deprotonierung des Brückenkohlenstoffs wurde mit zwei Äquivalenten Natriumamid erreicht. Das hatte zum einen den Vorteil, dass der Verlauf der Reaktion durch die Gasentwicklung des Ammoniaks genau beobachtet werden konnte und zum anderen, dass das Bisylid aufgrund seiner guten Löslichkeit von dem überschüssigen Kaliumbromid, Natriumhydrid und Natriumamid abgetrennt werden konnte. Mit dieser „One-Pot“-Syntheseroute konnte **B** in guten Ausbeuten von 82% als Reinstoff isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Schema 3.3. Verbesserte Syntheseroute von Verbindung **B**.

Mit Hilfe dieses Weges konnte der Ligand im Grammaßstab hergestellt und über Monate in der Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur gelagert werden. Verbindung **B** ist sehr gut löslich in THF, aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln und ist bis zu einer Temperatur von 80 °C stabil.

Neben dem bereits beschriebenen charakteristischen Farbumschlag von farblos zu hellgelb, zeigte das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, dass das Singulett des Ylids bei $\delta_P = 39.7$ ppm verschwindet und ein stark hochfeldverschobenens Singulett bei $\delta_P = 12.5$ ppm beobachtet werden konnte. Diese starke Hochfeldverschiebung wurde in der Literatur bereits für den letzten Deprotonierungsschritt in bisylidischen Verbindungen berichtet. Außerdem verschwand im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **B** das Triplett des Brückenprotons, welches im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **B-H** bei einer Verschiebung von $\delta_H = 2.07$ ppm zu erkennen war. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum konnte eine Tieffeldverschiebung für das ylidische Kohlenstoffatom von $\delta_C = 7.27$ ppm in **B-H** zu $\delta_C = 15.6$ ppm in **B** beobachtet werden. Die Kopplungskonstanten des carbanionischen Kohlenstoffatoms erhöhten sich von $^1J_{CP} = 143.3$ Hz nach der letzten Deprotonierung auf $^1J_{CP} = 172.6$ Hz, was auf einen höheren s-Charakter in der P—C-Bindung schließen lässt und dadurch zu weniger stabilisierten freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom führt.

Es konnte ein Einkristall des Piperidyl-substituierten CDPs **B** durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **B** in Diethylether erhalten werden, an dem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte (Abbildung 3.2.). **B** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c mit einem halben Molekül **B** in der asymmetrischen Einheit. Der Piperidinring ist fehlgeordnet und die Position zum Teil mit einem Phenylring besetzt. Die gemittelten P—C1-Bindungsabstände in **B** sind mit 1.6324(18) Å signifikant kürzer als die Abstände in der ylidischen Vorstufe, für die Werte von 1.7091(9) Å gefunden wurden, liegen aber im Bereich der dokumentierten Werte für das verwandte Hexaphenylcarbodiphosphoran (1.635(5) Å).^[112] Die Verkürzung der P—C-Bindungsabstände resultiert aus der stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Phosphoratomen und dem carbanionischen Kohlenstoffatom in **B**. Gleichzeitig

kommt es zu einer Verlängerung der Bindungsabstände vom Phosphor zu den anderen Substituenten, zurückzuführen auf negative Hyperkonjugation (Tabelle 3.1.).

Tabelle 3.1. Vergleich der Bindungslängen und -winkel in **B-H** und **B**.

Verbindung	C1—P1 [Å]	P—N1 [Å]	P1—C7 [Å]	P—C—P [°]
B-H	1.7091(9)	1.6680(11)	1.8052(14)	128.31(12)
B	1.6324(18)	1.706(10)	1.848(12)	136.5(3)

Diese Beobachtungen sind bereits gut in der Literatur beschrieben.^[30,34] Außerdem erhöht sich der P-C-P-Bindungswinkel in **B** von 128.32(2) ° auf 136.491(31) ° durch den zunehmenden s-Anteil in der Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms. Dies ist im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten. Dennoch liegt der Bindungswinkel im bisher in der Literatur beschrieben Bereich für CDPs.^[19,20]

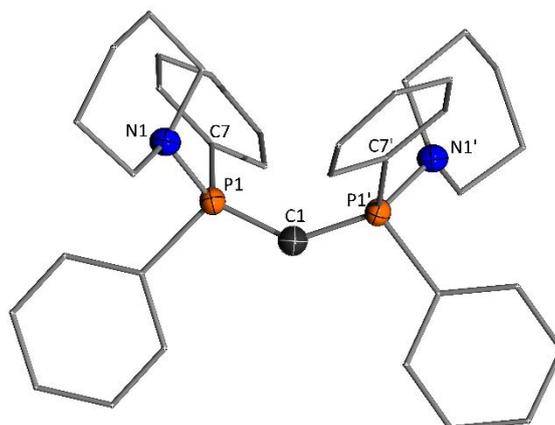


Abbildung 3.2. Molekülstruktur von **B** im Festkörper. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1—C1 1.6324(18), P1—N1 1.706(10), P1—C7 1.840(14), P—C—P 136.5(3).

Das gewünschte Bisylid konnte also in einer einfachen „One-Pot“-Synthese in guten Ausbeuten erhalten und anschließend in Folgereaktionen eingesetzt werden.

In Kooperation mit Lennart T. Scharf wurden theoretische Berechnungen (BP86-def2svp/BP86-def2tzvp) durchgeführt, um die elektronische Struktur von **B** genauer zu untersuchen. Diese zeigten, dass am zentralen Kohlenstoffatom zwei freie Elektronenpaare zu finden sind (Abbildung 3.3.).

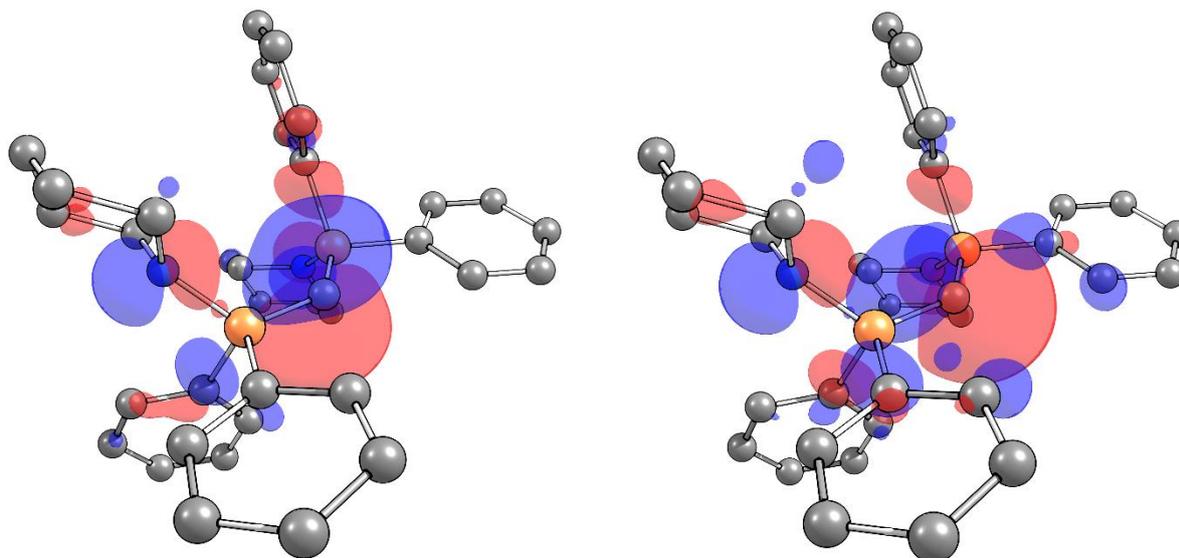


Abbildung 3.3. Links: HOMO von **B**; rechts: HOMO-1 von **B**.

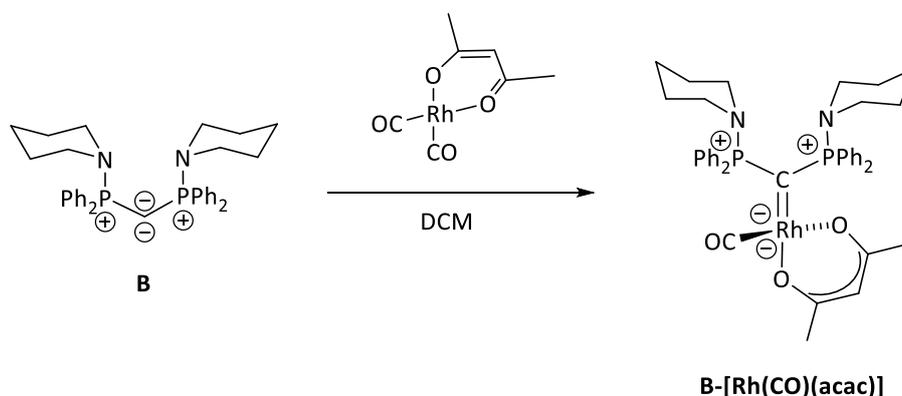
Dabei besitzt das eine π - und das andere σ -Symmetrie. Des Weiteren ergaben die Wiberg Bond Indices (WBI) einen Wert von 1.36 für die P—C-Bindung. Dieser Wert liegt über dem berechneten Wert in den verwandten Strukturen **1** (1.32) und des Toly-substituierten Bis(iminophosphoryl)methandiids (**BIPM^{Tol}** 1.30). Überraschenderweise ist die berechnete Ladung (BP86/def2svp) am zentralen Kohlenstoffatom mit -1.44 in der neutralen Verbindung **B** negativer, als in der dianionischen verwandten Struktur **BIPM^{Tol}**, für die eine Ladung am Kohlenstoffatom von -1.28 gefunden wurde. Die berechnete Ladung am Stickstoff ist hingegen in **B** mit -0.83 geringer als in **BIPM^{Tol}** (-0.95).^[113] Das macht das neutrale Piperidin-substituierte CDP zu einem stärkeren Kohlenstoff-Donor, aber zu einem weniger starken Stickstoff-Donor als **BIPM^{Tol}**.

3.2. Bestimmung der Donorstärke des Piperidin-substituierten Bisylids

Ein wichtiger Baustein, um elektronenreiche Ligandsysteme vollständig zu analysieren, ist die Bestimmung der Donorstärke. Dazu definierten *Tolman* und Mitarbeiter den Begriff „elektronischer Parameter“ (TEP).^[114] Der TEP-Wert ist eine wichtige Größe, um die Donorstärke von Liganden miteinander vergleichen zu können. Der zu untersuchende Ligand wird mit Nickeltetracarbonyl in einem Ligandenaustausch zum $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$ -Komplex unter freierwerdendem Kohlenmonoxid umgesetzt. Dieser Komplex weist eine pseudo- C_3 -Symmetrie auf, weswegen im Infrarot-Spektrum (IR) die symmetrische Streckschwingung der Carbonyl-Liganden beobachtet werden kann. Die Verschiebung der CO-Banden ist dabei in hohem Maße abhängig von dem neu eingeführten Liganden, da dieser Elektronendichte auf das Metall überträgt. Die π -Rückbindung vom Metall in die π^* -Orbitale der Carbonyl schwächt damit die C=O-Bindung und sorgt für eine Verringerung der Frequenz der Carbonylbande im IR-Spektrum.

Neben der hohen Toxizität der Nickel-tetracarbonyl-Verbindung, des Nickel-Ligand-Komplexes und des in der Reaktion entstehenden Kohlenmonoxid wurde ein weiterer großer Nachteil bei der Verwendung von Nickel-tetracarbonyl festgestellt. Bei der Umsetzung der Verbindung mit sterisch anspruchsvollen Liganden wurde mehr als ein CO-Molekül verdrängt, was eine gezielte Aussage über die Donorstärke nicht möglich macht. Daher wurde verstärkt an der Entwicklung alternativer Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen auf der Basis von Chrom, Molybdän, Wolfram^[115], Rhodium^[116,117] oder Iridium^[118] gearbeitet.

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme wurde Verbindung **B** mit dem alternativen $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ -Komplex (acac = Acetylaceton) stöchiometrisch umgesetzt (Schema 3.4.).



Schema 3.4. Synthese von **B- $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})]$** zur Bestimmung des TEP-Wertes.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte wiederum die Bildung der protonierten Spezies, da **B** in DCM nicht stabil ist und nach kurzer Zeit zu **B-H** reagiert. Außerdem konnte ein Dublett bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 32.9$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PRh}} = 6.6$ Hz beobachtet werden. Dieses Signal

kann dem Rhodium-Addukt zugeordnet werden. Das Spektrum weist für die Verbindung ein Dublett auf, da die magnetisch äquivalenten Phosphoratome mit dem Rhodiumatom koppeln, da Rhodium zu 100% aus einem Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern ^{103}Rh besteht. Das Produktverhältnis aus **B-H** und **B-[Rh(CO)(acac)]** wies laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Verhältnis von 1:1 auf. Eine selektive Umsetzung zum Rhodium-Komplex konnte nicht erreicht werden.

Um die Bindungssituation in **B-[Rh(CO)(acac)]** genau untersuchen zu können und um zu sehen, ob Ligand **B** in erwarteter Art und Weise an den Rhodium-Komplex koordiniert, wurden Kristallansätze aus der Reaktionslösung gemacht, aus der ein Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse durch langsames Abdampfen von DCM erhalten werden konnte (Abbildung 3.4.).

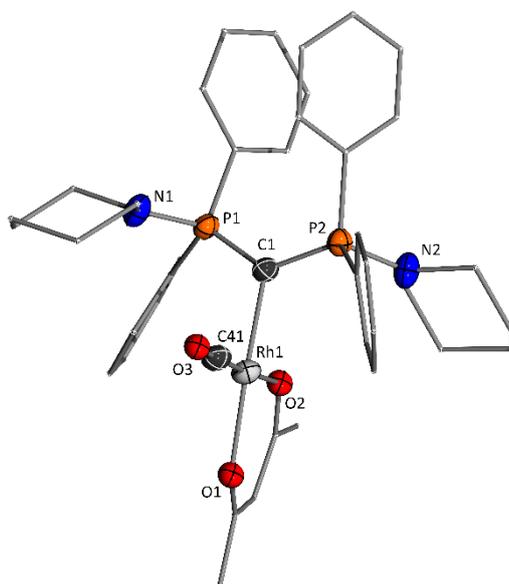


Abbildung 3.4. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **B-[Rh(CO)(acac)]**. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1—C1 1.683(3), P2—C1 1.687(3), P1—N1 1.674(3), P1—C7 1.827(3), Rh1—C1 2.093(3), P1—C1—P2 128.56(17).

Die Verbindung kristallisiert als Zwillings in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P-1$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die erwartete Koordination des Liganden, die lediglich über das zentrale Kohlenstoffatom zum Rhodiumzentrum koordiniert, konnte durch die Kristallstruktur bestätigt werden. Auch in dieser Molekülstruktur ist das zentrale Kohlenstoffatom trigonal planar umgeben und sp^2 -hybridisiert (Winkelsumme $359.83(15)^\circ$). Das Rhodiumatom ist wie für ein d^8 -Metall zu erwarten, quadratisch planar umgeben. Die C1—Rh1-Bindung ist mit $2.093(3)$ Å kürzer als die in der Literatur diskutierte C—Rh-Bindung von verwandten Rhodium-Imidomethandiid-Komplexen^[119] oder Rh(I)-Addukten mit Bisphosphan-Boran-Alkyl-Liganden^[120], für die Bindungslängen von etwa 2.15 Å erhalten wurden. Die Bindungslänge in diesem Komplex liegt im Bereich von C—Rh-Doppelbindungen.^[121]

In Kooperation mit Henning Steinert wurden Rechnungen auf BP86-def2svp-Niveau durchgeführt, um den Doppelbindungscharakter in **B-[Rh(CO)(acac)]** zu bestätigen. In Abbildung 3.5. sind sowohl das HOMO-1 als auch das HOMO-2 dargestellt, die die C—Rh-Bindung repräsentieren und eine verzerrte π -Geometrie aufweisen. Das ylidische Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert, was mit den Befunden der Röntgenstrukturanalyse im Einklang ist.

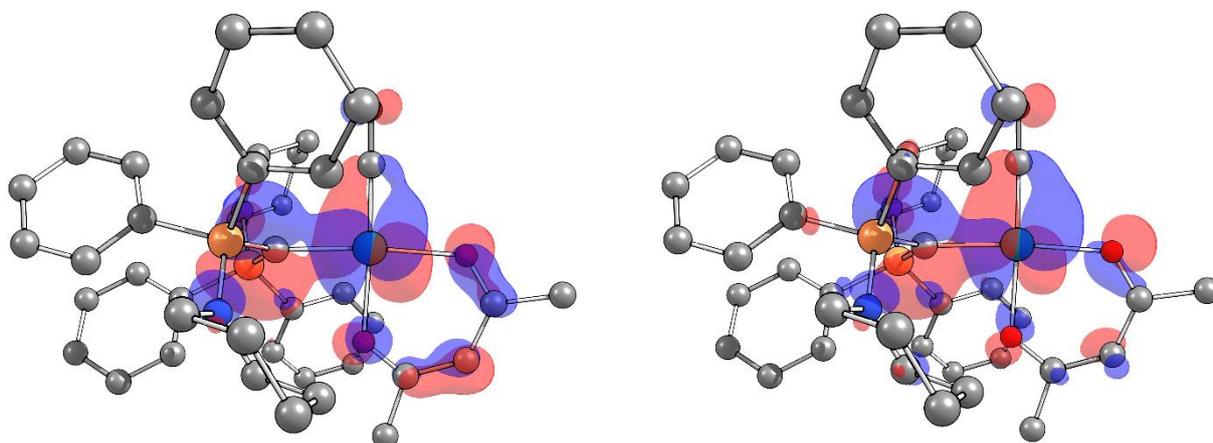
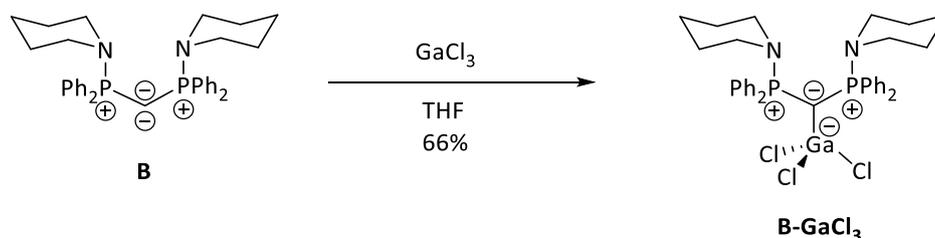


Abbildung 3.5. Rechnungen zur Strukturoptimierung auf BP86-def2svp/BP86-def2tzvp-Niveau. Links: HOMO-1, Rechts: HOMO-2.

Das IR-Spektrum zeigte neben den zwei charakteristischen Banden bei 2083.4 cm^{-1} und 2011.8 cm^{-1} , die der Streckschwingung des acac-Liganden zugeordnet werden können, eine starke Bande bei einer Wellenzahl von 1921 cm^{-1} . Daraus konnte ein TEP-Wert von 2036.5 cm^{-1} berechnet werden.^[116] Da erst kürzlich von *Cremer* und Mitarbeitern herausgefunden wurde, dass die Korrelation der CO-Streckschwingung mit der Donorstärke des Liganden für stark donierende Systeme weniger zuverlässige Werte liefert, wurde eine andere Methode herangezogen, um die Donorstärke des Liganden zu bestimmen.^[122] Dennoch repräsentiert der erhaltene TEP-Wert einen stark donierenden Liganden, der die Donorstärke von Phosphanen weit übersteigt und im Bereich von anderen CDPs liegt. *Gandon* und Mitarbeiter beobachteten eine Abhängigkeit zwischen den elektronischen Eigenschaften und der Pyramidalisierung von GaCl_3 in den entsprechenden Addukten L-GaCl_3 .^[123] Dabei fanden sie heraus, dass der Cl—Ga—Cl-Winkel für starke Donoren abnimmt, da der p-Anteil der Ga—Cl-Bindung steigt. Über eine lineare Korrelation kann über die Summe der Cl—Ga—Cl-Winkel der TEP-Wert bestimmt werden.^[114] *Gandon et al.* trugen dabei die Summe der experimentell bestimmten Ga—Cl-Bindungswinkel gegen die theoretisch bestimmte asymmetrische Streckschwingung der Ga—Cl-Bindung auf. Sollte die Geometrie des Gallium-Komplexes die Donoreigenschaften des Liganden widerspiegeln, würde eine lineare Beziehung mit den berechneten Wellenzahlen erwartet werden, da die Ga—Cl-Bindung mit zunehmender Donorstärke des Liganden schwächer wird.^[124] Diese Abhängigkeit wurde in guter Näherung beschrieben ($R^2 = 0.9788$). Des Weiteren weisen die van der Waals Volumina von Ni(CO)_3 und GaCl_3 eine bemerkenswert kleine Diskrepanz auf. Außerdem liegen

die Bindungslängen der E–Ni- und E–Ga-Bindungen im gleichen Bereich (E= C, N, O, P; $\sim 2 \text{ \AA}$). Daher sollten beide Verbindungen in ähnlicher Weise zu sterisch anspruchsvollen Liganden koordinieren und das GaCl_3 -L-Addukt die Donorstärke in guter Näherung beschreiben können. Diese Abhängigkeit konnte durch das Auftragen der $\nu_{\text{CO}}(\text{A1})$ -Schwingung des Nickel-Adduktes gegen die Summe der Cl–Ga–Cl-Winkel bestätigt werden ($R^2= 0.978$). Die Winkelsumme in den entsprechenden Galliumchlorid-Addukten kann also als gutes Maß verwendet werden, um die Donorstärke eines Liganden zu bestimmen.

Daher wurde **B** mit GaCl_3 in einem 1:1 Verhältnis in THF umgesetzt (Schema 3.5.). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zeigte die selektive Umsetzung zu zwei Produkten, welche einerseits dem Gallium Addukt **B-GaCl₃** zugeordnet werden kann, das als Singulett bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}}= 44.3 \text{ ppm}$ auftritt und andererseits der protonierten Spezies **B-H** die bei der charakteristischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}}= 39.7 \text{ ppm}$ beobachtet werden kann.



Schema 3.5. Synthese von Gallium-Komplex **B-GaCl₃**.

Das Spektrum zeigt ein relatives Produktverhältnis von 90:10 (**B-GaCl₃**:**B-H**). Nach kurzer Zeit ist das Ausfallen eines farblosen Feststoffes zu erkennen. Nachdem die überstehende Lösung abdekantiert und der Feststoff einige Male mit Pentan gewaschen wurde, konnte **B-GaCl₃** in guten Ausbeuten von 66% isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das zentrale Kohlenstoffatom bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{C}}= 12.6 \text{ ppm}$ als Triplet mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}}= 91.8 \text{ Hz}$ zu erkennen.

Es konnten Einkristalle durch die langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **B-GaCl₃** in THF erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse genutzt wurden (Abbildung 3.6.).

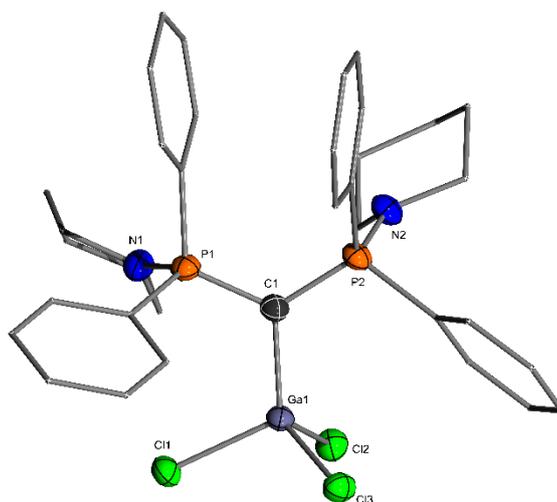


Abbildung 3.6. Molekülstruktur von **B-GaCl₃** im Festkörper. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga1—C1 1.986(2), P1—C1 1.714(2), P1—N1 1.706(2), P1—C1—P2 122.56(13), $\Sigma_{\text{ClGaCl}} = 313.31^\circ$.

Die Verbindung kristallisiert als Zwilling im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In der Molekülstruktur ist ersichtlich, dass das Galliumchlorid ausschließlich über das carbanionische Kohlenstoffatom koordiniert wird und die Stickstoffatome nicht an der Bindung beteiligt sind. Das zentrale Kohlenstoffatom weist dabei eine trigonal planare Koordinationssphäre auf, die mit einer Winkelsumme von genau 360° perfekt den erwarteten Wert für eine sp^2 -Hybridisierung widerspiegelt. Der Ga1—C1-Bindungsabstand beträgt $1.986(2) \text{ \AA}$ und ist damit kürzer als der Ga—C-Abstand in Carbenen. Dennoch ist er vergleichbar mit den Bindungslängen, die in anderen GaCl₃-Addukten mit CDPs und Carbodicarbenen gefunden wurden.^[123] Die Summe der Cl—Ga—Cl-Bindungswinkel ergibt einen Wert von $313.31(2)^\circ$ und liegt damit zwischen dem Galliumchlorid-Addukt mit CDP **1** und dem cyclischen CDP **117** (Abbildung 3.7.).

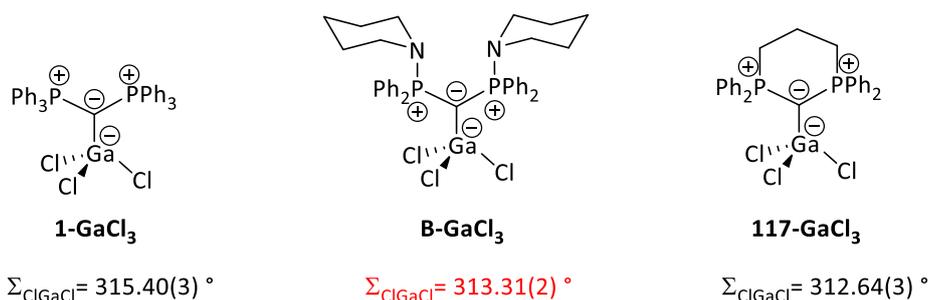


Abbildung 3.7. Summe der Cl—Ga—Cl-Bindungswinkel in den GaCl₃-Addukten mit Ligand **1**, **104** und **B**.

Mit Hilfe von Gleichung (1) kann mit der errechneten Winkelsumme x der TEP-Wert y korreliert werden:

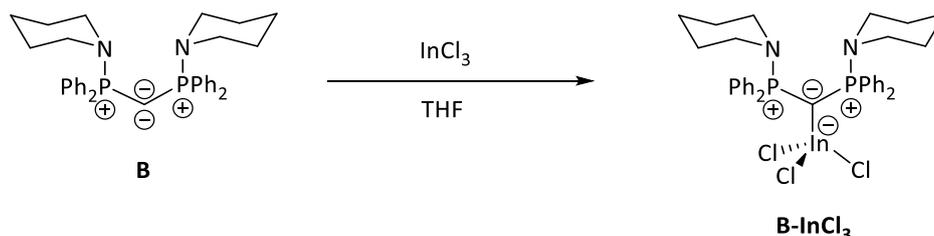
$$y = 1,7231x + 1491,9 \quad (1)$$

Der daraus resultierende TEP-Wert von 2031.8 cm^{-1} macht **B** zu einem leicht stärkeren Donor als das erste jemals synthetisierte CDP **1** und liegt weit über dem Wert von gewöhnlichen Carben-Liganden.

In diesem Kapitel konnte der TEP-Wert durch die Umsetzung von **B** mit $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und GaCl_3 bestimmt werden. Dabei wies **B-[Rh(CO)(acac)]** eine eher ungewöhnliche Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffzentrum und dem Rhodiumatom auf, die sowohl aus der Molekülstruktur im Festkörper als auch über quantenchemische Rechnungen validiert wurde. Die Koordination und die Tatsache, dass die Messung der Carbonyl-Streckschwingung für stark donierende Liganden weniger zuverlässige Werte liefert, spricht dafür dem TEP-Wert, der aus der Summe der Cl—Ga—Cl-Winkel errechnet wurde, einen größeren Wert beizumessen.

3.3. Reaktivität des Bisylids in der Hauptgruppenchemie

Nachdem die Donorstärke des Liganden bestimmt werden konnte sollte untersucht werden, ob die Koordination nicht nur über das zentrale Kohlenstoffatom, sondern auch über die Stickstoffatome der Piperidyl-Funktionalität erreicht werden kann, um eine Koordination analog zu Pincer-Komplexen zu erreichen. Dazu wurde **B** mit dem „weicheren“ Indiumchlorid in einem stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt (Schema 3.6.).



Schema 3.6. Reaktion von Ligand **B** mit InCl_3 .

Analog zur Galliumverbindung war im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Produktverhältnis von 90:10 von **B-InCl₃**: **B-H** zu beobachten. Das Indiumchlorid-Addukt war bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 42.5$ ppm zu erkennen und ist damit leicht hochfeldverschoben im Vergleich zum entsprechenden Gallium-Addukt. Darauf folgende Aufarbeitungsschritte, um **B-InCl₃** von **B-H** zu trennen, blieben erfolglos.

Dennoch war es möglich, einen Einkristall durch die langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung vom InCl_3 -Addukt in DCM zu erhalten, der für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurde (Abbildung 3.8.).

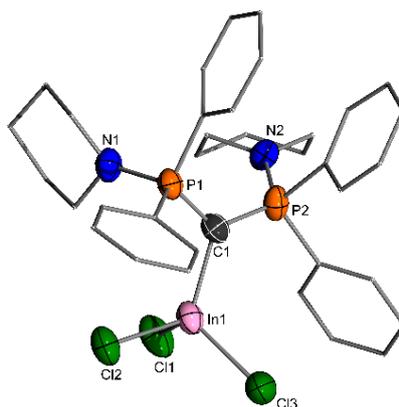


Abbildung 3.8. Molekülstruktur von **B-InCl₃**. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{In1}-\text{C1}$ 2.171(5), $\text{In1}-\text{Cl1}$ 2.4051(13), $\text{P1}-\text{C1}$ 1.705(5), $\text{C1}-\text{P2}$ 1.702(5), $\text{P1}-\text{N1}$ 1.674(4), $\text{P2}-\text{N2}$ 1.685(7), $\text{P2}-\text{N2}$ 1.647(11), $\text{P1}-\text{C1}-\text{P2}$ 122.7(3), $\Sigma_{\text{ClInCl}} = 313.51^\circ$.

Die Verbindung kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und weist eine Fehlordnung in dem am P2-Atom gebundenen Piperidin-Substituenten auf. Ähnlich wie im Gallium-Komplex koordiniert das Indiumatom nur an das

zentrale Kohlenstoffatom, das trigonal planar von den Phosphoratomen und dem Indiumatom umgeben ist. Die Winkelsumme von $359.8(3)^\circ$ um das ylidische Kohlenstoffatom entspricht der erwarteten Winkelsumme von 360° , die für eine sp^2 -Hybridisierung zu erwarten ist. Die Piperidyl-Funktionen sind nicht an der Koordination des Metalls beteiligt. Die In1—C1-Bindung liegt mit $2.171(5) \text{ \AA}$ signifikant unter der von Petz beschriebenen Bindungslänge im Alkyl-substituierten Indium-Komplex von $2.332(3) \text{ \AA}$. Begründet werden kann diese große Diskrepanz durch die verschiedenen Substituenten am Indiumatom. Während in **B-InCl₃** die Chloride durch den negativen induktiven Effekt Elektronendichte vom Metall wegziehen und dadurch die Bindung stärker polarisiert wird, schieben die Methylgruppen Elektronendichte zum Metall und dies führt zu elektrostatischer Wechselwirkung und einer vergleichsweise schwachen Bindung.

Leider konnte auch mit dem „weicheren“ InCl_3 und dem sich bildenden Addukt keine Stickstoffkoordination mit **B** erreicht werden.

Die Fähigkeit der gleichzeitigen Ausbildung einer σ - und π -Bindung macht CDPs besonders für die Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenelementverbindungen interessant. Das prominenteste Beispiel dieser Verbindungsklasse sind Borverbindungen, die aufgrund ihrer drei Valenzelektronen intrinsisch Elektronenmangelverbindungen darstellen. Eine noch größere Reaktivität wird den Borkationen zugesprochen, was auf den zusätzlichen Elektronenmangel zurückzuführen ist. In der Literatur werden drei verschiedene Klassen von Borkationen unterschieden. Während die zweifach koordinierten Boriniumkationen zwei freie p-Orbitale aufweisen, sind die dreifach koordinierten Borenium- und vierfach koordinierten Boroniumkationen von einem bzw. zwei neutralen, stabilisierenden Donor-Liganden umgeben (Abbildung 3.9.).^[125]

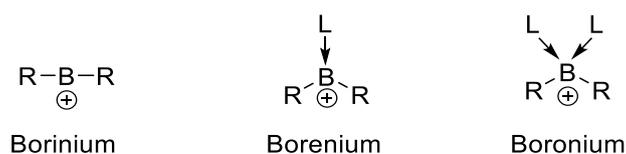


Abbildung 3.9. Unterschiedliche Klassifizierung von Borkationen.

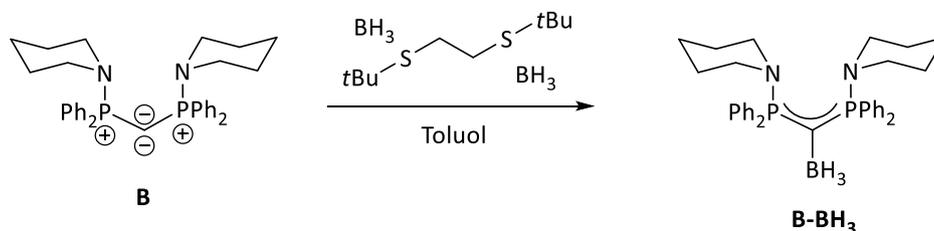
Insbesondere Boreniumkationen finden einen großen Anwendungsbereich in der Katalyse.^[126] So wurden sie beispielsweise in der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion als Oxazaborolidin verwendet^[127], in Form von NHC-Boreniumkationen, die im Stande waren Wasserstoff zu aktivieren und Doppelbindungen zu hydrieren^[128] oder als Katalysatoren in enantioselektiven Reduktionen von Ketonen.^[129]

Trotz dieser umfangreichen Anwendungsgebiete von Borverbindungen und Borkationen ist die Reaktivität gegenüber CDPs eher unterrepräsentiert. Erstmals 2009 gelang es *Petz, Neumüller* und *Frenking* den Donor-Akzeptor-Komplex als BH_3 -Addukt mit CDP **1** zu synthetisieren, zu charakterisieren

und strukturell aufzuklären.^[45] Ihnen gelang es auch als erstes, zwei lewissaure BH_3 -Gruppen mit CDP **1** zu koordinieren (siehe Einleitung Schema 1.10.). Kurze Zeit später beschrieben *Alcarazo et al.* die Darstellung des bisher einzigen Bisylid-stabilisierten Boreniumkations.^[36] Dies sollte auch mit Ligand **B** möglich sein.

Um den **B-BH₃**-Komplex herzustellen, wurde **B** mit dem Boran-THF-Addukt stöchiometrisch umgesetzt. Die anfänglich hellgelbe Lösung verfärbte sich unmittelbar nach der Zugabe des Borans in eine farblose Lösung. Nach dem Trockenziehen der Lösung zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des entstandenen farblosen Feststoffes eine vollständige Umsetzung zur protonierten Spezies **B-H**. Dies war durch das charakteristische Signal bei $\delta_{\text{P}} = 39.7$ ppm zu erkennen. Außerdem zeigte sich das Brückenwasserstoffatom bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 2.08$ ppm als Triplett. Als Gegenion ist bei der Synthese das Tetrahydroboratanion entstanden, welches im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{H}} = -0.2$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 81.1$ Hz als Quartett zu sehen ist und im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Quintett bei $\delta_{\text{B}} = -37.6$ ppm mit gleicher Kopplungskonstante beobachtet werden kann. Diese Aufspaltungsmuster, die aufgrund der verschiedenen Spinmultiplizitäten der NMR-aktiven ^{10}B - und ^{11}B -Kerne auftreten, sind charakteristisch für dieses Anion.

Da die Umsetzung mit BH_3 -THF zu keinem Addukt führte, wurde **B** mit 1,2-Bis(tert-butylthio)ethandiboran umgesetzt, da die Schwefelatome schlechtere Donoren sind als Sauerstoff und somit das Boran leichter zugänglich ist (Schema 3.7.).



Schema 3.7. Synthese von Borverbindung **B-BH₃**.

Mit einem halben Äquivalent des Diboran-Komplexes entstand auf der Basis des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ein 1:1 Gemisch aus freiem Ligand **B** und **B-BH₃** Addukt. Die stöchiometrische Umsetzung von **B** mit dem Diboran führte zur vollständigen Umsetzung zu **B-BH₃** und zu einer dunkelgelben Färbung der Lösung. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 40.2$ ppm. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigten sich Signale, die zwei Borverbindungen zugeordnet werden können. Einerseits wurde wieder das zum Tetrahydroboratanion zugehörige Quintett bei $\delta_{\text{B}} = -37.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 81.1$ Hz beobachtet und ein Quartett bei $\delta_{\text{B}} = -24.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 98.3$ Hz, welches dem **B-BH₃** Addukt zugeordnet werden kann. Die spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit denen des **1-BH₃** Adduktes überein, für die eine Verschiebung im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\delta_{\text{B}} = -22.7$ ppm mit einer Kopplungskonstante von

$^1J_{\text{BH}} = 88.3$ Hz erkannt wurde.^[36] Leider war es nicht möglich, ein sauberes ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen, da Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Anions und des Bis(tert-butylthio)ethans auftraten. Dennoch gelang es durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **B-BH₃** Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Abbildung 3.10.). Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Anders als in der verwandten Struktur **1-BH₃**, in der das C1-Atom leicht pyramidal ist, ist das C1-Atom in **B-BH₃** trigonal planar umgeben und sp^2 -hybridisiert, was durch die Winkelsumme von exakt 360° geschlossen werden kann. Der B—C-Bindungsabstand ist mit $1.680(2)$ Å etwas länger als in der entsprechenden Struktur von **1** mit $1.673(4)$ Å. Der B—C-Abstand in ebenfalls sp^2 -hybridisierten NHC-Verbindungen ist mit 0.14 Å signifikant kleiner als in der gemessenen Molekülstruktur.^[130]

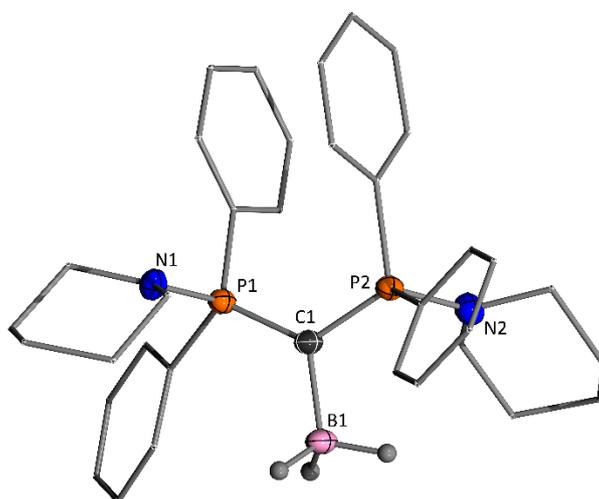
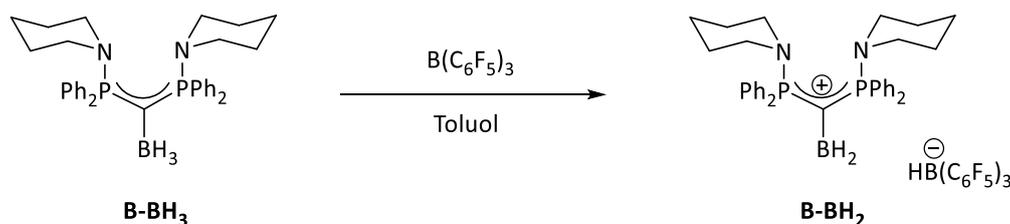


Abbildung 3.10. Molekülstruktur von **B-BH₃** im Festkörper. (Wasserstoffatome mit Ausnahme der Wasserstoffe am Bor wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1—C1 $1.6899(15)$, P1—N1 $1.6669(13)$, B1—C1 $1.680(2)$, C1—P2 $1.6919(15)$, P1—C1—P2 $123.49(9)$, B1—P1—C1—P2 179.12 .

Ungeachtet dessen, dass Verbindung **B-BH₃** nicht sauber isoliert werden konnte, wurden erste Versuche unternommen, die Hydride vom Boratom zu abstrahieren. Dazu wurde Tris(pentafluorophenyl)boran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) als Abstraktionsreagenz verwendet (Schema 3.8.).



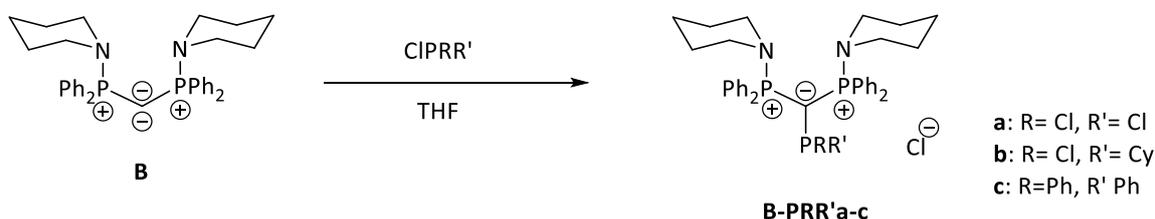
Schema 3.8. Abstraktion des Hydrides von **B-BH₃**.

Bei der Zugabe von einem Äquivalent des Abstraktionsreagenz wurde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine sichtbare Veränderung wahrgenommen. Dennoch war im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Verschwinden

des Quintetts, das dem Tetrahydroboratanion zugeordnet werden kann, erkennbar. Damit einher ging das Auftreten eines neuen Signals, das als Dublett bei $\delta_B = -24.5$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{BH} = 70$ Hz dem $HB(C_6F_5)_3$ zugeordnet werden kann.

Nach der Zugabe des zweiten Äquivalents $B(C_6F_5)_3$ war ein direkter Farbumschlag von dunkelgelb nach farblos erkennbar. Außerdem setzte sich nach kurzer Zeit eine ölige, hellgelbe Flüssigkeit vom überstehenden Toluol ab. Ähnliche Beobachtungen wurden zuvor bei der Abstraktion von Hydriden von Ylid-stabilisierten Boranen gemacht, um Boreniumkationen darzustellen. Dabei gelang es durch den geschickten Austausch des Gegenions eine Molekülstruktur im Festkörper zu erhalten.^[89] Eine Molekülstruktur im Festkörper konnte im Falle der $B-BH_2$ Spezies nicht erreicht werden. Dennoch geben die spektroskopischen Daten Hinweise auf die Bildung des Boreniumkations. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum verschwindet das Signal bei $\delta_P = 40.2$ ppm und ein neues Signal bei $\delta_P = 49.7$ ppm kann beobachtet werden. Eine ähnliche Tieffeldverschiebung ist bei der korrespondierenden Verbindung $1-BH_3$ zu $1-BH_2$ zu erkennen ($\delta_P = 21.6$ ppm zu 29.4 ppm). Im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum verschwindet das Quartett bei $\delta_B = -22.7$ ppm und ein sehr breites Signal entsteht bei $\delta_B = 60.5$ ppm, das zu den Verschiebungen von kationischen Borverbindungen passt. Das Signal im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum für $1-BH_2$ wurde als breites Singulett bei einer Verschiebung von $\delta_B = 57.0$ ppm gefunden. Optimierungen bei der Isolierung von Verbindung $B-BH_3$ und dem Anionenaustausch, um von Verbindung $B-BH_2$ eine Molekülstruktur im Festkörper zu erhalten, konnten aufgrund von Zeitmangel nicht durchgeführt werden.

Eine weitere interessante Verbindungsklasse sind CDP-substituierte Phosphane, die bereits umfangreich in der Literatur beschrieben wurden. Eine gute Überblick liefert dazu *Petz* in seinem 2015 erschienenen Übersichtsartikel.^[131] Dazu wurde **B** mit verschiedenen Chlorphosphanen in stöchiometrischen Mengen umgesetzt (Schema 3.9.).



Schema 3.9. Synthese von Bisylid-stabilisierten Phosphanen.

CDP **B** wurde in kleinen Mengen THF gelöst und unter Rühren wurde ein Halogenphosphan langsam hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fiel das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff aus, der vom überstehenden THF abgetrennt und anschließend dreimal mit kleinen Mengen Pentan gewaschen wurde. Verbindung **B-PCl₂**, die durch die Umsetzung von **B** mit Phosphortrichlorid entstanden ist, konnte in guten Ausbeuten von 81% isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Daten des

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zeigten das erwartete Aufspaltungsmuster eines Dubletts der beiden äquivalenten Phosphoratome des Liganden bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 43.9$ ppm mit einer Kopplungskonstante $^2J_{\text{PP}} = 106.7$ Hz. Das neu eingeführte Phosphoratom der PCl_2 -Gruppe war im Spektrum als Triplett bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 172.2$ ppm mit identischer Kopplungskonstante zu erkennen. Diese Verschiebung liegt im Bereich von Halogenid-substituierten Phosphanen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte das zentrale Kohlenstoffatom nicht beobachtet werden.

Bei der Umsetzung mit Chlorodiphenylphosphan mit **B** verfärbte sich die Lösung unmittelbar nach der Zugabe des Phosphans von hellgelb nach farblos. Über Nacht fiel das Produkt als farbloser Feststoff aus und konnte analog zur Aufarbeitung von **B-PCl₂** in guten Ausbeuten von 72% isoliert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta_{\text{P}} = 47.1$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PP}} = 64.6$ Hz für die Phosphoratome des Liganden. Im Vergleich zur **B-PCl₂**-Spezies ist das Signal dieser Phosphoratome tieffeldverschoben, was aufgrund des vergleichsweise elektronenreichen Phosphan-Substituenten in **B-PPh₂** zu erwarten war. Das Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, welches dem Phosphoratom des PPh₂-Substituenten zugeordnet werden kann, konnte als Triplett bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -8.15$ ppm erhalten werden. Es konnte ebenfalls nicht das zentrale Kohlenstoffatom im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden.

Als nächstes wurde **B** mit einem Äquivalent Cyclohexyldichlorophosphan umgesetzt. Nach zwei Stunden fiel das Produkt als farbloser Feststoff aus und wurde analog zu **B-PCl₂** aufgearbeitet. Verbindung **B-PCyCl** konnte in guten Ausbeuten von 74% isoliert werden. Anders als in den beiden zuvor diskutierten Phosphan-substituierten Verbindungen wurde ein komplexes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit zwei sehr breiten Signalen bei Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 45.3$ ppm und 121.3 ppm erhalten. Die Entstehung der breiten Signale kann durch die Asymmetrie am P3-Atom, die gehinderte Rotation um die P3-C1-Bindung und die präferierte senkrechte Anordnung des freien Elektronenpaares am ylidischen Kohlenstoffatom und am zentralen Phosphoratom erklärt werden. Daher werden alle in diesem Molekül enthaltenen Atome magnetisch inäquivalent, was zu einem ABX-Spin-Kopplungsmuster im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führt. Dieses Spektrum ist im Temperaturbereich zwischen 50 und -40 °C schlecht aufgelöst (Abbildung 3.11.).

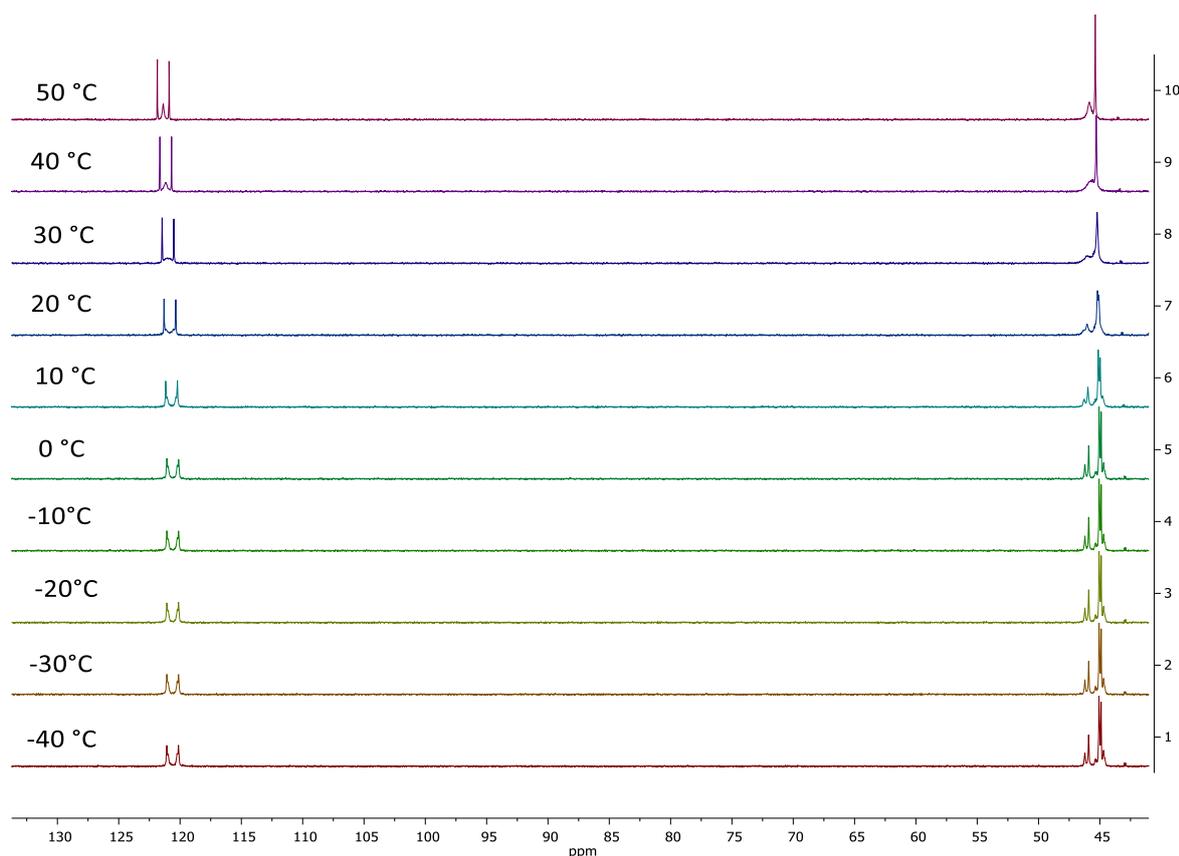


Abbildung 3.11. VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von Verbindung **B-PCyCl**. Temperaturbereich -40-50 °C.

Bei tiefen Temperaturen sind Dubletts von Dubletts im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen, wodurch anzunehmen ist, dass alle drei Phosphoratome in dieser Verbindung magnetisch nicht äquivalent sind, da aufgrund der tiefen Temperaturen die Rotation um die P-C-Achse auf der NMR-Zeitskala langsam ist. Wird die Temperatur erhöht verschmelzen die Dubletts von Dubletts langsam, sodass bei einer Temperatur ab 10 °C für das substituierte Phosphoratom nur noch ein Dublett erkennbar ist. Auch für die Phosphoratome des Liganden ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten und die Signale werden schnell breit und bereits bei -20 °C sind nur noch zwei Dubletts sichtbar. Bei 50 °C ist die Rotation um die C-P-Achse auf der NMR-Zeitskala so schnell, dass bereits das erwartete Triplett und Dublett für **B-PCyCl** beobachtet werden kann.

Für alle drei Verbindungen wurden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch die langsame Diffusion von Diethylether (**B-PCl₂**), Hexan (**B-PCyCl**) und Pentan (**B-PPh₂**) in eine gesättigte Lösung der jeweiligen Verbindung in DCM erhalten (Abbildung 3.12.).

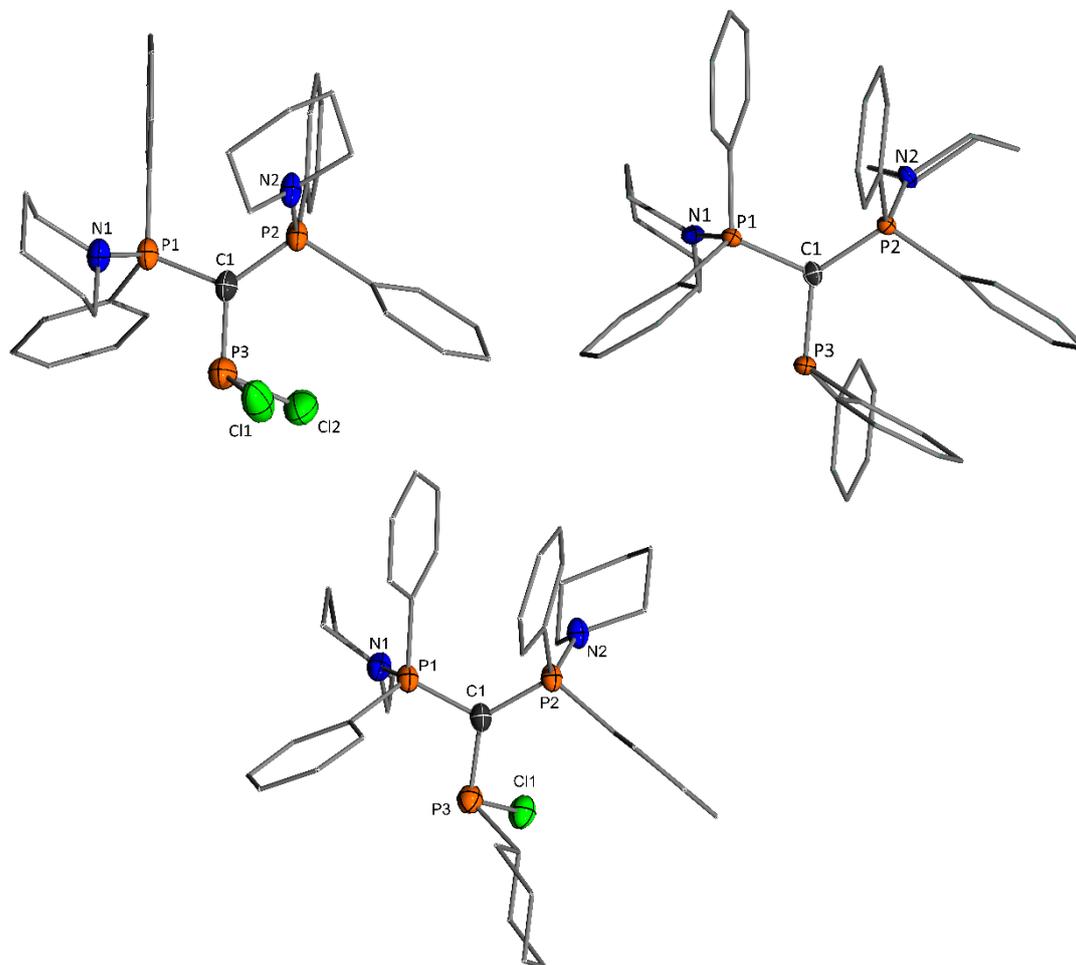


Abbildung 3.12. Oben links: Molekülstruktur von **B-PCl₂**; oben rechts: Molekülstruktur von **B-PPh₂**; unten: Molekülstruktur von **B-PCyCl**. (Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Chlorid als Gegenion wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **B-PCl₂**: P1–C1 1.747(3), P1–N1 1.660(3), P1–C7 1.801(4), C1–P3 1.775(4), P1–C1–P2 122.8(2); **B-PPh₂**: P1–C1 1.744(6), P1–N1 1.651(5), P1–C7 1.821(6), C1–P(3) 1.816(6), P1–C1–P2 121.7(3); **B-PCyCl**: P1–C1 1.749(3), P1–N1 1.672(3), P1–C7 1.805(4), C1–P3 1.804(4), P1–C1–P2 122.0(2).

B-PCl₂ kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie in den bereits zuvor analysierten Molekülstrukturen besteht auch in dieser Struktur ausnahmslos eine Koordination vom zentralen Kohlenstoff zum Phosphoratom. Außerdem ist dieses Kohlenstoffatom wieder trigonal planar umgeben und der gemessene Bindungswinkel um dieses Atom repräsentiert mit 359.98(2) Å exakt *sp*²-Symmetrie. Die Stickstoffatome der Piperidin-Einheit sind in keiner Weise an der Bindung beteiligt. Der Bindungsabstand der P1–C1-Bindung liegt bei 1.747(3) Å und ist der bis hierhin größte Abstand zwischen diesen beiden Atomen, der in dieser Arbeit beobachtet werden konnte. Das liegt in erster Linie an der im Vergleich zu den bereits diskutierten Substituenten hohen Elektronegativität des Phosphors, der durch die Koordination zum zentralen Kohlenstoffatom Elektronendichte abzieht und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem C1- und P1-Atom abschwächt. Außerdem führt auch hier negative Hyperkonjugation zu einer Verlängerung dieser Bindung. Der bestimmte C1–P3-

Abstand liegt bei 1.775(4) Å und ist damit im Bereich der Bindungsabstände, die in der Literatur für carbanionische C–P-Abstände, mit Halogenid-Substituenten am Phosphoratom dokumentiert sind.^{[38–}

^{40]} Das P3-Atom ist trigonal pyramidal umgeben, zu schließen aus der Winkelsumme von 311.44 °. Diese Winkelsumme ist mit einem freien Elektronenpaar am P3-Atom zu vereinbaren.

B-PPh₂ kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*₂₁₂₁₂₁ mit einem Molekül der Verbindung und drei DCM-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Auch in diesem Fall koordiniert lediglich das zentrale Kohlenstoffatom zum PPh₂-Motiv. Ähnlich wie in **B-PCl₂** deutet die Winkelsumme von 359.2(3) ° auf ein sp²-hybridisiertes Atom hin. Das hat mit den sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen zu tun, die aufgrund des freien Elektronenpaares am P3-Atom in einem 109.3(3) °- bzw 110.4(3) °-Winkel zur C1–P3-Achse gewinkelt sind. Dadurch ist die Anordnung im das carbanionsche Zentrum verzerrt, was auch die große Diskrepanz in den Bindungswinkeln um dieses Kohlenstoffatom belegt (P1–C1–P2 121.7(3) °, P1–C1–P3 109.6(3) °, P2–C1–P3 127.9(3) °). Die C1–P1-Bindungslänge weist mit 1.744(6) Å eine ähnliche Bindungslänge wie die der **B-PCl₂** Verbindung auf, während die C1–P3-Bindung mit 1.816(6) Å signifikant länger ist als die zuvor diskutierte Bindungslänge in der entsprechenden PCl₂-Verbindung. Grund dafür ist die schwach elektronenschiebende Wirkung der Phenyl-Substituenten, die das Phosphoratom elektronenreicher machen als in der analogen Verbindung. Dadurch ist die C1–P3-Bindung schwächer polarisiert und dadurch länger. Auch in dieser Verbindung ist das P3-Atom trigonal pyramidal umgeben. Die Winkelsumme um dieses Atom von 323.97 ° steht in Einklang mit einem freien Elektronenpaar.

Verbindung **B-PCyCl** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül der Verbindung und zwei DCM-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das zentrale Kohlenstoffatom ist wiederum trigonal planar umgeben und repräsentiert die sp²-Hybridisierung mit einer Winkelsumme von 359.91(18) ° besser als die analoge Verbindung mit zwei Phenyl-Funktionen am Phosphoratom. Der C1–P1-Bindungsabstand liegt mit 1.749(3) Å im erwarteten Bereich, der bereits für die beiden vorherigen Verbindungen beobachtet werden konnte. Der Abstand der C1–P3-Bindung liegt mit 1.804(4) Å wie erwartet zwischen der Bindungslänge der reinen Chloroverbindung und der Verbindung mit zwei Phenylgruppen am Phosphoratom, da in Verbindung **B-PCyCl** sowohl elektronenziehende (Chloro-Ligand) als auch elektronenschiebende (Alkylgruppen) am Phosphoratom gebunden sind und sich dieser Effekt somit ausgleicht. Die am P3-Atom gefundene Winkelsumme von 314.29 ° beschreibt die trigonal pyramidale Anordnung und ist im Einklang mit einem freien Elektronenpaar am Phosphoratom.

Des Weiteren wurden die analogen Bromo- und Iodoverbindungen durch die Reaktion von **B** mit Phosphortribromid (PBr₃) und Phosphortriiodid (PI₃) hergestellt, da die Dissoziationsenergie der Phosphorhalogenbindung der entsprechenden Brom- bzw. Iodverbindung kleiner sein sollte als die von

B-PCl₂ und somit das zweite Halogen leichter abgespalten werden sollte. Ligand **B** wurde mit stöchiometrischen Mengen PBr₃ umgesetzt. Unmittelbar nach beendeter Zugabe war ein Farbumschlag von hellgelb nach farblos zu beobachten. Die Aufreinigung wurde analog zu den bereits beschriebenen Bisylid-substituierten Phosphanen durchgeführt. **B-PBr₂** konnte in guten Ausbeuten von 77% erhalten werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster eines Triplets bei einer Verschiebung von $\delta_P = 161.2$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 112.0$ Hz, das dem Phosphoratom des PBr₂-Substituenten zugeordnet werden kann und ein zum Liganden zugehöriges Dublett bei einer Verschiebung von $\delta_P = 44.4$ ppm. Ein Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse konnte durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **B-PBr₂** in DCM erhalten werden (Abbildung 3.13.).

Im Gegensatz dazu zeigte das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der entsprechenden Iodoverbindung zwei sehr nahe beieinanderliegende Singulets bei Verschiebungen von $\delta_P = 41.3$ ppm und $\delta_P = 41.2$ ppm, die so nicht auf miteinander koppelnde Phosphorkerne und damit eine erfolgreiche Synthese des **B-PI₂** hindeuten.

Es konnten zwei Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung dieses Reaktionsgemisches in DCM erhalten werden, die aufgrund von einer leichten Farbveränderung optisch voneinander unterschieden werden konnten (Abbildung 3.13.). Verbindung **B-PBr₂** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 und damit identisch zur analogen **B-PCl₂**-Verbindung mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Auch in den dargestellten Bindungslängen und -winkeln treten aufgrund der Ähnlichkeit von Chlor und Brom nur marginale Unterschiede auf. Die Molekülstrukturen von **B-I I⁻** und **B-I I₃⁻** weisen nur geringe Unterschiede auf. **B-I I⁻** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*n*, während **B-I I₃⁻** in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 kristallisiert. Die beiden ylidischen Kohlenstoffatome sind trigonal umgeben und weisen eine sp²-Hybridisierung auf. Die C1–I1-Bindungen sind mit 2.170(7) und 2.145(4) Å sehr lang, zu erklären durch die Abstoßung der freien Elektronenpaare am Kohlenstoffatom und dem Halogen. Dennoch liegen die beschriebenen Bindungslängen im Bereich der Bindungslängen, die bereits für carbanionische C–I-Bindungen gefunden wurden.^[132] Die Abstände zwischen I1- und I2-Atom von 3.454(4) und 3.563(4) Å deuten auf eine leichte Wechselwirkung zwischen dem koordinierenden Iodatom und dem I⁻- bzw. I₃⁻-Gegenion hin.

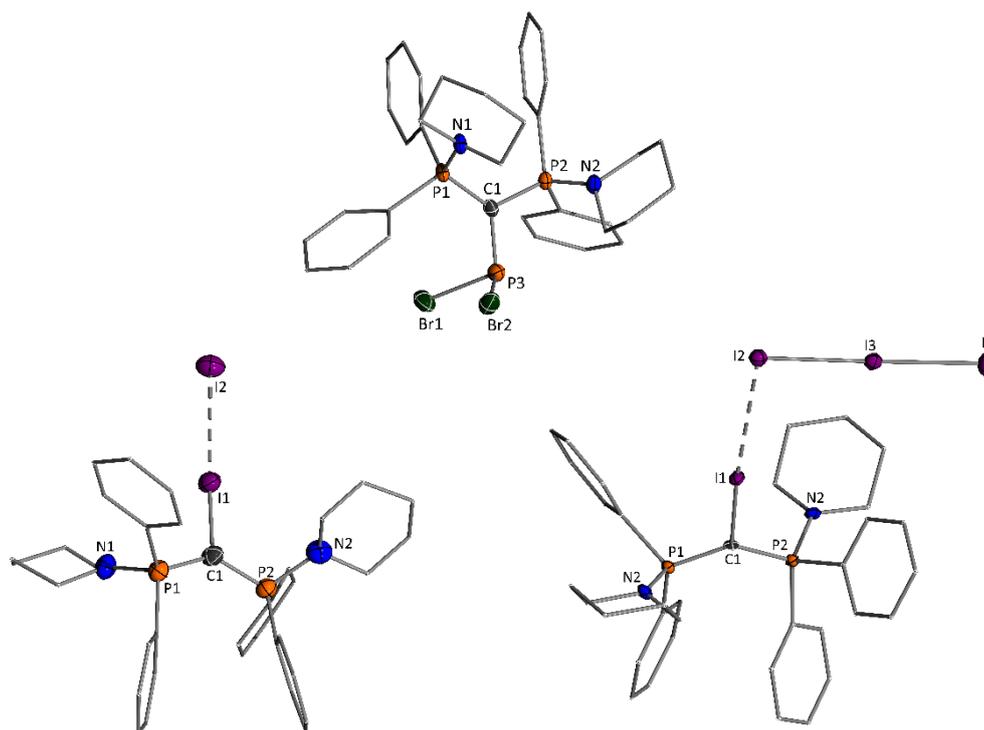


Abbildung 3.13. Oben: Molekülstruktur von **B-PBr₂**, Unten links: Molekülstruktur von **B-I I**, Unten rechts: Molekülstruktur von **B-I I₃** (Wasserstoffatome und Bromid als Gegenion wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **B-PBr₂**: P1–C1 1.756(3), P1–N1 1.664(3), P1–C7 1.814(4), C1–P3 1.765(4), P1–C1–P2 122.4(2); **B-I I**: P1–C1 1.709(7), N1–P(1) 1.714(7), P1–C7 1.799(7), I1–C1 2.170(7), I1–I2 3.454(4), P1–C1–P2 134.4(4); **B-I I₃**: P1–C1 1.704(4), P1–N1 1.651(4), P1–C7 1.821(5), C1–I1 2.145(4), P1–C1–P2 135.5(3).

Beide Molekülstrukturen liefern Aufschluss über die sich gebildeten Produkte bei der Umsetzung von **B** mit **PI₃**. Bei dieser Umsetzung kommt es jeweils zur Koordination eines Iodatoms an das zentrale Kohlenstoffatom. Dies erklärt das Auftreten eines symmetrischen Substitutionsmusters, zu erkennen durch die beiden Singulets. Beide Verbindungen unterscheiden sich lediglich in ihrem Gegenion, dies erklärt außerdem die sehr ähnliche Verschiebung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum.

Da die Umsetzung von **B** mit **PI₃** nicht zum gewünschten Produkt führte wurde versucht, Verbindung **B-PI₂** auf anderem Wege darzustellen. Dazu wurde **B-PCl₂** mit stöchiometrischen Mengen Iodtrimethylsilan (TMSI) umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung konnte ein farbloser Feststoff in 65% Ausbeuten isoliert werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster eines Triplets bei einer Verschiebung von $\delta_P = 107.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 117.8$ Hz, das der **PI₂**-Funktion zugeordnet werden kann und das zum Liganden zugehörige Dublett bei einer Verschiebung von $\delta_P = 43.1$ ppm. Die Verschiebungen und Kopplungskonstanten für **B-PCl₂**, **B-PBr₂** und **B-PI₂** sind in Tabelle 3.2. zusammengefasst.

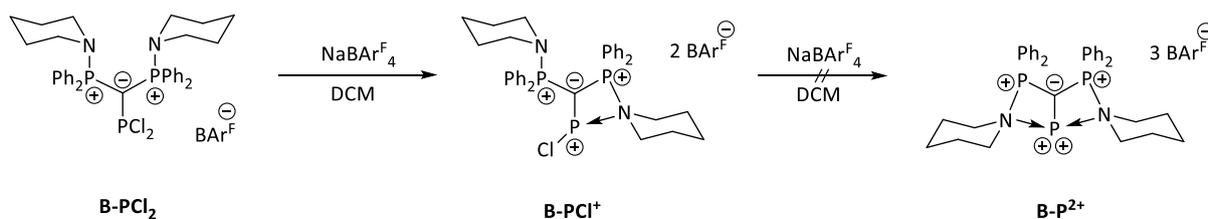
Tabelle 3.2. Vergleich der drei synthetisierten Halogen-substituierten Ylid-stabilisierten Phosphane hinsichtlich der Verschiebung des Triplets und dessen Kopplungskonstante im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

Verbindung	Verschiebung des Triplets	Kopplungskonstante
	δ_{PHal_2} (ppm)	$^2J_{\text{PP}}$ (Hz)
B- PCl_2	172.2	106.7
B- PBr_2	161.2	112.0
B- PI_2	107.6	117.8

Das Triplett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt dabei den generellen Trend auf, dass mit zunehmender Größe des Halogens das Signal hochfeldverschoben ist und die Kopplungskonstante zunimmt. Daraus folgt vermutlich eine Verkürzung der P—C-Bindungslänge mit zunehmender Größe des Halogenatoms, was auf den ersten Blick mit der abnehmenden Elektronegativität nicht zu vereinbaren ist, jedoch im Einklang mit der π -Donor Fähigkeit steht, die mit zunehmendem Ionenradius abnimmt. Aus diesem Grund ist das freie Elektronenpaar am Phosphoratom in der Iodverbindung besser stabilisiert. Dies wird durch die merklich kleinere Kopplungskonstante in **B-PPh₂** untermauert, aufgrund der schlechteren elektronenziehenden Arylgruppen im Vergleich zu den Halogengruppen.

Die Arbeiten von Vidović *et al.* aufgreifend (Einleitung Schema 1.8.) wurde nun versucht, aus Verbindung **B-PCl₂**, **B-CyCl**, **B-PBr₂** und **B-PI₂** Phospheniumkationen herzustellen.^[38–40] Dabei sollten insbesondere die Stickstoffatome der Piperidin-Funktion durch Koordination für zusätzliche Stabilität des Phospheniumkations sorgen. Diese Liganden gelten als schlechte σ -Donoren, allerdings als sehr gute π -Akzeptoren.^[133] Um Phospheniumkationen zu synthetisieren wurden **B-PCl₂**, **B-CyCl**, **B-PBr₂** und **B-PI₂** mit einer Reihe von Abstraktionsreagenzien umgesetzt, um die Chloratome zu entfernen. Beste Ergebnisse lieferten nach ersten Reaktivitätsstudien Aluminiumchlorid (AlCl_3) und Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat ($\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$) bei der Umsetzung mit **B-PCl₂** in DCM. Bei der Zugabe von einem Äquivalent des Abstraktionsreagenzes erfolgt der Austausch des Chloridanions gegen das sich bildende Anion der zugegebenen Reagenzien. Im Fall von $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$ konnte unmittelbar nach dessen Zugabe das Ausfallen eines feinen, farblosen Feststoffs beobachtet werden, bei dem es sich um Natriumchlorid handelt. Außerdem wurde keine Veränderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Ein weiter Beleg für den Anionenaustausch lieferte die Röntgenstrukturanalyse. Es konnte ein Einkristall mit dem BAr^{F_4} Anion als Gegenion erhalten werden, dessen Struktur an dieser Stelle weder gezeigt noch diskutiert werden soll.

Erst bei der Zugabe eines zweiten Äquivalents des Abstraktionsreagenzes konnte ein Chloratom vom Phosphoratom abstrahiert werden (Schema 3.10.).



Schema 3.10. Syntheseweg von Phospheniumkationen, ausgehend von **B-PCl₂** mit NaBARF₄.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum entstanden drei Dubletts von Dubletts, was dem erwarteten Aufspaltungsmuster für drei unterschiedliche miteinander koppelnde Phosphoratome in Verbindung **B-PCl⁺** entspricht. Trotz des vielversprechenden Aufspaltungsmusters passten die Verschiebungen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nicht zu den in der Literatur beschriebenen Verschiebungen von Phospheniumkationen, die stark tieffeldverschoben, in Bereichen zwischen 170 und 300 ppm beschrieben wurden. Ein derart tieffeldverschobenes Signal konnte in keinem Spektrum erhalten werden. Außerdem konnte in jeder dieser Umsetzungen die Bildung von protonierter Spezies **B-H** beobachtet werden, die durch die Abspaltung des eingeführten Phosphan-Motivs entstanden sein muss.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten DCM-Lösung war es möglich einen Einkristall aus der Umsetzung von **B-PCl₂** mit zwei Äquivalenten NaBARF^F zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 im triklinen Kristallsystem mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.14.).

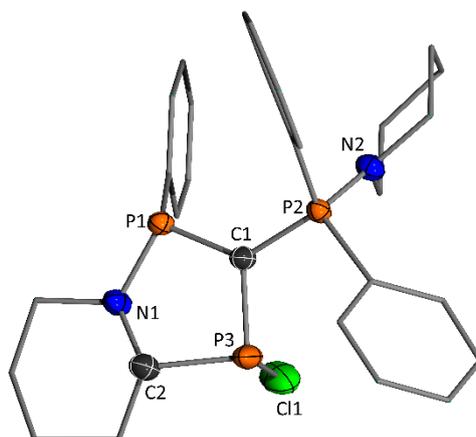
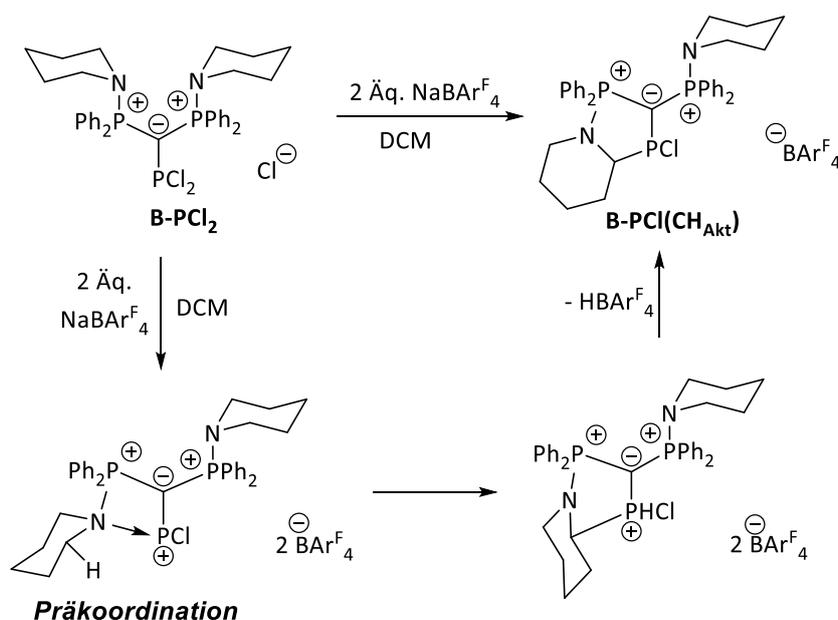


Abbildung 3.14. Molekülstruktur der CH-Aktivierung aus der Umsetzung von **B-PCl(CH_{Akt})** mit zwei Äquivalenten NaBARF^F. (Wasserstoffatome und das BARF^F-Anion wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.735(3), C1–P2 1.730(3), P1–N1 1.659(3), C1–P3 1.777(3), C2–P3 1.853(3), P2–C1–P1 129.64(18).

In dieser Molekülstruktur sind wie erwartet alle Bindungslängen mit den Bindungslängen von **B-PCl₂** vergleichbar. Einzig der P–C–P-Bindungswinkel nimmt von 122.8(2) ° nach 129.64(18) ° stark zu. Diese Zunahme des Bindungswinkels kann durch die Entstehung des 5-Ring-Systems erklärt werden. Das zentrale P3-Atom ist mit einer Winkelsumme von 296.55(12) ° pyramidalisiert. Überraschend hierbei

ist, dass die CH-Aktivierung am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom stattfindet und nicht am azideren sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom der Phenylgruppen. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine „Präkoordination“ durch den Stickstoff sein. Die CH-Aktivierung könnte dann aufgrund der räumlichen Nähe dieser Vorkoordination am Stickstoff benachbarten sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom ablaufen. Etwa zeitgleich zu diesen Ergebnissen veröffentlichte die Gruppe um *Kuzu* die CH-Aktivierung in der verwandten Verbindung **1-PCl₂**, bei der das Chloratom mit Aluminiumtrichlorid abstrahiert wurde, um das entsprechende Phospheniumkation zu erhalten.^[134]

Die erhaltene Molekülstruktur von **B-PCl(CH_{Akt})** erklärt, warum im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Sätze von Dubletts von Dubletts zu erkennen sind, die mit den drei unterschiedlichen Phosphoratomen begründet werden können. Des Weiteren kann das Auftreten von protonierter Spezies in jedem Phosphorspektrum erklärt werden, da durch die CH-Aktivierung formal HBAr^{F_4} frei wird, welches als Säure wirkt und zur Abspaltung des substituierten Phosphoratoms und gleichzeitigen Protonierung des Liganden führt (Schema 3.11.).



Schema 3.11. Umsetzung von **B-PCl₂** mit zwei Äquivalenten $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$.

Das am weitesten tieffeldverschobenen Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum trat bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 129.9$ ppm als Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PP}} = 14$ Hz und $^2J_{\text{PP}} = 76.5$ Hz auf. Dieses Signal kann dem neu eingeführten Phosphoratom zugeordnet werden. Die kleine Kopplungskonstante entsteht dabei durch die Kopplung mit dem Phosphoratom, an dessen Seite die CH-Aktivierung stattfindet und die größere Kopplungskonstante mit dem Phosphoratom des „freien“ Piperidins. Ein weiteres Dublett von Dubletts kann bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 59.7$ ppm dem Phosphoratom zugesprochen werden, an dessen Seite die CH-Aktivierung stattfindet. Die erhaltenen Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PP}} = 14$ Hz und $^2J_{\text{PP}} = 57.6$ Hz entstehen einerseits durch die Kopplung mit

dem eingeführten Phosphoratom und der Kopplung mit dem Phosphoratom des „freien“ Piperidins. Das letzte Dublett von Dubletts konnte bei einer Verschiebung von $\delta_P = 41.1$ ppm mit den bereits diskutierten Kopplungskonstanten von ${}^2J_{PP} = 57.6$ Hz und ${}^2J_{PP} = 76.5$ Hz dem Phosphoratom des „freien“ Piperidins zugeordnet werden. Sowohl die Verschiebung als auch die Kopplungskonstanten dieses Phosphoratoms stimmen gut mit denen des substituierten Liganden überein.

Die Abstraktion des weiteren Chloratoms konnte nicht erreicht werden. Weder die Verwendung von verschiedenen Abstraktionsreagenzien, wie beispielsweise einer Reihe von Silbersalzen oder Natriumtetrafluoroborat (NaBF_4), als auch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel, Reaktionszeiten, Reaktionstemperaturen, noch die Zugabe von koordinierenden und damit stabilisierenden Substanzen, wie Pyridin oder Triethylamin führten zum Erfolg.

In diesem Kapitel konnten eine Reihe von Bisylid-substituierten Phosphanen synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Abstraktion von Chloriden konnte durch geeignete Reagenzien erreicht werden, führten jedoch nicht zur Darstellung von Phospheniumionen, sondern zu einer CH-Aktivierung. Die Koordination des Stickstoffatoms konnte in keiner der Verbindungen beobachtet werden.

3.4. Reaktivität und Anwendungen des Bisylids in der Übergangsmetallchemie

Bisylide eignen sich aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen Struktur nicht nur für die Stabilisierung elektronenarmer, niedervalenter Hauptgruppenverbindungen, wie bereits in vielen Beiträgen beschrieben. In diesem Kapitel soll sowohl die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallen als auch die katalytische Aktivität der hergestellten Verbindungen untersucht werden.

Neben der elektronischen Struktur von Liganden, die über den TEP-Wert definiert und in Kapitel 3.2 diskutiert wurde, spielt die Sterik von Liganden eine wichtige Rolle, um Liganden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität einordnen zu können. Dazu entwickelten *Tolman* und Mitarbeiter den Begriff des Kegelwinkels θ (Abbildung 3.15.). Dabei liegt das Metall in dessen Spitze, während die äußeren Atome der Liganden den Umfang des Kegels ausmachen. Als Abstand d zwischen dem Metall und den Liganden wurde der durchschnittliche P–Ni-Bindungsabstand von 2.28 \AA definiert. Diese Darstellungsmöglichkeit stieß jedoch mit der Entwicklung von sterisch aufwändigeren Liganden, wie NHCs, bidentaten Liganden oder Biarylphosphanen (Buchwald-Liganden) schnell an seine Grenzen. Abhilfe schaffte das „percent buried volume“ ($\%V_{bur}$), das von *Nolan et al.* entwickelt wurde.^[135] Hierbei

nimmt das Metall den Mittelpunkt einer Kugel ein. Der Radius wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf 3.5 Å definiert und der Abstand d zwischen dem Metallzentrum und den Liganden, abhängig vom Bindungspartner variiert. Für Phosphane beträgt dieser wie im Falle des Kegelwinkels 2.28 Å. Des Weiteren stellten die Mitarbeiter um *Nolan* eine gute Korrelation zwischen den ermittelten $\%V_{bur}$ von [LAu(I)X]-Komplexen und dem Kegelwinkel fest ($R^2 = 0.98$). Zur Berechnung wird das Programm *SambVca 2.0* verwendet.

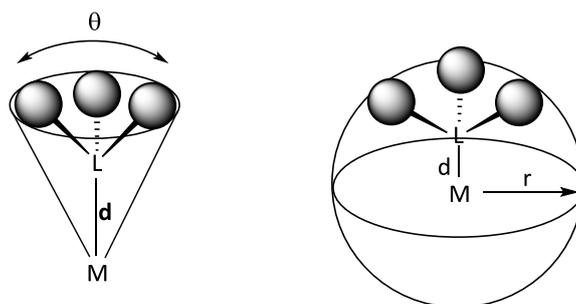
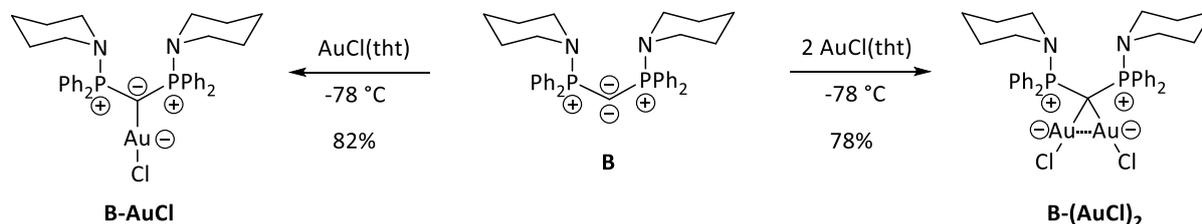


Abbildung 3.15. Schematische Darstellung des Kegelwinkels (links) und „percent buried volume“ $\%V_{bur}$ (rechts).

Mit der Aufklärung der elektronischen Struktur von **B** und dessen Einordnung als stark donierender Ligand (Kapitel 3.2) fiel der Blick schnell auf die katalytischen Anwendungsgebiete dieses Systems. In der Literatur wurden CDPs für die katalytische Reduktion von Kohlendioxid mit einem Zink-CDP-Komplex verwendet^[136] oder ein Vergleich zwischen CDPs und NHCs als Grubbs-Katalysatoren angestellt.^[137] Erstmals 2009 setzten *Kato, Peris* und *Baceiredo* CDPs in der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung und Hydroalkoxylierung ein.^[138] Sie nutzten einen einfach Gold-substituierten Komplex für ihre Umsetzungen und schöpften das große Potential, das insbesondere von den dimetallierten Gold-Komplexen ausging, nicht vollständig aus. Diese dimetallierten Gold-Komplexe nutzten *Gandon et al.*, um deren Potential in einer Reihe von katalytischen Umsetzungen, wie beispielsweise der Gold(I)-katalysierten Benzilylierung von Anisol, Hydroarylierungsreaktionen, intermolekularen Cyclopropanierungen und von [4+2]-Cycloadditionen oder Cycloisomerisierungen zu evaluieren.^[139] Die Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung mit mono- und dimetallierten Komplexen wurde in diesem Zusammenhang nicht untersucht und soll daher Gegenstand dieser Arbeit sein.

Als erstes wurde **B** mit einem und zwei Äquivalenten AuCl(tht) (tht = Tetrahydrothiophen) umgesetzt. Unmittelbar nach der Zugabe der Gold-Spezies war ein Farbumschlag von hellgelb nach farblos zu beobachten. Nach kurzer Zeit und noch bevor das Produkt als Feststoff isoliert werden konnte, ließ sich durch eine Blaufärbung das Entstehen von Goldnanopartikeln erkennen. Daher wurden diese Reaktionen noch einmal bei tiefen Temperaturen von -78 °C durchgeführt, das Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen entfernt und der resultierende Feststoff dreimal mit kleinen Mengen Pentan gewaschen (Schema 3.12.). So konnten die einfach substituierte Verbindung **B-AuCl** und zweifach

substituierte Verbindung **B-(AuCl)₂** in guten Ausbeuten von 82% respektive 78% als farbloser Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden.



Schema 3.12. Synthese von Gold-Komplexen **B-AuCl** und **B-(AuCl)₂** ausgehend von **B**.

Beide Komplexe konnten in der Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Wochen gelagert werden, ohne dass eine signifikante Zersetzung der Komplexe beobachtet werden konnte. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **B-AuCl** zeigte ein Singulett bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 34.7\text{ ppm}$, während die zweifach substituierte Verbindung weiter tieffeldverschoben bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 39.6\text{ Hz}$ zu beobachten ist. Dieser Trend wurde bereits in den analogen Goldverbindungen mit Verbindung **1** beobachtet und kann durch die Verteilung von Elektronendichte zu zwei Metallzentren erklärt werden.

Ein Kristall von **B-AuCl** konnte durch langsames Abdampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten werden (Abbildung 3.16.). Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und zwei Toluolmolekülen, wobei darunter ein fehlgeordnetes ist. Ein Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse von **B-(AuCl)₂** konnte durch die langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung der Verbindung in THF erhalten werden. Die dimetallierte Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül und drei THF-Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

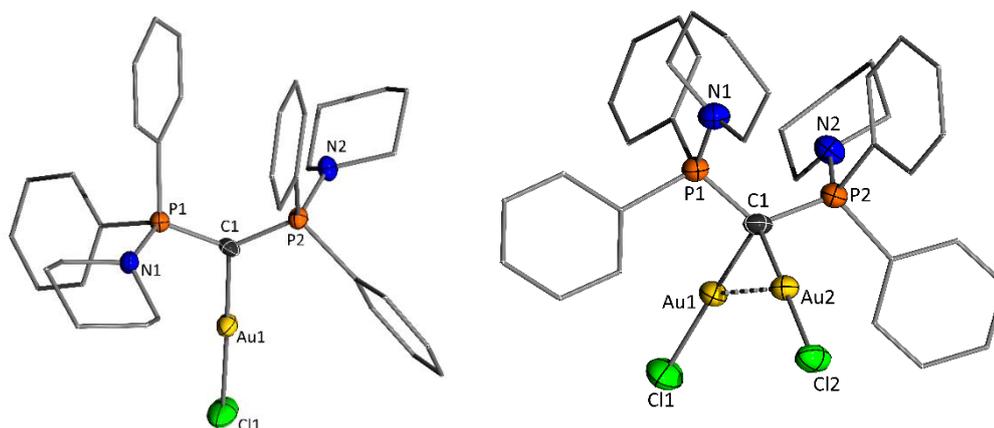


Abbildung 3.16. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **B-AuCl** (links) und **B-(AuCl)₂** (rechts). (Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **B-AuCl**: P1–C1 1.677(9), C1–P2 1.692(9), P1–N1 1.672(7), P1–C7 1.826(9), Au1–C1 2.042(8), P1–C1–P2 125.5(5); **B-(AuCl)₂**: P1–C1 1.756(6), C1–P2 1.763(6), P1–N1 1.722(5), P1–C7 1.802(6), Au1–C1 2.084(5), C1–Au2 2.094(5), Au1–Au2 3.1156(3), P1–C1–P2 119.7(3).

Das zentrale Kohlenstoffatom der monosubstituierten Spezies ist trigonal planar umgeben und die Winkelsumme entspricht sp^2 -Symmetrie (Winkelsumme: $359.7(5)^\circ$). Der P1–C1-Bindungsabstand liegt mit $1.677(9) \text{ \AA}$ zwischen dem der protonierten Spezies **B-H** und dem Ligand **B**. Das liegt in erster Linie daran, dass Elektronendichte zum Metall abgegeben wird und dadurch die elektrostatische Wechselwirkung geringer ist als im freien Liganden **B**. Die Elektronendichte am zentralen Kohlenstoffatom ist verglichen mit Verbindung **B-H** aufgrund des freien Elektronenpaares und der σ -Bindung zum Goldatom höher und somit ist die elektrostatische Wechselwirkung größer, was zu einer Verkürzung der Bindungslänge führt. Die Au–C-Bindungslänge liegt mit $2.042(8) \text{ \AA}$ im Bereich derer, die in der Literatur für monosubstituierte Gold-Komplexe beschrieben wurde.^[140] Im dimetallierten Komplex ist das carbanionische Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert. Die beiden Goldatome stehen annähernd senkrecht zum P–C–P-Rückgrat, wodurch das zentrale Atom verzerrt tetraedrisch umgeben ist. Der P1–C1-Bindungsabstand ist mit $1.756(6) \text{ \AA}$ der längste in dieser Arbeit gemessene Wert für das Bisylid und ist sehr viel größer als in der einfach aurierten Verbindung. Das liegt daran, dass beide freien Elektronenpaare des Kohlenstoffatoms eine σ -Bindung zu jeweils einem Goldatom ausbilden und somit kein freies Elektronenpaar am C1-Atom verbleibt. Die C1–Au-Bindungen sind mit $2.084(5) \text{ \AA}$ und $2.094(5) \text{ \AA}$ etwas länger als im monosubstituierten Gold-Komplex, dennoch im Bereich der in der Literatur beschriebenen Bindungslänge.^[141] Eine aurophile Wechselwirkung kann durch den Gold-Gold-Abstand von $3.1156(3) \text{ \AA}$ bestätigt werden und weist nur einen marginalen Unterschied zur dimetallierten Goldverbindung mit CDP **1** auf, für die ein Abstand von $3.1432(2) \text{ \AA}$ bestimmt wurde.^[141]

Um nun die sterischen Eigenschaften des monosubstituierten Gold-Komplexes zu evaluieren, wurde mit Hilfe des Programms *SambVca2* das $\%V_{bur}$ bestimmt. Dabei wurde ein Wert von $41.2\%V_{bur}$ ermittelt, der im Vergleich mit herkömmlichen Phosphanen, wie Triphenylphosphan,

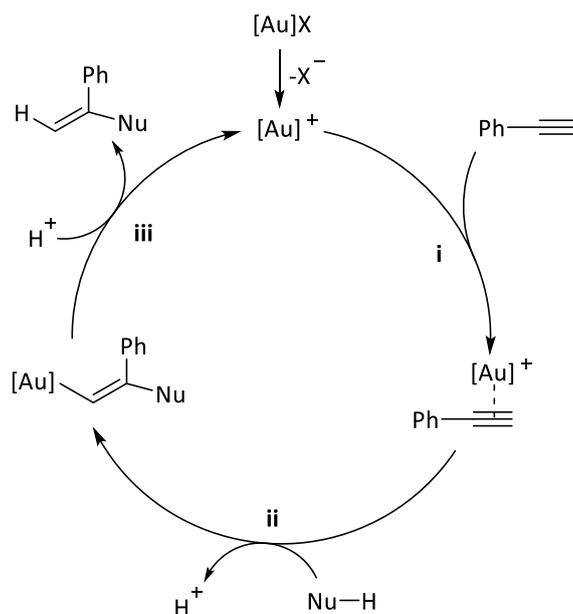
Tricyclohexylphosphan und selbst Triadamantylphosphan einen großen Anteil der Kugel ausfüllt (Tabelle 3.3.).

Table 3.3. Vergleich der sterischen Eigenschaften von Phosphanen mit Ligand **B**.

Ligand	%V _{bur}
PPh ₃ ^[a]	29.9
PCy ₃ ^[a]	33.4
PtBu ₃ ^[a]	38.1
PAd ₃ ^[b]	40.5
B	41.2

[a] aus Ref.^[142]; [b] aus Ref.^[116]

Mit der erfolgreichen Synthese und vollständigen Charakterisierung der Gold-Komplexe richtete sich der Blick auf die katalytische Anwendung. Da Gold(I)-Verbindungen kein paramagnetisches Verhalten zeigen, eignet sich die NMR-Spektroskopie besonders gut, um die katalytische Aktivität *in situ* verfolgen zu können.^[143] Elektronenreiche und sterisch anspruchsvolle Gold(I)-Komplexe finden ein großes Anwendungsgebiet in der nukleophilen Addition an C–C-Mehrfachbindungen. Die Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung von Alkinen ist eine seit langer Zeit bekannte und gut untersuchte Umsetzung, dessen Mechanismus gut aufgeklärt ist (Schema 3.13.).^[144] Dennoch wurde sie in der CDP-Chemie, und insbesondere mit den dimetallierten Verbindungen wenig untersucht, weshalb dies Gegenstand dieser Arbeit ist.



Schema 3.13. Mechanismus der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung.

Spezies gebildet haben und von den beiden Chloridatomen lediglich eines abstrahiert werden. An dem weiteren Goldatom ist weiterhin ein Chloratom gebunden und die Goldchlorid-Einheit fungiert als Lewis-Säure. Die Ergebnisse der ersten Messreihe sind in Abbildung 3.17. dargestellt.

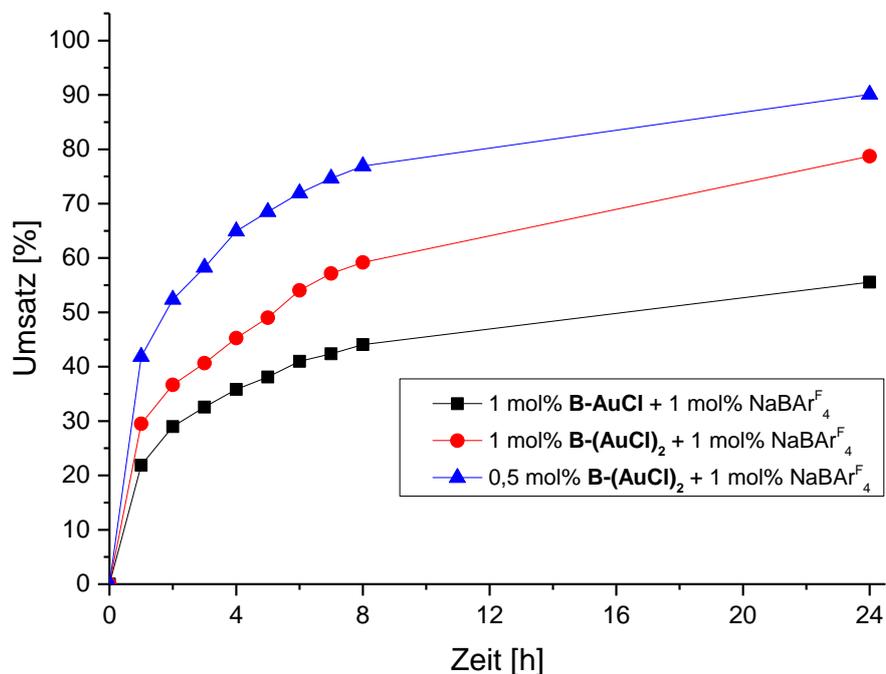


Abbildung 3.17. Vergleich der katalytischen Aktivität des Liganden **B-AuCl** und **B-(AuCl)₂** in der Hydroaminierung von Penylacetylen und Anilin bei RT mit 1 mol% katalytisch aktiver Spezies und 1 mol% NaBAr₄^F.

Alle drei Graphen weisen einen typischen Verlauf auf, wie er für eine Katalyse zu erwarten ist, mit einem steilen Anstieg, dies bedeutet mit einer hohen katalytischen Aktivität zu Beginn und einer flach auslaufenden Kurve, nachdem sich der Katalysator langsam zersetzt und nicht mehr regeneriert wurde. Dennoch zeigen die drei Kurven enorme Unterschiede in der katalytischen Aktivität der drei untersuchten Spezies. Der einfach substituierte Gold-Komplex **B-AuCl** weist mit Abstand die schlechteste Aktivität auf. Nach 24 Stunden wird eine Ausbeute von 56% erreicht. Im Gegensatz dazu erreicht die dimetallierte Verbindung, bei der beide Chloratome abstrahiert wurden, mit über 90% die beste Ausbeute. Das ist womöglich auf die aurophile Wechselwirkung zurückzuführen, die die kationischen Spezies stabilisiert. Auf der anderen Seite sind die beiden Goldatome weniger elektronenreich, was den Angriff auf das Alkin begünstigt. Sehr überraschend war an dieser Stelle die sehr hohe katalytische Aktivität des **B-(AuCl)₂** Komplexes, bei dem lediglich ein Chloratom entfernt wurde. Bei dieser Umsetzung konnten Ausbeuten von 79% erreicht werden, eine Steigerung der Ausbeute um 23% gegenüber der Monogold-Verbindung. Dieser große Anstieg der katalytischen Aktivität zeigt, dass die als Lewis-Säure ohne katalytische Aktivität fungierende AuCl-Einheit einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur des Goldkations hat, wie in der doppelt Chlorid-abstrahierten Verbindung beschrieben. Eine ähnliche Entdeckung machten *Meek* und Mitarbeiter

bereits 2015, als sie die Rh(I)-katalysierte Hydroarylierung von Indol an Dienen untersuchten.^[146] Auch sie stellten eine gesteigerte katalytische Aktivität nach der Zugabe von verschiedenen Lewis-Säuren, wie beispielsweise Kupferchlorid, Silberchlorid, Goldchlorid oder Lithiumtetrafluoroborat fest. Diese Methode aufgreifend wurde in einer zweiten Messreihe die katalytische Aktivität von **B-AuCl** unter der Zugabe der Lewis-Säuren Lithiumchlorid, Aluminiumchlorid und Kupferchlorid untersucht (Abbildung 3.18.)

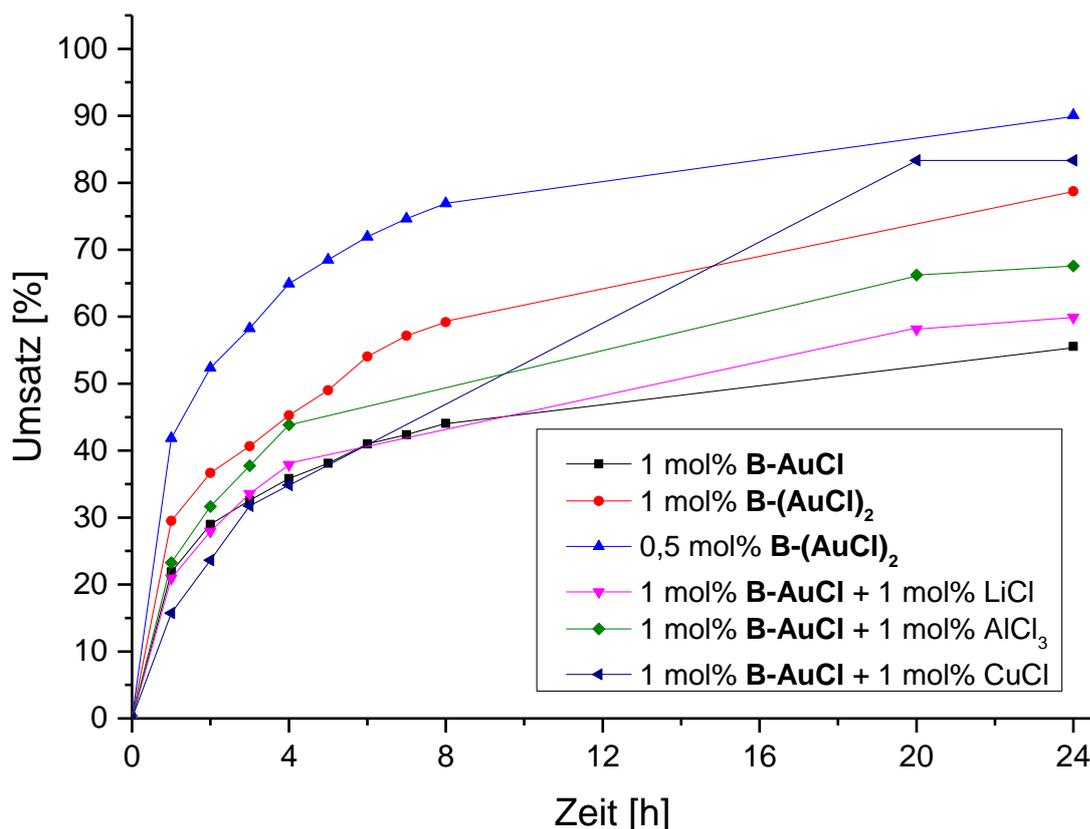


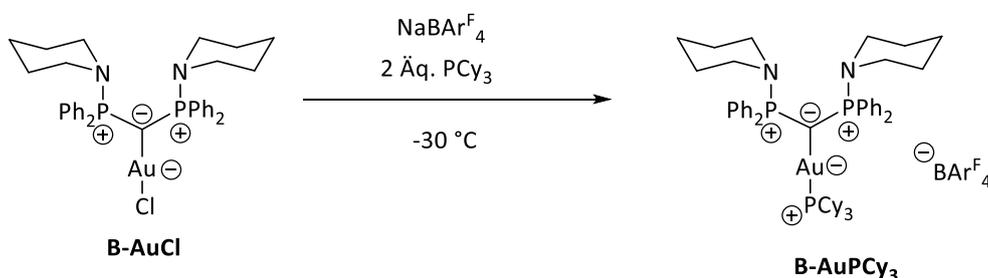
Abbildung 3.18. Vergleich der katalytischen Aktivität des Liganden **B-AuCl** und **B-(AuCl)₂** in der Hydroaminierung von Penylacetylen und Anilin bei RT unter Zugabe der Lewis-Säuren LiCl, AlCl₃ und CuCl mit 1 mol% katalytisch aktiver Spezies und 1 mol% NaBARF₄.

Diese drei Lewis-Säuren wurden gewählt, weil sie sich einerseits in ihrer Azidität unterscheiden, LiCl und AlCl₃ sind gemäß des HSAB-Prinzips sehr harte Lewis-Säuren, wohingegen CuCl eher als weiche Lewis-Säure eingeordnet werden kann, zudem stellen sie andererseits alle sehr günstige Alternativen zum hochpreisigen Gold dar. Um in dieser Versuchsreihe die katalytisch aktive Spezies zu generieren, wurde 1 mol% **B-AuCl** mit 1 mol% NaBARF₄ bei -30 °C in THF umgesetzt und für zehn Minuten im Fingerschlenkkolben gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen entfernt und die entsprechende Lewis-Säure in der Handschuhbox in stöchiometrischen Mengen hinzugegeben. Dazu wurde dann die aus Phenylacetylen und Anilin bestehende Mischung gegeben. In dieser Versuchsreihe wurden nach 1- 4 , 20 und 24 Stunden Proben entnommen. Diese Durchführung

ist in dieser Form unumgänglich, da nur so sichergestellt werden kann, dass das Chloratom abstrahiert wird.

Aus den Graphen ist ersichtlich, dass die Zugabe von jeder der eingesetzten Lewis-Säuren zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität führt. Diese ist bei der Zugabe von LiCl mit 60% im Gegensatz zu den beobachteten 56% für **B-AuCl** zwar sehr gering, ließ sich aber durch die Zugabe von AlCl₃ auf 68% steigern. Sehr interessant und auch so nicht erwartet, war der katalytische Verlauf bei der Zugabe von CuCl (dunkelblauer Graph). Spricht der flache Anstieg zu Beginn für eine vergleichsweise geringe katalytische Aktivität wurde nach 20 Stunden eine Ausbeute von 84% erreicht. Dies stellt abgesehen von den Werten des dimetallierten Gold-Komplexes, bei dem beide Chloratome abstrahiert wurden, den höchsten Wert dar. Diese 84% übertreffen sogar die 79% Ausbeute von **B-(AuCl)₂**, bei der nur ein Chloratom abstrahiert wurde. Diese Ergebnisse zeugen von einer guten Stabilisierung des Goldkations, das mit dem ähnlich großen Kupferatom in Wechselwirkung tritt.

Um ein Gefühl dafür zu bekommen, wie schnell die kationische Spezies gebildet wird, wurde **B-AuCl** in THF gelöst und bei -30 °C langsam eine THF-Lösung mit stöchiometrischen Mengen NaBAR^F₄ hinzugegeben. Nach fünf Minuten wurde eine Lösung aus Tricyclohexylphosphan (PCy₃) in THF dazugegeben, um das entstehende Kation abzufangen und mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie die Bildung von **B-AuPCy₃** belegen zu können (Schema 3.15.).



Schema 3.15. Abfangreaktion für die Synthese von **B-AuPCy₃**, die die Bildung der katalytisch aktiven Spezies postuliert.

Schon unmittelbar nach beendeter Zugabe von PCy₃ war im ³¹P-NMR-Spektrum die selektive Bildung einer Spezies durch das Auftreten von zwei Signalen erkennbar. Das Dublett bei einer Verschiebung von $\delta_p = 37.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{pp} = 6.7$ Hz kann den Phosphoratomen des Liganden zugeordnet werden, während das Triplet bei einer Verschiebung von $\delta_p = 57.7$ ppm dem Phosphoratom des PCy₃-Motivs zugeordnet werden kann. Dieser Versuch zeigt, dass die Abstraktion des Chloratoms auch bei tiefen Temperaturen sehr schnell abläuft und die katalytisch aktive Spezies unmittelbar nach der Zugabe des Abstraktionsreagenzes gebildet wird. Zusätzlich war es möglich einen Einkristall aus der langsamen Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **B-AuPCy₃** in THF zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül, einem BAR^F₄-Anion und einem Hexanmolekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.19.).

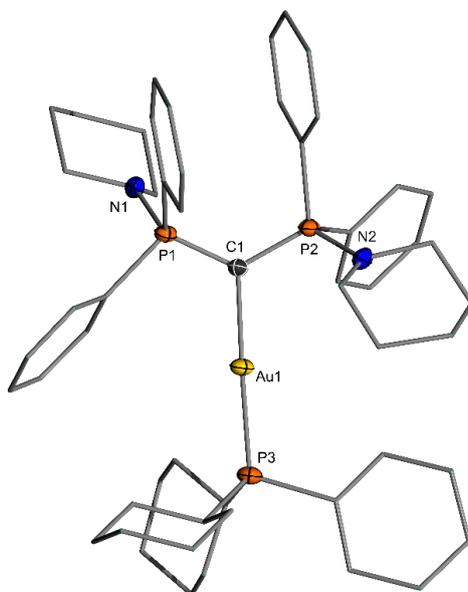
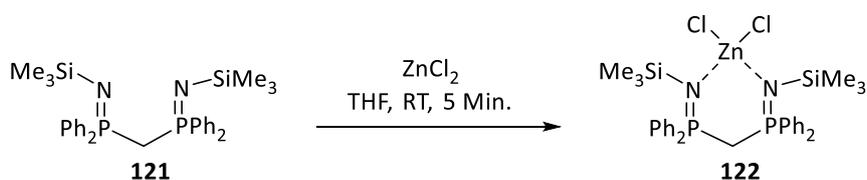


Abbildung 3.19. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **B-AuPCy₃**. (Wasserstoffatome, das BARf_4 -Anion und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.689(4), P2–C1 1.697(3), P1–N1 1.671(3), P1–C(7) 1.820(4), Au1–C1 2.077(3), Au1–P3 2.2781(9), P1–C1–P2 124.7(2).

Überraschenderweise ist im Vergleich zur Kristallstruktur von Verbindung **B-AuCl** lediglich die Au1–C1-Bindung in der kationischen Verbindung **B-AuPCy₃** mit 2.077(3) Å signifikant länger als im Chloro-Komplex. Das ist in der Eigenschaft von Phosphanen begründet, in Metall-Komplexen als σ -Donor zu fungieren und somit das Goldatom elektronenreicher zu machen. Die Au1–P3-Bindung liegt mit 2.2781(9) Å im erwarteten Bereich.^[13]

In allen bisher dargestellten Verbindungen wurde die Koordination nur über das zentrale Kohlenstoff erreicht. Die Stickstoffatome der Piperidin-Einheit waren nicht an der Koordination beteiligt, selbst beim Versuch Metalle mit größerem Ionenradius einzusetzen. Dies konnte über die erhaltenen Molekülstrukturen belegt werden. Einen weiteren Hinweis darauf lieferte ein immerzu auftretendes symmetrisches Substitutionsmuster im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Einen möglichen Vorschlag, wie die Koordination mit den Stickstoffatomen erreicht werden könnte, lieferte 2010 die Arbeitsgruppe um *Roesky*, die das strukturell verwandte Bis(iminophosphoryl)methan **121** mit einem Äquivalent Zinkchlorid umsetzten und so die Koordination mit den Stickstoffatomen erreichte (Schema 3.16.).^[147]



Schema 3.16. Synthese von Verbindung **122** nach *Roesky*.

Diese vierfach koordinierte tetraedrische Geometrie ist die bevorzugte Anordnung von Zink und vielfach in der Literatur beschrieben. Dabei wird ZnCl_2 mit weiteren C-, N-, O- oder S-Donoren abgesättigt oder es treten Dimerisierungen mit einem verbrückenden Chlorid-Liganden auf. In beiden Fällen wird so die tetraedrische Anordnung erreicht. Im Falle von NHC- ZnCl_2 -Addukten wurde von dimeren Strukturen berichtet oder es kam zur Absättigung der Koordinationssphäre mit THF-Lösungsmittelmolekülen.^[148]

Analog zum Vorgehen von *Roesky* wurde **B** mit einem Äquivalent ZnCl_2 in THF umgesetzt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte neben der Bildung der protonierten Spezies **B-H** außerdem ein Singulett bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{p}} = 38.9$ ppm. Mit Hilfe der spektroskopischen Daten konnte ein Produktverhältnis von 90:10 (**B-ZnCl₂**: **B-H**) bestimmt werden. Das Singulett im NMR-Spektrum impliziert wiederum die Bildung einer symmetrischen Verbindung, was in der tetraedrischen Umgebung analog zur Struktur von *Roesky* gegeben wäre. Aus diesem Ansatz gelang es durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **B-ZnCl₂**, einen Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Abbildung 3.20.).

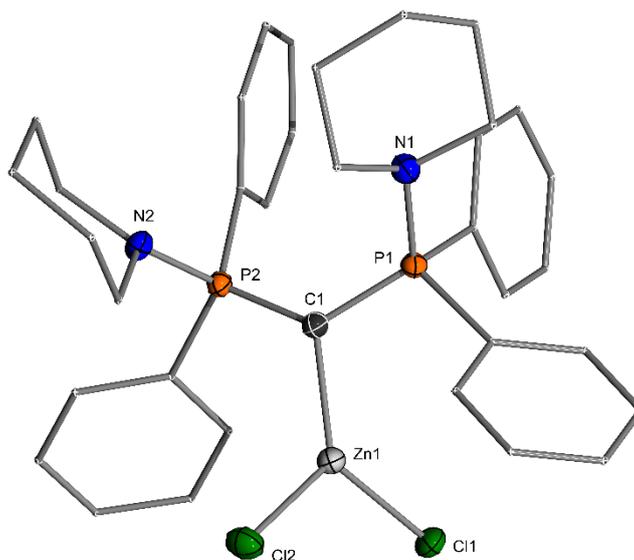


Abbildung 3.20. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **B-ZnCl₂**. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.6871(16), C1–P(2) 1.6839(16), N1–P1 1.6834(15), P1–C7 1.8104(17), Zn1–C1 1.9938(17), P2–C1–P1 125.27(10).

Das Produkt kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Überraschenderweise ist auch in dieser Molekülstruktur lediglich die Koordination des zentralen Kohlenstoffatoms zum Metallzentrum zu beobachten, in der dieses Atom trigonal planar umgeben ist (Winkelsumme $359.9(1)^\circ$). Die trigonale Geometrie wurde noch in keinem bisher dargestellten L- ZnCl_2 -Addukt beschrieben. Zwar wurden bereits trigonale Zink-Komplexe synthetisiert. Dies gelang jedoch mit sterisch anspruchsvolleren anionischen Substituenten wie Alkyl-

Aryl- OR- oder SR-Resten am Zink.^[149] Insofern nimmt der dargestellte Komplex eine besondere Rolle ein und erweitert die Zink-Chemie auf trigonal planare ZnCl_2 -Addukte. Des Weiteren ist die ZnCl_2 -Ebene um 45.2° aus der P-C-P-Ebene herausgedreht. Dies führt zu einer gewinkelten Struktur. Die P–C1-Bindungsabstände liegen mit $1.687(2)$ bzw. $1.684(2)$ Å zwischen den erhaltenen Bindungslängen in **B** und **B-H**, was auf eine reduzierte Ladung am carbanionischen Zentrum im Vergleich zu **B** hindeutet. Der Zn–C1-Abstand liegt mit $1.994(2)$ Å unter der berichteten Bindungslänge in $\text{NHC-ZnCl}_2(\text{THF})$ -Komplexen, was auf eine mögliche π -Interaktion von **B** zum Metall hindeutet. Die Zn–Cl-Bindungsabstände, die mit $2.222(1)$ bzw. $2.227(1)$ Å im Bereich der tetraedrischen ZnCl_2 Strukturen liegen, unterstreichen keine mögliche π -Donierung vom Liganden.

In Kooperation mit Henning Steinert wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um die elektronische Struktur genauer zu untersuchen. Während das HOMO ausschließlich am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiert ist, entspricht das HOMO-7 einer σ -Bindung. Im Gegensatz zu **B-[Rh(CO)(acac)]** spricht dies deutlich für eine C-Zn-Einfachbindung (Abbildung 3.21.).

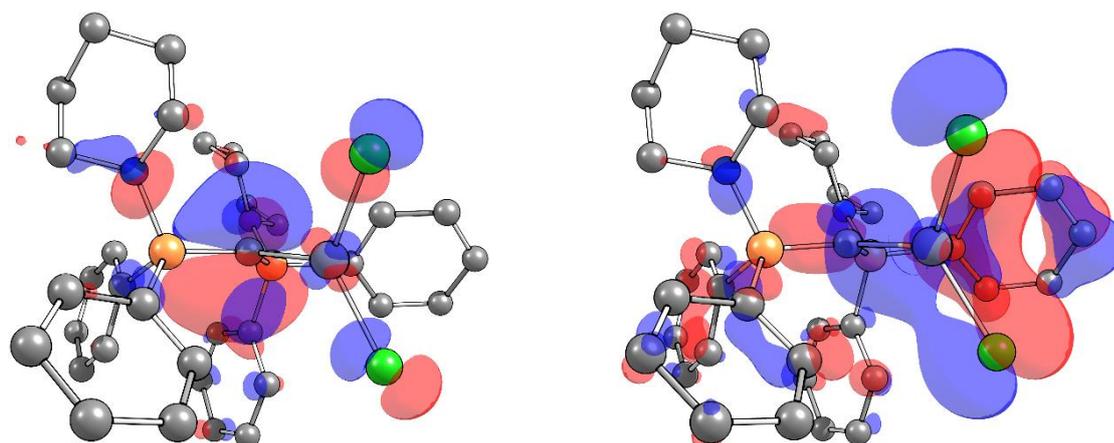


Abbildung 3.21. Links: HOMO von **B-ZnCl₂**; rechts: HOMO-7 von **B-ZnCl₂**.

Ein energetischer Vergleich der beobachteten, um 45.2° gewinkelten Struktur, mit einem coplanaren Rotamer, bei der die Zn–Cl-Achse auf der P–C–P-Ebene liegt ergab, dass die coplanare Anordnung um 23.4 kJ/mol ungünstiger ist als die erhaltene Struktur.

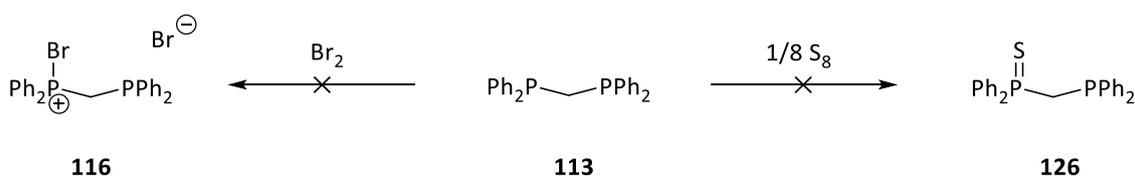
Zusammenfassend ließen sich auch in der Übergangsmetallchemie interessante Komplexe mit Ligand **B** darstellen. Während im Rhodium-Komplex ein erheblicher π -Anteil der C1–Rh-Bindung in der entsprechenden Molekülstrukturen im Festkörper beobachtet werden konnte, weist B-ZnCl_2 keinen π -Anteil in der C1–Zn-Bindung auf. Dies konnte durch quantenchemische Berechnungen untermauert werden. Mit Goldpräkursoren konnte der monosubstituierte und dimetallierte Gold-Komplex dargestellt werden und diese erfolgreich in der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung eingesetzt werden. Dabei konnten deutliche Umsatzsteigerungen bei der Zugabe verschiedener Lewis-Säuren erzielt werden. Durch diese Erkenntnisse ließe sich das sehr hochpreisige Gold durch günstigere

Alternativen wie Lithium oder Aluminium ersetzen, ohne große Einbußen in der katalytischen Aktivität hinnehmen zu müssen.

3.5. Synthese und Isolierung eines Thiophosphoryl-substituierten metallierten Ylids

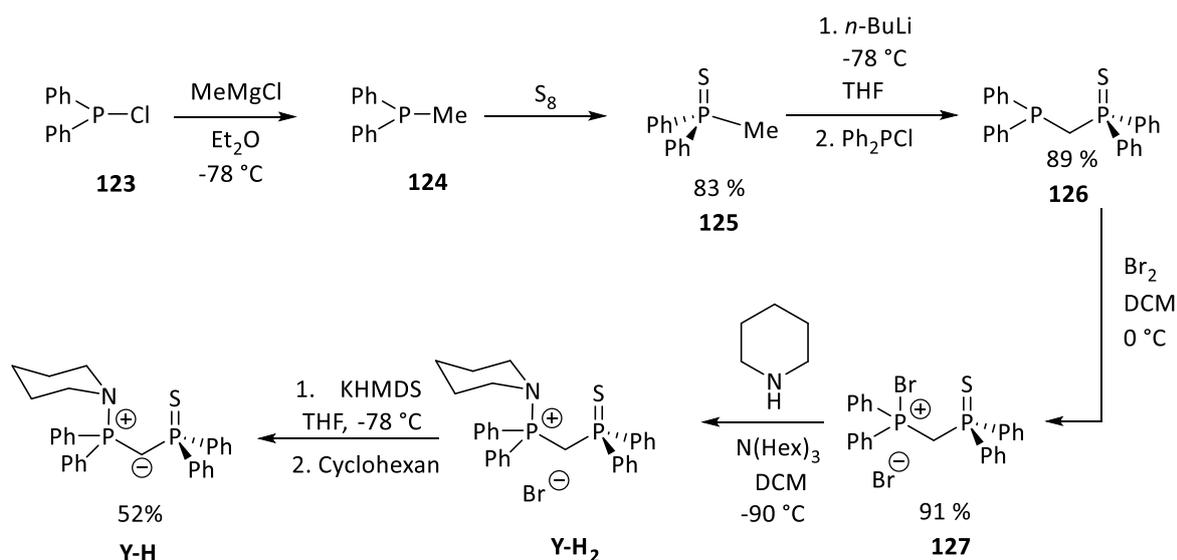
Das in den vorherigen Kapiteln beschriebene und diskutierte Piperidin-substituierte Bisylid **B** konnte in guten Ausbeuten dargestellt werden und zeigte eine Reihe interessanter Reaktivitäten in der Haupt- und Übergangsmetallchemie. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, diese Funktion in die Chemie metallierter Ylide einzuführen und die Reaktivität dieser neuen Verbindung zu untersuchen.

Die Synthese der Zielverbindung gestaltete sich als sehr herausfordernd, da zwei verschiedene Funktionalitäten eingeführt werden sollten. Zum einen die anionenstabilisierende Thiophosphorylgruppe und zum anderen die Piperidin-Funktion. Bei der Einführung des Amins wurde auf etablierte Reaktionswege analog zum Bisylid **B** Wert gelegt, sodass zunächst versucht wurde, das Phosphoratom zu bromieren. Die selektive Umsetzung von Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) **113** mit einem Äquivalent Brom oder Schwefel zu der jeweiligen monosubstituierten Verbindung konnte nicht wie in der Literatur beschrieben erreicht werden (Schema 3.17.).^[110]



Schema 3.17. Monosubstitution ausgehend von dppm.

Daher wurde eine andere Syntheseroute entworfen, um beide Funktionalitäten einführen zu können und Ylid **Y-H** zu isolieren (Schema 3.18.).



Schema 3.18. Syntheseroute von Ylid **Y-H** ausgehend von Chlorodiphenylphosphan.

Wie bereits von *McGlothlin et al.* beschrieben konnte Methyl diphenylphosphansulfid **124**, ausgehend von Chlorodiphenylphosphan **123** durch die stöchiometrische Zugabe des Methylmagnesium-Grignards und nachfolgender Umsetzung mit Schwefel erhalten werden. Nach destillativer Aufarbeitung konnte Zielverbindung **125** in guten Ausbeuten von 83% als farbloses Öl erhalten werden.^[150] Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte das für diese Reaktion charakteristische Signal bei einer Verschiebung von $\delta_P = 35.8$ ppm.

Methyl diphenylphosphansulfid **125** wurde bei tiefen Temperaturen mit *n*-BuLi lithiiert und mit Chlorodiphenylphosphan zu der einfach geschwefelten Verbindung **126** umgesetzt. Dieses konnte in guten Ausbeuten von 89% isoliert werden. Die Bildung von **126** ist durch zwei Dubletts im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei Verschiebungen von $\delta_P = -28.4$ und 40.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 77.2$ Hz zu erkennen. Das Dublett in hohem Feld kann dabei dem P(III)-Atom zugeordnet werden, während das Signal der Verschiebung bei 40.0 ppm dem geschwefelten Phosphoratom zugeordnet werden kann. Die Verschiebung bei 40 ppm stimmt gut mit in der Literatur berichteten Werten für Schwefel-substituierte Phosphoratom überein.^[151]

Im folgenden Schritt wurde analog zur Ligandsynthese von **B**, **126** mit einem Äquivalent Brom bei tiefen Temperaturen umgesetzt, um die bromierte Spezies **127** in guten Ausbeuten von 91% zu erhalten. Verbindung **127** konnte nach dem Trocknen im Vakuum sowie nach mehrmaligem Waschen mit THF und Pentan isoliert und vollständig charakterisiert werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte zwei Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta_P = 33.7$ und 49.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 10.5$ Hz. Das Signal bei 33.7 ppm kann dabei dem Schwefel-substituierten Phosphoratom und die Verschiebung bei 49.6 ppm dem Brom-substituierten Phosphoratom zugeordnet werden. Das tieffeldverschobene Signal liegt im gleichen Bereich der Verschiebung wie die zweifach bromierte

Spezies, die bei der Synthese von **B** erhalten wurde und eine Verschiebung von $\delta_P = 48.4$ ppm aufwies. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann das zentrale Kohlenstoffatom als Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta_C = 32.3$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J_{CP} = 43.8$ und 40.2 Hz beobachtet werden. Durch die langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von Verbindung **127** in DCM konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.22.).

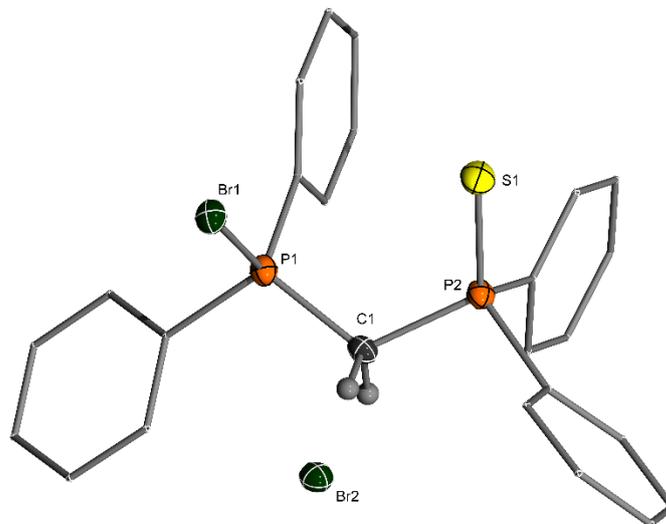


Abbildung 3.22. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **127**. (Wasserstoffatome, mit Ausnahme der beiden Wasserstoffatome am zentralen Kohlenstoffatom, wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.798(3), P2–C1 1.835(3), Br1–P1 2.1678(8), S1–P2 1.9522(10), P1–C1–P2 116.82(15).

Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten an den beiden Phosphoratomen weisen die beiden C–P-Bindungsabstände leichte Unterschiede mit $1.798(3)$ Å zum Brom-substituierten Phosphoratom und $1.835(3)$ Å Schwefel-substituierten Phosphoratom auf. Der P–C–P-Bindungswinkel weicht mit $116.82(15)^\circ$ überraschend stark von dem erwarteten 109.5° -Winkel für ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom ab, was auf die unsymmetrische Substitution und damit unterschiedlichen P–C-Bindungslängen zurückzuführen ist.

Im nächsten Schritt wurde durch die Umsetzung mit einem Äquivalent Piperidin und zwei Äquivalenten Trihexylamin die Aminfunktion eingeführt. Dies wurde analog zur Synthese von **B** bei Raumtemperatur durchgeführt. Überraschenderweise wurde die selektive Bildung des entsprechenden Phosphanoxids beobachtet.

Daher wurde diese Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt und das Verhältnis aus aminiertem Produkt und oxidiertes Spezies durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt (Tabelle 3.4.).

Tabelle 3.4. Reaktionsbedingungen der Aminierungsreaktion.

Reaktionstemperatur [°C]	Verhältnis aminierte/oxidierte Spezies
0	33:67
-30	50:50
-78	67:33
-90	75:25

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **127** in THF und anderen organischen Lösungsmitteln musste diese Reaktion in DCM durchgeführt werden. Da DCM einen Schmelzpunkt von -96.7 °C besitzt, konnte eine Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen als -90 °C nicht durchgeführt werden. Bei der Reaktion bei dieser Temperatur entstand ein Produktgemisch aus 75% aminierter Spezies **Y-H₂** und 25% oxidierte Spezies, die ein ähnliches Löslichkeitsverhalten in gängigen Lösungsmitteln aufwiesen und ein viskoses, gelbes Öl bildeten. Die Überlegung war, dass durch die Zugabe einer Base beide Spezies am zentralen Kohlenstoffatom deprotoniert werden müssten. Die entstehende protonierte und formal neutrale Zielverbindung **Y-H** sollte besser löslich sein als die monoanionische deprotonierte oxidierte Spezies. Daher wurde dieses Öl in THF gelöst und eine Lösung aus KHMDS in THF hinzugegeben. Die deprotonierte oxidierte Spezies fiel aufgrund der schlechteren Löslichkeit aus der Reaktionslösung aus und konnte vom Ylid **Y-H** abgetrennt werden. Ylid **Y-H** konnte trotz der auftretenden Nebenreaktion in moderaten Ausbeuten von 52% isoliert und vollständig charakterisiert werden. Warum es im Gegensatz zur Synthese von Bisylid **B** bei der Aminierung zu Ylid **Y-H** auch bei tiefen Temperaturen zur Oxidation kommt, konnte im Zuge dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Alle in der bisherigen Syntheseroute hergestellten Verbindungen konnten im Grammmaßstab hergestellt werden und längere Zeit in der Handschuhbox gelagert werden, ohne dass eine Zersetzung beobachtet wurde.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind bei der Bildung von **Y-H** zwei Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{p}} = 33.7$ und 41.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{pp}} = 23.5\text{ Hz}$ zu erkennen. Das Signal bei einer Verschiebung von 33.7 ppm kann der geschwefelten Seite des Liganden zugeordnet werden und weist eine identische Verschiebung mit dem Schwefel-substituierten Phosphoratom der bromierten Spezies **127** auf. Das Signal bei $\delta_{\text{p}} = 41.7\text{ ppm}$ kann der Phosphoniumgruppe zugeordnet werden und weist eine ähnliche Verschiebung wie die Phosphoratome in **B-H** (39.7 ppm) auf. Im ^1H -NMR-Spektrum deutet das auf Eins integrierende Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.84\text{ ppm}$ mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HP}} = 3.78$ und 1.13 Hz auf eine erfolgreiche Deprotonierung mit KHMDS hin. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist das zentrale Kohlenstoffatom als Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{c}} = 16.9\text{ ppm}$ mit Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{CP}} = 134.6$ und 107.7 Hz erkennbar. Im

Gegensatz zur bromierten Spezies **127** zeugt sowohl die Hochfeldverschiebung aufgrund des freien Elektronenpaares am carbanionischen Zentrum als auch die größere Kopplungskonstante, die für eine Erhöhung des s-Anteils in der P—C-Bindung spricht, für die erfolgreiche Deprotonierung zu Verbindung **Y-H**.

Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **Y-H** in Diethylether konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.23.).

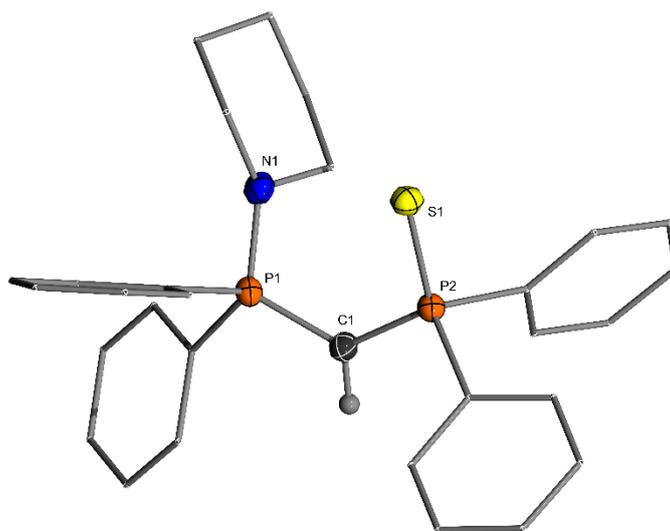
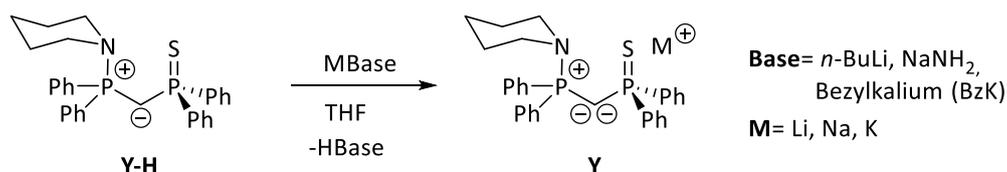


Abbildung 3.23. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **Y-H**. (Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme des Wasserstoffs am zentralen Kohlenstoffatom der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1—C1 1.694(2), C1—P2 1.723(2), P1—N1 1.6589(18), S1—P2 1.9743(7), P1—C1—P2 125.39(12).

In Vergleich zu den Bindungslängen in der bromierten Vorstufe sind die P—C-Bindungslängen in **Y-H** mit 1.694(2) und 1.723(2) Å signifikant kürzer. Dies resultiert aus der stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem negativ geladenen Kohlenstoffatom und den positiv geladenen Phosphoratomen. Die Wechselwirkung ist stärker, da am C1-Atom ein freies Elektronenpaar lokalisiert ist und dieses somit formal einfach negativ geladen ist. Außerdem ist eine Verlängerung der P—S-Bindung in **Y-H** von 1.9522(10) Å zu 1.9743(7) Å zu beobachten, was auf negative Hyperkonjugation zurückzuführen ist. Das zentrale Kohlenstoffatom ist trigonal planar umgeben und sp^2 -hybridisiert, was mit der Winkelsumme um dieses Atom (359.99(12) °) belegt werden kann.

Der nächste Schritt ist die Darstellung von Ylid **Y**. Dazu mussten geeignete Basen gefunden werden, die stark genug sind, um die zweite Deprotonierung durchzuführen. Dazu wurde **Y-H** mit *n*-Butyllithium, Natriumamid und Benzylkalium umgesetzt (Schema 3.19.).



Schema 3.19. Synthese des Ylids **Y**.

Alle drei Basen ermöglichten den letzten Deprotonierungsschritt zum entsprechenden Ylid. Dabei offenbarten insbesondere *n*-BuLi und Bezykalium einen großen Vorteil gegenüber Natriumamid. Unmittelbar nach der Zugabe der Base war ein Farbumschlag von farblos zu hellgelb erkennbar, ein Hinweis auf eine erfolgreiche Deprotonierung. Dies konnte mit Hilfe von ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie belegt werden. Im Gegensatz dazu musste **Y-H** mit vier Äquivalenten Natriumamid über Nacht umgesetzt werden, da diese Reaktion aufgrund der schlechten Löslichkeit von Natriumamid in THF sehr langsam verlief. Nach dem Abtrennen der überschüssigen Base konnte auch vom Natrium-Ylid ein sauberes ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum erhalten werden. Dennoch waren sowohl das Lithium- als auch das Natrium-Ylid nicht über einen längeren Zeitraum in Lösung stabil und bereits nach einer Stunde konnte die Entstehung von **Y-H** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet werden. Im Gegensatz dazu war das Kalium-Ylid **Y-K** mehrere Stunden in Lösung stabil und erste Anzeichen von Protonierung zu **Y-H** konnten erst nach 24 Stunden mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Daher war eine vollständige NMR-spektroskopische Untersuchung nur mit **Y-K** möglich. So war das Kalium-Ylid sehr schnell und sauber zugänglich. Dennoch war es nicht möglich, große Mengen als Feststoff zu isolieren und unter Argon-Atmosphäre in der Handschuhbox zu lagern, da bereits nach wenigen Tagen Zersetzungserscheinungen zu **Y-H** beobachtet werden konnte.

Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten des Ylids und der drei Ylide in THF sind in Tabelle 3.5. aufgeführt. Außerdem sind die Spektren der drei Ylide in Abbildung 3.24. dargestellt.

Tabelle 3.5. Verschiebungen und Kopplungskonstanten des Ylids und der drei Ylide im ³¹P{¹H} NMR-Spektrum.

Verbindung	Verschiebung δ_P (ppm)	Kopplungskonstante $^2J_{PP}$ [Hz]
Y-H	41.6, 33.8	23.3
Y-Li	25.4, 9.2	32.5
Y-Na	24.1, 7.4	48.7
Y-K	20.9, 5.5	62.4

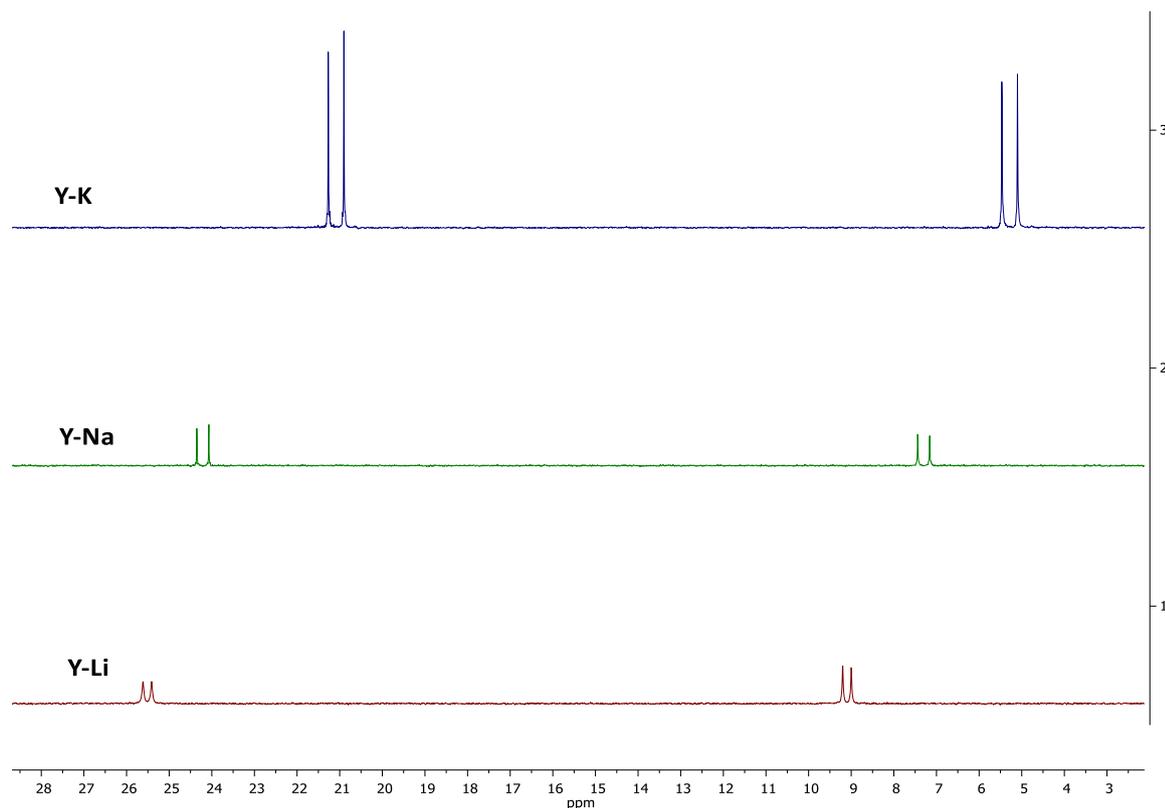


Abbildung 3.24. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **Y-Li**, **Y-Na** und **Y-K**.

Dabei wird deutlich, dass mit der Deprotonierung des Ylids **Y-H** die Signale der Phosphoratome der Yldiide stark hochfeldverschoben sind, zu deuten als ein Indiz für die erfolgreiche Deprotonierung aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Brückenkohlenstoffatom. Außerdem zeugt das Verschwinden des Brückenwasserstoffatoms im ^1H -NMR von **Y-K** und die Tieffeldverschiebung des carbanionischen Zentrums im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 16.9 ppm (**Y-H**) nach 29.1 ppm in **Y-K** für eine erfolgreiche Deprotonierung. Mit der Tieffeldverschiebung des zentralen Kohlenstoffsignals konnte auch eine Abnahme der Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} = 134.6$ und 107.7 Hz auf 102.0 und 81.9 Hz beobachtet werden. Der Trend einer Tieffeldverschiebung bei gleichzeitiger Verringerung der Kopplungskonstante nach dem letzten Deprotonierungsschritt konnte bereits in den Yldiiden von *Niecke* und *Gessner* beobachtet werden.^[81,83] Außerdem ist innerhalb der Yldiide eine Gesetzmäßigkeit in der Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennbar, je nachdem welches Metall als Gegenion fungiert. Je größer der elektropositive Charakter des Metalls, desto schwächer ist die Bindung zu diesem und desto mehr Elektronendichte verbleibt am Yldiid. Daher ist mit zunehmendem elektropositivem Charakter des Metalls eine Hochfeldverschiebung zu beobachten.

Sowohl vom Lithium- als auch vom Kalium-Yldiid konnten Molekülstrukturen erhalten werden, die im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Kristalle von **(Y-Li·THF)₂** konnten durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **(Y-Li·THF)₂** in Diethylether erhalten werden. Die Verbindung

krystallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und liegt als Dimer vor (Abbildung 3.25.). Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül, welches durch Inversionssymmetrie zum Dimer aufgebaut wird.

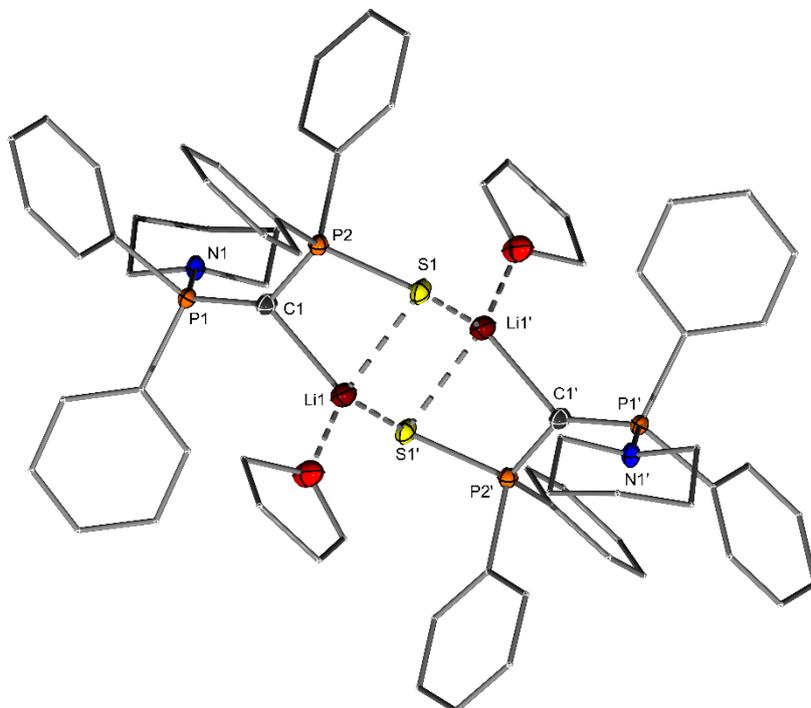


Abbildung 3.25. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung $(\mathbf{Y}\text{-Li-THF})_2$. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.6377(11), C1–P2 1.6677(12), N1–P1 1.6963(10), S1–P2 2.0337(4), Li1–C1 2.131(2), S1–Li1 2.530(2), S1–Li1' 2.493(2), P1–C1–P2 134.95(7).

Das zentrale Kohlenstoffatom ist trigonal planar umgeben. Die P–C-Bindungslängen sind erwartungsgemäß mit 1.6377(11) Å und 1.6677(12) Å kürzer als in der Molekülstruktur des Ylids $\mathbf{Y-H}$, bei dem Abstände von 1.694(2) Å und 1.723(2) Å erhalten wurden, zurückzuführen auf verstärkte elektrostatische Wechselwirkung. Außerdem kommt es zur Verlängerung der P–N-, P–S- und P–C_{ph}-Bindungen. Dies wird durch negative Hyperkonjugation hervorgerufen. Das Lithiumatom weist einen Kontakt zum C1-Atom auf. Der Bindungsabstand ist mit 2.131(2) Å vergleichbar mit dimeren Lithiumverbindungen.^[34,152] Die Koordinationssphäre des Lithiumatoms ist durch zwei Schwefelatome und ein THF-Molekül abgesättigt, wobei ein Schwefelatome vom Liganden herrührt, an dem das Lithiumatom gebunden ist und das andere Schwefelatome aus der dimeren Einheit kommt. Daher unterscheiden sich die beiden Li–S-Bindungsabstände mit 2.550(2) Å (Li1–S1) und 2.493(2) Å (Li1–S1'). Beide Werte liegen unterhalb des Van-der-Waals-Radius (3.62 Å), weshalb von einem stabilisierenden Einfluss gesprochen werden kann.

Um die dimere Struktur aufzubrechen, wurde $(\mathbf{Y}\text{-Li}\cdot\text{THF})_2$ mit [12]Krone-4 (12K4) umgesetzt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und weist eine Fehlordnung des Piperidin-Rings auf, die am P3-Atom gebunden ist (Abbildung 3.26.).

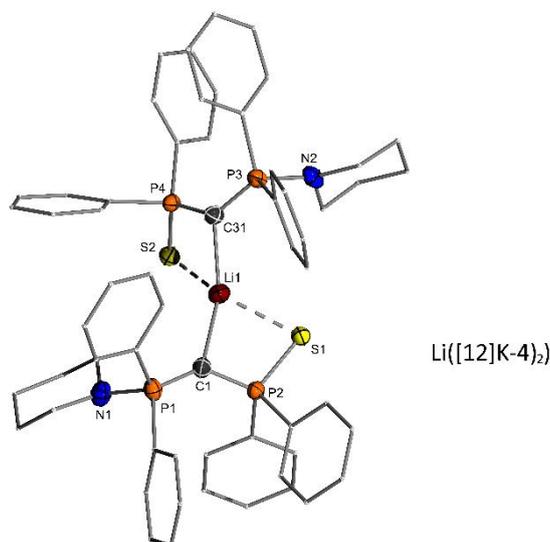


Abbildung 3.26. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung $\mathbf{Y}\text{-Li}\cdot(\text{Li}([\mathbf{12}]\text{K-4})_2)$. (Wasserstoffatome und $\text{Li}\cdot([\mathbf{12}]\text{K-4})_2$ wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.639(2), C1–P2 1.657(2), N1–P1 1.725(2), S1–P2 2.0141(7), C1–Li1 2.217(4), S1–Li1 2.499(4), P1–C1–P2 136.00(14), C1–Li1–C31 139.2(2).

Überraschenderweise führte die Zugabe von einer zusätzlichen Lewis-Base wie Kronenether nicht zur Ausbildung einer monomeren Molekülstruktur. In diesem Fall wird ein Lithiumatom von zwei Ylid-Liganden koordiniert, wobei die Koordinationssphäre von den beiden Schwefelatomen der Liganden abgesättigt wird. Bemerkenswert ist, dass die Koordination des „harten“ Lithiumatoms entgegen dem HSAB-Prinzip durch die „weichen“ Schwefelatome und nicht durch die „harten“ Stickstoffatome stattfindet. Das zweite Lithiumatom wird von zwei Kronenethern koordiniert. Aufgrund der Koordination des Schwefels zum Lithiumatom kommt es zu einer Verzerrung innerhalb des Liganden. So wurden Li1–C1–P2-Bindungswinkel von $91.90(13)^\circ$ erhalten, während für den Li1–C1–P1-Bindungswinkel ein Wert von $132.03(15)^\circ$ bestimmt werden konnte. Außerdem weist der C1–Li1–C31-Winkel mit $139.2(2)^\circ$ eine große Diskrepanz zur linearen Anordnung auf, wodurch die tetraedrische Umgebung des Lithiumatoms entsteht. Während die P–C-Bindungslängen in der Molekülstruktur mit Kronenether fast identisch sind mit den gefundenen Werten in $(\mathbf{Y}\text{-Li}\cdot\text{THF})_2$, weist der C1–Li1-Abstand mit $2.217(4) \text{ \AA}$ und C31–Li1-Abstand mit $2.206(4) \text{ \AA}$ eine signifikante Verlängerung auf, was auf den sterischen Anspruch zurückzuführen ist oder auf die Interaktion von einem Lithiumkation mit zwei Ylid-Liganden und der damit verbundenen Aufteilung der elektrostatischen Anziehung. Dieser Wert liegt im Bereich der gefundenen Bindungslängen, bei denen das Schwefelatom an der Koordination beteiligt ist (durchschnittlicher Bindungsabstand 2.219 \AA).^[153]

Eine Molekülstruktur im Festkörper konnte von **Y-K** durch langsames Abdampfen von THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden (Abbildung 3.27.). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit drei Molekülen **Y-K**, einem THF und drei Toluolmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Eine der Phenylgruppe am P4-Atom weist eine Fehlordnung auf.

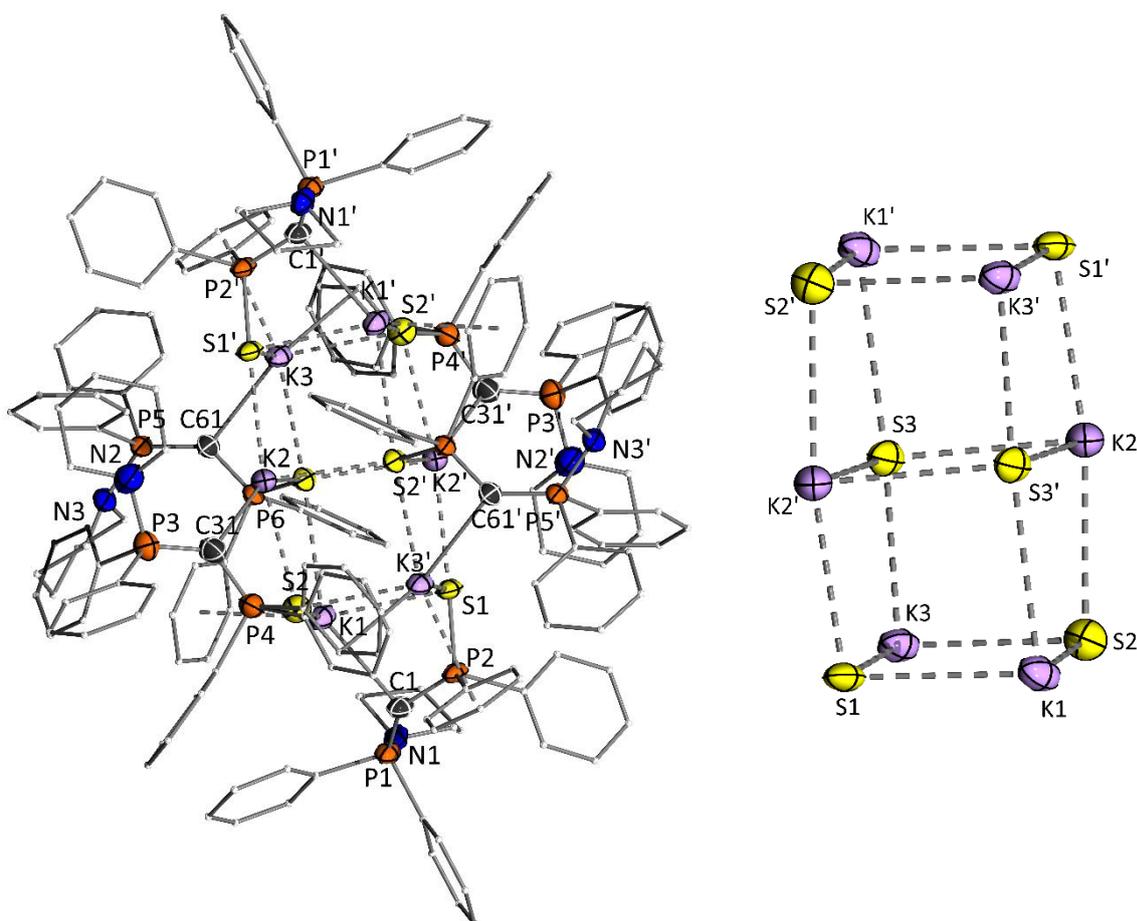


Abbildung 3.27. Links: Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **Y-K**. Rechts: Zentrale Struktureinheit. (Wasserstoffatome und Lösungsmittel wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.626(2), C1–P2 1.658(2), N1–P1 1.707(2), S1–P2 2.0338(7), C1–K1 2.875(2), S1–K1 3.1413(8), P1–C1–P2 136.64(16).

Außerdem bildet sich ein Aggregat aus sechs **Y-K** Einheiten aus, wobei drei Moleküle aus Symmetrieäquivalenz entstehen. Das zentrale Motiv bilden zwei flächenverknüpfte, verzerrte Würfel, wobei die Ecken der Würfel abwechselnd von Kalium- und Schwefelatomen besetzt sind. Jedes Kaliumatom weist einen Kontakt zu einem zentralen Kohlenstoffatom auf und wird von drei koordinierenden Schwefelatomen stabilisiert. Dimerisierung von Lithium-Yldiiden und auch Oligomerisierungen von Lithium- und Natrium-Yldiiden durch die Zugabe von HMDS-Basen oder durch die Koordination von Lösungsmittelmolekülen sind in der Literatur bekannt.^[83–85] Bemerkenswert ist an dieser Stelle jedoch, dass Verbindung **Y-K** ohne zusätzliche Donoren wie Basen oder Lösungsmittel auskommt. Außerdem ist es die bisher erste dimere Struktur, die aus sechs Kalium-Yldiiden besteht.

Im Vergleich zu den beiden Molekülstrukturen des Lithium-Ylidiids sind die P—C-Bindungslängen marginal verkürzt, was auf eine etwas stärkere elektrostatische Wechselwirkung hindeutet. Damit einher geht eine Verlängerung der Bindungslängen vom Phosphoratom zu den daran gebundenen Substituenten. Dennoch spricht der kurze C1—K1-Abstand von 2.875(2) Å, im Vergleich zu bekannten Abständen vergleichbarer Verbindungen für die Bindungsabstände von 2.91 Å gefunden wurden, für eine relativ starke Bindung.^[154]

Um eine monomere Molekülstruktur zu erhalten, wurden zu **Y-K** stöchiometrische Mengen [18]Krone-6 (18K6) hinzugegeben. Verbindung **Y-K-18K6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.28.). Beide Phenylringe am P1-Atom sind dabei fehlgeordnet.

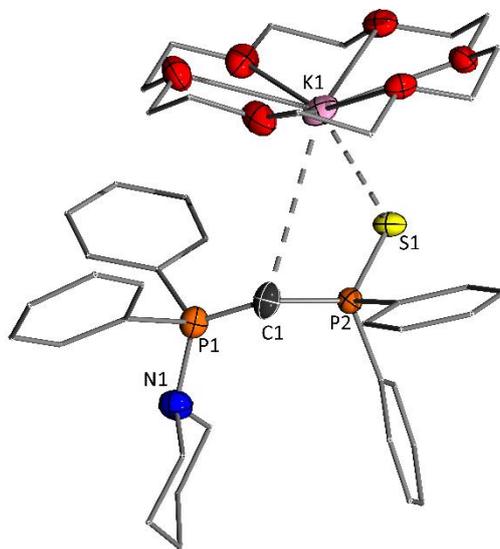


Abbildung 3.28. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **Y-K-18K6**. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1—C1 1.610(5), C1—P2 1.661(4), C1—K1 3.857(4), N1—P1 1.733(4), S1—P2 2.0188(12), S1—K1 3.1573(12), P1—C1—P2 139.5(3).

Im Gegensatz zur Molekülstruktur des Lithium-Ylidiids ist es möglich, mit Hilfe einer Lewis-Base, wie dem hier eingesetzten Kronenether ein Monomer zu erhalten. Das Kaliumatom ist vom Kronenether dem Schwefelatom und dem carbanionischen Kohlenstoffatom koordiniert. Insbesondere die Interaktion zwischen dem Metall und dem Kohlenstoffatom ist im Vergleich zu den anderen Ylidiid-Molekülstrukturen mit einem Abstand von 3.857(4) Å schwach (Summe der Van-der-Waals Radii: 4.45 Å). Diese einseitige Koordination des Metalls sorgt dafür, dass die Elektronendichte zum P2-Atom verschoben wird. Dies führt zu gleichen Bindungslängen in der C1—P2-Bindung im Vergleich zur Molekülstruktur von **Y-K** und einer Verkürzung der P2—S1-Bindungslänge. Gleichzeitig kommt es zu einer Verkürzung der P1—C1-Bindungslänge. Außerdem kommt es zu einer Vergrößerung des P—C—P-Bindungswinkels, was für eine Erhöhung des s-Charakters spricht.

In Tabelle 3.6. sind wichtige Bindungslängen und -Winkel des Ylids und der Yldiide noch einmal zusammengefasst.

Leider war es nicht möglich, eine Molekülstruktur im Festkörper des Natrium-Yldiids zu erhalten. Interessante strukturelle Unterschiede zu den gezeigten Verbindungen sind auch in diesem Fall zu erwarten.

Tabelle 3.6. Vergleich der Bindungslängen und -Winkel der Molekülstrukturen des Ylids und der verschiedenen Yldiide.

Verbindung	C1—P1 [Å]	C1—P2 [Å]	C1—M [Å]	P1—N [Å]	P2—S [Å]	P—C—P [°]
Y-H	1.694(2)	1.723(2)	—	1.6589(18)	1.9743(7)	125.39(12)
(Y-Li·THF)₂	1.6377(11)	1.6677(12)	2.131(2)	1.6963(10)	2.0337(4)	134.95(7)
Y-Li·(Li([12]K-4)₂)	1.639(2)	1.657(2)	2.217(4)	1.725(2)	2.0141(7)	136.00(14)
Y-K	1.626(2)	1.658(2)	2.875(2)	1.707(2)	2.0338(7)	136.64(16)
Y-K·(18K6)	1.610(5)	1.661(4)	—	1.733(4)	2.0188(12)	139.5(3)

Zusammenfassend lässt sich aus den kristallographischen Daten folgender Trend beobachten: Mit dem letzten Deprotonierungsschritt verkürzen sich die Bindungen vom zentralen Kohlenstoffatom zu den Phosphoratomen, was auf elektrostatische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Gleichzeitig kommt es zur Verlängerung der Bindungslängen von den Phosphoratomen zu den Substituenten (negative Hyperkonjugation). Die Erhöhung des Bindungswinkels im Rückgrat impliziert eine Erhöhung des s-Anteils in der P—C-Bindung. Beim Vergleich der Li- und K-Yldiid-Strukturen ist auffällig, dass im Kalium-Yldiid einerseits kürzere P—C-Bindungslängen beobachtet werden können und andererseits ein größerer Winkel im P—C—P-Motiv auftritt. Das spricht dafür, dass das Kalium-Yldiid etwas elektronenreicher ist als die entsprechende Lithiumverbindung.

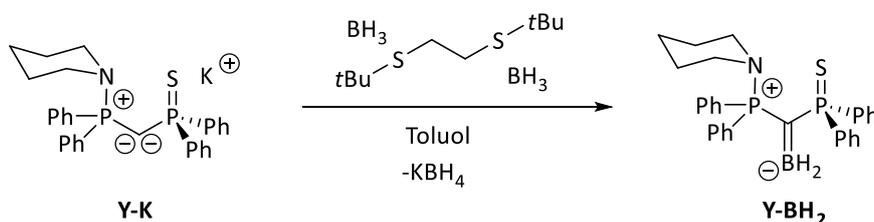
Das Kalium-Yldiid **Y-K** konnte erfolgreich zugänglich gemacht und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden und wird im Folgenden mit Hauptgruppenelementverbindungen und mit Übergangsmetallkomplexen umgesetzt.

3.6. Einsatz des Kalium-Yldiids in der Hauptgruppenchemie

Da **Y-K** aufgrund der schnellen Deprotonierung unmittelbar nach der Zugabe von Benzylkalium in reiner Form *in situ* generiert werden konnte, wurde vorzugsweise dieses Yldiid für Umsetzungen in der Haupt- und Übergangsmetallchemie genutzt.

Zunächst wurde versucht, die bereits in Kapitel 3.2 eingeführten Borverbindungen durch die Reaktion mit **Y-K** zu stabilisieren. Ferner sollte versucht werden, aus diesen Verbindungen die extrem elektronenarmen Borkationen durch die Abstraktion der Hydride am Bor zu erhalten.

Dazu wurde **Y-H** mit 1.3 Äquivalenten Benzylkalium umgesetzt, die Lösung filtriert und dazu 0.5 Äquivalente 1,2-Bis(tert-butylthio)ethan-diboran hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe war ein Farbumschlag von hell- nach dunkelgelb zu beobachten. Außerdem fiel ein farbloser Feststoff aus. Die spektroskopische Untersuchung der Lösung ergab ein 1:1 Gemisch aus **Y-K** und einer neuen Spezies. Die NMR-spektroskopische Analyse des Niederschlags konnte die Entstehung von Kaliumtetrahydroborat nachweisen. Daher wurde die Umsetzung mit einem Äquivalent Diboran wiederholt (Schema 3.20.).



Schema 3.20. Synthese von **Y-BH₂**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte dabei zwei Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta_P = 53.5$ und 45.4 ppm die das Hauptprodukt repräsentieren, das zu mehr als 90% gebildet wird. Die Kopplungskonstante dieser Verbindung beträgt $^2J_{PP} = 40.0$ Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum ist neben den charakteristischen Signalen des Liganden das Auftreten eines sehr breiten Signals bei einer Verschiebung von $\delta_H = 4.3$ - 5.3 ppm zu erkennen, die im Bereich der hydridischen Wasserstoffatome am Boratom liegen. Dieses Signal integriert auf zwei. Im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum kann die Entstehung eines breiten Signals bei einer Verschiebung von $\delta_B = 53.3$ ppm beobachtet werden, was auf ein trigonal alkylkoordiniertes Boratom hindeutet.^[155] Leider konnte **Y-BH₂** nicht durch Umkristallisation, Extraktion oder Waschvorgänge als Reinstoff isoliert werden.

Dennoch konnte ein Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse durch die langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **Y-BH₂** in THF erhalten werden (Abbildung 3.29.). Die Verbindung

kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

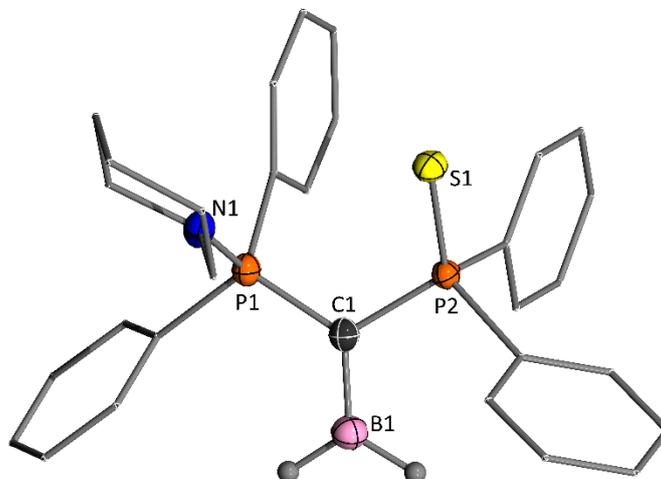


Abbildung 3.29. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **Y-BH₂**. (Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der am Boratom befindlichen Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.732(2), C1–P2 1.784(2), P1–N1 1.664(2), S1–P2 1.9717(8), B1–C1 1.486(4), P1–C1–P2 116.93(13).

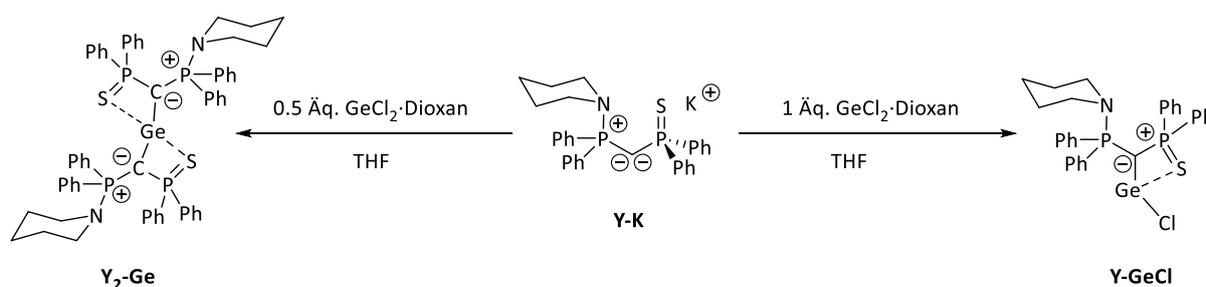
Das zentrale Kohlenstoffatom ist trigonal planar umgeben. Die P–C-Bindungsabstände sind mit 1.732(2) und 1.784(2) Å im Verhältnis zur Ylid Spezies **Y-H** verlängert, was für eine starke Verschiebung der Elektronendichte zum Boratom spricht. Des Weiteren ist die erhaltene B–C-Bindungslänge mit 1.486(4) Å kürzer als der erwartete Abstand für eine B–C-Einfachbindung, weshalb von einer erheblichen π -Delokalisierung über das freie Orbital des Boratoms ausgegangen werden kann.^[156] *Scherpf* konnte in seinem zweifach Ylid-substituierten Borans Bindungsabstände von 1.513(4) Å und 1.528(4) Å nachweisen.^[89] Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen konnte dort der Doppelbindungscharakter bestätigt werden. Die trigonale Anordnung am Boratom spricht außerdem für eine σ - und π -Donierung des Liganden.

Im nächsten Schritt wurde versucht, mit Hilfe von Abstraktionsreagenzien Hydride vom Boratom zu entfernen. Dazu wurde das Kalium-Ylidiid **Y-K** mit einem Äquivalent Diboran umgesetzt und abfiltriert, um das entstandene Kaliumtetrahydroborat zu entfernen. Anschließend wurde zu der entstandenen tiefgelben Lösung ein Äquivalent $B(C_6F_5)_3$ gegeben, woraufhin eine farblose Lösung entstand. Nach kurzer Zeit konnte eine Ölbildung beobachtet werden. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte die Bildung mehrerer Spezies und keine selektive Umsetzung. Dubletts von Dubletts und Multipletts zeugen von ablaufenden Dimerisierungen und Oligomerisierungen. Eine Isolierung einer der Spezies konnte nicht erreicht werden. Das $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte ein Dublett bei $\delta_B = -25.2$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{BH} = 85.9$ Hz, das dem $HB(C_6F_5)_3^+$ -Kation zugeordnet werden kann. Das

spricht für eine erfolgreiche Hydridabstraktion, die jedoch nicht zu der selektiven Bildung einer Spezies führte.

Gegenstand intensiver Forschung nahmen in den letzten Jahren außerdem Elemente der Gruppe 14 in niedrigen Oxidationszahlen aufgrund ihrer Fähigkeit Element-Wasserstoff-Bindungen zu knüpfen ein. Dieses war bisher nur zum Teil giftigen Übergangsmetallen vorbehalten.^[157] Als Liganden für die Stabilisierung dieser reaktiven Verbindungen fanden dabei insbesondere Amine oder sterisch anspruchsvolle Arylgruppen Verwendung. Erst kürzlich demonstrierte *Gessner et al.*, dass sich zur Stabilisierung von Tetrylenen auch Ylidiide eignen.^[103]

Diese Methodologie aufgreifend, wurde **Y-K** mit 0.5 und einem Äquivalent Germaniumdichlorid Dioxan in THF umgesetzt (Schema 3.21.). Nach kurzer Zeit fiel ein farbloser Feststoff aus, der von der überstehenden Lösung abgetrennt wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum und mehrmaligem Waschen mit Pentan wurden beiden Ansätze NMR-spektroskopisch untersucht.



Schema 3.21. Umsetzungen von **Y-K** mit 0.5 und einem Äquivalent $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **Y-GeCl** weist zwei Dubletts bei Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 30.8$ und 37.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von 5.7 Hz auf. Das tieffeldverschobene Dublett kann dabei dem aminfunktionalisierten Phosphoratom zugeordnet werden. Jeder Versuch die Verbindung als Reinstoff zu isolieren scheiterte, da es bei jeder Umsetzung zur Bildung von mindestens 10% Ylid kam, welches nicht vom Produkt getrennt werden konnte. Die Protonierung des Liganden wurde in ähnlichen Ausbeuten auch bei der Umsetzung zu **Y₂-Ge** beobachtet. Auch bei dieser Verbindung wurden die erwarteten Dubletts bei Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 30.4$ und 31.6 ppm erhalten, die eine Kopplungskonstante von 20.1 Hz aufwiesen. Das Phosphoratom, an dem der Schwefel gebunden ist, erfährt dabei nur eine leichte Tieffeldverschiebung im Vergleich zu **Y-GeCl**, wohingegen das Piperidin-substituierte Phosphoratom eine große Tieffeldverschiebung erfährt. Außerdem kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Kopplungskonstante, was auf den vermehrten sterischen Anspruch im zweifach substituierten System zurückzuführen ist, wodurch es zu einem kleineren P—C—P-Winkels im Rückgrat kommt. Mit der Isolierung und vollständigen Charakterisierung der Germylene beschäftigt sich aktuell Mike Jörges im Zuge seiner Masterarbeit.

Durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **Y-GeCl** in THF war es möglich, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.30.).

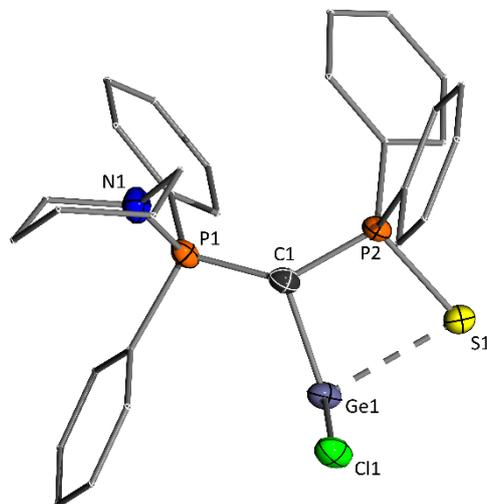
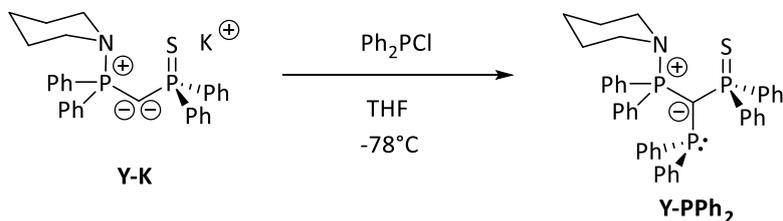


Abbildung 3.30. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **Y-GeCl**. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.688(3), C1–P2 1.705(3), N1–P1 1.671(2), S1–P2 2.0307(9), Ge1–C1 2.017(3), Ge1–S1 2.5003(7), P1–C1–P2–135.06(15).

Auffällig in dieser Kristallstruktur sind der mit $135.06(15)^\circ$ große P–C–P-Bindungswinkel und die Winkelsumme um das zentrale Kohlenstoffatom, die mit $355.91(14)^\circ$ sehr klein ist. Dies kann auf die Koordination des Schwefelatoms zum Germaniumatom zurückgeführt werden. Das Metall wird durch das zentrale Kohlenstoffatom und das Schwefelatom chelatisiert und kann durch eine trigonal-pyramidale Geometrie beschrieben werden. Die Winkelsumme am Germanium beträgt $278.1(7)^\circ$ und ist konsistent mit einem freien Elektronenpaar am Metallzentrum. Der viergliedrige GeCPS-Ring ist annähernd planar, was durch die Winkelsumme von 360° belegt werden konnte. Die P–S-Bindungslänge ist mit $2.0307(9) \text{ \AA}$ im Vergleich zum nichtkoordinierenden System **Y-H** leicht verlängert, da die Elektronendichte der P–S-Bindung durch die S–Ge-Bindung abgeschwächt wird. Die erhaltene Bindungslänge liegt im Bereich der gefundenen Längen der Yldiide, in denen das Schwefel-Atom zum Metall koordiniert. Die Ge–S-Bindungslänge liegt im Bereich vergleichbarer Verbindungen.^[158] In der verwandten methandiidischen Bis(thiophosphoryl)methanverbindung wurden Ge–C-Bindungslängen von $2.010(4) \text{ \AA}$ gefunden und stimmen gut mit der Bindungslänge von **Y-GeCl** mit $2.017(3) \text{ \AA}$ überein.

Ylid-substituierte Phosphane (YPhos) erregten erst kürzlich großes Aufsehen aufgrund ihrer Fähigkeit, übergangsmetallkatalysierte Umsetzungen in sehr guten Ausbeuten bei geringen Katalysatormengen und milder Reaktionsführung zu ermöglichen.^[97,98,159]

Ebenfalls wurde mit **Y-K** versucht, Ylid-substituierte Phosphane herzustellen. Dazu wurde Ylid **Y-K** mit Chlorodiphenylphosphan in stöchiometrischen Mengen bei tiefen Temperaturen umgesetzt (Schema 3.22.).



Schema 3.22. Umsetzung von **Y-K** mit ClPPh_2 .

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **Y-PPh₂** zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster bestehend aus drei Dubletts von Dubletts. Das am weitesten hochfeldverschobene Signal bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -3.61$ ppm kann dem neu eingeführten Phosphan zugeordnet werden. Es weist zwei sehr unterschiedliche Kopplungskonstanten auf. Die große Kopplungskonstante mit $^2J_{\text{PP}} = 131.0$ Hz beschreibt die Kopplungskonstante zum geschwefelten Phosphoratom, während die Kopplung zum aminierten Phosphoratom mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PP}} = 3.6$ Hz sehr klein ist. Das Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 47.0$ ppm weist ebenfalls die große Kopplungskonstante von 131.0 Hz zur PPh_2 -Einheit auf und eine kleinere Kopplungskonstante zum anderen Phosphoratom des Liganden ($^2J_{\text{PP}} = 55.8$ Hz). Das Signal, welches dem aminierten Phosphoratom zugeordnet werden konnte, wurde bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 48.4$ ppm erhalten und es konnte sowohl die Kopplungskonstante zur PPh_2 -Gruppe als auch zum Schwefel-substituierten Phosphoratom beobachtet werden.

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **Y-PPh₂** in DCM konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül und einem fehlgeordneten DCM Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.31.).

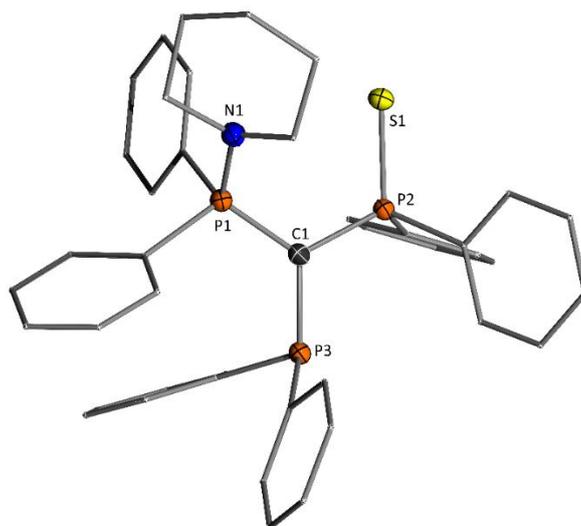


Abbildung 3.31. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **Y-PPh₂**. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.7288(17), C1–P2 1.7766(17), N1–P1 1.6770(15), S1–P2 1.9722(6), C1–P3 1.8044(17), P1–C1–P2 119.12(9).

Die P–C-Bindungslängen sind größer als in den Molekülstrukturen der Yldiide als auch der Ylid-Struktur. Grund hierfür ist die zum P3-Atom donierte Elektronendichte. Dennoch sind die P–N- und die P–S-Bindungslängen im Bereich der Bindungslängen in der Ylid-Struktur. Erklärung hierzu liefert, dass weder das Stickstoffatom noch das Schwefelatom eine Koordination eingehen und somit keine Elektronendichte aus der jeweiligen Bindung abgezogen wird. Der Bindungswinkel am zentralen Kohlenstoffatom weicht mit 357.56(9)° von der für ein sp²-hybridisiertes Atom erwarteten Winkelsumme von 360° ab, was auf einen niedrigeren s-Charakter schließen lässt. Sowohl der Stickstoff der Piperidin-Funktion als auch das Schwefelatom weisen vom P3-Atom weg

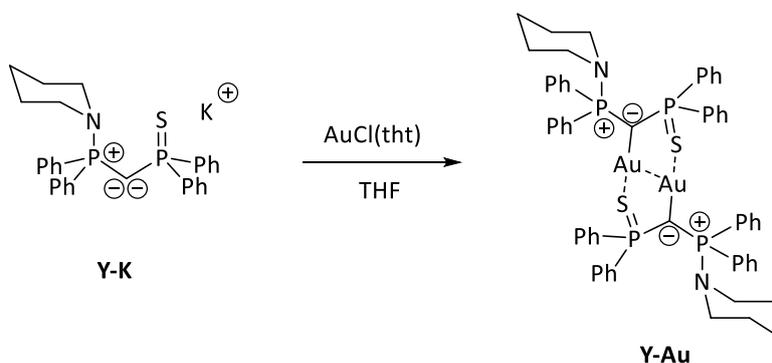
Aufgrund von Zeitmangel konnte die weitere Umsetzung mit Übergangsmetallen und daran anschließend die Untersuchung der katalytischen Aktivität nicht erreicht werden. Insbesondere die Sterik am eingeführten Phosphoratom kann durch den Austausch der Substituenten moduliert werden und bietet damit großes Potential als Katalysator in Gold- oder Palladium-katalysierten Umsetzungen.

Wie in diesem Kapitel gezeigt, eignet sich das Yldiid zur Stabilisierung von Hauptgruppenelementverbindungen und bietet Raum für viele weitere Umsetzungen, insbesondere um niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen darzustellen.

3.7. Einsatz des Kalium-Ylidiids in der Darstellung von Goldkomplexen

Trotz der vielfältigen Anwendungsgebiete stabiler Organogold-Komplexe in Feldern wie Lumineszenz, Katalyse oder der Medizin sind Ylidiid-stabilisierte Goldkomplexe in der Literatur eher unterrepräsentiert.^[160,161] *Vincente* und Mitarbeiter nutzten das von Bestmann dargestellte Cyano-substituierte Ylidiid, um damit dimetallierte Gold-Komplexe zu erzeugen.^[161] Erst kürzlich griffen *Gimeno et al.* dieses System auf, um weitere interessante Koordinationsmodi von Ylidiid-substituierten Gold-Komplexen herzustellen.^[162] Sie nutzten das Cyano-substituierte Ylidiid, um Dreieck, quadratische Vierecke und auch lineare Organogold-Komplexe zu synthetisieren. In jeder dieser Verbindungen spielt die aurophile Wechselwirkung eine wichtige Rolle, um die Stabilität zu gewährleisten.

Die Umsetzung von **Y-K** mit einem Äquivalent Chloro(tetrahydrothiophen)gold führte zur Bildung einer farblosen Lösung (Schema 3.23.).



Schema 3.23. Umsetzung von **Y-K** mit Chloro(tetrahydrothiophene)gold.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **Y-Au** zeigt nicht das erwartete Aufspaltungsmuster eines Satzes von Dubletts von Dubletts, sondern zwei Multipletts bei Verschiebungen von $\delta_p = 32.9$ und 30.6 ppm. Diese Aufspaltung entsteht durch eine Dimerisierung der Verbindung, wodurch ein Spektrum höherer Ordnung entsteht. Das hier erhaltene System ist ein AA'BB'-System. Leider ging diese Synthese einher mit der Bildung von mindestens 10% Ylid, welches weder durch umkristallisieren, extrahieren noch durch Waschvorgänge vom Produkt abgetrennt werden konnte, weshalb weiterführende spektroskopische Daten nicht erhalten werden konnten.

Dennoch war es möglich, durch langsame Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **Y-Au** in THF Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert als Dimer in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem halben Molekül der Verbindung und drei Molekülen THF, wovon eines fehlgeordnet ist, in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.32.).

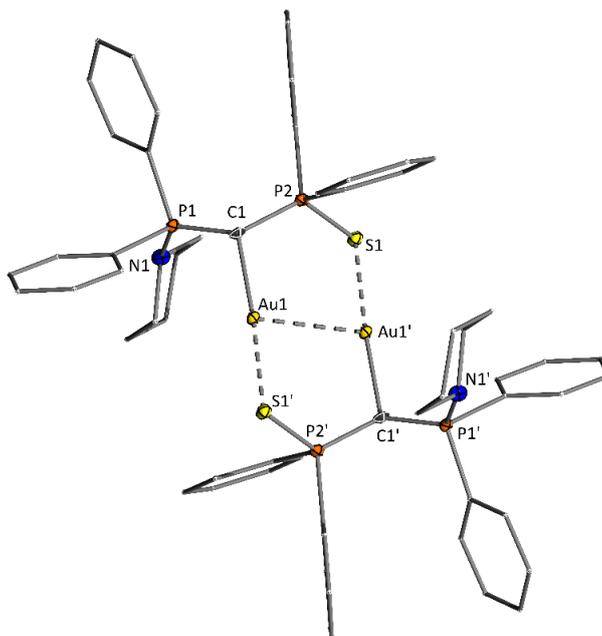
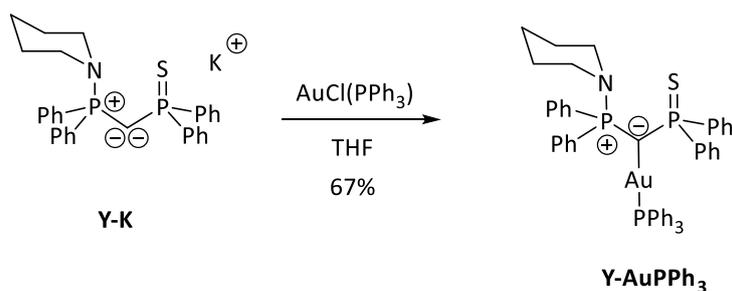


Abbildung 3.32. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **Y-Au**. (Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.686(5), C1–P2 1.707(5), P1–N1 1.689(4), S1–P2 2.0577(16), Au1–C1 2.068(4), Au1–S1' 2.3125(11), Au1–Au1 3.0379(3), C1–Au1–S1' 174.39(13), P1–C1–P2 126.8(3).

Das Goldatom bindet am zentralen Kohlenstoffatom und wird zusätzlich durch das Schwefelatom der dimeren Einheit koordiniert. Der C1—Au1—S1'-Bindungswinkel weist mit 174.39(13) ° nahezu lineares Verhalten auf. Durch den Gold-Gold-Abstand von 3.0379(3) Å und die damit einhergehende aurophile Interaktion wird zusätzliche Stabilität erreicht. Das carbanionische Kohlenstoffatom zeigt eine leichte Pyramidalisierung, was durch den Bindungswinkel um das C1-Atom mit 348.7(2) ° gezeigt werden kann. Daher kann diese Verbindung eher als Gold-Yldiid-Komplex als ein Phosphonium-substituierter Gold-Carben-Komplex beschrieben werden. Die erhaltene Au1—C1-Bindungslänge liegt mit 2.068(4) Å im Bereich bereits dokumentierter Bindungslängen.^[140] In der Literatur nimmt eine solche dimere Struktur eine Besonderheit in der Yldiid-Chemie ein. Ähnliche dimere Gold(I)-Komplexe mit dppm-Rückgraten wurden jedoch bereits früher beschrieben.^[163]

Zuletzt wurde versucht, eine monomere Gold-Yldiid-Verbindung zu erhalten. Dazu wurde **Y-K** mit einem PPh₃-Gold-Komplex umgesetzt, wobei PPh₃ ein stärkerer Donor als das schwach koordinierende Tetrahydrothiophen ist. Die Umsetzung von **Y-K** mit stöchiometrischen Mengen Chloro(triphenylphosphan)gold führte zur Bildung von **Y-AuPPh₃**, das in guten Ausbeuten von 67% erhalten wurde (Schema 3.24.).



Schema 3.24. Umsetzung von **Y-K** mit stöchiometrischen Mengen Chloro(triphenylphosphan)gold).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt drei zur Zielverbindung zugehörige Signale. Das erwartete Aufspaltungsmuster von drei Dubletts von Dubletts, für drei chemisch und magnetisch nicht äquivalente Phosphoratome, wurde nicht erhalten. Stattdessen konnten zwei Dubletts und ein Dublett von Dubletts beobachtet werden. Die Dubletts entstehen durch die sehr kleine $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zwischen dem am Goldatom gebundenen und dem Schwefel-substituierten Phosphoratom. Das Dublett, bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 40.6$ ppm, kann der PPh_3 -Einheit zugeordnet werden, dass eine Kopplungskonstante von $^3J_{\text{PP}} = 5.3$ Hz zum Piperidin-substituierten Phosphoratom des Liganden aufweist. Das Dublett von Dubletts, bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 41.2$ ppm, kann dem Phosphoratom zugeordnet werden, an welches das Piperidin-Motiv gebunden ist. Die kleine $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 5.3 Hz kann auch hier beobachtet werden. Zudem ist eine größere $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 24 Hz zum Schwefel-substituierten Phosphoratom erkennbar. Das Signal bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 39.2$ ppm, kann dem Schwefel-substituierten Phosphoratom zugeordnet werden und weist lediglich die große Kopplungskonstante zu dem Liganden zugehörigen Phosphoratom auf.

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **Y-AuPPh₃** war es möglich, Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit einem Molekül der Verbindung und einem THF-Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.33.).

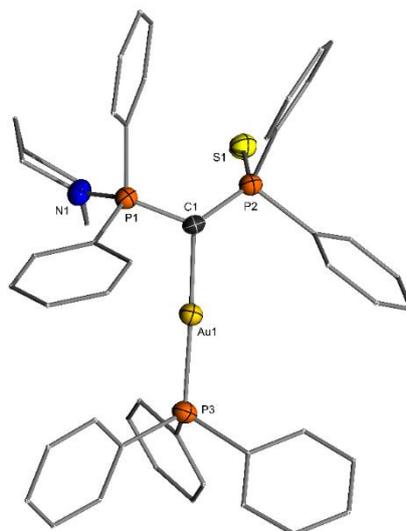


Abbildung 3.33. Molekülstruktur im Festkörper von Verbindung **Y-AuPPh₃**. (Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.687(5), C1–P2 1.718(5), N1–P1 1.668(5), S1–P2 1.988(2), Au1–C1 2.082(5), Au1–P3 2.2673(14), P1–C1–P2 124.5(3), C1–Au1–P3 178.25(15).

Die Molekülstruktur bestätigt das Vorliegen einer monomeren Verbindung. Dabei ist das Goldatom über das zentrale Kohlenstoffatom in linearer Geometrie (178.25(15) °) an den Liganden gebunden. Sowohl die Piperidin-Funktion als auch das Schwefelatom sind vom Goldatom weggerichtet. Des Weiteren liegen die Au—C- und die Au—P-Bindungslängen mit 2.082(5) Å bzw. 2.2673(14) Å im Bereich verwandter Gold-substituierter CDP-Strukturen, die bisher in der Literatur dargestellt wurden.^[140,164] Auch in diesem Komplex weist das zentrale Kohlenstoffatom eine leichte Pyramidalisierung auf, weshalb man auch hierbei von einem Gold-Yldiid-Komplex ausgehen kann.

Wie in diesem Kapitel gezeigt, eignet sich das Yldiid für die Stabilisierung von Goldverbindungen. Mit dem Zugang dieser Verbindungen wäre es spannend, diese in katalytischen Umsetzungen einzusetzen. Des Weiteren erscheint insbesondere Komplex **Y-AuPPh₃** eine vielversprechende Verbindung zu sein, um diese durch Oxidation zum entsprechenden Gold(III)-Komplex umzusetzen. Da Gold(III)-Spezies starke Oxidationsmittel sind, weisen sie in organometallischen Komplexen eine geringere Stabilität im Vergleich zu Gold(I)-Verbindungen auf und sind deshalb in der Literatur eher unterrepräsentiert.^[165]

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese, Isolierung und Charakterisierung eines Piperidin-substituierten Bisylids und die Untersuchung der Reaktivität gegenüber Hauptgruppenelementverbindungen und Übergangsmetallkomplexen. Im ersten Teil der Arbeit konnte Bisylid **B** durch eine optimierte Reaktionsführung in einer „One-pot“-Synthese in guten Ausbeuten dargestellt werden (Abbildung 4.1.). Die Verbindung konnte in Ansatzgrößen von bis zu zehn Gramm synthetisiert und unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert werden. Quantenchemische Rechnungen validierten die bisylidische Struktur mit zwei freien Elektronenpaaren am Kohlenstoffatom mit σ - und π -Symmetrie. Außerdem zeugen die berechneten Ladungen am carbanionischen Kohlenstoffatom und den Stickstoffatomen davon, dass Verbindung **B** ein überraschend starker Kohlenstoff-Donor, aber gleichzeitig ein schwacher Stickstoff-Donor ist.

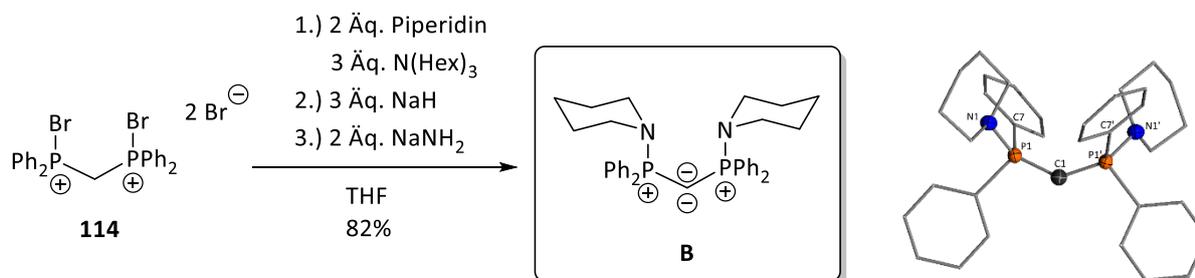


Abbildung 4.1. Synthese des Bisylids **B** (links) und dessen Molekülstruktur im Festkörper (rechts).

Zur Bestimmung der Donorstärke von **B** wurde der TEP-Wert mit Hilfe des Rhodium-Komplexes des Typs $L\text{-Rh}(\text{acac})(\text{CO})$ bestimmt. Der erhaltene TEP-Wert von 2036.5 cm^{-1} entsprach einem stark donierenden, elektronenreichen Liganden, der die Donorstärke von Phosphanen weit übersteigt. Die Molekülstruktur von **B**- $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})]$ wies eine trigonal planare Anordnung am carbanionischen Kohlenstoffatom auf, das zu einem quadratisch planaren Rhodiumzentrum koordiniert. Die C–Rh-Bindung ist deutlich kürzer als eine gewöhnliche in der Literatur beschriebene C–Rh-Einfachbindung, was auf eine vermehrte π -Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten Orbital am Rhodiumatom und den freien Elektronenpaaren am ylidischen Kohlenstoff spricht. Diese π -Interaktion konnte durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden (Abbildung 4.2.).

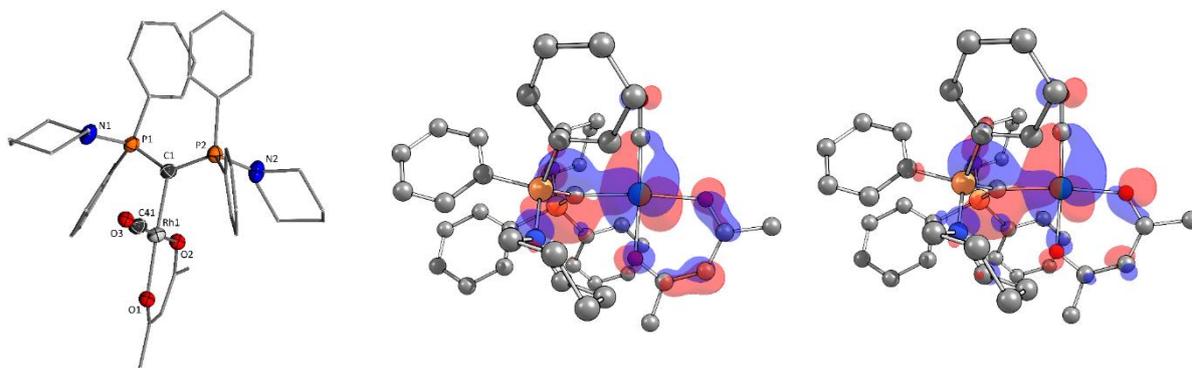


Abbildung 4.2. Links: Molekülstruktur im Festkörper von **B-[Rh(CO)(acac)]**, mittig (HOMO-1) und rechts (HOMO-2): Rechnungen zur Strukturoptimierung auf BP86-def2svp/BP86-def2tzvp-Niveau.

Aufgrund der ungewöhnlichen Koordination des Rhodium-Komplexes und allgemein bekannter Problemen bzgl. der Zuverlässigkeit der TEP-Werte durch die Messung der asymmetrischen Streckschwingung im IR-Spektrum bei stark donierenden Ligandensystemen, wurde nach Alternativen gesucht, um eine Aussage über die Donorstärke treffen zu können. Dazu wurde **B** mit GaCl_3 umgesetzt. Nach erfolgreicher Aufarbeitung konnte das entsprechende Addukt in guten Ausbeuten erhalten und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Abbildung 4.3.).

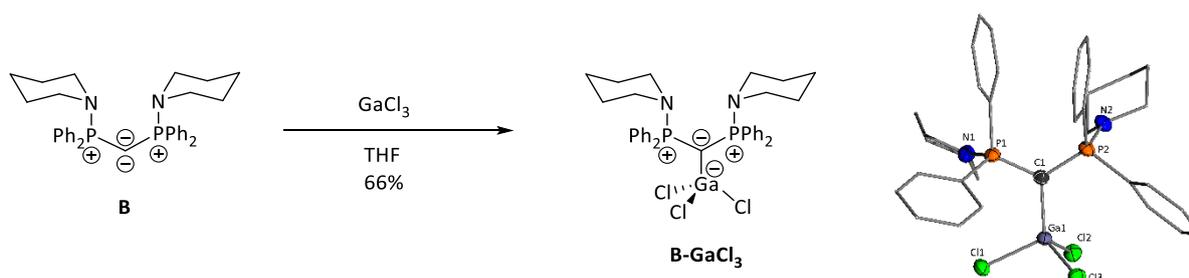


Abbildung 4.3. Synthese des **B-GaCl₃**-Adduktes und Molekülstruktur im Festkörper von **B-GaCl₃**.

Mit Hilfe der Molekülstruktur von **B-GaCl₃** konnte über die Summe der Cl—Ga—Cl-Winkel die Donorstärke des Liganden bestimmt werden. Der daraus resultierende TEP-Wert von 2031.8 cm^{-1} ist vergleichbar mit Hexaphenylcarbodiphosphoran und repräsentiert einen stark donierenden Liganden.

Durch die Umsetzung von **B** mit einem Äquivalent 1,2-Bis(tert-butylthio)ethan-diboran konnte selektiv das ylidsubstituierte Boran **B-BH₃** hergestellt werden. Im Gegensatz zur verwandten Molekülstruktur des Hexaphenylcarbodiphosphoran-BH₃-Adduktes ist das carbanionische Kohlenstoffatom trigonal planar umgeben und sp^2 -hybridisiert (Abbildung 4.4.).

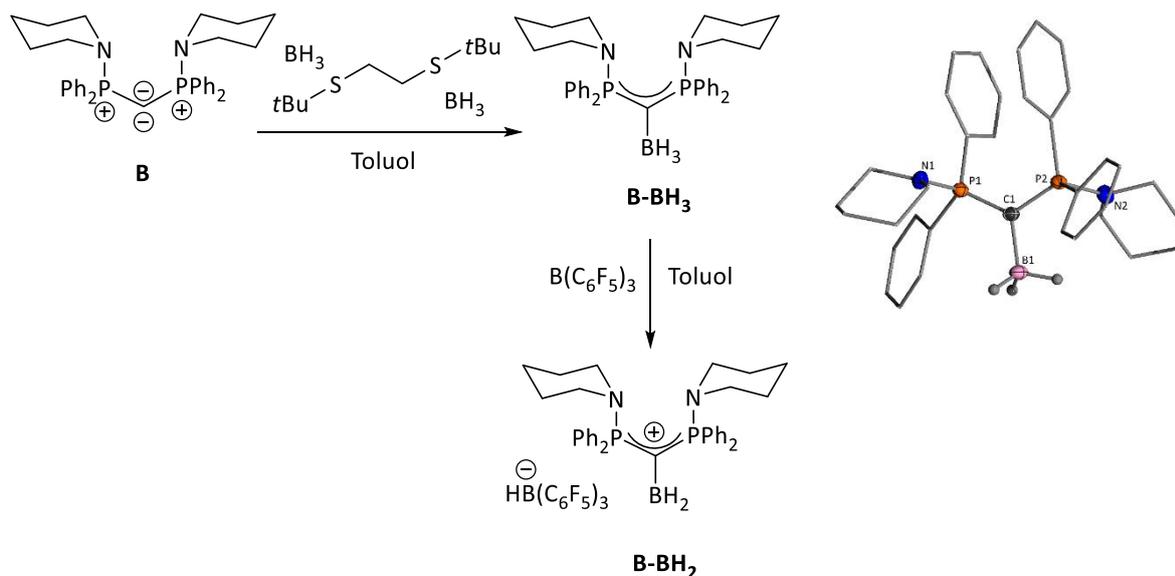


Abbildung 4.4. Synthese und Molekülstruktur des Borans **B-BH₃** und Versuch der Darstellung eines Borkations **B-BH₂**.

Mit **B-BH₃** wurde in weiteren Umsetzungen versucht, niedervalente Borkationen durch die Zugabe geeigneter Hydridabstraktionsreagenzien herzustellen. Beste Ergebnisse lieferte dabei die Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in DCM. Die erhaltenen spektroskopischen Daten sprechen aufgrund der Entstehung von $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und einer weiteren Bor-Spezies, die im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum im Bereich von Bor-Kationen zu erkennen ist ($\delta_{\text{B}} = 60.5$ ppm), für die erfolgreiche Bildung eines Bor-Kations. Leider ließ sich von dieser Verbindung keine Molekülstruktur erhalten, um tieferen Einblick in die Koordination zu gewähren und das Vorliegen der postulierten kationischen Spezies zu validieren.

Des Weiteren wurde versucht, Bisylid-substituierte Phosphane darzustellen. Dazu wurde **B** mit einer Reihe verschiedener Halogenphosphane umgesetzt. Die entstandenen Phosphor-Kationen konnten in guten Ausbeuten isoliert werden. (Abbildung 4.5.).

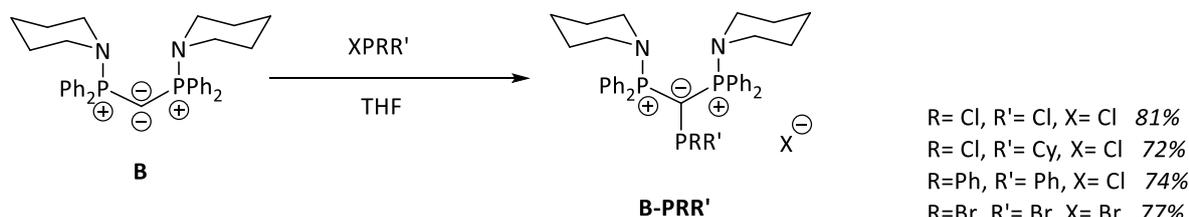


Abbildung 4.5. Synthese von Bisylid-substituierten Phosphanen.

Neben den Chlorverbindungen wurden die entsprechenden Bromo- und Iodo-Verbindungen synthetisiert. Verbindung **B-PBr₂** konnte dabei durch den in Abbildung 4.5. dargestellten Weg zugänglich gemacht werden. Die Reaktion von **B** mit einem Äquivalent PI_3 führte jedoch zur Bildung zweier Iod-substituierter Bisylide mit verschiedenen Gegenionen (**B-I I⁻** und **B-I I₃⁻**). Dennoch konnte **B-PI₂** durch Halogenaustausch von **B-PCl₂** mit Iodtrimethylsilan hergestellt werden.

Zur Darstellung der dikationischen Spezies wurden die synthetisierten Ylid-substituierten Halogenphosphane mit verschiedenen Halogenabstraktionsreagenzien wie Aluminiumchlorid, $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ oder $\text{NaBAR}^{\text{Cl}_4}$ umgesetzt. Beste Ergebnisse lieferte die Umsetzung von **B-PCl₂** mit zwei Äquivalenten $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ in DCM. Das Substitutionsmuster im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum impliziert durch die Bildung von drei Dubletts von Dubletts zwar die Entstehung einer Spezies mit drei magnetisch inäquivalenten Phosphoratomen, die Verschiebung deutet jedoch nicht auf die Bildung eines Phospheniumkations hin, da diese stark tieffeldverschoben sind. Neben dem Auftreten der Dubletts von Dubletts, ist die Entstehung von protonierter Spezies **B-H** im NMR-Spektrum zu beobachten. Eine Molekülstruktur im Festkörper zeigte die Bildung eines CH-Aktivierungsproduktes in α -Stellung zum Stickstoffatom der Piperidin-Gruppe. Mechanistisch könnte eine Präkoordination des benachbarten Stickstoffatoms dafür verantwortlich sein, dass die CH-Aktivierung am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom stattfindet und nicht am azideren sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom der Phenylgruppen. Das entstehende HBAR^{F_4} fungiert als Säure und sorgt für einen Bindungsbruch der C—P-Bindung und erklärt die Entstehung von protonierter Spezies **B-H** (Abbildung 4.6.).

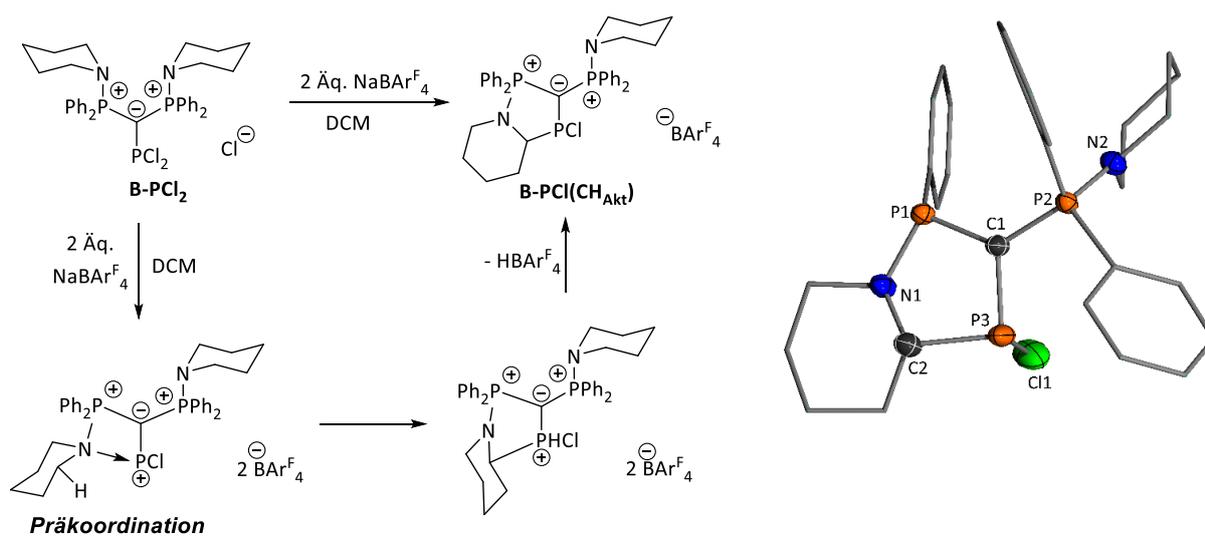


Abbildung 4.6. Links: Mechanismus der CH-Aktivierung; rechts: Molekülstruktur von **B-PCl(CH_{Akt})**.

Die Aufklärung des detaillierten Mechanismus der Chlorid-Abstraktion ist derzeit Gegenstand quantenchemischer Untersuchungen und wird Rückschlüsse erlauben, warum die CH-Aktivierung im Piperidinring stattfindet und weshalb die Darstellung eines Phospheniumkations mit diesem System nicht möglich ist.

Neben der Isolierung elektronenarmer Hauptgruppenelementverbindungen sollte als nächstes die Reaktivität gegenüber Übergangsmetallkomplexen untersucht werden. Als sehr erfolgreich erwies sich die Umsetzung von **B** mit einem und zwei Äquivalenten $\text{ClAu}(\text{tth})$. Dadurch waren sowohl die

monoaurierten als auch die dimetallierten Goldkomplexe zugänglich. Beide Verbindungen konnten in guten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden (Abbildung 4.7.).

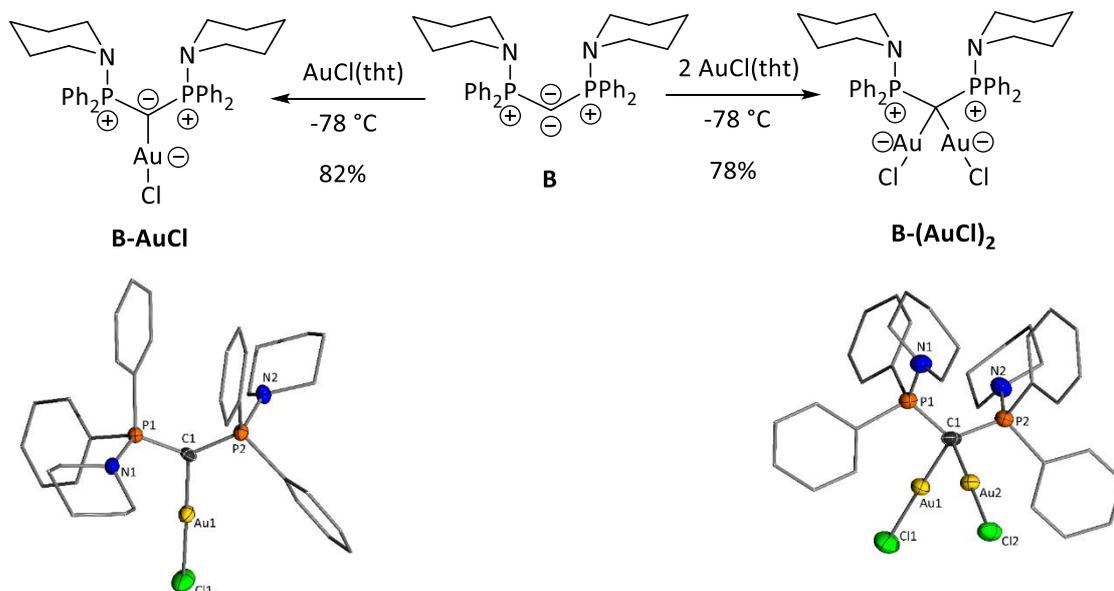


Abbildung 4.7. Oben: Synthese von **B-AuCl** und **B-(AuCl)₂**; links: Molekülstruktur von **B-AuCl**; rechts: Molekülstruktur von **B-(AuCl)₂**.

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese der beiden Gold-Komplexe wurde die katalytische Aktivität der beiden Verbindungen in der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung von Phenylacetylen und Anilin untersucht.

Gegenstand der Untersuchungen war der Vergleich der Aktivität des monoaurierten Komplexes **B-AuCl** mit der dimetallierten Verbindung **B-(AuCl)₂**. Dazu wurden 1mol% beider Spezies mit stöchiometrischen Mengen $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ umgesetzt, um gleiche Mengen an katalytisch aktiver Spezies zu generieren. Außerdem wurde 0.5mol% **B-(AuCl)₂** mit zwei Äquivalenten des Abstraktionsreagenzes umgesetzt, um einen Vergleich mit den anderen beiden Katalysen zu ermöglichen.

B-AuCl erreichte mit 1mol% Katalysator eine Umsetzung von 56% nach 24 Stunden. Eine deutlich höhere Aktivität konnte bei den dimetallierten Verbindungen beobachtet werden. Bei halber Katalysatorladung und gleicher Menge an Abstraktionsreagenz konnte mit **B-(AuCl)₂** Umsetzungen von über 90% im gleichen Zeitraum erreicht werden. Spannendste Resultate lieferte jedoch die Umsetzung von 1mol% **B-(AuCl)₂** mit stöchiometrischen Mengen $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$, was zu einer Umsetzung von 79% führte. Im Vergleich zur monosubstituierten Spezies bedeutet das eine Umsatzsteigerung von 23% bei gleicher Katalysatormenge. Grund hierfür ist vermutlich die aurophile Wechselwirkung, die die katalytisch aktive kationische Spezies stabilisiert.

Darauf aufbauend, stellte sich die Frage, ob diese Stabilisierung auch durch die Zugabe anderer, vergleichsweise kostengünstiger Lewis-Säuren zu erreichen ist. Daher wurde der monoaurierte

Komplex mit LiCl, AlCl₃ oder CuCl versetzt und die katalytische Aktivität bei gleichen Bedingungen untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Zugabe jeder dieser Lewis-Säuren zu einer Steigerung des Umsatzes führte. Bei der Zugabe von LiCl war die Steigerung um 4% im Vergleich zum monoaurierten Komplex zwar sehr gering, diese ließ sich jedoch durch die Zugabe von AlCl₃ auf 68% und mit CuCl gar auf 84% steigern. Insbesondere die Zugabe von CuCl lieferte Werte, wie sie nur in dem dimetallierten Komplex gefunden werden konnte und übersteigt sogar die Aktivität des Katalysators, in dem nur ein Chloratom abstrahiert wurde. Diese vielversprechenden Ergebnisse geben Grund zu der Annahme, dass die Katalysatormenge durch die geeignete Wahl der Lewis-Säure entschieden verringert werden könnte, ohne Einbußen in der katalytischen Aktivität hinnehmen zu müssen. In Zukunft werden weitere Lewis-Säure-Zugaben in der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung getestet werden müssen, um eine generelle Gesetzmäßigkeit festzustellen.

Des Weiteren sollte durch die Umsetzung von **B** mit ZnCl₂ eine N-Koordination der Piperidinfunktion zum Metallzentrum erreicht werden. Die Molekülstruktur im Festkörper lieferte überraschenderweise ein ausschließlich C-koordiniertes trigonales Produkt, welches in dieser Form mit ausschließlich Chlor-Substituenten am Metall bisher einzigartig in der Literatur ist (Abbildung 4.8.). Die erhaltene Zn1—C1-Bindungslänge deutet auf eine mögliche π -Interaktion hin, die jedoch durch quantenchemische Rechnungen ausgeschlossen werden konnte. Das HOMO ist ausschließlich am carbanionischen Kohlenstoffatom lokalisiert, während das HOMO-7 einer σ -Bindung entspricht.

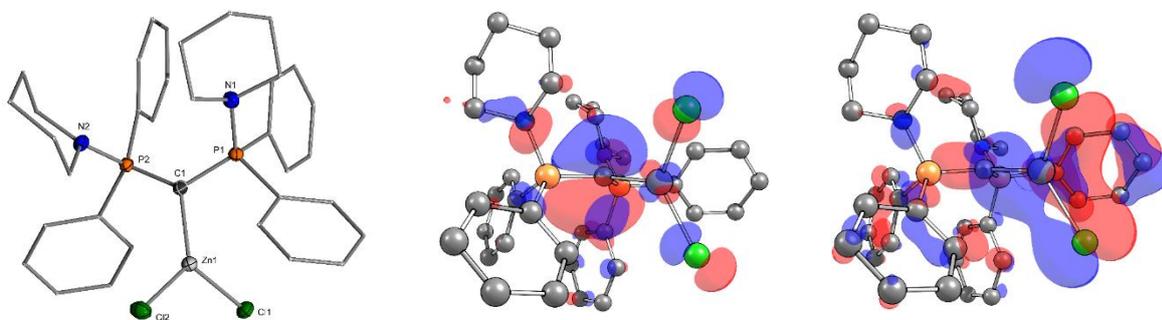


Abbildung 4.8. Links: Molekülstruktur von **B-ZnCl₂**; mitte: HOMO von **B-ZnCl₂**; rechts: HOMO-7 von **B-ZnCl₂**.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, ein stabiles Thiophosphoryl-substituiertes Ylid **Y** zu synthetisieren. Dabei sollte insbesondere der strukturelle Einfluss des Alkalimetalls als Gegenion untersucht werden und Anwendungen in der Hauptgruppenelementchemie und der Darstellung von Gold-Komplexen evaluiert werden. Die sukzessive Einführung von zwei verschiedenen Funktionalitäten gestaltete sich als sehr herausfordernd, da die einseitige Funktionalisierung ausgehend von Bis(diphenylphosphino)methan nicht gelang. Dennoch konnte in einer fünfstufigen Synthese Ylid **Y-H** in guten Ausbeuten im Grammmaßstab dargestellt werden (siehe Schema 3.18.).

Das Ylid konnte durch den Einsatz von *n*-BuLi, NaNH₂ und BenzK zu den entsprechenden Alkalimetal-Ylide umgesetzt werden (Abbildung 4.9.).

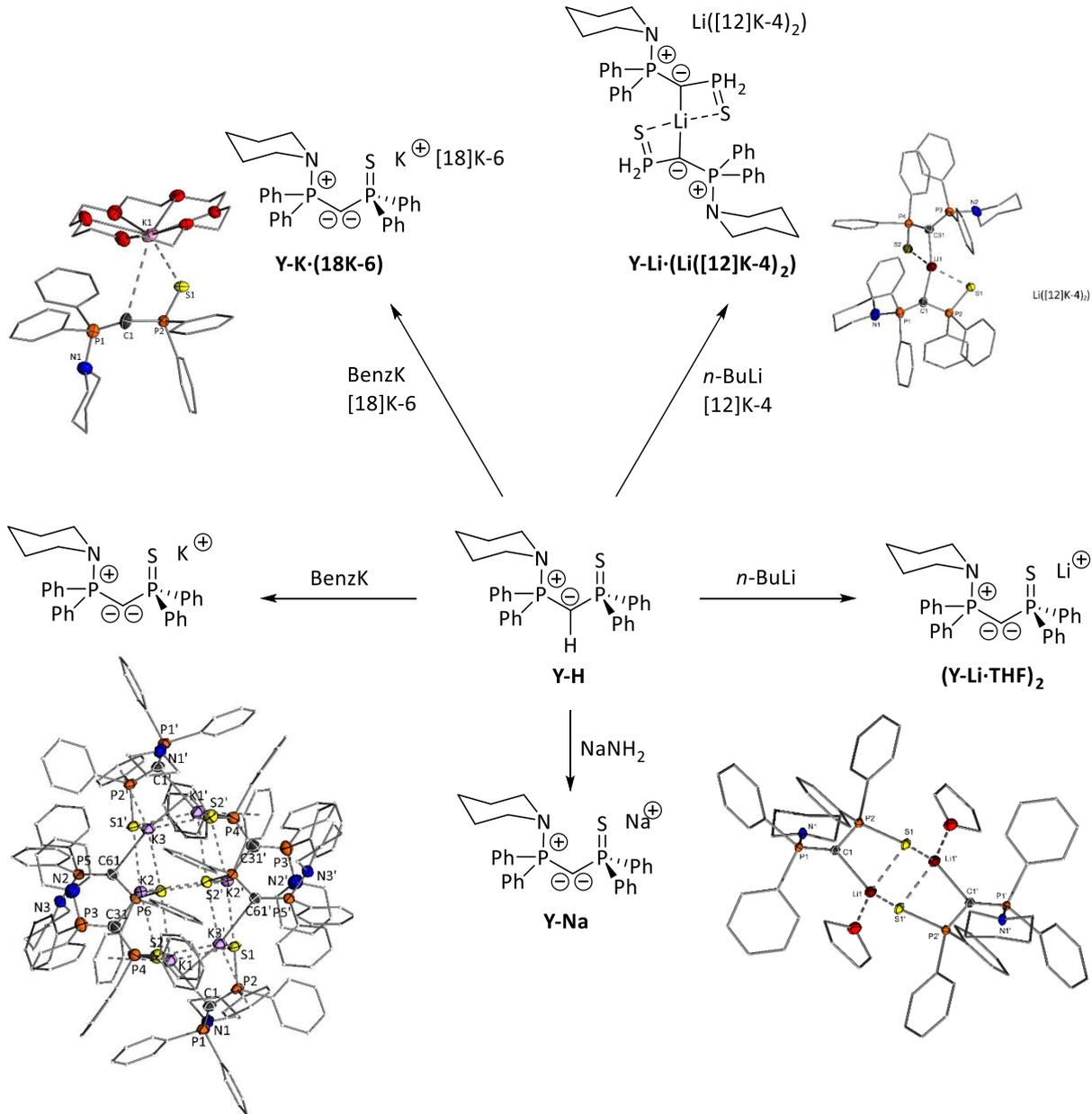


Abbildung 4.9. Synthese der metallierten Ylide aus **Y-H** mit den Basen *n*-Buli, NaNH₂ und BenzK.

Bemerkenswert war insbesondere die Strukturvielfalt der metallierten Ylide in Abhängigkeit der verschiedenen Metallkationen und zusätzlicher Lewis-Basen wie Kronenethern. Hervorzuheben ist dabei die Molekülstruktur des Kalium-Ylidiids **Y-K**, die eine dimere Struktur bestehend aus sechs Ylidiiden ausbildet und ohne zusätzliche Donoren wie Kronenether oder koordinierende Lösungsmittel aufgebaut ist. In jeder der Molekülstrukturen mit Ausnahme der Struktur des Kalium-Ylidiids mit [18]K-6 besteht eine starke Interaktion zwischen dem carbanionischen Kohlenstoffatom und dem Metall.

Die Molekülstruktur des Kalium-Ylidiids mit [18]K-6 weist als einzige Verbindung einen schwachen Kontakt zwischen dem carbanionischen Kohlenstoffatom und dem Metall auf. Dies resultiert aus der Koordination mit dem Kronenether und dem gemäß HSAB-Prinzip „weicheren“ Schwefelatom.

Da das Kalium-Ylidiid durch die *in situ* Reaktion von **Y-H** mit BenzK schnell und sauber zugänglich war, wurde es genutzt, um es mit Hauptgruppenelementverbindungen umzusetzen.

Die Reaktion von **Y-H** mit BenzK und 1,2-Bis(tert-butylthio)ethan-diboran, lieferte **Y-BH₂** das mit 90% das Hauptprodukt dieser Reaktion einnahm (Abbildung 4.10.).

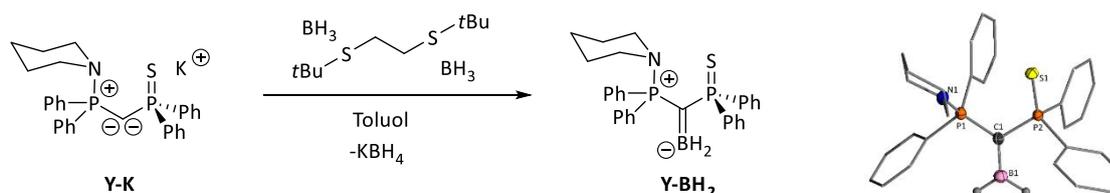


Abbildung 4.10. Links: Synthese von **Y-BH₂**; rechts: Molekülstruktur von **Y-BH₂**.

In der Molekülstruktur von **Y-BH₂** wurde mit 1.486(4) Å eine sehr kleine B—C-Bindungslänge gefunden, die für eine erhebliche π -Donierung über das freie Orbital des Boratoms spricht. Ein weiterer Hinweis auf eine σ - und π -Donierung des Liganden ist die trigonale Anordnung am Boratom.

Mit **Y-BH₂** wurde versucht, durch Hydridabstraktion eine kationische Borspezies zu erhalten. Dazu wurde **Y-BH₂** mit verschiedenen Abstraktionsreagenzien umgesetzt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt durch die Entstehung einer Reihe von Multipletts keine selektive Bildung einer Spezies. Dies deutet auf ablaufende Dimerisierungen und Oligomerisierungen hin. Dennoch kann im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung des $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)^+$ -Kations beobachtet werden, die für eine erfolgreiche Hydridabstraktion spricht. Zukünftige Arbeiten sollten sich zuerst der Isolierung und vollständigen Charakterisierung der **Y-BH₂** Spezies widmen, bevor mit der Abstraktion der Hydridatome begonnen wird.

Nachfolgend wurde das Kalium-Ylidiid eingesetzt, um Tetrylene zu stabilisieren. Dazu wurde **Y-K** *in situ* generiert und mit 0.5 und einem Äquivalent GeCl_2 -Dioxan umgesetzt (Abbildung 4.11.).

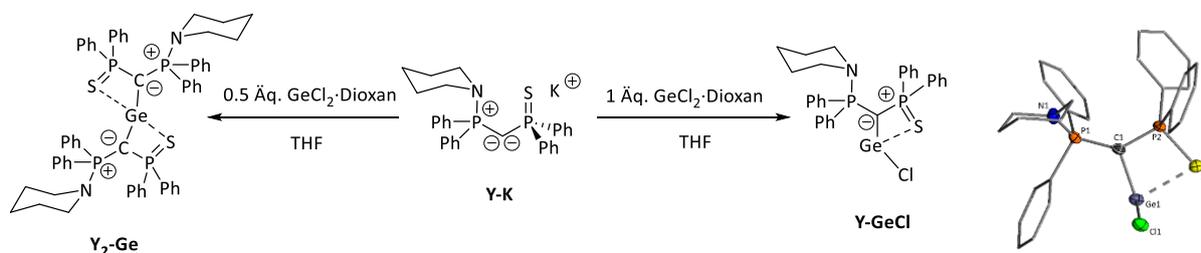


Abbildung 4.11. Links: Synthese von **Y₂-Ge** und **Y-GeCl**; rechts: Molekülstruktur von **Y-GeCl**.

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren belegten eine erfolgreiche Synthese der ein- und zweifach Ylid-substituierten Germylene. Die Molekülstruktur von **Y-GeCl** zeigt die Koordination vom carbanionischen Kohlenstoffatom und dem Schwefelatom der Thiophosphorylgruppe zum Metallzentrum. Somit ist das

Metall chelatisiert und es bildet sich ein planarer Vierring aus. Wie im Beispiel von **Y-GeCl** gezeigt, eignen sich Yldiide zur Stabilisierung von Tetrylenen. Die vollständige Charakterisierung dieser Germylene und die Darstellung weiterer Gruppe-14 Elementverbindungen, wie Stannylene oder Plumbylene, ist Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten in unserer Arbeitsgruppe.

Das Kalium-Yldiid wurde mit Chlorodiphenylphosphan umgesetzt, um Ylid-substituierte Phosphane (YPhos) herzustellen (Abbildung 4.12.). Hierzu wurde **Y-K** stöchiometrisch mit $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ umgesetzt, was zur selektiven Bildung von **Y-PPh₂** führte.

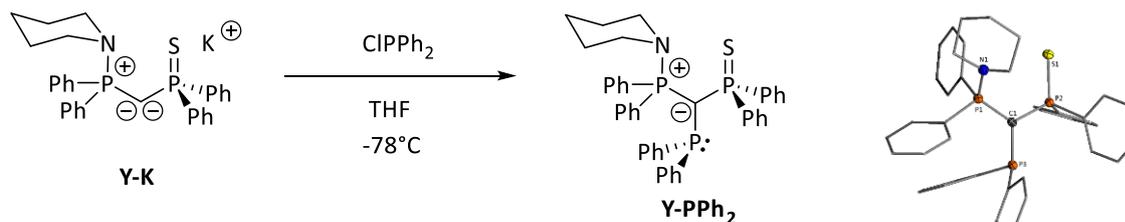


Abbildung 4.12. Links: Synthese von **Y-PPh₂**; rechts: Molekülstruktur von **Y-PPh₂**.

Leider konnte die weitere Umsetzung mit Übergangsmetallen und daran anschließend die Untersuchung der katalytischen Aktivität aus Zeitgründen nicht realisiert werden. Die Sterik des eingeführten Phosphans kann durch den geschickten Austausch der Substituenten am Phosphoratom moduliert werden und bietet großes Potential in gold- oder palladiumkatalysierten Umsetzungen.

Zuletzt wurde die Darstellung von Gold-Komplexen mit Hilfe des Kalium-Yldiids adressiert. Dazu wurde **Y-K** mit stöchiometrischen Mengen $\text{AuCl}(\text{tth})$ umgesetzt (Abbildung 4.13.). Die Ausbildung einer dimeren Struktur konnte durch die Entstehung eines AA'BB'-Spinsystems im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie durch die erhaltene Molekülstruktur validiert werden.

Das Goldatom bindet am zentralen Kohlenstoffatom und wird zusätzlich in einer annähernd linearen Koordination ($\text{C1}-\text{Au1}-\text{S1}' = 174.39(13)^\circ$) durch das Schwefelatom der dimeren Einheit koordiniert. Außerdem wird durch aurophile Interaktion zusätzliche Stabilität erreicht ($\text{Au}-\text{Au}$ -Abstand: $3.0379(3) \text{ \AA}$). Das ylidische Kohlenstoffatom weist in **Y-Au** eine leichte Pyramidalisierung auf, was durch die Summe der Bindungswinkel um dieses Atom von $348.7(2)^\circ$ belegt werden kann. Daher kann diese Verbindung eher als Gold-Yldiid-Komplex, als ein Phosphonium-substituierter Gold-Carben-Komplex beschrieben werden.

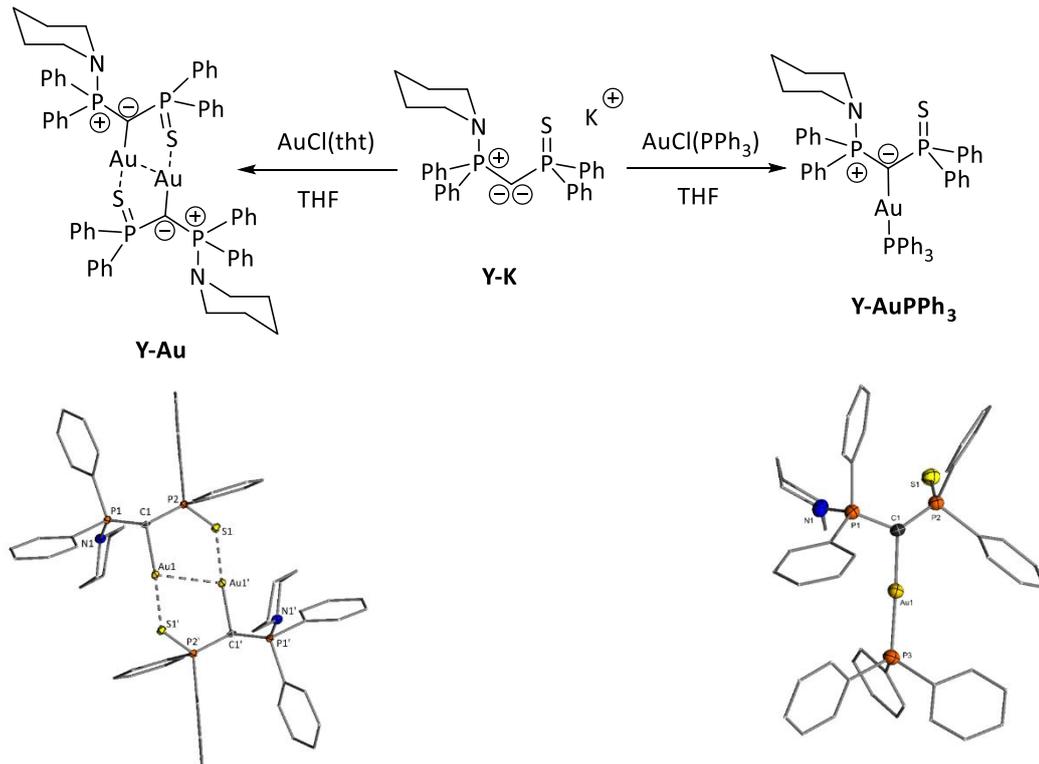


Abbildung 4.13. Oben: Synthese von **Y-Au** und **Y-AuPPh₃**; links: Molekülstruktur von **Y-Au**; rechts: Molekülstruktur von **Y-AuPPh₃**.

Durch die stöchiometrische Umsetzung von **Y-K** mit ClAuPPh₃ konnte aufgrund der stärkeren Donor-Liganden am Goldatom eine monomere Verbindung erhalten werden. In dieser Molekülstruktur wird das Goldatom lediglich vom carbanionischen Kohlenstoffatom und dem Phosphan-Liganden in einer nahezu linearen Geometrie (178.25(15) °) koordiniert. Das zentrale Kohlenstoffatom ist auch in dieser Struktur leicht pyramidalisiert, weshalb auch in diesem Fall von einem Gold-Yldiid-Komplex gesprochen werden kann.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sowohl Bisylid **B** als auch Yldiid **Y** in der Hauptgruppenchemie Einsatz findet und sich zur Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenverbindungen eignen. Des Weiteren konnten vielseitige Koordinationsmodi in Goldkomplexen nachgewiesen werden. Außerdem zeigte **B** in der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung großes Potential, da durch den Zusatz von Lewis-Säuren der Umsatz stark gesteigert werden konnte.

5. Summary and Outlook

The aim of this PhD thesis was the synthesis, isolation and characterization of a piperidine substituted bisylide as well as studies on its reactivity towards main group element compounds and transition metal complexes. In the first part of this thesis, bisylide **B** could be isolated by optimized reaction conditions in a “one-pot” synthesis in good yields (figure 5.1.). It could be obtained in batches up to 10 grams and was found to be stable under an inert atmosphere. Quantum chemical calculations validated the bisylidic structure with two electron lone pairs at the central carbon atom, showing σ - and π -symmetry. Additionally, the calculated charge of the ylidic carbon atom and the nitrogen atoms demonstrate that **B** is a surprisingly strong C- and weak N-donor ligand.

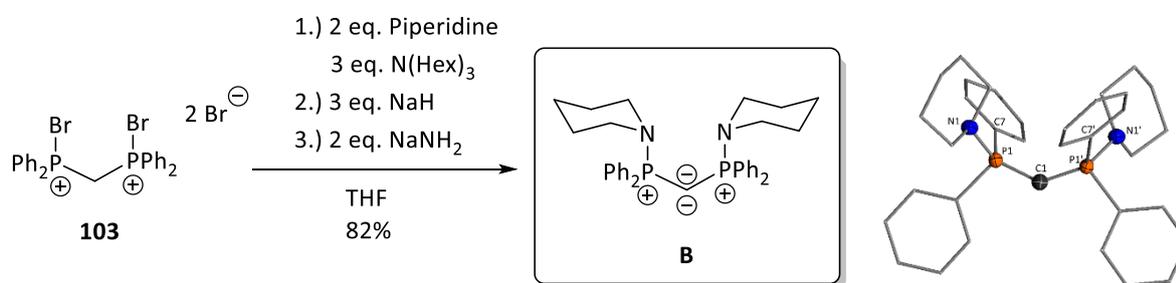


Figure 5.1. Synthesis of bisylide **B** (left) and the molecular structure of **B** (right).

For better understanding of the electronic properties of **B**, the TEP-value of the ligand was determined via rhodium complexes of the type $L\text{-Rh}(\text{CO})(\text{acac})$. The obtained TEP value of 2036.5 cm^{-1} corresponds to a strongly donating, electron rich ligand, that even surpasses the donor strength of common phosphanes. The molecular structure of $\mathbf{B}\text{-[Rh(CO)(acac)]}$ exhibited a trigonal planar geometry at the ylidic carbon atom coordinating to a square planar rhodium center. The obtained C–Rh bond length is shorter than C–Rh single bonds described in literature, indicating a π -interaction between the unoccupied orbital at the rhodium center and the electron lone pairs at the central carbon atom. This π -interaction was confirmed by quantum chemical calculations (figure 5.2.).

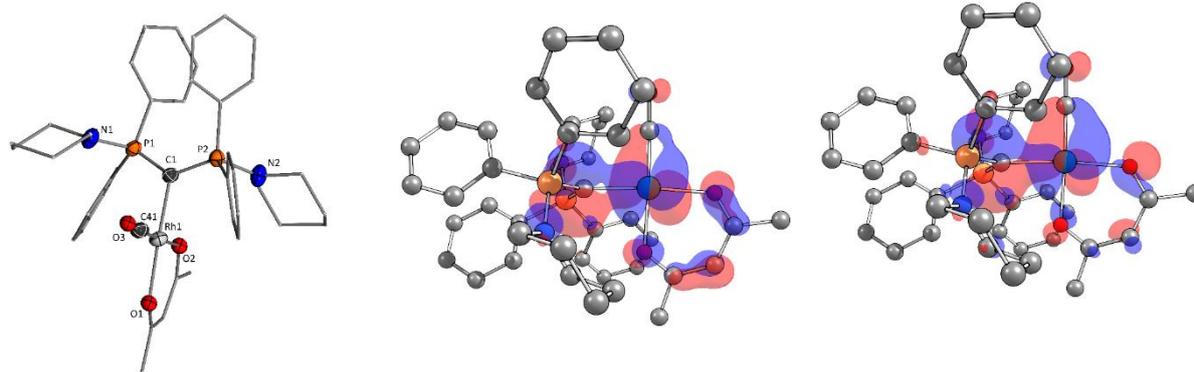


Figure 5.2. Left: Molecular structure of **B**-[Rh(CO)(acac)]; middle: HOMO-1; right: HOMO-2. Calculation for structural optimizations were performed on a BP86-def2svp/BP86-def2tzvp level.

Based on the unique coordination of the rhodium complex and known problems concerning the reliability of the TEP-value obtained by IR stretching frequencies for strongly donating ligands, alternative approaches to determine the donor strength of **B** were looked for. By reacting **B** with a stoichiometric amount of GaCl₃ the corresponding adduct could be isolated in good yields and was analyzed by NMR spectroscopy (figure 5.3.).

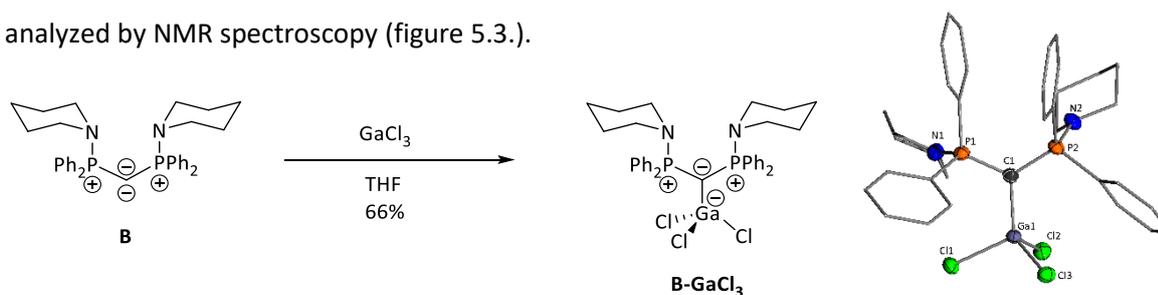


Figure 5.3. Synthesis of **B-GaCl₃** and molecular structure of **B-GaCl₃**.

The donor strength of the ligand could be obtained from the sum of the Cl—Ga—Cl-angles in the molecular structure. The resulting TEP-value of 3031.8 cm⁻¹ is comparable with Hexaphenylcarbodiphosphorane and is characteristic for a strong donor ligand.

The reaction of **B** with one equivalent of 1,2-Bis(tert-butylthio)ethane-diborane leads to the selective formation of ylide-substituted borane **B-BH₃**. In contrast to the related molecular structure of the Hexaphenylcarbodiphosphorane-BH₃ adduct, the carbanionic carbon atom exhibits trigonal planar geometry and is sp²-hybridized (figure 5.4.). Consequently, **B-BH₃** was treated with hydride abstraction reagents to give rise to low valent boron cations. Best results were obtained by the addition of B(C₆F₅)₃ in DCM. The spectroscopic analysis indicated the formation of a cationic boron species due to the formation of HB(C₆F₅)₃ and a new boron species showing up in the ¹¹B{¹H}-NMR-spectrum in the typical range of cationic boron species (δ_B= 60.5 ppm). Unfortunately, no molecular structure could be obtained to get further insights into the coordination of the synthesized complex and to validate the existence of the postulated cationic species

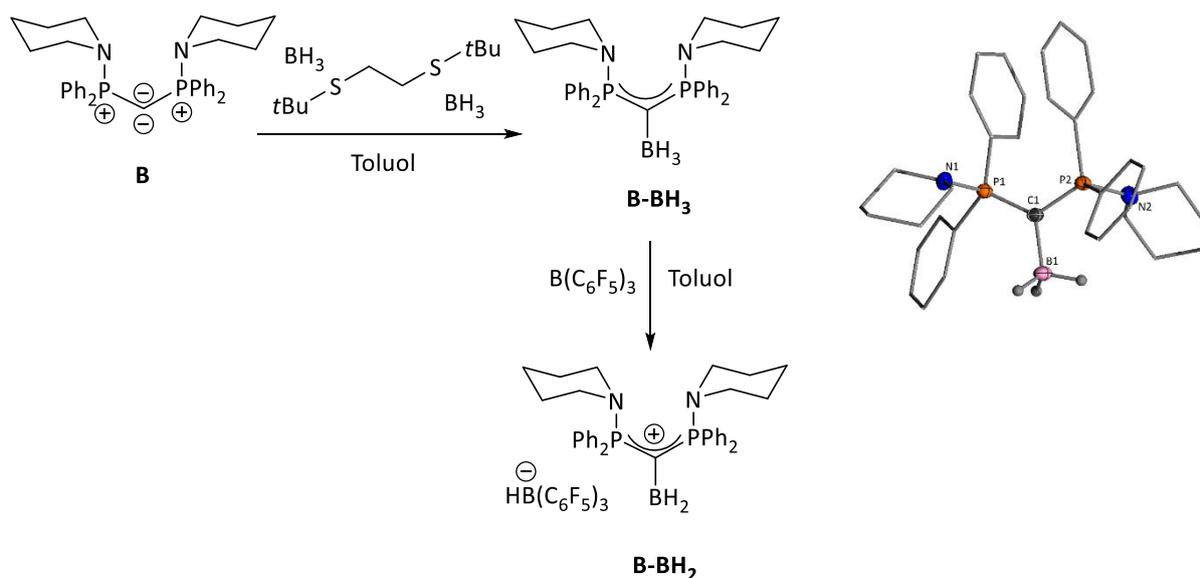


Figure 5.4. Synthesis and molecular structure of **B-BH₃** and H-abstraction in order to get a cationic boron compound **B-BH₂**.

In addition, **B** was treated with various halogen phosphanes to get access to a range of different bisylide substituted phosphanes. The resulting phosphor cations could be obtained in good yields (figure 5.5.).

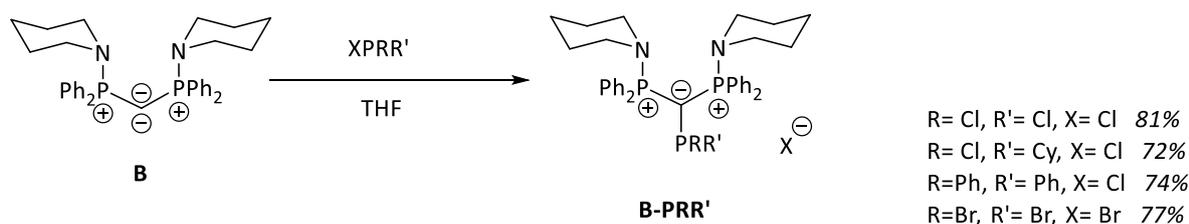
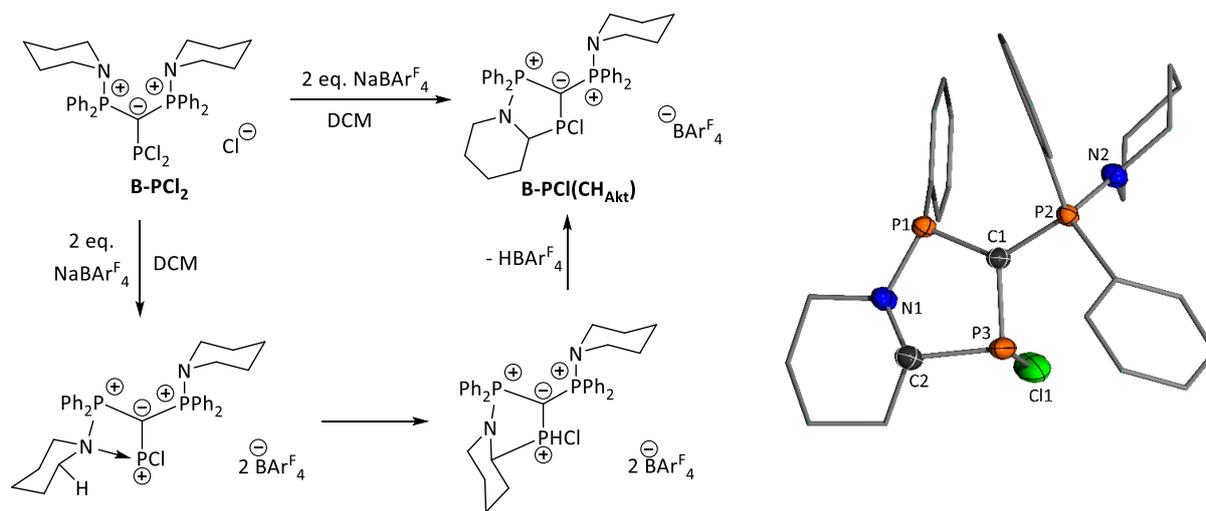


Figure 5.5. Synthesis of bisylide-substituted phosphanes.

Besides the synthesis of the chloro compounds the respective bromo and iodo compounds should be synthesized. **B-PBr₂** could be obtained by the depicted reaction route in figure 5.5. while the reaction of **B** with one equivalent PI_3 leads to the formation of two iodine-substituted bisylides (**B-I⁺** and **B-I₃⁻**). However, **B-PI₂** could be obtained by halogen exchange of **B-PCI₂** with trimethylsilyl iodide. Subsequently, the synthesis of dicationic phosphonium ions was addressed. The ylid-substituted halogen phosphanes were treated with different halogen abstraction reagents such as aluminum chloride, $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ or $\text{NaBAR}^{\text{Cl}_4}$. Best results were obtained with two equivalents of $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ in DCM. The substitution pattern of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectrum implies the formation of a compound with three magnetically inequivalent phosphorous atoms indicated by the formation of three doublets of doublets. The shifts of these signals cannot be attributed to the formation of phosphonium cations, since they are strongly down-field shifted. Besides the observed sets of doublets of doublets, the formation of the protonated species **B-H** was proven by NMR spectroscopy. The molecular structure obtained from the reaction showed a CH-activation in α -position to the nitrogen atom of the

piperidine moiety. Mechanistically, a precoordination of the adjacent nitrogen atom could be the reason for the CH-activation at the sp^3 -hybridized carbon atom and not at the more acidic sp^2 -hybridized carbon atom of the phenyl groups. The resulting HBAr^{F_4} acts as an acid to protonate any species along the mechanism, which ultimately may result in a P—C bond cleavage and the formation of the protonated species **B-H** (figure 5.6.).



precoordination
Figure 5.6. Left: Mechanism of the CH-activation; right: Molecular structure of **B-PCI(CH_{Akt})**.

To shed light on the mechanism of the chloride abstraction quantum chemical calculation will be performed and will help to understand the reason for the CH-activation at the sp^3 -hybridized carbon atom.

In addition to the reactivity towards main group element compounds, the reactivity of **B** towards transition metals was investigated. The treatment of **B** with one and two equivalents of $\text{ClAu}(\text{tbt})$ was very promising yielding the mono- and digold complexes. Both compounds were isolated in good yields (figure 5.7.).

After having fully characterized the gold complexes, the catalytic activity of both compounds was investigated in gold(I)-catalyzed hydroamination reaction of phenylacetylene and aniline.

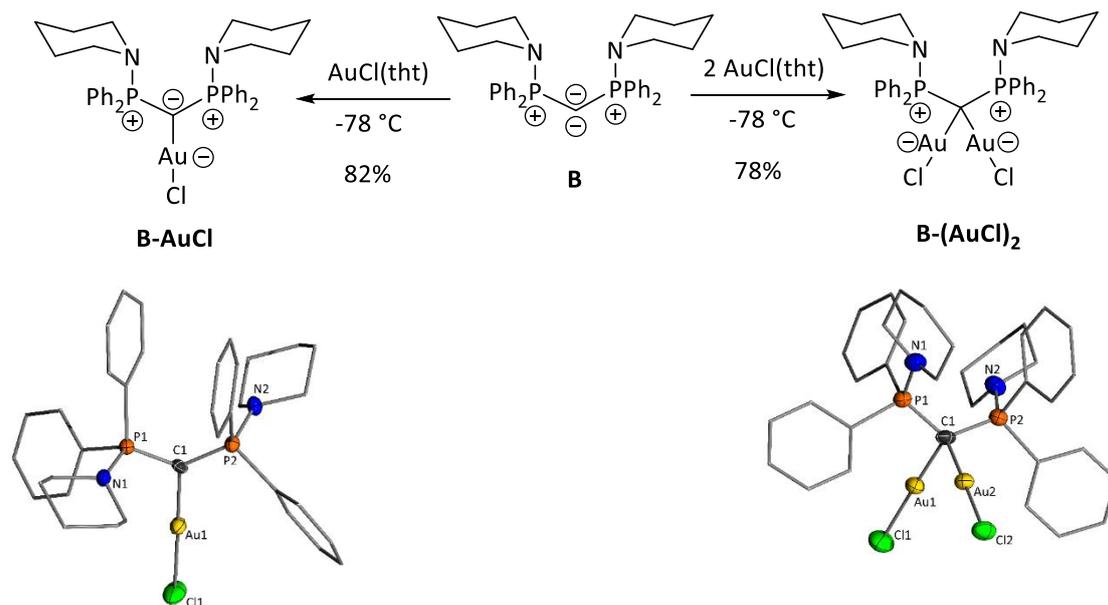


Figure 5.7. Top: Synthesis of **B-AuCl** and **B-(AuCl)₂**; bottom left: Molecular structure of **B-AuCl**; bottom right: Molecular structure of **B-(AuCl)₂**.

Subject of this study was the comparison of the activity of the monogold complex **B-AuCl** and the dimetallic compound **B-(AuCl)₂**. For this purpose, 1mol% of both catalysts were treated with one equivalent of NaBARF_4 , respectively, in order to generate equimolar amounts of catalytically active species. Additionally, 0.5mol% of **B-(AuCl)₂** was treated with 1mol% of the abstraction reagent to allow a comparison with the other catalyses. **B-AuCl** reached a conversion of 56% after 24 h. Higher activities could be observed for the digold complex. With half of the catalyst loading (0.5%) and 1mol% of NaBARF_4 conversions of over 90% could be obtained in the same period of time. Noteworthy, the reaction of **B-(AuCl)₂** (1mol%) with equimolar amounts of NaBARF_4 lead to a conversion of 79% after 24 h. Comparing this with the conversion of **B-AuCl**, an increase of 23% could be observed with the same catalyst loadings. Presumably, this can be attributed to aurophilic interaction in **B-(AuCl)₂** which stabilizes the cationic species.

Based on these results the addition of other Lewis acids to the monogold complex should be tested and to investigate the possibility to stabilize the catalytically active species with less expensive reagents. For that reason, **B-AuCl** was treated with stoichiometric amounts of LiCl , AlCl_3 and CuCl and the catalytic activity was investigated under the same reaction conditions. It clearly turned out, that the addition of the Lewis acids lead to an increase in the catalytic activity. The impact of LiCl was rather low. An increase of only 4% was observed. However, the addition of AlCl_3 and CuCl lead to a conversion of 68% and 84%, respectively. Especially the addition of CuCl lead to conversions comparable to the digold complex and even exceeded the one for **B-(AuCl)₂** with stoichiometric amounts of abstraction reagent. These promising results suggests the possibility of decreasing the catalyst loading in the presence of the right choice of Lewis acid without resulting in a decrease in catalytic activity. In the

future the influence of other Lewis acid in the gold(I)-catalyzed hydroamination reaction has to be examined in order to find a clear trend

Furthermore, N-coordination of the piperidine moiety to a metal center should be achieved by the reaction of **B** with stoichiometric amounts of ZnCl_2 . The molecular structure of **B-ZnCl₂** surprisingly showed a trigonal planar geometry around the ylidic carbon atom that solely coordinates to the metal center. This is the first ever reported trigonal zinc complex with chlorine substituents at the zinc atom (figure 5.8.). The obtained Zn1-C1 bond length indicates a possible π -interaction, however, this was excluded by quantum chemical calculations. The HOMO is solely coordinated at the central carbon atom, while the HOMO-7 represents a σ -bond.

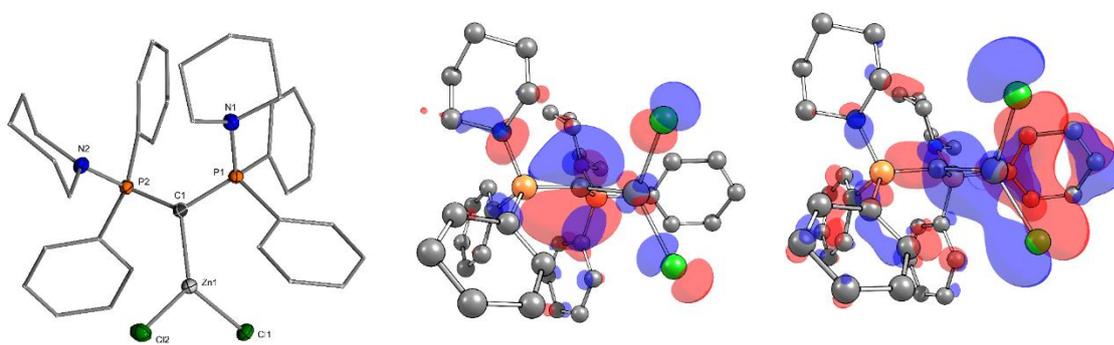


Figure 5.8. Left: Molecular structure of **B-ZnCl₂**; middle: HOMO of **B-ZnCl₂**; right: HOMO-7 of **B-ZnCl₂**.

Another aim of this thesis was the synthesis of a stable thiophosphoryl-substituted ylide **Y**. Especially the structural influence with respect to the alkali metal counter ion was investigated, its application in main group element chemistry and the synthesis of gold complexes were addressed. The successively implementation of two different functionalities was very challenging since the monosubstitution starting from Bis(diphenylphosphino)methane was not feasible. However, ylide **Y-H** could be synthesized in a five-step synthesis and obtained in good yields (see scheme 3.18.).

By treating ylid **Y-H** with *n*-BuLi, NaNH_2 and BenzK the respective alkali metal ylides could be synthesized (figure 5.9.).

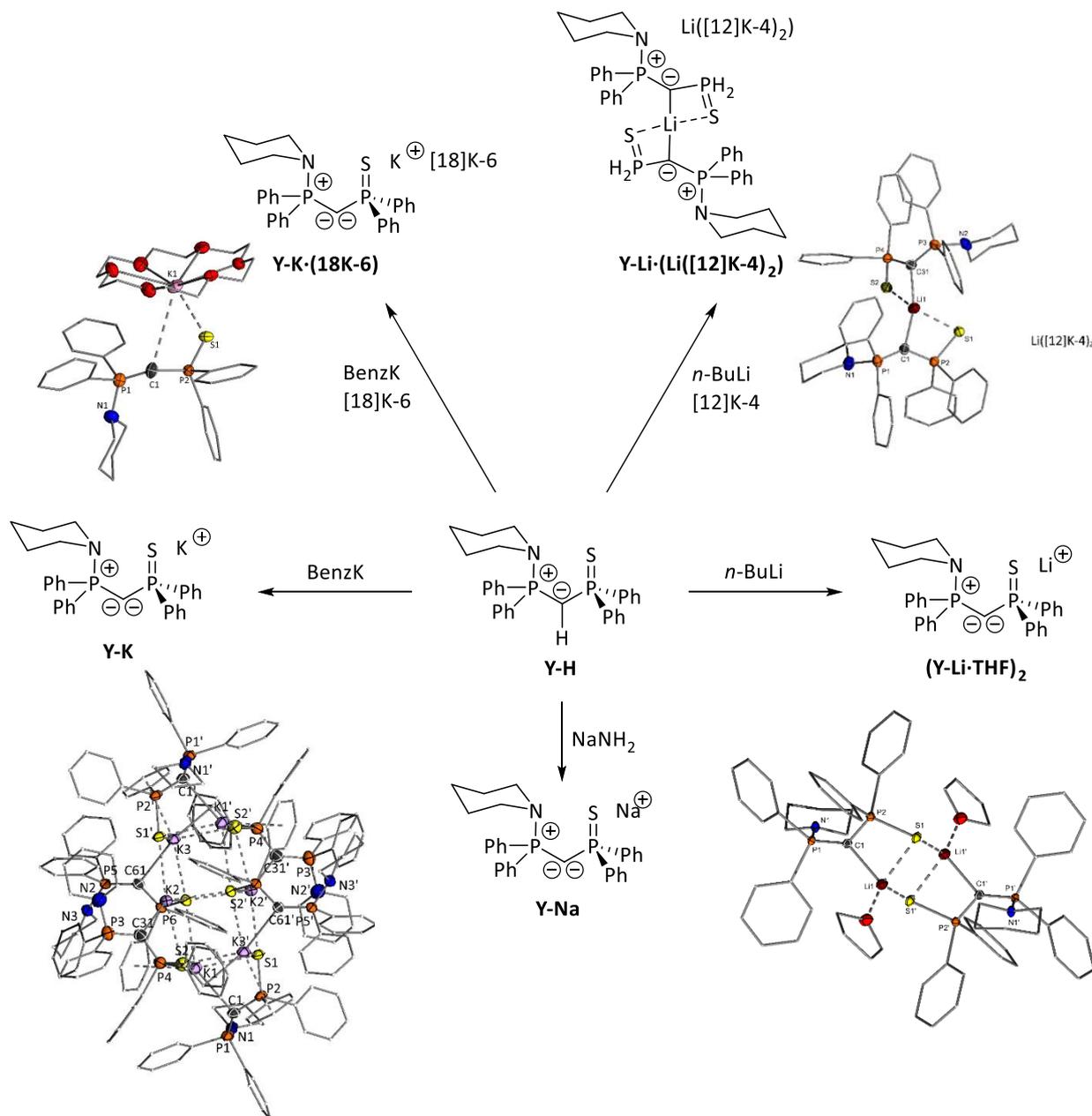


Figure 5.9. Synthesis of the metalated ylides from **Y-H** with *n*-BuLi, NaNH₂ and BenzK.

The structural diversity depending on the metal atom or additional Lewis bases such as crown ethers was remarkable. Especially the molecular structure of potassium ylide **Y-K** is unique, due to its dimeric structure consisting of six ylide molecules that is formed without additional donors such as crown ethers or coordinating solvent molecules. In every molecular structure of the ylides a strong interaction of the carbanionic carbon atom and the alkali metal is observed. An exception is the molecular structure of the potassium ylide with [18]crown-6 bearing only a weak interaction between the ylidic carbon atom and the potassium atom, due to the coordination by the crown ether and the 'weaker' sulfur atom.

Since the potassium ylide could be easily synthesized by the *in situ* treatment of **Y-H** with BenzK, this ylide was used for further reactions with main group element compounds.

The reaction of **Y-H** with BenzK and 1,2-Bis(tert-butylthio)ethane-diborane resulted in **Y-BH₂** which was formed as the main product of this reaction (90%) (figure 5.10.).

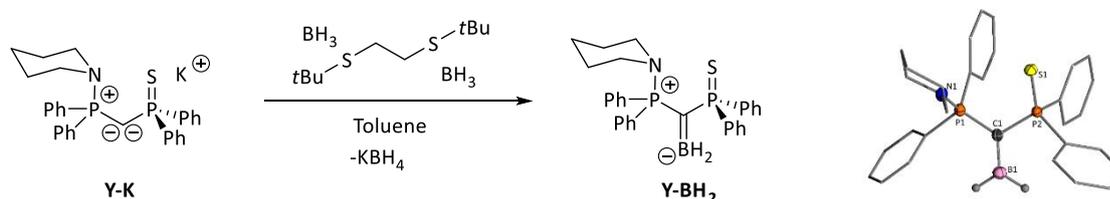


Figure 5.10. Left: Synthesis of **Y-BH₂**; right: Molecular structure of **Y-BH₂**.

The molecular structure of **Y-BH₂** revealed a short B—C bond length (1.486(4) Å) indicating a strong π -donation via the unoccupied orbital at the boron atom. Another evidence for a σ - and π -donation of the ligand is the trigonal arrangement at the boron atom.

Y-BH₂ was treated with different hydride abstraction reagents in order to obtain cationic boron species. The ³¹P{¹H}-NMR-spectrum revealed the formation of several multiplets indicating dimerization and oligomerization. Nevertheless, the ¹¹B{¹H}-NMR-spectrum showed the formation of H(BC₆F₅)⁺ indicating the abstraction of hydride atoms from **Y-BH₂**. Future work will focus on the isolation and fully characterization of **Y-BH₂** before starting with the abstraction of hydride atoms.

Subsequently, potassium ylide **Y-K** was used to stabilize tetrylenes and was thus treated with 0.5 and one equivalent of GeCl₂·Dioxane, respectively (figure 5.11.).

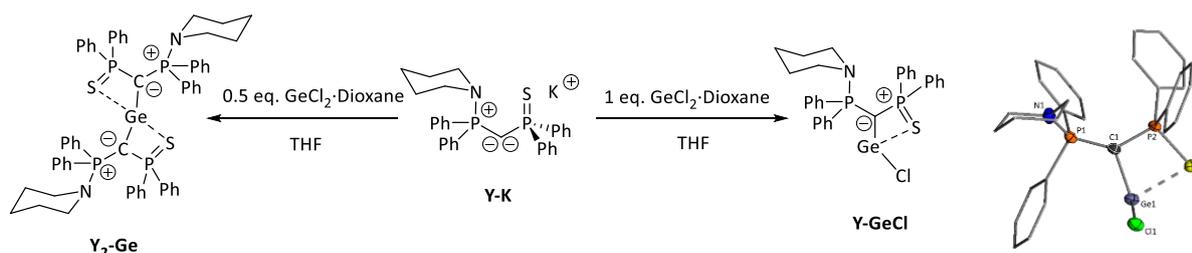


Figure 5.11. Left: Synthesis of **Y₂-Ge** and **Y-GeCl**; right: Molecular structure of **Y-GeCl**.

The ³¹P{¹H}-NMR-spectrum indicates the successful synthesis of the mono- and di-ylide substituted germylenes. The molecular structure of **Y-GeCl** showed the coordination of the carbanionic carbon atom and the sulfur atom of the thiophosphoryl moiety to the metal center. The germanium atom is coordinated in a chelating fashion leading to the formation of a planar four-membered ring. As shown in **Y-GeCl**, ylides are suitable for the stabilization of tetrylenes. The full characterization of the germylenes and the synthesis of further group 14-main group element compounds, such as stannylenes and plumbylenes is currently examined in our group.

Potassium ylide **Y-K** was stoichiometrically treated with Chlorodiphenylphosphane in order to obtain ylide-substituted phosphanes (YPhos) (figure 5.12.).

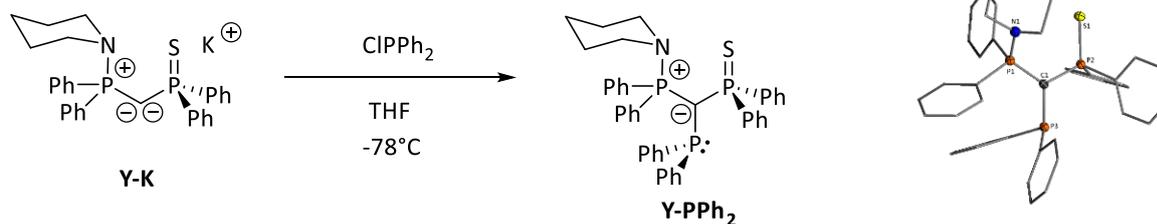


Figure 5.12. Left: Synthesis of **Y-PPh₂**; right: Molecular structure of **Y-PPh₂**.

Unfortunately, no further reactivity towards transition metal complexes and their catalytic activity of the respective complexes could be achieved due to time limitations. Especially the steric bulk of the introduced phosphanes can be modulated by exchanging the substituents at the phosphane phosphorous atom. This leads to great potential of YPhos in gold- and palladium catalyzed reactions.

Finally, the syntheses of gold complexes was addressed by using potassium ylide **Y-K**. Therefore, the ylide was reacted with stoichiometric amounts of ClAu(tht) (figure 5.13.). The formation of a dimeric structure was validated by the presence of an AA'BB' spin system in the ³¹P{¹H}-NMR-spectrum and by the obtained molecular structure.

The gold atom binds to the ylidic carbon atom and is additionally stabilized by a nearly linear arrangement (C1—Au1—S1' = 174.39(13) °) of the sulfur atom of the dimeric unit. The aurophilic interaction leads to a further stabilization (Au—Au-distance: 3.0379(3) Å). The ylidic carbon atom in **Y-Au** exhibits pyramidal geometry with the sum of the angles around this atom being 348.7(2) °. Therefore, this compound can be rather described as a gold-yliide complex than a phosphonium-substituted gold-carbene complex.

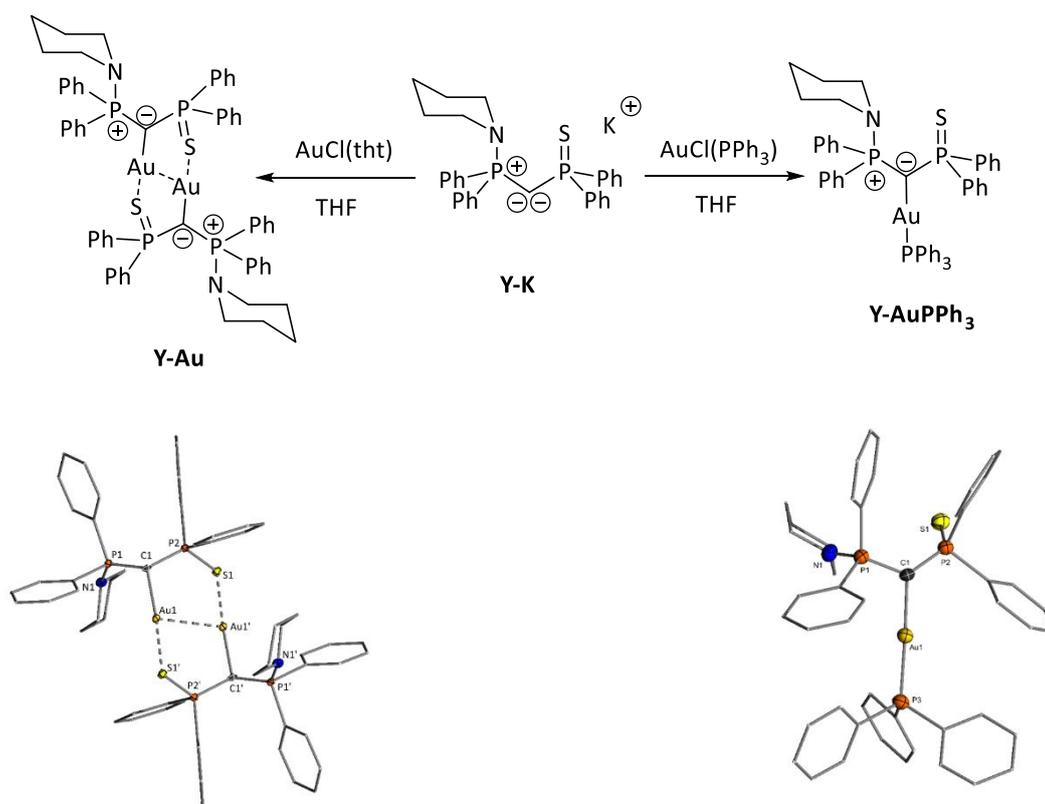


Figure 5.13. Top: Syntheses of **Y-Au** and **Y-AuPPh₃**; bottom left: Molecular structure of **Y-Au**; bottom right: Molecular structure of **Y-AuPPh₃**

Treating **Y-K** with ClAuPPh_3 results in a monomeric structure due to the stronger donation of the phosphane ligand. The gold atom is solely coordinated by the carbanionic carbon atom and the phosphane ligand in a nearly linear geometry ($178.25(15)^\circ$). The central carbon atom exhibits a pyramidal geometry. Consequently, **Y-AuPPh₃** can be described as gold-ylidide complex.

In this work, bisylide **B** and ylide **Y** have shown great potential in main group element chemistry and were found to be suitable for the stabilization of low valent main group element compounds. Furthermore, remarkable structural coordination modes were found in gold complexes. Additionally, **B** was found to be promising in the gold(I) catalyzed hydroamination reaction, since the activity of the catalysts could be increased by the presence of Lewis acids.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen und analytische Methoden

Reaktionsbedingungen: Alle chemischen Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon (99.999%) durchgeführt.

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel Acetonitril, Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Chloroform, Benzol und Toluol wurden mittels eines MBraun Solvent-Purification-System (SPS 800) absolutiert und unter Argonatmosphäre über Molsieb 4 Å bzw. 3 Å aufbewahrt.

Reagenzien: Alle verwendeten Reagenzien wurden als Handelsprodukte, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der Lithiumbasen wurden vor Verwendung gegen Diphenylessigsäure titriert. Alle Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen Chemetall GmbH, Sigma-Aldrich GmbH, Acros, ABCR, Heraeus, Alfa Aesar, Rockwood Lithium oder Umicore. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel C₆D₆, CDCl₃, CD₂Cl₂, CD₃CN, d₇-DMF, d₈-THF, d₆-DMSO oder d₈-Toluol waren Handelsprodukte der Firmen Euroisotop, Sigma-Aldrich oder Deutero GmbH.

IR-Spektren: Gerät: ThermoScientific Nicolet iS5 der Firma ThermoFisher. Verwendetes Programm: Omnic. Lösungen wurden in einer Specac "Omni-cell" mit KBr Platten und einem 0.1 mm Abstandshalter aufgenommen.

NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-III- 400 (400.3 MHz), DPX-250 (250.1 MHz) und DPX-200 (200.1 MHz) der Firma Bruker; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, 25 °C. Locksubstanzen (interner Standard): ¹H-NMR: C₆D₆ (δ = 7.16 ppm), CDCl₃ (δ = 7.26 ppm), CD₂Cl₂ (δ = 5.32 ppm), CD₃CN (δ = 1.94 ppm), d₇-DMF (δ = 8.03 ppm), d₈-THF (δ = 3.58 (1.72)), , d₈-Toluol (δ = 2.08); ¹³C- NMR: C₆D₆ (δ = 128.06 ppm), CDCl₃ (δ = 77.16 ppm), CD₂Cl₂ (δ = 53.84 ppm), CD₃CN (δ = 1.32 ppm), d₇-DMF (δ = 163.15 ppm), d₈-THF (δ = 67.21 ppm), d₈-Toluol (δ = 20.43 ppm); ¹¹B-NMR: Externer Standard: BF₃·OEt₂ in CDCl₃ 15% v/v; ³¹P{¹H}-NMR: Externer Standard: 85% H₃PO₄; Alle ¹³C-, ¹¹B- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H)} aufgenommen (sofern nicht anders angegeben). Bei den Signalen im ¹³C-, ¹¹B- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ-Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben (ⁿJ_{XY}: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen

fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett von Dubletts, m = Multiplet, br = Breites Signal. Die Zuweisung der Signale erfolgte auf Basis von HSQC, HMBC-, APT- und DEPT135- NMR-Spektren und durch den Vergleich mit Verbindungen aus der Literatur.

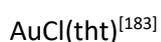
Elementaranalysen: Gerät: Elementar vario MICRO-cube der Firma *Elementar*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Oxford SuperNova (Cu-microsource, Atlas detector) und Oxford Synergy (Cu-microsource, CCD plate detector). Verwendete Programme: SHELXL14/SHELXL18/3^[166] (Strukturverfeinerung), CrysAlisPro (Agilent Technologies, Version 1.171.40.20a; Datensammlung, Zellbestimmung, Absorptionskorrektur).

DFT-Rechnungen:

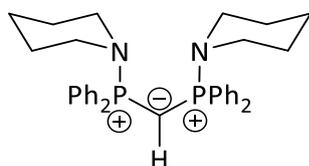
Alle quantenchemischen Berechnungen dieser Arbeit wurden von Dr. L. T. Scharf und Henning Steinert ohne Symmetriebeschänkungen durchgeführt. Die Startkoordinaten zur Strukturoptimierung wurden mit *GaussView 3.0*^[167] oder *Gaussview 6.0*^[168] erstellt, wenn es nicht möglich war geeignete Startstrukturen aus kristallographischen Daten zu erhalten. Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie mit den Programmen *Gaussian 09 Revision E.01*^[169] oder *Gaussian16 Revision C.01*^[170] durchgeführt. Strukturoptimierungen wurden mit dem BP86-Funktional^[171,172] und dem def2svp-Basissatz^[173] durchgeführt. Für Rhodium wurde das MWB28^[174] ECP wie in *Gaussian* implementiert verwendet. Außerdem wurde GRIMMES D3 Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson Dämpfung genutzt.^[175] Die Frequenzberechnung auf demselben theoretischen Niveau lieferte keine imaginären Frequenzen für den Grundzustand.^[176] Single point Rechnungen wurden auf BP86^[171,172]/def2tzvp^[173]-Niveau mit dem MWB28^[174] ECP für Rh durchgeführt. NBO Analysen wurden mit NBO Version 7.0 durchgeführt.^[177] Für die graphische Darstellung wurden *Chemcraft 3D*^[178] und *Gimp*^[179] genutzt.

Die folgenden Verbindungen wurden in Analogie zu Literaturvorschriften synthetisiert:



6.2. Synthesevorschriften

6.2.1. Synthese von **B-H**



In einen ausgeheizten 50 mL Schlenk Kolben wurden 1.34 g (1.91 mmol) von Verbindung **114** vorgelegt und in 25 mL DCM aufgenommen. In einem weiteren Kolben wurden 0.38 mL (3.79 mmol) Piperidin und 1.93 mL (5.69 mmol) Trihexylamin in 10 mL DCM vereinigt. Die Mischung bestehend aus Piperidin und Trihexylamin wurde langsam über einen Tropftrichter zu der Suspension aus Verbindung **114** in DCM getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das entstehende viskose gelbe Öl wurde in 10 mL THF gelöst. Nachdem 15 mL Pentan hinzugegeben wurden, fiel ein leicht gelber Feststoff aus der Lösung aus. Die überstehende Lösung wurde abfiltriert und der entstandene Feststoff wurde zehnmal mit kleinen Mengen (3 mL) warmen THF (60 °C) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte **B-H** als hellgelber Feststoff erhalten werden (642 mg, 1.03 mmol, 54%).

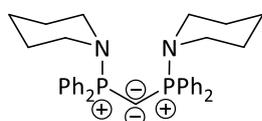
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM}-d_2$) δ = 7.73 – 7.55 (t, 4H, $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.51–7.33 (m, 16H $\text{CH}_{\text{PPh,ortho/meta}}$), 3.10–2.84 (m, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 2.07 (t, J = 6.4 Hz, 1H, PCHP), 1.66–1.51 (m, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.50–1.36 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, $\text{DCM}-d_2$) δ = 133.4 (s, PPh_{para}), 132.4 (dd, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.1 Hz, $^5J_{\text{CP}}$ = 1.4 Hz, PPh_{meta}), 129.7 (dd, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.4 Hz, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.2 Hz, $\text{PPh}_{\text{ortho}}$), 126.82 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 117 Hz, $^3J_{\text{CP}}$ = 4.3 Hz, PPh_{ipso}), 46.8 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) 26.3 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 24.6 (s, ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$)), 7.27 (t, $^1J_{\text{CP}}$ = 143.3 Hz P-C-P) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, $\text{DCM}-d_2$) δ = 39.7 (s) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{P}_2\text{Br}$: berechnet.: C, 66.56; H, 6.54; N, 4.44. gefunden: C, 66.22; H, 6.55; N, 4.46.

6.2.2. Synthese von **B**



300 mg (0.48 mmol) von Verbindung **B-H** wurden in 10 mL trockenem THF gelöst. Die farblose Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 96 mg (0.48 mmol) KHMDS in 7 mL trockenem THF wurde langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde für 2 Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der hellgelbe Feststoff wurde dreimal mit jeweils 5 mL Pentan gewaschen und nach dem Trocknen konnte **B** als hellgelber Feststoff erhalten werden (246 mg, 0.45 mmol, 94%).

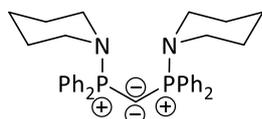
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{THF}-d_8$) δ = 7.9–7.78 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{PPh,para/ortho}}$), 7.29–7.16 (m, 12H $\text{CH}_{\text{PPh,ortho/meta}}$), 2.87–2.66 (br, s, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.55–1.35 (br, s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, $\text{THF}-d_8$) δ = 138.3 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 57.9 Hz, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.1 Hz, PPh_{ipso}) 132.9 (dd, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.1 Hz, $^5J_{\text{CP}}$ = 1.1 Hz, PPh_{meta}), 129.8 (s, PPh_{para}), 128.2 (dd, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.0 Hz, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.3 Hz, $\text{PPh}_{\text{ortho}}$), 46.8 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) 27.5 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 26.3 (s, ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$)), 15.6 (t, $^1J_{\text{CP}}$ = 172.6 Hz, P-C-P) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) $\delta = 12.5$ (s) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2$: berechnet: C: 76.34, H: 7.32, N: 5.09, P: 11.25. gefunden: C, 76.04; H, 6.94; N, 4.89.

6.2.3 „One-Pot“-Synthese von **B**

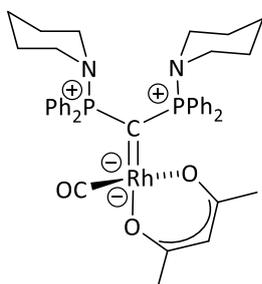


2.00 g von **114** (2.84 mmol) wurden in 30 mL trockenem Toluol suspendiert.

In einem weiteren Schlenk Kolben wurden Piperidin (0.56 mL, 5.68 mmol) und Trihexylamin (2.89 mL, 8.52 mmol) in 20 mL trockenem Toluol gerührt und

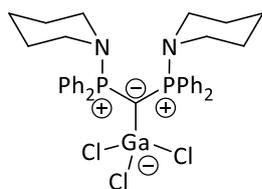
nach kurzer Zeit innerhalb von 15 min über einen Tropftrichter zur Suspension aus **114** in Toluol gegeben. Daraufhin ging der gesamte Feststoff in Lösung. Das Gemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 0.205 g NaH (8.52 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 18 h gerührt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, der von der überstehenden Lösung abgetrennt und zweimal mit jeweils 20 mL trockenem Pentan gewaschen wurde. Im Anschluss wurde der farblose Feststoff in trockenem THF aufgenommen, auf -78°C gekühlt und 0.222 g NaNH_2 (5.58 mmol) in 5 mL trockenem THF hinzugegeben. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur kommen lassen und für weitere 18 h gerührt. Die entstandene leuchtend gelbe Lösung wurde vom farblosen Feststoff abgetrennt und im Vakuum entfernt. Der entstehende Feststoff wurde in 30 mL trockenem Cyclohexan aufgenommen und von dem entstehenden farblosen Feststoff entfernt. Nach dem Trocknen im Vakuum konnte **B** als Reinstoff isoliert werden (1.26 g, 2.3 mmol, 81%). ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektroskopie validierten die Reinheit des Produktes (siehe 5.2.2).

6.2.4. Synthese von **B-[Rh(CO)(acac)]**



Ein J-Young-NMR Röhrchen wurde mit 30 mg (0.05 mmol) von Verbindung **B** befüllt und dazu 14.0 mg (0.05 mmol) $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ hinzugegeben. Dazu wurden 0.5 mL trockenes THF gegeben und die Lösung für eine Stunde geschüttelt. Die dunkelgrüne Lösung wurde anschließend NMR spektroskopisch untersucht und ergab ein 1:1 Gemisch aus **B-[Rh(CO)(acac)]** und **B-H**. Weitere Aufreinigungsversuche führten nicht zum Erfolg.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, $\text{DCM}-d_2$) $\delta = 32.9$ (d, $^2J_{\text{PRh}} = 6.6$ Hz) ppm.

6.2.5. Synthese von **B-GaCl₃**

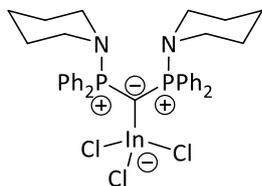
Ein J-Young-NMR Röhrchen wurde mit 30 mg (0.05 mmol) von Verbindung **B** befüllt und dazu 9.6 mg (0.05 mmol) GaCl₃ hinzugegeben. Dazu wurde 0.5 mL THF gegeben und das NMR-Röhrchen für eine Stunde geschüttelt. Im Anschluss war ein farbloser Niederschlag zu beobachten. Die überstehende

THF-Lösung wurde vorsichtig mit einer Pipette abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit 0.5 mL Pentan gewaschen. Der farblose Feststoff **B-GaCl₃** wurde im Vakuum getrocknet und isoliert (24 mg, 0.033 mmol, 66%).

¹H NMR (400 MHz, DCM-*d*₂) δ = 7.64–7.52 (m, 8H, CH_{PPh,meta}), 7.52–7.42 (m, 4H CH_{PPh,para}), 7.41–7.3 (m, 8H, CH_{PPh,para}), 3.20–2.99 (br,s, 8H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 2.07 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H, PCHP), 1.64–1.51 (br, s, 4H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.50–1.33 (m, 8H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, DCM-*d*₂) δ = 133.9 (dd, ³*J*_{CP} = 4.7 Hz, ⁵*J*_{CP} = 1.2 Hz, PPh_{meta}), 132.2 (s, PPh_{para}), 130.5 (dd, ¹*J*_{CP} = 108.8 Hz, ³*J*_{CP} = 3.7 Hz, PPh_{ipso}), 128.8 (dd, ²*J*_{CP} = 6.6 Hz, ⁴*J*_{CP} = 1.1 Hz, PPh_{ortho}), 48.7 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 26.5 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 24.9 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 12.6 (t, ¹*J*_{CP} = 91.8 Hz P-C-P) ppm.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, DCM-*d*₂) δ = 44.3 (s) ppm.

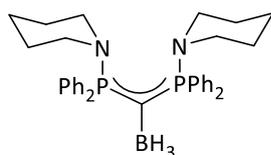
6.2.6. Synthese von **B-InCl₃**

Ein J-Young NMR Röhrchen wurde mit 30 mg (0.05 mmol) von Verbindung **B** befüllt und dazu 12.0 mg (0.05 mmol) InCl₃ hinzugegeben. Dazu wurde 0.5 mL trockenes THF gegeben und das NMR-Röhrchen für eine Stunde geschüttelt. Im Anschluss war ein farbloser Niederschlag zu beobachten. Die

überstehende THF-Lösung wurde vorsichtig mit einer Pipette abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit 0.5 mL Pentan gewaschen. Der entstandene farblose Feststoff war ein Gemisch aus **B-InCl₃** und **B-H**. Mittels ³¹P{¹H} NMR Spektroskopie konnte das Auftreten von 10% protonierter Spezies ermittelt werden.

¹H NMR (400 MHz, DCM-*d*₂) δ = 7.60–7.32 (br, m, 20H, CH_{PPh}), 2.95–2.85 (br, s, 8H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.96 (t, 0.25H, PCHP), 1.45–1.18 (br, m, 12H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, DCM-*d*₂) δ = 42.5 (s) ppm.

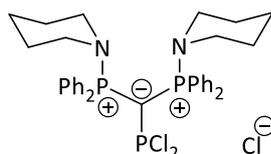
6.2.7. Synthese von **B-BH₃**


30 mg **B** (0.05 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 1 mL trockenen THF gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus 6.4 mg 1,2-Bis(tert-butylthio)ethan-diboran (0.05 mmol) in trockenem THF hinzugegeben wobei sich die anfänglich hellgelbe Lösung dunkelgelb verfärbte. Die Lösung wurde weitere 30 min gerührt, im Vakuum getrocknet und dreimal mit jeweils 3 mL Pentan gewaschen. **B-BH₃** konnte nicht als Reinstoff isoliert werden.

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 7.74-7.62 (m, 8H, CH_{PPh₂,meta}), 7.09-7.94 (m, 12H, CH_{PPh₂,ortho/para}), 3.24-3.03 (br, 8H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.51-1.34 (br,s, 12H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, THF-*d*₈): δ = -24.6 (q, ¹J_{BH} = 98.3 Hz) ppm.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ = 40.2 (s) ppm.

 6.2.8. Synthese von **B-PCl₂**


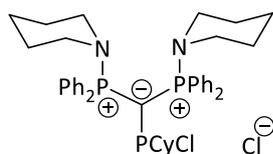
Zu einer Lösung von **B** (100 mg, 0.18 mmol) in 5 mL trockenem THF wurde unter Rühren tropfenweise frisch destilliertes Phosphortrichlorid (0.015 mL, 0.18 mmol) hinzugegeben. Unmittelbar nach Zugabe des Phosphors entfärbte sich die anfänglich gelbe Lösung. Nach kurzer Zeit fiel ein farbloser Feststoff aus, der zweimal mit jeweils 3 mL trockenem THF und im Anschluss zweimal mit 3 mL Pentan gewaschen wurde. Nach dem Trocknen unter Vakuum konnte **B-PCl₂** als farbloser Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden (100.3 mg, 0.15 mmol, 81%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.61-7.53 (m, 4H, CH_{PPh₂,para}), 7.46-7.34 (m, 16H, CH_{PPh₂,ortho/meta}), 3.24-3.02 (br,s, 8H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.7-1.44 (br, 12H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.5 (s, PPh_{para}), 134.0 (m, PPh_{meta}), 130.0 (t, ²J_{CP} = 6.3 Hz, PPh_{ortho}), 125.0 (dd, ¹J_{CP} = 107.5 Hz, ³J_{CP} = 2.3 Hz, PPh_{ipso}), 49.6 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 26.4 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 24.4 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ = 172.2 (t, ²J_{PP} = 106.7 Hz, 1P, PCl₂), 43.9 (d, ²J_{PP} = 106.7 Hz, 2P, PPh₂) ppm.

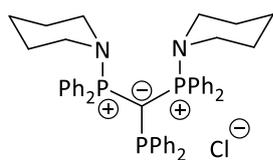
Elementaranalyse für C₃₅H₄₀N₂P₃Cl₃: berechnet: C, 61.1; H, 5.86; N, 4.07. gefunden: C, 61.35, H, 5.94; N, 4.3.

6.2.9 Synthese von **B-PCyCl**

Zu einer Lösung von **B** (100 mg, 0.18 mmol) in 5 mL trockenem THF wurde unter Rühren tropfenweise frisch destilliertes Cyclohexyldichlorophosphan (0.028 mL, 0.18 mmol) hinzugegeben. Unmittelbar nach Zugabe des Phosphans entfärbte sich die anfänglich gelbe Lösung. Nach 2 h fiel ein farbloser Feststoff aus, der zweimal mit jeweils 3 mL trockenem THF und im Anschluss zweimal mit 3 mL Pentan gewaschen wurde. Nach dem Trocknen unter Vakuum konnte **B-PCyCl** als farbloser Feststoff isoliert werden (98.9 mg, 0.13 mmol, 74%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.84-7.26 (m, 20H, CH_{Ph}), 3.36-2.8 (br, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.82-1.27 (br, m, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) + $\text{PCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 0.98-0.45 (br, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ = 121.3 (br, d, $^2J_{\text{PP}}$ = 154.9 Hz, PCyCl), 45.3 (br, NPPH_2) ppm.

6.2.10. Synthese von **B-PPh₂**

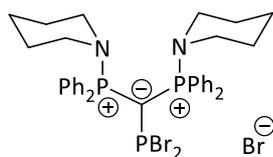
Zu einer Lösung von **B** (100 mg, 0.18 mmol) in 5 mL trockenem THF wurde unter Rühren tropfenweise frisch destilliertes Chlorodiphenylphosphan (0.032 mL, 0.18 mmol) hinzugegeben. Unmittelbar nach Zugabe des Phosphans entfärbte sich die anfänglich gelbe Lösung. Nach 12 h fiel ein farbloser Feststoff aus, der zweimal mit jeweils 3 mL trockenem THF und im Anschluss zweimal mit 3 mL Pentan gewaschen wurde. Nach dem Trocknen unter Vakuum konnte **B-PPh₂** als farbloser Feststoff isoliert werden (96.0 mg, 0.13 mmol, 72%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.78-7.42 (br, 4H, $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.39-7.27 (br, 16H, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho/meta}}$), 7.25-7.2 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{PPh}_2,para}$), 7.18-7.1 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{PPh}_2,meta}$), 6.94-6.85 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{PPh}_2,ortho}$), 3.15-3.05 (br, s, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.72-1.64 (br, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.62-1.55 (br, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 133.0 (m, $\text{NPPH}_{\text{meta}}$), 132.7 (s, $\text{PPh}_{2,para}$), 132.1 (s, $\text{NPPH}_{\text{meta}}$), 131.9 (s, $\text{NPPH}_{\text{ortho}}$), 128.9 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.9 Hz, $\text{PPh}_{2,meta}$), 127.9 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.1 Hz, $\text{PPh}_{2,ortho}$), 48.6 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 25.8 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 24.0 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ = 47.1 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 64.6 Hz, 2P, NPPH_2), -8.15 (t, $^2J_{\text{PP}}$ = 64.6 Hz, 1P, PPh_2) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{P}_3\text{Cl}$: berechnet: C, 73.19; H, 6.53; N, 3.63. gefunden: C, 72.63; H, 6.53; N, 4.27.

6.2.11 Synthese von **B-PBr₂**


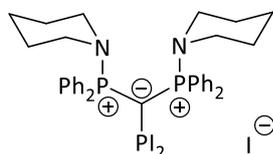
Zu einer Lösung von **B** (100 mg, 0.18 mmol) in 5 mL trockenem THF wurde unter Rühren tropfenweise Phosphortribromid (0.017 mL, 0.18 mmol) hinzugegeben. Unmittelbar nach Zugabe des Phosphors entfärbte sich die anfänglich gelbe Lösung. Nach kurzer Zeit fiel ein farbloser Feststoff aus, der zweimal mit jeweils 3 mL trockenem THF und im Anschluss zweimal mit 3 mL Pentan gewaschen wurde. Nach dem Trocknen unter Vakuum konnte **B-PBr₂** als farbloser Feststoff isoliert werden (113.8 mg, 0.14 mmol, 77%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.69-7.63 (m, 4H, CH_{PPh,para}), 7.58-7.43 (m, 16H, CH_{PPh,ortho/meta}), 3.3-3.17 (br,s, 8H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.78-1.55 (br, 12H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.6 (s, PPh_{para}), 134.0 (m, PPh_{meta}), 130.0 (t, ²J_{CP} = 6.3 Hz, PPh_{ortho}), 125.0 (dd, ¹J_{CP} = 107.5 Hz, ³J_{CP} = 2.3 Hz, PPh_{ipso}), 49.6 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 26.4 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 24.3 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

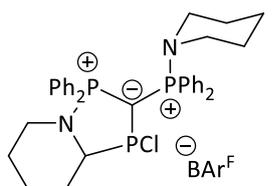
³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ = 161.2 (t, ²J_{PP} = 112.0 Hz, 1P, PBr₂), 44.4 (d, ²J_{PP} = 112.0 Hz, 2P, PPh₂) ppm.

Elementaranalyse für C₃₅H₄₀N₂P₃Br₃: berechnet: C, 51.18; H, 4.91; N, 3.41. gefunden: C, 50.32; H, 5.045; N, 3.44.

 6.2.12 Synthese von **B-PI₂**


Zu einer Lösung von **B-PI₂** (100 mg, 0.15 mmol) in 5 mL trockenem DCM wurde unter Rühren tropfenweise TMSI (0.020 mL, 0.15 mmol) hinzugegeben. Die farblose Lösung wurde 1 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde jeweils dreimal mit 3 mL THF und 3 mL Pentan gewaschen.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ = 107.6 (t, ²J_{PP} = 117.8 Hz, 1P, PI₂), 43.1 (d, ²J_{PP} = 117.8 Hz, 2P, PPh₂) ppm.

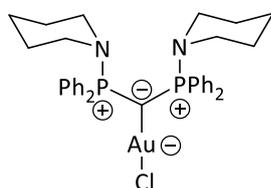
 6.2.13 Synthese von **B-PCI(CH_{Akt})**


Ein J-Young-NMR Röhrchen wurde mit 30 mg (0.04 mmol) von Verbindung **B-PI₂** und 77.3 mg (0.08 mmol) NaBAR₄ befüllt und in 0.5 mL trockenem DCM gelöst. Das NMR-Röhrchen wurde 5 min geschüttelt, wobei das Ausfallen eines feinen Feststoffs (NaCl) zu beobachten war. Die überstehende Lösung wurde vom NaCl abgetrennt und NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ = 129.9 (dd, ²J_{PP} = 14 Hz + ²J_{PP} = 76.5 Hz, 1P, ClP(CH-Akt)), 59.7 (dd, ²J_{PP} = 14 Hz + ²J_{PP} = 57.6 Hz, 1P, N(CH-Akt)PPh₂), 41.1 (dd, ²J_{PP} = 57.6 Hz + ²J_{PP} = 76.5 Hz, NPh₂) ppm.

Um optimierte Reaktionsbedingungen für die Chloridabstraktion zu ermitteln, wurde die in 5.2.X beschriebene Reaktion mit 1,2,3 und 5 Äquivalenten eines Halogenabstraktionsreagenz durchgeführt. Als Halogenabstraktionsreagenz wurden $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$, AlCl_3 , $\text{NaBAR}^{\text{Cl}_4}$, NaBF_4 und AgBF_4 in der oben beschriebenen Stöchiometrie zu **B-PCl₂** hinzugegeben. Die Reaktionen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Dazu wurde DCM, THF, Acetonitril, Toluol und Pyridin verwendet. Nach der Zugabe von $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ und AlCl_3 wurde die jeweilige Reaktion unmittelbar nach der Zugabe des Abstraktionsreagenz und nach 24 h untersucht. Dies führte zu keiner Veränderung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum. Zur Umsetzung von **B-PCl₂** mit 3 Äquivalenten $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ und AlCl_3 in DCM wurden 3, 5 und 10 Äquivalente Triethylamin hinzugegeben. Dies führte zu keiner selektiven Bildung eines Hauptproduktes und wurde daher verworfen. Die Umsetzung von **B-PCl₂** mit 3 Äquivalenten $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ in DCM wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen führten zum gleichen Produkt deren NMR-spektroskopische Daten in 5.2.X. dargestellt sind. Umsetzungen von **B-PBr₂** und **B-PI₂** mit 3 Äquivalenten $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ lieferten die gleichen Ergebnisse wie die Verwendung der chlorierten Spezies. Beste Ergebnisse konnten durch die Umsetzung von **B-PCl₂** mit 3 Äquivalenten $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ erreicht werden.

6.2.14 Synthese von **B-AuCl**



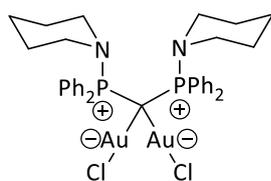
100 mg **B** (0.18 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 5 mL trockenem THF gelöst. Diese Lösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zeitgleich wurde in einem weiteren Schlenkrohr eine Lösung bestehende aus 58 mg $\text{ClAu}(\text{tht})$ (0.18 mmol) in 3 mL THF gelöst und ebenfalls auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Lösung der Goldverbindung wurde langsam innerhalb von 10 min zur Ligandlösung gegeben, woraufhin die gelbe Lösung farblos wurde. Das Gemisch wurde eine Stunde bei tiefen Temperaturen gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei tiefen Temperaturen entfernt. Der farblose Feststoff wurde weitere dreimal mit jeweils 3 mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen konnte **B-AuCl** als Reinstoff isoliert werden (115.6 mg, 0.15 mmol, 82%).

^1H NMR (400 MHz, THF- d_8) δ = 7.63-7.54 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{PPh,meta}}$), 7.24-7.16 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{PPh,para}}$), 7.13-7.06 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{PPh,ortho}}$), 3.1-2.94 (br, s, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.54-1.38 (br, 12H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, THF- d_8) δ = 132.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 55.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{CP}} = 2.4\text{ Hz}$, PPh_{ipso}), 132.4 (t, $^3J_{\text{CP}} = 5.3\text{ Hz}$, PPh_{meta}), 130.3 (s, PPh_{para}), 127.6 (t, $^2J_{\text{CP}} = 6.0\text{ Hz}$, $\text{PPh}_{\text{ortho}}$), 46.5 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 26.2 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 25.4 (s, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) δ = 34.7 (s) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_2\text{AuCl}$: berechnet: C: 53.68, H: 5.15, N: 3.58. gefunden: C, 53.55; H, 5.134; N, 3.53.

6.2.15. Synthese von **B-(AuCl)₂**


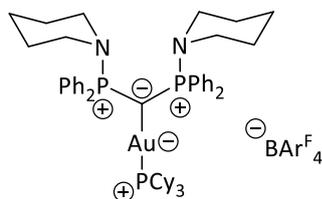
100 mg **B** (0.18 mmol) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 5 mL trockenem THF gelöst. Diese Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zeitgleich wurde in einem weiteren Schlenkrohr eine Lösung bestehende aus 116 mg ClAu(tht) (0.36 mmol) in 6 mL THF gelöst und ebenfalls auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die Lösung der Goldverbindung wurde langsam innerhalb von 10 min zur Ligandlösung gegeben, woraufhin die gelbe Lösung farblos wurde. Das Gemisch wurde eine Stunde bei tiefen Temperaturen gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei tiefen Temperaturen entfernt. Der farblose Feststoff wurde weitere dreimal mit jeweils 3 mL Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen konnte **B-(AuCl)₂** als Reinstoff isoliert werden (142.6 mg, 0.14 mmol, 78%).

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 8.16-8.08 (m, 8H, *CH*_{PPh,meta}), 7.41-7.35 (m, 4H, *CH*_{PPh,para}), 7.30-7.22 (m, 8H, *CH*_{PPh,ortho}), 3.06-2.94 (br, s, 8H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.34-1.13 (br, 12H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, THF-*d*₈) δ = 133.4 (t, ³*J*_{CP}= 5.4 Hz, PPh_{meta}), 132.0 (s, PPh_{para}), 128.3 (t, ²*J*_{CP}= 6.0 Hz, PPh_{ortho}), 48.3 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 25.4 (s, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

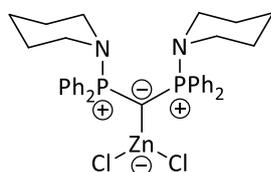
³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ = 39.9 (s) ppm.

Elementaranalyse für C₃₅H₄₀N₂P₂Au₂Cl₂: berechnet: C, 41.4; H, 3.97; N, 2.67. gefunden: C, 41.03; H, 3.93; N, 2.69.

 6.2.16. Synthese von **B-AuPCy₃**


200 mg **B-AuCl** (0.26 mmol) wurden in 10 mL trockenem THF gelöst und auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurden stöchiometrische Mengen NaBARF₄ (227 mg, 0.26 mmol) in 5 mL trockenem THF gegeben und die Lösung für 5 min gerührt. Im Anschluss wurde dazu eine Lösung aus 21.8 mg PCy₃ gegeben und die Lösung weitere 30 min bei tiefen Temperaturen gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde der erhaltene farblose Feststoff dreimal mit jeweils 5 mL Pentan gewaschen. **B-AuPCy₃** konnte nicht als Reinstoff isoliert werden.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ = 57.7 (t, ³*J*_{PP}= 6.7 Hz, PCy₃), 37.6 (d, ³*J*_{PP}= 6.7 Hz) ppm.

 6.2.17. Synthese von **B-ZnCl₂**


Ein J-Young NMR Röhrchen wurde mit 30 mg (0.05 mmol) von Verbindung **B** befüllt und dazu 7.5 mg (0.05 mmol) ZnCl₂ hinzugegeben. Dazu wurde 0.5 mL trockenes THF gegeben und das NMR-Röhrchen für eine Stunde geschüttelt. Im Anschluss war ein farbloser Niederschlag zu beobachten. Die

überstehende THF-Lösung wurde vorsichtig mit einer Pipette abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit 0.5 mL Pentan gewaschen. Der entstandene farblose Feststoff war ein Gemisch aus **B-ZnCl₂** und **B-H**. Mittels ³¹P{¹H} NMR Spektroskopie konnte das Auftreten von 10% protonierter Spezies ermittelt werden.

¹H NMR (400 MHz, DCM-*d*₂) δ 7.55-7.2 (m, 20H, CH_{PPH}), 3.05-2.92 (br, s, 8H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.43 (br, s, 12H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, DCM-*d*₂) δ= 38.9 (s) ppm.

6.2.18. Durchgeführte Umsetzungen zur Darstellung N-koordinierter Metallkomplexe

Zur Darstellung N-koordinierter Metallkomplexe wurde **B** mit stöchiometrischen Mengen der entsprechenden Metallverbindung umgesetzt und mit Hilfe von ³¹P-NMR-Spektroskopie analysiert. Da ein Singulettsignal bei einer Verschiebung um 40 ppm für eine Koordination des ylidischen Kohlenstoffatoms spricht, ohne eine Koordination der Stickstoffatome, wurde von der Isolierung dieser Verbindung Abstand genommen.

ZrCl₄: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 39.7 (s) ppm. → Bildung von **B-H**

Zirconocendichlorid: ³¹P-NMR δ= 40.4 (s) ppm. (30% Umsatz, 70% **B**)

PbCl₂: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 12.6 (s) ppm. → **B**, Löslichkeitsprobleme, keine Reaktion

PbCl₂: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, DCM-*d*₂) δ= 39.7 (s) ppm. → **B-H**

Titanocendichlorid: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 12.6 (s) ppm. → **B**, keine Reaktion; 30 min im Ultraschallbad: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 39.6 (s) ppm → **B-H**.

NiCl₂(PMe₃)₂: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 12.6 (s) ppm. → **B**, keine Reaktion

YCl₃ in Toluol: ³¹P-NMR δ= 12.6 (s) ppm. → **B**, keine Reaktion, 30 min im Ultraschallbad: ³¹P-NMR δ= 39.7 (s) ppm. → **B-H**

YCl₃ in THF: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 40.3 (s) ppm.

CeCl₃: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 12.5 (s) ppm. → **B**, keine Reaktion.

NdCl₃: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 40.4 (s) ppm.

Mo(IV)Cl₄: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 41.2 (s) ppm.

Mo(V)Cl₅: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 39.8 (s) ppm. → **B-H**

WCl₄: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 39.7 (s) **B-H** (30%), 12.6 ppm (s) **B** (70%).

InCl₃ @Reflux in THF: ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ= 39.8 (s) ppm. → **B-H**

$\text{InCl}_3 + \text{ZnCl}_2$ in Toluol: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, Tol- d_8) $\delta = 12.6$ (s) ppm. → **B**

$\text{InCl}_3 + \text{ZnCl}_2$ in THF: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) $\delta = 42.5$ (s) **B-InCl₃** (30%), 39.7 (s) **B-H** (70%) ppm.

$\text{InCl}_3 + 2$ Äq. ZnCl_2 in THF: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) $\delta = 42.5$ (s) **B-InCl₃** (45%), 39.7 (s) **B-H** (55%) ppm.

$\text{InCl}_3 + 3$ Äq. ZnCl_2 in THF: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) $\delta = 42.5$ (s) **B-InCl₃** (15%), 39.7 (s) **B-H** (85%) ppm.

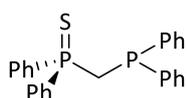
$\text{InCl}_3 + \text{AlCl}_3$: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) $\delta = 42.5$ (s) **B-InCl₃** (75%), 39.7 (s) **B-H** (25%) ppm.

$\text{InCl}_3 + \text{LiBr}$: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) $\delta = 42.5$ (s) **B-InCl₃** (64%), 39.7 (s) **B-H** (36%) ppm.

$\text{InCl}_3 + \text{CuCl}$: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) $\delta = 42.5$ (s) **B-InCl₃** (79%), 39.7 (s) **B-H** (21%) ppm.

$\text{InCl}_3 + \text{NaBAR}_4^{\text{F}}$: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) $\delta = 42.5$ (s) **B-InCl₃** (16%), 39.7 (s) **B-H** (84%) ppm.

6.2.19. Synthese von **126**

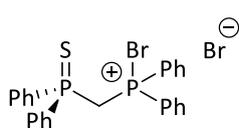


40 g Methylidiphenylphosphansulfid (0.17 mol) wurden in 400 mL THF gelöst und im Anschluss auf -78 °C gekühlt. Mit einem Tropftrichter wurden über einen Zeitraum von einer Stunde 123 mL *n*-BuLi (1.53 M in Hexan, 0.19 mol, 1.10 Äq) in die gekühlte

Lösung hinzugegeben, wodurch es zu einer Gelbfärbung der Lösung kam. Die Lösung wurde nach der Zugabe für weitere 2 h bei -78 °C gerührt. In einem weiteren Schlenkkolben wurden 40.1 mL Chlorodiphenylphosphan (0.22 mol, 1.30 Äq) in 150 mL THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Nachdem die lithiierte-Spezies 2 h rührte, wurde sie mittels Tropftrichter über einen Zeitraum von 1 h zur gekühlten Chlorodiphenylphosphan-Lösung hinzugegeben, welche sich dabei gelblich verfärbte. Die Lösung wurde anschließend für weitere 2 h bei -78 °C gerührt und danach innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur kommen lassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Es blieb ein gelbes, viskoses Öl als Rückstand zurück, welches in 400 ml DCM gelöst und für 1 h gerührt wurde, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel (LiCl). Die überstehende Lösung wurde in ein Schlenkrohr abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand über Nacht mit 300 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde das farblose Produkt **126** erneut zweimal mit jeweils 100 mL Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet (68.9 g, 0.15 mol, 89%).

^1H -NMR (400.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.77$ (m, 4H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 7.47 (m, 2H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,para}}$), 7.38 (m, 8H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,ortho}}$, $\text{PCH}_{\text{Ph,meta}}$), 7.27 (m, 6H; $\text{PCH}_{\text{Ph,ortho,para}}$), 3.25 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz, 2H; PCH_2P) ppm

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 40.0$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 77.3$ Hz, 1P; SPPH_2), -28.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 77.2$ Hz, 1P; PPh_2) ppm.

6.2.20. Synthese von **127**.

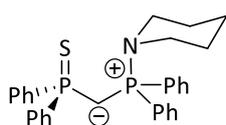
5.00 g von Verbindung **126** (12.2 mmol) wurden in 20 mL DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde mittels Spritze 124.5 μ L Brom (12.2 mmol) innerhalb von 5 Min langsam hinzugegeben. Beim Zutropfen fiel dabei ein farbloser Feststoff aus, der bei vollständiger Zugabe des Broms leicht gelblich wurde. Nach der Zugabe wurde die Suspension eine halbe Stunde mit Eisbadkühlung und anschließend eine weitere halbe Stunde bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende leicht gelbliche Feststoff zweimal mit jeweils 50 mL THF und anschließend einmal mit 50 mL Pentan gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und als farbloser Feststoff isoliert werden (5.14 g, 11.0 mmol, 91%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.33-8.22 (m, 4H; $\text{BrPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 8.10-7.99 (m, 4H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 7.72-7.64 (m, 2H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,para}}$), 7.54-7.45 (m, 4H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), 7.45-7.42 (m, 2H; $\text{BrPCH}_{\text{Ph,para}}$), 7.42-7.34 (m, 4 H; $\text{BrPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), 6.05 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 14.5 \text{ Hz} + 11.8 \text{ Hz}$, 2H; PCH_2P) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.7 MHz, CD_2Cl_2): δ = 136.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.6 \text{ Hz}$, 2C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,para}}$), 134.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.4 \text{ Hz}$, 4C; $\text{BrPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 132.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.3 \text{ Hz}$, 2C; $\text{BrPCH}_{\text{Ph,para}}$), 132.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.9 \text{ Hz}$, 4C; $\text{BrPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 131.6 (dd, $^1,^3J_{\text{CP}} = 85.9 \text{ Hz} + 3.6 \text{ Hz}$, 2C; $\text{BrPC}_{\text{Ph,ipso}}$), 130.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.1 \text{ Hz}$, 4C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), 129.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.5 \text{ Hz}$, 4C; $\text{BrPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), 120.0 (dd, $^1,^3J_{\text{CP}} = 85.4 \text{ Hz} + 1.4 \text{ Hz}$, 2C; $\text{SPC}_{\text{Ph,quartär}}$), 32.3 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 43.8 \text{ Hz} + 40.2 \text{ Hz}$, 1C; PCH_2P) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 49.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 10.5 \text{ Hz}$, 1P; BrPPh_2), 33.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 10.5 \text{ Hz}$, 1P; SPPh_2) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{SBr}_2$: berechnet: C, 52.11; H, 3.85; S, 5.56. gefunden: C, 52.26; H, 4.126; S, 5.585.

6.2.21. Synthese von **Y-H**.

28.7 g der bromierten Verbindung **127** (49.7 mmol) wurden in 400 mL DCM suspendiert und auf -90 °C gekühlt. In einem weiteren Schlenkcolben wurden 4.9 mL Piperidin (49.7 mmol) und 33.8 mL Trihexylamin (99.4 mmol) in 15 mL DCM gemischt und auf -78 °C gekühlt. Diese Lösung wurde innerhalb von 20 Minuten zu der Suspension aus Verbindung **127** in DCM zugetropft. Dabei gingen alle Komponenten in Lösung, die sich gelb verfärbte. Unter Rühren wurde die Lösung innerhalb von 2 h auf RT erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rückstand blieb ein gelbes, viskoses Öl zurück. Dieses

wurde in 350 mL THF gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. In einem weiteren Schlenkrohr wurden 19.8 g KHMDS (99.4 mmol, 2.00 Äq) in 300 mL THF gelöst und ebenfalls auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die KHMDS-Lösung wurde innerhalb von 20 Minuten zum Produktgemisch hinzugeetropt. Die resultierende Lösung wurde innerhalb von 3 h RT erwärmt. Der ausfallende farblose Feststoff (oxidierte Spezies) wurde von der überstehenden Lösung abgetrennt und verworfen. Das Lösungsmittel aus der resultierenden klaren Lösung wurde vollständig im Vakuum entfernt, wobei ein gelbes hochviskoses Öl zurückblieb. Zu diesem Rückstand wurden 4.8 g NaH (0.2 mol, 4.00 Äq) und 800 mL Cyclohexan hinzugegeben und die entstandene gelbe Lösung für 12 h gerührt und anschließend abfiltriert. Aus der daraus entstandenen klaren gelben Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wobei ein gelber Feststoff entstand. Dieser wurde zweimal mit 40 ml Hexan und zweimal mit 40 mL Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff isoliert werden (14.1 g, 28.2 mmol, 52%).

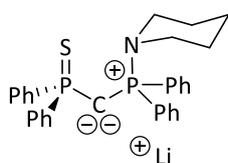
$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, THF- d_8): $\delta = 7.96\text{--}7.87$ (m, 4H; $\text{NPCH}_{\text{Ph,meta}}$), $7.86\text{--}7.79$ (m, 4H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,meta}}$), $7.44\text{--}7.38$ (m, 2H; $\text{NPCH}_{\text{Ph,para}}$), $7.37\text{--}7.30$ (m, 4H; $\text{NPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), $7.26\text{--}7.20$ (m, 6H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,ortho,para}}$), $3.14\text{--}3.05$ (m, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.84 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 3.78\text{ Hz} + 1.13\text{ Hz}$, 1H; PCHP), $1.61\text{--}1.54$ (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.7 MHz, THF- d_8): $\delta = 143$ (dd, $^{1,3}J_{\text{CP}} = 85.4\text{ Hz} + 4.21\text{ Hz}$, 2C; $\text{NPCH}_{\text{Ph,ipso}}$), 133 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.75\text{ Hz}$, 4C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 133 (dd, $^{1,3}J_{\text{CP}} = 110\text{ Hz} + 4.81\text{ Hz}$, 2C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,ipso}}$), 132 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.84\text{ Hz}$, 2C; $\text{NPCH}_{\text{Ph,para}}$), 132 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6\text{ Hz}$, 4C; $\text{NPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 130 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.84\text{ Hz}$, 2C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,para}}$), 129 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.3\text{ Hz}$, 4C; $\text{NPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), 128 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0\text{ Hz}$, 4C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), 47.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.98\text{ Hz}$, 2C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 27.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.69\text{ Hz}$, 2C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), $25.6\text{--}26.1$ (m, 1C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 16.9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 134.6\text{ Hz} + 107.7\text{ Hz}$, 1C; PCHP) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.1 MHz, THF- d_8): $\delta = 41.7$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 23.5\text{ Hz}$, 1P; NPPH_2), 33.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 23.5\text{ Hz}$, 1P; SPPH_2) ppm.

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{NP}_2\text{S}$: berechnet: C: 72.12, H: 6.25, N: 2.8, P: 12.4, S: 6.42. gefunden: C, 71.89; H, 6.101; N, 3.06.

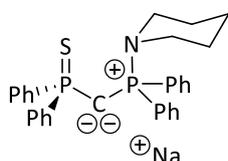
6.2.22. Synthese von Y-Li.



30 mg **Y-H** (0.06 mmol, 1.00 Äq) wurden in 5 mL THF gelöst. Die farblose Lösung wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und es wurde langsam $39\text{ }\mu\text{L}$ *n*-BuLi (1.53 M in Hexan) (0.06 mmol) hinzugegeben. Unmittelbar nach beendeter Zugabe konnte ein Farbumschlag nach dunkelgelb beobachtet werden. Das Vorliegen des Lithium-Ylidiids wurde mit Hilfe eines $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums der Reaktionslösung ermittelt.

^{31}P -NMR (162.1 MHz): $\delta = 25.4$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.5$ Hz, 1P; NPPH_2), 9.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.5$ Hz, 1P; SPPH_2) ppm.

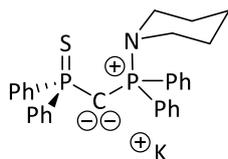
6.2.23. Synthese von **Y-Na**.



30 mg **Y-H** (0.06 mmol, 1.00 Äq) und 9.4 mg Natriumamid (0.24 mmol, 4 Äq.) wurden in einem Schlenkkolben mit Blasenzähler vorgelegt. Dazu wurden 5 mL THF gegeben. Das Gemisch wurde 16 h gerührt, wobei sich die Lösung langsam gelb färbte. Das Ende der Reaktion konnte durch die ausbleibende Gasentwicklung beobachtet werden. Danach wurde die gelbe Lösung vom überschüssigen Natriumamid abgetrennt. Das Vorliegen des Natrium-Ylids wurde mit Hilfe eines ^{31}P -NMR-Spektrums der Reaktionslösung ermittelt.

^{31}P -NMR (162.1 MHz): $\delta = 24.1$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 48.7$ Hz, 1P; NPPH_2), 7.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 48.7$ Hz, 1P; SPPH_2) ppm.

6.2.24. Synthese von **Y-K**



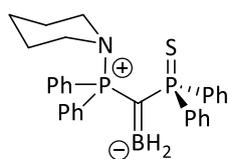
30 mg **Y-H** (0.06 mmol, 1.00 Äq) und 10.2 mg BenzK (0.09 mmol, 1.3 Äq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt. 1 ml Benzol wurde hinzugegeben und die Lösung wurde für 2 min gerührt bis eine klare rote Lösung entstand. Diese wurde vom überschüssigen BenzK abgetrennt und im Vakuum entfernt. Das metallierte Ylid **Y-K** konnte als orangefarbener Feststoff isoliert werden und mittels NMR-Spektroskopie und röntgenkristallographisch untersucht werden (26.6 mg, 89%, 0.05 mmol).

^1H -NMR (400.3 MHz, Benz- d_6): $\delta = 8.12$ - 8.03 (m, 4H; $\text{NPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 7.81 - 7.72 (m, 4H; $\text{SPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 7.17 - 6.98 (m, 12H; $\text{NPCH}_{\text{Ph,ortho,para}}$, $\text{SPCH}_{\text{Ph,ortho,para}}$), 2.81 - 2.70 (m, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.34 - 1.23 (m, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, Benz- d_6): $\delta = 147.2$ (dd, $^{1,3}J_{\text{CP}} = 80.54$ Hz + 6.6 Hz, 2C; $\text{NPCH}_{\text{Ph,ipso}}$), 137.4 (dd, $^{1,3}J_{\text{CP}} = 104.7$ Hz + 9.7 Hz, 2C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,quartär}}$), 131.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, 4C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 131.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, 4C; $\text{NPCH}_{\text{Ph,meta}}$), 128.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, 2C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,para}}$), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, 4C; $\text{SPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), 127.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, 2C; $\text{NPCH}_{\text{Ph,para}}$), 127.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, 4C; $\text{NPCH}_{\text{Ph,ortho}}$), 46.3 (s, 2C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 29.1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 102.0$ Hz + 81.9 Hz, 1C; PCP), 26.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.59$ Hz, 2C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 25.5 (s, 1C; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.1 MHz, Benz- d_6): $\delta = 18.5$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 62.4$ Hz, 1P; NPPH_2), 8.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 62.3$ Hz, 1P; SPPH_2) ppm.

6.2.25 Synthese von **Y-BH₂**.



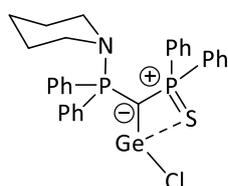
30 mg **Y-H** (0.06 mmol, 1.00 Äq) und 10.2 mg BenzK (0.09 mmol, 1.3 Äq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt. Dazu wurde 1 ml THF hinzugegeben und die entstandene rote Lösung für 2 min gerührt. Die rote Lösung wurde vom überschüssigen BenzK abfiltriert. Zu der roten Lösung wurde eine Lösung von 1,2-Bis(tert-butylthio)ethan-diboran in THF hinzugegeben, woraufhin sich die Lösung dunkelgelb verfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt und anschließend vom entstehenden Kaliumtetrahydroborat abfiltriert. **Y-BH₂** konnte nicht als Reinstoff isoliert werden.

¹H-NMR (400.3 MHz, THF-d₈): δ = 7.85- 6.91 (m, 20 H, PCH_{Ph}), 5.3-4.3 (br, 2 H, PCBH₂P), 3.02-2.9 (br, s, 4 H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.57-1.41 (br, s, 6 H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128.4 MHz, THF-d₈): δ = 53.3 ppm (br) ppm.

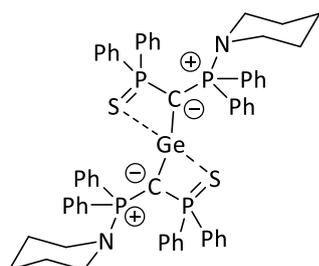
³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF-d₈): δ = 53.5 (d, ²J_{PP} = 40.0 Hz, 1P; NPPH₂), 45.4 (d, ²J_{PP} = 40.0 Hz, 1P; SPPH₂) ppm.

6.2.26. Synthese von **Y-GeCl**.



30 mg **Y-H** (0.06 mmol, 1.00 Äq) und 10.2 mg BenzK (0.09 mmol, 1.3 Äq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt. Dazu wurde 1 ml THF hinzugegeben und die entstandene rote Lösung für 2 min gerührt. Die rote Lösung wurde vom überschüssigen BenzK abfiltriert. Zu dieser Lösung wurden 13.9 mg GeCl₂-Dioxan (0.06 mmol, 1.00 Äq) hinzugegeben und sie wurde für weitere 10 min gerührt. Dabei verfärbte sich die Produktlösung gelb. Anschließend wurde das ausgefallene KCl abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Zielverbindung als gelber Feststoff erhalten. Die Verbindung **Y-GeCl** konnte nicht als Reinstoff isoliert werden, denn das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte die Entstehung von 10% Ylid **Y-H**.

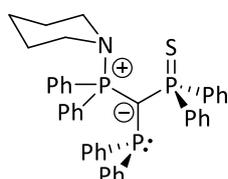
³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF-d₈): δ = 37.0 (d, ²J_{PP} = 5.7 Hz, 1P; NPPH₂), 30.8 (d, ²J_{PP} = 5.8 Hz, 1P; SPPH₂) ppm.

6.2.27. Synthese von **Y₂-Ge**.

30 mg **Y-H** (0.06 mmol, 2.00 Äq) und 10.7 mg BenzK (0.1 mmol, 2.60 Äq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 3 ml Toluol gelöst. Die rote Lösung wurde vom überschüssigen BenzK abgetrennt. Dazu wurden 6.6 mg GeCl₂·Dioxan (0.03 mmol, 1.00 Äq) hinzugegeben und für 12 h gerührt. Das Produkt fiel dabei als orangener Feststoff aus. Nach dem Trocknen der Zielverbindung im Vakuum konnte **Y₂-Ge** als orangener Feststoff erhalten werden. Die Verbindung **Y₂-Ge** konnte nicht als Reinstoff isoliert werden, denn das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte die Entstehung von 10% Ylid **Y-H**.

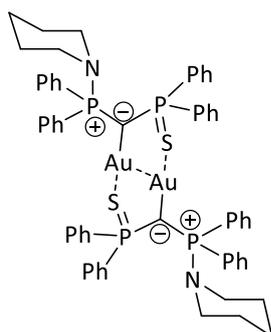
¹H-NMR (400.3 MHz, THF-d₈): δ = 8.03-6.67 (m, 20H, PCH_{Ph}), 3.84-3.59 (br, 4H, N(CH₂CH₂)₂CH₂), 1.5-1.19 (br, 6H, N(CH₂CH₂)₂CH₂) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF-d₈): δ = 31.6 (d, ²J_{PP} = 19.7 Hz, 1P; NPPH₂), 30.4 (d, ²J_{PP} = 20.3 Hz, 1P; SPPH₂) ppm.

6.2.28. Synthese von **Y-PPh₂**.

30 mg **Y-H** (0.06 mmol, 1.00 Äq) und 10.2 mg BenzK (0.09 mmol, 1.3 Äq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt. Dazu wurde 1 ml THF hinzugegeben und die entstandene rote Lösung für 2 min gerührt. Die rote Lösung wurde vom überschüssigen BenzK abfiltriert. Dazu wurde eine Lösung aus 11.1 µL Ph₂PCl in 1 mL THF gegeben, woraufhin sich eine farblose Lösung bildete, die 15 min gerührt wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum entstand ein farbloser Feststoff. **Y-PPh₂** konnte nicht als Reinstoff isoliert werden.

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF-d₈): δ = 48.4 (dd, ²J_{PP} = 55.8 Hz + 5.8 Hz, 1P; NPPH₂), 47.0 (dd, ²J_{PP} = 131.0 Hz + 55.8 Hz, 1P; SPPH₂), -3.61 (dd, ²J_{PP} = 131.0 Hz + 5.8 Hz, 1P; CPPH₂) ppm.

6.2.29. Synthese von **Y-Au**.

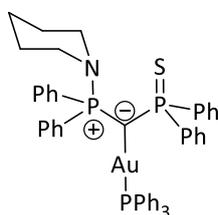
30 mg **Y-H** (0.06 mmol, 1.00 Äq) und 10.2 mg BenzK (0.09 mmol, 1.3 Äq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt. Dazu wurde 1 ml THF hinzugegeben und die entstandene rote Lösung für 2 min gerührt. Die rote Lösung wurde vom überschüssigen BenzK abfiltriert. Dazu wurden 19.3 mg ClAu(tht) (0.06 mmol) in 2 mL THF gegeben, woraufhin die Lösung farblos wurde. Die Lösung wurde weitere 30 min gerührt, im Vakuum eingengt und der

entstehende farblose Feststoff dreimal mit jeweils 1 mL Pentan gewaschen. Die Synthese von **Y-Au** ging einher mit der Bildung von 10% protonierter Spezies **Y-H**, die nicht von der Zielverbindung abgetrennt werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, THF- d_8): δ = 7.8-7.64 (m, 4H, $\text{NPCH}_{\text{Ph},\text{meta}}$), 7.6-7.47 (m, 4H, $\text{SPCH}_{\text{Ph},\text{meta}}$), 7.26-7.02 (m, 12H, $\text{NPCH}_{\text{Ph},\text{ortho,para}}$, $\text{SPCH}_{\text{Ph},\text{ortho,para}}$), 2.94-2.8 (br, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.37-1.25 (br, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.1 MHz, THF- d_8): δ = 32.9 (m, 1P, NPPH_2), 30.6 (m, 1P, SPPH_2) ppm.

6.2.30. Synthese von **Y-AuPPh₃**.



200 mg **Y-H** (0.4 mmol, 1.00 Äq) und 68.0 mg BenzK (0.52 mmol, 1.3 Äq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt. Dazu wurde 10 ml THF hinzugegeben und die entstandene rote Lösung für 2 min gerührt. Die rote Lösung wurde vom überschüssigen BenzK abfiltriert. Dazu wurden 198.0 mg ClAuPPh_3 (0.4 mmol) in 5 mL trockenen THF gegeben, woraufhin die anfangs rote Lösung farblos wurde.

Die Lösung wurde für weitere 30 min gerührt, im Vakuum eingeeengt und der resultierende farblose Feststoff dreimal mit jeweils 5 mL Pentan und 3 mL Et_2O gewaschen. **Y-AuPPh₃** konnte als farbloser Feststoff isoliert werden (256.7 mg, 0.27 mmol, 67%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, THF- d_8): δ = 8.76-8.65 (m, 4H, $\text{AuPPCH}_{\text{Ph}}$), 8.28-8.15 (m, 4H, $\text{AuPPCH}_{\text{Ph}}$), 7.12-6.83 (m, 27H, $\text{Au/N/SPCH}_{\text{Ph}}$), 3.5-3.4 (br, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.61-1.51 (br, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.46-1.37 (br, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (162.1 MHz, THF- d_8): δ = 41.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 24.0$ Hz + $^3J_{\text{PP}} = 5.3$ Hz, 1P, NPPH_2), 40.9 (d, $^3J_{\text{PP}} = 5.3$ Hz, 1P, AuPPH_3), 39.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 24.0$ Hz, 1P, SPPH_2) ppm.

6.2.31 Allgemeine Vorschrift zur Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung

Ein 2 mL Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch wurde in der Handschuhbox mit der entsprechenden Menge **B-AuCl** bzw. **B-(AuCl)₂** und $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ befüllt. Anilin (5.05 mmol) und Phenylacetylen (5.0 mmol) wurde außerhalb der Handschuhbox via Spritze zugegeben. Die Schraubdeckelgefäße wurden auf der Magnetheizplatte bei Raumtemperatur gerührt. Für die Analysen wurden kleine Mengen der Katalyselösung mit einer Spritze entnommen und in ein NMR-Röhrchen gegeben. Die Ausbeuten wurden durch die Integration des Verhältnisses aus Alkin-Edukt und dem Produkt im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bestimmt.

Tabelle 6.2.1. Vergleich der katalytischen Aktivität der beiden Katalysatoren **B-AuCl** und **B-(AuCl)₂**.

Reaktionsdauer [h]	B-AuCl (1mol%), 1 Äq. NaBAR^F₄, Umsatz (%)	B-(AuCl)₂ (1mol%), 1 Äq. NaBAR^F₄, Umsatz (%)	B-(AuCl)₂ (0.5mol%), 1 Äq. NaBAR^F₄, Umsatz (%)
1	22	30	42
2	29	37	52
3	33	41	58
4	36	45	65
5	38	49	69
6	41	54	72
7	42	57	75
8	44	59	77
24	56	79	91

6.2.32. Vorschrift der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung bei Zugabe von Lewis Säuren

In einen Fingerschlenkkolben mit Rührfisch wurden die entsprechenden Mengen **B-AuCl** und **NaBAR^F₄** in der Handschuhbox befüllt. Im Anschluss wurden die Feststoffe auf -30 °C gekühlt und 0.5 mL kaltes, trockenes THF hinzugegeben. Nach 5 Minuten wurde das Gemisch bei tiefen Temperaturen eingeeengt und anschließend in der Handschuhbox stöchiometrische Mengen der Lewis Säure hinzugegeben. Anilin (5.05 mmol) und Phenylacetylen (5.0 mmol) wurde außerhalb der Handschuhbox via Spritze zugegeben. Die Schraubdeckelgefäße wurden auf der Magnetheizplatte bei Raumtemperatur gerührt. Für die Analysen wurden kleine Mengen der Katalyselösung mit einer Spritze entnommen und in ein NMR-Röhrchen gegeben. Die Ausbeuten wurden durch die Integration des Verhältnisses aus Alkin-Edukt und dem Produkt im ¹H-NMR Spektrum bestimmt.

Tabelle 6.2.2. Vergleich der katalytischen Aktivität bei der Zugabe der verschiedenen Lewis-Säuren.

Reaktionsdauer [h]	B-AuCl (1mol%), 1 Äq. NaBAR^F₄, LiCl; Umsatz (%)	B-AuCl (1mol%), 1 Äq. NaBAR^F₄, AlCl₃; Umsatz (%)	B-AuCl (1mol%), 1 Äq. NaBAR^F₄, CuCl; Umsatz (%)
1	21	24	16
2	28	32	24
3	34	38	32
4	38	44	35
20	59	67	84
24	60	68	84

7. Anhang

7.1. Röntgenstrukturanalytische Daten

Tabelle 7.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **B-H**, **B**, **B-[Rh(CO)(acac)]**.

Parameter	B-H	B	B-[Rh(CO)(acac)]
CCDC No.	1993242	1993245	1993243
Summenformel	C ₄₂ H ₄₉ ClN ₂ P ₂	C ₃₅ H ₄₀ N ₂ P ₂	C ₈₂ H ₉₄ N ₄ O ₆ P ₄ Rh ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	679.22	550.63	1561.31
Temperatur [K]	99.95(10)	99.8(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54178	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c	P-1
a [Å]	23.6941(5)	15.260(2)	14.0618(2)
b [Å]	10.0307(3)	9.5382(11)	16.9278(3)
c [Å]	15.1078(4)	20.529(3)	19.7394(3)
β [°]	93.655(2)	94.766(13)	89.7720(10)
Volumen [Å ³]	3583.36(16)	2977.8(7)	4592.69(13)
Z	4	4	2
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.259	1.228	1.129
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.026	1.515	3.922
F(000)	1488	1176	1624
Kristallgröße [mm]	0.304 x 0.089 x 0.047	0.190 x 0.159 x 0.064	0.090 x 0.050 x 0.010
Messbereich θ [°]	3.739 bis 72.121	4.322 bis 67.171	3.215 bis 77.144
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 27 -12 ≤ k ≤ 10 -18 ≤ l ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 15 -11 ≤ k ≤ 11 -24 ≤ l ≤ 24	-17 ≤ h ≤ 17 -21 ≤ k ≤ 21 -24 ≤ l ≤ 24
Anzahl gemessener Reflexe	7873	8174	29512
Unabhängige Reflexe	3532 [R(int) = 0.0244]	2664 [R(int) = 0.0612]	29512 [R(int) = ?]
Data/Restraints/Parameter	3532/51/246	2664/324/286	29512/31/888
Goodness-of-fit on F ²	1.061	1.132	1.054
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344; wR2 = 0.0893	R1 = 0.0618, wR2 = 0.1493	R1 = 0.0420, wR2 = 0.1172
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.363 und -0.581	0.290 und -0.371	1.222 und -0.731

Tabelle 7.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **B-Ga₃**, **B-InCl₃**, **B-BH₃**.

Parameter	B-GaCl ₃	B-InCl ₃	B-BH ₃
CCDC No.	1993247	1993244	
Summenformel	C ₃₅ H ₄₀ Cl ₃ GaN ₂ P ₂	C ₃₅ H ₄₀ Cl ₃ InN ₂ P ₂	C ₃₅ H ₄₃ BN ₂ P ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	726.70	771.80	564.46
Temperatur [K]	293(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	10.22942(16)	10.2163(4)	12.8665(3)
b [Å]	18.8800(3)	32.6718(11)	10.1658(2)
c [Å]	17.9216(2)	10.7854(5)	23.9926(5)
β [°]	104.0445(14)	108.952(5)	103.197(2)
Volumen [Å ³]	3357.77(9)	3404.8(3)	3055.31(12)
Z	4	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.438	1.506	1.227
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.430	8.811	1.482
F(000)	1504	1576	1208
Kristallgröße [mm]	0.086 x 0.072 x 0.014	0.143 x 0.060 x 0.038	0.184 x 0.121 x 0.086
Messbereich θ [°]	3.456 bis 67.122	2.705 bis 77.406	3.603 bis 77.574
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -22 ≤ k ≤ 22 -21 ≤ l ≤ 21	-12 ≤ h ≤ 12 -37 ≤ k ≤ 41 -13 ≤ l ≤ 13	-16 ≤ h ≤ 14 -12 ≤ k ≤ 12 -30 ≤ l ≤ 26
Anzahl gemessener Reflexe	11224	25289	26229
Unabhängige Reflexe	11224 [R(int) = ?]	7031 [R(int) = 0.0410]	6315 [R(int) = 0.0308]
Data/Restrains/Parameter	11224/0/389	7031/109/443	6315/0/373
Goodness-of-fit on F ²	1.046	1.113	1.029
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0866	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1546	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1178
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.437 und -0.513	1.011 und -1.731	0.684 und -0.474

Tabelle 7.3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **B-PCl₂**, **B-PCyCl**, **B-PPh₂**.

Parameter	B-PCl ₂	B-PCyCl	B-PPh ₂
CCDC No.			
Summenformel	C ₃₅ H ₄₀ Cl ₃ N ₂ P ₃	C ₄₃ H ₅₅ Cl ₆ N ₂ P ₃	C ₄₉ H ₅₄ Cl ₅ N ₂ P ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	688.41	905.50	941.10
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	10.2989(4)	10.4860(2)	10.42509(9)
b [Å]	10.4916(4)	14.2872(3)	20.29609(19)
c [Å]	17.0228(5)	17.8654(3)	23.6744(2)
β [°]	92.385(3)	81.712(2)	90
Volumen [Å ³]	1621.77(11)	2360.81(9)	5009.22(8)
Z	2	2	4
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.410	1.274	1.248
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.185	4.518	3.803
F(000)	720	948.0	1968
Kristallgröße [mm]	0.152 × 0.066 × 0.04	0.368 × 0.201 × 0.055	0.328 × 0.162 × 0.12
Messbereich θ [°]	2.717 bis 67.999	2.662 bis 67.997	2.868 bis 67.999
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12 -20 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ l ≤ 28	-11 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 20
Anzahl gemessener Reflexe	18266	78202	23321
Unabhängige Reflexe	5875 [R(int) = 0.0654]	8600 [R(int) = 0.1065]	8788 [R(int) = 0.0360]
Data/Restraints/Parameter	5875/0/388	8600/0/487	8788/3/538
Goodness-of-fit on F ²	1.051	1.046	1.070
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0651, wR2 = 0.1745	R1 = 0.0738, wR2 = 0.2088	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1634
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.90 und -0.82	1.23 und -0.71	0.81 und -1.04

Tabelle 7.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **B-PBr₂**, **B-I I⁻**, **B-I I₃⁻**.

Parameter	B-PBr ₂	B-I I ⁻	B-I I ₃ ⁻
CCDC No.			
Summenformel	C ₃₅ H ₄₀ Br ₃ N ₂ P ₃	C ₃₆ H ₃₉ Cl ₂ I ₂ N ₂ P ₂	C ₃₅ H ₄₀ I ₄ N ₂ P ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	821.33	886.33	1058.23
Temperatur [K]	102(3)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
a [Å]	10.55180(10)	11.1273(2)	10.4900(2)
b [Å]	10.5732(2)	22.3442(5)	10.8752(2)
c [Å]	17.0658(2)	14.9268(3)	19.1176(3)
β [°]	104.7750(10)	92.136(2)	102.4240(10)
Volumen [Å ³]	1673.72(5)	3708.68(13)	1876.54(7)
Z	2	4	2
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.630	1.587	1.873
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.041	15.666	27.080
F(000)	828.0	1756.0	1012.0
Kristallgröße [mm]	0.144 × 0.108 × 0.088	0.227 × 0.063 × 0.019	0.18 × 0.088 × 0.072
Messbereich θ [°]	2.717 bis 67.988	3.563 bis 67.992	2.384 bis 67.999
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -20 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 13 -26 ≤ k ≤ 26 -17 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	21861	13294	24869
Unabhängige Reflexe	6106 [R(int) = 0.0353]	13294 [R(int) = ?]	6768 [R(int) = 0.0464]
Data/Restraints/Parameter	6106/0/388	13294/32/402	6768/0/389
Goodness-of-fit on F ²	1.057	1.032	1.018
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1377	R1 = 0.0687, wR2 = 0.1900	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0832
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.14 und -1.02	2.10 und -0.80	3.15 und -1.53

Tabelle 7.5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **B-PCl(CH_{Akt})**, **B-AuCl**, **B-(AuCl)₂**.

Parameter	B-PCl(CH _{Akt})	B-AuCl	B-(AuCl) ₂
CCDC No.			
Summenformel	C ₆₇ H ₅₁ BClF ₂₄ N ₂ P ₃	C _{80.50} H ₉₂ Au ₂ Cl ₂ N ₄ P ₄	C ₃₅ H ₃₉ Au ₂ Cl ₂ N ₂ P ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1479.27	1704.29	1014.45
Temperatur [K]	100(1)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ /n
a [Å]	13.7821(2)	9.4361(3)	9.73934(15)
b [Å]	15.8468(2)	17.8010(6)	23.2898(5)
c [Å]	16.9466(2)	22.4231(5)	20.5183(3)
β [°]	105.0040(10)	95.690(2)	96.5136(15)
Volumen [Å ³]	3512.88(8)	3641.34(19)	4624.07(14)
Z	2	1	4
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.398	1.554	1.457
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.065	9.326	13.629
F(000)	1500.0	1710	1940
Kristallgröße [mm]	0.2 × 0.15 × 0.1	0.201 × 0.062 × 0.028	0.182 × 0.088 × 0.077
Messbereich θ [°]	2.738 bis 67.991	3.965 bis 74.998	3.796 bis 74.642
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16 -19 ≤ k ≤ 18 -20 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11 -21 ≤ k ≤ 21 -27 ≤ l ≤ 28	-9 ≤ h ≤ 12 -26 ≤ k ≤ 28 -25 ≤ l ≤ 24
Anzahl gemessener Reflexe	43236	32019	43755
Unabhängige Reflexe	12774 [R(int) = 0.0399]	14817 [R(int) = 0.0564]	9345 [R(int) = 0.0491]
Data/Restraints/Parameter	12774/552/875	14817/646/1040	9345/0/388
Goodness-of-fit on F ²	1.041	1.031	1.079
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1614	R1 = 0.0432, wR2 = 0.1070	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0786
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.29 und -0.80	1.876 and -1.864	0.891 und -1.007

Tabelle 7.6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **B-AuPCy₃**, **B-ZnCl₂**, **127**.

Parameter	B-AuPCy ₃	B-ZnCl ₂	127
CCDC No.		1993246	
Summenformel	C ₈₈ H ₉₂ AuBF ₂₄ N ₂ P ₃	C ₃₅ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ P ₂ Zn	C ₅₀ H ₄₄ Br ₄ P ₄ S ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1934.32	686.90	1152.49
Temperatur [K]	100(1)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.8565(2)	10.10050(10)	23.0468(3)
<i>b</i> [Å]	16.2248(2)	18.2003(2)	9.16884(14)
<i>c</i> [Å]	21.7595(4)	18.2051(2)	23.0785(3)
β [°]	79.2700(10)	96.8830(10)	96.8842(13)
Volumen [Å ³]	4269.32(12)	3322.56(6)	4841.60(12)
<i>Z</i>	2	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.505	1.373	1.581
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.631	3.618	6.377
<i>F</i> (000)	1958	1432	2304
Kristallgröße [mm]	0.266 × 0.152 × 0.112	0.159 × 0.070 × 0.056	0.127 × 0.079 × 0.056
Messbereich θ [°]	2.845 bis 76.774	3.446 bis 77.390	3.859 bis 74.996
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 20 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Anzahl gemessener Reflexe	22988	25646	37644
Unabhängige Reflexe	11976 [R(int) = 0.0141]	6879 [R(int) = 0.0295]	9768 [R(int) = 0.0343]
Data/Restraints/Parameter	11976/25/1101	6879/0/379	9768/0/541
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.040	1.090	1.123
Endgültige <i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0785	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0788	R1 = 0.0389, wR2 = 0.1068
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.348 und -1.546	0.428 und -0.444	1.037 und -1.717

Tabelle 7.7. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **Y-H**, **(Y-Li·THF)₂**, **Y-Li·(Li([12]K-4)₂)**.

Parameter	Y-H	(Y-Li·THF) ₂	Y-Li·(Li([12]K-4) ₂)
CCDC No.			
Summenformel	C ₃₀ H ₃₁ NP ₂ S	C ₃₄ H ₃₈ LiNOP ₂ S	C ₇₆ H ₉₃ Li ₂ N ₂ O ₈ P ₄ S ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	499.56	577.59	1364.40
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.88800(10)	10.72830(10)	18.59100(10)
<i>b</i> [Å]	15.2404(2)	13.09820(10)	13.145
<i>c</i> [Å]	17.1926(2)	13.44360(10)	29.83650(10)
β [°]	92.8470(10)	67.1190(10)	92.23
Volumen [Å ³]	2587.68(5)	1571.82(3)	7285.76(5)
<i>Z</i>	4	2	4
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.282	1.220	1.244
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.415	2.073	1.929
<i>F</i> (000)	1056	612	2900
Kristallgröße [mm]	0.196 × 0.175 × 0.88	0.304 × 0.205 × 0.148	0.344 × 0.124 × 0.048
Messbereich θ [°]	3.878 bis 77.152	3.737 bis 77.444	2.964 bis 77.473
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Anzahl gemessener Reflexe	20168	52654	136302
Unabhängige Reflexe	5344 [R(int) = 0.0453]	6583 [R(int) = 0.0337]	15404 [R(int) = 0.0416]
Data/Restraints/Parameter	5344/0/307	6583/66/365	15404/98/893
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.049	1.037	1.026
Endgültige <i>R</i> -Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1232	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1351	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1462
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.384 und -0.522	1.272 und -1.580	0.707 und -0.686

Tabelle 7.8. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **Y-K**, **(Y-K·18K6)**, **Y-BH₂**.

Parameter	Y-K	(Y-K·18K6)	Y-BH ₂
CCDC No.			
Summenformel	C ₉₀ H ₉₃ K ₃ N ₃ P ₆ S ₃	C ₄₂ H ₅₄ KNO ₆ P ₂ S	C ₁₂₀ H ₁₂₈ B ₄ N ₄ P ₈ S ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1615.97	801.96	2045.50
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	18.09620(10)	9.7118(2)	9.17690(10)
b [Å]	18.84310(10)	11.1148(3)	12.65560(10)
c [Å]	32.4057(2)	21.2215(5)	23.1748(2)
β [°]	104.4140(10)	101.418(2)	90
Volumen [Å ³]	10702.14(12)	2090.45(9)	2691.50(4)
Z	4	2	1
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.003	1.274	1.262
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.805	2.673	2.328
F(000)	3396	852	1080
Kristallgröße [mm]	0.349 x 0.108 x 0.07	0.522 x 0.246 x 0.202	0.297 × 0.254 × 0.153
Messbereich θ [°]	2.521 bis 77.571	4.273 bis 77.663	3.815 bis 77.349
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22 -23 ≤ k ≤ 22 -21 ≤ l ≤ 41	-10 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 14 -26 ≤ l ≤ 26	-11 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 28
Anzahl gemessener Reflexe	87579	28673	19344
Unabhängige Reflexe	21973 [R(int) = 0.0497]	8572 [R(int) = 0.0413]	5571 [R(int) = 0.0247]
Data/Restrains/Parameter	21973/210/989	8572/756/697	5571/0/322
Goodness-of-fit on F ²	1.075	1.028	1.040
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1476	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1463	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0802
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.956 und -0.813	1.215 und -0.456	0.359 und -0.332

Tabelle 7.9. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **Y-GeCl**, **Y-PPh₂**, **Y-Au**.

Parameter	Y-GeCl	Y-PPh ₂	Y-Au
CCDC No.			
Summenformel	C ₃₀ H ₃₀ ClGeNP ₂ S	C ₄₂ H ₄₀ Cl _{0.20} NP ₃ S	C ₄₀ H ₅₁ AuNO _{2.5} P ₂ S
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	606.59	690.81	876.78
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(1)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.93200(10)	10.69850(10)	9.2659(2)
<i>b</i> [Å]	26.9190(3)	9.88570(10)	11.8035(3)
<i>c</i> [Å]	10.35000(10)	35.7308(3)	17.8907(4)
β [°]	96.4910(10)	93.6640(10)	81.4873(19)
Volumen [Å ³]	2749.43(5)	3771.24(6)	2691.50(4)
<i>Z</i>	4	5	2
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.465	1.521	1.595
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.372	2.895	9.224
<i>F</i> (000)	1248	1817	886
Kristallgröße [mm]	0.129 x 0.118 x 0.072	0.232 x 0.161 x 0.049	0.423 x 0.28 x 0.215
Messbereich θ [°]	3.284 bis 77.478	2.478 bis 77.576	2.599 bis 77.423
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -45 ≤ <i>l</i> ≤ 45	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	20650	56675	23972
Unabhängige Reflexe	5663 [R(int) = 0.0382]	7949 [R(int) = 0.0476]	7509 [R(int) = 0.0447]
Data/Restrains/Parameter	5663/0/325	7949/21/479	7509/60/451
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062	1.040	1.055
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.1052	R1 = 0.0390, wR2 = 0.1016	R1 = 0.0375, wR2 = 0.1001
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.948 und -0.743	0.567 und -0.403	2.176 und -3.525

Tabelle 7.9. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **Y-AuPPh₃**.

Parameter	Y-AuPPh ₃
CCDC No.	
Summenformel	C ₉₆ H ₁₀₄ Au ₂ N ₈ OP ₆ S ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	2029.74
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a [Å]	13.1239(2)
b [Å]	13.1903(3)
c [Å]	16.9288(2)
β [°]	96.4910(10)
Volumen [Å ³]	2472.36(9)
Z	1
Dichte (berechnet) [Mg·m ⁻³]	1.363
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.176
F(000)	1024
Kristallgröße [mm]	0.083 x 0.054 x 0.035
Messbereich θ [°]	2.703 bis 77.997
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -21 ≤ l ≤ 21
Anzahl gemessener Reflexe	80521
Unabhängige Reflexe	10280 [R(int) = 0.0650]
Data/Restraints/Parameter	10280/0/532
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0529, wR2 = 0.1463
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	2.569 und -2.201

Literaturverzeichnis

- [1] a) N. Dellus, T. Kato, X. Bagán, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6798; b) S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 9236.
- [2] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206.
- [3] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210.
- [4] T. Morosaki, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9569.
- [5] A. W. Johnson, H. Schubert, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2678.
- [6] T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *114*, 2688.
- [7] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539.
- [8] J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris, C. N. Matthews, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2427.
- [9] a) C. Zybill, G. Mueller, *Organometallics* **1987**, *6*, 2489; b) M. Gruber, W. Bauer, H. Maid, K. Schöll, R. R. Tykwinski, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *468*, 152; c) G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4198; d) H. J. Bestmann, H. Oechsner, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 861.
- [10] a) O. Gasser, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6281; b) H. Schmidbaur, O. Gasser, M. S. Hussain, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3501; c) R. Appel, F. Knoll, H. Schöler, H.-D. Wihler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 702.
- [11] H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybill, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3374.
- [12] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567.
- [13] M. Alcarazo, K. Radkowski, G. Mehler, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 3140.
- [14] Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8406.
- [15] R. Appel, G. Erbeding, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *116*, 2689.
- [16] a) R. Appel, K. Geisler, H.-F. Schöler, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 648; b) R. Appel, K. Waid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 169.
- [17] R. Appel, K. Waid, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 131.
- [18] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2275.
- [19] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 617.
- [20] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3070.
- [21] R. D. Wilson, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7601.
- [22] P. J. Quinlivan, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5493.
- [23] a) R. Appel, F. Knoll, H.-D. Wihler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 402; b) R. Appel, U. Baumeister, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35b*, 513; c) R. Appel, H.-D. Wihler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2054.

- [24] a) E. Fluck, R. Braun, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1988**, *18*, 727; b) R. R. Holmes, J. M. Holmes, R. O. Day, K. C. Kumara Swamy, V. Chandrasekhar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1995**, *103*, 153.
- [25] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1167.
- [26] S. M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4367.
- [27] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391.
- [28] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 502.
- [29] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273.
- [30] R. Tonner, F. Oxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038.
- [31] a) G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040; b) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *126*, 378; c) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2984-5; author reply 2986-7.
- [32] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295.
- [33] K. Götz, V. H. Gessner, C. Unkelbach, M. Kaupp, C. Strohmam, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 2077.
- [34] T. Cantat, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, *25*, 4965.
- [35] G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001.
- [36] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400.
- [37] W.-C. Chen, C.-Y. Lee, B.-C. Lin, Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, C.-P. Hsu, G. P. A. Yap, T.-G. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 914.
- [38] N. Đorđević, R. Ganguly, M. Petković, D. Vidović, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 9789.
- [39] M. Q. Y. Tay, G. Ilić, U. Werner-Zwanziger, Y. Lu, R. Ganguly, L. Ricard, G. Frison, D. Carmichael, D. Vidović, *Organometallics* **2016**, *35*, 439.
- [40] M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3132.
- [41] S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5644.
- [42] W. Petz, K. Dehnicke, N. Holzmann, G. Frenking, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 1702.
- [43] W. Petz, I. Kuzu, G. Frenking, D. M. Andrada, B. Neumüller, M. Fritz, J. E. Münzer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8536.
- [44] a) A. J. Arduengo, M. Tamm, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3625; b) N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, C. Piludu, M. Steimann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 495; c) N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Ströbele, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, *628*, 2251; d) N. Kuhn, H. Bohnen, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1579; e) W. Petz, S. Heimann, F. Öxler, B. Neumüller, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, *633*, 365; f) H. Schmidbaur, C. Zybilla, D. Neugebauer, G. Mueller, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40 b*, 1293.

- [45] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4507.
- [46] a) C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 81; b) C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 1021.
- [47] H. Schmidbaur, C. E. Zybilla, D. Neugebauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 94, 321.
- [48] a) S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 118, 2660; b) W. Petz, B. Neumüller, S. Klein, G. Frenking, *Organometallics* **2011**, 30, 3330; c) C. Pranckevicius, D. A. Iovan, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 16820; d) W. Petz, B. Neumüller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4889.
- [49] W. Petz, F. Weller, J. Uddin, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, 18, 619.
- [50] Joerg Sundermeyer, Klaus Weber, Karl Peters, and Hans Georg von Schnering, *Organometallics* **1994**, 13, 2560.
- [51] R. Toreki, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3367.
- [52] a) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 295; b) J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, 21, 5887.
- [53] C. Reitsamer, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, E. P. Ellmerer, P. Peringer, *Organometallics* **2011**, 30, 4220.
- [54] C. Reitsamer, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Organometallics* **2009**, 28, 6617.
- [55] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [56] K. Kubo, H. Okitsu, H. Miwa, S. Kume, R. G. Cavell, T. Mizuta, *Organometallics* **2017**, 36, 266.
- [57] M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5788.
- [58] R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2516.
- [59] C. Pranckevicius, L. Fan, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5582.
- [60] Y.-C. Hsu, J.-S. Shen, B.-C. Lin, W.-C. Chen, Y.-T. Chan, W.-M. Ching, G. P. A. Yap, C.-P. Hsu, T.-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2420.
- [61] a) M. J. Goldfogel, C. C. Roberts, R. S. Manan, S. J. Meek, *Org. Lett.* **2017**, 19, 90; b) M. J. Goldfogel, C. C. Roberts, S. J. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6227; c) C. C. Roberts, D. M. Matías, M. J. Goldfogel, S. J. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6488.
- [62] Peter Schröter, Viktoria H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 11223.
- [63] J. Becker, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, 33, 1310.
- [64] a) Jürgen F. K. Müller, Markus Neuburger, Bernhard Spingler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3549; b) Kai-Stephan Feichtner, Simon Englert, Viktoria H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 506.
- [65] T. Cantat, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, 25, 4965.
- [66] Hadrien Heuclin, Xavier F. Le Goff, Nicolas Mézailles, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 16136.
- [67] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805.
- [68] J.-H. Chen, J. Guo, Y. Li, C.-W. So, *Organometallics* **2009**, 28, 4617.

- [69] Oliver J. Cooper, Ashley J. Wooles, Jonathan McMaster, William Lewis, Alexander J. Blake, Stephen T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5570.
- [70] Lennart T. Scharf, Diego M. Andrada, Gernot Frenking, Viktoria H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4422.
- [71] M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *78*, 1018.
- [72] A. M. van Leusen, B. A. Reith, A. J. W. Iedema, J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 37.
- [73] E. J. Corey, J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4724.
- [74] E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 555.
- [75] R. S. McDowell, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4047.
- [76] a) H.-J. Cristau, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1299; b) B. Schaub, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1623; c) B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4097.
- [77] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 79.
- [78] Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3369.
- [79] a) C. Broquet, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 3595; b) C. Broquet, M. Simalty, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 933.
- [80] a) H. J. Bestmann, D. Sandmeter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *87*, 630; b) H. J. Bestmann, R. Besold, D. Sandmeier, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2293.
- [81] T. Baumgartner, B. Schinkels, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12410.
- [82] S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 678.
- [83] T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8542.
- [84] A. Garduno-Alva, R. Lenk, Y. Escudié, M. L. González, L. Bousquet, N. Saffon-Merceron, C. A. Toledano, X. Bagan, V. Branchadell, E. Maerten et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3494.
- [85] Christopher Schwarz, Lennart T. Scharf, Thorsten Scherpf, Julia Weismann, Viktoria H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2793.
- [86] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2111.
- [87] Hans Jürjen Bestmann, Martin Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 79.
- [88] Hans Jürgen Bestmann, Thomas Röder, Matthias Bremer, Dieter Löw, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 199.
- [89] T. Scherpf, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3275.
- [90] a) Gernot Heckmann, Winfried Plass, Ekkehard Fluck, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *596*, 139; b) Hubert Schmidbaur, Wolfgang Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3545.
- [91] a) H. Schmidbaur, W. Malisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 77; b) Hubert Schmidbaur, Wolfgang Malisch, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 150; c) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62.
- [92] Thorsten Scherpf, Regina Wirth, Sebastian Molitor, Kai-Stephan Feichtner, Viktoria H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8542.

- [93] a) A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 471; b) S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 678; c) Alfred Schmidpeter, Heinrich Nöth, Georg Jochem, Hans-Peter Schrödel, Konstantin Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 379.
- [94] A. Schmidpeter, G. Jochem, C. Klinger, C. Robl, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 87.
- [95] Hans-Peter Schrödel, Alfred Schmidpeter, Heinrich Nöth, *Heteroatom Chemistry* **1996**, *7*, 355.
- [96] Georg Jochem, Florian Breitsameter, Annette Schier, Alfred Schmidpeter, *Heteroatom Chemistry* **1996**, *7*, 239.
- [97] T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12859.
- [98] Christopher Schwarz, Jens Handelsmann, Daniel M. Baier, Alina Ouissa, Viktoria H. Gessner, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6808.
- [99] P. Weber, T. Scherpf, I. Rodstein, D. Lichte, L. T. Scharf, L. J. Goossen, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3203.
- [100] a) Shin-ya Nakafuji, Junji Kobayashi, Takayuki Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1141; b) Alois Fürstner, Manuel Alcarazo, Karin Radkowski, Christian W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8302; c) Junji Kobayashi, Shin-ya Nakafuji, Atsushi Yatabe, Takayuki Kawashima, *Chem. Comm.* **2008**, 6233.
- [101] Matthew Asay, Shigeyoshi Inoue, Matthias Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9589.
- [102] J. Berthe, J. M. Garcia, E. Ocando, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15930.
- [103] C. Mohapatra, L. T. Scharf, T. Scherpf, B. Mallick, K.-S. Feichtner, C. Schwarz, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7459.
- [104] T. Baumgartner, B. Schinkels, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12410.
- [105] Jörg Sundermeyer, Klaus Weber, Hans Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *105*, 751.
- [106] a) A. C. Filippou, D. Wössner, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 333; b) X. Li, A. Wang, L. Wang, H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2007**, *26*, 1411; c) Patricio E. Romero, Warren E. Piers, Robert McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6161; d) Pietro Berno, Sandro Gambarotta, Sirpa Kotila, Gerhard Erker, *Chem. Comm.* **1996**, *6*, 779; e) R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2147.
- [107] a) José Vicente, María-Teresa Chicote, María-Cristina Lagunas, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1202; b) J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerrero, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 699; c) M. C. Gimeno, Laguna, A., Laguna, M., Sanmartin, F, Jones, P. G., *Organometallics* **1993**, *12*, 3984.
- [108] S. Yogendra, T. Weyhermüller, A. W. Hahn, S. DeBeer, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9358.
- [109] a) K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Inorganics* **2016**, *4*, 40; b) P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 601.
- [110] L. Boubekour, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 1065.

- [111] Matthieu Demange, Leila Boubekeur, Audrey Auffrant, Nicolas Mézailles, Louis Ricard, Xavier Le Goff, Pascal Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1745.
- [112] G. E. Hardy, W. C. Kaska, B. P. Chandra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1074.
- [113] Kai-Stephan Feichtner, Viktoria H. Gessner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14399.
- [114] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [115] O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693.
- [116] L. Chen, P. Ren, B. P. Carrow, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6392.
- [117] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457.
- [118] a) O. Diebolt, G. C. Fortman, H. Clavier, A. M. Z. Slawin, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, S. P. Nolan, *Organometallics* **2011**, *30*, 1668; b) R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202.
- [119] M. Fang, N. D. Jones, K. Friesen, G. Lin, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. Lukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **2009**, *28*, 1652.
- [120] Matthias Blug, Dan Grünstein, Gilles Alcaraz, Sylviane Sabo-Etienne, Xavier-Frederic Le Goff, Pascal Le Floch, Nicolas Mézailles, *Chem. Comm.* **2009**, 4432.
- [121] Joel D. Smith, Jessamyn R. Logan, Lauren E. Doyle, Richard J. Burford, Shun Sugawara, Chiho Ohnita, Yohsuke Yamamoto, Warren E. Piers, Denis M. Spasyuk, Javier Borau-Garcia, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12669.
- [122] Dieter Cremer, Elfi Kraka, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8323.
- [123] A. El-Hellani, J. Monot, S. Tang, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11493.
- [124] a) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *15*, 207; b) Scott E. Denmark, Gregory L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560.
- [125] Warren E. Piers, Sara C. Bourke, Korey D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016.
- [126] a) T. S. de Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246; b) P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4874.
- [127] E. J. Corey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2100.
- [128] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728.
- [129] David M. Lindsay, David McArthur, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 2474.
- [130] Norbert Kuhn, Gerald Henkel, Thomas Kratz, Jörg Kreutzberg, Roland Boese, Andreas H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041.
- [131] W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *291*, 1.
- [132] a) Jari Konu, Tristram Chivers, *Chem. Comm.* **2008**, 4995; b) L. R. Falvello, J. Forniés, R. Navarro, A. Rueda, E. P. Urriolabeitia, *Organometallics* **1996**, *15*, 309.
- [133] a) D. Forster, J. Nickolaus, M. Nieger, Z. Benko, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7699; b) B. Pan, Z. Xu, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*,

- 4170; c) C. A. Caputo, M. C. Jennings, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organometallics* **2009**, *28*, 990.
- [134] Jörn E. Münzer, Nis-Julian H. Kneusels, Bastian Weinert, Bernhard Neumüller, Istemi Kuzu, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11076.
- [135] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.
- [136] Roman Dobrovetsky, Douglas W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2516.
- [137] Ralf Tonner, Gernot Frenking, *Chem. Comm.* **2008**, 1584.
- [138] R. Corberán, S. Marrot, N. Dellus, N. Merceron-Saffon, T. Kato, E. Peris, A. Baceiredo, *Organometallics* **2009**, *28*, 326.
- [139] Ahmad El-Hellani, Christophe Bour, Vincent Gandon, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1865.
- [140] S. Yogendra, S. Schulz, F. Hennersdorf, S. Kumar, R. Fischer, J. J. Weigand, *Organometallics* **2018**, *37*, 748.
- [141] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5887.
- [142] Hervé Clavier, Steven P. Nolan, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 841.
- [143] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180.
- [144] a) Ross A. Widenhoefer, Xiaoqing Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4555; b) R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028; c) A. Zhdanko, M. E. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7760.
- [145] W. Wang, G. B. Hammond, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5697.
- [146] C. C. Roberts, D. M. Matías, M. J. Goldfogel, S. J. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6488.
- [147] Sebastian Marks, Tarun K. Panda, Peter W. Roesky, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7230.
- [148] a) Stefan Naumann, Friedrich Georg Schmidt, Wolfgang Frey, Michael R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4172; b) A. Doddi, C. Gemel, R. W. Seidel, M. Winter, R. A. Fischer, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1103; c) Christophe Fliedel, Samir Mameri, Samuel Dagorne, Teresa Avilés, *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 504.
- [149] a) K. Thiele, H. Görls, W. Seidel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 555; b) D. J. Darensbourg, S. A. Niezgodá, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1356; c) M. Bochmann, G. Bwembya, R. Grinter, J. Lu, K. J. Webb, D. J. Williamson, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 532; d) A. J. Arduengo, H.V.R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13.
- [150] R. A. Zingaro, R. E. McGlothin, *J. Chem. Eng. Data* **1963**, *8*, 226.
- [151] Julia Weismann, Viktoria H. Gessner, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 14909.
- [152] Christian P. Sindlinger, Andreas Stasch, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14334.
- [153] a) J.-H. Chen, J. Guo, Y. Li, C.-W. So, *Organometallics* **2009**, *28*, 4617; b) H. Heuclin, M. Fustier-Boutignon, S. Y.-F. Ho, X.-F. Le Goff, S. Carencó, C.-W. So, N. Mézailles, *Organometallics*

- 2013**, 32, 498; c) Viktoria H. Gessner, Florian Meier, Diana Uhrich, Martin Kaupp, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16729.
- [154] a) Y.-F. Yang, C. Foo, R. Ganguly, Y. Li, C.-W. So, *Organometallics* **2012**, 31, 6538; b) Lars Orzechowski, Georg Jansen, Sjoerd Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3825.
- [155] M. Lafage, A. Pujol, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, *ACS Catal.* **2016**, 6, 3030.
- [156] Jens Langer, Robert Geitner, Helmar Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 5940.
- [157] a) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354; b) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3479; c) Philip P. Power, *Nature* **2010**, 463, 171.
- [158] W.-P. Leung, C.-L. Wan, K.-W. Kan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2010**, 29, 814.
- [159] a) Christopher Schwarz, Thorsten Scherpf, Ilja Rodstein, Julia Weismann, Kai-Stephan Feichtner, Viktoria H. Gessner, *ChemistryOPEN* **2019**, 8, 621; b) Jens Tappen, Ilja Rodstein, Katie McGuire, Angela Großjohann, Julian Löffler, Thorsten Scherpf, Viktoria H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 4281; c) L. T. Scharf, I. Rodstein, M. Schmidt, T. Scherpf, V. H. Gessner, *ACS Catal.* **2020**, 10, 999; d) T. Scherpf, I. Rodstein, M. Paaßen, V. H. Gessner, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 8151.
- [160] a) Alice Johnson, Isabel Marzo, M. Concepción Gimeno, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 11693; b) J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3748.
- [161] José Vicente, María-Teresa Chicote, María-Cristina Lagunas, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1202.
- [162] M. Concepción Gimeno, Alice Johnson, *Chem. Eur. J.* **2020**.
- [163] a) I. J. B. Lin, C. W. Liu, L. K. Liu, Y. S. Wen, *Organometallics* **1992**, 11, 1447; b) B.-C. Tzeng, B.-S. Chen, C.-K. Chen, Y.-P. Chang, W.-C. Tzeng, T.-Y. Lin, G.-H. Lee, P.-T. Chou, Y.-J. Fu, A. H.-H. Chang, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5379.
- [164] Eduardo J. Fernández, M. Concepción Gimeno, Peter G. Jones, Antonio Laguna, Mariano Laguna, José M. López-de-Luzuriaga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3365.
- [165] a) P. de Frémont, R. Singh, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, 26, 1376; b) S. Zhu, R. Liang, H. Jiang, *Tetrahedron* **2012**, 68, 7949.
- [166] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2007**, 64, 112.
- [167] Version 3.0, *GaussView*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2000**.
- [168] Roy Dennington and Todd A. Keith and John M. Millam, *GaussView Version 6. Semichem Inc. Shawnee Mission KS*, **2019**.
- [169] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 09; Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2009**.

- [170] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, JR., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016*.
- [171] John P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [172] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [173] Florian Weigend, Reinhart Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [174] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [175] a) D. G. A. Smith, L. A. Burns, K. Patkowski, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. Lett* **2016**, *7*, 2197; b) Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, Helge Krieg, *J. Chem. Phys* **2010**, *132*, 154104; c) Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, Lars Goerigk, *J. Comp. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [176] Peter Deglmann, Filipp Furche, *J. Chem. Phys* **2002**, *117*, 9535.
- [177] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, *NBO7. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, 2018*.
- [178] *Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations*.
- [179] The GIMP team, GIMP 2.10, 1995-2019.
- [180] a) Adrian B. Chaplin, Andrew S. Weller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5124; b) R. Anulewicz-Ostrowska, T. Kliś, D. Krajewski, B. Lewandowski, J. Serwatowski, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7329.
- [181] a) J. L. Leazer, JR, R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, *J. Org. Chem* **2003**, *68*, 3695; b) N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579.
- [182] S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Org. Chem* **1992**, *57*, 5545.
- [183] Rafael Uson, Antonio Laguna, Mariano Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, pp. 85–91.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name Alexander Kroll
Geburtsdatum/-ort 12.11.1990 in Solingen

Schule und Ausbildung

09/01-06/10 Gymnasium Vohwinkel in Wuppertal, Abschluss Abitur

10/10-06/11 Zivildienst: Station Natur und Umwelt, Wuppertal

10/11-09/14 Bachelorstudiengang Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

03/14-06/14 Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Anja-Verena Mudring; Ruhr-Universität Bochum
Thema: „Die Chemie des zweiwertigen Samariums in ionischen Flüssigkeiten“
Abschluss: Chemie Bachelor (Note: 2.3)

10/14-09/16 Masterstudiengang Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

03/16-09/16 Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Anjana Devi, Ruhr-Universität Bochum
Thema: „GaN based absorber materials for photocatalysis via MOCVD“
Abschluss: Chemie Master (Note: 1.5)

Seit 01/17 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner

Veröffentlichungen

- 1 A. Kroll, H. Steinert, L. T. Scharf, T. Scherpf, B. Mallick, V. H. Gessner; A Diamino-substituted Carbodiphosphorane as Strong C-Donor and Surprisingly weak N-Donor: Isolation of Monomeric Trigonal-Planar $ZnCl_2$, *ChemComm.*, **2020**, accepted.
- 2 H. Steinert, C. Schwarz, A. Kroll and V.H. Gessner; Towards the Preparation of Stable Cyclic Amino(ylide)Carbenes, *Molecules*, **2020**. DOI:10.3390/molecules25040796
- 3 M. Gebhard, M. Hellwig, A. Kroll, D. Rogalla, M. Winter, B. Mallick, A. Ludwig, M. Wiesing, A. Wieck, G. Grundmeier, A. Devi; New amidinate complexes of indium(III): Promising CVD precursors for transparent conductive In_2O_3 thin films, *Dalton Trans.*, **2017**. DOI: 10.1039/C7DT01280B

Posterbeiträge

- 1 A. Kroll, V. H. Gessner; Synthesis, Isolation and Reactivity of a Novel Thiophosphoryl-substituted Yldiide; GDCH Wissenschaftsforum 2019, Aachen, **2019**, Poster.
- 2 A. Kroll, V. H. Gessner; Isolation of a Novel Thiophosphoryl-substituted Yldiide-Synthesis and Reactivity; 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIII), Helsinki (Finnland), **2019**, Poster.
- 3 A. Kroll, V. H. Gessner; Synthesis and Characterization of a Novel Piperidyl Substituted Carbodiphosphorane; 19. Wöhler-Tagung 2018, Regensburg, **2018**, Poster.
- 4 A. Kroll, V. H. Gessner; Synthesis and Characterization of a Novel Piperidyl Substituted Carbodiphosphorane; 28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2018), Florenz (Italien), **2018**, Poster.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation

**Synthese und Anwendungen eines Piperidin-funktionalisierten Bisylids
und verwandter metallierter Ylide**

selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Bochum, den 07.05.2020



Alexander Kroll

Kristallstrukturbestimmung:

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-H

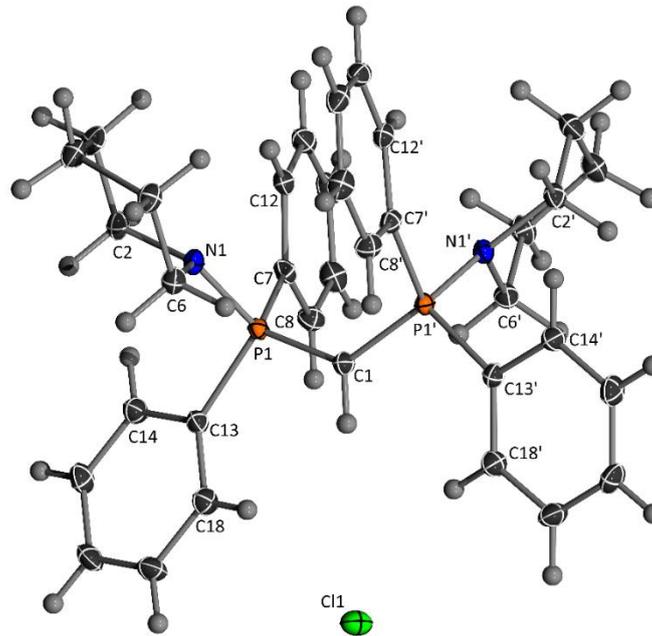


Abbildung 2. Ortepdarstellung von Verbindung **B-H** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-H**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4100(1)	1767(1)	2902(1)	13(1)
P(1)	4379(1)	824(1)	2133(1)	11(1)
Cl(1)	5000	5986(1)	2500	20(1)
C(1)	5000	82(2)	2500	13(1)
C(2)	3566(1)	2492(1)	2676(1)	16(1)
C(3)	3532(1)	3710(2)	3274(1)	19(1)
C(4)	3562(1)	3285(2)	4248(1)	19(1)
C(5)	4089(1)	2438(2)	4463(1)	18(1)
C(6)	4117(1)	1269(1)	3824(1)	15(1)
C(7)	4419(1)	1929(1)	1196(1)	13(1)
C(8)	4434(1)	1365(2)	351(1)	17(1)
C(9)	4471(1)	2176(2)	-388(1)	19(1)
C(10)	4481(1)	3559(2)	-292(1)	19(1)
C(11)	4476(1)	4121(1)	550(1)	18(1)
C(12)	4456(1)	3312(1)	1296(1)	15(1)

C(13)	3882(1)	-471(1)	1773(1)	14(1)
C(14)	3386(1)	-95(2)	1276(1)	17(1)
C(15)	2971(1)	-1038(2)	1052(1)	20(1)
C(16)	3045(1)	-2355(2)	1319(1)	21(1)
C(17)	3535(1)	-2735(2)	1801(1)	21(1)
C(18)	3952(1)	-1798(1)	2034(1)	17(1)
C11	2554(1)	7858(3)	4626(2)	28(1)
C21	2080(7)	8084(19)	5105(13)	38(3)
C31	1991(2)	7385(5)	5864(3)	43(1)
C41	2368(6)	6410(18)	6183(15)	46(3)
C51	2842(2)	6157(4)	5697(3)	36(1)
C61	2931(6)	6868(15)	4942(13)	29(3)
C71	2662(6)	8647(17)	3831(14)	52(4)

Tabelle 2. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-H**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	11(1)	15(1)	14(1)	1(1)	1(1)	2(1)
P(1)	10(1)	11(1)	12(1)	1(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	24(1)	15(1)	21(1)	0	-2(1)	0
C(1)	12(1)	13(1)	15(1)	0	0(1)	0
C(2)	12(1)	19(1)	17(1)	2(1)	0(1)	2(1)
C(3)	17(1)	19(1)	23(1)	0(1)	1(1)	6(1)
C(4)	17(1)	22(1)	20(1)	-3(1)	2(1)	4(1)
C(5)	16(1)	22(1)	15(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(6)	14(1)	17(1)	14(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(7)	11(1)	15(1)	14(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
C(8)	17(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(9)	18(1)	25(1)	15(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
C(10)	14(1)	24(1)	20(1)	8(1)	-1(1)	-3(1)
C(11)	14(1)	16(1)	25(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)
C(12)	11(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(13)	12(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(14)	15(1)	16(1)	21(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(15)	13(1)	24(1)	23(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(16)	17(1)	20(1)	24(1)	-2(1)	1(1)	-7(1)
C(17)	23(1)	14(1)	24(1)	2(1)	1(1)	-4(1)
C(18)	16(1)	18(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	0(1)

C11	21(2)	25(2)	36(2)	-9(1)	-5(1)	-3(1)
C21	20(5)	49(8)	44(5)	-19(4)	-2(4)	3(4)
C31	23(2)	72(3)	35(2)	-20(2)	2(1)	-3(2)
C41	32(4)	61(6)	44(6)	-10(4)	-11(3)	-15(3)
C51	33(2)	27(2)	48(2)	-9(2)	-13(2)	-2(1)
C61	19(5)	22(5)	45(5)	-15(4)	-8(3)	4(3)
C71	57(7)	53(6)	43(6)	11(5)	-7(5)	-22(4)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B

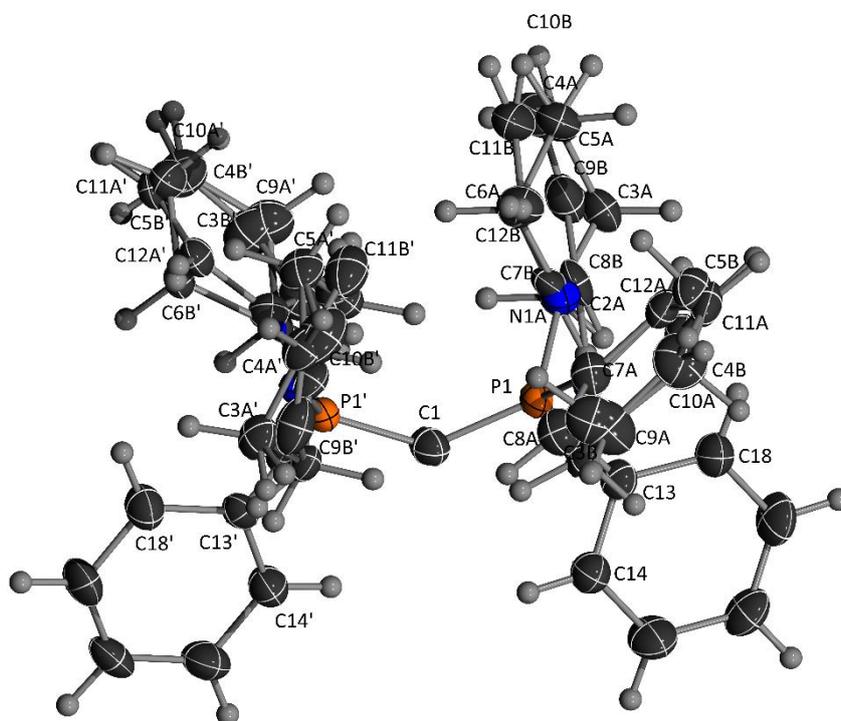


Abbildung 3. Ortepdarstellung von Verbindung **B** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	5386(1)	1984(1)	3205(1)	27(1)
C(1)	5000	2618(5)	2500	36(1)
N(1A)	4772(10)	933(10)	3662(8)	31(2)
C(2A)	4002(7)	1549(9)	3939(5)	29(2)
C(3A)	3656(6)	643(9)	4466(4)	38(2)

C(4A)	3425(10)	-785(11)	4195(8)	40(2)
C(5A)	4190(5)	-1430(8)	3887(4)	40(2)
C(6A)	4535(11)	-458(13)	3387(8)	32(2)
N(1B)	6366(11)	1120(30)	3217(10)	24(2)
C(2B)	7083(8)	1702(13)	2863(6)	30(2)
C(3B)	7725(15)	600(30)	2663(10)	47(3)
C(4B)	8098(16)	-190(30)	3256(14)	42(3)
C(5B)	7375(13)	-800(19)	3625(11)	36(4)
C(6B)	6753(10)	357(14)	3795(7)	28(3)
C(7A)	6413(11)	950(30)	3214(10)	35(3)
C(8A)	6948(6)	1310(11)	2733(5)	42(2)
C(9A)	7791(10)	730(20)	2763(8)	56(4)
C(10A)	8057(12)	-290(30)	3213(10)	49(4)
C(11A)	7500(9)	-599(15)	3692(8)	36(3)
C(12A)	6664(7)	-13(11)	3689(5)	33(2)
C(7B)	4673(18)	780(17)	3621(14)	33(3)
C(8B)	4134(10)	1312(15)	4064(8)	35(3)
C(9B)	3461(9)	454(17)	4251(6)	48(3)
C(10B)	3395(17)	-935(19)	4065(13)	59(5)
C(11B)	3959(8)	-1408(12)	3619(7)	50(3)
C(12B)	4632(17)	-590(20)	3406(14)	42(4)
C(13)	5638(2)	3407(3)	3768(1)	30(1)
C(14)	5674(2)	4763(3)	3525(2)	40(1)
C(15)	5891(3)	5883(4)	3939(2)	50(1)
C(16)	6151(3)	5648(4)	4596(2)	45(1)
C(17)	6120(3)	4297(4)	4845(2)	48(1)
C(18)	5916(2)	3176(4)	4430(2)	42(1)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
P(1)	35(1)	25(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
C(1)	50(3)	29(2)	28(2)	0	3(2)	0
N(1A)	36(4)	25(3)	31(4)	-1(2)	2(3)	1(2)
C(2A)	35(4)	30(3)	23(4)	5(3)	0(3)	7(3)
C(3A)	43(4)	42(3)	28(4)	8(3)	4(3)	3(3)
C(4A)	45(4)	38(4)	37(5)	12(3)	4(3)	0(3)
C(5A)	48(4)	31(3)	40(4)	9(3)	2(3)	-3(3)

C(6A)	43(5)	26(3)	26(4)	3(3)	0(3)	3(3)
N(1B)	36(4)	16(5)	18(4)	-6(3)	1(4)	-1(3)
C(2B)	35(4)	35(6)	20(5)	-8(4)	1(3)	-8(4)
C(3B)	41(6)	50(6)	50(6)	0(5)	14(4)	4(5)
C(4B)	43(6)	39(7)	46(6)	-11(5)	7(5)	5(5)
C(5B)	35(6)	34(6)	39(7)	-3(5)	-5(6)	5(5)
C(6B)	29(5)	27(6)	25(5)	-3(4)	-5(3)	-2(4)
C(7A)	37(4)	35(7)	32(5)	-3(4)	2(3)	8(4)
C(8A)	43(4)	45(5)	39(5)	-1(4)	6(3)	3(4)
C(9A)	48(5)	66(7)	58(6)	10(5)	18(5)	14(5)
C(10A)	43(5)	51(7)	52(6)	-4(5)	2(4)	8(4)
C(11A)	37(4)	36(4)	32(4)	-9(3)	-12(3)	3(4)
C(12A)	36(3)	31(5)	30(4)	-6(3)	-6(3)	-4(3)
C(7B)	39(6)	28(4)	32(6)	12(4)	2(5)	1(4)
C(8B)	36(5)	43(5)	25(6)	12(4)	-4(4)	11(4)
C(9B)	42(5)	64(5)	38(7)	18(5)	-1(5)	-2(4)
C(10B)	56(7)	57(6)	63(10)	25(5)	1(7)	-4(5)
C(11B)	57(6)	40(4)	51(6)	14(5)	-11(5)	-11(4)
C(12B)	51(7)	29(4)	46(8)	6(4)	-4(6)	0(5)
C(13)	34(2)	31(2)	24(1)	-4(1)	5(1)	3(1)
C(14)	51(2)	34(2)	33(2)	-2(1)	-2(2)	-2(2)
C(15)	71(3)	31(2)	45(2)	-6(2)	3(2)	2(2)
C(16)	53(2)	42(2)	40(2)	-19(2)	4(2)	-3(2)
C(17)	64(2)	53(2)	27(2)	-12(2)	0(2)	2(2)
C(18)	52(2)	41(2)	31(2)	-1(1)	-2(1)	-4(2)

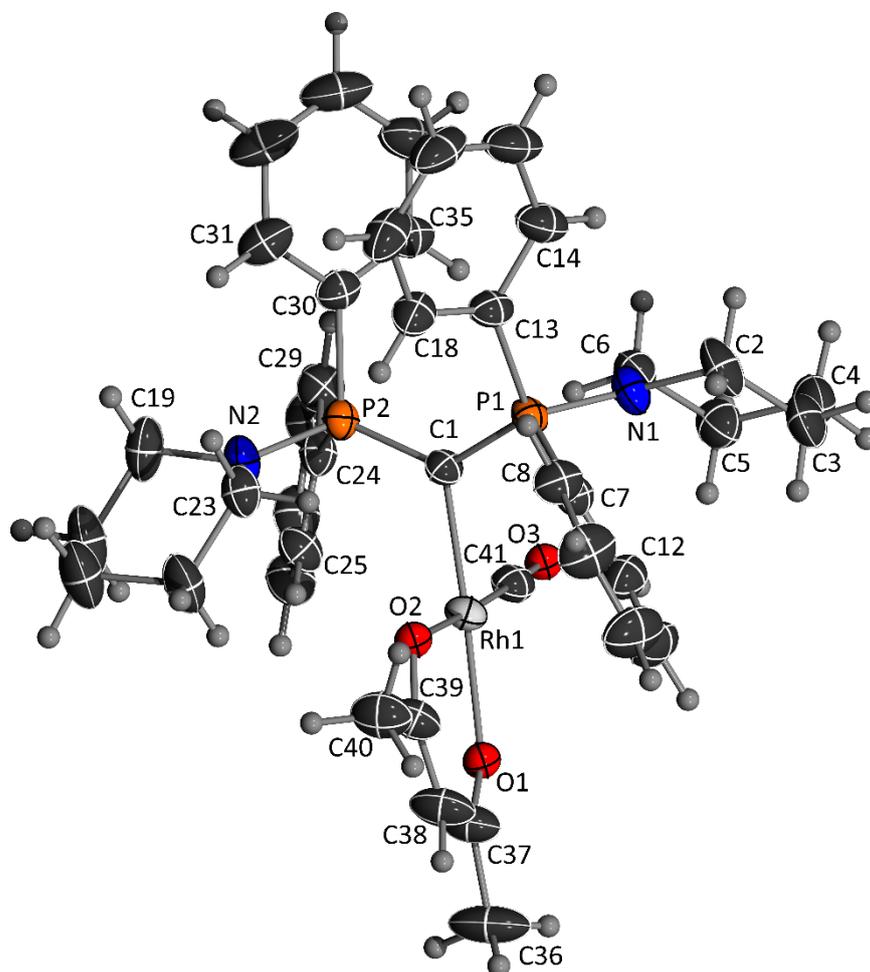
Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-[Rh(CO)(acac)]


Abbildung 4. Ortepdarstellung von Verbindung **B-[Rh(CO)(acac)]** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-[Rh(CO)(acac)]**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(2)	3382(2)	3683(2)	8058(2)	38(1)
N(2)	-530(2)	3226(2)	7602(2)	38(1)
P(2)	471(1)	3604(1)	7666(1)	29(1)
O(2)	981(2)	2422(1)	10096(1)	41(1)
Rh(2)	4994(1)	2749(1)	4101(1)	30(1)
C(10)	2436(3)	2007(3)	5430(2)	60(1)
C(11)	1740(3)	1775(3)	5848(2)	54(1)

C(41)	1608(2)	3640(2)	9286(2)	35(1)
C(12)	1742(2)	1928(2)	6535(2)	41(1)
C(37)	674(3)	1106(2)	9208(2)	42(1)
C(18)	3043(3)	1350(2)	8770(2)	43(1)
C(35)	253(3)	3825(2)	6264(2)	48(1)
C(32)	1785(3)	4621(2)	6118(2)	55(1)
C(8)	3118(3)	2550(2)	6388(2)	46(1)
C(26)	-187(3)	5944(2)	8355(2)	49(1)
P(1)	2448(1)	2461(1)	7724(1)	28(1)
Rh(1)	1218(1)	2731(1)	9090(1)	30(1)
O(1)	806(2)	1673(1)	8813(1)	37(1)
N(1)	3423(2)	2836(2)	7915(1)	38(1)
C(1)	1405(2)	2977(2)	8061(1)	28(1)
C(22)	-1262(3)	2098(2)	7979(2)	53(1)
C(33)	1265(4)	4480(3)	5559(2)	64(1)
C(30)	776(2)	3962(2)	6834(2)	34(1)
C(13)	2796(2)	1432(2)	8083(2)	32(1)
C(38)	677(3)	1112(2)	9917(2)	53(1)
C(15)	2978(3)	-23(2)	8041(2)	57(1)
C(25)	114(3)	5281(2)	7934(2)	40(1)
C(39)	799(3)	1760(2)	10313(2)	49(1)
C(24)	14(2)	4515(2)	8148(2)	34(1)
C(20)	-2265(3)	3494(3)	7889(3)	62(1)
C(34)	492(4)	4092(3)	5630(2)	65(1)
C(31)	1537(3)	4363(2)	6755(2)	44(1)
C(40)	689(5)	1697(3)	11071(2)	70(1)
C(36)	491(3)	362(2)	8853(2)	54(1)
C(4)	5053(3)	3289(3)	8576(2)	54(1)
O(4)	6003(2)	1712(1)	3842(1)	37(1)
N(4)	2719(2)	2748(2)	2985(1)	35(1)
C(5)	5056(3)	2408(3)	8425(2)	57(1)
O(5)	5413(2)	2509(1)	5106(1)	38(1)
C(7)	2424(2)	2310(2)	6811(2)	34(1)
C(76)	4799(2)	1909(2)	1529(2)	37(1)
C(71)	3933(2)	2269(2)	1855(1)	33(1)
C(65)	4123(2)	1388(2)	3156(2)	34(1)
P(3)	5222(1)	3585(1)	2647(1)	29(1)
C(3)	4009(3)	3763(2)	8668(2)	48(1)
O(3)	1869(2)	4231(1)	9395(1)	43(1)

N(3)	6412(2)	3225(2)	2534(2)	39(1)
C(78)	6494(2)	1195(2)	4254(2)	37(1)
P(4)	3884(1)	2401(1)	2769(1)	29(1)
C(55)	4658(3)	5245(2)	2954(2)	44(1)
C(54)	5216(2)	4495(2)	3129(2)	33(1)
C(6)	4427(3)	2361(3)	7816(2)	54(1)
O(6)	3533(2)	4227(2)	4407(1)	45(1)
C(48)	4690(3)	3949(2)	1830(2)	37(1)
C(42)	4653(2)	2944(2)	3073(1)	28(1)
C(72)	3114(3)	2563(2)	1458(2)	41(1)
C(66)	3900(2)	1326(2)	3842(2)	38(1)
C(14)	2790(3)	740(2)	7717(2)	42(1)
C(82)	4110(2)	3651(2)	4296(2)	36(1)
C(79)	6528(3)	1253(2)	4955(2)	38(1)
C(16)	3184(3)	-90(2)	8717(2)	61(1)
C(80)	6023(3)	1898(2)	5334(2)	38(1)
C(19)	-1490(3)	3730(2)	7440(2)	52(1)
C(74)	3996(3)	2123(2)	451(2)	52(1)
C(47)	6833(2)	2364(2)	2473(2)	38(1)
C(67)	4175(3)	592(2)	4192(2)	47(1)
C(49)	3721(3)	4345(2)	1774(2)	46(1)
C(70)	4589(3)	691(2)	2824(2)	45(1)
C(59)	5761(3)	4423(2)	3724(2)	42(1)
C(58)	5696(3)	5082(2)	4149(2)	47(1)
C(60)	2310(2)	3613(2)	3100(2)	41(1)
C(63)	1286(3)	2347(3)	3490(2)	55(1)
C(50)	3328(4)	4629(3)	1145(2)	65(1)
C(77)	7093(3)	452(2)	3932(2)	52(1)
C(75)	4821(3)	1833(2)	826(2)	45(1)
C(21)	-2281(3)	2597(3)	7829(3)	66(1)
C(64)	1976(3)	2264(2)	2892(2)	47(1)
C(23)	-491(2)	2355(2)	7538(2)	38(1)
C(57)	5113(3)	5817(2)	3974(2)	49(1)
C(27)	-582(3)	5854(2)	8978(2)	48(1)
C(61)	1613(3)	3713(3)	3699(2)	54(1)
C(28)	-711(3)	5099(2)	9188(2)	48(1)
C(62)	824(3)	3227(3)	3618(2)	58(1)
C(29)	-427(2)	4429(2)	8775(2)	40(1)
C(45)	8495(3)	2659(3)	2643(3)	73(1)

C(51)	3894(5)	4515(3)	574(2)	80(1)
C(46)	7782(3)	2132(3)	2864(2)	56(1)
C(43)	7077(3)	3749(2)	2325(3)	63(1)
C(9)	3099(3)	2390(3)	5691(2)	58(1)
C(81)	6214(3)	1897(2)	6092(2)	47(1)
C(52)	4834(5)	4120(3)	621(2)	78(1)
C(44)	8012(3)	3542(3)	2716(3)	82(2)
C(53)	5245(4)	3828(2)	1240(2)	56(1)
C(56)	4603(3)	5901(2)	3379(2)	53(1)
C(73)	3128(3)	2492(2)	763(2)	51(1)
C(17)	3235(3)	604(3)	9083(2)	54(1)
C(68)	4643(3)	-82(2)	3861(2)	54(1)
C(69)	4860(4)	-35(2)	3176(2)	59(1)

Tabelle 6 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-[Rh(CO)(acac)]**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(2)	36(2)	44(2)	38(2)	-3(1)	3(1)	-13(1)
N(2)	26(1)	33(1)	52(2)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
P(2)	27(1)	27(1)	31(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
O(2)	55(1)	40(1)	29(1)	-1(1)	11(1)	-14(1)
Rh(2)	34(1)	30(1)	26(1)	-4(1)	-2(1)	-6(1)
C(10)	67(3)	72(3)	28(2)	-4(2)	0(2)	15(2)
C(11)	51(2)	63(2)	38(2)	-14(2)	-9(2)	11(2)
C(41)	36(2)	38(2)	29(1)	-2(1)	6(1)	-4(1)
C(12)	38(2)	46(2)	34(2)	-8(1)	1(1)	1(1)
C(37)	47(2)	36(2)	44(2)	-2(1)	11(1)	-14(1)
C(18)	40(2)	49(2)	35(2)	-4(1)	-1(1)	0(2)
C(35)	68(2)	37(2)	38(2)	1(1)	-10(2)	-10(2)
C(32)	65(2)	47(2)	51(2)	12(2)	15(2)	-7(2)
C(8)	50(2)	47(2)	40(2)	3(2)	14(2)	-6(2)
C(26)	48(2)	33(2)	64(2)	-12(2)	-1(2)	-5(2)
P(1)	26(1)	29(1)	27(1)	-4(1)	4(1)	-4(1)
Rh(1)	31(1)	30(1)	28(1)	-2(1)	6(1)	-7(1)
O(1)	41(1)	35(1)	37(1)	-1(1)	3(1)	-13(1)
N(1)	27(1)	42(2)	46(2)	-11(1)	7(1)	-8(1)
C(1)	28(1)	30(1)	26(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
C(22)	33(2)	51(2)	79(3)	-3(2)	3(2)	-15(2)

C(33)	103(4)	53(2)	32(2)	6(2)	12(2)	-9(2)
C(30)	39(2)	27(1)	33(2)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(13)	28(1)	33(1)	34(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(38)	77(3)	42(2)	46(2)	0(2)	18(2)	-27(2)
C(15)	69(3)	32(2)	63(2)	-4(2)	0(2)	4(2)
C(25)	45(2)	32(1)	44(2)	-7(1)	1(1)	-5(1)
C(39)	65(2)	48(2)	37(2)	1(1)	13(2)	-21(2)
C(24)	30(1)	32(1)	38(1)	-6(1)	-1(1)	-2(1)
C(20)	28(2)	60(2)	98(3)	-15(2)	-1(2)	-3(2)
C(34)	107(4)	53(2)	36(2)	4(2)	-13(2)	-19(2)
C(31)	50(2)	41(2)	37(2)	5(1)	4(1)	-5(2)
C(40)	123(4)	60(2)	39(2)	-1(2)	24(2)	-43(3)
C(36)	73(3)	43(2)	52(2)	-1(2)	6(2)	-26(2)
C(4)	38(2)	78(3)	49(2)	-2(2)	-3(2)	-20(2)
O(4)	43(1)	34(1)	31(1)	-5(1)	-1(1)	-3(1)
N(4)	28(1)	44(2)	36(1)	-8(1)	1(1)	-11(1)
C(5)	29(2)	72(3)	69(3)	3(2)	7(2)	-7(2)
O(5)	48(1)	36(1)	28(1)	-5(1)	-5(1)	-2(1)
C(7)	38(2)	33(1)	28(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
C(76)	41(2)	42(2)	27(1)	-4(1)	-2(1)	-9(1)
C(71)	40(2)	35(2)	26(1)	-4(1)	-3(1)	-13(1)
C(65)	40(2)	34(2)	31(1)	-1(1)	-2(1)	-15(1)
P(3)	31(1)	26(1)	30(1)	-2(1)	0(1)	-6(1)
C(3)	46(2)	59(2)	44(2)	-10(2)	0(2)	-18(2)
O(3)	49(1)	41(1)	42(1)	-10(1)	7(1)	-17(1)
N(3)	31(1)	30(1)	56(2)	-5(1)	7(1)	-9(1)
C(78)	43(2)	31(2)	37(2)	-3(1)	-1(1)	-6(1)
P(4)	31(1)	33(1)	25(1)	-4(1)	0(1)	-10(1)
C(55)	57(2)	34(2)	40(2)	-4(1)	-3(2)	-7(2)
C(54)	35(2)	30(1)	35(1)	-5(1)	2(1)	-11(1)
C(6)	29(2)	60(2)	72(3)	-16(2)	16(2)	-10(2)
O(6)	42(1)	46(1)	44(1)	-14(1)	-5(1)	2(1)
C(48)	53(2)	29(1)	30(1)	0(1)	-3(1)	-10(1)
C(42)	31(1)	32(1)	22(1)	-2(1)	-4(1)	-9(1)
C(72)	42(2)	44(2)	35(2)	-4(1)	-5(1)	-10(1)
C(66)	44(2)	43(2)	30(2)	-4(1)	2(1)	-16(1)
C(14)	49(2)	35(2)	38(2)	-4(1)	3(1)	-1(1)
C(82)	39(2)	42(2)	28(1)	-6(1)	-3(1)	-10(1)
C(79)	46(2)	34(2)	34(2)	-1(1)	-4(1)	-4(1)

C(16)	72(3)	42(2)	58(2)	10(2)	-1(2)	13(2)
C(80)	49(2)	33(2)	32(2)	-3(1)	-5(1)	-10(1)
C(19)	38(2)	40(2)	75(3)	-6(2)	-16(2)	-1(2)
C(74)	76(3)	59(2)	22(1)	-5(1)	-4(2)	-19(2)
C(47)	32(2)	34(2)	47(2)	-6(1)	4(1)	-6(1)
C(67)	61(2)	49(2)	34(2)	4(1)	3(2)	-20(2)
C(49)	53(2)	43(2)	41(2)	6(1)	-11(2)	-12(2)
C(70)	64(2)	39(2)	37(2)	-7(1)	10(2)	-18(2)
C(59)	42(2)	38(2)	46(2)	-8(1)	-6(1)	-10(1)
C(58)	55(2)	46(2)	46(2)	-12(2)	-3(2)	-19(2)
C(60)	36(2)	48(2)	38(2)	-5(1)	-2(1)	-4(1)
C(63)	40(2)	81(3)	49(2)	10(2)	-5(2)	-25(2)
C(50)	81(3)	51(2)	62(3)	15(2)	-31(2)	-13(2)
C(77)	64(2)	42(2)	41(2)	-7(2)	0(2)	8(2)
C(75)	55(2)	50(2)	31(2)	-7(1)	5(1)	-10(2)
C(21)	34(2)	62(3)	104(4)	-6(2)	3(2)	-13(2)
C(64)	38(2)	57(2)	50(2)	-6(2)	-4(2)	-18(2)
C(23)	32(2)	35(2)	48(2)	-9(1)	-1(1)	-7(1)
C(57)	56(2)	42(2)	54(2)	-19(2)	9(2)	-19(2)
C(27)	40(2)	42(2)	58(2)	-21(2)	0(2)	1(2)
C(61)	43(2)	71(3)	47(2)	-15(2)	10(2)	-11(2)
C(28)	44(2)	50(2)	47(2)	-16(2)	7(2)	-1(2)
C(62)	39(2)	86(3)	50(2)	-7(2)	8(2)	-15(2)
C(29)	36(2)	38(2)	44(1)	-8(1)	8(1)	-2(1)
C(45)	34(2)	78(3)	109(4)	-19(3)	7(2)	-19(2)
C(51)	151(4)	47(2)	36(2)	6(2)	-20(2)	-9(2)
C(46)	34(2)	55(2)	75(3)	-5(2)	-4(2)	-5(2)
C(43)	50(2)	39(2)	104(4)	-10(2)	31(2)	-19(2)
C(9)	65(3)	63(2)	41(2)	9(2)	18(2)	-4(2)
C(81)	64(2)	44(2)	31(2)	-4(1)	-10(2)	-6(2)
C(52)	146(4)	51(2)	34(2)	1(2)	6(2)	-9(2)
C(44)	47(2)	77(3)	132(5)	-42(3)	25(3)	-37(2)
C(53)	90(3)	38(2)	38(2)	1(2)	11(2)	-4(2)
C(56)	68(3)	32(2)	56(2)	-10(2)	2(2)	-6(2)
C(73)	62(2)	60(2)	33(2)	-2(2)	-16(2)	-18(2)
C(17)	52(2)	58(2)	43(2)	12(2)	-5(2)	5(2)
C(68)	73(3)	41(2)	52(2)	7(2)	5(2)	-17(2)
C(69)	86(3)	36(2)	55(2)	-6(2)	18(2)	-16(2)

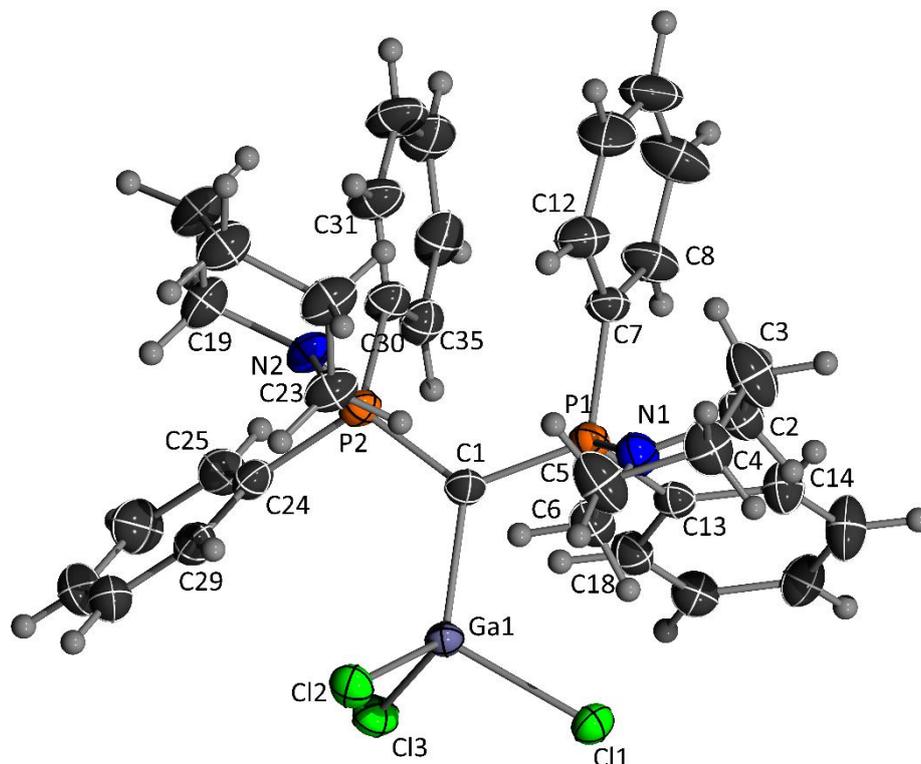
Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-GaCl₃


Abbildung 5. Ortepdarstellung von Verbindung **B-GaCl₃** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-GaCl₃**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	2625(1)	3121(1)	7361(1)	24(1)
Cl(1)	1297(1)	2250(1)	7555(1)	34(1)
N(1)	4774(2)	1478(1)	7919(1)	32(1)
P(1)	4484(1)	1875(1)	7039(1)	26(1)
C(1)	4265(2)	2773(1)	7070(1)	27(1)
Cl(2)	3046(1)	3683(1)	8488(1)	33(1)
C(2)	5021(3)	715(1)	7998(2)	38(1)
N(2)	6725(2)	3532(1)	7604(1)	31(1)
P(2)	5405(1)	3365(1)	6872(1)	26(1)
Cl(3)	1294(1)	3801(1)	6510(1)	33(1)
C(3)	5971(4)	497(2)	8715(2)	54(1)
C(4)	5653(3)	824(2)	9415(2)	42(1)
C(6)	4488(3)	1807(1)	8599(2)	37(1)

C(29)	4391(3)	4646(1)	7203(2)	34(1)
C(24)	4636(2)	4226(1)	6610(1)	31(1)
C(23)	6727(3)	3350(2)	8404(1)	38(1)
C(22)	8138(3)	3175(2)	8846(2)	45(1)
C(21)	9100(3)	3787(2)	8831(2)	45(1)
C(20)	9047(3)	3995(2)	8005(2)	45(1)
C(30)	6135(3)	3104(1)	6085(1)	32(1)
C(35)	5309(3)	2996(1)	5352(2)	35(1)
C(31)	7521(3)	3002(2)	6208(2)	42(1)
C(34)	5889(3)	2814(2)	4749(2)	43(1)
C(25)	4322(3)	4501(2)	5865(2)	39(1)
C(16)	961(3)	894(1)	5229(2)	39(1)
C(15)	1833(3)	463(2)	5735(2)	49(1)
C(14)	2880(3)	748(1)	6295(2)	38(1)
C(13)	3062(2)	1484(1)	6354(1)	26(1)
C(12)	7183(3)	1574(2)	7260(2)	44(1)
C(11)	8275(3)	1262(2)	7071(2)	59(1)
C(10)	8178(3)	991(2)	6343(2)	60(1)
C(9)	6938(4)	998(2)	5805(2)	63(1)
C(8)	5838(3)	1309(2)	5982(2)	42(1)
C(7)	5917(2)	1572(1)	6725(1)	29(1)
C(28)	3837(3)	5312(2)	7052(2)	42(1)
C(18)	2171(3)	1914(1)	5835(2)	34(1)
C(19)	7603(3)	4148(2)	7566(2)	39(1)
C(17)	1122(3)	1623(1)	5281(2)	35(1)
C(33)	7266(3)	2715(2)	4883(2)	49(1)
C(5)	5447(4)	1604(2)	9314(2)	49(1)
C(27)	3540(3)	5576(2)	6313(2)	49(1)
C(32)	8078(3)	2801(2)	5609(2)	51(1)
C(26)	3779(3)	5173(2)	5720(2)	49(1)

Tabelle 8. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-GaCl₃**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ga(1)	26(1)	25(1)	25(1)	0(1)	11(1)	0(1)
Cl(1)	35(1)	32(1)	40(1)	0(1)	18(1)	-6(1)
N(1)	38(1)	30(1)	30(1)	1(1)	12(1)	2(1)
P(1)	27(1)	27(1)	25(1)	-2(1)	10(1)	2(1)

C(1)	28(1)	28(1)	27(1)	-2(1)	12(1)	-1(1)
Cl(2)	40(1)	33(1)	28(1)	-6(1)	14(1)	-2(1)
C(2)	51(2)	32(1)	34(1)	3(1)	14(1)	6(1)
N(2)	30(1)	37(1)	26(1)	1(1)	10(1)	-6(1)
P(2)	27(1)	31(1)	24(1)	0(1)	11(1)	-2(1)
Cl(3)	31(1)	35(1)	33(1)	5(1)	9(1)	4(1)
C(3)	82(2)	38(2)	39(2)	2(1)	7(2)	15(2)
C(4)	56(2)	39(2)	30(1)	6(1)	10(1)	4(1)
C(6)	49(2)	33(1)	32(1)	2(1)	17(1)	3(1)
C(29)	34(1)	34(1)	36(1)	-1(1)	13(1)	-6(1)
C(24)	28(1)	33(1)	33(1)	1(1)	12(1)	-6(1)
C(23)	35(1)	52(2)	29(1)	3(1)	11(1)	-5(1)
C(22)	38(2)	59(2)	35(2)	9(1)	7(1)	-5(1)
C(21)	36(2)	57(2)	40(2)	3(1)	3(1)	-6(1)
C(20)	35(1)	54(2)	45(2)	3(1)	10(1)	-13(1)
C(30)	34(1)	38(1)	27(1)	0(1)	16(1)	-4(1)
C(35)	40(1)	37(1)	32(1)	0(1)	14(1)	-5(1)
C(31)	36(1)	58(2)	38(2)	-6(1)	18(1)	-4(1)
C(34)	58(2)	47(2)	28(1)	-3(1)	17(1)	-14(1)
C(25)	45(2)	40(1)	35(1)	5(1)	16(1)	2(1)
C(16)	40(1)	39(1)	36(1)	-1(1)	5(1)	-10(1)
C(15)	63(2)	31(1)	49(2)	2(1)	2(2)	-10(1)
C(14)	43(2)	30(1)	36(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
C(13)	29(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	12(1)	1(1)
C(12)	33(1)	51(2)	49(2)	6(1)	14(1)	4(1)
C(11)	33(2)	55(2)	89(3)	5(2)	12(2)	10(1)
C(10)	44(2)	63(2)	83(3)	7(2)	38(2)	17(2)
C(9)	65(2)	72(2)	59(2)	-8(2)	29(2)	23(2)
C(8)	43(2)	51(2)	37(2)	1(1)	20(1)	12(1)
C(7)	26(1)	32(1)	32(1)	4(1)	13(1)	3(1)
C(28)	44(2)	34(1)	53(2)	-5(1)	19(1)	-4(1)
C(18)	39(1)	31(1)	33(1)	-3(1)	12(1)	2(1)
C(19)	39(1)	44(2)	35(1)	4(1)	7(1)	-12(1)
C(17)	36(1)	37(1)	31(1)	2(1)	7(1)	3(1)
C(33)	56(2)	57(2)	46(2)	-11(1)	35(2)	-11(1)
C(5)	74(2)	44(2)	27(1)	0(1)	10(1)	15(2)
C(27)	51(2)	35(2)	63(2)	7(1)	18(2)	6(1)
C(32)	40(2)	71(2)	50(2)	-10(2)	28(1)	-7(1)
C(26)	56(2)	46(2)	46(2)	14(1)	16(1)	4(1)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-InCl₃

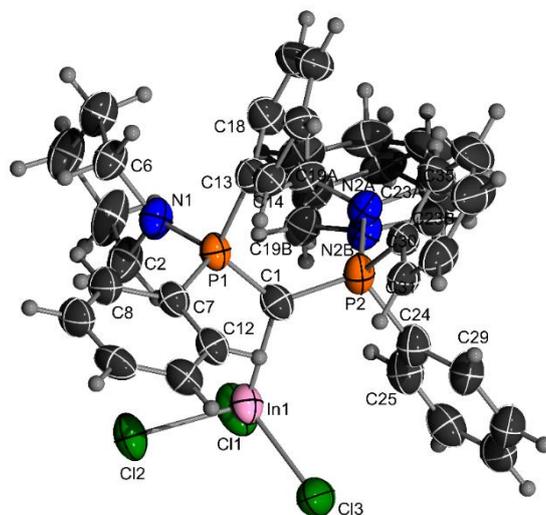


Abbildung 6. Ortepdarstellung von Verbindung **B-InCl₃** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 9. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-InCl₃**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
In(1)	242(1)	3714(1)	1671(1)	50(1)
Cl(1)	-408(2)	3795(1)	-667(1)	73(1)
N(1)	3124(4)	4596(1)	2540(4)	50(1)
P(1)	3134(1)	4185(1)	3471(1)	42(1)
C(1)	2467(5)	3754(1)	2611(4)	46(1)
C(3)	2360(8)	4888(2)	306(5)	75(2)
Cl(3)	-839(1)	3124(1)	2167(2)	69(1)
P(2)	3478(1)	3370(1)	2357(1)	48(1)
Cl(2)	-1015(1)	4268(1)	2186(1)	60(1)
C(2)	1926(6)	4694(2)	1378(5)	62(1)
C(5)	4489(6)	5146(2)	2001(5)	60(1)
C(4)	3297(7)	5258(2)	792(6)	70(2)
C(6)	3966(6)	4966(1)	3049(5)	53(1)
C(7)	2246(4)	4289(1)	4644(4)	43(1)
C(9)	1562(5)	4757(2)	6042(5)	58(1)
C(8)	2108(5)	4686(2)	5042(5)	53(1)
C(10)	1152(5)	4434(2)	6650(5)	57(1)
C(11)	1272(5)	4036(2)	6250(5)	52(1)
C(12)	1800(5)	3965(2)	5245(4)	47(1)

C(13)	4940(5)	4135(1)	4460(4)	45(1)
C(14)	5270(5)	4007(1)	5759(4)	43(1)
C(15)	6644(5)	3943(2)	6508(5)	50(1)
C(16)	7681(5)	4008(2)	5974(6)	59(1)
C(17)	7364(6)	4132(2)	4689(6)	65(1)
C(18)	5996(5)	4192(2)	3920(5)	57(1)
C(24)	2424(6)	2928(2)	1650(5)	53(1)
C(25)	1626(6)	2939(2)	336(5)	62(1)
C(26)	819(6)	2607(2)	-251(6)	66(1)
C(27)	843(6)	2254(2)	444(6)	62(1)
C(28)	1648(6)	2236(2)	1738(6)	63(1)
C(29)	2443(6)	2567(2)	2350(5)	58(1)
C(30)	4722(5)	3178(1)	3872(5)	50(1)
C(31)	4236(5)	3073(1)	4891(5)	47(1)
C(32)	5118(6)	2911(2)	6050(6)	65(1)
C(33)	6488(7)	2855(2)	6194(8)	86(2)
C(34)	6987(6)	2961(2)	5226(10)	99(3)
C(35)	6121(6)	3131(2)	4056(8)	76(2)
N(2A)	4496(9)	3496(3)	1461(8)	43(2)
C(19A)	4532(9)	3892(2)	824(7)	47(2)
C(20A)	4001(11)	3853(3)	-669(9)	57(2)
C(21A)	4839(12)	3531(3)	-1127(10)	58(2)
C(22A)	4836(10)	3134(3)	-434(8)	56(2)
C(23A)	5307(10)	3179(3)	1032(9)	50(2)
N(2B)	4013(16)	3455(5)	1095(12)	46(3)
C(19B)	3502(16)	3819(4)	227(14)	57(3)
C(20B)	4672(19)	3986(5)	-164(16)	66(3)
C(21B)	5280(20)	3673(6)	-821(18)	67(3)
C(22B)	5732(17)	3302(6)	46(16)	71(4)
C(23B)	4562(16)	3137(4)	466(15)	53(3)

Tabelle 10. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-InCl₃**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
In(1)	54(1)	49(1)	40(1)	2(1)	8(1)	11(1)
Cl(1)	81(1)	86(1)	40(1)	1(1)	5(1)	29(1)
N(1)	63(2)	44(2)	39(2)	5(2)	11(2)	5(2)
P(1)	49(1)	42(1)	36(1)	4(1)	13(1)	8(1)

C(1)	45(2)	52(2)	40(2)	2(2)	11(2)	8(2)
C(3)	120(5)	44(3)	41(3)	11(2)	-3(3)	4(3)
Cl(3)	57(1)	60(1)	86(1)	11(1)	16(1)	4(1)
P(2)	66(1)	40(1)	48(1)	8(1)	31(1)	11(1)
Cl(2)	70(1)	60(1)	49(1)	7(1)	18(1)	24(1)
C(2)	75(3)	45(3)	52(3)	9(2)	-2(2)	4(2)
C(5)	84(4)	52(3)	46(3)	10(2)	22(2)	0(2)
C(4)	106(5)	46(3)	51(3)	9(2)	18(3)	1(3)
C(6)	67(3)	43(2)	44(2)	6(2)	13(2)	-1(2)
C(7)	41(2)	46(2)	39(2)	-1(2)	9(2)	7(2)
C(9)	57(3)	58(3)	63(3)	-16(2)	24(2)	2(2)
C(8)	54(3)	49(2)	59(3)	-8(2)	21(2)	2(2)
C(10)	42(2)	79(3)	54(3)	-12(2)	19(2)	4(2)
C(11)	46(2)	63(3)	48(2)	4(2)	17(2)	7(2)
C(12)	45(2)	52(2)	41(2)	1(2)	12(2)	10(2)
C(13)	49(2)	43(2)	46(2)	9(2)	20(2)	5(2)
C(14)	45(2)	42(2)	45(2)	4(2)	16(2)	1(2)
C(15)	45(2)	53(3)	50(2)	7(2)	12(2)	-1(2)
C(16)	45(2)	59(3)	73(3)	16(2)	20(2)	3(2)
C(17)	52(3)	75(4)	78(4)	21(3)	34(3)	7(2)
C(18)	59(3)	61(3)	58(3)	17(2)	29(2)	8(2)
C(24)	69(3)	48(2)	49(2)	4(2)	28(2)	9(2)
C(25)	75(3)	61(3)	55(3)	4(2)	25(3)	13(3)
C(26)	64(3)	76(4)	57(3)	-1(3)	20(3)	16(3)
C(27)	59(3)	62(3)	71(3)	-10(3)	28(3)	5(2)
C(28)	75(3)	48(3)	67(3)	0(2)	26(3)	4(2)
C(29)	76(3)	46(3)	52(3)	0(2)	23(2)	5(2)
C(30)	48(2)	40(2)	68(3)	12(2)	27(2)	4(2)
C(31)	47(2)	39(2)	53(2)	9(2)	13(2)	0(2)
C(32)	69(3)	52(3)	63(3)	13(2)	7(3)	-4(2)
C(33)	59(3)	66(4)	111(5)	38(4)	-4(3)	-4(3)
C(34)	43(3)	81(4)	165(8)	38(5)	22(4)	15(3)
C(35)	59(3)	61(3)	120(5)	29(3)	47(3)	12(3)
N(2A)	55(5)	41(3)	36(4)	-2(3)	20(4)	-4(3)
C(19A)	54(4)	50(3)	41(3)	4(3)	21(3)	-10(3)
C(20A)	75(5)	57(4)	40(4)	6(3)	21(4)	-9(4)
C(21A)	72(6)	66(5)	43(4)	-11(3)	29(4)	-23(4)
C(22A)	68(5)	61(4)	49(4)	-9(3)	32(4)	-6(4)
C(23A)	51(4)	53(4)	49(4)	-7(3)	22(3)	-2(3)

N(2B)	61(8)	45(5)	36(6)	-5(4)	18(5)	-4(5)
C(19B)	72(8)	51(6)	51(7)	5(5)	25(6)	-3(5)
C(20B)	82(7)	74(6)	48(6)	6(5)	29(5)	-13(5)
C(21B)	72(8)	84(7)	50(7)	-7(5)	28(6)	-22(6)
C(22B)	60(7)	100(9)	63(8)	1(7)	33(7)	1(6)
C(23B)	52(6)	56(5)	52(6)	-10(5)	21(5)	-2(5)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-BH₃

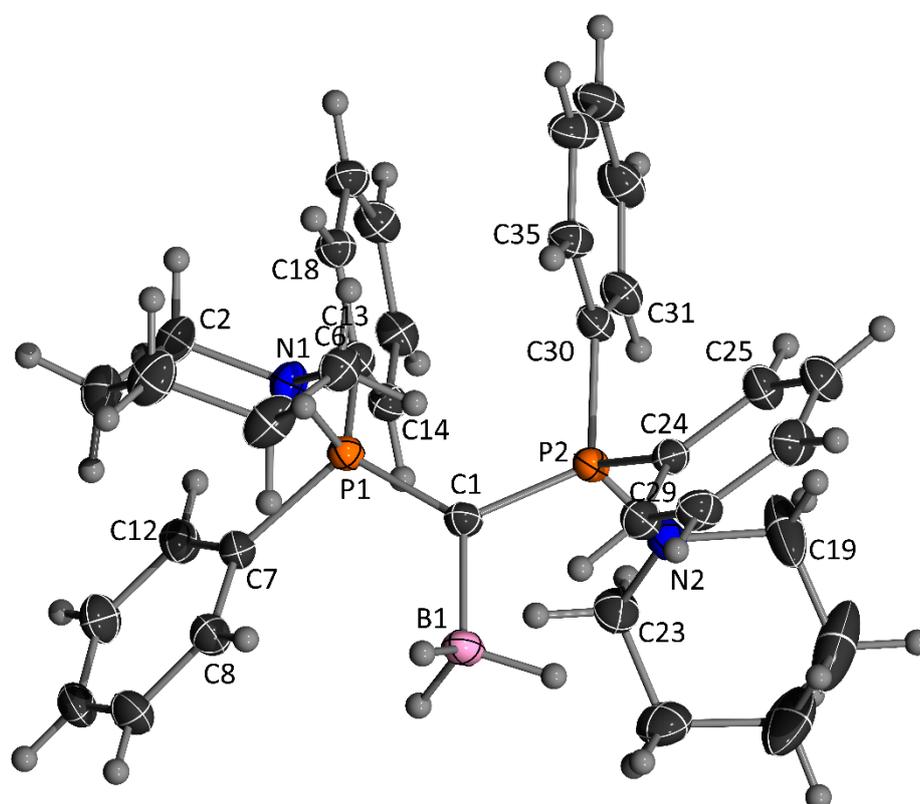


Abbildung 7. Ortepdarstellung von Verbindung **B-BH₃** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 11. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-BH₃**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	5386(1)	3403(1)	3162(1)	20(1)
N(1)	4163(1)	3518(1)	3282(1)	25(1)
B(1)	6391(2)	891(2)	3610(1)	26(1)
C(1)	6252(1)	2527(2)	3660(1)	22(1)
N(2)	8344(1)	2966(2)	4237(1)	28(1)
P(2)	7062(1)	3209(1)	4244(1)	21(1)

C(2)	3247(1)	3985(2)	2840(1)	30(1)
C(6)	3871(1)	3032(2)	3798(1)	29(1)
C(5)	3043(1)	1946(2)	3656(1)	37(1)
C(4)	2068(1)	2397(2)	3206(1)	39(1)
C(3)	2400(1)	2928(2)	2678(1)	36(1)
C(7)	5162(1)	2617(2)	2460(1)	24(1)
C(9)	4715(1)	652(2)	1890(1)	34(1)
C(8)	4846(1)	1303(2)	2411(1)	28(1)
C(10)	4863(1)	1312(2)	1410(1)	34(1)
C(12)	5287(1)	3283(2)	1969(1)	30(1)
C(11)	5135(1)	2628(2)	1448(1)	34(1)
C(13)	5810(1)	5060(2)	3040(1)	22(1)
C(14)	6752(1)	5233(2)	2849(1)	24(1)
C(15)	7105(1)	6482(2)	2752(1)	28(1)
C(16)	6526(1)	7578(2)	2855(1)	29(1)
C(17)	5597(1)	7420(2)	3049(1)	28(1)
C(18)	5232(1)	6166(2)	3134(1)	25(1)
C(19)	9225(2)	3130(3)	4726(1)	60(1)
C(20)	9908(2)	1867(4)	4810(1)	82(1)
C(21)	10326(2)	1604(3)	4274(1)	58(1)
C(22)	9401(2)	1517(2)	3757(1)	42(1)
C(23)	8686(1)	2692(2)	3711(1)	32(1)
C(24)	6883(1)	2553(2)	4924(1)	22(1)
C(25)	7261(1)	3241(2)	5438(1)	29(1)
C(26)	7094(1)	2761(2)	5954(1)	32(1)
C(27)	6591(2)	1559(2)	5972(1)	33(1)
C(28)	6189(1)	877(2)	5462(1)	30(1)
C(29)	6360(1)	1354(2)	4945(1)	28(1)
C(30)	6868(1)	4950(2)	4349(1)	23(1)
C(31)	7566(1)	5891(2)	4222(1)	28(1)
C(32)	7380(2)	7225(2)	4296(1)	35(1)
C(33)	6518(2)	7622(2)	4508(1)	36(1)
C(34)	5821(2)	6692(2)	4639(1)	33(1)
C(35)	5988(1)	5368(2)	4555(1)	27(1)

Tabelle 12 Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-BH₃**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
P(1)	23(1)	18(1)	20(1)	0(1)	5(1)	0(1)
N(1)	24(1)	26(1)	24(1)	5(1)	5(1)	0(1)
B(1)	34(1)	18(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(1)	27(1)	18(1)	21(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
N(2)	26(1)	35(1)	24(1)	-6(1)	6(1)	0(1)
P(2)	23(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(2)	26(1)	34(1)	30(1)	9(1)	5(1)	3(1)
C(6)	29(1)	35(1)	25(1)	5(1)	9(1)	4(1)
C(5)	29(1)	36(1)	48(1)	16(1)	13(1)	2(1)
C(4)	24(1)	40(1)	50(1)	9(1)	7(1)	-4(1)
C(3)	26(1)	43(1)	36(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(7)	23(1)	25(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(9)	34(1)	31(1)	34(1)	-9(1)	3(1)	-4(1)
C(8)	30(1)	27(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(10)	32(1)	42(1)	25(1)	-10(1)	2(1)	3(1)
C(12)	38(1)	29(1)	22(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(11)	40(1)	40(1)	22(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(13)	26(1)	20(1)	20(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(14)	26(1)	24(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	2(1)
C(15)	29(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	9(1)	-5(1)
C(16)	38(1)	22(1)	28(1)	1(1)	8(1)	-6(1)
C(17)	33(1)	22(1)	29(1)	1(1)	6(1)	3(1)
C(18)	26(1)	23(1)	25(1)	0(1)	6(1)	1(1)
C(19)	27(1)	122(2)	32(1)	-31(1)	6(1)	-5(1)
C(20)	35(1)	173(4)	38(1)	28(2)	7(1)	31(2)
C(21)	35(1)	94(2)	48(1)	16(1)	13(1)	22(1)
C(22)	38(1)	43(1)	47(1)	-2(1)	15(1)	10(1)
C(23)	31(1)	40(1)	28(1)	-3(1)	10(1)	2(1)
C(24)	24(1)	21(1)	22(1)	0(1)	5(1)	3(1)
C(25)	34(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C(26)	38(1)	36(1)	23(1)	-3(1)	7(1)	-2(1)
C(27)	43(1)	32(1)	23(1)	5(1)	9(1)	2(1)
C(28)	37(1)	22(1)	30(1)	4(1)	9(1)	1(1)
C(29)	34(1)	25(1)	24(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(30)	29(1)	21(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C(31)	31(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	7(1)	-6(1)

C(32)	45(1)	26(1)	32(1)	-1(1)	6(1)	-10(1)
C(33)	57(1)	21(1)	29(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
C(34)	47(1)	26(1)	27(1)	0(1)	14(1)	7(1)
C(35)	36(1)	23(1)	24(1)	0(1)	11(1)	2(1)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-PCl₂

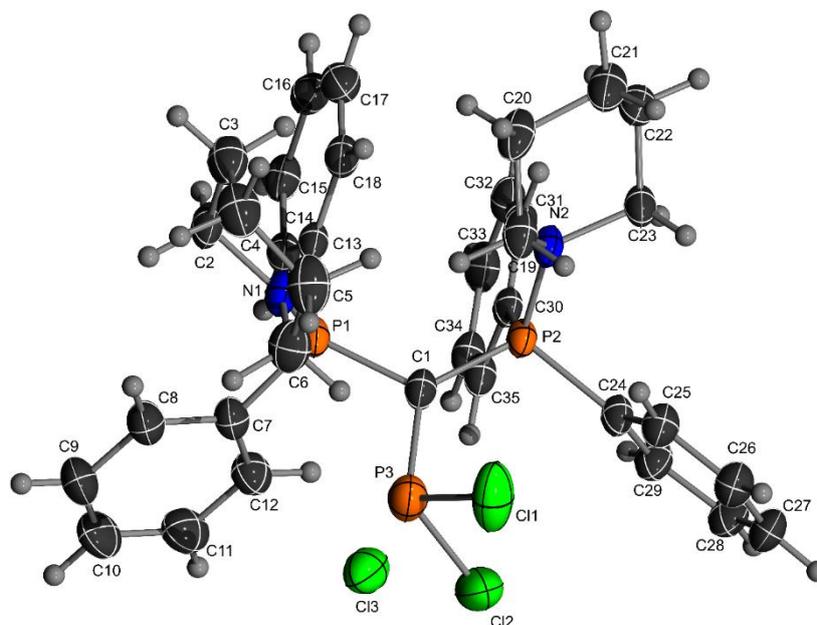


Abbildung 8. Ortepdarstellung von Verbindung **B-PCl₂** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 13. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-GaCl₃**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	10337(2)	9187(1)	3086(1)	73(1)
P(1)	6766(1)	5714(1)	3545(1)	31(1)
N(1)	6710(3)	7052(3)	4294(2)	36(1)
C(1)	7697(4)	6329(4)	2787(2)	33(1)
Cl(2)	10457(1)	6182(2)	2202(1)	70(1)
P(2)	6845(1)	6198(1)	1838(1)	29(1)
N(2)	5912(3)	7183(3)	1930(2)	32(1)
C(2)	5690(4)	6824(4)	4890(2)	42(1)
Cl(3)	8355(1)	1434(1)	1636(1)	52(1)
P(3)	9554(1)	7050(1)	3140(1)	48(1)
C(3)	5249(5)	8075(5)	5125(2)	48(1)
C(4)	6525(5)	9486(5)	5491(3)	53(1)

C(5)	7638(6)	9689(5)	4926(3)	55(1)
C(6)	7995(5)	8385(5)	4660(2)	49(1)
C(7)	7592(4)	4735(4)	3958(2)	38(1)
C(8)	7803(5)	4960(5)	4809(2)	46(1)
C(9)	8350(5)	4136(6)	5128(3)	56(1)
C(10)	8696(5)	3116(5)	4609(3)	56(1)
C(11)	8486(5)	2877(5)	3753(3)	51(1)
C(12)	7956(4)	3704(4)	3434(2)	42(1)
C(13)	4927(4)	4514(4)	3159(2)	31(1)
C(14)	4492(4)	3020(4)	2929(2)	34(1)
C(15)	3057(4)	2113(4)	2636(2)	40(1)
C(16)	2065(4)	2673(4)	2579(2)	41(1)
C(17)	2489(4)	4163(5)	2808(2)	42(1)
C(18)	3913(4)	5086(4)	3095(2)	37(1)
C(19)	6301(5)	8522(4)	2634(2)	42(1)
C(20)	5009(5)	8855(5)	2784(2)	48(1)
C(21)	4310(5)	8955(5)	1998(3)	50(1)
C(22)	4013(4)	7628(5)	1283(2)	44(1)
C(23)	5344(4)	7364(4)	1163(2)	37(1)
C(24)	8112(4)	6746(4)	1154(2)	33(1)
C(25)	8830(4)	8235(4)	1260(2)	40(1)
C(26)	9829(4)	8748(5)	761(2)	45(1)
C(27)	10062(4)	7751(5)	125(2)	47(1)
C(28)	9296(4)	6289(5)	-10(2)	44(1)
C(29)	8332(4)	5778(4)	498(2)	40(1)
C(30)	5663(4)	4333(4)	1343(2)	30(1)
C(31)	4210(4)	3892(4)	1081(2)	33(1)
C(32)	3362(4)	2447(4)	714(2)	41(1)
C(33)	3928(4)	1416(4)	599(2)	40(1)
C(34)	5364(4)	1848(4)	863(2)	38(1)
C(35)	6229(4)	3294(4)	1240(2)	35(1)

Tabelle 14. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-PCl₂**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl(1)	77(1)	63(1)	50(1)	27(1)	-3(1)	-8(1)
P(1)	43(1)	34(1)	24(1)	13(1)	10(1)	20(1)
N(1)	48(2)	38(2)	26(1)	12(1)	12(1)	18(1)
C(1)	41(2)	35(2)	27(2)	14(1)	11(1)	17(1)

Cl(2)	57(1)	115(1)	59(1)	38(1)	21(1)	50(1)
P(2)	40(1)	32(1)	22(1)	11(1)	11(1)	20(1)
N(2)	50(2)	35(2)	24(1)	14(1)	16(1)	27(1)
C(2)	59(2)	52(2)	29(2)	20(2)	19(2)	31(2)
Cl(3)	56(1)	54(1)	58(1)	23(1)	21(1)	29(1)
P(3)	44(1)	58(1)	40(1)	21(1)	6(1)	13(1)
C(3)	67(3)	51(2)	38(2)	16(2)	17(2)	35(2)
C(4)	80(3)	50(2)	40(2)	10(2)	11(2)	39(2)
C(5)	82(3)	41(2)	37(2)	8(2)	7(2)	23(2)
C(6)	57(2)	46(2)	35(2)	7(2)	5(2)	16(2)
C(7)	43(2)	40(2)	34(2)	17(2)	6(1)	17(2)
C(8)	53(2)	57(2)	42(2)	25(2)	12(2)	29(2)
C(9)	57(3)	76(3)	52(2)	39(2)	9(2)	33(2)
C(10)	57(3)	59(3)	70(3)	38(2)	11(2)	31(2)
C(11)	51(2)	47(2)	64(3)	23(2)	9(2)	25(2)
C(12)	48(2)	41(2)	42(2)	16(2)	7(2)	23(2)
C(13)	44(2)	34(2)	25(2)	14(1)	14(1)	22(1)
C(14)	42(2)	36(2)	29(2)	14(1)	11(1)	20(2)
C(15)	52(2)	36(2)	35(2)	15(2)	14(2)	18(2)
C(16)	39(2)	48(2)	35(2)	13(2)	10(2)	15(2)
C(17)	49(2)	54(2)	37(2)	16(2)	12(2)	31(2)
C(18)	48(2)	40(2)	34(2)	18(2)	14(2)	23(2)
C(19)	66(2)	40(2)	30(2)	14(2)	16(2)	29(2)
C(20)	80(3)	46(2)	41(2)	21(2)	32(2)	43(2)
C(21)	76(3)	56(2)	49(2)	28(2)	32(2)	48(2)
C(22)	55(2)	53(2)	44(2)	25(2)	20(2)	37(2)
C(23)	53(2)	46(2)	29(2)	19(2)	15(2)	32(2)
C(24)	45(2)	37(2)	24(2)	11(1)	11(1)	23(2)
C(25)	47(2)	40(2)	35(2)	14(2)	12(2)	18(2)
C(26)	48(2)	51(2)	41(2)	20(2)	14(2)	20(2)
C(27)	47(2)	64(3)	40(2)	25(2)	21(2)	26(2)
C(28)	53(2)	53(2)	38(2)	16(2)	22(2)	33(2)
C(29)	50(2)	44(2)	36(2)	15(2)	17(2)	28(2)
C(30)	42(2)	34(2)	21(1)	11(1)	12(1)	20(1)
C(31)	41(2)	40(2)	25(2)	12(1)	9(1)	22(2)
C(32)	47(2)	44(2)	29(2)	14(2)	7(1)	14(2)
C(33)	54(2)	34(2)	30(2)	11(1)	9(2)	14(2)
C(34)	56(2)	34(2)	31(2)	15(1)	17(2)	23(2)
C(35)	48(2)	35(2)	28(2)	13(1)	12(1)	20(2)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-PCyCl

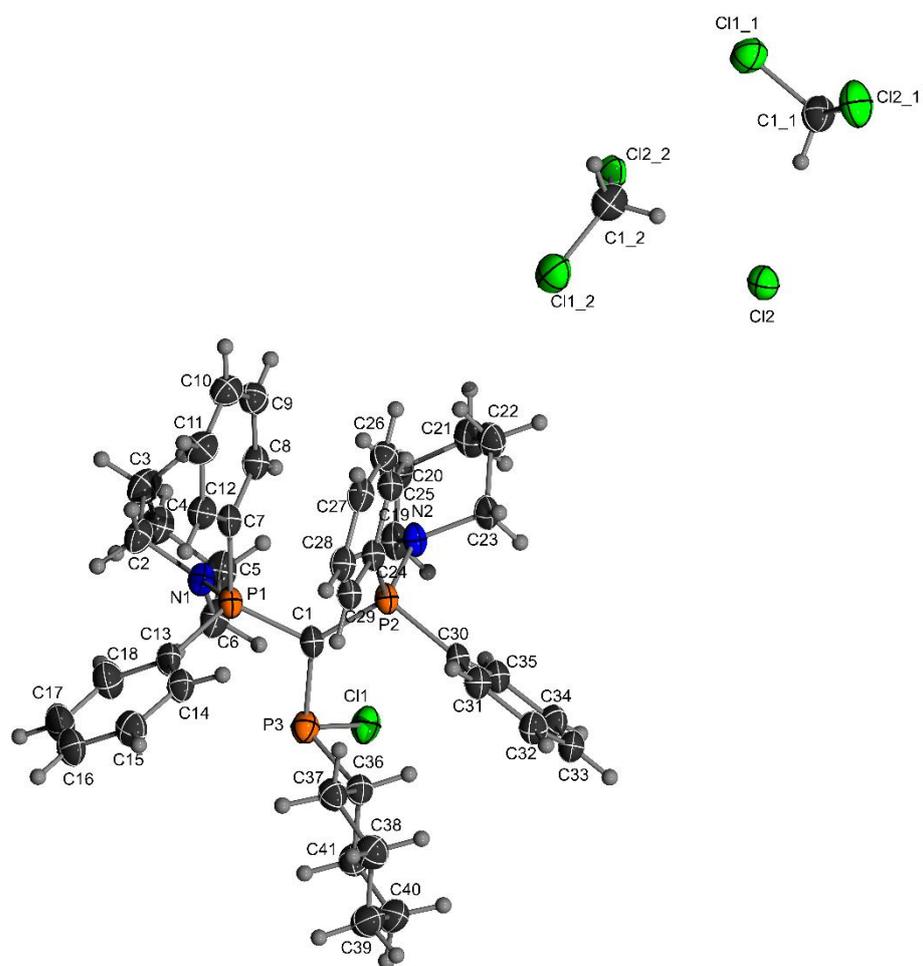


Abbildung 9. Ortepdarstellung von Verbindung **B-PCyCl** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 15. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-PCyCl**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	5067(1)	599(1)	8402(1)	41(1)
P(1)	6821(1)	2878(1)	8552(1)	29(1)
N(1)	5735(3)	2812(2)	9339(2)	33(1)
C(1)	6518(3)	2376(3)	7859(2)	30(1)
Cl(2)	-1498(1)	7754(1)	3504(1)	40(1)
P(2)	5825(1)	3192(1)	6927(1)	27(1)
N(2)	4195(3)	3798(2)	6984(2)	31(1)
C(2)	5760(4)	3358(3)	9895(2)	38(1)
P(3)	6925(1)	964(1)	8298(1)	35(1)
C(3)	4353(5)	3787(4)	10200(3)	49(1)

C(4)	3686(4)	2919(4)	10614(2)	47(1)
C(5)	3712(4)	2331(4)	10048(3)	47(1)
C(6)	5103(4)	1952(3)	9725(2)	43(1)
C(7)	6637(3)	4273(3)	8127(2)	31(1)
C(8)	5336(4)	4967(3)	8058(2)	35(1)
C(9)	5138(4)	6039(3)	7772(2)	39(1)
C(10)	6237(4)	6446(3)	7535(2)	39(1)
C(11)	7522(4)	5771(3)	7591(3)	41(1)
C(12)	7734(4)	4691(3)	7888(2)	36(1)
C(13)	8510(3)	2207(3)	8903(2)	34(1)
C(14)	9607(4)	2152(3)	8358(2)	36(1)
C(15)	10916(4)	1647(3)	8641(3)	44(1)
C(16)	11119(4)	1158(4)	9466(3)	49(1)
C(17)	10027(5)	1177(4)	10008(3)	53(1)
C(18)	8735(4)	1695(4)	9730(3)	49(1)
C(19)	3335(3)	3406(3)	7688(2)	38(1)
C(20)	2156(4)	4289(4)	7781(2)	45(1)
C(21)	1352(4)	4853(4)	7015(3)	48(1)
C(22)	2263(4)	5210(3)	6286(2)	42(1)
C(23)	3430(3)	4291(3)	6229(2)	35(1)
C(24)	6665(3)	4196(3)	6402(2)	28(1)
C(25)	5952(3)	5254(3)	6092(2)	31(1)
C(26)	6619(4)	5994(3)	5646(2)	36(1)
C(27)	8006(4)	5681(3)	5514(2)	35(1)
C(28)	8725(3)	4633(3)	5836(2)	34(1)
C(29)	8061(3)	3891(3)	6278(2)	30(1)
C(30)	5996(3)	2452(3)	6261(2)	29(1)
C(31)	7001(3)	2431(3)	5654(2)	34(1)
C(32)	7051(4)	1858(3)	5163(2)	38(1)
C(33)	6092(4)	1333(3)	5258(2)	37(1)
C(34)	5088(4)	1379(3)	5839(2)	36(1)
C(35)	5029(3)	1936(3)	6343(2)	34(1)
C(36)	7761(3)	332(3)	7551(2)	34(1)
C(37)	9093(4)	597(3)	7275(2)	38(1)
C(38)	9887(4)	-6(3)	6713(3)	45(1)
C(39)	10115(4)	-1180(3)	7103(3)	48(1)
C(40)	8788(4)	-1443(3)	7395(3)	47(1)
C(41)	7997(4)	-861(3)	7957(2)	40(1)
C11	-3443(5)	10308(4)	2656(3)	49(1)

Cl11	-3624(1)	11030(1)	3306(1)	52(1)
Cl21	-2718(1)	10879(1)	1719(1)	61(1)
C12	-1634(4)	8566(4)	5122(3)	48(1)
Cl12	-281(1)	7548(1)	5659(1)	59(1)
Cl22	-3164(1)	8563(1)	5688(1)	43(1)

Tabelle 16. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-PCyCl**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cl(1)	43(1)	49(1)	40(1)	-15(1)	-1(1)	-24(1)
P(1)	30(1)	35(1)	24(1)	-8(1)	-4(1)	-14(1)
N(1)	39(2)	38(2)	28(1)	-11(1)	0(1)	-19(1)
C(1)	29(2)	38(2)	25(2)	-10(1)	-4(1)	-13(1)
Cl(2)	32(1)	45(1)	44(1)	-15(1)	0(1)	-14(1)
P(2)	26(1)	34(1)	23(1)	-8(1)	-2(1)	-13(1)
N(2)	26(1)	42(2)	25(1)	-10(1)	-2(1)	-13(1)
C(2)	49(2)	43(2)	29(2)	-14(2)	2(1)	-22(2)
P(3)	39(1)	36(1)	32(1)	-10(1)	-2(1)	-16(1)
C(3)	58(2)	53(2)	42(2)	-23(2)	6(2)	-20(2)
C(4)	50(2)	57(3)	36(2)	-18(2)	8(2)	-19(2)
C(5)	47(2)	64(3)	38(2)	-18(2)	6(2)	-31(2)
C(6)	53(2)	54(2)	32(2)	-15(2)	5(2)	-32(2)
C(7)	34(2)	39(2)	24(2)	-10(1)	-4(1)	-14(1)
C(8)	36(2)	44(2)	30(2)	-12(2)	-1(1)	-19(2)
C(9)	41(2)	41(2)	33(2)	-12(2)	-3(1)	-10(2)
C(10)	46(2)	37(2)	37(2)	-13(2)	3(2)	-16(2)
C(11)	42(2)	41(2)	46(2)	-14(2)	3(2)	-21(2)
C(12)	33(2)	42(2)	37(2)	-14(2)	2(1)	-17(1)
C(13)	36(2)	39(2)	32(2)	-12(2)	-6(1)	-16(1)
C(14)	36(2)	40(2)	35(2)	-13(2)	-5(1)	-16(1)
C(15)	35(2)	52(2)	50(2)	-19(2)	-4(2)	-16(2)
C(16)	38(2)	58(3)	57(3)	-23(2)	-16(2)	-12(2)
C(17)	50(2)	65(3)	43(2)	-16(2)	-15(2)	-12(2)
C(18)	45(2)	61(3)	38(2)	-16(2)	-6(2)	-12(2)
C(19)	32(2)	55(2)	31(2)	-13(2)	2(1)	-20(2)
C(20)	32(2)	68(3)	41(2)	-24(2)	3(2)	-17(2)
C(21)	27(2)	68(3)	50(2)	-25(2)	0(2)	-11(2)

C(22)	29(2)	54(2)	44(2)	-20(2)	-7(1)	-7(2)
C(23)	28(2)	47(2)	31(2)	-14(2)	-4(1)	-11(1)
C(24)	30(2)	35(2)	22(1)	-7(1)	-3(1)	-14(1)
C(25)	32(2)	35(2)	28(2)	-11(1)	-4(1)	-12(1)
C(26)	45(2)	34(2)	30(2)	-8(1)	-4(1)	-14(2)
C(27)	45(2)	40(2)	26(2)	-8(1)	-1(1)	-23(2)
C(28)	34(2)	45(2)	28(2)	-12(2)	0(1)	-20(1)
C(29)	30(2)	36(2)	28(2)	-10(1)	-3(1)	-12(1)
C(30)	30(2)	34(2)	24(2)	-8(1)	-6(1)	-10(1)
C(31)	33(2)	40(2)	31(2)	-12(2)	-2(1)	-14(1)
C(32)	37(2)	47(2)	34(2)	-16(2)	-1(1)	-12(2)
C(33)	41(2)	40(2)	35(2)	-16(2)	-9(1)	-10(2)
C(34)	36(2)	38(2)	38(2)	-10(2)	-8(1)	-16(1)
C(35)	33(2)	40(2)	29(2)	-10(2)	-5(1)	-13(1)
C(36)	35(2)	37(2)	32(2)	-11(2)	-4(1)	-12(1)
C(37)	35(2)	39(2)	40(2)	-10(2)	-7(1)	-13(1)
C(38)	36(2)	50(2)	49(2)	-19(2)	-1(2)	-12(2)
C(39)	41(2)	47(2)	61(3)	-27(2)	-5(2)	-9(2)
C(40)	46(2)	45(2)	58(3)	-23(2)	-10(2)	-13(2)
C(41)	47(2)	36(2)	38(2)	-9(2)	-6(2)	-17(2)
C11	50(2)	52(2)	49(2)	-18(2)	-4(2)	-19(2)
CI11	43(1)	57(1)	62(1)	-31(1)	1(1)	-11(1)
CI21	64(1)	76(1)	41(1)	-11(1)	-6(1)	-28(1)
C12	46(2)	55(2)	49(2)	-22(2)	7(2)	-21(2)
CI12	36(1)	73(1)	80(1)	-43(1)	-6(1)	-11(1)
CI22	37(1)	52(1)	48(1)	-22(1)	-3(1)	-16(1)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-PPh₂

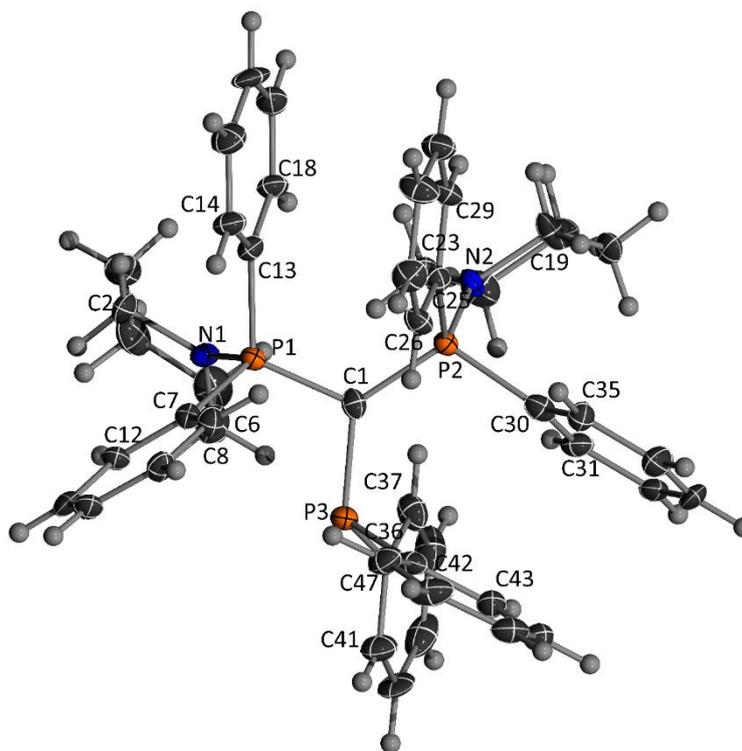


Abbildung 10. Ortepdarstellung von Verbindung **B-PPh₂** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 17. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-PPh₂**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(47)	89(6)	3017(3)	3420(3)	27(1)
C(46)	-607(6)	2842(4)	3896(3)	34(1)
C(45)	-916(6)	2184(3)	3985(3)	29(1)
C(44)	-549(6)	1715(3)	3587(3)	24(1)
C(43)	157(6)	1894(3)	3110(3)	24(1)
C(42)	508(5)	2563(3)	3027(2)	21(1)
C(41)	184(6)	2017(3)	1684(3)	30(1)
C(40)	69(7)	1582(3)	1234(3)	36(2)
C(39)	1156(9)	1302(3)	1010(3)	39(2)
C(38)	2355(9)	1450(3)	1225(3)	37(2)
C(37)	2463(7)	1887(3)	1669(3)	29(1)
C(36)	1378(5)	2182(3)	1915(2)	21(1)
C(6)	3222(7)	3489(3)	1311(3)	31(1)
P(1)	3475(1)	3835(1)	2427(1)	17(1)

CI(1)	1489(2)	5148(1)	715(1)	49(1)
C(1)	3054(5)	3039(3)	2635(2)	20(1)
N(1)	3885(4)	3881(2)	1755(2)	20(1)
C(30)	3222(5)	1852(3)	3360(2)	22(1)
C(5)	4191(8)	3284(4)	858(3)	37(2)
C(4)	4846(7)	3883(4)	604(3)	36(1)
P(3)	1416(1)	2867(1)	2420(1)	19(1)
C(3)	5441(7)	4298(4)	1057(3)	35(2)
C(16)	7091(6)	4660(3)	3298(3)	30(1)
C(11)	532(6)	5130(3)	2224(3)	24(1)
C(10)	111(5)	5245(3)	2775(3)	24(1)
C(9)	685(6)	4923(3)	3222(2)	22(1)
C(8)	1700(6)	4502(3)	3126(2)	22(1)
C(7)	2151(5)	4394(3)	2576(2)	19(1)
C(35)	2800(6)	1796(3)	3920(2)	22(1)
C(34)	2285(6)	1198(3)	4106(3)	33(1)
C(33)	2183(6)	670(3)	3765(3)	30(1)
C(32)	2601(5)	706(3)	3206(3)	24(1)
C(31)	3123(5)	1299(3)	3007(3)	23(1)
C(15)	5891(7)	4872(3)	3473(3)	31(1)
C(28)	5984(6)	3552(3)	4338(3)	26(1)
C(24)	4459(5)	3059(3)	3704(2)	18(1)
P(2)	4030(1)	2575(1)	3084(1)	16(1)
C(2)	4459(6)	4479(3)	1509(3)	26(1)
N(2)	5346(5)	2265(2)	2790(2)	20(1)
C(29)	5712(5)	3173(3)	3867(2)	22(1)
C(23)	5808(5)	2371(3)	2215(2)	21(1)
C(22)	6044(7)	1711(4)	1923(3)	32(1)
C(21)	6977(6)	1285(3)	2274(3)	28(1)
C(20)	6449(6)	1187(3)	2864(3)	27(1)
C(19)	6211(6)	1852(3)	3139(2)	28(1)
C(18)	6102(5)	3961(3)	2593(2)	22(1)
C(17)	7204(6)	4216(3)	2862(3)	29(1)
C(27)	4984(6)	3835(3)	4646(3)	29(1)
C(14)	4789(6)	4622(3)	3217(3)	25(1)
C(12)	1552(5)	4712(3)	2127(2)	20(1)
C(13)	4886(5)	4171(3)	2775(2)	19(1)
C(26)	3722(6)	3723(3)	4482(3)	27(1)
C(25)	3460(5)	3340(3)	4011(2)	21(1)

C11	5500(9)	877(4)	4639(3)	46(2)
Cl11	4700(3)	516(1)	5224(1)	58(1)
C21	3736(18)	6050(7)	4661(5)	85(4)
Cl21	5748(2)	1736(1)	4748(1)	40(1)
C31	5516(11)	6350(7)	5940(6)	71(3)
Cl31	2751(3)	5581(1)	4201(1)	66(1)
Cl41	3300(4)	6855(2)	4715(2)	94(1)
C41	6618(15)	5434(7)	5054(6)	81(3)
Cl51	6573(3)	6478(3)	5388(2)	111(2)
Cl61	6326(2)	6278(2)	6598(1)	69(1)

Tabelle 18. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-PPh₂**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(47)	22(3)	20(2)	38(3)	-6(2)	2(2)	-4(2)
C(46)	20(3)	40(3)	41(3)	-12(3)	4(3)	-5(3)
C(45)	18(3)	37(3)	30(3)	-2(2)	-1(2)	-4(2)
C(44)	19(2)	22(2)	32(3)	1(2)	1(2)	-1(2)
C(43)	19(3)	23(3)	28(3)	3(2)	1(2)	0(2)
C(42)	15(2)	21(2)	25(2)	-5(2)	-4(2)	2(2)
C(41)	26(3)	32(3)	32(3)	-2(2)	-7(3)	-9(2)
C(40)	38(4)	33(3)	39(3)	2(3)	-21(3)	-22(3)
C(39)	69(5)	26(3)	24(3)	-1(2)	-10(3)	-17(3)
C(38)	59(5)	25(3)	28(3)	0(3)	-3(3)	5(3)
C(37)	35(3)	22(3)	29(3)	-4(2)	-5(3)	7(2)
C(36)	21(3)	18(2)	25(2)	3(2)	-1(2)	-3(2)
C(6)	42(4)	27(3)	23(3)	-2(2)	3(3)	-4(3)
P(1)	14(1)	17(1)	22(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
Cl(1)	66(1)	53(1)	28(1)	10(1)	5(1)	34(1)
C(1)	23(3)	16(2)	21(2)	0(2)	0(2)	4(2)
N(1)	14(2)	21(2)	27(2)	2(2)	2(2)	-2(2)
C(30)	17(2)	29(3)	22(2)	0(2)	-1(2)	4(2)
C(5)	44(4)	43(4)	24(3)	-2(3)	6(3)	6(3)
C(4)	36(3)	47(4)	24(3)	10(3)	3(3)	7(3)
P(3)	15(1)	19(1)	23(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)
C(3)	24(3)	51(4)	29(3)	13(3)	5(3)	-2(3)
C(16)	20(3)	37(3)	33(3)	0(3)	-4(2)	-17(2)

C(11)	19(3)	17(2)	34(3)	5(2)	1(2)	-6(2)
C(10)	13(2)	23(2)	35(3)	3(2)	2(2)	1(2)
C(9)	20(2)	20(2)	27(3)	3(2)	7(2)	0(2)
C(8)	25(3)	17(2)	26(3)	1(2)	-2(2)	1(2)
C(7)	18(2)	18(2)	21(2)	2(2)	0(2)	0(2)
C(35)	23(3)	18(2)	23(2)	1(2)	1(2)	0(2)
C(34)	26(3)	35(3)	37(3)	13(3)	-2(3)	-7(3)
C(33)	21(3)	20(3)	48(4)	10(3)	-1(3)	-9(2)
C(32)	14(2)	22(2)	36(3)	1(2)	-5(2)	-1(2)
C(31)	15(2)	25(3)	29(3)	-4(2)	-1(2)	-2(2)
C(15)	30(3)	25(3)	38(3)	-5(2)	-3(3)	-4(2)
C(28)	18(2)	28(3)	32(3)	-3(2)	-2(2)	1(2)
C(24)	17(2)	18(2)	19(2)	2(2)	2(2)	1(2)
P(2)	13(1)	16(1)	19(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(2)	26(3)	25(3)	28(3)	11(2)	1(2)	-7(2)
N(2)	17(2)	21(2)	22(2)	4(2)	-1(2)	7(2)
C(29)	16(2)	28(3)	24(2)	0(2)	-2(2)	3(2)
C(23)	18(2)	21(2)	24(2)	2(2)	3(2)	1(2)
C(22)	31(3)	38(3)	27(3)	-7(2)	5(3)	8(3)
C(21)	20(3)	22(2)	42(3)	-9(2)	3(2)	4(2)
C(20)	19(3)	19(3)	44(3)	4(2)	4(2)	8(2)
C(19)	28(3)	32(3)	23(2)	3(2)	0(2)	16(2)
C(18)	14(2)	26(3)	26(2)	1(2)	1(2)	-4(2)
C(17)	19(3)	30(3)	37(3)	8(3)	1(2)	-1(2)
C(27)	26(3)	35(3)	26(3)	-12(2)	-6(2)	4(2)
C(14)	17(2)	24(3)	32(3)	-4(2)	0(2)	-4(2)
C(12)	13(2)	21(2)	25(2)	2(2)	0(2)	1(2)
C(13)	18(3)	17(2)	22(2)	0(2)	1(2)	-4(2)
C(26)	24(3)	28(3)	29(3)	-5(2)	9(2)	3(2)
C(25)	16(2)	26(3)	22(2)	2(2)	0(2)	5(2)
C11	55(5)	47(4)	36(4)	-5(3)	0(4)	9(4)
CI11	97(2)	38(1)	40(1)	5(1)	8(1)	6(1)
C21	118(11)	83(8)	54(6)	13(6)	-31(7)	-5(8)
CI21	47(1)	41(1)	34(1)	1(1)	-4(1)	0(1)
C31	50(5)	74(7)	88(8)	-4(6)	-12(6)	-8(5)
CI31	72(2)	59(1)	67(1)	-2(1)	-6(1)	6(1)
CI41	111(3)	93(2)	76(2)	-6(2)	12(2)	-10(2)
CI51	59(2)	195(5)	80(2)	32(3)	-7(2)	-25(2)
CI61	44(1)	96(2)	67(1)	0(1)	-1(1)	10(1)

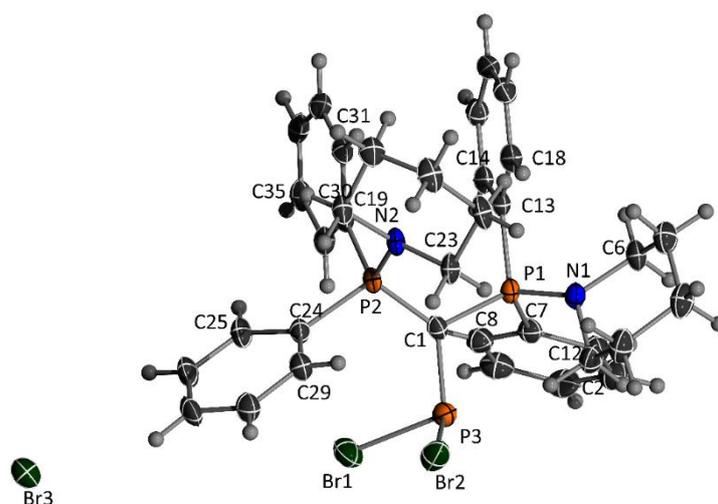
Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-PBr₂


Abbildung 11. Ortepdarstellung von Verbindung **B-PBr₂** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 19. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-PBr₂**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	7059(3)	6640(3)	4298(2)	24(1)
Br(1)	9406(1)	10253(1)	3140(1)	42(1)
P(1)	5729(1)	6731(1)	3564(1)	20(1)
C(1)	6331(3)	7645(4)	2807(2)	22(1)
N(2)	7156(3)	5895(3)	1930(2)	21(1)
Br(2)	6218(1)	10497(1)	2235(1)	43(1)
P(2)	6161(1)	6799(1)	1846(1)	19(1)
C(2)	8421(4)	7891(4)	4673(2)	32(1)
P(3)	7095(1)	9442(1)	3198(1)	28(1)
Br(3)	11514(1)	8432(1)	1652(1)	35(1)
C(3)	9691(4)	7501(5)	4924(2)	37(1)
C(4)	9466(4)	6415(5)	5486(2)	35(1)
C(5)	8029(4)	5177(5)	5105(2)	34(1)
C(6)	6813(4)	5653(4)	4884(2)	29(1)
C(7)	4791(4)	7561(4)	4003(2)	25(1)
C(8)	3755(4)	7908(4)	3493(2)	29(1)
C(9)	2961(4)	8441(4)	3835(3)	35(1)
C(12)	5065(4)	7791(4)	4859(2)	31(1)
C(13)	4504(4)	4938(4)	3167(2)	21(1)
C(14)	3008(4)	4532(4)	2934(2)	23(1)
C(15)	2092(4)	3152(4)	2637(2)	27(1)

C(16)	2628(4)	2157(4)	2567(2)	28(1)
C(17)	4104(4)	2555(4)	2786(2)	28(1)
C(18)	5039(4)	3938(4)	3084(2)	25(1)
C(19)	7317(4)	5338(4)	1157(2)	26(1)
C(20)	7583(4)	4035(4)	1268(2)	31(1)
C(21)	8928(4)	4354(5)	1992(2)	33(1)
C(22)	8816(4)	5020(4)	2773(2)	30(1)
C(23)	8493(4)	6291(4)	2628(2)	26(1)
C(25)	5662(4)	8219(4)	510(2)	29(1)
C(24)	6672(4)	8016(4)	1156(2)	23(1)
C(26)	6143(5)	9155(4)	1(2)	33(1)
C(27)	7614(5)	9921(4)	124(2)	35(1)
C(28)	8608(5)	9681(4)	743(2)	33(1)
C(29)	8131(4)	8714(4)	1240(2)	27(1)
C(30)	4303(4)	5625(4)	1362(2)	22(1)
C(31)	3867(4)	4209(4)	1090(2)	24(1)
C(32)	2426(4)	3360(4)	711(2)	29(1)
C(33)	1400(4)	3913(4)	594(2)	28(1)
C(34)	1820(4)	5313(4)	865(2)	28(1)
C(35)	3264(4)	6174(4)	1260(2)	24(1)
C(11)	4265(5)	8321(5)	5196(3)	38(1)
C(10)	3239(5)	8653(4)	4693(3)	37(1)

Tabelle 20. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-PBr₂**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	24(1)	30(2)	17(1)	6(1)	6(1)	9(1)
Br(1)	34(1)	43(1)	31(1)	2(1)	12(1)	-3(1)
P(1)	22(1)	24(1)	16(1)	6(1)	7(1)	9(1)
C(1)	21(1)	24(2)	21(2)	8(1)	7(1)	8(1)
N(2)	24(1)	29(1)	15(1)	9(1)	7(1)	14(1)
Br(2)	65(1)	34(1)	41(1)	15(1)	22(1)	28(1)
P(2)	22(1)	24(1)	15(1)	8(1)	7(1)	12(1)
C(2)	28(2)	36(2)	23(2)	5(2)	3(1)	5(2)
P(3)	33(1)	25(1)	24(1)	4(1)	11(1)	6(1)
Br(3)	35(1)	35(1)	39(1)	14(1)	16(1)	17(1)
C(3)	27(2)	52(2)	26(2)	7(2)	6(2)	11(2)
C(4)	35(2)	52(2)	25(2)	8(2)	6(2)	26(2)

C(5)	38(2)	43(2)	27(2)	10(2)	9(2)	24(2)
C(6)	34(2)	37(2)	20(2)	12(1)	10(1)	17(2)
C(7)	27(2)	24(2)	25(2)	5(1)	13(1)	9(1)
C(8)	32(2)	27(2)	30(2)	4(1)	11(2)	12(2)
C(9)	33(2)	31(2)	46(2)	6(2)	18(2)	15(2)
C(12)	38(2)	30(2)	28(2)	7(1)	12(2)	15(2)
C(13)	23(2)	26(2)	16(1)	7(1)	8(1)	10(1)
C(14)	25(2)	30(2)	18(2)	7(1)	9(1)	13(1)
C(15)	23(2)	32(2)	23(2)	8(1)	8(1)	8(1)
C(16)	33(2)	24(2)	23(2)	6(1)	9(1)	7(1)
C(17)	34(2)	28(2)	26(2)	10(1)	12(1)	16(2)
C(18)	26(2)	31(2)	21(2)	8(1)	9(1)	14(1)
C(19)	33(2)	34(2)	19(2)	10(1)	10(1)	20(2)
C(20)	35(2)	36(2)	29(2)	8(2)	12(2)	22(2)
C(21)	33(2)	48(2)	34(2)	18(2)	15(2)	28(2)
C(22)	31(2)	45(2)	25(2)	18(2)	11(1)	23(2)
C(23)	25(2)	39(2)	18(2)	10(1)	6(1)	17(2)
C(25)	34(2)	35(2)	23(2)	12(1)	8(1)	20(2)
C(24)	29(2)	26(2)	17(2)	7(1)	8(1)	14(1)
C(26)	45(2)	37(2)	25(2)	16(2)	11(2)	25(2)
C(27)	53(2)	34(2)	27(2)	18(2)	21(2)	21(2)
C(28)	40(2)	35(2)	26(2)	10(2)	15(2)	15(2)
C(29)	29(2)	31(2)	24(2)	10(1)	10(1)	14(2)
C(30)	25(2)	27(2)	17(1)	7(1)	8(1)	13(1)
C(31)	29(2)	28(2)	20(2)	8(1)	10(1)	14(1)
C(32)	35(2)	29(2)	20(2)	2(1)	9(1)	9(2)
C(33)	24(2)	40(2)	18(2)	6(1)	7(1)	10(2)
C(34)	26(2)	38(2)	24(2)	11(1)	12(1)	14(2)
C(35)	26(2)	32(2)	19(2)	8(1)	8(1)	15(1)
C(11)	49(2)	37(2)	33(2)	6(2)	24(2)	16(2)
C(10)	40(2)	34(2)	44(2)	3(2)	25(2)	16(2)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-I I'

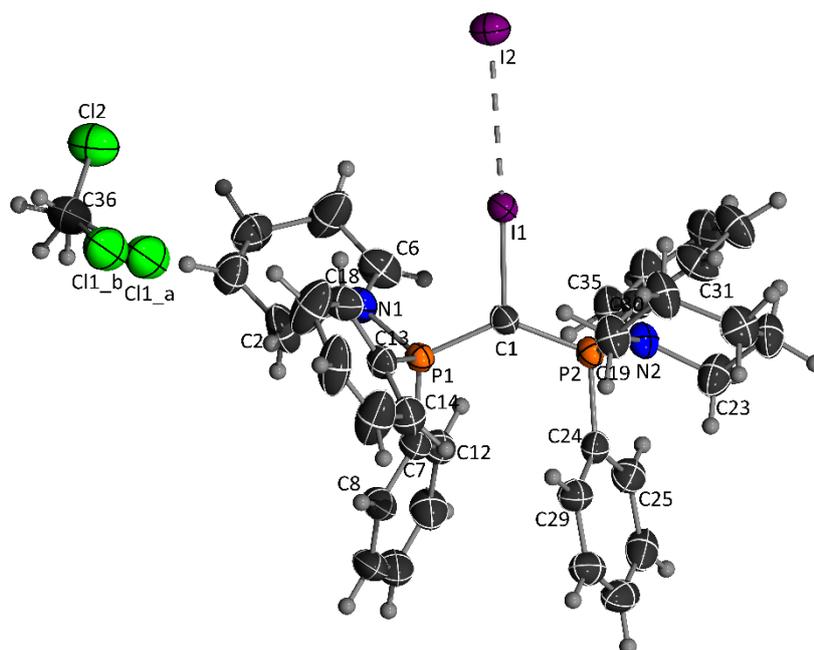


Abbildung 12. Ortepdarstellung von Verbindung **B-I I'** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 21. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-I I'**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	2708(1)	7562(1)	6198(1)	37(1)
Cl(1)	3940(5)	4685(2)	7539(4)	81(1)
N(1)	1664(6)	6168(3)	5429(5)	41(1)
P(1)	2737(2)	6478(1)	4777(1)	31(1)
C(1)	2666(7)	7241(3)	4825(5)	35(2)
I(2)	2757(1)	8002(1)	8417(1)	48(1)
Cl(2)	1943(3)	4612(1)	8658(2)	73(1)
N(2)	3960(6)	8245(3)	4244(5)	38(1)
P(2)	2759(2)	7799(1)	4057(1)	31(1)
C(2)	1675(9)	5518(4)	5501(9)	67(3)
C(3)	989(9)	5283(4)	6240(7)	55(2)
C(4)	-195(8)	5566(5)	6346(7)	57(2)
C(5)	-177(11)	6217(6)	6210(9)	83(4)
C(6)	510(7)	6440(4)	5496(7)	53(2)
C(7)	2419(7)	6183(3)	3672(5)	39(2)
C(8)	3088(9)	5730(4)	3283(6)	49(2)
C(9)	2660(10)	5477(4)	2480(6)	59(2)

C(10)	1603(10)	5657(4)	2080(6)	59(2)
C(12)	1320(8)	6352(4)	3266(6)	44(2)
C(11)	923(9)	6093(4)	2466(7)	56(2)
C(13)	4097(7)	6175(3)	5223(5)	37(2)
C(15)	6238(10)	5957(6)	5109(10)	80(3)
C(14)	5158(8)	6213(4)	4710(7)	50(2)
C(16)	6361(9)	5800(5)	5955(9)	72(3)
C(18)	4244(8)	6057(4)	6147(6)	47(2)
C(19)	5066(7)	8020(4)	4698(7)	46(2)
C(20)	5731(9)	8528(4)	5126(8)	56(2)
C(21)	6011(8)	9022(4)	4459(7)	54(2)
C(22)	4894(9)	9220(4)	3945(7)	56(2)
C(23)	4202(9)	8692(4)	3551(7)	56(2)
C(24)	2866(7)	7557(3)	2911(5)	37(2)
C(25)	2064(8)	7727(4)	2222(6)	44(2)
C(26)	2332(10)	7607(4)	1329(6)	56(2)
C(27)	3368(10)	7302(4)	1126(6)	56(2)
C(28)	4162(8)	7132(4)	1800(6)	48(2)
C(29)	3929(7)	7257(4)	2684(6)	42(2)
C(30)	1493(7)	8305(3)	4122(5)	36(2)
C(31)	1660(9)	8899(4)	4378(7)	55(2)
C(32)	712(9)	9288(4)	4406(8)	61(3)
C(33)	-474(9)	9064(4)	4203(8)	58(2)
C(34)	-633(8)	8486(4)	3923(8)	57(2)
C(35)	344(7)	8098(4)	3910(7)	49(2)
C(36)	3085(13)	4218(5)	8193(10)	88(4)
C(17)	5286(10)	5794(6)	6503(9)	76(3)
Cl(1A)	4460(9)	4392(5)	7958(8)	81(1)

Tabelle 22. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-I I'**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	46(1)	32(1)	33(1)	-2(1)	1(1)	4(1)
Cl(1)	81(3)	71(3)	93(3)	-10(2)	33(2)	-17(2)
N(1)	33(4)	45(3)	45(4)	0(3)	-2(3)	6(3)
P(1)	31(1)	28(1)	32(1)	0(1)	0(1)	3(1)
C(1)	40(4)	29(3)	35(4)	-1(3)	1(3)	5(3)

I(2)	47(1)	57(1)	38(1)	-4(1)	1(1)	6(1)
CI(2)	65(2)	87(2)	66(1)	-9(1)	-6(1)	19(1)
N(2)	35(3)	34(3)	43(4)	1(3)	-6(3)	-4(2)
P(2)	31(1)	29(1)	33(1)	2(1)	-2(1)	4(1)
C(2)	49(6)	36(4)	117(9)	-3(5)	27(5)	-4(4)
C(3)	56(6)	51(5)	58(5)	17(4)	6(4)	8(4)
C(4)	48(6)	67(6)	56(6)	3(5)	11(4)	-11(4)
C(5)	74(8)	90(8)	87(8)	39(7)	44(6)	43(6)
C(6)	31(4)	57(5)	71(6)	-11(4)	3(4)	0(4)
C(7)	50(5)	33(3)	33(3)	-3(3)	-2(3)	-3(3)
C(8)	70(6)	38(4)	39(4)	-4(3)	-6(4)	8(4)
C(9)	97(8)	38(4)	42(5)	-9(3)	4(5)	8(4)
C(10)	89(7)	47(5)	39(4)	-4(4)	-11(4)	-4(4)
C(12)	51(5)	40(4)	41(4)	-3(3)	-5(3)	-3(3)
C(11)	68(6)	49(5)	50(5)	0(4)	-19(4)	-7(4)
C(13)	37(4)	31(3)	44(4)	3(3)	3(3)	8(3)
C(15)	51(5)	83(6)	109(7)	45(6)	27(5)	22(5)
C(14)	42(4)	45(4)	63(5)	3(4)	10(3)	0(3)
C(16)	41(5)	60(5)	114(7)	41(6)	-2(5)	7(4)
C(18)	43(4)	53(4)	44(4)	-3(4)	-4(3)	14(3)
C(19)	34(4)	41(4)	62(5)	3(4)	-11(4)	1(3)
C(20)	52(5)	40(4)	75(7)	2(4)	-21(5)	-2(4)
C(21)	43(5)	54(5)	66(6)	-3(4)	-5(4)	-8(4)
C(22)	66(6)	38(4)	63(6)	10(4)	-8(4)	-11(4)
C(23)	61(6)	54(5)	52(5)	11(4)	-8(4)	-16(4)
C(24)	42(4)	31(3)	37(4)	4(3)	3(3)	-4(3)
C(25)	49(5)	42(4)	42(4)	-2(3)	-4(3)	-7(3)
C(26)	78(7)	45(4)	44(5)	6(4)	-20(4)	-21(4)
C(27)	73(7)	55(5)	42(5)	-11(4)	12(4)	-24(5)
C(28)	50(5)	47(4)	47(5)	-7(4)	10(4)	-8(4)
C(29)	43(4)	44(4)	38(4)	-3(3)	2(3)	-1(3)
C(30)	29(4)	37(3)	40(4)	2(3)	5(3)	8(3)
C(31)	44(5)	55(5)	66(6)	-17(4)	-6(4)	10(4)
C(32)	61(6)	41(4)	80(7)	-10(5)	-11(5)	16(4)
C(33)	49(5)	49(5)	76(7)	2(5)	7(4)	21(4)
C(34)	38(5)	50(5)	84(7)	9(5)	-2(4)	6(4)
C(35)	32(4)	41(4)	75(6)	4(4)	2(4)	2(3)
C(36)	126(11)	62(6)	80(8)	-16(6)	38(8)	-3(6)
C(17)	50(6)	96(8)	80(8)	46(7)	2(5)	13(5)

Cl(1A)	81(3)	71(3)	93(3)	-10(2)	33(2)	-17(2)
--------	-------	-------	-------	--------	-------	--------

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-PI I₃⁻

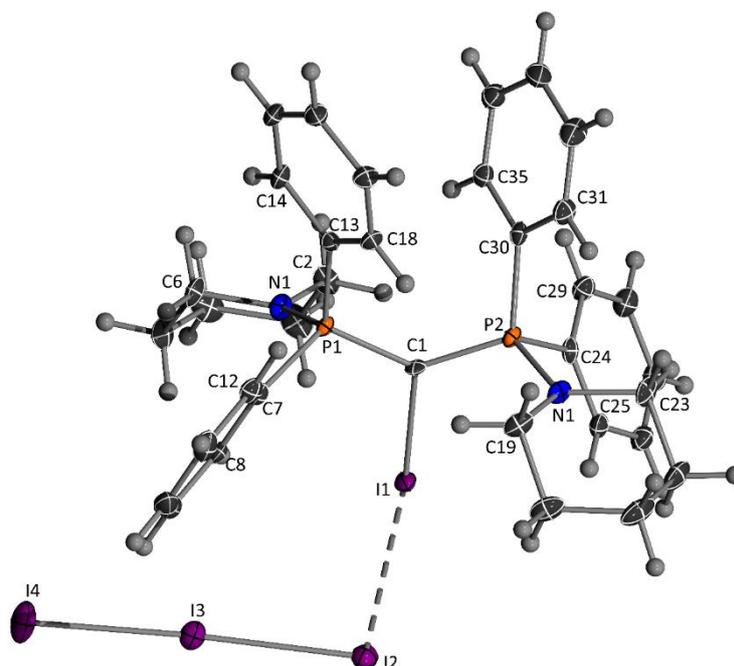


Abbildung 13. Ortepdarstellung von Verbindung **B-PI I₃⁻** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 23. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-I I₃⁻**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	4668(1)	7116(1)	3209(1)	15(1)
N(1)	2259(4)	7630(3)	1691(2)	14(1)
P(1)	1796(1)	6035(1)	1903(1)	10(1)
C(1)	2298(4)	6056(4)	2812(2)	12(1)
I(2)	8584(1)	9279(1)	3680(1)	20(1)
N(2)	1666(4)	4323(3)	3880(2)	14(1)
P(2)	1390(1)	5560(1)	3488(1)	11(1)
C(2)	2178(5)	8662(4)	2156(2)	18(1)
I(3)	8682(1)	9527(1)	2163(1)	19(1)
C(3)	3531(6)	10087(4)	2219(3)	26(1)
I(4)	8901(1)	9753(1)	687(1)	34(1)
C(4)	3673(5)	10544(4)	1471(3)	26(1)
C(5)	3729(5)	9442(5)	1004(2)	22(1)
C(6)	2364(5)	8032(4)	959(2)	19(1)

C(7)	2778(5)	5429(4)	1437(2)	14(1)
C(8)	4225(5)	6337(4)	1384(2)	16(1)
C(9)	4995(5)	5829(5)	1073(2)	21(1)
C(10)	4342(5)	4420(5)	814(2)	22(1)
C(11)	2912(5)	3520(5)	856(2)	22(1)
C(12)	2122(5)	4022(4)	1164(2)	16(1)
C(15)	-2338(5)	4334(5)	597(2)	19(1)
C(14)	-920(5)	5268(4)	971(2)	15(1)
C(13)	-139(4)	4840(4)	1525(2)	12(1)
C(16)	-3018(5)	2974(5)	765(2)	18(1)
C(17)	-2271(5)	2542(4)	1320(2)	16(1)
C(18)	-830(5)	3482(4)	1691(2)	14(1)
C(19)	1822(5)	3269(4)	3472(2)	18(1)
C(20)	3036(5)	2995(5)	3929(3)	25(1)
C(21)	2721(5)	2575(5)	4662(3)	26(1)
C(22)	2533(5)	3685(5)	5052(2)	24(1)
C(23)	1313(5)	3918(4)	4576(2)	20(1)
C(24)	2094(5)	6933(4)	4226(2)	13(1)
C(25)	3406(5)	7232(4)	4740(2)	16(1)
C(26)	3993(5)	8302(5)	5302(2)	19(1)
C(27)	3302(5)	9110(5)	5352(2)	21(1)
C(28)	2015(5)	8834(4)	4841(2)	20(1)
C(29)	1404(5)	7753(4)	4280(2)	17(1)
C(30)	-555(4)	5036(4)	3168(2)	13(1)
C(31)	-1583(5)	3729(4)	3309(2)	19(1)
C(32)	-3089(5)	3312(5)	3098(2)	25(1)
C(33)	-3587(5)	4184(5)	2752(2)	24(1)
C(34)	-2583(5)	5479(5)	2610(2)	20(1)
C(35)	-1085(5)	5892(4)	2810(2)	15(1)

Tabelle 24. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-I I₃**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	11(1)	18(1)	11(1)	-1(1)	0(1)	4(1)
N(1)	18(2)	9(2)	14(2)	2(1)	3(1)	4(1)
P(1)	12(1)	8(1)	9(1)	1(1)	1(1)	4(1)
C(1)	5(2)	16(2)	10(2)	1(1)	-2(1)	2(2)

I(2)	17(1)	19(1)	20(1)	2(1)	3(1)	7(1)
N(2)	17(2)	10(2)	16(2)	5(1)	3(1)	7(1)
P(2)	12(1)	8(1)	10(1)	3(1)	2(1)	5(1)
C(2)	24(2)	10(2)	25(2)	5(2)	11(2)	9(2)
I(3)	24(1)	15(1)	18(1)	2(1)	4(1)	9(1)
C(3)	32(3)	10(2)	36(3)	2(2)	15(2)	8(2)
I(4)	51(1)	32(1)	19(1)	3(1)	11(1)	19(1)
C(4)	26(2)	11(2)	41(3)	10(2)	13(2)	6(2)
C(5)	24(2)	18(2)	23(2)	14(2)	12(2)	6(2)
C(6)	26(2)	17(2)	13(2)	7(2)	4(2)	10(2)
C(7)	17(2)	15(2)	10(2)	2(2)	2(2)	9(2)
C(8)	16(2)	22(2)	9(2)	2(2)	0(2)	10(2)
C(9)	18(2)	32(2)	12(2)	5(2)	3(2)	13(2)
C(10)	26(2)	32(2)	17(2)	6(2)	6(2)	21(2)
C(11)	36(3)	22(2)	16(2)	4(2)	7(2)	20(2)
C(12)	21(2)	15(2)	16(2)	5(2)	4(2)	11(2)
C(15)	18(2)	27(2)	12(2)	6(2)	2(2)	11(2)
C(14)	19(2)	16(2)	11(2)	3(2)	2(2)	9(2)
C(13)	12(2)	14(2)	12(2)	0(2)	3(2)	6(2)
C(16)	14(2)	23(2)	14(2)	-1(2)	2(2)	6(2)
C(17)	14(2)	13(2)	18(2)	1(2)	2(2)	5(2)
C(18)	15(2)	15(2)	14(2)	4(2)	2(2)	9(2)
C(19)	21(2)	10(2)	20(2)	-1(2)	-1(2)	8(2)
C(20)	27(2)	21(2)	29(2)	2(2)	-1(2)	17(2)
C(21)	25(2)	18(2)	28(2)	9(2)	-4(2)	8(2)
C(22)	26(2)	21(2)	18(2)	9(2)	-1(2)	8(2)
C(23)	26(2)	18(2)	17(2)	12(2)	8(2)	10(2)
C(24)	18(2)	10(2)	11(2)	4(1)	6(2)	5(2)
C(25)	19(2)	19(2)	12(2)	5(2)	5(2)	9(2)
C(26)	16(2)	21(2)	14(2)	2(2)	1(2)	5(2)
C(27)	25(2)	17(2)	16(2)	-2(2)	4(2)	6(2)
C(28)	27(2)	16(2)	17(2)	2(2)	4(2)	11(2)
C(29)	20(2)	16(2)	15(2)	2(2)	3(2)	10(2)
C(30)	16(2)	13(2)	8(2)	1(1)	2(2)	5(2)
C(31)	20(2)	17(2)	18(2)	7(2)	5(2)	7(2)
C(32)	18(2)	23(2)	22(2)	5(2)	1(2)	0(2)
C(33)	15(2)	33(3)	21(2)	5(2)	5(2)	7(2)
C(34)	21(2)	22(2)	16(2)	2(2)	3(2)	11(2)
C(35)	18(2)	16(2)	12(2)	1(2)	4(2)	9(2)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-PCI(CH_{Akt})

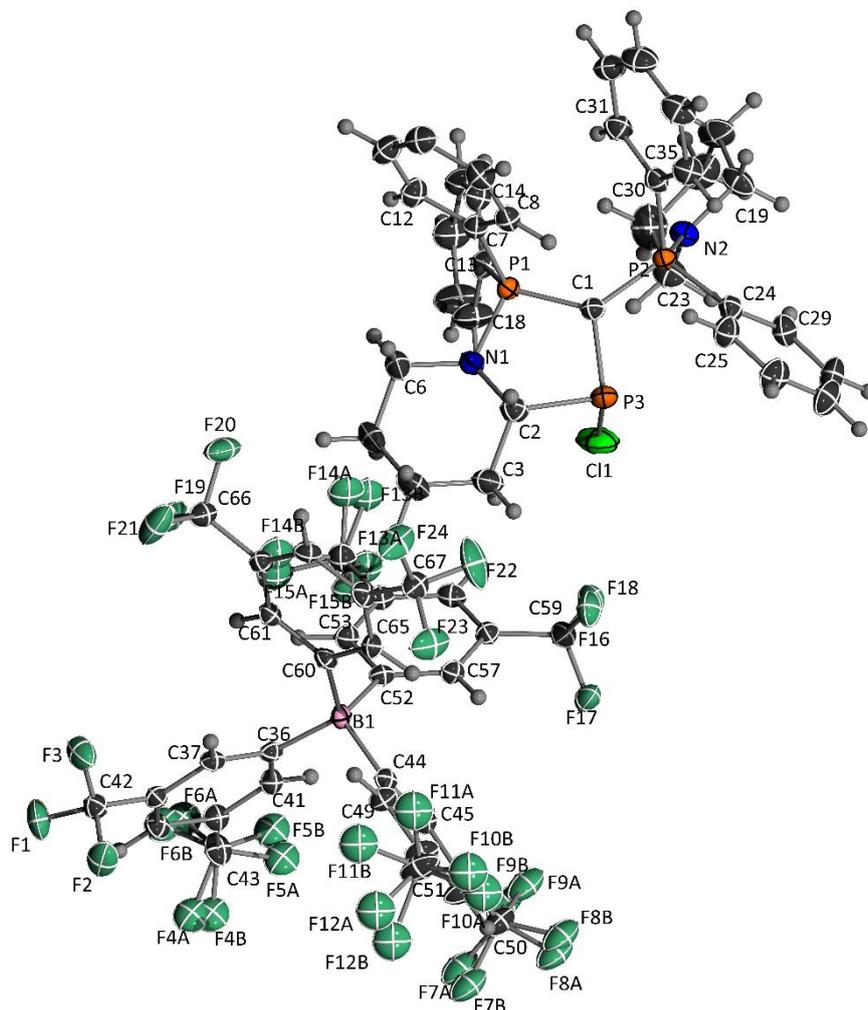


Abbildung 14. Ortepdarstellung von Verbindung B-PCI(CH_{Akt}) (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 25. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung B-PCI(CH_{Akt}). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
F(7A)	7061(5)	10384(3)	5993(3)	47(1)
F(8A)	7509(6)	11181(4)	5193(4)	47(1)
F(9A)	5975(4)	10624(3)	4894(4)	47(1)
F(7B)	7511(5)	10519(3)	6035(3)	47(1)
F(8B)	7391(5)	11130(4)	4973(4)	47(1)
F(9B)	6036(4)	10537(3)	5218(4)	47(1)
F(4A)	5195(4)	7486(4)	7149(4)	41(1)
F(5A)	4343(5)	8166(3)	6227(3)	41(1)

F(6A)	3744(4)	6908(4)	6356(4)	41(1)
F(10A)	9752(2)	9475(2)	4002(2)	46(1)
F(11A)	9247(2)	8179(2)	3393(2)	46(1)
F(12A)	9904(2)	8459(2)	4712(2)	46(1)
F(13A)	990(3)	7349(3)	2954(4)	42(1)
F(14A)	1217(3)	6484(4)	1945(3)	42(1)
F(15A)	1802(3)	6284(3)	3215(3)	42(1)
F(4B)	5120(4)	7714(3)	7065(3)	41(1)
F(5B)	3932(4)	7911(3)	6016(3)	41(1)
F(6B)	3904(4)	6705(3)	6473(4)	41(1)
F(10B)	9769(7)	9152(6)	3790(6)	46(1)
F(11B)	9465(6)	7822(5)	4028(6)	46(1)
F(12B)	10032(6)	8853(6)	5005(5)	46(1)
F(13B)	1010(4)	6776(5)	1957(3)	42(1)
F(14B)	1804(5)	6133(4)	2938(5)	42(1)
F(15B)	1198(5)	7310(4)	3234(4)	42(1)
P(1)	8806(1)	3429(1)	1550(1)	21(1)
F(1)	6519(2)	4822(1)	6166(1)	40(1)
B(1)	5592(2)	7381(2)	3628(2)	18(1)
Cl(1)	8354(1)	1338(1)	70(1)	54(1)
N(1)	7972(2)	3380(2)	637(2)	26(1)
C(1)	8493(2)	2424(2)	1775(2)	23(1)
P(2)	9012(1)	1970(1)	2635(1)	21(1)
F(2)	7788(1)	5565(1)	5987(2)	46(1)
N(2)	10167(2)	1729(2)	2697(2)	25(1)
C(2)	7093(2)	2724(2)	483(2)	29(1)
P(3)	7550(1)	1783(1)	937(1)	34(1)
F(3)	6799(2)	4680(1)	4976(1)	43(1)
C(3)	6521(3)	2540(2)	-428(2)	37(1)
C(4)	6263(3)	3357(3)	-753(2)	43(1)
C(5)	7215(3)	3983(3)	-606(2)	48(1)
C(6)	7779(3)	4183(2)	312(2)	38(1)
C(7)	8647(2)	4310(2)	2282(2)	23(1)
C(8)	7980(2)	4169(2)	2761(2)	25(1)
C(9)	7783(2)	4848(2)	3280(2)	30(1)
C(10)	8233(2)	5670(2)	3321(2)	33(1)
C(11)	8874(3)	5825(2)	2825(2)	35(1)
C(12)	9081(2)	5153(2)	2309(2)	30(1)
C(13)	10025(2)	3648(2)	1367(2)	26(1)

C(14)	10867(2)	4083(2)	1984(2)	28(1)
C(15)	11802(3)	4184(2)	1820(2)	34(1)
C(16)	11906(3)	3848(3)	1055(2)	43(1)
F(16)	2542(1)	9705(1)	1825(1)	35(1)
C(17)	11078(3)	3417(3)	442(3)	52(1)
F(17)	3974(2)	10177(1)	2716(1)	35(1)
C(18)	10134(3)	3315(3)	599(2)	43(1)
F(18)	3938(2)	9481(1)	1524(1)	38(1)
C(19)	10768(3)	1456(2)	3463(2)	36(1)
F(19)	4298(2)	4215(1)	2155(1)	40(1)
C(22)	11642(3)	1859(3)	2160(3)	51(1)
F(22)	6451(2)	7381(2)	654(2)	64(1)
C(21)	12295(3)	1616(3)	2951(3)	48(1)
F(21)	5660(2)	3848(1)	1892(2)	57(1)
C(20)	11859(3)	1855(3)	3672(3)	44(1)
F(20)	4484(2)	4178(1)	943(1)	49(1)
C(23)	10545(3)	1479(2)	1974(2)	35(1)
F(23)	7849(2)	7278(2)	1514(1)	50(1)
C(25)	7121(2)	1104(2)	2542(2)	32(1)
C(24)	8130(2)	1035(2)	2554(2)	25(1)
F(24)	7157(2)	6244(1)	530(1)	51(1)
C(28)	7734(3)	-506(2)	2257(2)	40(1)
C(27)	6743(3)	-428(2)	2243(3)	41(1)
C(26)	6434(3)	372(2)	2392(2)	39(1)
C(29)	8436(3)	223(2)	2421(2)	32(1)
C(30)	9152(2)	2663(2)	3608(2)	25(1)
C(31)	9948(2)	3333(2)	3879(2)	29(1)
C(32)	10066(3)	3883(2)	4614(2)	36(1)
C(33)	9391(3)	3770(2)	5084(2)	40(1)
C(34)	8611(3)	3103(3)	4829(2)	38(1)
C(35)	8488(2)	2545(2)	4098(2)	31(1)
C(36)	5573(2)	6936(2)	4443(2)	19(1)
C(37)	6133(2)	6269(2)	4666(2)	20(1)
C(38)	6177(2)	5958(2)	5408(2)	21(1)
C(39)	5668(2)	6304(2)	5953(2)	25(1)
C(40)	5111(2)	6975(2)	5745(2)	24(1)
C(41)	5061(2)	7279(2)	5007(2)	22(1)
C(42)	6808(2)	5259(2)	5625(2)	25(1)
C(43)	4559(2)	7360(2)	6334(2)	32(1)

C(44)	6506(2)	8189(2)	3982(2)	20(1)
C(45)	6359(2)	8970(2)	4400(2)	21(1)
C(46)	7135(2)	9644(2)	4723(2)	27(1)
C(47)	8099(2)	9575(2)	4626(2)	34(1)
C(48)	8270(2)	8805(2)	4232(2)	32(1)
C(49)	7500(2)	8117(2)	3937(2)	24(1)
C(50)	6960(2)	10454(2)	5205(2)	34(1)
C(51)	9299(3)	8701(2)	4113(2)	43(1)
C(52)	4496(2)	7705(2)	3226(2)	19(1)
C(53)	3580(2)	7202(2)	3162(2)	22(1)
C(54)	2645(2)	7432(2)	2765(2)	24(1)
C(55)	2586(2)	8180(2)	2414(2)	24(1)
C(56)	3481(2)	8683(2)	2474(2)	22(1)
C(57)	4414(2)	8443(2)	2869(2)	21(1)
C(58)	1679(2)	6898(2)	2718(2)	30(1)
C(59)	3472(2)	9506(2)	2137(2)	28(1)
C(60)	5777(2)	6718(2)	2862(2)	18(1)
C(61)	5361(2)	5848(2)	2662(2)	20(1)
C(62)	5444(2)	5315(2)	1966(2)	21(1)
C(63)	5976(2)	5615(2)	1440(2)	23(1)
C(64)	6389(2)	6468(2)	1625(2)	24(1)
C(65)	6275(2)	7005(2)	2308(2)	22(1)
C(66)	4985(2)	4397(2)	1753(2)	28(1)
C(67)	6957(3)	6835(2)	1080(2)	31(1)

Tabelle 26. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-PCI(CH_{Akt})**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U¹¹	U²²	U³³	U²³	U¹³	U¹²
F(7A)	54(1)	33(1)	54(2)	-10(1)	26(1)	-4(1)
F(8A)	54(1)	33(1)	54(2)	-10(1)	26(1)	-4(1)
F(9A)	54(1)	33(1)	54(2)	-10(1)	26(1)	-4(1)
F(7B)	54(1)	33(1)	54(2)	-10(1)	26(1)	-4(1)
F(8B)	54(1)	33(1)	54(2)	-10(1)	26(1)	-4(1)
F(9B)	54(1)	33(1)	54(2)	-10(1)	26(1)	-4(1)
F(4A)	42(1)	44(2)	42(1)	2(1)	24(1)	9(1)
F(5A)	42(1)	44(2)	42(1)	2(1)	24(1)	9(1)
F(6A)	42(1)	44(2)	42(1)	2(1)	24(1)	9(1)

F(10A)	31(1)	58(1)	56(1)	9(1)	24(1)	10(1)
F(11A)	31(1)	58(1)	56(1)	9(1)	24(1)	10(1)
F(12A)	31(1)	58(1)	56(1)	9(1)	24(1)	10(1)
F(13A)	24(1)	47(1)	52(1)	8(1)	9(1)	-4(1)
F(14A)	24(1)	47(1)	52(1)	8(1)	9(1)	-4(1)
F(15A)	24(1)	47(1)	52(1)	8(1)	9(1)	-4(1)
F(4B)	42(1)	44(2)	42(1)	2(1)	24(1)	9(1)
F(5B)	42(1)	44(2)	42(1)	2(1)	24(1)	9(1)
F(6B)	42(1)	44(2)	42(1)	2(1)	24(1)	9(1)
F(10B)	31(1)	58(1)	56(1)	9(1)	24(1)	10(1)
F(11B)	31(1)	58(1)	56(1)	9(1)	24(1)	10(1)
F(12B)	31(1)	58(1)	56(1)	9(1)	24(1)	10(1)
F(13B)	24(1)	47(1)	52(1)	8(1)	9(1)	-4(1)
F(14B)	24(1)	47(1)	52(1)	8(1)	9(1)	-4(1)
F(15B)	24(1)	47(1)	52(1)	8(1)	9(1)	-4(1)
P(1)	18(1)	23(1)	21(1)	5(1)	5(1)	0(1)
F(1)	46(1)	40(1)	47(1)	27(1)	22(1)	14(1)
B(1)	17(2)	19(2)	21(2)	6(1)	7(1)	2(1)
Cl(1)	60(1)	55(1)	35(1)	-14(1)	-1(1)	20(1)
N(1)	24(1)	30(1)	23(1)	8(1)	4(1)	-1(1)
C(1)	22(1)	24(1)	21(1)	4(1)	3(1)	-1(1)
P(2)	18(1)	23(1)	22(1)	5(1)	4(1)	2(1)
F(2)	22(1)	40(1)	69(2)	19(1)	-3(1)	3(1)
N(2)	22(1)	31(1)	24(1)	4(1)	7(1)	5(1)
C(2)	25(2)	34(2)	27(2)	6(1)	4(1)	0(1)
P(3)	35(1)	29(1)	29(1)	6(1)	-5(1)	-6(1)
F(3)	63(1)	36(1)	33(1)	6(1)	12(1)	25(1)
C(3)	35(2)	42(2)	27(2)	4(1)	1(1)	-1(2)
C(4)	39(2)	54(2)	31(2)	11(2)	-2(2)	8(2)
C(5)	59(3)	49(2)	32(2)	21(2)	0(2)	1(2)
C(6)	41(2)	34(2)	36(2)	15(2)	2(2)	1(2)
C(7)	18(1)	24(2)	28(2)	6(1)	5(1)	2(1)
C(8)	20(1)	29(2)	28(2)	9(1)	7(1)	3(1)
C(9)	25(2)	37(2)	32(2)	7(1)	12(1)	9(1)
C(10)	27(2)	33(2)	36(2)	-2(1)	4(1)	9(1)
C(11)	28(2)	27(2)	44(2)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(12)	24(2)	28(2)	38(2)	7(1)	10(1)	-1(1)
C(13)	25(2)	27(2)	29(2)	7(1)	11(1)	1(1)
C(14)	24(2)	31(2)	29(2)	6(1)	10(1)	-1(1)

C(15)	24(2)	42(2)	36(2)	4(2)	9(1)	-5(1)
C(16)	30(2)	57(2)	45(2)	3(2)	19(2)	-6(2)
F(16)	30(1)	32(1)	42(1)	11(1)	-1(1)	9(1)
C(17)	40(2)	75(3)	39(2)	-11(2)	25(2)	-10(2)
F(17)	35(1)	22(1)	42(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(18)	32(2)	56(2)	35(2)	-8(2)	14(2)	-10(2)
F(18)	46(1)	32(1)	41(1)	16(1)	19(1)	6(1)
C(19)	31(2)	47(2)	30(2)	9(2)	5(1)	16(2)
F(19)	45(1)	33(1)	42(1)	-2(1)	24(1)	-13(1)
C(22)	37(2)	60(3)	72(3)	23(2)	35(2)	16(2)
F(22)	76(2)	78(2)	67(2)	53(2)	42(1)	26(1)
C(21)	23(2)	45(2)	73(3)	7(2)	12(2)	6(2)
F(21)	36(1)	25(1)	102(2)	6(1)	10(1)	3(1)
C(20)	26(2)	45(2)	51(2)	0(2)	-6(2)	11(2)
F(20)	63(1)	48(1)	26(1)	-6(1)	10(1)	-25(1)
C(23)	35(2)	42(2)	32(2)	2(2)	13(1)	11(2)
F(23)	50(1)	59(1)	42(1)	0(1)	26(1)	-23(1)
C(25)	28(2)	28(2)	40(2)	8(1)	12(1)	3(1)
C(24)	25(2)	27(2)	25(2)	8(1)	7(1)	1(1)
F(24)	73(2)	45(1)	43(1)	-5(1)	44(1)	-12(1)
C(28)	50(2)	24(2)	52(2)	13(2)	20(2)	4(2)
C(27)	43(2)	32(2)	52(2)	12(2)	21(2)	-6(2)
C(26)	30(2)	37(2)	52(2)	10(2)	16(2)	-2(1)
C(29)	32(2)	33(2)	35(2)	14(1)	12(1)	6(1)
C(30)	23(1)	27(2)	24(2)	7(1)	3(1)	5(1)
C(31)	26(2)	33(2)	28(2)	6(1)	6(1)	3(1)
C(32)	32(2)	37(2)	32(2)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(33)	43(2)	46(2)	28(2)	-5(2)	8(2)	9(2)
C(34)	38(2)	51(2)	30(2)	5(2)	16(2)	11(2)
C(35)	27(2)	35(2)	31(2)	5(1)	10(1)	3(1)
C(36)	16(1)	20(1)	18(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(37)	18(1)	23(1)	17(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(38)	19(1)	21(1)	22(1)	5(1)	4(1)	-1(1)
C(39)	25(2)	30(2)	21(1)	7(1)	9(1)	1(1)
C(40)	23(1)	28(2)	25(2)	5(1)	11(1)	2(1)
C(41)	20(1)	22(1)	24(1)	5(1)	8(1)	3(1)
C(42)	23(2)	26(2)	24(2)	7(1)	6(1)	1(1)
C(43)	36(2)	38(2)	29(2)	11(1)	19(1)	9(1)
C(44)	20(1)	24(1)	18(1)	6(1)	7(1)	0(1)

C(45)	18(1)	23(1)	22(1)	5(1)	9(1)	2(1)
C(46)	28(2)	26(2)	28(2)	4(1)	11(1)	1(1)
C(47)	26(2)	32(2)	39(2)	-6(1)	12(1)	-9(1)
C(48)	20(2)	36(2)	37(2)	-3(1)	11(1)	-2(1)
C(49)	20(1)	23(1)	28(2)	0(1)	7(1)	2(1)
C(50)	35(2)	26(2)	40(2)	-1(1)	16(2)	-3(1)
C(51)	22(2)	39(2)	56(2)	-11(2)	2(2)	-3(1)
C(52)	18(1)	22(1)	18(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(53)	21(1)	23(1)	23(1)	4(1)	7(1)	0(1)
C(54)	21(1)	26(2)	25(2)	2(1)	7(1)	2(1)
C(55)	18(1)	29(2)	24(2)	1(1)	5(1)	5(1)
C(56)	23(1)	21(1)	21(1)	3(1)	6(1)	4(1)
C(57)	18(1)	23(1)	21(1)	4(1)	6(1)	0(1)
C(58)	21(2)	33(2)	36(2)	10(1)	6(1)	4(1)
C(59)	27(2)	27(2)	28(2)	5(1)	4(1)	4(1)
C(60)	15(1)	23(1)	18(1)	5(1)	3(1)	2(1)
C(61)	17(1)	25(1)	19(1)	6(1)	6(1)	2(1)
C(62)	18(1)	23(1)	21(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(63)	24(1)	28(2)	18(1)	0(1)	6(1)	1(1)
C(64)	24(1)	28(2)	21(1)	7(1)	9(1)	1(1)
C(65)	23(1)	20(1)	22(1)	6(1)	7(1)	1(1)
C(66)	27(2)	29(2)	25(2)	0(1)	10(1)	-3(1)
C(67)	40(2)	31(2)	26(2)	4(1)	18(1)	-2(1)

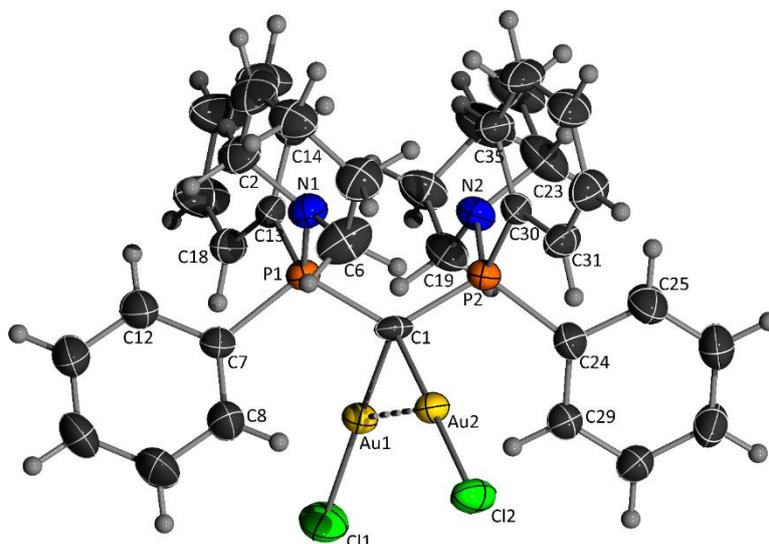
Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-(AuCl)₂


Abbildung 15. Ortepdarstellung von Verbindung **B-(AuCl)₂** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 27. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-(AuCl)₂**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	5598(1)	2523(1)	2912(1)	28(1)
Au(2)	3043(1)	7392(1)	1890(1)	21(1)
Cl(1)	7743(2)	3449(1)	2897(1)	62(1)
Cl(2)	1131(1)	7999(1)	1793(1)	30(1)
P(1)	3398(1)	1349(1)	3627(1)	21(1)
P(2)	2526(1)	1468(1)	2315(1)	22(1)
P(3)	5359(1)	6659(1)	1358(1)	20(1)
P(4)	4969(1)	6534(1)	2702(1)	20(1)
N(1)	2852(5)	1955(2)	4080(2)	24(1)
N(2)	2834(5)	767(3)	1880(2)	24(1)
N(3)	5990(5)	7438(3)	953(2)	24(1)
C(1)	3710(5)	1690(3)	2941(2)	22(1)
C(2)	3061(7)	1887(3)	4737(2)	30(1)
C(3)	1869(7)	2131(3)	5042(3)	33(1)
C(4)	1720(7)	2934(4)	4857(3)	36(1)
C(5)	1534(7)	2973(3)	4180(3)	35(1)
C(6)	2773(7)	2737(3)	3907(3)	30(1)
C(7)	5053(6)	1180(3)	4041(2)	26(1)
C(8)	5202(7)	452(3)	4210(3)	30(1)

C(9)	6487(7)	353(4)	4528(3)	35(1)
C(10)	7631(7)	980(4)	4689(3)	36(1)
C(11)	7503(7)	1716(4)	4534(3)	34(1)
C(12)	6227(6)	1823(3)	4217(3)	29(1)
C(13)	2063(6)	426(3)	3624(2)	25(1)
C(14)	2252(7)	-199(3)	3287(3)	31(1)
C(15)	1247(8)	-918(4)	3285(3)	40(1)
C(16)	77(8)	-1010(4)	3624(3)	42(2)
C(17)	-149(7)	-385(4)	3951(3)	37(1)
C(18)	853(6)	334(3)	3947(3)	29(1)
C(19)	2116(6)	679(3)	1257(2)	27(1)
C(20)	1936(7)	-146(3)	1020(3)	32(1)
C(21)	3407(7)	-356(3)	1050(3)	36(1)
C(22)	4151(7)	-237(3)	1692(3)	34(1)
C(23)	4291(6)	589(3)	1915(3)	29(1)
C(24)	630(6)	1132(4)	2460(2)	28(1)
C(25)	-146(7)	369(4)	2331(3)	33(1)
C(26)	-1537(8)	104(5)	2510(3)	48(2)
C(27)	-2188(7)	591(5)	2808(3)	51(2)
C(28)	-1437(8)	1359(5)	2935(3)	46(2)
C(29)	-41(7)	1635(4)	2767(3)	35(1)
C(30)	2692(6)	2300(3)	1835(2)	25(1)
C(31)	1598(7)	2693(3)	1699(3)	31(1)
C(32)	1857(7)	3337(4)	1343(3)	36(1)
C(33)	3188(7)	3576(3)	1111(3)	36(1)
C(34)	4270(7)	3172(4)	1228(3)	34(1)
C(35)	4013(6)	2535(3)	1590(2)	28(1)
C(36)	4776(5)	6862(3)	2009(2)	19(1)
C(37)	7028(6)	8079(3)	1307(3)	28(1)
C(38)	7896(7)	8639(4)	886(3)	35(1)
C(39)	6848(8)	8955(4)	445(3)	38(1)
C(40)	5703(7)	8277(4)	115(3)	38(1)
C(41)	4912(6)	7742(3)	563(3)	32(1)
C(42)	3990(6)	6019(3)	835(2)	22(1)
C(43)	2672(6)	5625(3)	1031(2)	26(1)
C(44)	1658(7)	5107(3)	641(3)	32(1)
C(45)	1980(7)	4965(3)	68(3)	33(1)
C(46)	3306(7)	5348(4)	-127(3)	37(1)
C(47)	4309(7)	5866(3)	263(3)	31(1)

C(48)	6779(6)	6126(3)	1446(2)	24(1)
C(49)	6400(6)	5388(3)	1677(2)	28(1)
C(50)	7404(7)	4947(3)	1784(3)	33(1)
C(51)	8844(7)	5243(4)	1647(3)	35(1)
C(52)	9243(7)	5971(4)	1407(3)	35(1)
C(53)	8196(6)	6409(3)	1301(2)	26(1)
C(66)	3725(6)	5620(3)	2822(2)	21(1)
C(67)	2223(6)	5597(3)	2825(2)	27(1)
C(68)	1233(7)	4889(4)	2862(3)	36(1)
C(70)	3159(7)	4224(3)	2826(3)	33(1)
C(71)	4182(7)	4918(3)	2805(3)	32(1)
C(69)	1676(8)	4206(3)	2845(3)	37(1)
N(4A)	6599(13)	6416(9)	2966(6)	20(2)
C(54A)	6745(13)	6179(8)	3598(5)	23(3)
C(55A)	8051(14)	5841(10)	3726(7)	23(3)
C(56A)	9453(15)	6397(13)	3588(8)	26(3)
C(57A)	9264(15)	6687(10)	2958(7)	21(3)
C(58A)	7922(15)	6998(10)	2852(8)	23(3)
C(59A)	4505(19)	7224(6)	3234(5)	20(3)
C(60A)	5138(17)	8002(6)	3166(6)	27(3)
C(61A)	5047(12)	8549(5)	3600(5)	25(2)
C(62A)	4320(20)	8318(6)	4101(5)	34(4)
C(63A)	3690(18)	7540(7)	4169(5)	29(4)
C(64A)	3781(12)	6993(5)	3735(5)	22(3)
N(4B)	4650(19)	7173(6)	3183(6)	21(2)
C(54B)	5450(20)	7994(7)	3147(7)	27(3)
C(55B)	4592(16)	8526(7)	3380(6)	29(3)
C(56B)	4170(20)	8336(8)	4003(7)	28(3)
C(57B)	3500(20)	7477(8)	4053(9)	32(3)
C(58B)	4393(16)	6982(7)	3803(5)	27(3)
C(59B)	6836(10)	6428(10)	2976(6)	24(3)
C(60B)	6995(11)	5996(7)	3479(5)	29(3)
C(61B)	8385(13)	6012(9)	3758(6)	30(3)
C(62B)	9616(10)	6459(11)	3533(7)	33(4)
C(63B)	9458(11)	6891(8)	3030(7)	27(4)
C(64B)	8067(13)	6876(9)	2751(6)	26(3)
C(1B)	8578(17)	2426(7)	355(5)	43(1)
C(2B)	8251(16)	2936(6)	766(6)	43(1)
C(3B)	7792(14)	2675(6)	1312(5)	43(1)

C(4B)	7659(14)	1904(7)	1448(4)	43(1)
C(5B)	7986(14)	1393(5)	1038(5)	43(1)
C(6B)	8446(15)	1655(7)	491(5)	43(1)
C(7B)	9160(20)	2729(13)	-218(9)	43(1)
C(1A)	8592(11)	2467(4)	355(3)	43(1)
C(2A)	8091(10)	2703(3)	872(4)	43(1)
C(3A)	7688(8)	2176(4)	1313(3)	43(1)
C(4A)	7785(9)	1415(4)	1237(3)	43(1)
C(5A)	8285(8)	1179(3)	720(3)	43(1)
C(6A)	8689(9)	1705(5)	279(3)	43(1)
C(7A)	9094(13)	3038(8)	-114(6)	43(1)
C(1C)	10760(20)	5409(10)	5128(11)	120(30)
C(2C)	9630(30)	5217(12)	5493(9)	38(2)
C(3C)	8440(20)	4602(12)	5326(9)	38(2)
C(4C)	8380(20)	4179(11)	4794(10)	38(2)
C(5C)	9510(20)	4372(11)	4429(8)	37(2)
C(6C)	10700(20)	4987(11)	4596(10)	37(2)
C(7C)	12090(50)	6028(19)	5469(16)	38(2)
C(1D)	7460(20)	4319(11)	4812(10)	38(2)
C(2D)	6180(20)	4311(11)	4399(10)	38(2)
C(3D)	5080(20)	4648(11)	4594(10)	38(2)
C(4D)	5210(20)	4996(12)	5157(9)	38(2)
C(5D)	6480(20)	4983(11)	5529(10)	38(2)
C(6D)	7610(30)	4662(11)	5351(10)	38(2)
C(7D)	8600(30)	4035(12)	4597(11)	38(2)

Tabelle 28. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-(AuCl)₂**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Au(1)	25(1)	30(1)	25(1)	7(1)	0(1)	1(1)
Au(2)	21(1)	22(1)	20(1)	1(1)	1(1)	6(1)
Cl(1)	40(1)	64(1)	61(1)	27(1)	-11(1)	-22(1)
Cl(2)	24(1)	29(1)	39(1)	3(1)	1(1)	11(1)
P(1)	22(1)	21(1)	19(1)	1(1)	1(1)	5(1)
P(2)	21(1)	25(1)	20(1)	2(1)	1(1)	6(1)
P(3)	18(1)	23(1)	18(1)	1(1)	1(1)	6(1)
P(4)	24(1)	20(1)	17(1)	1(1)	1(1)	6(1)

N(1)	30(2)	25(2)	18(2)	2(2)	2(2)	10(2)
N(2)	21(2)	32(2)	21(2)	0(2)	1(2)	8(2)
N(3)	24(2)	27(2)	20(2)	5(2)	2(2)	4(2)
C(1)	19(2)	20(2)	23(2)	-4(2)	-1(2)	-1(2)
C(2)	35(3)	36(3)	20(2)	3(2)	1(2)	11(2)
C(3)	37(3)	35(3)	28(3)	2(2)	7(2)	10(2)
C(4)	43(3)	37(3)	31(3)	1(2)	7(3)	16(3)
C(5)	44(3)	33(3)	34(3)	5(2)	10(3)	20(3)
C(6)	37(3)	30(3)	27(3)	1(2)	5(2)	13(2)
C(7)	27(3)	30(3)	20(2)	-1(2)	0(2)	7(2)
C(8)	31(3)	31(3)	27(3)	3(2)	1(2)	6(2)
C(9)	31(3)	37(3)	42(3)	6(2)	4(2)	16(2)
C(10)	27(3)	49(3)	32(3)	3(3)	2(2)	14(3)
C(11)	29(3)	44(3)	28(3)	1(2)	1(2)	5(2)
C(12)	27(3)	29(3)	29(3)	1(2)	3(2)	3(2)
C(13)	23(2)	24(2)	25(2)	4(2)	-1(2)	4(2)
C(14)	33(3)	29(3)	28(3)	2(2)	3(2)	3(2)
C(15)	50(4)	29(3)	34(3)	-1(2)	-2(3)	0(3)
C(16)	41(4)	29(3)	45(4)	1(2)	1(3)	-10(3)
C(17)	34(3)	37(3)	36(3)	5(2)	5(2)	-2(2)
C(18)	30(3)	29(3)	28(3)	3(2)	0(2)	4(2)
C(19)	33(3)	26(2)	22(2)	3(2)	-2(2)	9(2)
C(20)	36(3)	35(3)	23(3)	-3(2)	2(2)	7(2)
C(21)	43(3)	29(3)	39(3)	-7(2)	5(3)	10(2)
C(22)	30(3)	33(3)	39(3)	-4(2)	-2(2)	10(2)
C(23)	26(3)	29(3)	32(3)	-2(2)	1(2)	7(2)
C(24)	24(3)	45(3)	17(2)	7(2)	2(2)	9(2)
C(25)	29(3)	41(3)	27(3)	7(2)	-2(2)	5(2)
C(26)	30(3)	69(5)	37(3)	17(3)	-3(3)	-1(3)
C(27)	20(3)	88(6)	41(4)	28(4)	2(3)	7(3)
C(28)	38(3)	85(5)	28(3)	18(3)	9(3)	36(4)
C(29)	32(3)	50(3)	28(3)	7(2)	1(2)	18(3)
C(30)	31(3)	26(2)	19(2)	-2(2)	-2(2)	11(2)
C(31)	29(3)	34(3)	30(3)	4(2)	3(2)	7(2)
C(32)	32(3)	35(3)	40(3)	7(2)	0(2)	9(2)
C(33)	45(3)	31(3)	31(3)	11(2)	0(2)	8(2)
C(34)	36(3)	35(3)	28(3)	6(2)	4(2)	4(2)
C(35)	31(3)	29(3)	24(3)	5(2)	0(2)	11(2)
C(36)	19(2)	23(2)	17(2)	1(2)	-1(2)	10(2)

C(37)	26(3)	27(2)	29(3)	1(2)	1(2)	4(2)
C(38)	31(3)	36(3)	35(3)	7(2)	1(2)	1(2)
C(39)	44(3)	36(3)	33(3)	14(2)	12(3)	1(3)
C(40)	39(3)	45(3)	26(3)	13(2)	1(2)	6(3)
C(41)	29(3)	31(3)	34(3)	9(2)	-2(2)	7(2)
C(42)	24(2)	23(2)	18(2)	-4(2)	0(2)	8(2)
C(43)	27(3)	25(2)	27(3)	1(2)	2(2)	8(2)
C(44)	27(3)	31(3)	37(3)	-6(2)	1(2)	8(2)
C(45)	33(3)	31(3)	33(3)	-10(2)	-11(2)	9(2)
C(46)	41(3)	46(3)	26(3)	-9(2)	0(2)	14(3)
C(47)	33(3)	37(3)	25(3)	-2(2)	2(2)	9(2)
C(48)	27(3)	30(2)	16(2)	-3(2)	0(2)	13(2)
C(49)	31(3)	31(3)	22(2)	3(2)	1(2)	9(2)
C(50)	47(3)	35(3)	22(3)	1(2)	0(2)	20(3)
C(51)	35(3)	47(3)	27(3)	-2(2)	-1(2)	21(3)
C(52)	28(3)	41(3)	35(3)	-2(2)	1(2)	9(2)
C(53)	22(2)	32(3)	24(2)	-4(2)	1(2)	4(2)
C(66)	25(2)	21(2)	16(2)	4(2)	-1(2)	4(2)
C(67)	30(3)	28(2)	25(3)	3(2)	7(2)	7(2)
C(68)	25(3)	45(3)	35(3)	8(3)	-2(2)	1(2)
C(70)	42(3)	23(2)	32(3)	3(2)	2(2)	2(2)
C(71)	38(3)	25(3)	36(3)	-1(2)	9(2)	8(2)
C(69)	46(4)	29(3)	27(3)	2(2)	0(2)	-5(2)
N(4A)	26(4)	23(5)	16(4)	-1(4)	2(3)	12(3)
C(54A)	23(4)	32(6)	16(4)	-1(4)	4(3)	8(4)
C(55A)	21(5)	27(7)	23(5)	6(4)	3(4)	6(4)
C(56A)	22(4)	36(7)	23(5)	14(5)	7(4)	10(5)
C(57A)	24(5)	18(8)	19(5)	2(5)	1(4)	4(5)
C(58A)	29(5)	29(6)	11(6)	-1(5)	-2(4)	8(3)
C(59A)	16(6)	23(4)	18(5)	-8(4)	-3(4)	2(4)
C(60A)	28(8)	25(4)	28(5)	-2(4)	0(5)	5(4)
C(61A)	22(6)	23(4)	29(5)	-4(4)	-6(4)	6(4)
C(62A)	43(9)	29(4)	28(6)	-8(4)	2(6)	5(5)
C(63A)	36(7)	31(4)	20(6)	-6(4)	2(6)	5(4)
C(64A)	19(6)	26(4)	21(4)	-4(3)	0(4)	6(4)
N(4B)	20(5)	22(4)	24(4)	7(3)	2(4)	7(3)
C(54B)	33(7)	23(4)	27(6)	6(4)	2(4)	6(3)
C(55B)	31(7)	22(4)	31(5)	-3(4)	-1(5)	4(4)
C(56B)	28(6)	28(4)	29(5)	-2(4)	-2(4)	14(4)

C(57B)	41(7)	29(5)	25(6)	-1(4)	4(5)	7(4)
C(58B)	38(8)	20(4)	20(4)	3(3)	0(5)	5(4)
C(59B)	21(4)	29(6)	22(5)	-1(4)	-4(4)	9(4)
C(60B)	31(5)	38(7)	23(5)	2(5)	4(4)	16(4)
C(61B)	34(5)	29(8)	27(5)	5(5)	-3(4)	11(5)
C(62B)	32(5)	33(7)	32(6)	-1(5)	-1(5)	6(5)
C(63B)	25(4)	17(8)	31(5)	-7(5)	-4(4)	-7(4)
C(64B)	28(4)	29(6)	17(6)	-13(5)	-1(3)	0(4)
C(1B)	30(1)	56(2)	39(2)	9(2)	2(1)	5(2)
C(2B)	30(1)	56(2)	39(2)	9(2)	2(1)	5(2)
C(3B)	30(2)	56(2)	39(2)	9(2)	2(1)	5(2)
C(4B)	30(1)	56(2)	40(2)	10(2)	2(1)	5(2)
C(5B)	30(1)	56(2)	40(2)	10(2)	2(1)	5(2)
C(6B)	30(1)	56(2)	40(2)	10(2)	2(1)	5(2)
C(7B)	31(2)	56(2)	40(2)	9(2)	2(2)	5(2)
C(1A)	30(1)	56(2)	39(2)	9(2)	2(1)	5(1)
C(2A)	30(1)	56(2)	39(2)	9(2)	2(1)	5(2)
C(3A)	30(1)	56(2)	40(2)	10(2)	2(1)	5(2)
C(4A)	30(1)	56(2)	39(2)	10(2)	2(1)	5(2)
C(5A)	30(2)	56(2)	40(2)	10(2)	2(1)	4(2)
C(6A)	30(1)	56(2)	39(2)	9(2)	3(1)	4(2)
C(7A)	31(2)	55(2)	39(2)	9(2)	2(2)	5(2)
C(1C)	210(70)	110(40)	70(30)	-70(30)	-110(40)	150(50)
C(2C)	42(4)	26(3)	39(3)	10(2)	-2(3)	1(3)
C(3C)	42(3)	26(3)	39(3)	10(2)	-2(3)	1(3)
C(4C)	42(3)	26(3)	39(3)	9(2)	-2(3)	1(3)
C(5C)	42(4)	26(3)	39(3)	9(3)	-2(3)	1(3)
C(6C)	42(4)	26(3)	39(4)	9(3)	-2(3)	1(3)
C(7C)	42(4)	26(3)	40(3)	9(3)	-2(3)	1(3)
C(1D)	42(3)	26(3)	39(3)	9(2)	-2(3)	0(3)
C(2D)	42(4)	26(3)	39(3)	10(2)	-2(3)	0(3)
C(3D)	42(4)	26(3)	39(3)	9(3)	-2(3)	0(3)
C(4D)	42(4)	26(3)	39(3)	10(3)	-2(3)	0(3)
C(5D)	42(4)	26(3)	39(3)	10(2)	-2(3)	0(3)
C(6D)	42(3)	26(3)	39(3)	10(2)	-2(3)	0(3)
C(7D)	42(4)	26(3)	40(3)	9(3)	-2(3)	1(3)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-AuCl

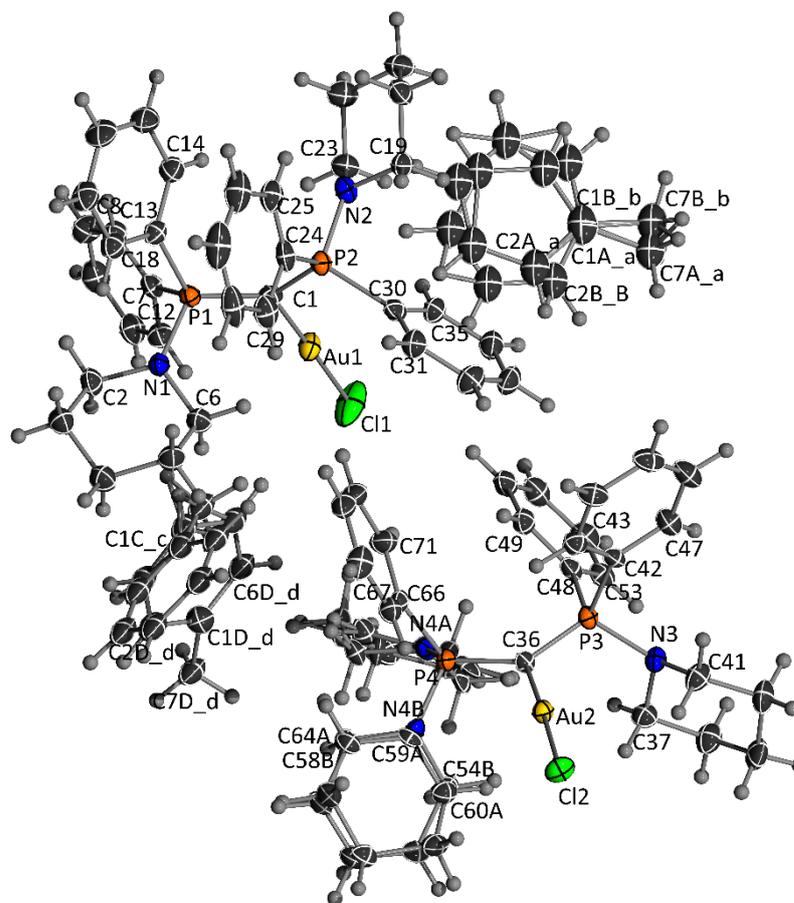


Abbildung 16. Ortepdarstellung von Verbindung **B-AuCl** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 29. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-AuCl**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	3434(1)	3124(1)	3006(1)	32(1)
Au(1)	1938(1)	3597(1)	4122(1)	37(1)
Cl(1)	1102(2)	3420(1)	5097(1)	66(1)
N(1)	3754(4)	3072(2)	2199(2)	42(1)
C(1)	2584(4)	3754(2)	3203(2)	32(1)
C(32)	2818(6)	4907(2)	1193(3)	48(1)
C(31)	2588(5)	4784(2)	1829(2)	41(1)
C(30)	3664(4)	4570(2)	2275(2)	32(1)
C(29)	1339(5)	4989(2)	3787(2)	39(1)
C(28)	718(5)	5487(2)	3994(3)	46(1)
C(27)	1118(6)	6022(2)	3785(3)	51(1)
C(26)	2079(7)	6056(3)	3343(4)	62(2)

C(25)	2704(7)	5569(2)	3139(3)	55(1)
C(24)	2312(5)	5022(2)	3332(2)	38(1)
C(23)	5747(6)	5022(3)	3449(3)	57(2)
C(22)	7245(6)	4928(3)	3705(3)	68(2)
C(21)	7410(7)	4808(3)	4426(3)	67(2)
C(20)	6460(5)	4335(3)	4586(3)	52(1)
C(35)	4944(5)	4449(2)	2059(2)	42(1)
C(34)	5165(6)	4575(3)	1409(3)	54(1)
C(33)	4103(6)	4806(3)	988(3)	54(1)
P(2)	3361(1)	4427(1)	3112(1)	32(1)
Au(2)	601(1)	3867(1)	2703(1)	34(1)
C(2)	4654(6)	2605(2)	2027(3)	49(1)
Cl(2)	-1576(1)	3987(1)	2172(1)	48(1)
N(2)	4934(4)	4504(2)	3563(2)	39(1)
C(3)	5090(8)	2651(3)	1376(3)	70(2)
C(4)	4032(6)	2814(3)	853(3)	56(1)
C(5)	3068(6)	3259(3)	1029(3)	55(1)
C(6)	2654(7)	3215(3)	1687(3)	65(2)
C(7)	2477(5)	2490(2)	3182(2)	38(1)
C(8)	1042(6)	2474(3)	3168(3)	56(1)
C(9)	377(7)	1968(3)	3282(5)	86(3)
C(11)	2520(7)	1460(3)	3318(4)	65(2)
C(10)	1088(7)	1446(3)	3324(4)	67(2)
C(12)	3184(6)	1965(2)	3214(3)	52(1)
C(14)	6308(5)	3214(2)	3237(2)	38(1)
C(13)	5086(5)	3036(2)	3474(2)	37(1)
C(15)	7574(6)	3126(4)	3599(4)	72(2)
C(16)	7662(6)	2882(4)	4222(4)	79(2)
C(19)	4989(5)	4391(2)	4264(2)	45(1)
C(18)	5162(5)	2816(2)	4116(2)	40(1)
C(17)	6446(7)	2735(4)	4477(3)	73(2)

Tabelle 30. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-AuCl**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
P(1)	30(1)	31(1)	34(1)	0(1)	9(1)	2(1)
Au(1)	38(1)	35(1)	39(1)	4(1)	15(1)	1(1)

Cl(1)	76(1)	74(1)	54(1)	17(1)	36(1)	9(1)
N(1)	43(2)	43(2)	44(2)	0(2)	15(2)	5(2)
C(1)	20(2)	46(3)	32(2)	5(2)	9(2)	4(2)
C(32)	52(3)	52(3)	41(3)	10(2)	6(2)	12(2)
C(31)	36(2)	44(3)	42(2)	5(2)	8(2)	9(2)
C(30)	35(2)	30(2)	34(2)	5(2)	10(2)	2(2)
C(29)	38(2)	36(3)	42(2)	-1(2)	6(2)	-1(2)
C(28)	40(2)	40(3)	60(3)	-2(2)	11(2)	3(2)
C(27)	66(3)	36(3)	55(3)	2(2)	18(3)	12(2)
C(26)	73(4)	37(3)	79(4)	9(3)	23(3)	4(3)
C(25)	69(4)	45(3)	56(3)	4(2)	30(3)	-2(3)
C(24)	40(2)	34(3)	40(2)	5(2)	6(2)	0(2)
C(23)	64(3)	62(4)	45(3)	9(3)	1(2)	-25(3)
C(22)	54(3)	92(5)	57(3)	15(3)	1(3)	-30(3)
C(21)	56(3)	98(5)	45(3)	13(3)	-6(3)	-28(3)
C(20)	44(3)	67(4)	44(3)	8(2)	0(2)	-13(2)
C(35)	33(2)	49(3)	45(3)	7(2)	12(2)	6(2)
C(34)	52(3)	66(4)	49(3)	10(3)	28(2)	14(3)
C(33)	62(3)	60(4)	43(3)	11(2)	22(2)	6(3)
P(2)	30(1)	32(1)	36(1)	3(1)	9(1)	0(1)
Au(2)	28(1)	36(1)	38(1)	2(1)	9(1)	2(1)
C(2)	47(3)	48(3)	52(3)	-16(2)	13(2)	1(2)
Cl(2)	31(1)	63(1)	49(1)	11(1)	5(1)	5(1)
N(2)	37(2)	43(2)	39(2)	1(2)	10(2)	-6(2)
C(3)	88(5)	70(5)	59(4)	0(3)	41(4)	24(4)
C(4)	61(3)	62(4)	47(3)	-15(3)	18(3)	-13(3)
C(5)	65(3)	64(4)	38(3)	-1(2)	11(2)	5(3)
C(6)	59(3)	89(5)	45(3)	-14(3)	-3(3)	15(3)
C(7)	38(2)	35(3)	43(2)	2(2)	15(2)	1(2)
C(8)	46(3)	38(3)	86(4)	4(3)	15(3)	-1(2)
C(9)	51(3)	55(4)	156(8)	20(5)	32(4)	-10(3)
C(11)	74(4)	42(3)	87(5)	11(3)	39(4)	6(3)
C(10)	70(4)	42(3)	93(5)	8(3)	25(4)	-16(3)
C(12)	53(3)	40(3)	67(4)	-4(2)	22(3)	-3(2)
C(14)	36(2)	36(3)	42(2)	4(2)	11(2)	2(2)
C(13)	36(2)	31(2)	46(2)	7(2)	14(2)	9(2)
C(15)	41(3)	107(6)	73(4)	41(4)	18(3)	11(3)
C(16)	39(3)	114(7)	84(5)	45(5)	6(3)	11(3)
C(19)	49(3)	51(3)	36(2)	3(2)	7(2)	-11(2)

C(18)	37(2)	42(3)	42(2)	6(2)	8(2)	3(2)
C(17)	52(3)	106(6)	63(4)	39(4)	11(3)	9(3)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-AuPCy₃

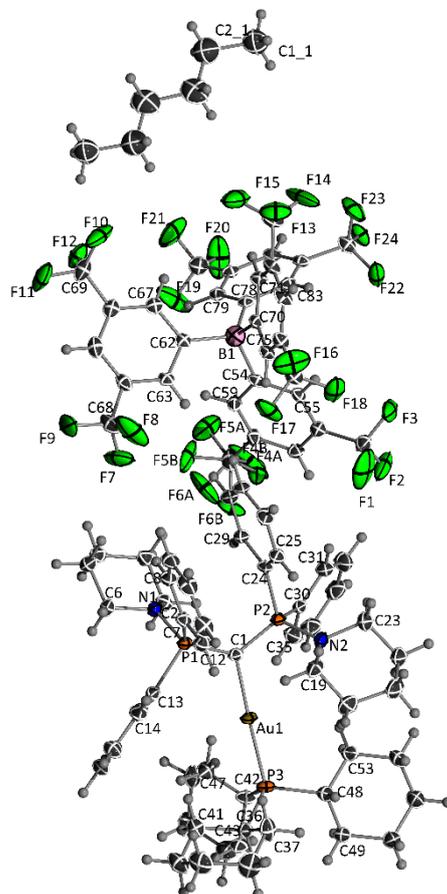


Abbildung 17. Ortepdarstellung von Verbindung **B-AuPCy₃** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 31. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-AuPCy₃**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au(01)	7746(1)	7404(1)	8030(1)	19(1)
P(1)	6139(1)	7316(1)	7079(1)	18(1)
P(2)	7245(1)	5657(1)	7745(1)	19(1)
P(3)	8630(1)	8087(1)	8535(1)	20(1)
F(1)	6904(2)	2383(3)	7842(2)	96(1)
F(2)	6448(2)	1923(2)	8837(2)	65(1)
F(3)	6329(2)	1147(2)	8229(2)	73(1)
F(7)	3458(3)	5230(2)	5414(2)	83(1)
F(8)	2862(3)	5643(2)	6246(2)	64(1)

F(9)	1966(3)	5960(2)	5477(2)	73(1)
F(10)	-239(2)	2802(2)	5745(2)	63(1)
F(11)	-798(2)	4135(2)	5640(2)	61(1)
F(12)	-1098(2)	3217(2)	6554(1)	42(1)
F(13)	2345(2)	548(2)	5546(2)	63(1)
F(14)	3825(2)	300(2)	5018(2)	54(1)
F(15)	3387(4)	-418(2)	6004(2)	90(1)
F(16)	6432(2)	2295(2)	4817(2)	65(1)
F(17)	6959(2)	1977(2)	5733(2)	57(1)
F(18)	6116(2)	3177(2)	5401(2)	55(1)
F(19)	-473(3)	2191(2)	8973(2)	79(1)
F(20)	-604(3)	920(2)	9556(2)	77(1)
F(21)	-1191(2)	1297(3)	8684(2)	72(1)
F(22)	3730(2)	-729(2)	8727(1)	47(1)
F(23)	2647(3)	-1304(2)	8364(1)	51(1)
F(24)	2308(2)	-1188(1)	9340(1)	36(1)
N(1)	4840(2)	7178(2)	7291(2)	20(1)
N(2)	8565(2)	5428(2)	7612(2)	26(1)
C(1)	6936(3)	6735(2)	7606(2)	20(1)
C(2)	4371(3)	6844(2)	7973(2)	23(1)
C(3)	3345(3)	6433(2)	8013(2)	31(1)
C(4)	2570(3)	7074(2)	7640(2)	32(1)
C(5)	3078(3)	7442(3)	6941(2)	32(1)
C(6)	4112(3)	7829(2)	6921(2)	24(1)
C(7)	6468(3)	7128(2)	6277(2)	21(1)
C(8)	5774(3)	6773(2)	6019(2)	25(1)
C(9)	6084(4)	6597(2)	5421(2)	31(1)
C(10)	7085(4)	6785(2)	5072(2)	34(1)
C(11)	7783(4)	7130(2)	5329(2)	33(1)
C(12)	7482(3)	7289(2)	5933(2)	26(1)
C(13)	6230(3)	8458(2)	6978(2)	19(1)
C(14)	6669(3)	9026(2)	6411(2)	26(1)
C(15)	6671(3)	9897(2)	6371(2)	30(1)
C(16)	6208(3)	10212(2)	6897(2)	26(1)
C(17)	5748(3)	9659(2)	7460(2)	23(1)
C(18)	5761(3)	8788(2)	7505(2)	21(1)
C(19)	9258(3)	5997(3)	7110(2)	29(1)
C(20)	10268(3)	6057(3)	7348(3)	40(1)
C(21)	10823(3)	5173(3)	7608(3)	38(1)

C(22)	10062(3)	4582(3)	8097(3)	37(1)
C(23)	9069(3)	4551(2)	7833(2)	35(1)
C(24)	6626(3)	5148(2)	7275(2)	21(1)
C(25)	7204(3)	4942(2)	6724(2)	26(1)
C(26)	6714(3)	4586(2)	6350(2)	32(1)
C(27)	5650(3)	4442(2)	6524(2)	30(1)
C(28)	5070(3)	4638(2)	7076(2)	28(1)
C(29)	5558(3)	4986(2)	7451(2)	22(1)
C(30)	6835(3)	5059(2)	8574(2)	22(1)
C(31)	6704(3)	4167(2)	8743(2)	28(1)
C(32)	6458(4)	3712(3)	9388(2)	39(1)
C(33)	6274(4)	4133(3)	9873(2)	37(1)
C(34)	6389(4)	5016(3)	9714(2)	36(1)
C(35)	6662(4)	5460(2)	9080(2)	34(1)
C(36)	9249(3)	9062(2)	8014(2)	22(1)
C(37)	10144(3)	8850(3)	7496(2)	35(1)
C(38)	10639(4)	9668(3)	7057(3)	47(1)
C(39)	9811(4)	10316(3)	6743(2)	41(1)
C(40)	8916(4)	10528(3)	7250(2)	40(1)
C(41)	8419(3)	9717(2)	7689(2)	30(1)
C(42)	7768(3)	8374(2)	9236(2)	26(1)
C(43)	8107(3)	9114(2)	9452(2)	26(1)
C(44)	7405(4)	9232(3)	10068(2)	41(1)
C(45)	6250(4)	9380(3)	9999(3)	41(1)
C(46)	5882(3)	8673(3)	9769(2)	31(1)
C(47)	6602(3)	8531(3)	9160(2)	28(1)
C(48)	9749(3)	7358(2)	8861(2)	26(1)
C(49)	10271(3)	7656(2)	9328(2)	25(1)
C(50)	11243(3)	7057(2)	9523(2)	34(1)
C(51)	10978(4)	6124(2)	9776(2)	37(1)
C(52)	10450(3)	5847(2)	9300(2)	30(1)
C(53)	9464(3)	6422(2)	9142(2)	28(1)
C(54)	3545(3)	2524(2)	7649(2)	18(1)
C(55)	4561(3)	2164(2)	7749(2)	18(1)
C(56)	5079(3)	2334(2)	8204(2)	22(1)
C(57)	4579(3)	2871(2)	8584(2)	23(1)
C(58)	3558(3)	3223(2)	8506(2)	24(1)
C(59)	3056(3)	3067(2)	8043(2)	21(1)
C(60)	6182(3)	1943(3)	8276(2)	31(1)

C(61)	2994(4)	3776(3)	8937(3)	38(1)
C(62)	2147(3)	3040(2)	6792(2)	18(1)
C(63)	2541(3)	3853(2)	6524(2)	20(1)
C(64)	2028(3)	4518(2)	6108(2)	25(1)
C(65)	1072(3)	4408(2)	5940(2)	26(1)
C(66)	661(3)	3610(2)	6198(2)	24(1)
C(67)	1185(3)	2942(2)	6612(2)	21(1)
C(68)	2550(4)	5345(2)	5816(2)	36(1)
C(69)	-361(3)	3447(3)	6033(2)	33(1)
C(70)	3599(3)	1859(2)	6618(2)	18(1)
C(71)	3255(3)	1239(2)	6381(2)	21(1)
C(72)	3826(3)	992(2)	5840(2)	24(1)
C(73)	4768(3)	1345(2)	5519(2)	25(1)
C(74)	5124(3)	1959(2)	5747(2)	23(1)
C(75)	4548(3)	2214(2)	6278(2)	20(1)
C(76)	3389(4)	343(2)	5604(2)	34(1)
C(77)	6156(3)	2344(2)	5425(2)	30(1)
C(78)	2154(3)	1506(2)	7729(2)	17(1)
C(79)	1156(3)	1711(2)	8067(2)	19(1)
C(80)	662(3)	1123(2)	8605(2)	21(1)
C(81)	1138(3)	299(2)	8829(2)	21(1)
C(82)	2123(3)	86(2)	8498(2)	19(1)
C(83)	2615(3)	675(2)	7961(2)	18(1)
C(84)	-395(3)	1390(2)	8952(2)	28(1)
C(85)	2688(3)	-777(2)	8735(2)	27(1)
B(1)	2856(3)	2238(2)	7191(2)	17(1)
F(4A)	3227(9)	3507(7)	9539(5)	43(2)
F(5A)	1896(4)	3597(6)	9110(4)	60(3)
F(6A)	3014(10)	4543(3)	8722(3)	68(3)
F(4B)	2923(16)	3477(9)	9507(7)	87(7)
F(5B)	2251(9)	4317(8)	8692(6)	87(6)
F(6B)	3746(8)	4466(5)	8868(4)	44(2)
C11	500(5)	-1989(4)	5660(3)	65(2)
C21	-225(5)	-1192(4)	5417(4)	75(2)
C31	349(5)	-418(4)	5121(3)	63(2)

Tabelle 32. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-AuPCy₃**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Au(01)	19(1)	20(1)	23(1)	-11(1)	-3(1)	-5(1)
P(1)	17(1)	18(1)	21(1)	-9(1)	-2(1)	-3(1)
P(2)	18(1)	20(1)	24(1)	-12(1)	-6(1)	-2(1)
P(3)	21(1)	21(1)	21(1)	-9(1)	-2(1)	-7(1)
F(1)	22(2)	122(3)	101(3)	25(2)	5(2)	3(2)
F(2)	47(2)	94(2)	77(3)	-59(2)	-41(2)	37(2)
F(3)	54(2)	55(2)	141(3)	-67(2)	-60(2)	37(2)
F(7)	92(3)	35(2)	93(3)	0(2)	41(2)	-19(2)
F(8)	102(3)	41(2)	58(2)	2(1)	-31(2)	-39(2)
F(9)	86(2)	25(1)	105(3)	19(1)	-60(2)	-9(1)
F(10)	32(2)	104(2)	83(3)	-70(2)	-17(2)	2(2)
F(11)	39(2)	77(2)	54(2)	18(2)	-28(2)	-6(1)
F(12)	24(1)	61(2)	39(2)	-7(1)	-5(1)	-5(1)
F(13)	49(2)	67(2)	93(3)	-51(2)	-11(2)	-12(2)
F(14)	71(2)	65(2)	41(2)	-33(1)	-4(2)	-21(2)
F(15)	198(4)	25(1)	66(2)	6(1)	-78(3)	-36(2)
F(16)	54(2)	105(3)	41(2)	-33(2)	27(2)	-40(2)
F(17)	29(2)	50(2)	74(2)	15(1)	-9(1)	-14(1)
F(18)	46(2)	26(1)	80(2)	-8(1)	23(2)	-15(1)
F(19)	65(2)	44(2)	119(3)	-46(2)	58(2)	-17(1)
F(20)	56(2)	100(3)	35(2)	13(2)	24(2)	30(2)
F(21)	24(2)	125(3)	83(3)	-59(2)	-8(2)	9(2)
F(22)	29(1)	33(1)	64(2)	11(1)	-6(1)	2(1)
F(23)	88(2)	27(1)	42(2)	-19(1)	-14(2)	7(1)
F(24)	46(2)	24(1)	27(2)	4(1)	2(1)	-3(1)
N(1)	18(2)	21(1)	23(2)	-7(1)	-3(1)	-2(1)
N(2)	16(2)	28(2)	36(2)	-14(1)	-8(2)	2(1)
C(1)	18(2)	21(2)	24(2)	-11(1)	-6(2)	-2(1)
C(2)	21(2)	22(2)	26(2)	-8(2)	1(2)	-1(1)
C(3)	24(2)	25(2)	41(3)	-10(2)	2(2)	-5(2)
C(4)	20(2)	28(2)	52(3)	-17(2)	-4(2)	-4(2)
C(5)	25(2)	30(2)	45(3)	-15(2)	-14(2)	0(2)
C(6)	20(2)	25(2)	29(3)	-7(2)	-8(2)	1(1)
C(7)	24(2)	19(2)	21(2)	-9(1)	-5(2)	1(1)
C(8)	28(2)	22(2)	26(3)	-9(2)	-7(2)	0(2)
C(9)	47(3)	24(2)	28(3)	-11(2)	-15(2)	1(2)

C(10)	51(3)	31(2)	21(3)	-12(2)	-3(2)	4(2)
C(11)	36(2)	33(2)	28(3)	-11(2)	7(2)	0(2)
C(12)	26(2)	25(2)	28(3)	-10(2)	-4(2)	-2(2)
C(13)	17(2)	22(2)	22(2)	-8(1)	-6(2)	-1(1)
C(14)	29(2)	25(2)	26(3)	-11(2)	-5(2)	0(2)
C(15)	36(2)	22(2)	30(3)	-3(2)	-5(2)	-3(2)
C(16)	28(2)	18(2)	35(3)	-8(2)	-9(2)	1(1)
C(17)	21(2)	25(2)	27(3)	-14(2)	-6(2)	1(1)
C(18)	19(2)	21(2)	26(2)	-9(1)	-5(2)	0(1)
C(19)	22(2)	36(2)	31(3)	-12(2)	-6(2)	1(2)
C(20)	24(2)	43(2)	54(3)	-14(2)	-4(2)	-6(2)
C(21)	21(2)	46(2)	54(3)	-24(2)	-8(2)	5(2)
C(22)	27(2)	34(2)	56(3)	-21(2)	-14(2)	7(2)
C(23)	28(2)	29(2)	53(3)	-15(2)	-13(2)	6(2)
C(24)	25(2)	17(2)	26(2)	-11(1)	-10(2)	0(1)
C(25)	25(2)	25(2)	36(3)	-17(2)	-11(2)	3(2)
C(26)	34(2)	31(2)	36(3)	-20(2)	-12(2)	7(2)
C(27)	36(2)	23(2)	39(3)	-14(2)	-22(2)	-1(2)
C(28)	27(2)	25(2)	37(3)	-9(2)	-12(2)	-5(2)
C(29)	22(2)	21(2)	28(2)	-10(2)	-8(2)	-2(1)
C(30)	18(2)	21(2)	33(3)	-12(2)	-10(2)	0(1)
C(31)	29(2)	25(2)	35(3)	-10(2)	-12(2)	-3(2)
C(32)	54(3)	28(2)	39(3)	-4(2)	-23(2)	-2(2)
C(33)	42(3)	41(2)	29(3)	-2(2)	-16(2)	-7(2)
C(34)	40(3)	42(2)	34(3)	-17(2)	-14(2)	-2(2)
C(35)	41(3)	26(2)	37(3)	-10(2)	-8(2)	-5(2)
C(36)	25(2)	21(2)	22(2)	-5(1)	-6(2)	-5(1)
C(37)	25(2)	35(2)	34(3)	0(2)	3(2)	4(2)
C(38)	38(3)	55(3)	36(3)	4(2)	6(2)	-11(2)
C(39)	53(3)	36(2)	26(3)	5(2)	0(2)	-12(2)
C(40)	56(3)	26(2)	33(3)	-3(2)	-6(2)	-1(2)
C(41)	32(2)	25(2)	30(3)	-6(2)	-4(2)	1(2)
C(42)	31(2)	26(2)	24(2)	-14(2)	-3(2)	-6(2)
C(43)	28(2)	30(2)	27(3)	-17(2)	-8(2)	0(2)
C(44)	43(3)	49(3)	41(3)	-28(2)	-7(2)	2(2)
C(45)	39(3)	51(3)	38(3)	-26(2)	-4(2)	12(2)
C(46)	27(2)	37(2)	27(3)	-9(2)	-1(2)	5(2)
C(47)	25(2)	34(2)	29(3)	-16(2)	-2(2)	1(2)
C(48)	30(2)	21(2)	28(3)	-7(2)	-5(2)	-6(2)

C(49)	25(2)	21(2)	31(3)	-8(2)	-6(2)	-4(1)
C(50)	34(2)	27(2)	44(3)	-7(2)	-17(2)	-3(2)
C(51)	34(2)	26(2)	51(3)	-5(2)	-14(2)	-4(2)
C(52)	39(2)	18(2)	32(3)	-4(2)	-6(2)	-2(2)
C(53)	27(2)	23(2)	36(3)	-10(2)	-4(2)	-7(2)
C(54)	22(2)	14(1)	18(2)	-3(1)	1(2)	-5(1)
C(55)	20(2)	15(1)	21(2)	-7(1)	-2(2)	1(1)
C(56)	21(2)	21(2)	23(2)	-6(1)	-4(2)	-1(1)
C(57)	28(2)	21(2)	23(2)	-7(1)	-9(2)	-2(2)
C(58)	28(2)	21(2)	24(2)	-10(2)	-7(2)	6(2)
C(59)	20(2)	20(2)	21(2)	-6(1)	-6(2)	3(1)
C(60)	26(2)	35(2)	35(3)	-16(2)	-11(2)	2(2)
C(61)	48(3)	39(2)	33(3)	-20(2)	-21(2)	15(2)
C(62)	22(2)	19(2)	14(2)	-8(1)	0(2)	-1(1)
C(63)	25(2)	19(2)	17(2)	-8(1)	-4(2)	-2(1)
C(64)	37(2)	18(2)	20(2)	-6(1)	-6(2)	0(2)
C(65)	32(2)	27(2)	17(2)	-7(2)	-5(2)	8(2)
C(66)	24(2)	31(2)	18(2)	-11(2)	-4(2)	4(2)
C(67)	22(2)	23(2)	17(2)	-8(1)	-1(2)	-2(1)
C(68)	49(3)	22(2)	32(3)	-1(2)	-6(2)	-3(2)
C(69)	25(2)	48(2)	27(3)	-10(2)	-8(2)	3(2)
C(70)	21(2)	16(1)	16(2)	-4(1)	-3(2)	-1(1)
C(71)	22(2)	19(2)	23(2)	-5(1)	-3(2)	-5(1)
C(72)	31(2)	19(2)	23(2)	-8(1)	-1(2)	-2(1)
C(73)	32(2)	21(2)	21(2)	-9(2)	4(2)	0(2)
C(74)	23(2)	20(2)	22(2)	-3(1)	3(2)	-3(1)
C(75)	23(2)	15(1)	20(2)	-3(1)	-2(2)	-2(1)
C(76)	38(3)	29(2)	36(3)	-15(2)	1(2)	-6(2)
C(77)	30(2)	25(2)	29(3)	-5(2)	4(2)	-4(2)
C(78)	20(2)	20(2)	15(2)	-8(1)	-5(2)	-4(1)
C(79)	21(2)	20(2)	18(2)	-7(1)	-4(2)	-2(1)
C(80)	21(2)	26(2)	20(2)	-11(2)	-3(2)	-5(1)
C(81)	25(2)	21(2)	17(2)	-5(1)	-1(2)	-7(1)
C(82)	24(2)	19(2)	17(2)	-6(1)	-5(2)	-6(1)
C(83)	18(2)	20(2)	18(2)	-8(1)	-2(2)	-3(1)
C(84)	27(2)	30(2)	24(3)	-7(2)	2(2)	-6(2)
C(85)	33(2)	21(2)	24(2)	-5(2)	0(2)	-3(2)
B(1)	18(2)	18(2)	16(3)	-6(2)	-2(2)	-2(1)
F(4A)	54(4)	51(5)	36(5)	-31(3)	-25(4)	25(3)

F(5A)	30(3)	106(6)	67(5)	-69(4)	-3(3)	6(3)
F(6A)	130(9)	20(2)	39(4)	-6(2)	12(5)	12(3)
F(4B)	170(18)	23(5)	37(9)	-2(5)	55(9)	-18(8)
F(5B)	62(7)	115(10)	135(11)	-113(10)	-71(8)	71(7)
F(6B)	63(6)	32(3)	45(5)	-27(3)	4(4)	-10(3)
C11	54(4)	55(3)	80(5)	-9(3)	-5(3)	-9(3)
C21	69(4)	72(4)	90(6)	-26(4)	-16(4)	-10(3)
C31	90(5)	64(3)	40(4)	-22(3)	-10(3)	-7(3)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von B-ZnCl₂

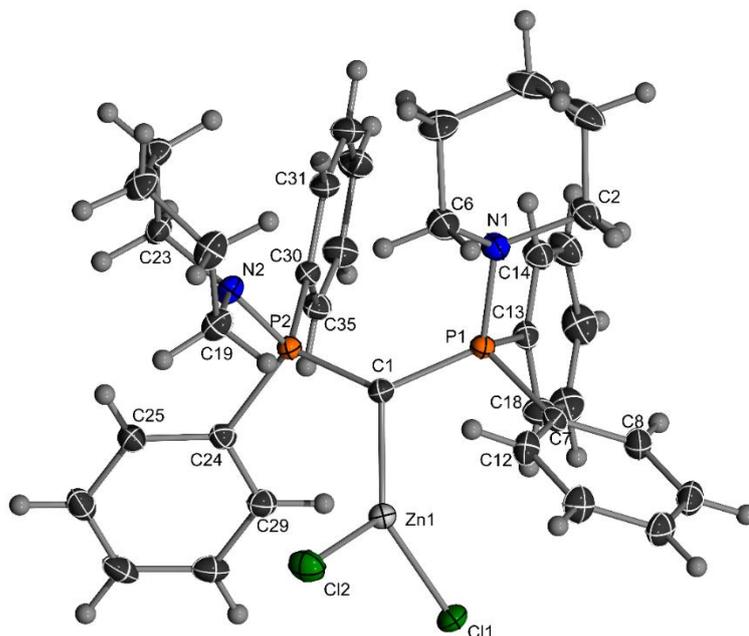


Abbildung 18. Ortepdarstellung von Verbindung **B-ZnCl₂** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 33. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-ZnCl₂**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	1045(1)	2466(1)	5266(1)	18(1)
Cl(1)	-163(1)	1894(1)	4334(1)	26(1)
N(1)	5264(2)	1728(1)	5893(1)	20(1)
P(1)	3863(1)	1806(1)	5296(1)	15(1)
C(1)	3013(2)	2602(1)	5319(1)	17(1)
P(2)	3618(1)	3441(1)	5156(1)	15(1)
Cl(2)	-128(1)	2934(1)	6112(1)	28(1)
C(2)	5887(2)	996(1)	5970(1)	26(1)

N(2)	4196(1)	3901(1)	5925(1)	18(1)
C(4)	7504(2)	1466(1)	7009(1)	33(1)
C(3)	7354(2)	1075(1)	6266(1)	33(1)
C(7)	2739(2)	1092(1)	5531(1)	18(1)
C(6)	5306(2)	2095(1)	6615(1)	25(1)
C(5)	6752(2)	2193(1)	6952(1)	30(1)
C(9)	1722(2)	-107(1)	5385(1)	26(1)
C(8)	2587(2)	417(1)	5165(1)	23(1)
C(10)	999(2)	28(1)	5972(1)	26(1)
C(13)	4393(2)	1570(1)	4409(1)	18(1)
C(12)	2036(2)	1216(1)	6137(1)	23(1)
C(11)	1151(2)	694(1)	6346(1)	26(1)
C(14)	5731(2)	1571(1)	4288(1)	22(1)
C(15)	6084(2)	1443(1)	3586(1)	28(1)
C(16)	5108(2)	1314(1)	2997(1)	31(1)
C(17)	3772(2)	1324(1)	3112(1)	30(1)
C(18)	3406(2)	1457(1)	3810(1)	23(1)
C(19)	3417(2)	3887(1)	6562(1)	24(1)
C(20)	4338(2)	3924(1)	7290(1)	27(1)
C(21)	5293(2)	4577(1)	7304(1)	27(1)
C(22)	6035(2)	4578(1)	6623(1)	23(1)
C(23)	5038(2)	4564(1)	5928(1)	20(1)
C(24)	2296(2)	3971(1)	4635(1)	18(1)
C(25)	2077(2)	4708(1)	4806(1)	21(1)
C(26)	1102(2)	5116(1)	4385(1)	26(1)
C(27)	329(2)	4796(1)	3792(1)	28(1)
C(28)	514(2)	4062(1)	3625(1)	26(1)
C(29)	1489(2)	3648(1)	4042(1)	21(1)
C(30)	5003(2)	3433(1)	4608(1)	17(1)
C(31)	6319(2)	3348(1)	4941(1)	21(1)
C(32)	7350(2)	3276(1)	4512(1)	26(1)
C(33)	7091(2)	3271(1)	3746(1)	27(1)
C(34)	5791(2)	3344(1)	3408(1)	25(1)
C(35)	4752(2)	3429(1)	3834(1)	20(1)

Tabelle 34. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **B-ZnCl₂**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn(1)	15(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
Cl(1)	21(1)	22(1)	32(1)	-7(1)	-4(1)	-2(1)
N(1)	21(1)	21(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
P(1)	15(1)	15(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(1)	15(1)	16(1)	19(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
P(2)	15(1)	14(1)	16(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Cl(2)	24(1)	35(1)	26(1)	-4(1)	5(1)	4(1)
C(2)	28(1)	26(1)	23(1)	-1(1)	-4(1)	9(1)
N(2)	20(1)	16(1)	16(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(4)	23(1)	52(1)	21(1)	-1(1)	-6(1)	7(1)
C(3)	25(1)	47(1)	25(1)	-3(1)	-5(1)	15(1)
C(7)	17(1)	15(1)	21(1)	2(1)	-3(1)	3(1)
C(6)	27(1)	27(1)	20(1)	-3(1)	-2(1)	4(1)
C(5)	29(1)	39(1)	21(1)	-4(1)	-6(1)	-4(1)
C(9)	31(1)	17(1)	29(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(8)	25(1)	18(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(10)	29(1)	18(1)	29(1)	6(1)	3(1)	-4(1)
C(13)	21(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(12)	30(1)	17(1)	23(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(11)	33(1)	24(1)	24(1)	2(1)	8(1)	-1(1)
C(14)	23(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
C(15)	28(1)	32(1)	26(1)	-2(1)	6(1)	7(1)
C(16)	41(1)	33(1)	18(1)	-2(1)	5(1)	6(1)
C(17)	36(1)	32(1)	20(1)	-4(1)	-5(1)	3(1)
C(18)	22(1)	25(1)	22(1)	-1(1)	-3(1)	1(1)
C(19)	25(1)	26(1)	22(1)	-5(1)	7(1)	-6(1)
C(20)	38(1)	28(1)	17(1)	-4(1)	6(1)	-6(1)
C(21)	31(1)	28(1)	22(1)	-8(1)	0(1)	-4(1)
C(22)	23(1)	24(1)	21(1)	-4(1)	-1(1)	-4(1)
C(23)	22(1)	17(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
C(24)	15(1)	18(1)	20(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(25)	18(1)	19(1)	27(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(26)	23(1)	21(1)	36(1)	5(1)	7(1)	5(1)
C(27)	18(1)	32(1)	33(1)	10(1)	2(1)	7(1)
C(28)	18(1)	33(1)	25(1)	4(1)	-2(1)	-1(1)
C(29)	19(1)	21(1)	22(1)	2(1)	1(1)	-1(1)

C(30)	15(1)	15(1)	20(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(31)	18(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C(32)	17(1)	28(1)	32(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)
C(33)	19(1)	31(1)	31(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
C(34)	24(1)	30(1)	21(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(35)	18(1)	21(1)	20(1)	1(1)	0(1)	1(1)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 127

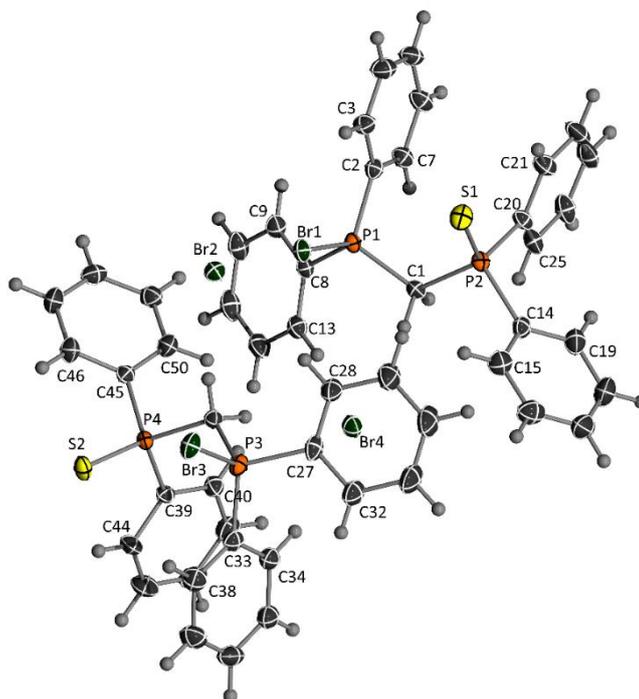


Abbildung 19 Ortepdarstellung von Verbindung **127** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 35. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **127**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	1488(1)	10742(1)	4845(1)	21(1)
Br(2)	1780(1)	14075(1)	5092(1)	21(1)
Br(3)	3597(1)	5976(1)	5186(1)	27(1)
Br(4)	3223(1)	9296(1)	4874(1)	25(1)
S(1)	1229(1)	9499(1)	3278(1)	25(1)
S(2)	3670(1)	4717(1)	6734(1)	24(1)
P(1)	1342(1)	8407(1)	4800(1)	17(1)
P(2)	1602(1)	7670(1)	3548(1)	17(1)

P(3)	3721(1)	3631(1)	5216(1)	21(1)
P(4)	3357(1)	2864(1)	6418(1)	17(1)
C(1)	1827(1)	7595(3)	4338(1)	17(1)
C(2)	598(1)	7984(3)	4546(1)	20(1)
C(3)	195(1)	9058(3)	4339(1)	24(1)
C(4)	-369(1)	8644(4)	4139(2)	31(1)
C(5)	-538(1)	7190(4)	4140(1)	29(1)
C(6)	-132(1)	6124(4)	4340(1)	27(1)
C(7)	438(1)	6511(3)	4545(1)	23(1)
C(8)	1514(1)	7735(3)	5531(1)	19(1)
C(9)	1066(1)	7435(3)	5870(1)	24(1)
C(10)	1209(2)	6926(4)	6440(1)	31(1)
C(11)	1790(2)	6741(4)	6663(1)	32(1)
C(12)	2233(2)	7041(4)	6326(1)	30(1)
C(13)	2100(1)	7534(3)	5757(1)	24(1)
C(14)	2283(1)	7358(3)	3252(1)	22(1)
C(15)	2675(2)	8526(4)	3280(1)	30(1)
C(16)	3191(2)	8395(4)	3033(2)	36(1)
C(17)	3318(2)	7116(5)	2760(2)	41(1)
C(18)	2934(2)	5979(5)	2721(2)	42(1)
C(19)	2413(2)	6091(4)	2962(2)	33(1)
C(20)	1145(1)	6079(3)	3374(1)	21(1)
C(21)	621(1)	6227(4)	3008(1)	28(1)
C(22)	267(2)	5007(4)	2873(2)	36(1)
C(23)	432(2)	3656(4)	3104(1)	34(1)
C(24)	950(2)	3505(4)	3471(1)	30(1)
C(25)	1306(1)	4714(3)	3602(1)	24(1)
C(26)	3197(1)	2805(3)	5622(1)	19(1)
C(27)	3586(1)	3036(4)	4474(1)	25(1)
C(28)	3014(2)	2945(4)	4208(1)	31(1)
C(29)	2912(2)	2564(5)	3625(1)	40(1)
C(30)	3375(2)	2271(5)	3316(2)	45(1)
C(31)	3944(2)	2346(5)	3580(2)	42(1)
C(32)	4054(2)	2734(4)	4163(1)	32(1)
C(33)	4451(1)	3128(3)	5506(1)	23(1)
C(34)	4592(1)	1651(4)	5462(1)	26(1)
C(35)	5151(2)	1180(4)	5673(1)	31(1)
C(36)	5559(1)	2184(4)	5926(2)	35(1)
C(37)	5406(2)	3628(4)	5984(2)	36(1)

C(38)	4852(2)	4123(4)	5772(2)	31(1)
C(39)	3843(1)	1332(3)	6621(1)	19(1)
C(40)	3739(1)	-49(3)	6378(1)	23(1)
C(41)	4116(2)	-1198(4)	6547(1)	29(1)
C(42)	4591(2)	-970(4)	6964(2)	33(1)
C(43)	4702(2)	392(5)	7205(2)	40(1)
C(44)	4331(1)	1549(4)	7033(1)	29(1)
C(45)	2656(1)	2399(3)	6645(1)	19(1)
C(46)	2408(1)	3279(4)	7039(1)	27(1)
C(47)	1879(2)	2900(4)	7233(1)	32(1)
C(48)	1596(1)	1655(4)	7028(1)	28(1)
C(49)	1823(1)	788(4)	6612(1)	27(1)
C(50)	2347(1)	1163(4)	6413(1)	26(1)

Tabelle 36. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **127**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br(1)	26(1)	16(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Br(2)	23(1)	18(1)	22(1)	2(1)	1(1)	2(1)
Br(3)	37(1)	21(1)	26(1)	2(1)	10(1)	3(1)
Br(4)	27(1)	23(1)	24(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
S(1)	34(1)	20(1)	22(1)	6(1)	4(1)	6(1)
S(2)	30(1)	22(1)	22(1)	-6(1)	3(1)	-7(1)
P(1)	19(1)	16(1)	16(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
P(2)	20(1)	16(1)	15(1)	2(1)	2(1)	0(1)
P(3)	25(1)	21(1)	18(1)	1(1)	5(1)	3(1)
P(4)	18(1)	18(1)	14(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
C(1)	18(1)	15(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	21(1)	23(2)	17(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(3)	22(1)	23(2)	29(2)	0(1)	4(1)	2(1)
C(4)	23(2)	35(2)	33(2)	3(1)	2(1)	5(1)
C(5)	18(1)	41(2)	27(2)	2(1)	1(1)	-4(1)
C(6)	25(2)	31(2)	24(1)	3(1)	0(1)	-8(1)
C(7)	23(1)	24(2)	22(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(8)	23(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(9)	27(2)	25(2)	21(1)	-1(1)	6(1)	-6(1)
C(10)	42(2)	30(2)	21(1)	1(1)	7(1)	-9(1)

C(11)	49(2)	27(2)	18(1)	2(1)	0(1)	0(2)
C(12)	35(2)	32(2)	23(1)	-1(1)	-4(1)	4(1)
C(13)	27(2)	21(2)	23(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(14)	25(1)	26(2)	16(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(15)	32(2)	30(2)	29(2)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(16)	31(2)	45(2)	34(2)	6(2)	6(1)	-2(2)
C(17)	30(2)	63(3)	29(2)	-7(2)	9(1)	-2(2)
C(18)	44(2)	50(2)	34(2)	-12(2)	12(2)	4(2)
C(19)	36(2)	34(2)	29(2)	-9(1)	6(1)	-2(2)
C(20)	21(1)	24(2)	16(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(21)	26(2)	33(2)	23(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C(22)	28(2)	49(2)	29(2)	-4(2)	-7(1)	-12(2)
C(23)	36(2)	35(2)	29(2)	-8(1)	2(1)	-17(2)
C(24)	43(2)	23(2)	24(1)	0(1)	3(1)	-9(1)
C(25)	32(2)	21(2)	19(1)	-2(1)	-2(1)	-5(1)
C(26)	20(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(27)	35(2)	25(2)	16(1)	2(1)	5(1)	6(1)
C(28)	32(2)	36(2)	23(2)	-2(1)	1(1)	12(1)
C(29)	44(2)	51(2)	23(2)	-2(2)	-2(1)	14(2)
C(30)	57(2)	59(3)	19(2)	-2(2)	1(2)	17(2)
C(31)	47(2)	56(2)	24(2)	0(2)	13(2)	13(2)
C(32)	35(2)	40(2)	23(2)	2(1)	8(1)	7(2)
C(33)	23(1)	27(2)	21(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(34)	25(2)	31(2)	23(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(35)	30(2)	38(2)	23(2)	-1(1)	3(1)	7(1)
C(36)	22(2)	51(2)	31(2)	4(2)	2(1)	4(2)
C(37)	27(2)	44(2)	38(2)	-1(2)	3(1)	-10(2)
C(38)	30(2)	29(2)	34(2)	-2(1)	6(1)	-5(1)
C(39)	17(1)	25(2)	16(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(40)	26(1)	21(2)	23(1)	-2(1)	0(1)	4(1)
C(41)	33(2)	28(2)	27(2)	5(1)	6(1)	9(1)
C(42)	28(2)	40(2)	32(2)	11(1)	4(1)	14(1)
C(43)	31(2)	52(2)	33(2)	1(2)	-11(1)	10(2)
C(44)	24(2)	35(2)	26(2)	-5(1)	-6(1)	3(1)
C(45)	19(1)	22(1)	16(1)	1(1)	1(1)	3(1)
C(46)	32(2)	22(2)	27(2)	-5(1)	4(1)	1(1)
C(47)	34(2)	40(2)	25(2)	-8(1)	9(1)	3(2)
C(48)	22(1)	35(2)	29(2)	7(1)	5(1)	2(1)
C(49)	24(2)	25(2)	32(2)	-2(1)	2(1)	-1(1)

C(50) 26(2) 26(2) 27(2) -4(1) 4(1) 3(1)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von Y-H

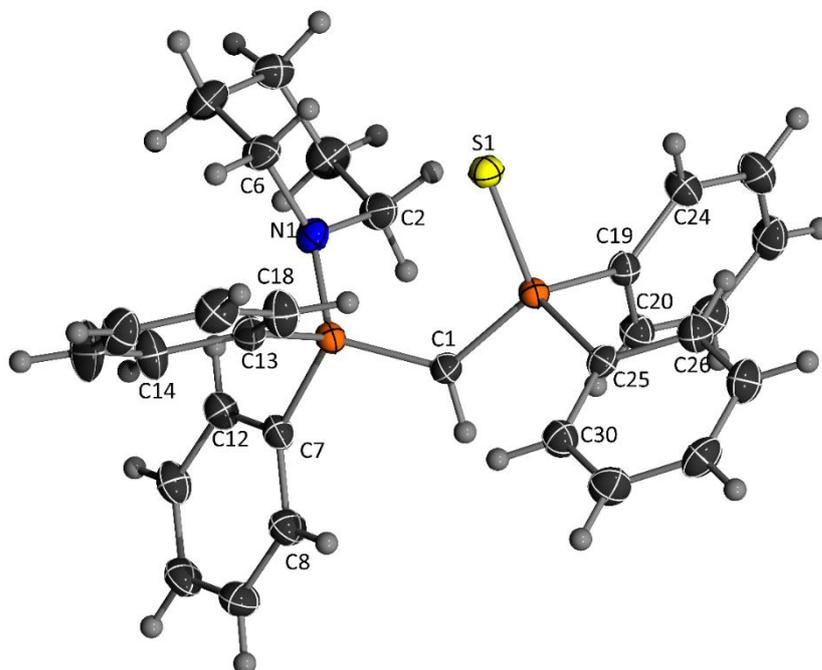


Abbildung 20. Ortepdarstellung von Verbindung Y-H (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 37. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung Y-H. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3549(1)	5869(1)	8130(1)	23(1)
P(1)	5176(1)	6659(1)	6444(1)	20(1)
N(1)	4945(2)	7557(1)	6965(1)	24(1)
C(1)	5826(2)	5777(1)	6932(1)	22(1)
P(2)	5285(1)	5385(1)	7804(1)	19(1)
C(2)	5977(2)	7776(2)	7576(1)	30(1)
C(3)	6142(2)	8751(2)	7670(2)	33(1)
C(4)	4806(2)	9213(1)	7775(1)	30(1)
C(5)	3762(2)	8946(2)	7140(2)	35(1)
C(6)	3632(2)	7972(2)	7077(1)	30(1)
C(7)	6347(2)	6933(1)	5703(1)	23(1)
C(8)	6782(2)	6282(2)	5199(1)	29(1)
C(9)	7562(2)	6506(2)	4582(1)	33(1)
C(10)	7935(2)	7371(2)	4465(1)	32(1)

C(11)	7505(2)	8020(2)	4960(1)	30(1)
C(12)	6716(2)	7802(1)	5577(1)	26(1)
C(13)	3610(2)	6514(1)	5875(1)	24(1)
C(14)	3360(3)	7024(2)	5200(1)	34(1)
C(15)	2165(3)	6935(2)	4754(2)	47(1)
C(16)	1224(2)	6300(2)	4948(1)	36(1)
C(17)	1461(2)	5794(2)	5614(2)	36(1)
C(18)	2649(2)	5884(2)	6060(1)	33(1)
C(19)	6602(2)	5559(1)	8577(1)	22(1)
C(20)	7955(2)	5659(1)	8394(1)	26(1)
C(21)	8963(2)	5737(2)	8983(1)	31(1)
C(22)	8633(2)	5716(2)	9754(1)	32(1)
C(23)	7289(3)	5640(2)	9947(1)	33(1)
C(24)	6283(2)	5567(1)	9357(1)	28(1)
C(25)	5219(2)	4188(1)	7729(1)	21(1)
C(26)	5252(2)	3663(1)	8395(1)	28(1)
C(27)	5109(2)	2759(2)	8337(1)	32(1)
C(28)	4930(2)	2370(1)	7616(1)	31(1)
C(29)	4906(2)	2881(2)	6948(1)	33(1)
C(30)	5050(2)	3783(1)	7003(1)	29(1)

Tabelle 38. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-H**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	21(1)	25(1)	25(1)	0(1)	4(1)	1(1)
P(1)	19(1)	22(1)	18(1)	2(1)	0(1)	0(1)
N(1)	18(1)	28(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
C(1)	20(1)	24(1)	22(1)	2(1)	2(1)	3(1)
P(2)	19(1)	20(1)	18(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(2)	25(1)	36(1)	28(1)	-6(1)	-5(1)	4(1)
C(3)	30(1)	30(1)	38(1)	-4(1)	-1(1)	-5(1)
C(4)	32(1)	26(1)	32(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)
C(5)	30(1)	29(1)	45(1)	-1(1)	0(1)	8(1)
C(6)	22(1)	36(1)	31(1)	-3(1)	0(1)	6(1)
C(7)	21(1)	29(1)	19(1)	4(1)	0(1)	-1(1)
C(8)	32(1)	28(1)	27(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(9)	35(1)	35(1)	29(1)	0(1)	9(1)	3(1)

C(10)	29(1)	41(1)	26(1)	7(1)	7(1)	-1(1)
C(11)	30(1)	32(1)	27(1)	7(1)	1(1)	-6(1)
C(12)	27(1)	28(1)	23(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(13)	25(1)	23(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(14)	37(1)	36(1)	29(1)	8(1)	-9(1)	-7(1)
C(15)	49(2)	46(2)	43(1)	13(1)	-21(1)	-6(1)
C(16)	33(1)	35(1)	38(1)	-5(1)	-15(1)	0(1)
C(17)	29(1)	32(1)	45(1)	-4(1)	-4(1)	-4(1)
C(18)	34(1)	31(1)	32(1)	2(1)	-8(1)	-7(1)
C(19)	24(1)	21(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
C(20)	25(1)	28(1)	25(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(21)	24(1)	31(1)	37(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
C(22)	33(1)	31(1)	31(1)	-2(1)	-11(1)	1(1)
C(23)	38(1)	38(1)	24(1)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
C(24)	28(1)	32(1)	23(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(25)	16(1)	22(1)	24(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
C(26)	30(1)	26(1)	26(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(27)	35(1)	26(1)	36(1)	7(1)	-1(1)	-1(1)
C(28)	28(1)	21(1)	44(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(29)	38(1)	29(1)	33(1)	-8(1)	-3(1)	0(1)
C(30)	31(1)	28(1)	27(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)

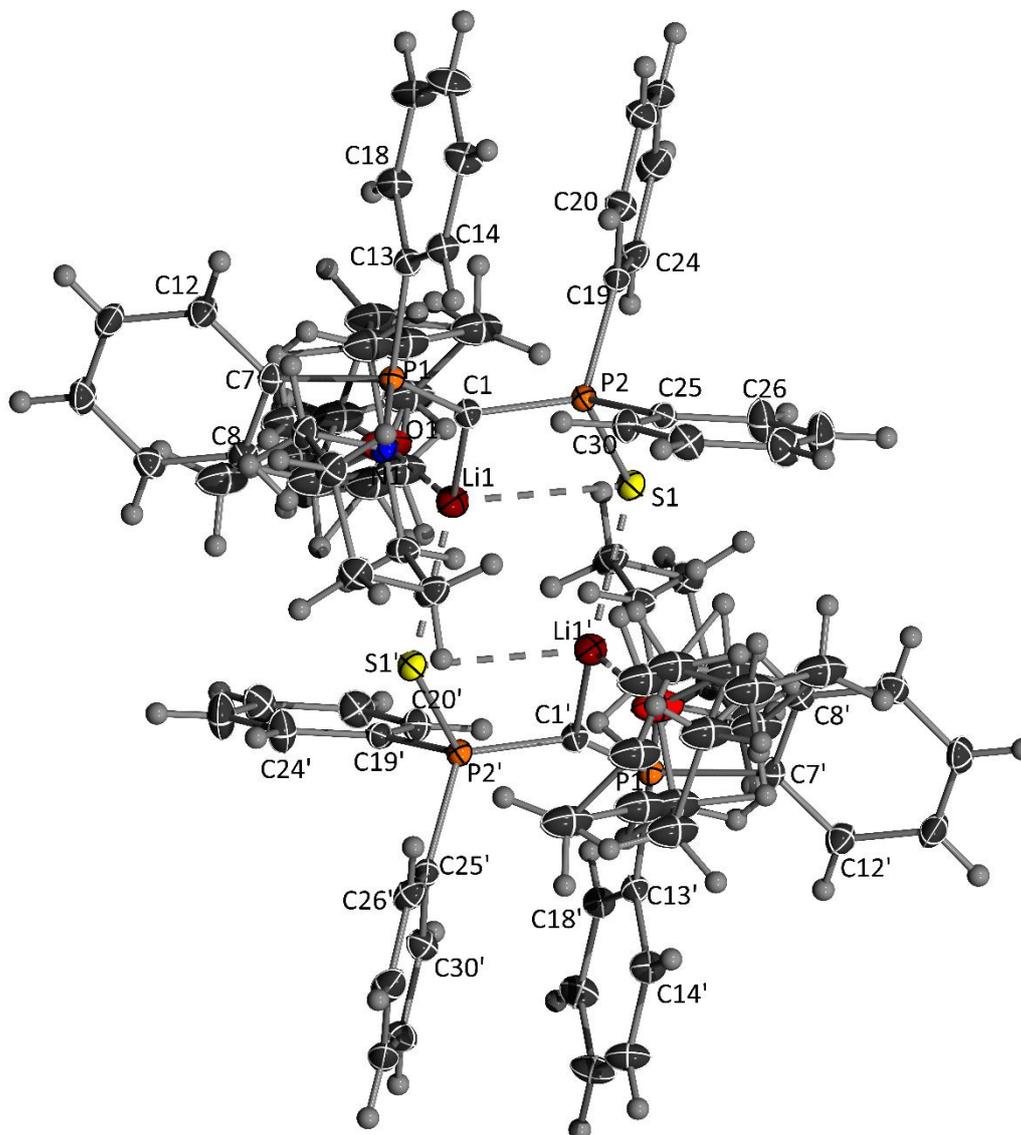
Kristallographische Details zur Molekülstruktur von (Y-Li)₂

Abbildung 21. Ortepdarstellung von Verbindung (Y-Li)₂ (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 39. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung (Y-Li)₂. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3725(1)	824(1)	4021(1)	18(1)
N(1)	8679(2)	2031(2)	2989(2)	15(1)
P(1)	7081(1)	2750(1)	3467(1)	13(1)
C(1)	5814(2)	2110(2)	3787(2)	16(1)
P(2)	4907(1)	2040(1)	3059(1)	13(1)
C(2)	8894(2)	786(2)	3404(2)	19(1)

C(3)	10148(2)	316(2)	2565(2)	23(1)
C(5)	11139(2)	2040(2)	2030(2)	21(1)
C(4)	11426(2)	755(2)	2362(2)	23(1)
C(16)	6922(3)	6245(2)	711(2)	28(1)
C(30)	7263(2)	1799(2)	1209(2)	19(1)
C(29)	7999(2)	1554(2)	194(2)	24(1)
C(28)	7345(3)	1281(2)	-349(2)	27(1)
C(27)	5946(3)	1264(2)	117(2)	33(1)
C(26)	5215(2)	1495(2)	1134(2)	26(1)
C(25)	5870(2)	1764(2)	1693(2)	16(1)
C(24)	2324(2)	3492(2)	3221(2)	21(1)
C(23)	1447(2)	4506(2)	2898(2)	27(1)
C(22)	1953(2)	5391(2)	1960(2)	25(1)
C(21)	3343(3)	5271(2)	1352(2)	24(1)
C(20)	4223(2)	4260(2)	1673(2)	20(1)
C(19)	3719(2)	3354(2)	2609(2)	16(1)
C(18)	6090(2)	5038(2)	2635(2)	21(1)
C(17)	5999(2)	6085(2)	1803(2)	27(1)
C(15)	7940(2)	5358(2)	453(2)	24(1)
C(14)	8043(2)	4309(2)	1280(2)	19(1)
C(13)	7122(2)	4138(2)	2385(2)	16(1)
C(12)	7516(2)	3907(2)	4672(2)	22(1)
C(6)	9867(2)	2441(2)	2899(2)	18(1)
C(7)	7128(2)	2959(2)	4715(2)	16(1)
C(8)	6905(2)	2066(2)	5740(2)	18(1)
C(9)	7051(2)	2130(2)	6694(2)	21(1)
Li(11)	4748(4)	994(3)	5344(3)	22(1)
C(11)	7655(3)	3967(2)	5632(2)	25(1)
C(10)	7424(2)	3080(2)	6643(2)	24(1)
O(1A)	3505(2)	1705(2)	6471(2)	38(1)
C(2A)	3169(6)	2920(4)	6120(5)	38(1)
C(3A)	1706(6)	3123(4)	6905(4)	38(1)
C(4A)	1715(6)	1986(4)	8003(4)	38(1)
C(5A)	3303(6)	1387(4)	7643(4)	38(1)
O(1B)	3505(2)	1705(2)	6471(2)	38(1)
C(2B)	2717(9)	2837(7)	6060(8)	38(1)
C(3B)	1176(8)	2796(7)	6202(7)	38(1)
C(4B)	1217(8)	2110(6)	7431(7)	38(1)
C(5B)	2614(9)	1202(7)	7527(7)	38(1)

O(1C)	3505(2)	1705(2)	6471(2)	38(1)
C(2C)	4000(20)	2216(16)	6982(13)	38(1)
C(3C)	3750(20)	1573(18)	8314(14)	38(1)
C(4C)	2211(19)	1572(19)	8454(15)	38(1)
C(5C)	2337(19)	1290(20)	7306(14)	38(1)

Tabelle 40. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung (**Y-Li**)₂. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^1	U^{12}
S(1)	17(1)	18(1)	20(1)	-2(1)	-7(1)	-8(1)
N(1)	13(1)	16(1)	18(1)	-6(1)	-4(1)	-4(1)
P(1)	13(1)	14(1)	12(1)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
C(1)	15(1)	18(1)	14(1)	-3(1)	-3(1)	-6(1)
P(2)	12(1)	14(1)	13(1)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
C(2)	17(1)	15(1)	23(1)	-4(1)	-6(1)	-4(1)
C(3)	18(1)	20(1)	32(1)	-11(1)	-7(1)	-1(1)
C(5)	14(1)	24(1)	24(1)	-9(1)	-3(1)	-5(1)
C(4)	15(1)	25(1)	30(1)	-12(1)	-6(1)	0(1)
C(16)	27(1)	20(1)	24(1)	3(1)	-6(1)	-4(1)
C(30)	19(1)	22(1)	17(1)	-7(1)	-5(1)	-5(1)
C(29)	20(1)	29(1)	19(1)	-9(1)	-2(1)	-4(1)
C(28)	28(1)	33(1)	19(1)	-14(1)	-6(1)	1(1)
C(27)	29(1)	49(2)	33(1)	-27(1)	-13(1)	-1(1)
C(26)	18(1)	40(1)	28(1)	-20(1)	-8(1)	-1(1)
C(25)	18(1)	15(1)	16(1)	-5(1)	-6(1)	0(1)
C(24)	17(1)	21(1)	28(1)	-11(1)	-4(1)	-4(1)
C(23)	16(1)	26(1)	44(1)	-20(1)	-9(1)	1(1)
C(22)	27(1)	20(1)	37(1)	-15(1)	-20(1)	6(1)
C(21)	32(1)	20(1)	21(1)	-5(1)	-12(1)	0(1)
C(20)	20(1)	21(1)	17(1)	-6(1)	-5(1)	-1(1)
C(19)	16(1)	17(1)	18(1)	-8(1)	-7(1)	-2(1)
C(18)	19(1)	21(1)	18(1)	-5(1)	-1(1)	-5(1)
C(17)	23(1)	18(1)	30(1)	-4(1)	-4(1)	0(1)
C(15)	22(1)	25(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	-7(1)
C(14)	17(1)	19(1)	17(1)	-5(1)	-2(1)	-4(1)
C(13)	16(1)	17(1)	15(1)	-3(1)	-5(1)	-6(1)
C(12)	26(1)	21(1)	20(1)	-6(1)	-6(1)	-8(1)

C(6)	14(1)	21(1)	22(1)	-8(1)	-5(1)	-6(1)
C(7)	14(1)	18(1)	15(1)	-7(1)	-4(1)	-3(1)
C(8)	19(1)	18(1)	19(1)	-6(1)	-6(1)	-4(1)
C(9)	23(1)	22(1)	17(1)	-5(1)	-7(1)	-3(1)
Li(11)	24(2)	21(2)	17(2)	-6(1)	-4(2)	-6(2)
C(11)	32(1)	23(1)	28(1)	-12(1)	-10(1)	-8(1)
C(10)	27(1)	28(1)	21(1)	-14(1)	-9(1)	-2(1)
O(1A)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(2A)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(3A)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(4A)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(5A)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
O(1B)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(2B)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(3B)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(4B)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(5B)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
O(1C)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(2C)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(3C)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(4C)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
C(5C)	45(1)	24(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)

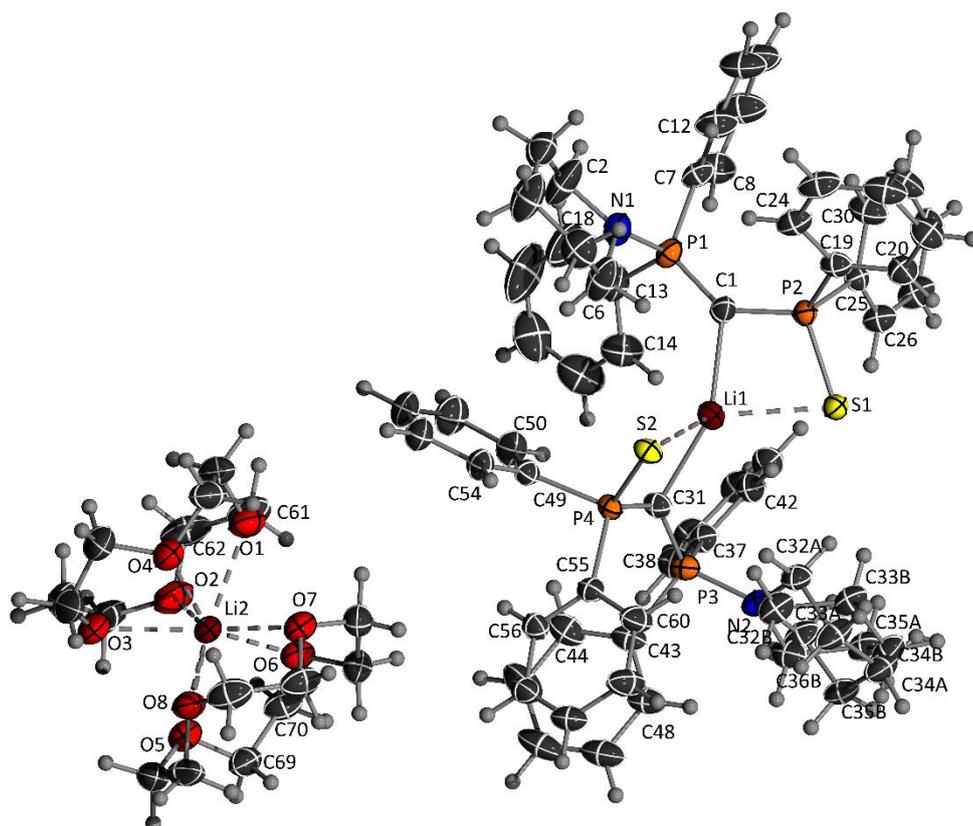
Kristallographische Details zur Molekülstruktur von Y-Li·(Li([12]K-4)₂)


Abbildung 22. Ortepdarstellung von Verbindung Y-Li·(Li([12]K-4)₂) (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 41. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung Y-Li·(Li([12]K-4)₂). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1192(1)	7327(1)	3562(1)	29(1)
N(1)	3348(1)	9492(2)	4557(1)	40(1)
P(1)	2740(1)	8569(1)	4701(1)	31(1)
O(1)	7586(1)	5934(2)	3812(1)	52(1)
C(1)	2251(1)	8146(2)	4272(1)	33(1)
Li(1)	2530(2)	7240(3)	3676(1)	34(1)
S(2)	3379(1)	7933(1)	3061(1)	29(1)
N(2)	2153(1)	4539(1)	3057(1)	33(1)
P(2)	1400(1)	8250(1)	4091(1)	26(1)
O(2)	8335(1)	4173(2)	4013(1)	62(1)
C(2)	3850(2)	9928(3)	4884(1)	72(1)
Li(2)	8145(2)	4937(3)	3280(1)	33(1)
P(3)	2866(1)	4703(1)	3423(1)	28(1)

O(3)	9353(1)	4881(2)	3455(1)	62(1)
C(3)	4143(2)	10942(2)	4747(1)	51(1)
P(4)	3750(1)	6536(1)	3228(1)	24(1)
O(4)	8596(1)	6642(2)	3246(1)	51(1)
C(4)	4408(2)	10944(3)	4286(1)	68(1)
O(5)	8427(1)	3150(2)	3118(1)	49(1)
C(5)	3917(2)	10424(2)	3957(1)	54(1)
O(6)	7134(1)	4031(1)	3355(1)	41(1)
C(6)	3626(2)	9439(3)	4108(1)	61(1)
O(7)	7251(1)	5715(1)	2816(1)	41(1)
C(7)	2310(1)	9152(2)	5168(1)	34(1)
O(8)	8527(1)	4857(1)	2584(1)	46(1)
C(8)	2024(2)	8541(2)	5507(1)	46(1)
C(9)	1651(2)	8993(2)	5850(1)	62(1)
C(10)	1466(2)	10011(2)	5834(1)	55(1)
C(11)	1736(2)	10623(2)	5491(1)	58(1)
C(12)	2113(2)	10179(2)	5150(1)	48(1)
C(13)	3261(1)	7544(2)	4964(1)	42(1)
C(14)	3228(2)	6548(2)	4776(1)	52(1)
C(15)	3626(2)	5762(3)	4960(1)	64(1)
C(16)	4074(2)	5907(3)	5328(1)	75(1)
C(17)	4111(2)	6835(4)	5523(2)	97(2)
C(18)	3717(2)	7672(3)	5342(1)	74(1)
C(19)	1106(1)	9532(2)	3913(1)	31(1)
C(20)	428(1)	9677(2)	3701(1)	37(1)
C(21)	199(1)	10640(2)	3567(1)	44(1)
C(22)	645(2)	11474(2)	3646(1)	47(1)
C(23)	1314(2)	11339(2)	3852(1)	45(1)
C(24)	1549(1)	10371(2)	3983(1)	37(1)
C(25)	728(1)	7968(2)	4511(1)	28(1)
C(26)	453(1)	6992(2)	4550(1)	36(1)
C(27)	-35(2)	6763(2)	4877(1)	44(1)
C(28)	-242(1)	7500(2)	5175(1)	39(1)
C(29)	35(2)	8472(2)	5148(1)	46(1)
C(30)	520(2)	8704(2)	4818(1)	46(1)
C(31)	3151(1)	5868(2)	3512(1)	29(1)
C(32A)	1789(2)	5416(2)	2840(1)	36(1)
C(33A)	1499(3)	5112(3)	2375(2)	48(1)
C(34A)	971(4)	4232(4)	2404(2)	45(2)

C(35A)	1333(2)	3346(2)	2650(1)	39(1)
C(36A)	1661(3)	3671(4)	3101(2)	40(1)
C(32B)	2052(5)	5191(7)	2664(3)	39(2)
C(33B)	1257(5)	5335(7)	2576(3)	40(2)
C(34B)	854(9)	4332(10)	2520(5)	43(4)
C(35B)	1011(4)	3656(6)	2920(3)	40(2)
C(36B)	1821(6)	3517(9)	2999(5)	39(3)
C(37)	2527(1)	4179(2)	3940(1)	31(1)
C(38)	2792(1)	3310(2)	4156(1)	37(1)
C(39)	2510(1)	2990(2)	4557(1)	42(1)
C(40)	1948(1)	3514(2)	4738(1)	42(1)
C(41)	1677(1)	4375(2)	4525(1)	40(1)
C(42)	1965(1)	4715(2)	4130(1)	35(1)
C(43)	3518(1)	3775(2)	3233(1)	35(1)
C(44)	4143(1)	3583(2)	3488(1)	43(1)
C(45)	4659(2)	2919(2)	3330(1)	54(1)
C(46)	4553(2)	2472(2)	2909(1)	59(1)
C(47)	3947(2)	2679(2)	2650(1)	54(1)
C(48)	3426(2)	3320(2)	2810(1)	44(1)
C(49)	4577(1)	6760(2)	3569(1)	28(1)
C(50)	4631(1)	6395(2)	4004(1)	40(1)
C(51)	5224(2)	6650(2)	4284(1)	53(1)
C(52)	5774(1)	7225(2)	4122(1)	49(1)
C(53)	5733(1)	7580(2)	3686(1)	43(1)
C(54)	5131(1)	7361(2)	3411(1)	35(1)
C(55)	4080(1)	5928(2)	2722(1)	28(1)
C(56)	4684(1)	5299(2)	2729(1)	31(1)
C(57)	4895(1)	4812(2)	2340(1)	35(1)
C(58)	4507(1)	4947(2)	1942(1)	40(1)
C(59)	3897(2)	5555(2)	1932(1)	47(1)
C(60)	3687(1)	6037(2)	2319(1)	40(1)
C(61)	7459(2)	5323(3)	4208(1)	61(1)
C(62)	8110(2)	4770(3)	4369(1)	68(1)
C(63)	9078(2)	3852(3)	4049(1)	87(1)
C(64)	9566(2)	4642(3)	3900(1)	80(1)
C(65)	9686(2)	5777(3)	3278(2)	85(1)
C(66)	9316(2)	6739(3)	3403(1)	67(1)
C(67)	8107(2)	7311(2)	3469(1)	52(1)
C(68)	7894(2)	6883(2)	3908(1)	53(1)

C(69)	7784(1)	2606(2)	3046(1)	45(1)
C(70)	7277(2)	2959(2)	3396(1)	47(1)
C(71)	6553(1)	4255(2)	3053(1)	45(1)
C(72)	6571(1)	5380(2)	2969(1)	48(1)
C(73)	7360(2)	5518(2)	2358(1)	53(1)
C(74)	8148(2)	5576(2)	2298(1)	56(1)
C(75)	8607(2)	3895(2)	2383(1)	54(1)
C(76)	8876(1)	3175(2)	2735(1)	55(1)

Tabelle 42. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-Li(Li([12]K-4)₂)**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	28(1)	31(1)	30(1)	-5(1)	2(1)	-4(1)
N(1)	34(1)	52(1)	33(1)	1(1)	-1(1)	-7(1)
P(1)	32(1)	36(1)	25(1)	0(1)	-1(1)	-7(1)
O(1)	59(1)	54(1)	41(1)	-15(1)	1(1)	-7(1)
C(1)	27(1)	43(1)	30(1)	-7(1)	3(1)	-5(1)
Li(1)	31(2)	36(2)	35(2)	-4(2)	5(1)	1(1)
S(2)	32(1)	25(1)	30(1)	3(1)	4(1)	3(1)
N(2)	43(1)	27(1)	29(1)	1(1)	4(1)	-9(1)
P(2)	25(1)	28(1)	27(1)	-2(1)	4(1)	-4(1)
O(2)	75(1)	62(1)	47(1)	-12(1)	-19(1)	0(1)
C(2)	63(2)	111(3)	41(1)	-1(2)	-9(1)	-50(2)
Li(2)	29(2)	34(2)	36(2)	-9(2)	-1(1)	-3(1)
P(3)	33(1)	24(1)	27(1)	0(1)	8(1)	-3(1)
O(3)	43(1)	59(1)	84(2)	-33(1)	-9(1)	-5(1)
C(3)	42(1)	51(2)	58(2)	-4(1)	-3(1)	-12(1)
P(4)	25(1)	22(1)	26(1)	1(1)	5(1)	0(1)
O(4)	41(1)	58(1)	55(1)	-20(1)	1(1)	-9(1)
C(4)	54(2)	85(2)	65(2)	16(2)	-4(1)	-37(2)
O(5)	45(1)	51(1)	48(1)	-14(1)	-7(1)	-3(1)
C(5)	55(2)	59(2)	50(2)	9(1)	13(1)	-11(1)
O(6)	46(1)	41(1)	36(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
C(6)	46(1)	100(2)	37(1)	1(1)	3(1)	-31(2)
O(7)	42(1)	41(1)	40(1)	-7(1)	-3(1)	-4(1)
C(7)	42(1)	34(1)	24(1)	-2(1)	0(1)	-7(1)
O(8)	47(1)	48(1)	44(1)	-15(1)	9(1)	-10(1)

C(8)	61(2)	43(1)	34(1)	4(1)	9(1)	0(1)
C(9)	96(2)	52(2)	40(1)	-7(1)	28(1)	-16(2)
C(10)	72(2)	52(2)	44(1)	-16(1)	16(1)	-6(1)
C(11)	85(2)	37(1)	52(2)	-12(1)	16(1)	-7(1)
C(12)	72(2)	37(1)	34(1)	-2(1)	7(1)	-4(1)
C(13)	36(1)	52(1)	37(1)	6(1)	-2(1)	-8(1)
C(14)	71(2)	45(1)	40(1)	4(1)	7(1)	3(1)
C(15)	86(2)	54(2)	54(2)	18(1)	20(2)	11(2)
C(16)	63(2)	69(2)	92(3)	35(2)	2(2)	9(2)
C(17)	88(3)	90(3)	107(3)	40(3)	-57(2)	-20(2)
C(18)	74(2)	70(2)	74(2)	3(2)	-38(2)	-2(2)
C(19)	38(1)	30(1)	27(1)	-2(1)	8(1)	-4(1)
C(20)	38(1)	32(1)	41(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
C(21)	48(1)	40(1)	45(1)	6(1)	7(1)	7(1)
C(22)	74(2)	30(1)	38(1)	4(1)	16(1)	4(1)
C(23)	71(2)	32(1)	33(1)	-2(1)	11(1)	-15(1)
C(24)	50(1)	36(1)	27(1)	-1(1)	6(1)	-11(1)
C(25)	26(1)	29(1)	29(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(26)	46(1)	31(1)	31(1)	-1(1)	6(1)	-6(1)
C(27)	57(2)	42(1)	34(1)	3(1)	8(1)	-18(1)
C(28)	35(1)	51(1)	31(1)	7(1)	7(1)	-2(1)
C(29)	56(2)	41(1)	44(1)	2(1)	21(1)	10(1)
C(30)	58(2)	33(1)	48(1)	-1(1)	22(1)	-2(1)
C(31)	31(1)	28(1)	28(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
C(32A)	40(2)	26(1)	43(2)	-6(1)	-2(2)	-2(1)
C(33A)	64(2)	31(2)	46(2)	2(2)	-17(2)	-9(2)
C(34A)	52(3)	35(2)	47(3)	-7(2)	-11(3)	-6(2)
C(35A)	48(2)	30(2)	38(2)	-5(1)	2(1)	-10(1)
C(36A)	50(3)	35(2)	34(2)	0(2)	3(2)	-17(2)
C(32B)	51(4)	37(4)	30(4)	7(3)	1(3)	-12(4)
C(33B)	49(4)	38(4)	33(4)	1(3)	3(3)	-12(3)
C(34B)	45(6)	45(5)	38(6)	-3(5)	-1(5)	-16(4)
C(35B)	46(4)	32(4)	41(4)	-1(3)	6(3)	-13(3)
C(36B)	44(4)	29(4)	43(7)	-2(4)	16(4)	-9(3)
C(37)	34(1)	30(1)	29(1)	0(1)	6(1)	-7(1)
C(38)	41(1)	31(1)	38(1)	4(1)	8(1)	-5(1)
C(39)	47(1)	40(1)	37(1)	10(1)	3(1)	-10(1)
C(40)	46(1)	51(1)	28(1)	2(1)	7(1)	-15(1)
C(41)	40(1)	49(1)	32(1)	-2(1)	11(1)	-8(1)

C(42)	37(1)	35(1)	33(1)	0(1)	7(1)	-5(1)
C(43)	46(1)	23(1)	36(1)	2(1)	16(1)	-1(1)
C(44)	50(1)	40(1)	39(1)	7(1)	16(1)	6(1)
C(45)	57(2)	47(1)	59(2)	20(1)	23(1)	17(1)
C(46)	83(2)	30(1)	67(2)	3(1)	42(2)	11(1)
C(47)	74(2)	34(1)	54(2)	-10(1)	26(1)	-2(1)
C(48)	60(2)	30(1)	43(1)	-7(1)	18(1)	-6(1)
C(49)	28(1)	26(1)	32(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
C(50)	40(1)	45(1)	36(1)	7(1)	-1(1)	-3(1)
C(51)	54(2)	66(2)	37(1)	8(1)	-9(1)	-1(1)
C(52)	39(1)	59(2)	49(1)	-6(1)	-12(1)	-1(1)
C(53)	33(1)	45(1)	50(1)	-3(1)	0(1)	-6(1)
C(54)	33(1)	36(1)	36(1)	2(1)	2(1)	-3(1)
C(55)	30(1)	23(1)	31(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(56)	28(1)	31(1)	34(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(57)	33(1)	32(1)	42(1)	-5(1)	10(1)	0(1)
C(58)	53(1)	31(1)	36(1)	-6(1)	11(1)	1(1)
C(59)	65(2)	44(1)	32(1)	-8(1)	-6(1)	13(1)
C(60)	48(1)	37(1)	36(1)	-6(1)	-2(1)	13(1)
C(61)	79(2)	68(2)	36(1)	-10(1)	8(1)	-14(2)
C(62)	106(3)	59(2)	38(1)	-9(1)	-6(2)	-11(2)
C(63)	101(3)	58(2)	97(3)	-27(2)	-62(2)	21(2)
C(64)	60(2)	88(3)	88(2)	-40(2)	-35(2)	22(2)
C(65)	38(2)	79(2)	139(4)	-57(2)	20(2)	-19(2)
C(66)	43(2)	60(2)	97(2)	-26(2)	-3(2)	-10(1)
C(67)	63(2)	45(1)	48(1)	-15(1)	-2(1)	3(1)
C(68)	54(2)	49(2)	56(2)	-19(1)	0(1)	0(1)
C(69)	50(1)	38(1)	47(1)	-7(1)	-7(1)	-1(1)
C(70)	62(2)	40(1)	37(1)	0(1)	1(1)	-9(1)
C(71)	36(1)	50(1)	50(1)	-5(1)	0(1)	-4(1)
C(72)	37(1)	46(1)	60(2)	-7(1)	-5(1)	2(1)
C(73)	71(2)	50(2)	37(1)	-3(1)	-9(1)	1(1)
C(74)	80(2)	51(2)	38(1)	-4(1)	12(1)	-17(1)
C(75)	56(2)	55(2)	55(2)	-25(1)	23(1)	-14(1)
C(76)	40(1)	56(2)	68(2)	-27(1)	4(1)	1(1)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von Y-K

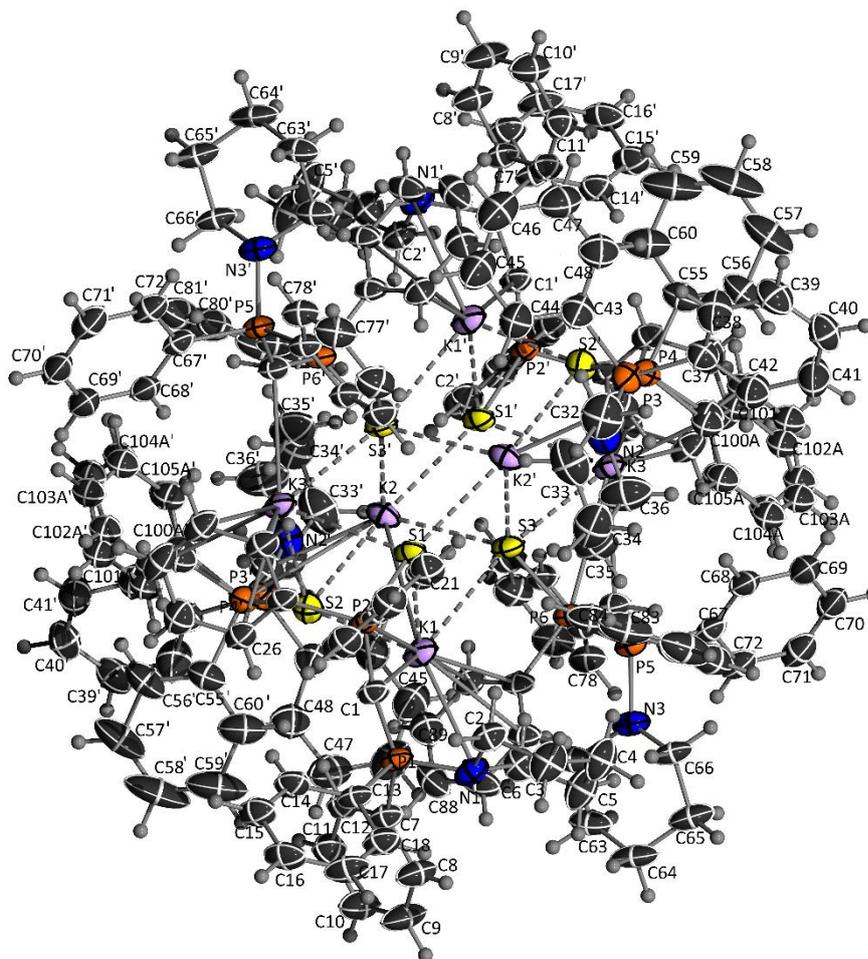


Abbildung 23. Ortepdarstellung von Verbindung Y-K (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 43. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung Y-K. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2396(1)	8208(1)	5283(1)	41(1)
K(1)	3399(1)	6389(1)	4684(1)	43(1)
S(1)	4905(1)	6985(1)	5288(1)	39(1)
P(1)	2743(1)	8306(1)	4842(1)	36(1)
C(1)	3514(1)	7902(1)	4799(1)	38(1)
K(2)	4584(1)	4509(1)	4236(1)	40(1)
N(2)	4142(2)	3527(1)	3031(1)	58(1)
S(2)	4115(1)	6113(1)	3959(1)	46(1)
P(2)	4434(1)	7924(1)	5046(1)	34(1)
C(2)	2905(1)	8496(1)	5676(1)	45(1)
C(3)	2480(2)	8568(2)	6016(1)	61(1)
P(3)	3768(1)	4371(1)	2974(1)	46(1)

S(3)	4014(1)	4779(1)	5101(1)	39(1)
K(3)	4305(1)	3279(1)	5550(1)	39(1)
N(3)	1072(1)	3585(1)	4723(1)	40(1)
P(4)	4229(1)	5763(1)	3392(1)	41(1)
C(4)	2159(2)	7858(2)	6112(1)	60(1)
P(5)	1968(1)	3270(1)	4927(1)	34(1)
C(5)	1705(2)	7511(2)	5704(1)	62(1)
C(6)	2144(2)	7495(1)	5367(1)	46(1)
P(6)	2938(1)	4582(1)	5158(1)	33(1)
C(7)	1937(1)	8033(1)	4410(1)	39(1)
C(8)	1179(2)	8142(2)	4423(1)	56(1)
C(9)	591(2)	7969(2)	4073(1)	66(1)
C(10)	747(2)	7715(2)	3705(1)	60(1)
C(11)	1493(2)	7612(2)	3689(1)	50(1)
C(12)	2082(1)	7763(1)	4041(1)	42(1)
C(13)	2681(1)	9269(1)	4783(1)	41(1)
C(14)	3088(2)	9594(1)	4520(1)	49(1)
C(15)	3058(2)	10324(1)	4455(1)	54(1)
C(16)	2584(2)	10738(1)	4635(1)	58(1)
C(18)	2201(2)	9695(2)	4956(1)	54(1)
C(17)	2174(2)	10423(2)	4893(1)	59(1)
C(19)	4764(1)	8608(1)	5455(1)	38(1)
C(20)	5110(2)	8447(1)	5876(1)	45(1)
C(21)	5367(2)	8987(1)	6169(1)	52(1)
C(23)	4915(2)	9856(1)	5628(1)	48(1)
C(22)	5270(2)	9693(1)	6046(1)	50(1)
C(24)	4670(1)	9322(1)	5335(1)	42(1)
C(25)	4987(1)	8176(1)	4664(1)	36(1)
C(26)	4633(1)	8225(1)	4233(1)	43(1)
C(28)	5841(2)	8488(2)	4084(1)	58(1)
C(27)	5057(2)	8385(1)	3941(1)	51(1)
C(29)	6199(2)	8446(1)	4512(1)	51(1)
C(30)	5777(1)	8295(1)	4804(1)	42(1)
C(31)	4280(2)	4889(1)	3336(1)	47(1)
C(32)	3729(2)	2986(2)	2743(1)	76(1)
C(33)	4000(3)	2266(2)	2872(1)	81(1)
C(34)	4834(2)	2187(2)	2953(1)	79(1)
C(35)	5261(2)	2759(2)	3239(1)	79(1)
C(36)	4942(2)	3478(2)	3110(2)	84(1)

C(37)	3713(2)	4580(1)	2423(1)	45(1)
C(38)	3118(2)	4408(2)	2075(1)	72(1)
C(39)	3122(2)	4611(2)	1667(1)	61(1)
C(40)	3777(2)	4893(2)	1583(1)	57(1)
C(41)	4387(2)	5059(2)	1920(1)	75(1)
C(42)	4379(2)	4869(2)	2336(1)	60(1)
C(43)	2776(2)	4240(2)	2985(1)	56(1)
C(44)	2591(2)	3765(2)	3264(1)	63(1)
C(45)	1839(2)	3693(2)	3292(1)	76(1)
C(46)	1281(2)	4125(2)	3074(1)	78(1)
C(47)	1458(2)	4648(2)	2809(1)	75(1)
C(48)	2207(2)	4720(2)	2772(1)	63(1)
C(100)	5136(2)	6152(3)	3327(2)	49(1)
C(101)	5231(2)	6884(3)	3342(2)	49(1)
C(102)	5911(3)	7180(2)	3299(1)	50(1)
C(103)	6496(2)	6743(3)	3241(1)	50(1)
C(104)	6401(2)	6011(3)	3226(1)	50(1)
C(105)	5721(2)	5715(2)	3270(2)	50(1)
C(106)	5064(4)	6252(4)	3329(2)	49(1)
C(107)	5049(4)	6988(4)	3265(2)	50(1)
C(108)	5686(4)	7369(4)	3229(2)	50(1)
C(109)	6366(4)	7018(4)	3272(2)	50(1)
C(110)	6414(4)	6295(4)	3341(2)	50(1)
C(111)	5769(4)	5913(4)	3378(2)	50(1)
C(55)	3484(2)	6215(2)	2990(1)	54(1)
C(56)	3598(2)	6347(2)	2586(1)	65(1)
C(58)	2285(3)	6735(3)	2349(2)	113(2)
C(59)	2183(3)	6616(3)	2748(2)	102(2)
C(60)	2779(2)	6363(2)	3072(1)	75(1)
C(61)	2688(1)	3746(1)	5186(1)	37(1)
C(62)	856(1)	3946(1)	4308(1)	45(1)
C(63)	-5(1)	3898(1)	4137(1)	53(1)
C(64)	-412(1)	4236(2)	4444(1)	59(1)
C(65)	-141(1)	3911(2)	4884(1)	56(1)
C(66)	726(1)	3932(1)	5035(1)	46(1)
C(67)	1757(1)	2571(1)	5275(1)	40(1)
C(68)	2244(1)	2464(2)	5670(1)	48(1)
C(69)	2106(2)	1932(2)	5943(1)	60(1)
C(70)	1470(2)	1504(2)	5815(1)	62(1)

C(71)	975(2)	1607(2)	5423(1)	57(1)
C(72)	1107(1)	2138(1)	5150(1)	48(1)
C(73)	2128(1)	2774(1)	4468(1)	37(1)
C(74)	2859(1)	2791(1)	4401(1)	40(1)
C(75)	3030(2)	2404(2)	4073(1)	51(1)
C(76)	2478(2)	2001(2)	3807(1)	58(1)
C(77)	1744(2)	1979(2)	3865(1)	56(1)
C(78)	1567(1)	2366(1)	4191(1)	45(1)
C(79)	2852(1)	5079(1)	5632(1)	43(1)
C(80)	2372(2)	4821(2)	5870(1)	53(1)
C(81)	2293(2)	5193(2)	6233(1)	73(1)
C(82)	2700(2)	5812(2)	6351(1)	81(1)
C(83)	3177(2)	6063(2)	6120(1)	75(1)
C(84)	3256(2)	5707(2)	5760(1)	56(1)
C(85)	2351(1)	5098(1)	4716(1)	35(1)
C(86)	1860(1)	5647(1)	4764(1)	40(1)
C(87)	1460(2)	6018(1)	4402(1)	51(1)
C(88)	1546(2)	5844(2)	4002(1)	59(1)
C(89)	2025(2)	5301(2)	3952(1)	55(1)
C(90)	2426(1)	4931(1)	4307(1)	44(1)
C(57)	3000(3)	6613(2)	2265(1)	94(1)

Tabelle 44. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-K**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	34(1)	36(1)	56(1)	-8(1)	16(1)	-4(1)
K(1)	33(1)	31(1)	66(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
S(1)	31(1)	23(1)	61(1)	5(1)	10(1)	6(1)
P(1)	26(1)	28(1)	53(1)	-1(1)	11(1)	5(1)
C(1)	30(1)	29(1)	56(1)	2(1)	12(1)	6(1)
K(2)	42(1)	31(1)	43(1)	1(1)	1(1)	2(1)
N(2)	72(2)	47(1)	54(1)	-3(1)	16(1)	-6(1)
S(2)	49(1)	43(1)	46(1)	0(1)	13(1)	0(1)
P(2)	26(1)	22(1)	56(1)	3(1)	13(1)	4(1)
C(2)	38(1)	41(1)	56(2)	-10(1)	11(1)	-4(1)
C(3)	66(2)	56(2)	65(2)	-19(1)	26(2)	-15(1)
P(3)	46(1)	51(1)	40(1)	-3(1)	9(1)	-2(1)

S(3)	23(1)	34(1)	60(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
K(3)	29(1)	32(1)	58(1)	1(1)	12(1)	5(1)
N(3)	25(1)	35(1)	57(1)	-8(1)	4(1)	3(1)
P(4)	39(1)	43(1)	40(1)	3(1)	6(1)	4(1)
C(4)	69(2)	58(2)	62(2)	-17(1)	34(2)	-15(1)
P(5)	21(1)	28(1)	50(1)	-3(1)	7(1)	2(1)
C(5)	65(2)	56(2)	74(2)	-15(2)	33(2)	-21(1)
C(6)	49(1)	34(1)	56(2)	-6(1)	14(1)	-7(1)
P(6)	21(1)	30(1)	44(1)	-3(1)	4(1)	2(1)
C(7)	31(1)	34(1)	52(1)	-2(1)	9(1)	6(1)
C(8)	32(1)	72(2)	61(2)	-16(1)	10(1)	9(1)
C(9)	30(1)	93(2)	72(2)	-21(2)	4(1)	9(1)
C(10)	42(1)	73(2)	59(2)	-10(2)	2(1)	7(1)
C(11)	49(1)	50(1)	51(1)	0(1)	12(1)	6(1)
C(12)	38(1)	36(1)	54(1)	2(1)	13(1)	5(1)
C(13)	28(1)	34(1)	60(2)	-6(1)	10(1)	7(1)
C(14)	45(1)	36(1)	66(2)	5(1)	17(1)	13(1)
C(15)	46(1)	35(1)	80(2)	6(1)	14(1)	6(1)
C(16)	51(2)	34(1)	84(2)	4(1)	9(1)	14(1)
C(18)	43(1)	44(1)	75(2)	-1(1)	18(1)	13(1)
C(17)	44(1)	41(1)	91(2)	-15(1)	13(1)	14(1)
C(19)	29(1)	27(1)	61(1)	0(1)	17(1)	5(1)
C(20)	49(1)	34(1)	57(2)	4(1)	19(1)	10(1)
C(21)	63(2)	41(1)	54(2)	-2(1)	19(1)	10(1)
C(23)	48(1)	29(1)	70(2)	0(1)	21(1)	3(1)
C(22)	56(2)	36(1)	63(2)	-9(1)	24(1)	1(1)
C(24)	37(1)	30(1)	61(2)	3(1)	14(1)	3(1)
C(25)	32(1)	20(1)	60(1)	2(1)	16(1)	5(1)
C(26)	39(1)	29(1)	64(2)	0(1)	19(1)	3(1)
C(28)	56(2)	45(1)	84(2)	-8(1)	41(2)	-12(1)
C(27)	58(2)	38(1)	62(2)	0(1)	24(1)	-2(1)
C(29)	41(1)	40(1)	79(2)	-7(1)	27(1)	-6(1)
C(30)	36(1)	27(1)	68(2)	-3(1)	19(1)	0(1)
C(31)	50(1)	48(1)	39(1)	-2(1)	3(1)	8(1)
C(32)	95(3)	52(2)	84(2)	-18(2)	31(2)	-8(2)
C(33)	120(3)	44(2)	78(2)	-1(2)	23(2)	-1(2)
C(34)	103(3)	37(2)	114(3)	1(2)	60(2)	8(2)
C(35)	73(2)	57(2)	109(3)	-2(2)	27(2)	13(2)
C(36)	68(2)	59(2)	121(3)	-18(2)	16(2)	13(2)

C(37)	45(1)	45(1)	44(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
C(38)	72(2)	89(2)	55(2)	-7(2)	14(2)	-28(2)
C(39)	66(2)	62(2)	47(2)	0(1)	-1(1)	-4(2)
C(40)	75(2)	52(2)	43(1)	-1(1)	17(1)	3(1)
C(41)	68(2)	102(3)	56(2)	13(2)	17(2)	-16(2)
C(42)	56(2)	70(2)	54(2)	-1(1)	15(1)	-3(1)
C(43)	50(2)	72(2)	44(1)	-5(1)	7(1)	-10(1)
C(44)	61(2)	73(2)	60(2)	5(2)	23(2)	1(2)
C(45)	67(2)	95(3)	73(2)	-6(2)	30(2)	-6(2)
C(46)	64(2)	93(3)	80(2)	-21(2)	28(2)	-11(2)
C(47)	52(2)	94(3)	73(2)	-9(2)	5(2)	5(2)
C(48)	58(2)	64(2)	62(2)	-6(1)	7(1)	2(1)
C(100)	40(1)	63(1)	42(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(101)	40(1)	63(1)	43(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(102)	40(1)	63(1)	44(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(103)	40(1)	64(2)	45(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(104)	40(1)	64(2)	44(1)	4(1)	6(1)	3(1)
C(105)	40(1)	63(1)	43(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(106)	40(1)	63(1)	42(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(107)	40(1)	63(1)	43(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(108)	40(1)	63(2)	45(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(109)	40(1)	63(2)	45(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(110)	40(1)	63(2)	44(1)	4(1)	5(1)	2(1)
C(111)	40(1)	63(1)	44(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(55)	50(2)	49(1)	54(2)	3(1)	-3(1)	6(1)
C(56)	78(2)	57(2)	48(2)	8(1)	-8(1)	7(2)
C(58)	106(4)	103(3)	92(3)	-11(3)	-49(3)	46(3)
C(59)	69(2)	101(3)	109(4)	-18(3)	-26(2)	35(2)
C(60)	53(2)	81(2)	83(2)	-5(2)	-1(2)	18(2)
C(61)	25(1)	36(1)	49(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(62)	31(1)	34(1)	63(2)	-2(1)	0(1)	1(1)
C(63)	33(1)	40(1)	74(2)	-2(1)	-8(1)	2(1)
C(64)	24(1)	45(1)	100(2)	-12(1)	-2(1)	6(1)
C(65)	26(1)	50(2)	89(2)	-17(1)	10(1)	4(1)
C(66)	26(1)	39(1)	71(2)	-13(1)	9(1)	6(1)
C(67)	28(1)	34(1)	59(1)	-3(1)	17(1)	4(1)
C(68)	31(1)	50(1)	66(2)	9(1)	18(1)	5(1)
C(69)	44(1)	68(2)	74(2)	23(2)	25(1)	11(1)
C(70)	52(2)	53(2)	93(2)	18(2)	41(2)	8(1)

C(71)	50(2)	42(1)	90(2)	-3(1)	36(2)	-4(1)
C(72)	36(1)	38(1)	72(2)	-7(1)	21(1)	-4(1)
C(73)	28(1)	34(1)	48(1)	-1(1)	6(1)	6(1)
C(74)	32(1)	39(1)	48(1)	2(1)	8(1)	7(1)
C(75)	42(1)	57(2)	56(2)	2(1)	14(1)	14(1)
C(76)	64(2)	57(2)	54(2)	-11(1)	13(1)	17(1)
C(77)	54(2)	49(2)	59(2)	-11(1)	1(1)	5(1)
C(78)	36(1)	37(1)	58(2)	-6(1)	4(1)	3(1)
C(79)	34(1)	43(1)	47(1)	-4(1)	-2(1)	14(1)
C(80)	49(2)	61(2)	45(1)	1(1)	6(1)	21(1)
C(81)	78(2)	94(3)	45(2)	1(2)	11(2)	40(2)
C(82)	94(3)	89(3)	48(2)	-22(2)	-9(2)	48(2)
C(83)	74(2)	61(2)	72(2)	-29(2)	-17(2)	26(2)
C(84)	50(2)	44(1)	63(2)	-17(1)	-5(1)	15(1)
C(85)	23(1)	32(1)	48(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(86)	26(1)	34(1)	55(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
C(87)	40(1)	34(1)	71(2)	9(1)	-2(1)	-2(1)
C(88)	58(2)	52(2)	56(2)	15(1)	-9(1)	-14(1)
C(89)	52(2)	58(2)	48(2)	2(1)	2(1)	-14(1)
C(90)	34(1)	48(1)	49(1)	-2(1)	6(1)	-8(1)
C(57)	119(4)	79(2)	59(2)	8(2)	-23(2)	22(2)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von (Y-K-18K6)

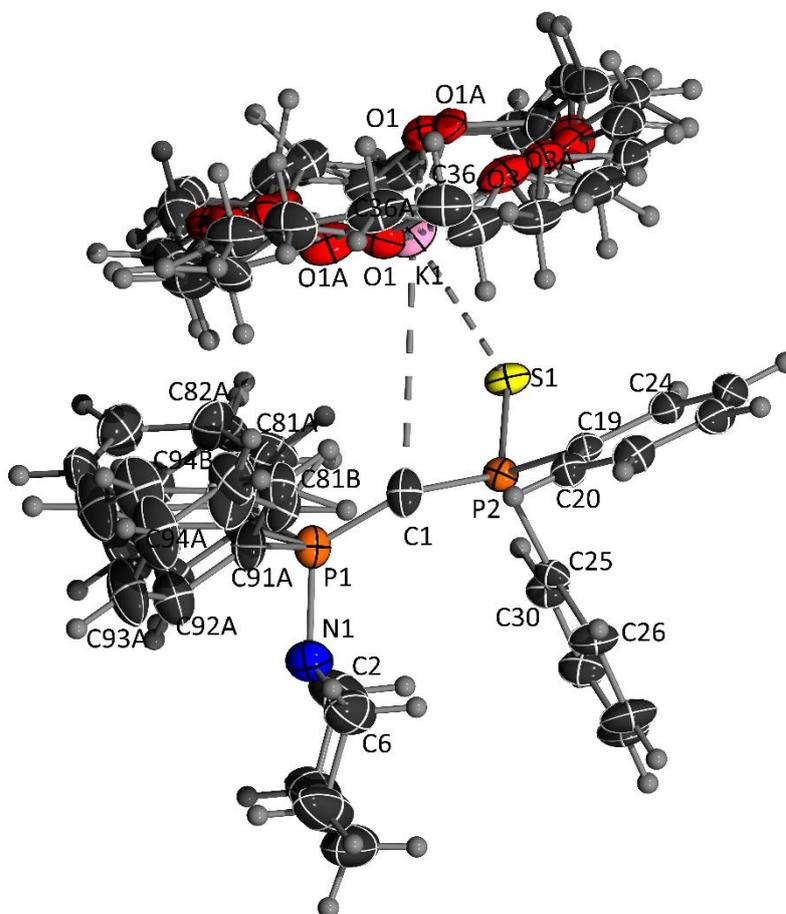


Abbildung 24. Ortepdarstellung von Verbindung (Y-K-18K6) (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Tabelle 45. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung (Y-K-18K6). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
K(1)	3182(1)	3259(1)	6827(1)	39(1)
O(1)	4244(8)	1080(7)	6523(3)	36(1)
N(1)	7739(3)	8686(2)	8741(1)	42(1)
S(1)	6396(1)	4813(1)	6655(1)	31(1)
P(1)	6309(1)	7233(1)	8387(1)	32(1)
C(1)	5639(3)	6800(3)	7608(1)	36(1)
P(2)	6210(1)	6534(1)	6937(1)	24(1)
O(2)	2866(5)	2010(4)	5492(2)	36(1)
C(2)	9234(3)	8762(4)	8670(2)	66(1)
C(3)	10442(4)	9944(4)	9125(2)	75(1)

O(3)	779(3)	3152(3)	5684(2)	33(1)
C(4)	10114(6)	11141(4)	9007(2)	98(1)
O(4)	818(4)	4066(3)	6978(2)	45(1)
C(5)	8566(6)	11019(3)	9049(2)	83(1)
O(5)	2016(4)	2981(4)	7988(2)	48(1)
C(6)	7441(5)	9816(3)	8588(2)	62(1)
O(6)	4321(9)	2072(8)	7795(3)	46(1)
C(19)	4901(2)	6797(2)	6261(1)	25(1)
C(20)	3998(2)	7497(2)	6399(1)	28(1)
C(21)	3064(3)	7771(2)	5894(1)	35(1)
C(22)	3006(3)	7346(2)	5250(1)	37(1)
C(23)	3870(3)	6616(2)	5107(1)	37(1)
C(24)	4821(2)	6361(2)	5611(1)	29(1)
C(25)	7977(2)	7768(2)	6895(1)	25(1)
C(26)	8031(3)	8990(2)	6783(1)	37(1)
C(27)	9377(3)	9936(3)	6785(2)	48(1)
C(28)	10692(3)	9672(3)	6896(2)	45(1)
C(29)	10663(3)	8472(3)	7007(1)	39(1)
C(30)	9318(2)	7525(2)	7007(1)	32(1)
C(80A)	6805(4)	6064(4)	8845(2)	26(1)
C(81A)	7322(6)	5236(5)	8502(2)	44(2)
C(82A)	7697(6)	4280(5)	8789(2)	47(2)
C(83A)	7556(5)	4153(3)	9420(2)	55(2)
C(84A)	7040(5)	4982(3)	9764(1)	52(1)
C(85A)	6664(5)	5937(3)	9476(2)	48(1)
C(85B)	8142(6)	6637(4)	9437(2)	38(2)
C(84B)	8868(6)	5868(4)	9727(2)	56(2)
C(83B)	8777(6)	4712(4)	9369(2)	41(2)
C(82B)	7960(8)	4325(5)	8720(2)	46(3)
C(81B)	7235(7)	5093(6)	8430(2)	39(3)
C(80B)	7326(5)	6250(5)	8788(2)	24(2)
C(90A)	6620(6)	2826(6)	11622(2)	38(2)
C(91A)	5164(5)	2414(5)	11233(2)	38(2)
C(92A)	4847(3)	1814(4)	10586(2)	51(1)
C(93A)	5986(4)	1626(5)	10328(1)	69(1)
C(94A)	7442(4)	2037(5)	10717(2)	73(2)
C(95A)	7759(4)	2637(5)	11364(2)	51(2)
C(95B)	7532(10)	2518(12)	11330(4)	73(6)
C(94B)	7554(7)	2796(9)	10708(4)	61(3)

C(93B)	6368(8)	3068(9)	10345(3)	69(1)
C(92B)	5160(7)	3062(9)	10605(3)	67(3)
C(91B)	5139(9)	2785(9)	11228(3)	27(2)
C(90B)	6325(12)	2513(12)	11590(3)	37(3)
C(31)	4670(6)	1117(5)	5918(3)	40(1)
C(32)	3339(6)	943(5)	5378(3)	39(1)
C(33)	1669(5)	1968(5)	4967(2)	39(1)
C(34)	1312(5)	3166(5)	5104(2)	37(1)
C(35)	469(5)	4289(4)	5867(3)	42(1)
C(36)	-252(6)	4102(5)	6434(3)	46(1)
C(37)	206(6)	3862(5)	7532(3)	55(1)
C(38)	1450(8)	3980(6)	8113(3)	57(1)
C(39)	3264(8)	3087(7)	8496(3)	62(2)
C(40)	3778(7)	1959(8)	8358(3)	59(1)
C(41)	4966(8)	1141(7)	7665(3)	51(2)
C(42)	5498(7)	1310(8)	7054(3)	43(1)
O(4A)	1026(8)	3969(7)	7349(5)	48(2)
C(37A)	708(13)	3691(11)	7946(7)	50(2)
C(38A)	2127(14)	3740(10)	8410(6)	55(2)
O(5A)	2540(11)	2713(7)	8142(4)	42(2)
C(39A)	3813(14)	2637(11)	8576(5)	45(2)
C(40A)	4201(14)	1543(11)	8283(5)	47(2)
O(6A)	4537(19)	1873(15)	7683(6)	46(3)
C(41A)	5055(17)	936(15)	7418(7)	43(3)
C(42A)	5381(17)	1231(15)	6791(7)	37(2)
O(1A)	4035(18)	1090(15)	6342(5)	35(2)
C(31A)	4221(16)	1215(13)	5705(6)	41(2)
C(32A)	2829(15)	1233(13)	5270(6)	54(3)
O(2A)	2528(11)	2339(10)	5500(5)	49(2)
C(33A)	1361(13)	2549(14)	5072(6)	53(3)
C(34A)	1092(11)	3698(12)	5399(6)	55(2)
O(3A)	569(7)	3416(8)	5975(5)	47(2)
C(35A)	210(13)	4401(11)	6299(7)	49(3)
C(36A)	-231(10)	4004(10)	6903(6)	52(2)

Tabelle 46. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung (**Y-K-18K6**). Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
K(1)	24(1)	42(1)	58(1)	17(1)	18(1)	13(1)
O(1)	30(2)	32(2)	48(3)	6(2)	14(2)	11(1)
N(1)	41(1)	38(1)	49(1)	5(1)	13(1)	17(1)
S(1)	24(1)	23(1)	46(1)	5(1)	9(1)	8(1)
P(1)	31(1)	38(1)	32(1)	10(1)	9(1)	18(1)
C(1)	32(1)	53(2)	34(1)	14(1)	14(1)	24(1)
P(2)	20(1)	27(1)	27(1)	4(1)	7(1)	10(1)
O(2)	30(2)	35(2)	40(2)	6(1)	8(1)	9(1)
C(2)	38(1)	79(2)	64(2)	-21(2)	14(1)	8(1)
C(3)	54(2)	81(2)	62(2)	-9(2)	8(2)	-3(1)
O(3)	27(1)	30(2)	42(2)	8(1)	7(1)	9(1)
C(4)	101(2)	65(2)	74(2)	14(2)	-13(2)	-21(2)
O(4)	34(2)	47(2)	52(2)	-4(2)	12(2)	16(1)
C(5)	119(2)	39(1)	68(2)	5(1)	-18(2)	23(2)
O(5)	40(2)	54(2)	41(2)	-9(2)	10(2)	12(2)
C(6)	78(2)	40(1)	59(2)	10(1)	-1(2)	20(1)
O(6)	40(2)	58(3)	36(2)	10(2)	6(2)	11(2)
C(19)	18(1)	23(1)	29(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(20)	24(1)	30(1)	32(1)	6(1)	8(1)	10(1)
C(21)	27(1)	36(1)	44(1)	12(1)	7(1)	14(1)
C(22)	33(1)	34(1)	38(1)	11(1)	-1(1)	7(1)
C(23)	42(1)	31(1)	29(1)	3(1)	3(1)	6(1)
C(24)	28(1)	27(1)	31(1)	4(1)	8(1)	6(1)
C(25)	22(1)	24(1)	26(1)	-3(1)	6(1)	7(1)
C(26)	26(1)	26(1)	55(2)	4(1)	6(1)	9(1)
C(27)	38(1)	25(1)	75(2)	9(1)	10(1)	4(1)
C(28)	27(1)	34(1)	62(2)	4(1)	10(1)	-1(1)
C(29)	23(1)	40(1)	51(2)	1(1)	9(1)	9(1)
C(30)	24(1)	30(1)	40(1)	2(1)	8(1)	11(1)
C(80A)	22(3)	29(2)	27(2)	6(2)	5(2)	9(2)
C(81A)	52(6)	44(4)	44(4)	20(3)	12(4)	22(4)
C(82A)	60(4)	44(4)	52(4)	20(3)	18(3)	31(3)
C(83A)	67(4)	52(3)	55(3)	22(2)	10(3)	33(3)
C(84A)	83(4)	47(3)	30(2)	12(2)	5(2)	29(3)
C(85A)	76(4)	44(3)	30(2)	6(2)	9(2)	32(3)
C(85B)	44(3)	42(3)	29(3)	0(2)	1(2)	23(3)

C(84B)	78(5)	51(4)	33(3)	-2(3)	-16(3)	36(4)
C(83B)	50(4)	39(3)	40(3)	9(3)	3(3)	29(3)
C(82B)	57(5)	39(5)	40(5)	-6(4)	4(4)	24(4)
C(81B)	37(6)	38(5)	39(5)	-9(4)	-2(4)	21(5)
C(80B)	22(4)	27(3)	25(3)	10(2)	10(3)	5(3)
C(90A)	28(3)	53(4)	39(3)	15(2)	13(2)	17(3)
C(91A)	42(3)	54(4)	34(3)	16(2)	18(2)	28(2)
C(92A)	53(3)	69(3)	38(2)	9(2)	12(2)	29(2)
C(93A)	68(3)	115(4)	38(2)	9(3)	26(2)	44(3)
C(94A)	67(4)	125(6)	53(3)	12(4)	31(3)	61(4)
C(95A)	41(3)	72(5)	46(4)	-1(3)	23(3)	25(3)
C(95B)	40(6)	137(16)	72(11)	55(10)	20(6)	54(8)
C(94B)	50(5)	100(9)	57(6)	10(6)	29(4)	52(6)
C(93B)	68(3)	115(4)	38(2)	9(3)	26(2)	44(3)
C(92B)	49(5)	134(11)	37(4)	27(5)	19(4)	50(6)
C(91B)	27(4)	38(5)	23(4)	6(3)	5(3)	23(3)
C(90B)	36(6)	44(6)	41(6)	17(4)	21(4)	17(5)
C(31)	35(3)	32(2)	56(3)	4(2)	21(2)	12(2)
C(32)	37(3)	34(2)	47(3)	1(2)	17(2)	10(2)
C(33)	34(2)	38(2)	37(2)	2(2)	10(2)	3(2)
C(34)	31(2)	35(2)	37(2)	9(2)	4(2)	3(2)
C(35)	33(2)	29(2)	63(3)	11(2)	5(2)	12(2)
C(36)	33(3)	40(3)	68(3)	1(2)	13(2)	20(2)
C(37)	53(3)	55(3)	66(3)	-1(2)	29(3)	25(2)
C(38)	60(4)	52(3)	50(3)	-15(2)	16(3)	14(3)
C(39)	52(3)	86(4)	38(3)	-9(3)	8(2)	18(3)
C(40)	49(3)	81(4)	41(3)	12(3)	6(2)	19(3)
C(41)	39(2)	50(3)	57(3)	19(3)	0(3)	10(2)
C(42)	30(2)	40(2)	62(4)	13(3)	8(3)	18(2)
O(4A)	31(3)	40(3)	78(5)	14(4)	17(4)	15(3)
C(37A)	38(5)	40(5)	72(6)	-3(5)	20(5)	16(4)
C(38A)	55(5)	45(5)	62(5)	-4(4)	20(4)	15(4)
O(5A)	38(4)	35(3)	50(5)	-3(3)	13(4)	9(3)
C(39A)	44(5)	36(5)	43(5)	3(4)	5(4)	1(4)
C(40A)	45(5)	47(5)	47(5)	12(4)	9(4)	14(4)
O(6A)	43(5)	43(5)	44(4)	11(4)	16(3)	0(4)
C(41A)	35(4)	45(5)	55(6)	21(5)	4(5)	20(4)
C(42A)	30(5)	33(4)	58(6)	16(5)	16(5)	17(3)
O(1A)	31(5)	31(4)	42(5)	7(4)	19(4)	4(3)

C(31A)	41(6)	40(5)	41(5)	9(4)	21(4)	6(4)
C(32A)	47(6)	47(6)	47(5)	7(5)	5(5)	-10(4)
O(2A)	33(4)	47(5)	52(4)	24(4)	-6(3)	1(3)
C(33A)	40(5)	50(6)	46(5)	15(5)	-4(4)	-5(5)
C(34A)	34(4)	46(5)	72(6)	25(5)	-2(4)	0(4)
O(3A)	23(3)	39(4)	74(5)	22(4)	6(3)	6(2)
C(35A)	27(5)	36(5)	81(6)	24(4)	2(4)	11(4)
C(36A)	32(4)	41(4)	87(6)	13(4)	15(4)	16(3)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von Y-BH₂

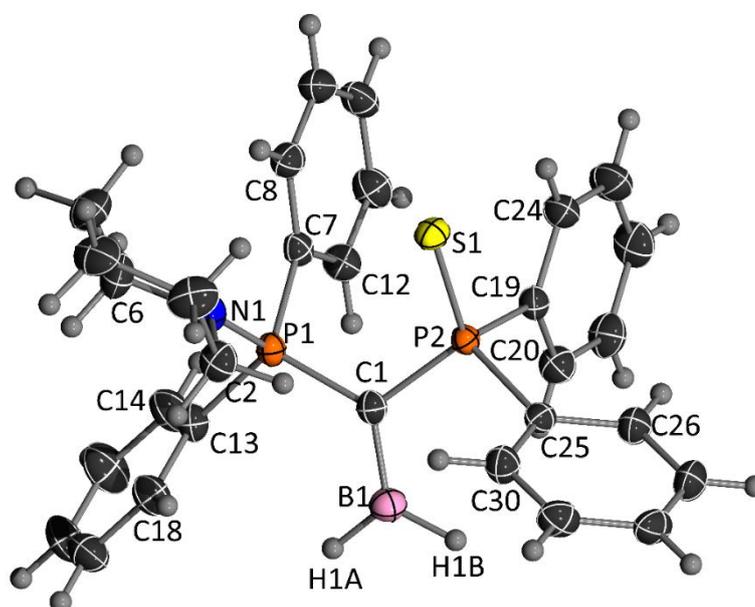


Abbildung 25. Ortepdarstellung von Verbindung **Y-BH₂** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 47. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-BH₂**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	3173(1)	5617(1)	7162(1)	21(1)
B(1)	1323(3)	3868(2)	7007(1)	28(1)
N(1)	4973(2)	5523(2)	7228(1)	27(1)
S(1)	4611(1)	5175(1)	5732(1)	24(1)
C(1)	2418(2)	4604(2)	6758(1)	22(1)
P(2)	2705(1)	4645(1)	5998(1)	19(1)
C(2)	5698(3)	4490(2)	7184(1)	32(1)
C(3)	7254(3)	4619(2)	7004(1)	42(1)
C(4)	8074(3)	5370(3)	7403(1)	43(1)
C(6)	5702(3)	6247(2)	7631(1)	38(1)

C(5)	7276(3)	6415(3)	7453(2)	43(1)
C(7)	2786(3)	6882(2)	6831(1)	23(1)
C(8)	3864(3)	7486(2)	6570(1)	28(1)
C(9)	3484(3)	8403(2)	6276(1)	34(1)
C(10)	2044(3)	8712(2)	6235(1)	35(1)
C(11)	962(3)	8101(2)	6484(1)	34(1)
C(12)	1326(3)	7189(2)	6779(1)	29(1)
C(13)	2455(3)	5629(2)	7891(1)	27(1)
C(14)	1564(4)	6413(2)	8125(1)	38(1)
C(15)	1138(4)	6371(3)	8701(1)	47(1)
C(16)	1569(3)	5543(3)	9049(1)	41(1)
C(17)	2436(3)	4750(2)	8819(1)	37(1)
C(18)	2882(3)	4784(2)	8248(1)	33(1)
C(19)	1220(2)	5418(2)	5688(1)	23(1)
C(20)	-215(3)	5254(2)	5862(1)	30(1)
C(21)	-1326(3)	5869(2)	5636(1)	36(1)
C(22)	-1016(3)	6651(2)	5237(1)	40(1)
C(23)	400(3)	6824(2)	5065(1)	40(1)
C(24)	1520(3)	6206(2)	5287(1)	30(1)
C(25)	2430(3)	3305(2)	5734(1)	23(1)
C(26)	1454(3)	3074(2)	5294(1)	31(1)
C(27)	1370(3)	2051(2)	5074(1)	37(1)
C(28)	2253(3)	1267(2)	5290(1)	34(1)
C(29)	3233(3)	1494(2)	5727(1)	35(1)
C(30)	3316(3)	2509(2)	5950(1)	30(1)

Tabelle 48. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-BH₂**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
P(1)	22(1)	21(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
B(1)	27(1)	29(1)	28(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	29(1)	26(1)	26(1)	-4(1)	-5(1)	1(1)
S(1)	21(1)	27(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(1)	22(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
P(2)	19(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	27(1)	32(1)	37(1)	0(1)	-5(1)	5(1)
C(3)	26(1)	42(2)	57(2)	1(1)	7(1)	5(1)

C(4)	23(1)	54(2)	52(2)	14(2)	-2(1)	-4(1)
C(6)	36(2)	39(2)	39(1)	-8(1)	-12(1)	-2(1)
C(5)	35(2)	45(2)	51(2)	0(1)	-6(1)	-12(1)
C(7)	29(1)	21(1)	20(1)	-3(1)	0(1)	2(1)
C(8)	31(1)	27(1)	28(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
C(9)	42(2)	30(1)	31(1)	3(1)	1(1)	-7(1)
C(10)	52(2)	26(1)	27(1)	5(1)	-2(1)	2(1)
C(11)	34(1)	33(1)	33(1)	2(1)	-1(1)	7(1)
C(12)	28(1)	29(1)	29(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(13)	28(1)	29(1)	23(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)
C(14)	50(2)	36(1)	28(1)	0(1)	3(1)	9(1)
C(15)	62(2)	48(2)	32(1)	-4(1)	10(1)	16(2)
C(16)	49(2)	52(2)	22(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(17)	36(1)	44(2)	32(1)	8(1)	0(1)	1(1)
C(18)	35(1)	36(1)	29(1)	2(1)	0(1)	8(1)
C(19)	24(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)
C(20)	26(1)	34(1)	31(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(21)	25(1)	42(2)	40(1)	-2(1)	-5(1)	3(1)
C(22)	36(2)	37(2)	45(2)	2(1)	-11(1)	10(1)
C(23)	42(2)	36(2)	42(2)	12(1)	-7(1)	1(1)
C(24)	33(1)	28(1)	30(1)	5(1)	-3(1)	-2(1)
C(25)	25(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(26)	36(1)	29(1)	27(1)	-2(1)	-4(1)	-2(1)
C(27)	48(2)	32(1)	32(1)	-6(1)	-8(1)	-7(1)
C(28)	49(2)	24(1)	30(1)	-6(1)	5(1)	-7(1)
C(29)	45(2)	24(1)	36(1)	0(1)	3(1)	3(1)
C(30)	34(1)	28(1)	28(1)	-2(1)	-4(1)	2(1)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von Y-GeCl

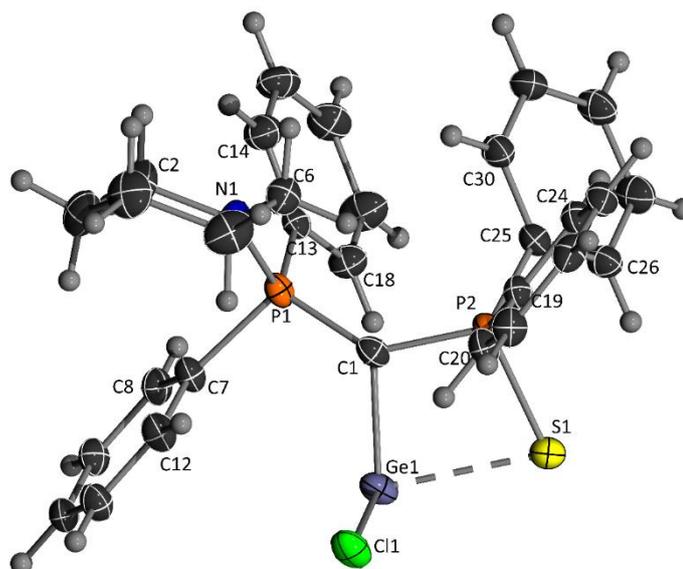


Abbildung 26. Ortepdarstellung von Verbindung **Y-GeCl** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 49. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-GeCl**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	5543(1)	5900(1)	6837(1)	25(1)
N(1)	981(2)	6090(1)	6324(2)	27(1)
S(1)	6403(1)	6685(1)	5928(1)	24(1)
P(1)	2379(1)	5871(1)	5764(1)	21(1)
Cl(1)	5687(1)	6154(1)	9028(1)	32(1)
C(1)	3786(3)	6221(1)	6102(2)	22(1)
P(2)	4366(1)	6762(1)	5515(1)	19(1)
C(2)	-206(3)	5779(1)	6477(3)	36(1)
C(3)	-499(3)	5758(1)	7865(3)	40(1)
C(4)	-575(4)	6269(1)	8452(3)	43(1)
C(5)	668(3)	6582(1)	8246(3)	42(1)
C(6)	862(3)	6598(1)	6809(3)	28(1)
C(7)	2757(3)	5280(1)	6554(2)	23(1)
C(8)	2864(3)	4841(1)	5857(3)	24(1)
C(9)	3263(3)	4404(1)	6512(3)	25(1)
C(10)	3551(3)	4401(1)	7855(3)	25(1)
C(11)	3429(3)	4840(1)	8557(3)	28(1)
C(12)	3034(3)	5276(1)	7913(3)	26(1)
C(13)	1960(3)	5736(1)	4063(2)	22(1)
C(14)	625(3)	5747(1)	3441(3)	32(1)

C(15)	350(3)	5645(1)	2134(3)	36(1)
C(16)	1401(3)	5541(1)	1400(3)	34(1)
C(17)	2731(3)	5529(1)	1986(3)	39(1)
C(18)	3014(3)	5630(1)	3310(3)	28(1)
C(19)	3883(2)	7320(1)	6346(2)	22(1)
C(20)	4094(3)	7318(1)	7710(3)	25(1)
C(21)	3838(3)	7744(1)	8397(3)	27(1)
C(22)	3375(3)	8172(1)	7734(3)	27(1)
C(23)	3149(3)	8173(1)	6391(3)	27(1)
C(24)	3404(3)	7749(1)	5690(3)	24(1)
C(25)	3861(3)	6874(1)	3806(2)	22(1)
C(26)	4833(3)	6897(1)	2937(3)	26(1)
C(27)	4421(3)	6946(1)	1613(3)	32(1)
C(28)	3058(3)	6972(1)	1169(3)	32(1)
C(29)	2088(3)	6952(1)	2025(3)	30(1)
C(30)	2489(3)	6906(1)	3346(3)	26(1)

Tabelle 50. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-GeCl**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ge(1)	33(1)	21(1)	22(1)	0(1)	-2(1)	4(1)
N(1)	26(1)	24(1)	33(1)	-5(1)	9(1)	-2(1)
S(1)	23(1)	25(1)	24(1)	0(1)	1(1)	2(1)
P(1)	28(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Cl(1)	45(1)	31(1)	19(1)	1(1)	-5(1)	-3(1)
C(1)	28(1)	18(1)	19(1)	0(1)	0(1)	2(1)
P(2)	23(1)	17(1)	18(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(2)	35(2)	32(1)	45(2)	-7(1)	16(1)	-6(1)
C(3)	35(2)	48(2)	38(2)	0(1)	12(1)	-7(1)
C(4)	43(2)	52(2)	36(2)	-3(1)	16(1)	3(2)
C(5)	40(2)	44(2)	42(2)	-15(1)	4(1)	3(1)
C(6)	28(1)	23(1)	34(2)	-4(1)	7(1)	0(1)
C(7)	31(1)	19(1)	20(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
C(8)	28(1)	20(1)	24(1)	-3(1)	4(1)	-4(1)
C(9)	29(1)	18(1)	28(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(10)	25(1)	21(1)	30(1)	5(1)	3(1)	-2(1)
C(11)	36(1)	26(1)	22(1)	2(1)	2(1)	-4(1)

C(12)	37(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(13)	24(1)	17(1)	24(1)	3(1)	2(1)	0(1)
C(14)	28(1)	37(2)	31(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(15)	32(1)	35(2)	38(2)	-2(1)	-9(1)	0(1)
C(16)	40(2)	39(2)	22(1)	-4(1)	-4(1)	-1(1)
C(17)	35(2)	56(2)	26(1)	-9(1)	3(1)	2(1)
C(18)	26(1)	32(1)	25(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
C(19)	24(1)	18(1)	24(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(20)	31(1)	21(1)	24(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(21)	31(1)	25(1)	25(1)	-4(1)	7(1)	-2(1)
C(22)	25(1)	21(1)	38(2)	-6(1)	10(1)	-1(1)
C(23)	25(1)	18(1)	38(2)	2(1)	7(1)	3(1)
C(24)	25(1)	21(1)	26(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(25)	26(1)	19(1)	20(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(26)	27(1)	29(1)	23(1)	3(1)	2(1)	3(1)
C(27)	33(1)	41(2)	24(1)	4(1)	9(1)	5(1)
C(28)	37(2)	38(2)	21(1)	5(1)	2(1)	3(1)
C(29)	26(1)	34(1)	29(1)	6(1)	-2(1)	2(1)
C(30)	26(1)	27(1)	25(1)	5(1)	5(1)	2(1)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von Y-PPh₂

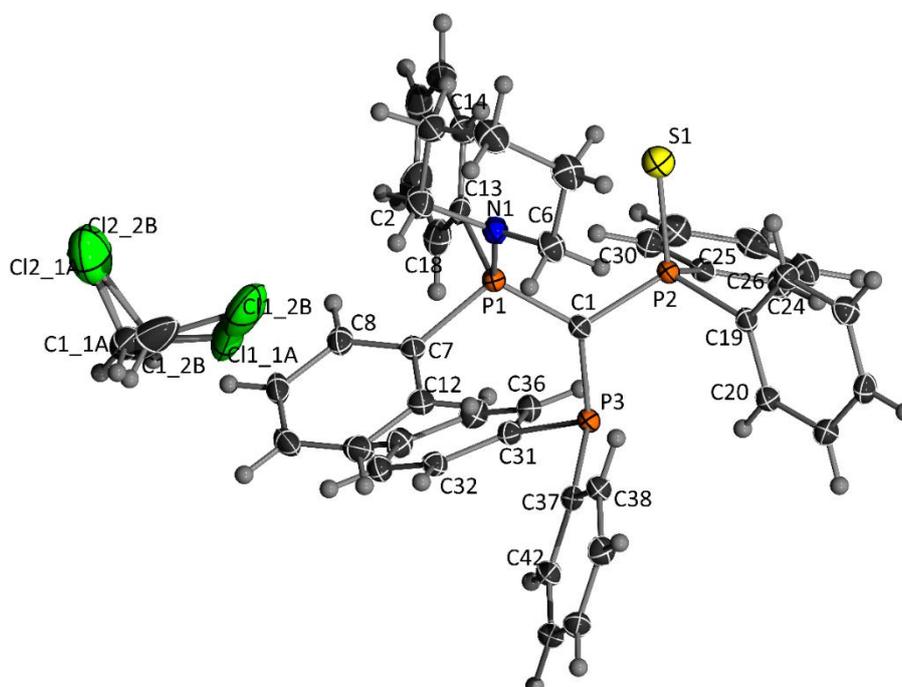


Abbildung 27. Ortepdarstellung von Verbindung **Y-PPh₂** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 51. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-PPh₂**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	9033(1)	3393(1)	4046(1)	20(1)
N(1)	6704(1)	1485(2)	4323(1)	22(1)
P(1)	5894(1)	2605(1)	4051(1)	18(1)
C(1)	6423(2)	2864(2)	3610(1)	18(1)
P(2)	8002(1)	3370(1)	3568(1)	16(1)
C(2)	6151(2)	1046(2)	4669(1)	32(1)
P(3)	5471(1)	3157(1)	3182(1)	17(1)
C(3)	7164(2)	715(2)	4971(1)	31(1)
C(4)	8082(2)	-306(2)	4833(1)	34(1)
C(5)	8563(2)	100(2)	4455(1)	34(1)
C(6)	7489(2)	429(2)	4173(1)	26(1)
C(7)	4316(2)	1921(2)	4031(1)	19(1)
C(8)	3338(2)	2487(2)	4220(1)	24(1)
C(9)	2207(2)	1801(2)	4234(1)	27(1)
C(10)	2050(2)	539(2)	4069(1)	29(1)
C(11)	3020(2)	-41(2)	3888(1)	28(1)
C(12)	4152(2)	635(2)	3870(1)	23(1)
C(13)	5844(2)	4129(2)	4331(1)	22(1)
C(14)	6701(2)	4320(2)	4642(1)	34(1)
C(15)	6688(2)	5541(3)	4837(1)	42(1)
C(16)	5878(2)	6562(3)	4722(1)	47(1)
C(17)	5036(2)	6376(2)	4416(1)	41(1)
C(18)	5029(2)	5170(2)	4215(1)	31(1)
C(19)	8741(2)	2276(2)	3229(1)	18(1)
C(20)	8228(2)	2062(2)	2862(1)	22(1)
C(21)	8812(2)	1189(2)	2624(1)	23(1)
C(22)	9920(2)	544(2)	2740(1)	23(1)
C(23)	10448(2)	768(2)	3099(1)	24(1)
C(24)	9858(2)	1623(2)	3343(1)	21(1)
C(25)	8052(2)	5071(2)	3374(1)	20(1)
C(26)	8810(2)	5430(2)	3088(1)	24(1)
C(27)	8941(2)	6787(2)	2990(1)	28(1)
C(28)	8316(2)	7783(2)	3176(1)	30(1)
C(29)	7556(2)	7425(2)	3462(1)	30(1)
C(30)	7428(2)	6088(2)	3562(1)	25(1)
C(31)	4098(2)	4193(2)	3277(1)	19(1)

C(32)	2934(2)	3720(2)	3380(1)	20(1)
C(33)	1977(2)	4625(2)	3450(1)	23(1)
C(34)	2165(2)	6010(2)	3413(1)	24(1)
C(35)	3304(2)	6494(2)	3304(1)	24(1)
C(36)	4261(2)	5594(2)	3235(1)	21(1)
C(37)	4825(2)	1543(2)	3009(1)	18(1)
C(38)	5546(2)	365(2)	3053(1)	20(1)
C(39)	5192(2)	-816(2)	2866(1)	24(1)
C(40)	4110(2)	-853(2)	2628(1)	24(1)
C(41)	3390(2)	308(2)	2579(1)	24(1)
C(42)	3741(2)	1496(2)	2766(1)	22(1)
C11	-340(5)	6461(7)	4530(1)	35(1)
Cl11	900(2)	6905(2)	4254(1)	67(1)
Cl21	17(2)	6786(2)	5006(1)	26(1)
C12	29(11)	6470(30)	4483(3)	81(7)
Cl12	1579(8)	6217(7)	4363(2)	91(3)
Cl22	64(7)	6820(8)	4967(2)	88(2)

Tabelle 52. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-PPh₂**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	17(1)	24(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
N(1)	18(1)	28(1)	21(1)	4(1)	2(1)	2(1)
P(1)	15(1)	23(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(1)	14(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
P(2)	13(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	25(1)	43(1)	27(1)	9(1)	3(1)	2(1)
P(3)	14(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(3)	27(1)	42(1)	24(1)	10(1)	-1(1)	-4(1)
C(4)	29(1)	36(1)	38(1)	14(1)	-4(1)	-1(1)
C(5)	29(1)	32(1)	40(1)	7(1)	1(1)	6(1)
C(6)	22(1)	25(1)	31(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C(7)	17(1)	24(1)	17(1)	3(1)	0(1)	1(1)
C(8)	20(1)	30(1)	21(1)	3(1)	3(1)	3(1)
C(9)	17(1)	41(1)	23(1)	9(1)	4(1)	3(1)
C(10)	19(1)	43(1)	26(1)	10(1)	-2(1)	-9(1)
C(11)	28(1)	31(1)	24(1)	2(1)	-2(1)	-7(1)
C(12)	21(1)	28(1)	20(1)	1(1)	1(1)	-1(1)

C(13)	24(1)	24(1)	21(1)	-5(1)	10(1)	-6(1)
C(14)	23(1)	43(1)	35(1)	-16(1)	5(1)	-5(1)
C(15)	33(1)	52(1)	41(1)	-25(1)	11(1)	-16(1)
C(16)	42(1)	42(1)	60(2)	-32(1)	29(1)	-20(1)
C(17)	57(1)	24(1)	44(1)	-3(1)	22(1)	2(1)
C(18)	34(1)	26(1)	33(1)	-3(1)	12(1)	-1(1)
C(19)	15(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(20)	18(1)	28(1)	20(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(21)	21(1)	26(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(22)	23(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
C(23)	20(1)	24(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
C(24)	19(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(25)	16(1)	22(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(26)	20(1)	27(1)	25(1)	3(1)	2(1)	1(1)
C(27)	21(1)	31(1)	33(1)	9(1)	2(1)	-4(1)
C(28)	28(1)	22(1)	39(1)	6(1)	-4(1)	-5(1)
C(29)	31(1)	23(1)	35(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(30)	27(1)	24(1)	26(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(31)	18(1)	22(1)	17(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(32)	17(1)	22(1)	20(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(33)	19(1)	27(1)	22(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(34)	22(1)	26(1)	25(1)	-1(1)	3(1)	7(1)
C(35)	28(1)	19(1)	25(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(36)	20(1)	22(1)	20(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(37)	16(1)	23(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(38)	18(1)	23(1)	20(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(39)	24(1)	22(1)	25(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(40)	25(1)	25(1)	23(1)	-5(1)	3(1)	-6(1)
C(41)	18(1)	33(1)	21(1)	-3(1)	0(1)	-3(1)
C(42)	18(1)	26(1)	20(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C11	49(2)	28(2)	29(2)	-2(2)	9(2)	-12(2)
CI11	77(1)	78(1)	50(1)	-16(1)	35(1)	-26(1)
CI21	26(1)	27(1)	23(1)	-7(1)	0(1)	-1(1)
C12	141(19)	60(9)	41(7)	-16(6)	8(7)	-35(10)
CI12	125(5)	91(3)	63(2)	-39(2)	48(3)	-37(4)
CI22	69(4)	86(4)	113(5)	-16(3)	32(3)	1(3)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von Y-Au

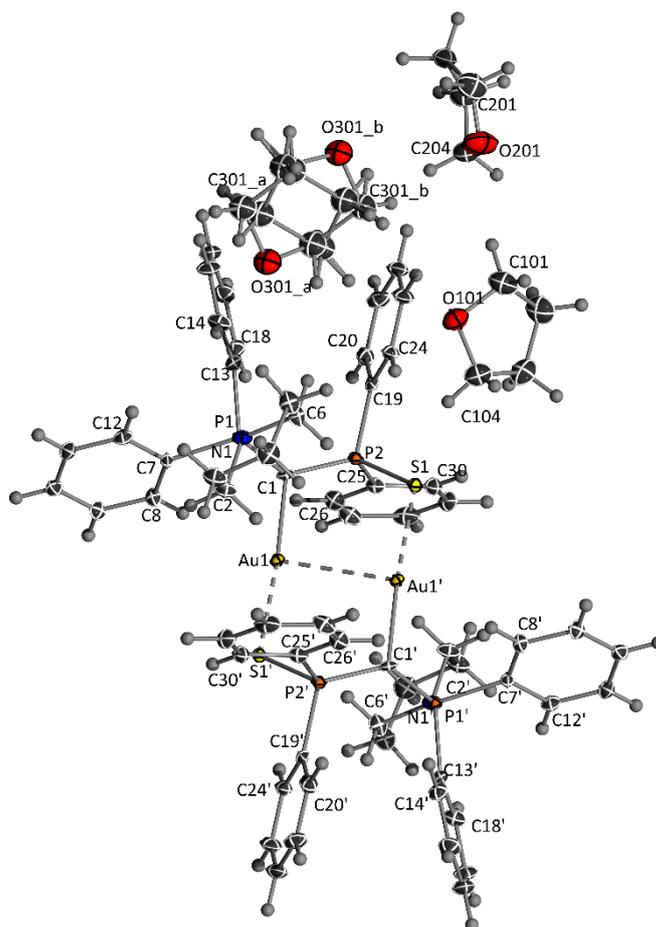


Abbildung 28. Ortepdarstellung von Verbindung **Y-Au** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 53. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-Au**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	5589(1)	6084(1)	58(1)	10(1)
S(1)	4378(1)	3141(1)	1292(1)	12(1)
P(1)	4632(1)	6501(1)	1713(1)	9(1)
N(1)	2773(4)	6759(3)	1712(2)	13(1)
C(1)	5682(4)	5516(4)	1263(2)	11(1)
P(2)	5870(1)	3986(1)	1586(1)	10(1)
C(2)	2170(5)	7436(4)	957(2)	18(1)
C(3)	534(5)	7877(4)	1118(3)	22(1)
C(4)	-295(5)	6824(4)	1524(3)	25(1)
C(5)	405(5)	6053(4)	2266(3)	21(1)
C(6)	2056(4)	5680(4)	2095(3)	17(1)

C(7)	5101(4)	8001(3)	1293(2)	11(1)
C(8)	6355(4)	8216(3)	767(2)	13(1)
C(9)	6732(4)	9363(4)	504(2)	15(1)
C(10)	5869(5)	10300(4)	755(2)	18(1)
C(11)	4619(5)	10084(4)	1288(3)	18(1)
C(12)	4240(5)	8949(4)	1555(2)	17(1)
C(13)	4900(5)	6243(4)	2742(2)	13(1)
C(14)	3770(5)	6560(4)	3286(3)	19(1)
C(15)	4080(5)	6489(4)	4034(3)	24(1)
C(16)	5513(5)	6137(4)	4245(3)	22(1)
C(17)	6646(5)	5830(4)	3700(3)	23(1)
C(18)	6333(5)	5887(4)	2953(3)	18(1)
C(19)	5828(4)	3337(3)	2650(2)	12(1)
C(20)	7121(5)	3125(4)	3019(3)	18(1)
C(21)	7094(5)	2615(4)	3832(3)	22(1)
C(22)	5794(5)	2319(4)	4279(3)	23(1)
C(23)	4501(5)	2541(4)	3914(3)	21(1)
C(24)	4523(5)	3044(4)	3103(2)	15(1)
C(25)	7733(4)	3365(4)	1241(2)	13(1)
C(26)	8814(5)	4080(4)	979(3)	18(1)
C(27)	10265(5)	3584(4)	789(3)	22(1)
C(28)	10611(5)	2364(4)	864(3)	24(1)
C(29)	9522(5)	1637(4)	1121(3)	21(1)
C(30)	8074(5)	2130(4)	1311(2)	17(1)
O(101)	898(4)	2197(3)	3654(2)	32(1)
C(101)	888(7)	1055(5)	4223(3)	38(1)
C(102)	2106(7)	199(6)	3906(4)	42(1)
C(103)	2233(6)	794(5)	3014(3)	34(1)
C(104)	1110(6)	1933(5)	2916(3)	32(1)
O(201)	1554(6)	824(5)	6137(3)	55(1)
C(201)	1027(7)	841(6)	6923(4)	45(2)
C(202)	2292(6)	1048(5)	7281(3)	30(1)
C(203)	3632(6)	538(6)	6816(4)	41(1)
C(204)	3103(8)	848(6)	6014(4)	44(1)
O(301)	328(8)	5910(7)	4192(5)	35(1)
C(301)	-159(15)	6262(12)	4912(8)	36(1)
C(302)	-790(20)	5178(17)	5498(15)	36(1)
C(303)	-124(15)	4137(12)	5153(8)	36(1)
C(304)	930(20)	4614(17)	4464(15)	36(1)

Tabelle 54. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-Au**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Au(1)	10(1)	10(1)	8(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
S(1)	14(1)	13(1)	10(1)	-3(1)	0(1)	-4(1)
P(1)	10(1)	10(1)	8(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	10(2)	17(2)	12(2)	-4(1)	0(1)	-1(1)
C(1)	11(2)	17(2)	6(2)	-5(1)	0(1)	-2(1)
P(2)	10(1)	11(1)	8(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(2)	14(2)	25(2)	13(2)	-3(2)	-3(2)	-3(2)
C(3)	18(2)	25(2)	20(2)	-2(2)	-7(2)	2(2)
C(4)	16(2)	30(2)	29(2)	-7(2)	-5(2)	-4(2)
C(5)	12(2)	20(2)	28(2)	-5(2)	-2(2)	-1(2)
C(6)	10(2)	16(2)	24(2)	-3(2)	-1(2)	-4(2)
C(7)	13(2)	8(2)	12(2)	-3(1)	-3(1)	-2(1)
C(8)	9(2)	11(2)	16(2)	-4(1)	1(1)	0(1)
C(9)	14(2)	16(2)	17(2)	-4(2)	-2(2)	-6(2)
C(10)	22(2)	18(2)	14(2)	-3(2)	-4(2)	-7(2)
C(11)	22(2)	14(2)	17(2)	-6(2)	0(2)	0(2)
C(12)	17(2)	19(2)	15(2)	-7(2)	4(2)	-2(2)
C(13)	16(2)	13(2)	11(2)	-4(1)	-2(1)	-3(1)
C(14)	16(2)	23(2)	14(2)	-2(2)	-1(2)	-2(2)
C(15)	28(2)	28(2)	13(2)	-8(2)	7(2)	-4(2)
C(16)	30(2)	25(2)	13(2)	-7(2)	-4(2)	-4(2)
C(17)	23(2)	23(2)	20(2)	-4(2)	-7(2)	0(2)
C(18)	17(2)	18(2)	18(2)	-7(2)	2(2)	-2(2)
C(19)	14(2)	10(2)	11(2)	-5(1)	3(1)	0(1)
C(20)	19(2)	16(2)	19(2)	-4(2)	-3(2)	-1(2)
C(21)	23(2)	25(2)	16(2)	-7(2)	-8(2)	4(2)
C(22)	31(2)	22(2)	11(2)	-1(2)	-2(2)	1(2)
C(23)	25(2)	23(2)	11(2)	-2(2)	4(2)	-3(2)
C(24)	17(2)	15(2)	11(2)	-2(2)	1(2)	-2(2)
C(25)	10(2)	16(2)	12(2)	-3(1)	-2(1)	3(1)
C(26)	14(2)	19(2)	20(2)	-4(2)	-2(2)	1(2)
C(27)	14(2)	26(2)	20(2)	-1(2)	3(2)	-3(2)
C(28)	19(2)	31(2)	18(2)	-7(2)	-1(2)	9(2)
C(29)	23(2)	18(2)	19(2)	-6(2)	-3(2)	5(2)
C(30)	19(2)	15(2)	14(2)	-4(2)	0(2)	-1(2)
O(101)	29(2)	37(2)	31(2)	-14(2)	1(2)	-4(2)

C(101)	36(3)	43(3)	28(3)	-3(2)	-2(2)	-4(2)
C(102)	36(3)	42(3)	42(3)	-8(3)	-7(3)	6(2)
C(103)	24(2)	39(3)	40(3)	-18(2)	4(2)	-2(2)
C(104)	28(3)	40(3)	29(3)	-13(2)	-3(2)	-3(2)
O(201)	62(3)	74(3)	33(2)	-13(2)	-15(2)	-16(3)
C(201)	40(3)	52(4)	41(3)	-6(3)	-4(3)	-12(3)
C(202)	36(3)	29(3)	20(2)	-4(2)	1(2)	-4(2)
C(203)	28(3)	51(4)	40(3)	-14(3)	1(2)	2(2)
C(204)	59(4)	46(3)	28(3)	-15(3)	7(3)	-13(3)
O(301)	29(3)	38(3)	35(2)	-10(3)	-1(2)	1(2)
C(301)	29(3)	38(4)	35(2)	-10(3)	-1(2)	2(2)
C(302)	29(3)	38(4)	36(2)	-10(3)	-1(2)	2(2)
C(303)	29(3)	39(4)	36(2)	-10(3)	-1(2)	2(2)
C(304)	29(3)	38(4)	36(2)	-10(3)	-1(2)	1(2)

Kristallographische Details zur Molekülstruktur von **Y-AuPPh₃**

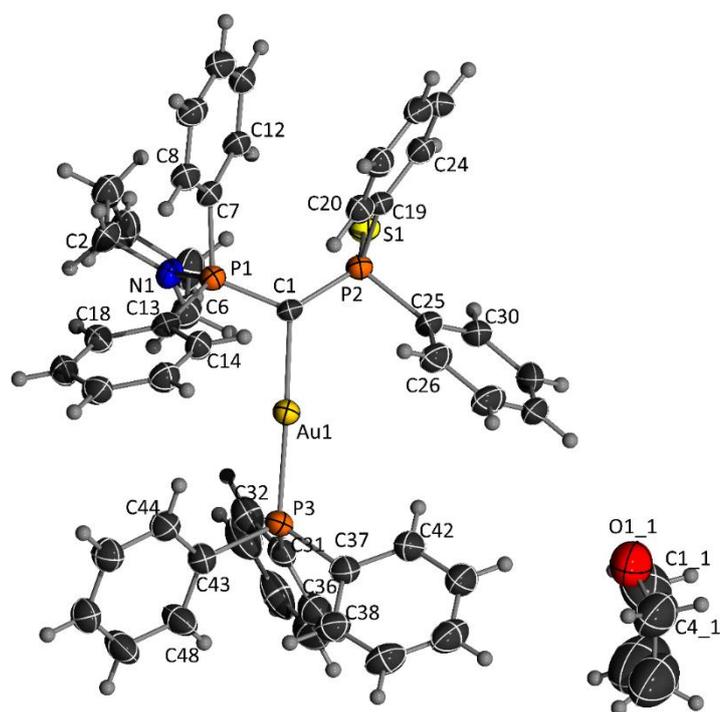


Abbildung 29. Ortepdarstellung von Verbindung **Y-AuPPh₃** (Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 55. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-AuPPh₃**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Au(1)	6062(1)	5523(1)	2743(1)	33(1)
N(1)	7734(4)	3813(5)	3056(3)	40(1)
S(1)	4050(1)	1506(1)	2291(1)	40(1)
P(1)	7145(1)	4182(1)	3724(1)	33(1)
C(1)	5818(5)	4117(5)	3353(4)	32(1)
P(2)	4435(1)	2845(1)	3114(1)	32(1)
C(2)	8780(6)	3638(6)	3307(4)	43(1)
C(3)	8522(6)	2489(7)	2857(5)	52(2)
P(3)	6390(1)	7079(1)	2092(1)	34(1)
C(4)	8153(7)	2414(7)	1945(5)	57(2)
C(5)	7104(7)	2644(7)	1707(5)	56(2)
C(6)	7373(6)	3768(6)	2176(4)	48(1)
C(7)	7098(5)	3234(5)	4471(4)	35(1)
C(9)	7459(6)	2881(6)	5867(4)	42(1)
C(8)	7641(5)	3661(5)	5310(4)	38(1)
C(11)	6244(5)	1251(5)	4767(4)	41(1)
C(10)	6760(6)	1694(6)	5604(4)	45(1)
C(12)	6416(5)	2014(5)	4206(4)	37(1)
C(14)	7811(5)	6224(5)	4760(4)	40(1)
C(13)	8213(5)	5665(5)	4288(4)	35(1)
C(15)	8601(6)	7316(6)	5237(4)	42(1)
C(16)	9815(6)	7878(5)	5252(4)	43(1)
C(17)	10221(5)	7325(5)	4777(4)	45(1)
C(18)	9434(5)	6241(5)	4298(4)	40(1)
C(19)	4076(5)	2300(5)	4059(4)	34(1)
C(20)	4604(5)	3052(5)	4810(4)	38(1)
C(21)	4290(6)	2641(6)	5521(4)	41(1)
C(22)	3417(6)	1471(6)	5474(4)	45(1)
C(23)	2876(5)	728(5)	4731(4)	41(1)
C(24)	3206(5)	1125(5)	4030(4)	39(1)
C(25)	3327(5)	3315(5)	2817(4)	37(1)
C(26)	3421(6)	4248(6)	3306(4)	45(1)
C(27)	2593(7)	4619(7)	3093(5)	53(2)
C(28)	1666(6)	4066(7)	2390(6)	58(2)
C(29)	1549(6)	3132(7)	1897(5)	54(2)
C(30)	2383(5)	2747(5)	2124(4)	44(1)

C(31)	6193(5)	6762(5)	1000(4)	41(1)
C(32)	6618(6)	6069(6)	724(4)	52(2)
C(33)	6577(7)	5882(7)	-94(5)	60(2)
C(34)	6051(7)	6332(8)	-649(5)	66(2)
C(35)	5616(7)	7019(8)	-386(4)	63(2)
C(36)	5677(6)	7236(7)	434(4)	53(2)
C(37)	5409(5)	7663(5)	2184(4)	40(1)
C(38)	5820(6)	8867(6)	2346(4)	47(1)
C(39)	5013(8)	9244(7)	2401(5)	58(2)
C(40)	3813(8)	8450(8)	2293(5)	60(2)
C(41)	3404(7)	7264(8)	2139(5)	59(2)
C(42)	4190(6)	6866(6)	2090(5)	49(2)
C(43)	7903(5)	8325(5)	2433(4)	39(1)
C(44)	8616(6)	8497(6)	3220(4)	43(1)
C(45)	9755(6)	9477(6)	3481(4)	49(2)
C(46)	10211(6)	10302(6)	2973(4)	49(2)
C(47)	9519(7)	10130(7)	2202(5)	60(2)
C(48)	8375(6)	9167(6)	1931(4)	55(2)
O11	394(7)	6141(8)	2079(6)	102(2)
C21	290(20)	6990(20)	883(13)	170(9)
C31	253(16)	7746(19)	1580(11)	140(7)
C41	164(12)	7081(12)	2293(9)	100(4)
C11	20(14)	5871(15)	1179(9)	120(5)

Tabelle 56. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **Y-AuPPh₃**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2a \cdot 2U^{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U^{12}]$.

	U¹¹	U²²	U³³	U²³	U¹³	U¹²
Au(1)	28(1)	27(1)	42(1)	9(1)	8(1)	14(1)
N(1)	32(2)	41(3)	50(3)	10(2)	10(2)	23(2)
S(1)	40(1)	34(1)	46(1)	5(1)	9(1)	20(1)
P(1)	28(1)	28(1)	44(1)	8(1)	7(1)	15(1)
C(1)	29(2)	28(2)	45(3)	16(2)	10(2)	18(2)
P(2)	28(1)	26(1)	42(1)	8(1)	8(1)	15(1)
C(2)	37(3)	45(3)	59(4)	12(3)	13(3)	28(3)
C(3)	45(3)	50(4)	70(4)	6(3)	13(3)	31(3)
P(3)	32(1)	27(1)	40(1)	10(1)	8(1)	13(1)
C(4)	48(4)	59(4)	70(5)	-1(4)	12(3)	34(3)

C(5)	47(4)	67(5)	57(4)	2(3)	12(3)	33(4)
C(6)	43(3)	56(4)	52(4)	10(3)	14(3)	31(3)
C(7)	29(2)	33(3)	49(3)	11(2)	9(2)	20(2)
C(9)	47(3)	46(3)	46(3)	12(3)	12(3)	31(3)
C(8)	37(3)	33(3)	49(3)	8(2)	11(2)	21(2)
C(11)	31(3)	34(3)	59(4)	13(3)	12(2)	18(2)
C(10)	43(3)	40(3)	62(4)	20(3)	21(3)	25(3)
C(12)	32(3)	31(3)	54(3)	10(2)	9(2)	20(2)
C(14)	32(3)	35(3)	57(4)	9(3)	12(2)	19(2)
C(13)	33(3)	32(3)	44(3)	11(2)	10(2)	19(2)
C(15)	42(3)	38(3)	50(3)	6(3)	10(3)	23(3)
C(16)	38(3)	30(3)	53(3)	3(2)	0(3)	15(2)
C(17)	31(3)	33(3)	69(4)	9(3)	13(3)	14(2)
C(18)	34(3)	33(3)	55(3)	9(2)	15(2)	17(2)
C(19)	29(2)	29(3)	47(3)	14(2)	9(2)	18(2)
C(20)	34(3)	35(3)	50(3)	8(2)	12(2)	20(2)
C(21)	42(3)	45(3)	44(3)	10(3)	13(2)	27(3)
C(22)	46(3)	56(4)	54(4)	28(3)	21(3)	36(3)
C(23)	36(3)	33(3)	61(4)	19(3)	17(3)	20(2)
C(24)	34(3)	34(3)	50(3)	8(2)	6(2)	21(2)
C(25)	33(3)	32(3)	52(3)	15(2)	14(2)	20(2)
C(26)	50(3)	43(3)	56(4)	13(3)	18(3)	32(3)
C(27)	59(4)	53(4)	70(4)	23(3)	27(4)	42(4)
C(28)	40(3)	55(4)	101(6)	42(4)	30(4)	33(3)
C(29)	30(3)	49(4)	71(5)	23(3)	2(3)	14(3)
C(30)	37(3)	34(3)	61(4)	16(3)	10(3)	19(3)
C(31)	31(3)	36(3)	43(3)	6(2)	7(2)	8(2)
C(32)	42(3)	49(4)	52(4)	6(3)	15(3)	13(3)
C(33)	56(4)	52(4)	51(4)	-8(3)	14(3)	12(3)
C(34)	43(4)	70(5)	42(4)	-7(3)	11(3)	-2(4)
C(35)	54(4)	69(5)	43(4)	15(3)	6(3)	15(4)
C(36)	46(4)	49(4)	49(4)	12(3)	9(3)	14(3)
C(37)	39(3)	38(3)	41(3)	11(2)	8(2)	18(2)
C(38)	53(4)	39(3)	51(3)	9(3)	8(3)	26(3)
C(39)	73(5)	51(4)	61(4)	9(3)	13(4)	42(4)
C(40)	70(5)	77(5)	62(4)	25(4)	25(4)	54(5)
C(41)	52(4)	62(5)	78(5)	30(4)	27(4)	35(4)
C(42)	46(3)	46(4)	65(4)	21(3)	21(3)	26(3)
C(43)	34(3)	37(3)	43(3)	8(2)	9(2)	16(2)

Anhang

C(44)	39(3)	40(3)	44(3)	9(3)	6(2)	19(3)
C(45)	42(3)	45(3)	47(3)	6(3)	3(3)	15(3)
C(46)	36(3)	42(3)	54(4)	4(3)	2(3)	12(3)
C(47)	44(4)	49(4)	62(4)	20(3)	12(3)	5(3)
C(48)	46(4)	43(4)	49(4)	15(3)	3(3)	5(3)
O11	84(5)	116(7)	123(7)	42(5)	37(5)	58(5)
C21	187(19)	240(30)	159(17)	117(18)	85(15)	143(19)
C31	142(13)	210(20)	146(14)	85(14)	67(11)	126(14)
C41	90(8)	112(10)	122(10)	31(8)	30(7)	68(8)
C11	112(10)	154(14)	99(9)	43(9)	48(8)	62(10)
