Metallierte Ylide: Von ihrer Isolierung zu ihrer Anwendung in der Hauptgruppenelementchemie und homogenen Katalyse





Ruhr-Universität Bochum

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

> vorgelegt von Thorsten Scherpf

Metallierte Ylide: Von ihrer Isolierung zu ihrer Anwendung in der Hauptgruppenelementchemie und homogenen Katalyse





Ruhr-Universität Bochum

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

> vorgelegt von Thorsten Scherpf

Eingereicht am: 08.10.2018 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 M. Huber • 3. Gutachter: Prof. Dr. Lukas J. Gooßen Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums: • 1. Prüfer: Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein-Gessner • 2. Prüfer: Prof. Dr. Stefan M. Huber • 3. Prüfer: Prof. Dr. Lukas J. Gooßen Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2014 bis September 2018 unter Anleitung von Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg bzw. an der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum (ab Juli 2016) durchgeführt. Einige Ergebnisse der vorliegenden Facharbeit wurden bereits in folgenden naturwissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlich:

- T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner Bridging the Gap between Bisylides and Methandiides: Isolation, Reactivity, and Electronic Structure of an Yldiide Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 8542–8546.
- T. Scherpf, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner
 Using Ylid-Functionalization to Stabilize Boron Cations
 Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 3275–3279.
- V. H. Gessner, T. Scherpf
 Ylid-funktionalisierte Phosphane in der homogenen Katalyse
 German patent DE 102017213817.3, 2018
- 4) K.-S. Feichtner, T. Scherpf, V. H. Gessner
 Cooperative Bond Activation Reactions with Ruthenium Carbene Complex
 PhSO₂(Ph₂PNSiMe₃)C=Ru(*p*-cymene): Ru=C and N-Si Bond Reactivity
 Organometallics, **2018**, 37, 645–65.
- T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner Ylide-Functionalized Phosphines: Strong Donor Ligands for Homogeneous Catalysis Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 12859-12864.
- 6) P. Weber, T. Scherpf, I. Rodstein, D. Lichte, L. T. Scharf, L. J. Gooßen, V. H. Gessner
 Development of an Ylide-Functionalized Phosphine with Unique Activity in Palladium-Catalyzed Aminations of Aryl Chlorides
 Manuscript submitted

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei *Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner* bedanken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Promotion in ihren Arbeitskreis durchzuführen. Vielen Dank für deine Unterstützung bei allen Fragen und Problemen und die vielen Freiheiten die ich in meiner Forschung hatte.

Vielen Dank auch an alle Kollegen des gesamten AK Gessner, *Christopher Schwarz*, *Alexander Kroll, Katharina Dilchert, Naga Babu Chatla, Tobias Stalder, Chandrajeet Mohapatra* und *Jens Tappen* und auch die ehemaligen Mitglieder *Julia Becker* und *Sebastian Molitor* für die gute Zusammenarbeit und angenehme Atmosphäre. Ein besonderer Dank an *Kai-Stephan Feichtner* und *Lennart Scharf* für interessante Diskussionen und Hilfestellungen im Labor und für Bier und Bouldern.

Ebenfalls vielen Dank an die Bachelor-, Master- und Vertiefungsstudenten, *Regina Wirth, Andreas Helbig, Jana-Alina Zur, Ilja Rodstein* und *Katie McGuire* die mich bei meiner Forschung unterstützt haben und für viele Ergebnisse in dieser Arbeit verantwortlich sind.

Außerdem möchte ich mich bei allen Angestellten der Universitäten Bochum und Würzburg bedanken, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Sabine Pankau, Uschi Rüppel und Birgit Zepke für die Unterstützung im Kampfe gegen die Bürokratie, Sabine Timmroth, Liselotte Michels, Manuela Winter und Lisa Feldhaus für die Messung der Elementaranalysen, Dr. Rüdiger Bertermann, Marie-Luise Schäfer und Martin Gartmann für die Messung von NMR-Spektren und Unterstützung bei deren Auswertung, Dr. Krzysztof Radacki und Dr. Bert Mallick für die Hilfe rund um die Röntgenstrukturanalyse und Dagmar Müller und Maurice Paaßen dafür das im Labor immer alles reibungslos lief.

Vielen Dank auch an meine ganze Familie, insbesondere meine Eltern und meine Schwester und alle anderen Menschen die mich immer unterstützt und bestärkt haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an *Helena*. Vielen Dank für deine unermüdliche Unterstützung und Hilfe in den letzten Jahren und dass du mich immer motiviert hast weiterzumachen.

Inhaltsverzeichnis

1.	. Ein	leitung	1
	1.1.	Entwicklung der Yldiid-Chemie	1
	1.2.	Eigenschaften und Struktur von Yldiiden	6
	1.3.	Reaktivität	11
2.	Auf	gabenstellung und Zielsetzung	19
3.	Erg	ebnisse und Diskussion	21
	3.1.	Synthese und Isolierung eines Yldiids	21
	3.2.	Reaktivität des Yldiids mit Hauptgruppenelementen	26
	3.3.	Ylid-stabilisierte Phospheniumkationen	33
	3.4.	Ylid-stabilisierte Silylene	37
	3.5.	Ylid-stabilisierte Borkationen	39
	3.6.	Yldiid-basierte Alkylidenkomplexe	51
	3.7.	Die Synthese Ylid-substituierter Phosphane	54
	3.8.	Metallkomplexe von Ylid-substituierten Phosphanen	67
	3.9.	Sterische und elektronische Eigenschaften Ylid-substituierter Phosphane	79
	3.10.	Ylid-substituierte Phosphane als Liganden für Gold(I)-katalysierte Reaktionen	85
	3.11.	Ylid-substituierte Phosphane als Liganden für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen	93
	3.12.	Alkylphosphonium-basierte Ylid-substituierte Phosphane als Liganden für Buchwald-Hartwig-Aminierungen	. 106
4.	Zus	sammenfassung und Ausblick	. 111
5.	Sur	nmary and Outlook	. 123
6.	Exp	perimenteller Teil	. 135
	6.1.	Allgemeine experimentelle Bedingungen und analytische Methoden	. 135
	6.2.	Synthesevorschriften	. 139
	6.3.	Kristallstrukturdaten	. 173
7	1 140	vratury or zajahnia	107

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	Hal	Halogen
acac	Acetylacetonat	Hex	<i>n</i> -Hexan
Ad	Adamantyl	HMPA	Hexamethylphosphor-
APT	Attached Proton Test		säuretriamid
Äq	Äquivalent	HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
Ar	Arylrest	НОМО	Highest occupied
В	Base		molecular orbital
ber.	Berechnet	HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Bz	Benzyl	Ш ~	
bzw.	beziehungsweise	Hz	Hertz
cal	Kalorien	<i>i</i> Pr	<i>iso-</i> Propyl
COD	1,5-Cyclooctadien	IR	Infrarot
Ср	Cyclopentadienyl	J	Joule
Су	Cyclohexyl	K	Kelvin
Cym	Cymol = 4-Isopropyltoluol	k	Kilo
dba	Dibenzylidenaceton	Kat.	Katalysator
DCM	Dichlormethan	KHMDS	Kaliumhexamethyl- disilazan
DEPT	Distortionless Enhance-	L	beliebiger Ligand
	ment by Polarization Transfer	LiHMDS	Lithiumhexamethyl-
DFT	Dichtefunktionaltheorie		disilazan
Dipp	Diisopropylphenyl	LUMO	Lowest unoccupied molecular Orbital
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	m	meta
DMF	Dimethylformamid	М	Metall
Et	Ethyl	М	mol∙L ⁻¹
Et ₂ O	Diethylether	Me	Methyl
exp	experimentell	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
g	Gramm	MHz	Megahertz
gef.	gefunden	min	Minute
h	Stunde	mmol	Millimol
		HIHIOI	WIIIIIIIOI

NaHMDS Natriumhexamethyl-

disilazan

NBO Natural Bond Orbital

*n*Bu *n*Butyl

NFSI N-Fluorbenzolsulfonimid

NMP *N*-Methyl-2-pyrrolidon

NMR Nuclear Magnetic

Resonance

o ortho

OAc Acetat

On Onium

p para

Ph Phenyl

pm picometer

ppm parts per million

Py Pyridin

R beliebiger Rest

RT Raumtemperatur

T Temperatur

tBu tert-Butyl

tert tertiär

THF Tetrahydrofuran

tht Tetrahydrothiophen

TMS Trimethylsilyl

Tol p-Tolyl (4-Methylphenyl)

TON Turnover number

vgl. vergleiche

VT-NMR Variable temperature

NMR

WBI Wiberg Bindungsindex

z.B. zum Beispiel

z.T. zum Teil

Å Angström

 δ chemische Verschiebung

Δ Delta, Differenz

°C Grad Celsius

µmol Mikromol

1. Einleitung

1.1. Entwicklung der Yldiid-Chemie

Seit ihrer Entdeckung vor über 100 Jahren sind Ylide ein integraler Bestandteil der Synthesechemie. [1] Als Ylide werden im Allgemeinen Verbindungen bezeichnet, die ein positiv geladenes Heteroatom besitzen, das direkt an ein negative geladenes Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei beide Atome ein volles Elektronenoktett aufweisen. Die wohl bekanntesten Vertreter sind Ylide mit Phosphor als Heteroatom. Sie sind die Reagenzien in der berühmten Wittig-Reaktion, mit der es möglich ist, Carbonylverbindungen in Alkene umzuwandeln.[2] Aufgrund ihrer Selektivität und milden Reaktionsbedingungen ist die Wittig-Reaktion bis heute von überragender Bedeutung, sowohl in der Forschung als auch in der Industrie und ihr Entdecker wurde 1979 mit einem Nobelpreis ausgezeichnet. Schwefelhaltige Ylide, wie Sulfonium- oder Sulfoxonium-Ylide werden in der Johnson-Corey-Chaykovsky-Reaktion zur Herstellung von Epoxiden, Aziridinen oder Cyclopropanen eingesetzt.[3] Viele weitere ylidische Verbindungen mit verschiedenen Heteroatomen wie Sauerstoff, [4] Stickstoff [5] oder Halogenen [6] sind bekannt und werden oft als Reagenzien in verschiedenen chemischen Transformationen verwendet oder sind Intermediate in einer Vielzahl von Reaktionsmechanismen. Lange Zeit wurden Ylide zusätzlich zu der 1,2-dipolaren Struktur B mit einer sogenannten "Ylen"-Struktur A beschrieben, welche eine Doppelbindung zwischen Hereroatom und Kohlenstoffatom aufweist (Abb. 1.1.1). Zur Beschreibung dieser Bindung wurden Interaktionen zwischen den unbesetzten d-Orbitalen des Phosphoratoms und dem freien Elektronenpaar des ylidischen Kohlenstoffatoms herangezogen, theoretische Berechnungen zeigten aber schnell, dass diese Interaktionen energetisch unbedeutend sind. [7,8] In letzter Zeit wurde der Beschreibung als Phosphanstabilisierte Carbene C mit einer dativen Bindung vom Heteroatom zum Kohlenstoffatom wieder größere Bedeutung zuteil.[9]

Abb. 1.1.1. Grenzformeln zur Beschreibung der elektronischen Struktur eines Phosphoniumylids.

Ylide werden meist durch Deprotonierung einer Onium-Verbindung hergestellt, im Falle der Phosphor-basierten Ylide durch Deprotonierung der korrespondierenden Phosphoniumsalze. Durch Zugabe einer starken Base könnte das Ylid **D** nochmals deprotoniert werden um ein metalliertes Ylid oder Yldiid **E** zu erzeugen (Schema 1.1.1).

Schema 1.1.1. Herstellung eines metallierten Ylids.

Wegen der starken negative Ladung am carbanionischen Kohlenstoffatom des Yldiids ist zu erwarten, dass das Metallkation einen kurzen Kontakt zum metallierten Kohlenstoffatom aufweist, jedoch ist auch vorstellbar, dass die Ionen wie in **E**' getrennt vorliegen, solange die Koordinationssphäre des Metalls durch andere Donoren abgesättigt ist.

Zum ersten Mal erwähnt wurde diese Verbindungklasse 1966 von *Schlosser* und *Steinhoff*, die Austauschreaktionen von Liganden an Pentaphenylphosphoran **1** untersuchten, und das Yldiid **2-Li** als reaktives Intermediat postulierten, um die von ihnen beobachtete Reaktivität zu erklären (Schema 1.1.2). Dieses Yldiid konnte aufgrund seiner Instabilität nicht isoliert werden, sondern wurde durch Reaktion mit DBr in die deuterierte Spezies **2- D**₂ überführt.^[10]

PPh₅
$$nBuLi$$
 Ph₃P C_3H_7 DBr Ph₃P C_3H_7 Petrolether Petrolether 2-Li $2-D_2$

Schema 1.1.2. Synthese und Nachweis des Yldiids von Schlosser.

Strating et al. erzeugten das Sulfonyl-substituierte Yldiid **3-Li** durch Deprotonierung des Ylids **3-H** mit der starken Base *n*BuLi und setzten diese Verbindung weiter mit Ethylchlorformiat zum Ester **4** um (Schema 1.1.3).^[11] Auch hier wurde das Yldiid nicht isoliert und seine Struktur nur über das entstandene Produkt inferiert, da das Ylid **3-H** keine Reaktion mit Ethylchlorformiat zeigte.

Schema 1.1.3. Synthese des Esters 4 aus Ylid 3-H.

Corey und Kang berichteten 1982, dass sie das Yldiid **5-Li** durch Deprotonierung von Methylentriphenylphosphoran **5-H** mit der starken Base *t*BuLi bei −40 °C herstellen konnten (Schema 1.1.4).^[12,13] Auch hier gelang eine Isolierung dieser Verbindung aufgrund ihrer

Instabilität nicht, sondern sie wurde direkt in weiteren Reaktionen umgesetzt. Das Yldiid zeigte eine erhöhte Reaktivität gegenüber sterisch anspruchsvollen Ketonen und Epoxiden, wobei diese durch theoretische Berechnungen sowohl auf die erhöhte Nukleophilie des Yldiids als auch auf eine durch die Metallierung verursachte Änderung des Angriffswinkels des Nukleophils zurückgeführt wurde.^[14]

Schema 1.1.4. Synthese des Yldiids von Schlosser und Corey.

Schlosser et al. zeigten später aber, dass es sich bei dem von Corey eingesetzten Reagenz vermutlich nicht um ein Yldiid, sondern um das ortho-lithiierte Ylid **5-oLi** handelte, das ebenfalls die beobachtete erhöhte Reaktivität erklären kann und zeigten, dass das Yldiid **5-Li** selektiv über einen Lithium-Halogen-Austausch aus dem bromierten Ylid **5-Br** hergestellt werden konnte.^[15]

Das erste isolierbare Yldiid konnte 1987 von *Bestmann* und *Schmidt* hergestellt werden.^[16] Ihnen gelang es Cyanmethylentriphenylphosphoran mit NaHMDS zu deprotonieren um das Natriumyldiid 6 zu erhalten (Abb. 1.1.2). Diese Verbindung war bei Raumtemperatur stabil und wurde als gelber Feststoff isoliert. Aufgrund des IR-Spektrums dieser Verbindung wurde für das Yldiid 6 eine starke Beteiligung der kumulenartigen Grenzstruktur 6' angenommen.

Andere Verbindungen mit ähnlichen Gruppen, die in der Lage sind die negative Ladung am ylidischen Kohlenstoffatom durch Delokalisierung zu stabilisieren (z.B. durch Ketone (7a) oder Estergruppen (7b-c)) sind ebenfalls bekannt.^[17,18,19] Durch die vermutlich starke Beteiligung der Grenzstrukturen 7a-c' bei diesen Verbindungen ist es fraglich, ob es sich hier wirklich um Yldiide handelt, oder ob diese Verbindungen besser als Vinyl-Anionen mit

C=C-Doppelbindungen beschrieben werden sollten. Um diese Frage zu klären, sind jedoch genaue Untersuchungen zur Struktur dieser Verbindungen nötig, die bisher nicht erfolgt sind.

Abb. 1.1.2. Grenzstrukturen mesomeriestabilisierter Yldiide.

Niecke et al. gelang es 1997 erstmals ein stabiles Yldiid zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Hierbei konnten zwei Methylenphosphorane weiter mit *n*BuLi deprotoniert und so die Yldiide **8a** und **8b** (Abb. 1.1.3) hergestellt werden. Diese Yldiide konnten als bei Raumtemperatur stabile Feststoffe isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden. Hierdurch konnte die zweite Deprotonierung des ylidischen Kohlenstoffes und eine direkte Lithium-Kohlenstoff-Bindung bestätigt werden.

Abb. 1.1.3. Isolierte und strukturell charakterisierte Yldiide.

Bertrand et al. gelang es dann das erste echte Phosphoniumyldiid **9** zu synthetisieren, welches jedoch nicht wie die bisherigen Beispiele durch Deprotonierung eines Ylids, sondern durch 1,2-Addition von *n*BuLi an ein Carben erzeugt wurde. Auch hier konnte eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen durchgeführt werden, die eindeutig die Entstehung eines Yldiids mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung bestätigt. [21] Baceiredo et al.

konnten 2017, ebenfalls durch Deprotonierung einer protonierten Vorstufe mit *n*BuLi, das Phosphonium-sulfinyl-yldiid **10** herstellen.^[22]

R
$$\stackrel{\bigoplus}{N}$$
 $\stackrel{\bigcap}{R}$ $\stackrel{\bigoplus}{N}$ $\stackrel{$

Abb. 1.1.4. Festkörperstruktur des Yldiids 10.

Auch von dieser Verbindung wurde die Struktur im Festkörper bestimmt. Die bisher diskutierten Vertreter lagen als Monomere vor, in denen die Koordinationssphäre des Lithiums mit THF abgesättigt wurde. Das Yldiid **10** bildet aber ein Dimer aus, in dem eines der Lithiumatome Kontakte zu jeweils beiden Kohlenstoffatomen und Sauerstoffatomen aufweist (Abb. 1.1.4). Das zweite Lithium zeigte jedoch nur Kontakte zu den Sauerstoffen des Sulfinyls und zu zwei THF-Molekülen.

1.2. Eigenschaften und Struktur von Yldiiden

Da aufgrund der verhältnismäßig geringen Anzahl von Publikationen über Yldiide nur wenig über ihre elektronische Struktur bekannt ist, ist es hilfreich sich mit anderen Verbindungen mit einer ähnlichen Struktur zu beschäftigen.

Abb. 1.2.1. Ausgewählte Beispiele isolierter Bisylide.

Bisylide sind ebenfalls Verbindungen mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom, jedoch sind zwei Onium-Gruppen direkt an dieses gebunden (Abb. 1.2.1). Sie sind somit insgesamt neutrale Verbindungen. Wenn die Onium-Gruppen Phosphoniumeinheiten sind, werden diese Verbindungen auch Carbodiphosphorane (CDP) genannt. jedoch gibt es ebenfalls Beispiele dieser Vebindungsklasse mit anderen Onium-Einheiten, wie Sulfonium^[23], Iminosulfonium^[24] Selenonium^[25] oder Imidazolium.^[26,27] Bisylide mit zwei Imidazoliumsubstituenten wie 15 und 16 werden auch in Anlehnung an "Carbodiphosphorane" als "Carbodicarbene" bezeichnet. Wie für Ylide bereits diskutiert, können Bisylide ebenfalls mit verschiedenen Grenzstrukturen beschrieben werden. Die "Ylen"-Struktur (A', A'', Abb. 1.2.2) konnte früh durch theoretische Berechnungen wiederlegt werden.[7] Weiterhin ist auch der Fakt, dass Bisylide einen sehr flexiblen P-C-P-Winkel, von 130° bis 180° aufweisen, nicht mit der Darstellung mit zwei rigiden Doppelbindungen vereinbar. [28] Die ylidische Struktur (B', B") stimmt mit den experimentellen Befunden besser überein und wurde lange Zeit als die geeignetste Beschreibung der elektronischen Situation in Bisyliden angesehen, jedoch wurde besonders für die Carbodiphosphorane und Carbodicarbene von Frenking et al. vorgeschlagen, dass es sich bei diesen Verbindungen um sogenannte "Carbone" handelt (C', C"), also C(0)-Atome mit zwei Donorliganden. [29,30] Diese Art der Bindung wird analog zu den Bindungsverhältnissen von Liganden an Übergangsmetallkomplexen als "captodative" Bindung beschrieben, mit einer

 σ -Hinbindung und einer π -Rückbindung. Diese Beschreibung war nicht ohne Kontroverse, [31] beschreibt aber die elektronische Struktur und die Donoreigenschaften der Bisylide besonders gut.

$$R_{3}P=C=PR_{3} \longrightarrow R_{3}P \xrightarrow{\bigoplus_{\bigcirc \bigcirc \bigcirc} PR_{3}} \longrightarrow R_{3}P \xrightarrow{\longleftarrow_{\square} PR_{3}} C \xrightarrow{PR_{3}} R_{3}P \xrightarrow{\longrightarrow_{\square} PR_{3}} C \xrightarrow{PR_{3}} R_{3}P \xrightarrow{\longrightarrow_{\square} PR_{3}} R$$

Abb. 1.2.2. Grenzformeln von Carbodiphosphoranen und Carbodicarbenen.

Als neutrale, starke 2- oder 4-Elektronendonoren besitzen Bisylide eine reiche Chemie und werden oft benutzt, um niedervalente Verbindungen sowohl in der Hauptgruppen- als auch in der Übergangsmetallchemie zu stabilisieren. Aufgrund der zwei freien Elektronenpaare am Bisylid kann eines als σ -Donor an das elektronenarme Atom binden, während das zweite freie Elektronenpaar als π -Donor für zusätzliche Stabilisierung sorgt.

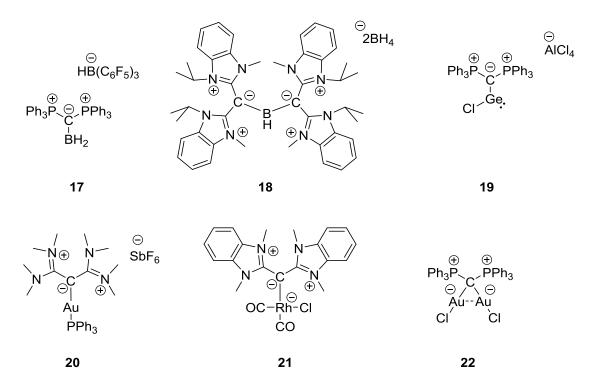


Abb. 1.2.3. Ausgewählte Beispiele für Bisylid-substituierte Verbindungen.

So konnten sowohl das Dihydroborenium-Kation **17**,^[32] als auch das Hydroborodikation **18**^[33] durch Bisylide stabilisiert, sowie ein Bisylid-stabilisiertes Germylen **19** isoliert werden (Abb. 1.2.3).^[34] Es ist aber nicht nur möglich niedervalente Hauptgruppenelemente zu stabilisieren, sondern Bisylide konnten auch als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden. So konnten die Gold-^[26] und Rhodium-Komplexe^[27] **20** und **21** isoliert werden. Durch die beiden freien Elektronenpaare sind sie ebenfalls in der Lage zwei Lewissäuren zu binden, wie im Digoldkomplex **22**.^[34]

Eine weitere Verbindung mit zwei freien Elektronenpaaren am selben Kohlenstoffatom sind Methandiide. Diese sind durch neutrale, aber stark anionenstabilisierende Gruppen, wie Sulfonyle^[35,36], Sulfoximine^[37], Phosphoryle^[38,39], Thiophosphoryle, ^[35,36,38,39] oder Iminophosphoryle stabilisiert (Abb. 1.2.4). ^[40–42] Sie sind damit dianionische Verbindungen. Die Gegenionen sind meist Lithium, es sind aber auch Dianionen mit anderen Alkalimetallen^[43,44] und Erdalkalimetalle^[45] oder gemischte Systeme^[43] bekannt. Diese Verbindungen besitzen eine vielseitige Strukturchemie und weisen oft komplexe Bindungssituationen auf. So konnte zum Beispiel in einem dieser Methandiide ein planares, vierfach koordiniertes Kohlenstoffatom im Festkörper nachgewiesen werden. ^[41]

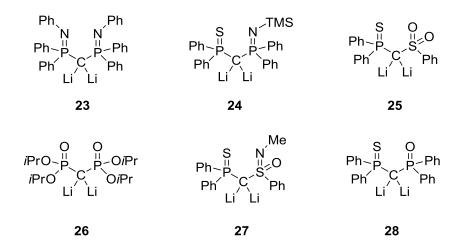


Abb. 1.2.4. Ausgewählte Beispiele isolierte Methandiide.

Methandiide sind außerdem für die Synthese von Carbenkomplexen von großem Interesse. Durch die Salzmetathese mit Metallhalogeniden ist eine Vielzahl von Carbenkomplexen zugänglich, wobei sowohl frühe^[40] und späte^[46] Übergangsmetalle, als auch Lanthanoide^[47] und Actinide^[48] eingesetzt werden können (Abb. 1.2.5). Diese Metall-komplexe stellen einen neuen Typ von Carbenkomplexen dar, in denen alle vier Bindungselektronen formal vom Kohlenstoff doniert werden.^[49]

Abb. 1.2.5. Ausgewählte Beispiele isolierter Carbenkomplexe.

Betrachtet man die Bisylide und Methandiide ist es ersichtlich, dass Yldiide als das Bindeglied zwischen den beiden Substanzklassen betrachtet werden können, bei dem die beiden freien Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoff durch eine positiv geladene Oniumgruppe und eine neutrale Gruppe am Kohlenstoff stabilisiert werden (Abb. 1.2.6).

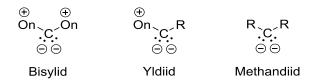


Abb. 1.2.6. Vergleich zwischen der generellen Struktur von Bisyliden, Yldiiden und Methandiiden.

Die elektronische Struktur und Eigenschaften der Yldiide sollten also zwischen denen der Bisylide und Methandiide liegen. Obwohl beide Verbindungsklassen zwei freie Elektronenpaare am selben Kohlenstoffatom besitzen und damit hochreaktiv sein sollten, sind sowohl Methandiide als auch Bisylide, abhängig von den Gruppen am zentralen Kohlenstoffatom, meist stabile, isolierbare Verbindungen, was weitestgehend auf zwei Effekte zurückzuführen ist. Einer der Effekte ist, dass starke elektrostatische Interaktionen zwischen dem negativ geladenen Kohlenstoffatom und den positiven Ladungen der direkt daran gebundenen Heteroatome existieren.^[50] Dies resultiert in einer erheblichen Verkürzung der Bindungslängen der Bindungen am zentralen Kohlenstoff, was für viele Bisylide und Methandiide nachgewiesen wurde. Ein weiterer stabilisierender Effekt ist die negative Hyperkonjugation,^[51] eine Interaktion zwischen den freien Elektronenpaaren am Kohlenstoffatom und den σ*-Orbitalen der Bindungen ausgehend vom Heteroatom (Abb. 1.2.7). Dies führt zu einer signifikanten Verlängerung dieser Bindungen und einer energetischen Absenkung der freien Elektronenpaare am carbanionischen Kohlenstoffatom.^[29,38]

Abb. 1.2.7. Negative Hyperkonjugation und elektrostatische Wechselwirkung.

Dieselben Effekte sollten ebenfalls in Yldiiden beobachten werden. In der Tat konnte die zu erwartende Verkürzung der Bindungen zum zentralen Kohlenstoffatom und die Verlängerung der Bindungen in den Substituenten bei einigen der bisher bekannten Strukturen der Yldiide beobachtet werden. Außerdem ist zu erwarten, dass die neutrale, anionenstabilisierende Gruppe notwendig ist um ein stabiles, isolierbares Yldiid zu erhalten. Diese zusätzliche Stabilisierung fehlte den ersten Vertretern von *Schlosser* und *Corey*, weswegen diese Verbindungen nicht isoliert werden konnten. Eine detaillierte Untersuchung der Bindungssituation in Yldiiden wurde von *Gessner et al.* 2017 veröffentlicht.^[52] Die Autoren benutzten die Methode der energy decomposition analysis (EDA),^[53] die bereits von *Frenking et al.* zur Analyse der Bindungssituation in Bisyliden benutzt wurde um zu klären, welche Lewis-Schreibweise die elektronische Struktur von Yldiiden am besten beschreibt.

Abb. 1.2.8. Energetisch günstigste Strukturen für Yldiide laut EDA.

Die korrekte Beschreibung der Bindungssituation war stark abhängig vom Substituentenmuster und oft wurden mehrere gleichwertige Beschreibungen gefunden. So sind die Grenzformeln **F** und **F**' ähnlich günstige Beschreibungen für dieses Molekül (Abb. 1.2.8). Generell wurde für Yldiide festgestellt, dass die Bindung der Triphenylphosphoniumeinheit eher als dative Bindung beschrieben werden sollte und die Bindung zur neutralen Gruppe eher einer ylidischen Bindung entspricht.

1.3. Reaktivität

Die ersten Studien zur Reaktivität der Yldiide konzentrierten sich auf ihre Anwendungen als "aktivierte" Reagenzien in Wittig-Reaktionen. So fanden *Corey et al.*, dass das Yldiid **5-Li** mit sterisch anspruchsvollen Ketonen wie Fenchon **34**, welches mit normalen Wittig-Reagenzien keine Reaktion zeigte, reagierte (Schema 1.3.1).^[12]

Schema 1.3.1. Reaktionen von Yldiid 5-Li mit Ketonen und Epoxiden.

Es war auch möglich, eine Kaskadenreaktion durchzuführen, bei der im ersten Schritt das Yldiid als starkes Nukleophil reagierte, z. B. mit einem Epoxid wie Cyclopentenoxid **36** zum γ -Oxido-ylid **37**, welches dann in einem zweiten Schritt mit Benzaldehyd in einer normalen Wittig-Reaktion zum Homoallyl-Alkohol **38** reagierte. In gleicher Weise konnte durch Reaktion von Yldiid **5-Li** mit zwei Äquivalenten eines Aldehyds über die β -Oxido-ylide **40a-b** die *trans*-allyl-Alkohole **41a-b** erhalten werden.

Bestmann et al. fanden ähnliche Reaktivitäten bei ihrem Yldiid **6-Na**. Es reagierte mit einer Vielzahl an Verbindungen unter einfacher nukleophiler Substitution (Schema 1.3.2).^[16] So ließen sich leicht mit Alkylhalogeniden die alkylsubstituierten Ylide **42a-c** oder die silylsubstituierte Verbindung **42d** darstellen. Außerdem konnte auch das bromsubstituierte Ylid **42e** durch die Reaktion mit elementarem Brom erhalten werden.

Schema 1.3.2. Reaktionen des Yldiids 6-Na mit Elektrophilen.

Yldiid **6-Na** bildete mit Epoxiden, ähnlich wie bei Yldiid **5-Li**, durch Ringöffnungsreaktionen γ-Oxido-ylide **43a-c**, die in vielfältigen Folgereaktionen weiter umgesetzt werden konnten. Es konnte entweder basisch verseift werden, wobei sowohl die Ylidgruppe als auch das Cyanid vollständig hydrolysiert wurden, um die Säuren **44a-c** zu erhalten, die wiederum unter Hitze zu den Lactonen **45a-c** cyclisiert werden konnten. Unter sauren Bedingungen konnte selektiv die Ylidgruppe abgespalten werden, wodurch die γ-Cyano-Alkohole **46a-c** erhalten wurden. Durch Schützen des Alkoholats mit Me₃SiCl und anschließender Wittig-Reaktion mit Formaldehyd sind die Acrylnitrile **47a-c** zugänglich, aus denen durch darauffolgende basische Hydrolyse die α-Methyleno-Lactone **48a-c** synthetisiert werden konnten.^[54]

Schema 1.3.3. Kaskadenreaktionen des Yldiid 6-Na mit Epoxiden und Aldehyden.

Durch den Einsatz geschützter Aldehyde war eine Kaskadenreaktion zur Herstellung cyclischer α,β -ungesättigter Nitrile möglich (Schema 1.3.4). Hierbei wurde das Yldiid **6-Na** zuerst mit einem Alkylhalogenid, das ein durch ein Acetal geschütztes Aldehyd trägt, umgesetzt, mit dem es aufgrund seiner starken Nukleophilie sofort reagierte. Saure Entschützung der Vollacetale zu Aldehyden und anschließende Deprotonierung führte in einer Wittigreaktion zu den cyclischen Systemen **49** und **50**.

1.
$$O$$
1. O
1

Schema 1.3.4. Cyclisierungsreaktionen des Yldiids 6-Na.

Es sind ebenfalls Eliminierungsreaktionen von Yldiiden möglich, so eliminierte aus dem Ester **51a** oder dem Thioester **51b** ein Alkoholat oder Thiolat, um das Ketenyliden **52a** oder das Thioketenyliden **52b** zu erhalten (Schema 1.3.5).^[18,19,55] Diese so erhaltenen Bisylide sind nützliche Reagenzien für eine Vielzahl organischer Transformationen. ^[56]

Schema 1.3.5. Eliminierungsreaktionen der Yldiide **51a** und **51b** zu den Heterocumulenen **52a** und **52b**.

Das von *Bertrand et al.* hergestellte isolierbare Yldiid **9** reagierte ebenfalls als starkes Nukleophil (Schema 1.3.6). So reagierte es als starke Base mit Wasser zum Ylid **53a**, mit dem Alkylierungsmittel Methyliodid zu Verbindung **53b**, und durch die Reaktion mit einem Chlordiphenylphosphan konnte das Ylid-substituierte Phosphan **53c** hergestellt werden.^[21]

Schema 1.3.6. Reaktionen des Yldiids **9** mit Elektrophilen.

Analog zu den Methandiiden sollte es außerdem möglich sein, durch Reaktion mit Übergangsmetallhalogeniden Metall-Kohlenstoffbindungen zu erhalten. Die einzige literaturbekannte Umsetzung dieses Typ gelang *Niecke et al.*, indem sie das Yldiid **8b** mit Quecksilber(II)-chlorid umsetzten und so durch Salzmetathese zur Organoquecksilberverbindung **54** gelangten. Das zweite Chlorid konnte ebenfalls durch ein weiteres Yldiid **8b** verdrängt werden, um zu der Diylid-substituierten Quecksilberverbindung **55** zu gelangen. Von beiden Komplexen konnten Kristallstrukturen erhalten werden, die die direkte Koordination des ylidischen Kohlenstoffatoms an das Quecksilberatom bestätigten. [20]

$$Ar = 2,4,6-tBu_{3}C_{6}H_{2}$$

Schema 1.3.7. Synthese der Quecksilber-Alkylidenkomplexe 54 und 55 aus Yldiid 8b.

Durch die starke Donorfähigkeit der Yldiide sollten sie, analog zu den Bisyliden, in der Lage sein, niedervalente, elektronenarme Hauptgruppenelemente zu stabilisieren. Es gibt aber keine Beispiele, in denen solche Verbindungen direkt aus den Yldiiden erzeugt wurden. Stattdessen gibt es eine Vielzahl von Beispielen, in denen die ylidische Gruppe direkt am zu stabilisierenden Hauptgruppenelement erzeugt wurde, meist durch Deprotonierung der korrespondierenden Phosphoniumverbindung. Auch wenn dies keine direkten Reaktionen mit Yldiiden sind, so zeigen sie doch die Fähigkeit von Yliden, zur Stabilisierung solcher niedervalenter Verbindungen beizutragen.

So konnten durch Reaktion der alkylsubstituierten Triphenylphosphoniumsalze **56a-c** direkt mit Phosphortrichlorid und Triethylamin die Phospheniumkationen **57a-c** hergestellt werden (Schema 1.3.8). Die Reaktion fand hier durch schrittweise Deprotonierung und nukleophilen Angriff am Phosphanchlorid statt. Durch die starke π-Donation des freien Elektronenpaares des ylidischen Kohlenstoffatoms in das leere p-Orbital des Phosphorkations tritt eine komplette Dissoziation des Chloridanions ein. Diese Verbindungen waren das erste Beispiel eines nicht-cyclischen Phospheniumkations, das ohne ein zusätzliches Reagenz zur Chloridabstraktion als komplett dissoziiertes lonenpaar vorliegt. Die Entstehung des freien Phospheniumkations wurde, zusätzlich zu NMR-Studien, auch durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Es war ebenfalls möglich, diese Reaktion mit den

silylsubstituierten Yliden **58a-c** auch ohne Zugabe von Base durchzuführen. Die Reaktion wird hier durch Eliminierung von CISiMe₃ vorangetrieben.^[57]

Schema 1.3.8. Synthese der Phospheniumkationen 57a-c.

Kawashima et al. und *Fürstner et al.* konnten 2008 eine Reihe verschiedener Ylid-substituierter Carbene herstellen (Abb. 1.3.1).^[58] In allen Fällen wurden die Carbene durch Deprotonierung bei tiefen Temperaturen hergestellt. Die Stabilisierung dieser sogenannten "cyclic amino(ylide)carbenes" (cAYCs) wurde hier durch die π -Donierung sowohl einer Amingruppe als auch verschiedener Ylidgruppen ermöglicht. Sowohl Phosphonium- (**59** und **62**), Sulfonium- (**60** und **61**) als auch Imidazoliumylide (**63**) waren geeignete stabilisierende Gruppen.

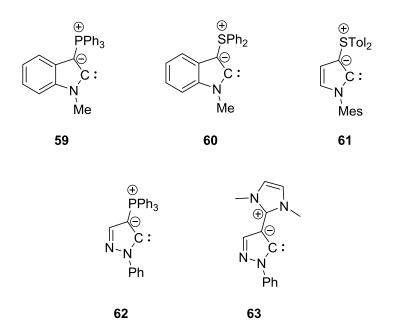


Abb. 1.3.1. Beispiele für literaturbekannte cAYCs.

Obwohl die Carbene teilweise in Lösung bei tiefen Temperaturen beobachtet werden konnten, war keines der hergestellten Carbene bei Raumtemperatur stabil und sie zersetzten sich beim Erwärmen durch Umlagerungsreaktionen.

Abb. 1.3.2. Beispiele für aus cAYCs erhaltene Metallkomplexe und Thiocarbonyle.

Stattdessen konnte die Existenz der Carbene durch die Synthese der Rhodium-Carben-komplexe **64** und **65** und der Thioketone **66** und **67** nachgewiesen werden (Abb. 1.3.2). Über die Metallkomplexe war durch IR-Spektroskopie auch die Ermittlung der CO-Streckschwingungen dieser Verbindungen möglich. Ein Literaturvergleich mit anderen Carbenkomplexen zeigt, dass die cAYCs besonders elektronenreiche Carbene sind, die das Donorvermögen traditioneller NHCs übersteigen.

Driess et al. konnten 2011 die Ylid-substituierten Silylene **70a-b** herstellen (Schema 1.3.9). Auch hier wurden die ylidischen Gruppen während der Synthese eingeführt, indem die doppelten Phosphoniumsalze **68a-b** mit einem Überschuss KHMDS und SiBr₄ zu den cyclischen Dibromsilanen **69a-b** umgesetzt wurden. Diese Verbindungen wurden dann durch das starke Reduktionsmittel Kaliumgraphit zu den Silylenen **70a-b** reduziert. Diese Silylene sind, anders als die vorher beschriebenen cAYCs, isolierbare Verbindungen, die sogar bis zu 60 °C in Lösung stabil sind. Da keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, wurde der Silylencharakter durch quantenchemische Rechnungen und durch die Reaktion mit 3,5-Di-*tert*-butyl-o-benzochinon untermauert, das in einer [4+1]-Cycloaddition zu den Spiro-Verbindungen **71a-b** reagierte. ^[59]

Schema 1.3.9. Synthese und Reaktivität der Silylene 70a und 70b.

Auch Alkylidenkomplexe, wie die von *Niecke et al.* direkt aus einem Yldiid hergestellten Quecksilberverbindungen **54** und **55** können durch andere Synthesewege, die nicht vom entsprechenden Yldiid ausgehen erzeugt werden. Am häufigsten werden hier Deprotonierung oder Wasserstoffeliminierung aus Metall-Ylidkomplexen oder der Angriff eines Phosphans an einen Carbinkomplex eingesetzt. Für diese Alkylidenkomplexe sind grundsätzlich zwei Bindungsmodi vorstellbar, eine carbenartige Struktur **E**, die vor allem bei elektronenarmen und frühen Übergangsmetallen wichtig ist, und die metallierte Ylidstruktur **E**', die bei elektronenreichen und späten Übergangsmetallen eingenommen wird (Abb. 1.3.3). Diese flexible Bindungsituation kann besonders gut durch ¹³C{¹H}-NMR-Verschiebungen der ylidischen Kohlenstoffe untersucht werden.^[60]

Abb. 1.3.3. Grenzstrukturen von Alkylidenkomplexen.

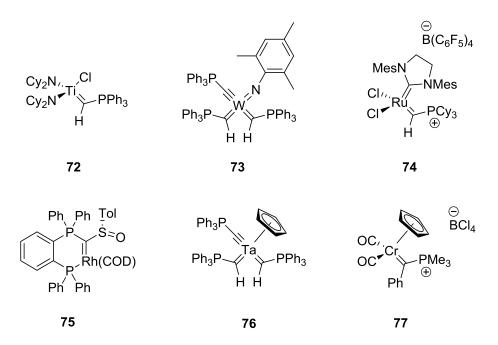


Abb. 1.3.4. Beispiele von isolierten Phosphonium-aylkylidenkomplexen.

Eine Vielzahl dieser Alkylidenkomplexe sind, sowohl mit frühen als auch späten Übergangsmetallen bekannt (Abb. 1.3.4). Der Rutheniumkomplex **74** konnte erfolgreich als Katalysator in der Olefinmetathese eingesetzt werden. Seine hohe Reaktivität wurde vor allem damit erklärt, dass sich das Ruthenium bereits in einer niedrigen Koordinationssphäre befindet und, anders als in den Grubbs-Katalysatoren, keine Liganddissoziation nötig ist, um diesen zu aktivieren.^[60,61]

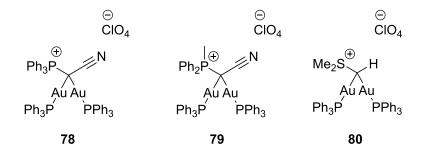


Abb. 1.3.5. Beispiele für Digoldkomplexe von Yldiiden.

Yldiide müssen nicht unbedingt in der oben genannten Art an Metallkomplexe binden. Es ist ebenfalls möglich, dass sie analog zu den Übergangsmetallkomplexen mancher Bisylide an zwei Metallzentren koordinieren. Besonders bei Goldkomplexen wird dieser Bindungsmodus beobachtet, vermutlich wegen der hieraus resultierenden starken Gold-Gold-Interaktion.^[62]

2. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das enorme Potential der Yldiide als einfache Ausgangsverbindungen in der Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie steht im starken Kontrast zu den nur wenigen literaturbekannten isolierten Beispielen. Ziel dieser Arbeit ist deswegen die Synthese eines stabilen Yldiides, das sowohl synthetisch leicht zugänglich ist, als auch in großen Mengen synthetisiert werden kann. Als Zielverbindung wurde hierfür das Yldiid Y-M gewählt, da die Ausgangstufen Y-H2 und Y-H das Kriterium der einfachen Synthese erfüllen und in der Literatur bereits berichtet wurde, dass die ylidische Stufe Y-H zumindest in Lösung weiter zu einem Yldiid deprotoniert werden kann. Die zusätzliche Stabilisierung durch die Sulfonylgruppe sollte es ermöglichen, hier ein Yldiid zu erhalten, das ausreichend stabil ist, um es zu isolieren und vollständig zu charakterisieren (Schema 2.1).

Schema 2.1 Geplante Synthese des Yldiids Y-M.

Da fast alle bisher bekannten Yldiide nur in Form ihrer Lithiumsalze isoliert werden konnten, soll ebenfalls versucht werden, das Yldiid mit anderen Alkalimetallkationen zu isolieren und den Einfluss der verschiedenen Gegenionen auf die Struktur dieser Verbindung zu untersuchen.

Schema 2.2. Reaktivität des Yldiids.

Ausgehend von diesem stabilen Yldiid soll seine Reaktion mit Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallkomplexen untersucht werden (Schema 2.2). Das Yldiid **Y-M** sollte als starkes Nukleophil einfache nukleophile Substitutionsreaktionen mit Hauptgruppenverbindungen, die Halogensubstituenten oder andere gute Abgangsgruppen tragen, eingehen. Dadurch sollte ein besonders leichter Zugang zu Ylid-substituierten Hauptgruppenverbindungen **Y-E** möglich sein.

Abb. 2.1. Niedervalente Hauptgruppenverbindungen.

Von diesen ausgehend können durch weitere chemische Umsetzungen niedervalente Hauptgruppenelemente erhalten werden, die durch die starke π -Donorfähigkeit der ylidischen Funktion stabilisiert werden (Abb. 2.1). Insbesondere sollen Verbindungen dargestellt werden, von denen bereits bekannt ist, dass sie durch ylidische Funktionen stabilisiert werden können, wie Silylene **Y-Si**, Phospheniumkationen **Y-P** und Borkationen **Y-B**. Die elektronischen Eigenschaften und Reaktivitäten dieser Verbindungen sollen ebenfalls im Detail untersucht werden um die Donoreigenschaften der Yldiide besser zu verstehen.

Abb. 2.2 Phosphonium-alkyliden Komplexe.

Das metallierte Ylid soll auch in Salzmetathesen mit Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden, um so einen leichten Zugang zu Übergangsmetall-Alkylidenkomplexen **Y-ÜM** zu ermöglichen (Abb. 2.2). Hier sollen besonders Komplexe mit späten Übergangsmetallen wie Gold, Ruthenium und Rhodium untersucht werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthese und Isolierung eines Yldiidsa

Versuche zur Synthese des Yldiids **Y-M** wurden bereits von *Wirth* in der Arbeitsgruppe *Gessner* durchgeführt. Für die Synthese der protonierten Vorstufen **Y-H₂** und **Y-H** wurde auf diese Arbeit und andere Literaturvorschriften zurückgegriffen, die abgeändert wurden, um die Vorstufen in ausreichenden Mengen zu erhalten.^[34]

Schema 3.1.1. Synthese der Vorstufen $Y-H_2$ und Y-H.

Hierfür wurde Iodomethyl-*p*-tolylsulfon **81** mit Triphenylphosphan in der Schmelze umgesetzt. Nach Umkristallisation konnte das Phosphoniumsalz **Y-H₂** als farbloser Feststoff erhalten werden (Schema 3.1.1).

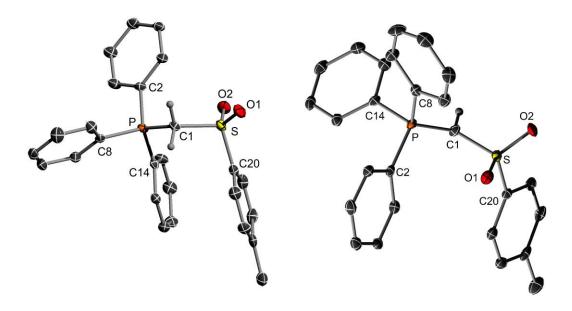


Abb. 3.1.1. Molekülstruktur von **Y-H₂** (links) und **Y-H** (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme der Brückenprotonen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

^a Reproduced with permission from: T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8542-8546. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

21

Die erste Deprotonierung wurde bisher mit der starken Base *n*BuLi durchgeführt, jedoch stellte sich heraus, dass ebenfalls Natriumhydrid dafür verwendet werden kann. Dies erlaubte die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur und resultierte in erheblich besseren Ausbeuten. Das Ylid **Y-H** wurde so durch Deprotonierung mit Natriumhydrid in THF und darauffolgende Umkristallisation als farbloser Feststoff erhalten. Beide Reaktionen konnten durch die Optimierungen nun mit Ansatzgrößen bis zu 50 g durchgeführt werden.

Nun musste eine geeignete Base für die zweite Deprotonierung gefunden werden. Auch hier wurden bereits Versuche von *Wirth* unternommen. Am erfolgreichsten war hier bisher KHMDS, womit das Ylid **Y-H** deprotoniert werden konnte (Schema 3.1.2). Die Isolierung des Yldiids **Y-K** gestaltete sich jedoch als schwierig und konnte nicht sauber als Feststoff isoliert werden, da vor allem das entstandene HMDS nicht vom Yldiid abgetrennt werden konnte.

Schema 3.1.2. Synthese des Kaliumyldiids Y-K und Y-K@18K-6.

Mit dem Kronenether 18-Krone-6 konnte aber das Yldiid in Form des Kronenetherkomplexes **Y-K@18K-6** isoliert werden und es konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (Schema 3.1.2).

Auf diese Struktur soll hier nicht weiter eingegangen werden, jedoch werden die daraus bestimmten Bindungslängen und Winkel später genutzt werden, um sie mit anderen, aus dem Yldiid hergestellten, Verbindungen zu vergleichen. Auch wenn so das Yldiid als Reinstoff erhalten werden konnte, wurde ein besserer Syntheseweg gesucht, um das für die Isolierung notwendige Äquivalent Kronenether zu umgehen.

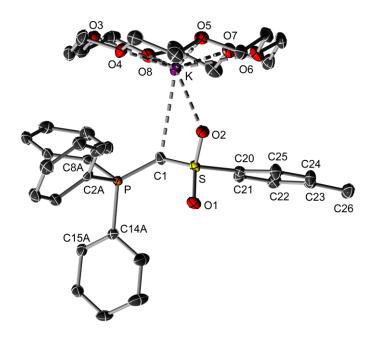


Abb. 3.1.2. Molekülstruktur von **Y-K@18K-6** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Aufgrund der Erfolge mit KHMDS wurde versucht das Yldiid mit NaHMDS zu deprotonieren um das Yldiid **Y-Na** zu erhalten (Schema 3.1.3). Nach Zugabe von NaHMDS zu einer Reaktionslösung von **Y-H** in THF konnte sofort ein Farbumschlag der vorher farblosen Lösung nach gelb beobachtet werden. Weiterhin zeigte das $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum, dass das Signal des Ylids bei $\delta_P = 13.3$ ppm verschwindet und gleichzeitig ein neues Signals bei $\delta_P = -13.5$ ppm beobachtet werden konnte. Diese starke Hochfeldverschiebung wurde bereits für die entsprechenden Lithium- und Kaliumyldiide beobachtet.

Schema 3.1.3. Synthese des Natriumyldiids Y-Na.

Versuche, das Yldiid aus dieser THF-Lösung, entweder durch Kristallisation oder durch Waschen, zu isolieren, scheiterten. Es war nicht möglich, das entstandene HMDS vollständig zu entfernen, außerdem zersetzte sich das extrem empfindliche Yldiid Y-Na in Lösung während der Aufreinigung. Es gelang schließlich, das Yldiid in reiner Form zu erhalten, indem die Reaktion in Toluol durchgeführt wurde, da Y-Na während der Reaktion ausfällt und einfach durch Filtration in reiner Form isoliert werden kann. Das Yldiid Y-Na ist ein gelber Feststoff der in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln schlecht, aber in THF gut löslich ist. Die Verbindung ist extrem empfindlich gegenüber Wasser, Sauerstoff und protischen Verbindungen. Aber unter Schutzgasatmosphäre ist das Yldiid bei

Raumtemperatur über viele Monate stabil, und selbst bei 100 °C zeigt die Verbindungen nach einer Woche weder als Feststoff, noch in THF oder Toluol signifikante Anzeichen von Zersetzung. In aromatischen Lösemitteln zeigten die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des Yldiids mehrere breite Signale, was auf Aggregatbildung in Lösung hindeutet, während in THF nur ein scharfes Signal beobachtet wurde.

Tabelle 3.1.1. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen Y-H₂, Y-H und Y-Na.

Verbindung	³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]	¹ H-NMR [ppm]	¹³ C{ ¹ H}-NMR [ppm]
Y-H ₂	16.8	$6.19 (^2 J_{HP} = 12.4 \text{ Hz})$	51.3 (${}^{1}J_{CP} = 45.9 \text{ Hz}$)
Y-H	14.2	$2.93 (^2 J_{HP} = 14.0 \text{ Hz})$	34.5 (${}^{1}J_{CP} = 123.3 \text{ Hz}$)
Y-Na	-11.1	-	41.2 (${}^{1}J_{CP}$ = 38.0 Hz)

Anhand der spektroskopischen Daten ist deutlich zu erkennen, dass die Deprotonierung am ylidischen Kohlenstoffatom stattfindet. Es ist kein Signal für das Proton am ylidischen Kohlenstoffatom zu erkennen, das im 1 H-NMR-Spektren von Ylid **Y-H** bei δ_H = 2.93 ppm zu sehen war. Gleichzeitig ist im 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum zu erkennen, dass das carbanionische Kohlenstoffatom eine Tieffeldverschiebung von δ_C = 34.5 ppm in **Y-H** zu δ_C = 41.2 ppm in **Y-Na** erfährt. Die Kopplungskonstante des Kohlenstoffs zum Phosphor reduziert sich erheblich von 1 J_{CP} = 123.3 Hz auf 1 J_{CP} = 38.0 Hz. Dieser Trend einer Tieffeldverschiebung und Reduzierung der Kopplungskonstante nach der letzten Deprotonierung wurde für viele Methandiide^[35,63] und auch in dem Yldiid von *Niecke* beobachtet.^[20]

Es konnte ein Einkristall von **Y-Na** aus THF erhalten werden, an dem eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. **Y-Na** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*T. Die so erhaltene Molekülstruktur unterscheidet sich stark von bisher erhaltenen Yldiiden. Es bildet sich ein centrosymmetrischer Cluster aus insgesamt 6 Molekülen **Y-Na** aus. (Abb. 3.1.3) Die Natriumatome und jeweils eines der Sauerstoffatome einer Sulfonyleinheit bilden hierbei zwei flächenverknüpfte Würfel. Außerdem hat jedes der carbanionischen Kohlenstoffatome einen kurzen Kontakt zu einem der Natriumatome mit durchschnittlich 2.518(5) Å. Diese Länge ist vergleichbar mit anderen literaturbekannten Natrium-Kohlenstoffbindungen.^[64]

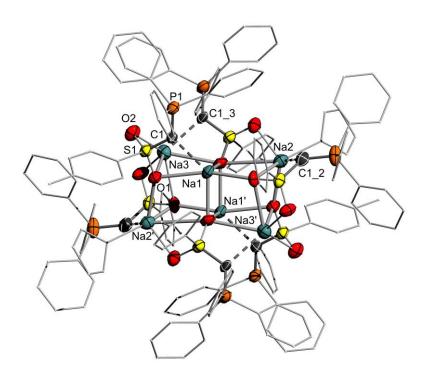


Abb. 3.1.3. Molekülstruktur von **Y-Na** im Festkörper. (Wasserstoffatome und Solvensmoleküle mit Ausnahme der koordinierenden THF-Moleküle wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1-Na1 2.537(8), P1-C1 1.641(8), S1-O1 1.482(5), S1-O2 1.457(4), O1-Na1 2.573(6), P1-C1-S1 128.5(5).

Den Rest der Koordinationssphäre des Natriums sättigen Bindungen zu den anderen Sauerstoffatomen der Sulfonyle und zwei THF-Moleküle, die an den Ecken der Würfel zu finden sind, ab. Die Bindungslängen der Yldiideinheit selbst sind generell ähnlich zu denen die bereits in der monomeren Struktur von Y-K@18K-6 gefunden wurden. Jedoch ist die Qualität der Molekülstruktur von Y-Na geringer als die von Y-K@18K-6.

3.2. Reaktivität des Yldiids mit Hauptgruppenelementen^b

Nachdem das Yldiid **Y-Na** in reiner Form erhalten wurde, konnte seine Reaktivität im Detail untersucht werden. Es wurde zuerst untersucht, wie das Yldiid mit Elektrophilen reagiert.

Schema 3.2.1. Darstellung der methylierten und fluorierten Ylide **Y-Me** und **Y-F** ausgehend vom Yldiid **Y-Na**.

Für diese Reaktionen wurde das Yldiid in THF gelöst. Die entstandene gelbe Lösung wurde mit dem entsprechenden Reagenz versetzt was zu einer sofortigen Entfärbung der Lösung führte (Schema 3.2.1). Mit dem Methylierungsreagenz Methyliodid reagiert das Yldiid **Y-Na** zum methylierten Ylid **Y-Me**. Diese Reaktivität ist identisch mit der bereits beobachteten Reaktivität der Yldiide **6** und **9**.^[16,21] Mit dem Reagenz NFSI, das eine Quelle von formalen Fluorkationen darstellt, konnte das fluorierte Ylid **Y-F** erzeugt werden. Beide Verbindungen wurden nach Umkristallisierung aus Toluol als farblose Feststoffe isoliert und Einkristalle konnten erhalten werden (Abb. 3.2.1 und Abb. 3.2.2).

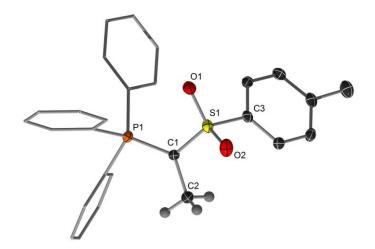


Abb. 3.2.1. Molekülstruktur von **Y-Me** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S(1)-C(1) 1.687(2), S(1)-C(3) 1.778(2), P(1)-C(1) 1.708(2), C(1)-C(2) 1.514(3), S(1)-O(1) 1.4498(15), S(1)-O(2) 1.4515(16), C(2)-C(1)-S(1) 115.57(15), C(2)-C(1)-P(1) 124.19(16), S(1)-C(1)-P(1) 120.22(12).

-

^b Reproduced with permission from: T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8542-8546. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

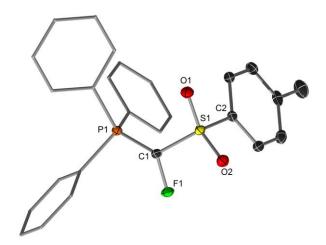


Abb. 3.2.2. Molekülstruktur von **Y-F** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S(1)-C(1) 1.7049(14), P(1)-C(1) 1.7437(13), F(1)-C(1) 1.4221(14), S(1)-O(1) 1.4451(10), S(1)-O(2) 1.4458(10) S(1)-C(2) 1.7721(14), F(1)-C(1)-S(1) 109.41(9), F(1)-C(1)-P(1) 109.06(8), S(1)-C(1)-P(1) 126.78(8).

In der Struktur des fluorierten Ylids **Y-F** ist sofort eine Besonderheit zu erkennen. Das Fluoratom zeigt signifikant aus der Ebene des P-C-S-Rückgrates heraus (Abb. 3.2.3). Für einen planaren, sp²-hybridisierten Kohlenstoff würde eine Winkelsumme der drei Substituenten von 360° erwarten werden. Dies ist auch der Wert, den man für **Y-Me** mit einer Winkelsumme von 359.98(25)° findet. Für **Y-F** beträgt die Winkelsumme aber 345.25(14)°. Es ist bekannt, dass nicht stabilisierte Ylide oft keinen planaren ylidischen Kohlenstoff besitzen,^[7,65] jedoch sollte die Sulfonylgruppe ausreichend stabilisierend sein, um einen planaren Kohlenstoff zu erhalten. Außerdem ist die C-F-Bindung, mit 1.4221(14) Å wesentlich länger als normale C-F-Bindungen (1.32-1.38 Å).^[66] Eine ähnliche Pyramidalisierung eines fluorsubstituierten, anionischen Kohlenstoffes wurde von *Olah et al.* beschrieben.^[67]

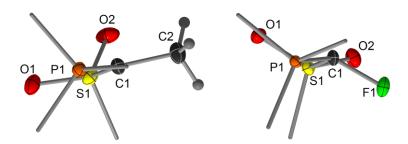


Abb. 3.2.3. Ausschnitte der Molekülstrukturen von Y-Me (links) und Y-F (rechts).

Die Autoren führten quantenchemische Rechnungen durch, um besser zu verstehen, warum der Kohlenstoff in diesen Fällen pyramidalisiert ist, und führten es vor allem auf eine stark geschwächte C-F-Bindung zurück. Ähnliche Bindungsschwächungen sind auch in

Fluor-Carbenoiden bekannt, wo sie als Anzeichen der Instabilität und des carbenartigen Charakters dieser Verbindungen interpretiert werden.^[68]

Tabelle 3.2.1. Vergleich der Bindungslängen und NMR-Daten der Verbindungen **Y-K@18K-6**, **Y-Me**, **Y-F** und **Y-H**

	Y-K@18K-6	Y-Me	Y-F	Ү-Н
P-C [Å]	1.646(2)	1.708(2)	1.7437(13)	1.700(3)
S-C [Å]	1.626(2)	1.687(2)	1.70449(14)	1.683(3)
P-C _{Ph} [Å]	1.806(2) 1.837(3) 1.861(3)	1.810(2) 1.816(2) 1.821(2)	1.7980(13) 1.8030(13) 1.8099(13)	1.793(2) 1.805(3) 1.814(3)
S-C _{Tol} [Å]	1.801(2)	1.778(2)	1.7721(14)	1.776(3)
S-O [Å]	1.477(1) 1.479(1)	1.4498(15) 1.4515(16)	1.4451(10) 1.4458(10)	1.442(2) 1.450(2)
³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]	-11.1	19.4	12.8 (² J _{PF} =38.0 Hz)	14.2
¹³ C{ ¹ H}-NMR [ppm]	41.2 $(^{1}J_{CP} = 38.0 \text{ Hz})$	34.0 $(^1J_{CP} = 129.2 \text{ Hz})$	104.3 $(^{1}J_{CP} = 108.7Hz)$	34.5 $(^{1}J_{CP} = 123.3 \text{ Hz})$

Vergleicht man die restlichen Bindungslängen in den substituierten Yliden mit dem Yldiid Y-K@18K-6, fällt auf, dass die Bindungslängen im P-C-S-Rückgrat, wie erwartet, wieder länger werden, und sind mit denen im Ylid Y-H vergleichbar, da die elektrostatische Wechselwirkung durch die geringere Ladung im Rückgrat wieder abnimmt. In Y-F sind die P-C-und S-C-Bindung nochmal signifikant länger, was durch den starken –I-Effekt des Fluors verursacht wird (Tabelle 3.2.1).

Im nächsten Schritt sollte die Reaktivität des Yldiids gegenüber Aldehyden untersucht werden. Hier würde man eine klassische Wittig-Reaktivität, oder die von *Corey* und *Bestmann* beobachteten Kaskadenreaktionen erwarten. Setzt man jedoch das Yldiid **Y-Na** mit Benzaldehyd um, so erhält man überraschenderweise die Verbindung **Y-CPhO**, in der die ursprünglich vorhandene C=O-Doppelbindung intakt blieb und formal ein Natriumhydrid während der Reaktion eliminiert wurde. Führt man die Reaktion stattdessen mit Pentafluorbenzaldehyd durch, so erhält man ebenfalls ein Produkt mit einer intakten Doppelbindung, das Aldehyd **Y-CHO** (Schema 3.2.2). Beide Produkte konnten als farblose Feststoffe isoliert und eindeutig charakterisiert werden. Sie zeigten beide im 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum die charakteristischen tieffeldverschobenen Signale für C=O-Einheiten, bei δ_{C} = 191.7 ppm für **Y-CPhO** und δ_{C} = 184.5 ppm für **Y-CHO**. Die erwarteten Wittig-Produkte mit C=C-Doppelbindungen konnten nur in sehr geringen Mengen beobachtet werden.

Schema 3.2.2. Darstellung der Ylid-substituierten Carbonylverbindungen Y-CPhO und Y-CHO.

Diese unerwartete Reaktivität von **Y-Na** mit Aldehyden lässt sich durch den starken σ - und π -Donorcharakter der Yldiide erklären. Im ersten Schritt der Reaktion greift das Yldiid als starkes Nukleophil am Kohlenstoff der C=O-Doppelbindung an und bildet ein tetraedrischen Intermediat **Int-1** (Schema 3.2.3).

Schema 3.2.3. Reaktionsmechanismus der Entstehung von YCPhO und YCHO.

Dieser Schritt ist identisch zum ersten Schritt der Wittig-Reaktion. Von diesem Intermediat findet aber keine Eliminierung von OPPh₃ und Bildung einer C=C-Doppelbindung statt, sondern es wird einer der Reste am Kohlenstoffatom des ehemaligen Aldehyds eliminiert. Dies erklärt auch die unterschiedliche Reaktivität der beiden eingesetzten Aldehyde. Mit Benzaldehyd wird aus dem Intermediat formal ein Hydrid eliminiert. Wahrscheinlich läuft der Mechanismus über eine Reduktion eines zusätzlichen Äquivalents Benzaldehyd in einer Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion ab. [69] Es konnten große Mengen Benzylalkohol in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden, die diese Vermutung untermauern. Daher sind auch zwei Äquivalente Benzaldehyd zum vollständigen Umsatz nötig. Wird Pentafluorbenzaldehyd eingesetzt, wird aus dem Intermediat Int-1 stattdessen das Pentafluorphenylanion als beste Abgangsgruppe eliminiert. [70] Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen beider Verbindungen bestätigten die beschriebene Konnektivität (Abb. 3.2.4).

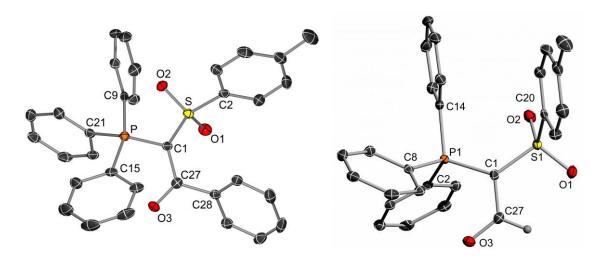


Abb. 3.2.4. Molekülstruktur von **Y-CPhO** (links) und **Y-CHO** (rechts) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **Y-CPhO**: P(1)–C(1) 1.762(3), S(1)–C(1) 1.723(2), C(1)–C(27) 1.450(3), O(3)–C(27) 1.239(3), C(27)–C(28) 1.506(3), S(1)–C(1)–P(1) 117.50(13), O(3)–C(27)–C(1) 121.4(2). **Y-CHO**: P(1)–C(1) 1.7454(12), S(1)–C(1) 1.7216(12), C(1)–C(27) 1.4238(16), C(27)–O(3) 1.2393(15), S(1)–C(1)–P(1) 124.15(7), O(3)–C(27)–C(1) 122.76(11).

Die Carbonyleinheiten befinden sich in der Festkörperstruktur in einer Ebene mit der P-C-S-Einheit, vermutlich aufgrund erheblicher π -Donierung vom freien Elektronenpaar am ylidischen Kohlenstoffatom in das π^* -Orbital der C=O-Doppelbindung (Abb. 3.2.5).

Abb. 3.2.5. Resonanzstrukturen der Verbindungen YCPhO und YCHO.

Während für Verbindung **Y-CPhO** wie erwartet nur ein einziges Signal im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum bei δ_{P} = 17.9 ppm zu erkennen ist, ist die Situation für das Formylylid **Y-CHO** anders (Abb. 3.2.6). Hier sind im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale, bei δ_{P} = 18.6 ppm und δ_{P} = 12.9 ppm, zu erkennen, die etwa im Verhältnis 1:5 vorliegen. Dieses Verhältnis konnte auch in anderen NMR-Spektren beobachtet werden. Im ^{1}H - und $^{13}C\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum konnten ebenfalls zwei Signale im Verhältnis 1:5, in dem für Aldehyde charakteristischen Verschiebungsbereichen beobachtet werden. Diese Signale sind bei Raumtemperatur breit, werden bei -40° C jedoch signifikant schärfer.

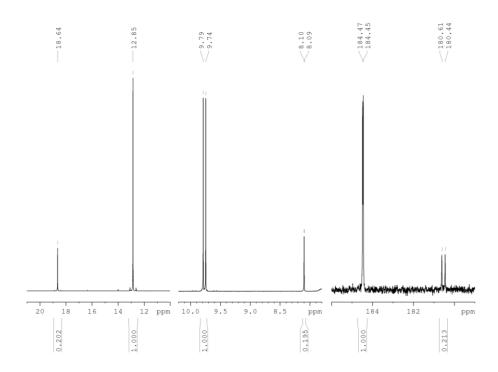


Abb. 3.2.6. Ausschnitte für den für Aldehyde typischen Verschiebungsbereich aus den ³¹P{¹H}-NMR (links), ¹H-NMR (mitte) und ¹³C{¹H}-NMR (rechts) Spektren von **Y-CHO** bei −40° C.

Interessant sind die stark unterschiedlichen Kopplungskonstanten der Atome der Aldehydeinheit zum Phosphoratom in den beiden Verbindungen, die in der Tabelle 3.2.2. aufgelistet sind. Die restlichen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden Verbindungen, die vollständig zugeordnet werden konnten, unterscheiden sich dagegen nur minimal voneinander.

Tabelle 3.2.2. NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Aldehydeinheit.

	³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]	¹ H-NMR [ppm]	¹³ C{ ¹ H}-NMR [ppm]
Y-CHO-a	12.9	9.76	184.5
1-C110-a	12.9	$(^3J_{HP} = 21.6 \text{ Hz})$	$(^2J_{CP} = 3.7 \text{ Hz})$
Ү-СНО-ь	18.6	8.09	180.5
1-0110-0		$(^3J_{HP} = 0.8 \text{ Hz})$	$(^2J_{CP} = 20.4 \text{ Hz})$

Das Auftreten der zwei Signalsätze in den NMR-Spektren lässt sich durch die Ausbildung von zwei stabilen Rotameren erklären, die aufgrund der hohen Barriere der Rotation um die C-C-Bindung zwischen dem ylidischen- und dem Carbonyl-Kohlenstoff entstehen (Abb. 3.2.7). Die daraus resultierenden stark unterschiedlichen Winkel und Bindungslängen in der Aldehydeinheit erklären die unterschiedlichen Kopplungskonstanten. Das Hauptisomer **Y-CHO-a**, in der die Carbonylfunktion *cis* zur Phosphoniumeinheit steht, entspricht dem Isomer, das im Festkörper gefunden wurde.

Abb. 3.2.7. Isomere von Y-CHO in Lösung.

Für **Y-CPhO** sind solche Rotationsisomere nicht zu sehen, da die zusätzliche Abstoßung zwischen des großen Phenylresten am Keton und der Phosphoniumgruppe zu groß ist und dieses Isomer energetisch zu ungünstig ist. Das Vorhandensein solcher Rotationsisomere ist für andere Formylalkyliden-phosphorane und ähnliche Verbindungen bereits bekannt.^[71]

3.3. Ylid-stabilisierte Phospheniumkationen

Setzt man das Yldiid **Y-Na** mit einem Äquivalent Phosphortrichlorid um, so erhält man unter Eliminierung von Natriumchlorid direkt das Ylid-substituierte Chlorphosphan **Y-PCl**₂ (Schema 3.3.1). Aus diesem kann mit einem weiteren Äquivalent Yldiid **Y-Na** das zweifach Ylid-substituierte Phosphan **Y**₂-**PCI** erhalten werden. Die direkte Synthese von **Y**₂-**PCI** aus **Y-Na** und 0.5 Äquivalenten PCl₃ ist auch möglich, jedoch sind die Ausbeuten bei der schrittweisen Synthese höher. Beide Chlorphosphane, **Y-PCl**₂ und **Y**₂-**PCI** konnten als farblose Feststoffe isoliert und charakterisiert werden. Im ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der Verbindungen sind sowohl chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne als auch die Kopplung zwischen ihnen zu sehen. Verbindung **Y-PCI**₂ zeigt für die Phosphoniumeinheit ein Dubletts bei $\delta_P = 19.7$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ² $J_{PP} = 110.4$ Hz, während für die Dichlorphosphaneinheit nur ein breites Signal bei $\delta_P = 158.0$ ppm zu erkennen ist. Das ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der Verbindung **Y**₂-**PCI** zeigt ebenfalls ein Dublett für die Phosphoniumeinheit, bei $\delta_P = 22.2$ ppm, das Chlorphosphan ist jedoch ein Triplett bei $\delta_P = 88.5$ ppm und die Kopplungskonstante zwischen den Kernen beträgt ² $J_{PP} = 178.9$ Hz

Schema 3.3.1. Synthese der Ylid-substituierten Chlorphosphane Y-PCI₂ und Y₂-PCI.

Durch Diffusion von Toluol in eine gesättigte Lösung von **Y-PCI**² in Dichlormethan, bzw durch Diffusion von Benzol in eine gesättigte Lösung von **Y**₂-**PCI** in Dichlormethan konnte Einkristalle beider Verbindungen erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisierten im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P1. Abb. 3.3.1. zeigt die Molekülstruktur beider Chlorphosphane und Tabelle 3.3.1. enthält die wichtigen Strukturparameter.

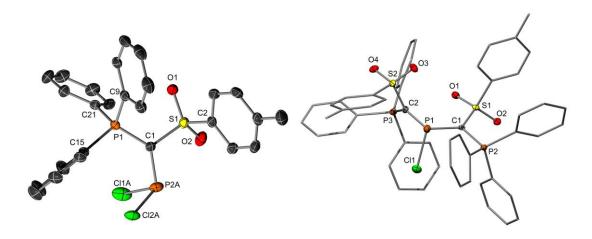


Abb. 3.3.1. Molekülstruktur von **Y-PCl₂** (links) und **Y₂-PCl** (rechts) (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Molekülstrukturen beider Verbindungen zeigten, dass die Chloratome immer noch an das Phosphoratom gebunden sind (Abb. 3.3.1). Auch in Y₂-PCI tritt keine spontane Bindungsdissoziation auf. Das ist im Kontrast zu den von *Nöth et al.* synthetisierten Verbindungen 57a-c, bei denen sich spontan Phospheniumkationen bildeten. Der Grund hierfür müssen die stark elektronenziehenden Sulfonylgruppen sein, die das Phospheniumkation destabilisieren.

Tabelle 3.3.1. Vergleich der Bindungslängen, Bindungswinkel und NMR-Daten der Verbindungen **Y-PCI**₂ und **Y**₂-**PCI**.

	Y-PCI ₂	Y ₂ -PCI
P+-C [Å]	1.7421(17)	1.725(3) 1.733(3)
S-C [Å]	1.7300(17)	1.691(3) 1.709(3)
C-P _{CI} [Å]	1.7464(18)	1.798(3) 1.762(3)
P-CI [Å]	2.0830(8) 2.1125(11)	2.1199(11)
P-C-P [°]	132.06(11)	116.22(14) 135.01(16)
³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]	19.7 (d), 158.0 (br) $^2J_{PP} = 110.4 \text{ Hz}$	22.2 (d), 88.5 (t) ${}^{2}J_{PP} = 178.9 \text{ Hz}$

Auch die P-Cl-Bindungslängen sind nicht signifikant länger als normale P-Cl-Einfachbindungen, was ein Anzeichen für eine beginnende Dissoziation wäre.^[72] Es wurde versucht, durch Chloridabstraktion dennoch ein Phospheniumsalz aus dieser Verbindung zu erzeugen. Phospheniumsalze zeigen üblicherweise ein stark tieffeldverschobenes Signal im

³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, oft bei 300-400 ppm. Bei der Zugabe von AlCl₃ zu **Y₂-PCI** entsteht stattdessen eine Verbindung, welche sich im ³¹P{¹H}-NMR durch drei Dubletts von Dubletts auszeichnet, was darauf hindeutet, dass die vorher identischen Phosphoniumgruppen nun chemisch unterschiedlich sind. Die Verbindung konnte leider nicht sauber isoliert und charakterisiert werden, aber aufgrund der NMR-Daten konnte ein Strukturvorschlag erarbeitet werden (Schema 3.3.2).

Schema 3.3.2. Synthese von 82-H über Intermediat Int-2.

In der Reaktion findet zuerst die erwartete Chloridabstraktion statt, das entstandene Phospheniumsalz Int-2 ist aber aufgrund der elektronenziehenden Sulfonylgruppen nicht ausreichend durch die Ylidgruppen stabilisiert und reagiert durch C-H-Aktivierung an der *ortho*-Position eines der Phenylringe der Triphenylphosphoniumgruppe. Solche formalen C-H-Aktivierungen sind für viele niedervalente Phosphorverbindungen bekannt.^[73] In den meisten Fällen ist das Produkt dieser Aktivierung eine formale 1,1-Addition, bei der das Kohlenstoffatom und das Proton nun am Phosphoratom gebunden sind. Im Falle von 82-H befindet sich das Proton jedoch an der Kohlenstoffbrücke eines der Ylide.

In der Reaktion von Y₂-PCI mit Methyllithium war das Hauptprodukt überraschenderweise eine Verbindung die 82-H spektroskopisch sehr ähnelte (Schema 3.3.3). Im ³¹P{¹H}-NMR wurden ebenfalls drei Dubletts von Dubletts mit ähnlichen Kopplungskonstanten wie in der Verbindung 82-H beobachtet und auch das ¹H-NMR-Spektrum war so ähnlich, dass davon auszugehen war, dass es sich hierbei um strukturell verwandte Verbindungen handelte.

Schema 3.3.3. Synthese von 82.

Auch diese Verbindung konnte leider nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden, aufgrund der NMR-Daten wird aber angenommen, dass es sich um **82** handelt, das Produkt der Deprotonierung von **82-H**. Hierbei wirkt Methyllithium sowohl als Base als auch als Reagenz zur Chloridabstraktion. Der genaue Mechanismus konnte aber nicht bestimmt werden. Es ist sowohl vorstellbar, dass zuerst **82-H** gebildet wird, was dann vom Methylanion deprotoniert wird, oder dass zuerst eine nukleophile Substitution zu einem Methylsubstituierten Phosphan eintritt und diese Verbindung dann unter Verlust von Methan zu **82** zerfällt.

Abb. 3.3.2. Vergleich der ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **82-H** und **82**.

Betrachtet man die ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten zwischen den Phosphoratomen der beiden Verbindungen **82-H** und **82**, so erkennt man deutlich den Effekt der Deprotonierung (Abb. 3.3.2). Die Verschiebung der beiden dem Proton benachbarten Phosphoratome wird durch die Deprotonierung deutlich hochfeldverschoben, während die Kopplungskonstante zwischen den beiden zunimmt. Weitere Versuche zu Herstellung von Phospheniumkationen wurden aufgrund der Instabilität dieser Verbindungen, sowie aus Zeitgründen nicht unternommen.

3.4. Ylid-stabilisierte Silylene

Es gibt verschiedene Synthesewege um Silylene zu erhalten,^[74] wobei der am häufigsten benutze Syntheseweg die Reduktion eines Dihalosilans darstellt.

Schema 3.4.1. Synthese des Ylid-substituierten Silans Y-SiCl₂Ph.

Zu Herstellung eines solchen Dihalosilans wurde das Yldiid **Y-Na** mit Phenyltrichlorsilan umgesetzt (Schema 3.4.1). Unter einfacher nukleophiler Substitution entsteht so das Ylidsubstituierte Silan **Y-SiCl₂Ph**. Zusätzlich zum Peak im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_{P} = 16.9$ ppm konnte im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta_{Si} = -7.8$ ppm mit einer Kopplungskonstante zum Phosphoratom von $^{2}J_{SiP} = 19.4$ Hz beobachtet werden. Es konnte ebenfalls ein Einkristall durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **Y-SiCl₂Ph** in Dichlormethan erhalten werden und die erhaltene Molekülstruktur bestätigte die vermutete Konnektivität der Atome (Abb. 3.4.1).

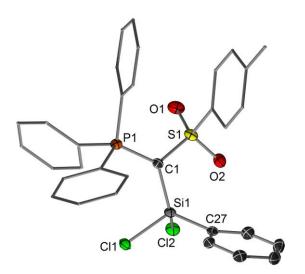


Abb. 3.4.1. Molekülstruktur von **Y-SiCl₂Ph** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S(1)–C(1) 1.706(2), P(1)–C(1) 1.729(2), Si(1)–C(1) 1.811(2), Si(1)–C(27) 1.860(2), Cl(1)–Si(1) 2.0824(8), Cl(2)–Si(1) 2.0703(8), S(1)–C(1)–P(1) 119.33(12), C(1)–Si(1)–C(27) 118.53(9), Cl(2)–Si(1)–Cl(1) 101.51(3).

Versuche, das Silan mit einer Reihe starker Reduktionsmittel zu reduzieren, scheiterten. Weder mit Kalium, Kaliumgraphit oder Lithiumnaphthalid war eine selektive Umsetzung zu einem Silylen möglich (Schema 3.4.2).

Schema 3.4.2. Versuche zur Herstellung eines Silylens durch Reduktion von Y-SiCl₂Ph.

Bei den Reduktionsversuchen mit Lithiumnaphthalid konnte jedoch eine interessante Beobachtung gemacht werden. Wurde die Lithiumnaphthalid-Lösung in THF, die selbst eine intensiv grüne Farbe hat, langsam zu Y-SiCl₂Ph bei −78° C in THF zugetropft, so wurde die Lösung nach einiger Zeit tief rot. Diese Farbe blieb bestehen, solange die Lösung kalt blieb, schlug aber beim Aufwärmen in braun um und es konnten lediglich Zersetzungsprodukte isoliert werden. Es ist aber möglich, dass bei tiefen Temperaturen doch ein Silylen entstanden ist, das aufgrund der unzureichenden Stabilisierung durch nur ein Ylid aber nicht bei Raumtemperatur stabil ist.

Aufgrund dessen wurde versucht, ein zweifach Ylid-substituiertes Silan herzustellen (Schema 3.4.3).

Schema 3.4.3. Versuche zur Synthese von Diylid-substituierten Silanen Y2SiCl2 und Y2SiBr2

Versuche, diese Verbindungen herzustellen, scheiterten aber; weder mit Tetrachlorsilan noch mit Tetrabromsilan konnten die Diylid-substituierten Silane hergestellt werden. Die Reaktionen verliefen wenig selektiv und nur Zerfallsprodukte konnten beobachtet werden. Auch Versuche, diese Reaktion analog zur Herstellung von Y2PCI über Y-PCI2 zweistufig durchzuführen, scheiterten ebenfalls.

3.5. Ylid-stabilisierte Borkationen^c

Borkationen werden in drei Verbindungsklassen unterteilt, abhängig von der Anzahl der am Bor gebundenen neutralen Donoren. Ohne zusätzliche Donoren werden diese Verbindungen als Boriniumkationen bezeichnet, die formal zwei unbesetzte p-Orbitale am Bor tragen. Wenn eines, bzw. beide dieser freien Orbitale mit einem neutralen Donorliganden abgesättigt werden entstehen Borenium-, bzw. Boroniumkationen.^[75]

Abb. 3.5.1. Struktur der verschiedenen Klassen von Borkationen.

Diese extrem elektronenarmen Verbindungen sind von großem Interesse, unter anderem als Katalysatoren.^[76] Es gibt aufgrund ihrer extremen Reaktivität aber nur wenige isolierte Beispiele.^[77]

Setzt man das Yldiid **Y-Na** mit einer BH₃-Lösung in THF um, so erhält man nach Umkristallisation aus Toluol einen farblosen Feststoff, der im $^{31}P\{^{1}H]$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung von $\delta_P = 23.8$ ppm zeigte. Anstatt wie zu erwarten in einer einfachen Additionsreaktion zu einem Borat zu kommen, findet stattdessen eine mehrstufige Reaktion statt, deren Mechanismus nicht genau erforscht werden konnte (Schema 3.5.1).

Schema 3.5.1. Synthese des Ylid-substituierten Boran Y_2 -BH.

Das Produkt dieser Reaktion ist das zweifach Ylid-substituierte Boran **Y**₂-**BH**. In der Reaktion reagiert BH₃ sowohl als Elektrophil als auch als Reagenz zur Hydridabstraktion, da während der Reaktion ein Äquivalent NaBH₄ entsteht. Zur vollständigen Reaktion zu **Y**₂-**BH** sind deswegen auch 1.5 Äquivalente BH₃ notwendig. Interessanterweise war es nicht möglich, durch eine geänderte Stöchiometrie das ein- oder dreifach Ylid-substituierte Boran herzustellen. Ein Unterschuss von BH₃ führte nur zu unreagiertem **Y-Na** und **Y**₂-**BH**.

39

^c Reproduced from T. Scherpf, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3275–3279. This work is licensed under the CC BY-NC-ND 4.0 License. To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

Es konnten Einkristall von Y_2 -BH durch Diffusion von Benzol in eine gesättigte Dichlormethanlösung erhalten werden und die Molekülstruktur bestimmt werden (Abb. 3.5.2). Das Boran liegt als Monomer vor und die Ylideinheiten und B-H-Funktion sind annähernd coplanar zueinander angeordnet. Dies deute auf einen erheblichen Anteil von π-Delokalisierung über das freie Orbital des Boratoms hin. Die B-C-Bindungen sind mit 1.513(4) Å und 1.528(4) Å kürzer als erwartet für B-C-Einfachbindungen, [66] was ebenfalls auf einen teilweisen Doppelbindungscharakter dieser Bindungen hinweist. Quantenchemische Rechnungen weisen ebenfalls auf diese Interaktion hin. Das HOMO-1 und das LUMO repräsentieren jeweils die π-bindende und π-antibindende Interaktion zwischen den freiem Orbital am Boratom und dem Elektronenpaar am ylidischen Kohlenstoffatom.

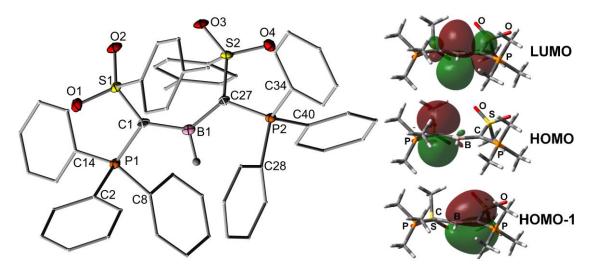


Abb. 3.5.2. Molekülstruktur (links) und Kohn-Sham-Orbitale eines Modellsystems von Y_2 -BH (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: S(1)–C(1) 1.711(2), P(1)–C(1) 1.731(2), C(1)–B(1) 1.528(4), P(2)–C(27) 1.743(2), S(2)–C(27) 1.709(2), B(1)–C(27) 1.513(4), B(1)–C(1)–S(1) 125.29(18), S(2)–C(27)–P(2) 112.62(14), C(27)–B(1)–C(1) 131.9(2).

Um nun ein Borkation zu erzeugen, muss das Hydrid vom Boratom in Y_2 -BH entfernt werden. Hierfür wurden zuerst Tritylsalze mit schwach koordinierenden Anionen verwendet. Trityl PF₆ oder Trityl BF₄ führten nur zur Zersetzung. Mit größeren, noch unreaktiveren Anionen wie BArF₄, BArCl₄ oder B(C₆F₅)₄ konnte nach Erhitzen auf 50° C für 16h im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein neues, breites Signal bei δ_P = 12.5 ppm beobachtet werden (Schema 3.5.2).

Schema 3.5.2. Synthese der Borkationen Y₂-B-a-d.

Das Verschwinden des breiten 1 H-NMR-Signales für das ans Boratom gebundene Proton und die Entstehung eines Äquivalentes Triphenylmethans bestätigten die erfolgreiche Hydridabstraktion. Interessanterweise konnte das Hydrid auch mit der extrem starken, neutralen Lewisbase $B(C_6F_5)_3$ entfernt werden, was impliziert, dass das entstandene Borkation eine geringere Hydridaffinität als $B(C_6F_5)_3$ selbst hat (Schema 3.5.2).

Obwohl die Reaktionen sehr selektiv verliefen und der Umsatz zum Produkt laut NMR-Spektroskopie über 90% betrug, scheiterten alle Versuche, die so entstandenen Salze zu isolieren. Sie konnten nicht kristallisiert werden, sondern bildeten, vermutlich aufgrund der sehr großen Gegenionen Öle. Deshalb konnten entstandene Nebenprodukte nicht abgetrennt werden. Um sie zu isolieren, wurde ein Anionenaustausch durchgeführt.

Schema 3.5.3. Synthese von Y_2 -B-e.

Hierfür wurde das große, gut lösliche BAr^F₄ mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat durch das kleine Hexafluorophosphat ersetzt (Schema 3.5.3). **Y₂-B-e** konnte dadurch bei tiefen Temperaturen kristallisiert und von Nebenprodukten abgetrennt werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Dichlormethan-Lösung von **Y₂-B-e** bei −30 °C konnten Einkristalle dieser Verbindung erhalten werden. In der Molekülstruktur ist ersichtlich, dass es sich bei **Y₂-B-e** nicht um ein Borinium, sondern um ein Borenium handelt, da einer der Sauerstoffe einer Sulfonyleinheit eine dative Bindung zum Boratom ausbildet (Abb. 3.5.3). Ein ähnliches Strukturmotiv einer solchen Sulfonylkoordination an ein Borkation in einem Vierring wurde von bereits von *Tsuno et al.* beobachtet.^[78]

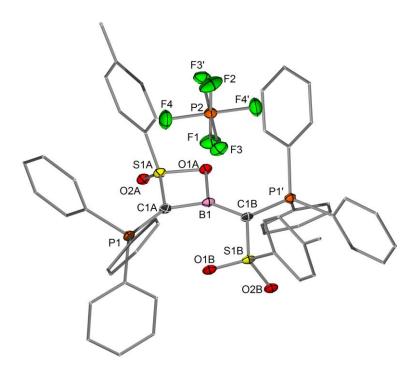


Abb. 3.5.3. Molekülstruktur von Y_2 -B-e. (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–C(1A) 1.676(8), C(1A)–S(1A) 1.669(6), C(1A)–B(1) 1.510(9), P(1)–C(1B) 1.781(8), C(1B)–S(1B) 1.701(6), C(1B)–B(1) 1.481(7), O(1A)–B(1) 1.493(6), S(1A)–O(1A) 1.592(5), S(1A)–C(1A)–P(1) 124.3(4), S(1B)–C(1B)–P(1) 119.4(3)

Die Bindungslängen der zentralen C-B-C-Einheit nehmen durch die Hydridabstraktion von Y₂-BH zu Y₂-B-e erheblich ab, was ein Zeichen für einen nochmals erhöhten Grad an π-Delokalisation ist (Tabelle 3.5.1). Hierbei ist die exocyclische C-B-Bindung wesentlich kürzer als die C-B-Bindung, die Teil des Vierrings ist. Der B-O-Abstand des koordinierenden Sulfonyls ist mit 1.493(6) Å wesentlich länger als normale B-O-Einfachbindungen,^[79] was entweder darauf zurückzuführen ist, dass diese Bindung nur eine schwache dative Bindung darstellt oder aufgrund der Spannung im viergliedrigen Ring aufgeweitet wird.

Trotz des erhöhten Grades an π -Delokalisation ergeben quantenchemische Rechnungen, dass Y_2 -B immer noch ein Borkation ist. So ist noch immer eine positive Ladung am Bor und das LUMO ist fast vollständig am Boratom lokalisiert. Die π -Bindungen zum Boratom sind aufgrund der starken Stabilisierung negativer Ladungen im Ylid stark polarisiert (Abb. 3.5.4).

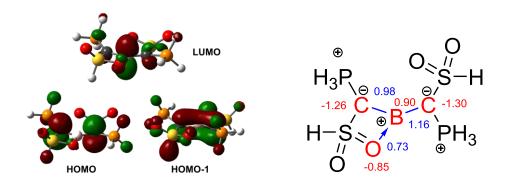


Abb. 3.5.4. Kohn-Sham Orbitale (links) und Bindungsordnung (WBI) und NBO-Ladungen (rechts) eines Modellsystems von **Y**₂**-B**.

Sollte diese Struktur auch in Lösung vorliegen, stimmt sie jedoch nicht mit den NMR-Daten überein. Die beiden Phosphoratome von **Y**₂-**B-e** sind im Festkörper chemisch deutlich unterschiedlich und sollten als zwei unterschiedliche Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zu sehen sein. Deswegen wurden VT-NMR-Studien an der Verbindung **Y**₂-**B**-**e** durchgeführt (Abb. 3.5.5).

Tabelle 3.5.1. Vergleich der Bindungslängen, Bindungswinkel und NMR-Daten der Verbindungen Y_2 -BH und Y_2 -B-e.

	Y ₂ BH	Y ₂ B-e
P+-C [Å]	1.731(2) 1.743(2)	1.676(8) 1.781(8)
S-C [Å]	1.709(2) 1.711(2)	1.669(6) 1.701(6)
C-B [Å]	1.513(4) 1.528(4)	1.481(7) 1.510(9)
B-O [Å]	-	1.493(6)
C-B-C [°]	131.9(2)	144.0(5)
³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]	23.8	12.5
¹¹ B{ ¹ H}-NMR [ppm]	47.8	40.3

Kühlt man eine Lösung in CD_2Cl_2 langsam ab, so verschwindet das breite Signal im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_P=12.3$ ppm völlig und es erscheinen ab -40 °C zwei neue Singletts bei $\delta_P=8.4$ ppm und $\delta_P=16.0$ ppm. Weiteres Abkühlen führt zu einer erneuten Aufspaltung der Signale in zwei Signalsätze im Verhältnis von 7:3.

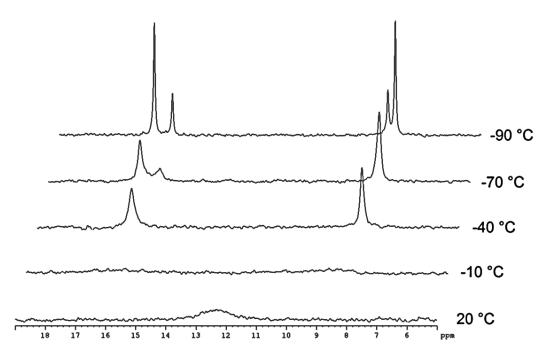


Abb. 3.5.5. VT-³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von Borenium **Y**₂-**B-e** in CD₂Cl₂.

Es findet vermutlich eine Oszillation statt, bei der das Boratom abwechselnd von beiden Sulfonylgruppen koordiniert wird. Diese Bewegung ist bei Raumtemperatur schnell, was erklärt, warum nur ein breiter Signalsatz für beide Ylidgruppen in ³¹P{¹H}-NMR- und ¹H-NMR-Spektren beobachtet wird. Bei –40°C ist diese Bewegung auf der NMR-Zeitskala langsam und beide chemisch verschiedenen Phosphoratome sind als scharfe Signale aufgelöst. Beim weiteren Abkühlen wird vermutlich die Rotation um die C-S-Bindung des freien, nicht an das Boratom koordinierten Sulfonyls ebenfalls auf der NMR-Zeitskala langsam, so dass zwei Rotationsisomere mit leicht unterschiedlichen Energien in Lösung vorliegen, bei denen die Tolylgruppen entweder *syn* oder *anti* zueinander stehen (Abb. 3.5.6).

Abb. 3.5.6. Isomere von Y2-B in Lösung

Diese fluktuierende Struktur ist auch in der Kristallstruktur dieser Verbindung zu erkennen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P2/n, wobei die C_2 -Achsen die beiden Ylide aufeinander abbilden. Da das Molekül selbst jedoch nicht C_2 -symmetrisch ist, ist das Molekül fehlgeordnet und beide möglichen Positionen des Boratoms treten auf (Abb.

3.5.7). Im Kristall ist nur die *syn*-Anordnung der Tolylgruppen vorhanden, da diese Interaktionen mit dem Hexafluorophosphat-Gegenion aufweisen.

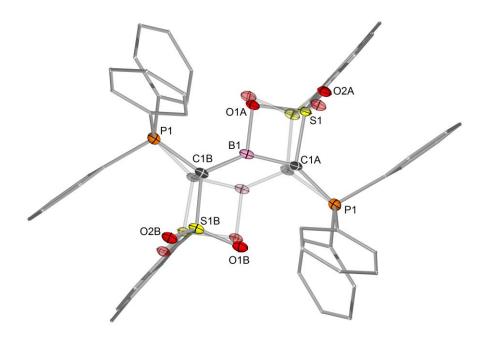


Abb. 3.5.7. Molekülstruktur von Y_2 -B-e mit beiden möglichen Positionen für die fehlgeordneten Atome.

Nachdem das Boreniumkation Y_2 -B-e nun erfolgreich isoliert werden konnte, wurde seine Reaktivität genauer untersucht, wobei zunächst einfache Lewisbasen eingesetzt wurden. Mit DMAP bildet sich sofort ein Addukt, hierbei wird aber kein Boronium erzeugt, sondern die Lewisbase ersetzt das am Boratom gebundene Sauerstoffatom (Schema 3.5.4). Der Grund für diese Reaktivität ist vermutlich vor allem die Ringspannung des viergliedrigen Rings.

Schema 3.5.4. Darstellung des DMAP-Komplexes Y2-B-La.

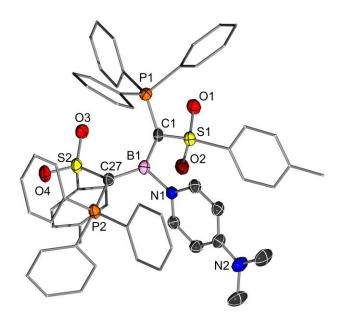


Abb. 3.5.8. Molekülstruktur von Y_2 -B-La. (Wasserstoffatome, Gegenion PF $_6$ - und Solvensmoleküle wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–C(1) 1.744(3), S(1)–C(1) 1.734(3), B(1)–C(1) 1.528(4), P(2)–C(27) 1.758(3), S(2)–C(27) 1.738(2), B(1)–C(27) 1.522(4), N(1)–B(1) 1.543(3), S(1)–C(1)–P(1) 114.61(14), S(2)–C(27)–P(2) 110.26(13), C(27)–B(1)–C(1) 133.0(2), C(1)–B(1)–N(1) 111.8(2), C(27)–B(1)–N(1) 115.1(2).

Es konnte eine Kristallstruktur von **Y₂-B-La** erhalten werden (Abb. 3.5.8). Aufgrund des hohen sterischen Anspruches um das Boratom sind die Ylide nicht mehr in einer Ebene mit dem Boratom (Diederwinkel P-C-B-C: 41.4(4)°, 20.5(2)°).

Mit schwächeren Lewisbasen bildet das Borenium ebenfalls Addukte. Hier war eine Isolierung der Addukte jedoch nicht möglich, da hier Gleichgewichtsreaktionen vorlagen (Schema 3.5.5). Beim Versuch, die Addukte zu isolieren, bildete sich immer das Borenium **Y₂-B-e** zurück.

Schema 3.5.5. Gleichgewicht der Adduktbildung zu Y2-B-Lb-d.

Trotzdem konnten Kristalle von den Addukten Y_2 -B-Lb und Y_2 -B-Lc durch Kristallisation mit einem Überschuss der Lewisbase bei -30° C erhalten werden (Abb. 3.5.9).

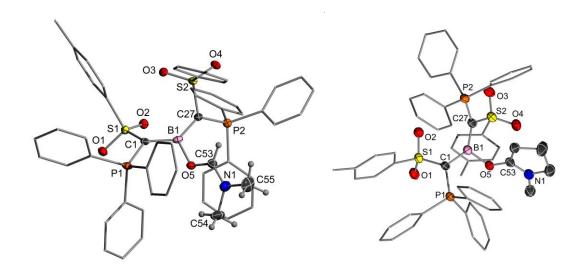


Abb. 3.5.9. Molekülstruktur von Y_2 -B-Lb und Y_2 -B-Lc. (Wasserstoffatome und Gegenion PF₆⁻ wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthalts-wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Y_2 -B-Lb: P(1)–C(1) 1.750(2), S(1)–C(1) 1.720(2), C(1)–B(1) 1.512(3), P(2)–C(27) 1.735(2), S(2)–C(27) 1.714(2), B(1)–C(27) 1.522(3), B(1)–O(5) 1.478(3), O(5)–C(53) 1.295(2), S(1)–C(1)–P(1) 114.39(12), S(2)–C(27)–P(2) 113.28(12), C(1)–B(1)–C(27) 132.20(19), C(53)–O(5)–B(1) 121.81(17). Y_2 -B-Lc: P(1)–C(1) 1.764(3), S(1)–C(1) 1.718(3), C(1)–B(1) 1.509(4), P(2)–C(27) 1.731(3), S(2)–C(27) 1.714(3), C(27)–B(1) 1.542(4), O(5)–B(1) 1.477(4), O(5)–C(53) 1.305(4), S(1)–C(1)–P(1) 116.77(15), S(2)–C(27)–P(2) 114.89(16), C(1)–B(1)–C(27) 134.6(3), C(53)–O(5)–B(1) 128.4(2).

Die Struktur dieser Addukte ist sehr ähnlich zu dem bereits diskutierten DMAP-Addukt, mit nur einer koordinierender Lewissäure und keiner Bindung des Borkations zu einem der Sulfonylsauerstoffatome (Tabelle 3.5.2).

Tabelle 3.5.2. Vergleich der Bindungslängen, Bindungswinkel und NMR-Daten der Verbindungen **Y₂-B-e**, **Y₂-B-La**, **Y₂-B-Lb** und **Y₂-B-Lc**.

	Y ₂ -B-e	Y ₂ -B-La	Y ₂ -B-Lb	Y ₂ -B-Lc
P+-C [Å]	1.676(8) 1.781(8)	1.744(3) 1.758(3)	1.735(2) 1.750(2)	1.731(3) 1.764(3)
S-C [Å]	1.669(6) 1.701(6)	1.734(3) 1.738(2)	1.714(2) 1.720(2)	1.714(3) 1.718(3)
C-B [Å]	1.481(7) 1.510(9)	1.522(4) 1.528(4)	1.512(3) 1.522(3)	1.509(4) 1.542(4)
B-L [Å]	1.493(6)	1.543(3)	1.478(3)	1.477(4)
C-B-C [°]	144.0(5)	133.0(2)	132.20(19)	134.6(3)
³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]	12.5	20.3	21.0	20.7

Mit schwächeren Lewisbasen, wie Ketonen oder Estern oder sterisch anspruchsvolleren Lewisbase, wie *o*-Xylidin, Acridin, oder Trimethylphosphan zeigte das Boreniumkation keine Reaktion.

Schema 3.5.6. Darstellung von Y₂-BF ausgehend von Y₂-B-e oder Y-Na.

Bei der Umsetzung mit Kaliumfluorid fand der Angriff eines Fluorids mit Bildung des fluorierten Boranes **Y**₂-**BF** statt (Schema 3.5.6). Diese Verbindung konnte auch über die Reaktion des Yldiids **Y-Na** mit BF₃·OEt₂ hergestellt werden. Die selektive Bildung des zweifach Ylid-substituierten Borans und die Bildung von NaBF₄ als Nebenprodukt findet analog zur bereits diskutierten Reaktion des Yldiids mit BH₃ statt. Es ist zu vermuten, dass diese beiden Reaktionen über einen ähnlichen Mechanismus ablaufen.

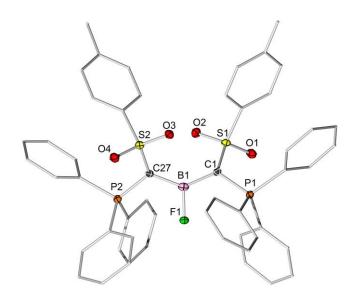


Abb. 3.5.10. Molekülstruktur von **Y₂-BF** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–C(1) 1.7351(17), S(1)–C(1) 1.7033(17), B(1)–C(1) 1.531(3), P(2)–C(27) 1.7329(17), S(2)–C(27) 1.7082(17), B(1)–C(27) 1.527(3), F(1)–B(1) 1.387(2), S(1)–C(1)–P(1) 115.07(10), S(2)–C(27)–P(2) 113.82(10), C(27)–B(1)–C(1) 135.63(16), F(1)–B(1)–C(1) 112.16(15), F(1)–B(1)–C(27) 112.20(15).

In der Festkörperstruktur von Y_2 -BF ist das Boratom wieder trigonal planar umgeben (Abb. 3.5.10). Die kurze B-F-Bindung von 1.387(2) Å spricht für eine signifikante π -Interaktion zwischen diesen Atomen.

Mit primären und sekundären Aminen zeigt das Boreniumkation eine völlig andere Reaktivität, bei der ein kompletter Austausch der am Boratom gebundenen Liganden stattfindet. Die beiden Ylideinheiten werden als Ylid Y-H und Phosphoniumsalz Y-H₂ freigesetzt und werden durch drei Amine substituiert. Für diese Reaktion wurde das Hexafluorophosphat-Anion wieder gegen ein großes, nicht koordinierendes Anion ausgetauscht, da die Reaktionen mit Y₂-B-e weniger selektiv waren. Hierzu wurden äquimolare Mengen von Y₂-B-e mit NaBArF₄ versetzt und das ausgefallene NaPF₆ wurde abfiltriert. Mit Nitroanilin und Anilin bilden sich so die Aminoborane 83a und 83b. Auch mit dem sekundären Amin Diethylamin bildeten sich das Aminoboran 83c, mit Pyrrol entstand jedoch das Borat 83d (Schema 3.5.7). Von der Verbindunge 83a war es möglich, eine Kristallstruktur durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung zu erhalten (Abb. 3.5.11).

Schema 3.5.7. Herstellung der Aminoborane 83a-c und des Aminoborats 83d.

Insgesamt konnte insbesondere mit der Isolierung des Borkations Y_2B die Donorstärke des metallierten Ylids und seine Anwendbarkeit in der Stabilisierung elektronenarmer Spezies unter Beweis gestellt werden. Dies verspricht weitere Einsatzgebiete für das Yldiid Y-Na, bestätigt aber auch die Möglichkeit, dass anderen Yldiide als solche stabilisierenden Gruppen eingesetzt werden könnten.

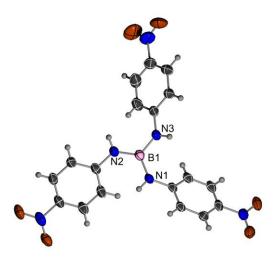


Abb. 3.5.11. Molekülstruktur von **83a** (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B(1)–N(1) 1.432(3), B(1)–N(2) 1.436(3), B(1)–N(3) 1.439(2).

3.6. Yldiid-basierte Alkylidenkomplexe

Im Anschluss wurde versucht, Yldiid-basierte Alkylidenkomplexe direkt durch Reaktion eines Yldiids mit Übergangsmetallkomplexen herzustellen. Sowohl die Reaktion mit Rhodiumcarbonylchlorid zum Komplex Y-Rh(CO)₂ als auch die Reaktion mit [Ru(*p*-Cymol)Cl₂]₂ zum Komplex Y-Ru(Cym)Cl verliefen nicht selektiv. Aus den komplexen Reaktionsgemischen konnten auch keine Verbindungen isoliert werden (Schema 3.6.1).

Schema 3.6.1. Syntheseversuche zu den Alkylidenkomplexen Y-Rh(CO)₂ und Y-Ru(Cym)CI.

Die Reaktion mit dem Goldkomplex Ph₃PAuCl hingegen verlief selektiv, und es bildete sich, unter Abspaltung von Natriumchlorid der Alkylidenkomplex **Y-AuPPh**₃ (Schema 3.6.2). Die Verbindung konnte als farbloser Feststoff isoliert werden und zeigte im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_P = 35.9$ ppm und $\delta_P = 23.9$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ³ $J_{PP}=5.5$ Hz zwischen den beiden Phosphorkernen.

Schema 3.6.2. Herstellung des Alkylidenkomplexes Y-AuPPh₃.

Im ¹H-NMR-Spektrum konnten bei Raumtemperatur zwar die Signale der Tolylgruppe und der am Gold gebundenen Triphenylphosphangruppe als scharfe Signale beobachtetet werden, die Signale der Triphenylphosphoniumeinheit hingegen waren nicht vorhanden. Daher wurden VT-NMR-Spektren der Verbindung aufgenommen. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum war keine Veränderung erkennbar, die bereits bei Raumtemperatur scharfen Signale änderten sich nicht. Im ¹H-NMR-Spektrum hingegen wurden beim Abkühlen die vorher fehlenden Signale der Triphenylphosphoniumeinheit sichtbar. Diese sind zuerst breit, werden aber bei −20°C scharf (Abb. 3.6.1). Normalerweise sind die Signalsätze der drei Phenylgruppen an einer Triphenylphosphoniumeinheit chemisch identisch. Für die

Verbindung **Y-AuPPh**₃ ist das aber nicht der Fall und drei chemisch unterschiedliche Phenylgruppen können im ¹H-NMR-Spektrum bei −20 °C identifiziert werden.

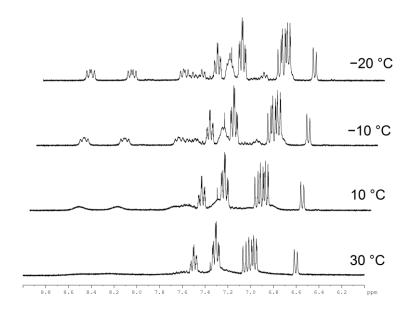


Abb. 3.6.1. VT-1H-NMR-Spektren von Y-AuPPh₃ in CD₂Cl₂.

Diese Beobachtungen, dass die Phenylgruppen der Triphenylphosphoniumeinheit chemisch unterschiedlich sind und bei Raumtemperatur nur sehr breite Signale zeigen, während das Signal des Phosphorkernes der Triphenylphosphoniumeinheit selbst, unabhängig von der Temperatur, scharf ist, impliziert, dass die Rotation um die P–C Bindung zwischen dem Phosphoratom der Phosphoniumeinheit und dem ylidischen Kohlenstoffatom auf der NMR-Zeitskala langsam ist, und eine hohe Energiebarriere haben muss. Ein möglicher Grund für diese langsame Rotation ist eine Gold-π-Interaktion zwischen dem Goldatom und einer der Phenylgruppen. Solche Interaktionen werden oft in Kristallstrukturen beobachtet, sind aber normalerweise sehr schwach. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass die sterische Abstoßung zwischen den Phenylgruppen der Phosphoniumgruppe und dem Goldatom groß ist und die Rotation deswegen eine hohe Barriere hat (Abb. 3.6.2).

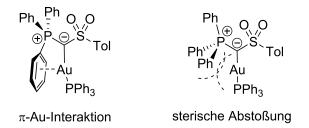


Abb. 3.6.2. π -Au-Interaktion und sterische Abstoßung in Komplex **Y-AuPPh**₃.

Leider konnten keine Einkristalle von Komplex **Y-AuPPh**₃ erhalten werden, die eine Aufklärung der genauen Bindungssituation im Komplex und ein besseres Verständnis der Gründe für die beobachtete langsame Rotation erlaubten.

Setzt man die Verbindung **Y-AuPPh**₃ mit einem weiteren Äquivalent Ph₃PAuCl um, so erhält man in Lösung den Digoldkomplex **Y-(AuPPh**₃)₂-a (Schema 3.6.3). Diese Verbindung befindet sich aber im Gleichgewicht mit dem Startmaterial und reagiert beim Versuch der Aufreinigung zurück zu den Edukten. Durch Austausch des Chloridanions mit Natriumtetrafluoroborat konnte die Verbindung **Y-(AuPPh**₃)₂-b erhalten werden, die nach Abfiltrieren des entstandenen Natriumchlorids nicht mehr zurückreagieren kann. Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum der Verbindung ist die Phosphoniumeinheit nun als Triplett bei $\delta_P = 26.5$ ppm und die Triphenylphosphangruppe als Dubletts bei $\delta_P = 36.5$ ppm zu finden. Die Kopplungskonstante beträgt $^{3}J_{PP} = 4.3$ Hz.

Schema 3.6.3. Synthese der Digoldkomplexe Y-(AuPPh₃)₂-a und Y-(AuPPh₃)₂-b.

Obwohl der Digoldkomplex Y-(AuPPh₃)₂-b als stabile Verbindung vorlag, konnte er leider nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden. Weitere Versuche, die erwähnten Alkylidenkomplexe oder ähnliche Verbindungen herzustellen, wurden aus Zeitgründen eingestellt. Dennoch zeigten die erfolgreiche Synthesen von Y-AuPPh₃ und Y-(AuPPh₃)₂, dass das Yldiid Y-Na ein geeigneter Ligand für Übergangsmetallkomplexe ist und dass die Synthese von Alkylidenkomplexen ausgehend von Y-Na erfolgreich sein kann. Genau wie bei den Bisyliden, stehen beide freien Elektronenpaare des Yldiides für die Ausbildung von Metall-Kohlenstoffbindungen zur Verfügung.

3.7. Die Synthese Ylid-substituierter Phosphaned

Wie bereits von *Bertrand et al.* in der Synthese von Verbindung **53c** gezeigt wurde, können Yldiide direkt mit Chlorphosphanen zu Ylid-substituierten Phosphanen umgesetzt werden. Ylid-substituierte Phosphane sind als Liganden für Übergangsmetallkatalyse sehr interessant, es gibt aber nur wenige literaturbekannte Beispiele. Deswegen wurde diese Synthese auch mit dem Yldiid **Y-Na** durchgeführt (Schema 3.7.1). Setzt man eine THF-Lösung von **Y-Na** mit Chlordiphenylphosphan um, so entfärbt sich diese sofort und nach Umkristallisation aus Toluol konnte **Y-PPh2** in guten Ausbeuten als farbloser Feststoff erhalten werden. Die Verbindung zeigt im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta_{P} = 23.0$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP} = 56.5$ Hz und ein breites Signal bei $\delta_{P} = -8.0$ ppm für die Diphenylphosphaneinheit. Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung von **Y-PPh2** konnten Einkristalle erhalten werden und röntgenkristallographisch untersucht werden (Abb. 3.7.1).

Schema 3.7.1. Synthese des Ylid-substituierten Phosphans Y-PPh2 aus dem Yldiid Y-Na.

Es sollten auch Ylid-substituierte Phosphane mit Alkylresten am Phosphan hergestellt werden, da Alkylphosphane meist bessere Eigenschaften in der Katalyse zeigen.^[81] Die Reaktionen des Yldiids **Y-Na** mit Chlordicyclohexylphosphan zum Ylid-substituierten Phosphan **Y-PCy**₂ und mit Diisopropylchlorphosphan zu Verbindung **Y-PiPr**₂ wurden analog zur Synthese von **Y-PPh**₂ durchgeführt. **Y-PCy**₂ konnte als farbloser Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden, für **Y-PiPr**₂ war dies leider nicht möglich. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren beider Verbindungen sind komplex und werden im Anschluss im Detail besprochen. Von beiden Verbindungen konnten durch Abdampfen gesättigter THF-Lösungen Einkristalle erhalten werden (Abb. 3.7.1 und Abb. 3.7.2).

-

^d Reproduced from: T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12859-12864. This work is licensed under the CC BY-NC-ND 4.0 License. To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

Schema 3.7.2. Synthese der Ylid-substituierten Phosphane Y-PCy2 und Y-PiPr2.

Die Dimethyl-substituierte Verbindung **Y-PMe**² konnte ebenfalls erhalten werden. Sie wurde jedoch nicht direkt ausgehend vom Yldiid **Y-Na** hergestellt, da das hierfür benötigte Dimethylchlorphosphan nicht kommerziell erhältlich ist und nur über eine mehrstufige Synthese hergestellt werden kann.^[82] Stattdessen wurde das Chlorphosphan **Y-PCl**² mit Methyllithium umgesetzt, um das Ylid-substituierte Phosphan **Y-PMe**² zu erhalten (Schema 3.7.3). Diese Verbindung wurde als farbloser Feststoff erhalten und konnte vollständig charakterisiert werden. Für Röntgenstrukturanalyse konnten geeignete Kristalle erhalten werden. Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum zeigte die Verbindung zwei Dubletts bei δ_P = -46.3 ppm und δ_P = 23.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 146.6 Hz.

Schema 3.7.3. Synthese des Ylid-substituierten Phosphans Y-PMe₂.

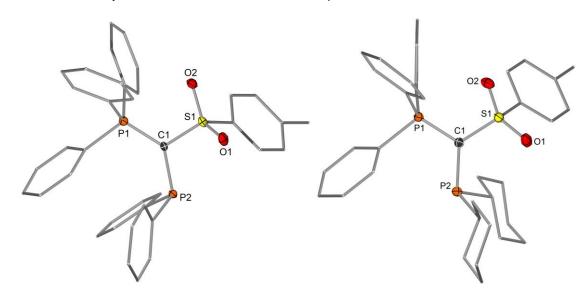


Abb. 3.7.1. Molekülstruktur von **Y-PPh**₂ und **Y-PCy**₂ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **Y-PPh**₂: C(1)–P(1) 1.730(3), P(2)–C(1) 1.787(3), S(1)–C(1) 1.715(3), S(1)–C(1)–P(1) 115.24(15), P(1)–C(1)–P(2) 132.11(16); **Y-PCy**₂: C(1)–P(1) 1.726(3), C(1)–P(2) 1.816(3), S(1)–C(1) 1.717(3), S(1)–C(1)–P(1) 114.63(19), P(1)–C(1)–P(2) 119.46(18).

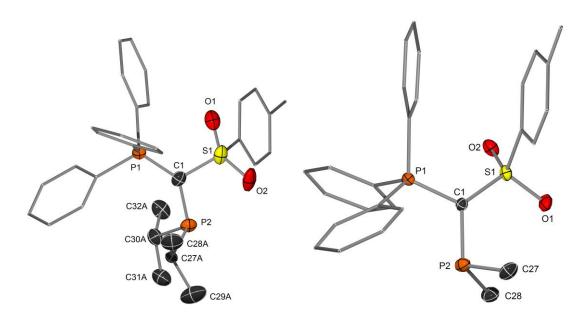


Abb. 3.7.2. Molekülstruktur von **Y-PiPr**₂ und **Y-PMe**₂ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **Y-PiPr**₂: P(1)–C(1) 1.728(3), C(1)–P(2A) 1.741(3), S(1)–C(1) 1.711(3), S(1)–C(1)–P(1) 113.62(16), P(1)–C(1)–P(2A) 136.80(18); **Y-PMe**₂: C(1)–P(1) 1.722(2), C(1)–P(2) 1.811(2), C(1)–S(1) 1.708(2), S(1)–C(1)–P(1) 117.85(12), P(1)–C(1)–P(2) 114.87(11).

Durch diese beiden Synthesewege, die Reaktion des Yldiids **Y-Na** mit einem Chlorphosphan, oder Umsetzung von **Y-PCI**² mit Alkyllithium oder Grignard-Verbindungen sollten, zusätzlich zu den hier beschriebenen Verbindungen eine Vielzahl unterschiedlicher Ylidsubstituierter Phosphane zugänglich sein.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung Y-PCy₂ sind, nicht wie erwartet zwei Dubletts für die beiden chemisch unterschiedlichen Phosphorkerne zu sehen, sondern jeweils zwei Paare von Dubletts mit zwei unterschiedlichen Kopplungskonstanten (Abb. 3.7.3). Der Grund für die beiden Signalsätze im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum dieser Verbindung ist die Existenz von stabilen Rotationsisomeren. Aufgrund der Abstoßung der beiden freien Elektronenpaare am ylidischen Kohlenstoffatom und dem freien Elektronenpaar am Phosphan gibt es hier nur zwei stabile Konformere, nämlich die, bei denen die Orbitale der beiden freien Elektronenpaare genau orthogonal zueinander stehen. In syn-Y-PCy2 zeigt das freie Elektronenpaar am Phosphan in die gleiche Richtung wie die Triphenylphosphoniumeinheit. Für diese Rotamer sind im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_{p} = -5.8$ und $\delta_p = 25.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 164.3$ Hz zu sehen. Für das andere Isomer anti-Y-PCy2 in dem die Phosphaneinheit um 180° gedreht ist, betragen die chemischen Verschiebungen im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum $\delta_{p}=3.1$ ppm und $\delta_{p}=20.2$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^{2}J_{PP} = 40.3$ Hz. Das Verhältnis der beiden Konformere beträgt bei Raumtemperatur in THF-d⁸ etwa syn:anti = 80:20. Das anti-Isomer ist vermutlich, aufgrund von sterischer Abstoßung energetisch ungünstiger, da die Cyclohexylgruppen hier räumlich näher an der großen Triphenylphosphoniumeinheit sind. Das *syn*-Isomer, das in Lösung das Hauptkonformer war, ist auch das Isomer, das in der Festkörperstruktur von **Y-PCy**² gefunden wurde (Abb. 3.7.1).

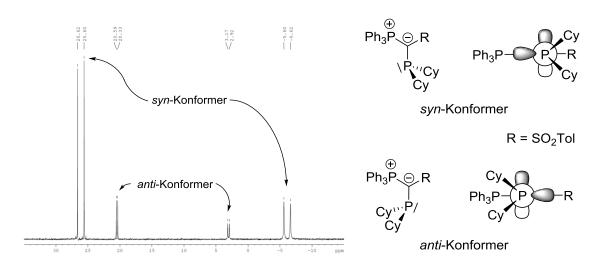


Abb. 3.7.3. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **Y-PCy**₂ (links) und Lewis-Formeln und Newman-Projektion von *syn*-**Y-PCy**₂ und *anti*-**Y-PCy**₂.

Für die Verbindung Y-PiPr₂ wurde ein sehr ähnliches ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet. Das Konformer syn-Y-PiPr₂ zeigt zwei Dubletts bei $\delta_D = 5.3$ ppm und $\delta_D = 25.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ²J_{PP} = 157.4 Hz und das Konformer anti-Y-PiPr₂ zeigt Dubletts bei $\delta_p = 14.5$ ppm und $\delta_p = 20.8$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 38.7$ Hz. Das Verhältnis der beiden Konformere beträgt, genau wie bei Y-PCy₂, etwa syn:anti = 80:20. Für Verbindung Y-PMe₂ wurde, nur ein einziger, scharfer Signalsatz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum gefunden. Dies war auch der Fall für das Ylid-substituierte Phosphan Y-**PPh₂** bei Raumtemperatur, jedoch waren die Signale dieser Verbindung stark verbreitert. Deswegen wurden für Y-PPh₂ VT-³¹P{¹H}-NMR-Spektren aufgenommen. Beim Erwärmen werden die zuvor breiten Signale schärfer und gehen bei 55 °C in zwei scharfe Dubletts über. Auch die Kopplungskonstante wird mit der Temperatur größer, und erreicht ${}^{2}J_{PP}$ = 85.5 Hz bei 55 °C. Beim Abkühlen verbreitern sich die Signale zuerst und bei −40 °C sind schließlich zwei Signalsätze zu erkennen, die den syn- und anti-Konformeren entsprechen. Das syn-Konformer zeigt Signale bei δ_{D} = -11.8 ppm und δ_{D} = 23.8 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{PP}$ = 169.4 Hz, während das *anti*-Konformer Signale bei δ_P = -6.9 ppm und δ_p = 22.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP}$ = 37.9 Hz zeigt. Das Verhältnis der Isomere ist für diese Verbindung syn: anti 45:55. Das anti-Konformer ist in Y-PPh₂ also in Lösung energetisch etwas günstiger als das syn-Konformer. Der Grund hierfür ist vermutlich eine π - π -Wechselwirkung oder Dispersionswechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen am Phosphan und den Phenylgruppen an der

Phosphoniumgruppe. Das erklärt auch, warum das *anti*-Konformer in der Kristallstruktur von **Y-PPh₂** gefunden wurde (Abb. 3.7.1).

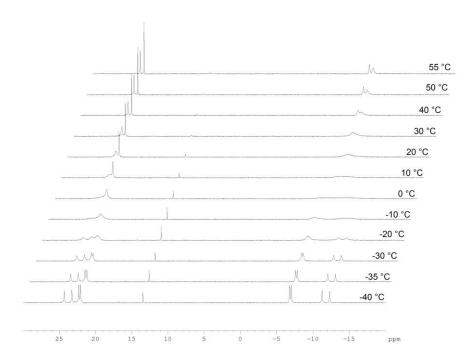


Abb. 3.7.4. VT-31P{1H}-NMR-Spektren von Y-PPh2 in d8-THF.

Da in der Verbindung **Y-PCy**² bereits bei Raumtemperatur beide Konformere klar getrennt vorliegen, wurden auch hier VT-³¹P{¹H}-NMR-Spektren aufgenommen, um zu sehen, ob bei höheren Temperaturen auch eine Koaleszenz zu einer einzigen Verbindung auftritt (Abb. 3.7.5). Es trat, wie erwartet, bei Erwärmung eine starke Verbreiterung der Signale ein, doch selbst bei 70 °C trat noch keine Koaleszenz auf.

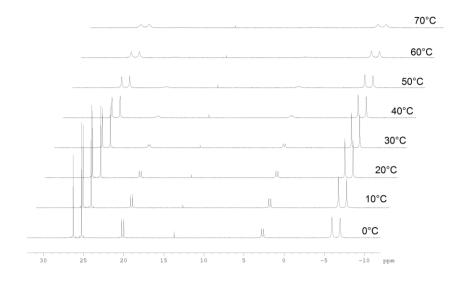


Abb. 3.7.5. $VT^{-31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **Y-PCy**₂ in d⁸-THF.

Wie bereits erwähnt, sind die verschiedenen Konformere auch im Festkörper vorhanden. Die Verbindungen Y-PCy2 und Y-PMe2 treten als syn-Konformere auf, die Verbindung Y-PPh₂ als anti-Konformer. In der Festkörperstruktur von Y-PiPr₂ treten beide Konformere als Fehlordnung auf (Abb. 3.7.6). Während in der Kristallstruktur von Y-PiPr2 das Ylidrücknicht fehlgeordnet ist, sind zwei unterschiedliche Orientierungen Diisopropylphosphaneinheit zu erkennen. Die beiden Orientierung entsprechen den bereits diskutierten syn- und anti-Konformeren und das Verhältnis beträgt syn:anti 45:55. Das Verhältnis der beiden Konformere ist im Festkörper deutlich anders als in Lösung, dies ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Eine andere Verbindung, in der beide Konformere im Festkörper zu erkennen sind, ist das vorher diskutierte Chlorphosphan Y-PCI₂ (Abb. 3.7.6). Auch hier treten zwei unterschiedliche, um etwa 180° gegeneinander gedrehte Orientierungen der Dichlorphosphaneinheit als Fehlordnung im Kristall auf. Das Konformerenverhältnis beträgt syn:anti 10:90. Interessanterweise wurden für diese Verbindung aber keine zwei Konformere in Lösung beobachtet. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigte aber sehr breite Signale, sodass davon auszugehen ist, dass wie für die Verbindung Y-PPh2 auch die Koaleszenztemperatur unter Raumtemperatur liegt und beim Abkühlen beide Konformere sichtbar werden.

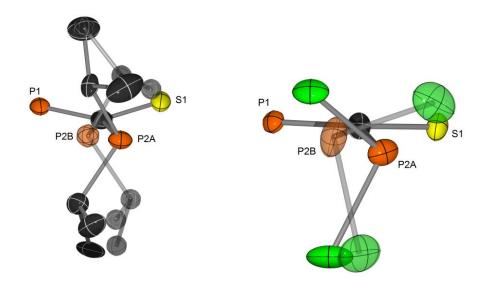
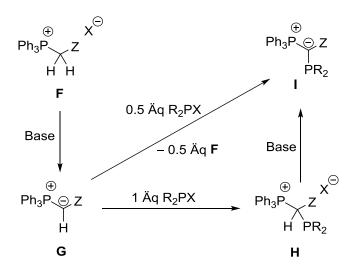


Abb. 3.7.6. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von Y-PiPr2 und Y-PCl2.

Zusätzlich zu verschiedenen Substituenten am Phosphan sollten auch Ylid-substituierte Phosphane mit unterschiedlichen Substituenten im Ylidrückgrat synthetisiert werden. Die bisher eingesetzte Sulyfonylgruppe ist stark elektronenziehend, was auch die Elektronendichte an der Phosphaneinheit reduziert. Für viele katalytische Anwendungen sind aber elektronenreiche Phosphane besonders geeignet. Der Einsatz neutraler oder elektronenschiebender Gruppen sollte es ermöglichen, solche sehr elektronenreiche Phosphane zu

erzeugen. Wenn aber keine stark anionenstabilisierende Gruppe am ylidischen Kohlenstoffatom vorhanden ist, ist die Synthese und Isolierung eines Yldiids aufgrund seiner Instabilität vermutlich kaum möglich. Deswegen musste eine alternative Syntheseroute für diese Verbindungen gefunden werden. *Issleib* und *Lindner* stellten bereits 1966 eine Reihe Ylid-substituierter Phosphane her. ^[83] Die von ihnen entwickelten Synthesen starten immer von den Phosphoniumsalzen **F**, die mit einer Base zu den Yliden **G** deprotoniert werden. Dieses Ylid kann dann mit einem Äquivalent Halophosphan zum α-Phosphino-substituierten Phosphoniumsalz **H** umgesetzt werden, was nach Deprotonierung mit einem Äquivalent Base zum Ylid-substituierten Phosphan **I** führt. Alternativ kann das Ylid, mit einem halben Äquivalent Halophosphan direkt zum gewünschten Ylid-substituierten Phosphan **I** umgesetzt werden. Hierbei wirkt das Ylid **G** sowohl als Nukleophil, das das Halophosphan angreift, als auch als Base, die das als Intermediat gebildete **H** in einer Umylidierung deprotoniert (Schema 3.7.4). ^[84]



Schema 3.7.4. Allgemeine Synthesewege zu Ylid-substituierten Phosphanen.

Welcher der beiden Synthesewege genutzt wird, ist von vielen Faktoren abhängig. Die relative Acidität der Verbindungen **G**, **H** und **I**, die stark vom genauen Substitutionsmuster abhängt, ist entscheidend. Wenn z.B. **I** eine wesentlich stärkere Base als **G** ist, ist der direkte Weg nicht möglich und es bildet sich selektiv **H**, das dann mit einer stärkeren Base deprotoniert werden muss. Es ist aber auch möglich, dass **H** so schnell von **G** deprotoniert wird, dass eine Isolierung von **H** über diesen Weg ausgeschlossen ist. Meist ist es aber möglich, durch Wahl der Äquivalente, Lösungsmittel, Additionsreihenfolge und anderer Reaktionsparameter, beide Reaktionswege zu beschreiten. Auch ist zu beachten, dass über den direkten Weg die Hälfte des eingesetzten Ylids **G** zurück zum Phosphoniumsalz **F** und nicht zum Produkt reagiert. Somit ist diese Reaktion weniger geeignet, wenn das Ylid eine teure oder schwer zu synthetisierende Verbindung ist. Es ist aber auch möglich,

F wieder zurückzugewinnen und in weiteren Reaktionen einzusetzen. Es ist auch wichtig, dass keines der gezeigten Intermediate isoliert werden muss. Auch wenn es prinzipiell möglich ist, die Ylide **G** oder die α-Phosphino-substituierten Phosphoniumsalze **H** zu isolieren und zu charakterisieren, ist dies oft unnötig. Stattdessen können die Reaktionen als Eintopfsynthesen durchgeführt werden, die von den Phosphoniumsalzen **F** ausgehen und daraus in einer Reaktion direkt die Ylid-substituierten Phosphane **I** bilden.

Zuerst mussten die Phosphoniumsalze mit dem gewünschten Substituentenmuster hergestellt werden. Hierfür wurde in allen Fällen Triphenylphosphan mit dem entsprechenden Alkyliodid umgesetzt (Schema 3.7.5). Die literaturbekannten Verbindungen wurden alle als farblose Feststoffe isoliert und charakterisiert. [85–87]

PPh₃

$$\begin{array}{c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\$$

Schema 3.7.5. Synthese der Phosphoniumsalze Y_{Me} - H_2 , Y_{Si} - H_2 und Y_{tBu} - H_2 .

Die Synthese der beiden Ylid-substituierten Phosphane Y_{Me}-PCy₂ und Y_{Si}-PCy₂ verlief sehr ähnlich. In beiden Fällen wurde das Phosphoniumsalz zuerst mit Kaliumhydrid in THF deprotoniert, die erhaltene Lösung wurde filtriert und zu einer Ioddicyclohexylphosphan-Lösung in Toluol gegeben. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen und schließlich mit KHMDS in THF deprotoniert. Die Produkte konnten nach Umkristallisation aus Hexan als Feststoffe erhalten werden und beide Verbindungen konnten vollständig charakterisiert werden.

Schema 3.7.6. Synthese der Ylid-substituierten Phosphane Y_{Me}-PCy₂ und Y_{Si}-PCy₂.

Die Verbindung Y_{Me} - PCy_2 wurde als oranger Feststoff erhalten. Diese Verbindung wurde bereits von *Issleib* und *Lindner* hergestellt.^[83] Sie zeigt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_P = 2.5$ ppm und $\delta_P = 25.4$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ² $J_{PP} = 177.2$ Hz. Es gibt weder Anzeichen für einen zweiten Signalsatz noch eine Verbreiterung

der Signale, die auf das Vorhandensein eines zweiten Konformers hindeuten würden. Vermutlich ist das *anti*-Konformer aufgrund des großen Unterschieds des sterischen Anspruches der Triphenylphosphoniumeinheit und der Methylgruppe energetisch so ungünstig, dass in Lösung nur das *syn*-Konformer vorliegt. Verbindung \mathbf{Y}_{Si} - $\mathbf{PCy_2}$ hingegen, die als gelber Feststoff isoliert wurde, zeigt im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum wieder beide Konformere. Das *syn*-Konformer besitzt zwei Dubletts bei δ_P = 12.8 ppm und δ_P = 29.1 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 172.2 Hz und das *anti*-Konformer besitzt ebenfalls zwei Dubletts bei δ_P = 8.3 ppm und δ_P = 19.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 37.2 Hz. Das Konformerenverhältnis beträgt in einer d 8 -THF-Lösung *syn:anti* = 70:30. Von beiden Verbindungen konnten durch langsames Abdampfen von gesättigten Pentanlösungen Einkristalle erhalten werden (Abb. 3.7.7). Beide Verbindungen liegen in diesen Kristallstrukturen exklusiv als *syn*-Konformere vor.

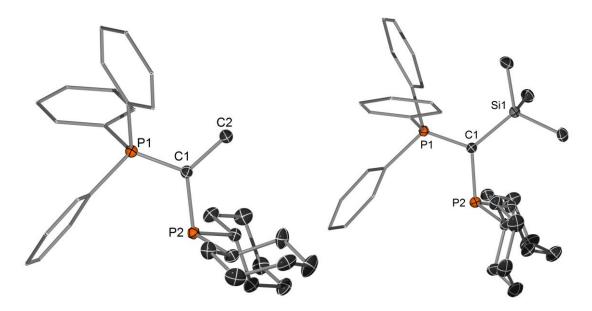


Abb. 3.7.7. Molekülstruktur von Y_{Me} - PCy_2 und Y_{Si} - PCy_2 (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Y_{Me} - PCy_2 : P(1)-C(1) 1.6903(11), C(1)-P(2) 1.7852(12), C(1)-C(2) 1.5270(15), P(1)-C(1)-C(2) 117.40(9), P(1)-C(1)-P(2) 117.04(6); Y_{Si} - PCy_2 : P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-P(1)-

Die Synthese der *tert*-Butyl-substituierten Verbindung Y_{tBu}-PCy₂ verlief weniger erfolgreich. Die Deprotonierung des Phosphoniumsalzes Y_{tBu}-H₂ funktionierte gut, aber die Reaktion mit einem Halophosphan führte fast ausschließlich zu unerwünschten Nebenprodukten (Schema 3.7.7). Vermutlich ist das Ylid durch den großen *tert*-Butyl-Substituenten sterisch zu anspruchsvoll, um an einem Halophosphan anzugreifen. Unabhängig von der Reaktionsführung und den benutzten Reagenzien, wurden immer nur Spuren des Produktes gefunden. Durch mehrfaches Waschen und Umkristallisieren konnten dennoch geringe Mengen eines Produktes erhalten werden, welches größtenteils aus

 \mathbf{Y}_{tBu} - $\mathbf{PCy_2}$ bestand. Leider konnten nicht alle Verunreinigungen entfernt werden und das Produkt konnte nicht vollständig isoliert und charakterisiert werden. Dennoch konnten aus dem 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum des Rohprodukts die chemischen Verschiebungen der beiden Konformere ermittelt werden. Das *syn*-Konformer zeigt zwei Dubletts bei $\delta_P = 6.2$ ppm und $\delta_P = 21.1$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP} = 227.0$ Hz und die Signale des *anti*-Konformers sind bei $\delta_P = 12.7$ ppm und $\delta_P = 13.5$ ppm zu finden, mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP} = 55.7$ Hz. Das Konformerenverhältnis beträgt hier *syn:anti* = 40:60. \mathbf{Y}_{tBu} - $\mathbf{PCy_2}$ ist damit die einzige Verbindung, in der das *anti*-Konformer in Lösung stabiler ist, was darauf zurückzuführen ist, dass die sterische Abstoßung einer *tert*-Butylgruppe größer als die einer Triphenylphosphoniumgruppe ist. Es konnten durch langsames Abdampfen einer Hexanlösung des Rohproduktes Einkristalle von \mathbf{Y}_{tBu} - $\mathbf{PCy_2}$ erhalten werden (Abb. 3.7.8). In der Molekülstruktur ist nun ausschließlich das *syn*-Konformer zu sehen, obwohl dies in Lösung das energetisch ungünstigere Konformer war.

Schema 3.7.7. Versuchte Synthese von Y_{tBu} - PCy_2 .

Neben den einfach Ylid-substituierten Phosphanen konnte auch das Diylid-substituierte Phosphan (Y_{Me})₂-PCy hergestellt werden. Hierfür wurde das Phosphoniumsalz Y_{Me}-H₂ zuerst wieder mit Kaliumhydrid deprotoniert. Dann wurden 0.25 Äquivalente Dichlorcyclohexylphosphan zugegeben. In einer zweifachen nukleophilen Substitution und anschließender Deprotonierung wird so das Produkt (Y_{Me})₂-PCy erhalten, welches nach anschließender Umkristallisation aus Cyclohexan als roter Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte (Schema 3.7.8).

Schema 3.7.8. Synthese des Diylid-substituierten Phosphans (YMe)2-PCy.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung $(Y_{Me})_2$ -PCy waren, wie für Y_{Me} -PCy₂ auch keine Anzeichen für Konformationsisomere erkennbar. Die Verbindung zeigt ein Triplett bei $\delta_P = -20.3$ ppm und ein Dublett bei $\delta_P = 19.5$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 174.9$ Hz. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten Hexanlösung von $(Y_{Me})_2$ -PCy

konnten Einkristalle erhalten werden und röntgenkristallographisch untersucht wurden (Abb. 3.7.8). In der Molekülstruktur sind beide Ylide, wie erwartet, jeweils in der *syn*-Konformation zu finden, aber interessanterweise befindet sich das Phosphan am Cyclohexanrest in axialer Position. Für gewöhnlich befinden sich Substituenten an einem einfach substituierten Cyclohexanring immer in äquatorialer Position. Das ist aber vermutlich nur ein Packungseffekt im Festkörper, da das ¹H-NMR-Spektrum keine Auffälligkeiten für die Protonen am Cyclohexylsubstituenten zeigt und in Lösung wahrscheinlich die günstigere äquatoriale Position vorliegt.

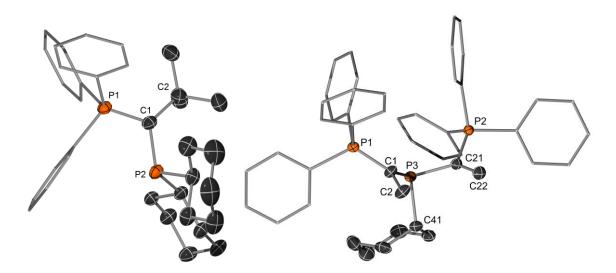


Abb. 3.7.8. Molekülstruktur von Y_{tBu} -PCy₂ und $(Y_{Me})_2$ -PCy (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Y_{tBu} -PCy₂: P(1)–C(1) 1.710(2), P(2)–C(1) 1.806(2), C(1)–C(2) 1.568(3), C(2)–C(1)–P(1) 121.13(14), P(1)–C(1)–P(2) 111.36(12); $(Y_{Me})_2$ -PCy: P(1)–C(1) 1.6849(15), P(2)–C(21) 1.6834(15), P(3)–C(1) 1.7910(15), P(3)–C(21) 1.8021(15), C(1)–C(2) 1.529(2), C(21)–C(22) 1.521(2), C(2)–C(1)–P(1) 117.24(11), C(22)–C(21)–P(2) 118.92(11), P(1)–C(1)–P(3) 117.84(8), P(2)–C(21)–P(3) 114.79(8).

In Tabelle 3.7.1 sind noch einmal alle wichtigen kristallographischen und NMR-spektroskopischen Daten der in dieser Arbeit synthetisierten Ylid-substituierten Phosphane aufgelistet. Beim Vergleich der Verbindungen fallen sofort einige Trends auf. So ist die P–C-Bindung zwischen dem Phosphonium-Phosphoratom und dem ylidischen Kohlenstoffatom in den Sulfonyl-substituierten Verbindungen wesentlich länger als in den Phosphanen mit anderen Substituenten im Rückgrat. In den Ylid-substituierten Phosphanen ohne Sulfonylgruppen im Rückgrat ist die negative Ladung am ylidischen Kohlenstoffatom wesentlich größer. Deswegen ist die elektrostatische Interaktion mit dem positiv geladenem Phosphoniumrest stärker und die Bindung kürzer. Die *syn-* und *anti-*Konformere konnten im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum anhand ihrer ²J_{PP}-Kopplungskonstante eindeutig unterschieden werden, da diese Kopplung stark von den genauen Bindungslängen und Bindungswinkeln abhängt. Dadurch kann das Konformerenverhältnis von Ylid-

substituierten Phosphanen aus den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bestimmt werden. Das Konformerenverhältnis selbst scheint vor allem vom sterischen Anspruch der Gruppe im Ylidrückgrat abzuhängen. Während für einen kleinen Rest wie Methyl ausschließlich das *syn*-Konformer beobachtet wurde steigt der Anteil des *anti*-Konformers mit der Größe des Substituenten im Rückgrat stetig an. Die Höhe der Rotationsbarriere wiederum scheint stark vom sterischen Anspruch den Substituenten am Phosphan abzuhängen. Für Cyclohexylreste war die Rotationsbarriere so hoch, dass selbst bei 70 °C noch keine Koaleszenz erreicht wurde. Für die kleineren Phenylreste war die Koaleszenztemperatur bei etwa 0 °C und für Methylreste noch niedriger. Somit kann durch Wahl des Substitutionsmusters ein großer Einfluss auf das Konformerenverhältnis und die Rotationsbarriere ausgeübt werden.

Tabelle 3.7.1: Vergleich der Bindungslängen, Bindungswinkel und NMR-Daten aller in dieser Arbeit hergestellten Ylid-substituierten Phosphane

	Y-PPh ₂	Y-PCy ₂	Y-P/Pr ₂	Y-PMe ₂	Y-PCI ₂	$Y_{\text{Me}}PCy_2$	Y _{Si} -PCy ₂	Y _{tBu} -PCy ₂	(Y _{Me}) ₂ -PCy
P1-C1 [Å]	1.730(3)	1.726(3)	1.728(3)	1.722(2)	1.7421(17)	1.6903(11)	1.6981(10)	1.710(2)	1.6849(15) 1.6834(15)
C1-Z [Å]	1.715(3)	1.717(3)	1.711(3)	1.708(2)	1.7300(17)	1.5270(15)	1.8540(11)	1.568(3)	1.529(2) 1.521(2)
P1-C1-Z [°]	115.24(15)	114.63(19)	113.62(16)	117.85(12)	115.52(10)	117.40(9)	120.81(6)	121.13(14)	117.24(11) 118.92(11)
C1-P2 (syn) [Å]	ı	1.816(3)	1.931(3)	1.811(2)	1.859(15)	1.7852(12)	1.8087(11)	1.806(2)	1.7910(15) 1.8021(15)
C1-P2 (<i>ant</i>) [Å]	1.787(3)		1.741(3)	,	1.7464(18)	,	,	,	ı
P1-C1-P2 (syn) [°]		119.46(18)	112.02(16)	114.87(11)	104.4(5)	117.04(6)	114.11(6)	111.36(12)	117.84(8) 114.79(8)
P1-C1-P2 (ant) [°]	132.11(16)		136.80(18)		132.06(11)				,
² J _{PP} (syn) [Hz]	169.4 ^[a]	164.3	157.4	4 0 0 E	4 0 4 5	177.2	172.2	227.0	175.9
² Ј _{РР} (<i>ant</i>) [Hz]	37.9 ^[a]	40.3	38.7		- - - 	ı	37.2	55.7	ı
<i>syn:anti-</i> Ver- hältnis	45:55 ^[a]	80:20	80:20	,	,	100:0	70:30	40:60	100:0
Konformer im Festkörper	anti	syn	syn:anti 45:55	syn	<i>syn:anti</i> 10:90	syn	syn	syn	syn
Following Charles had a confession man [h]	, Jo 01 - 104 22			J zop glodzogo	. One of the interpretation of the production of		JOHN TO COLOR	(P: 0 d 0: 0 fm 0::	0000110071

[a]: NMR-Spektren bei -40 °C aufgenommen. [b]: Spektrum oberhalb der Koaleszenztemperatur aufgenommen; Mittelwert aus beiden Kopplungskonstanten.

3.8. Metallkomplexe von Ylid-substituierten Phosphanen^e

Aus allen isolierten und voll charakterisierten Ylid-substituierten Phosphanen konnten durch Umsetzung mit (tht)AuCl oder (SMe₂)AuCl die entsprechenden Goldkomplexe erhalten werden (Schema 3.8.1). Durch geeignete Wahl des Lösemittels fiel der Goldkomplex meist aus der Lösung aus und konnte durch Filtration isoliert werden. Alle Goldkomplexe wurden als farblose Feststoffe isoliert und vollständig charakterisiert. Einzig der Goldkomplex (YMe)₂-PCyAuCl hat eine gelbe Farbe. Von allen isolierten Goldkomplexen konnten auch Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch analysiert wurden (Abb. 3.8.1 und Abb. 3.8.2). Die spektroskopischen Daten sind im Detail in Tabelle 3.8.1 aufgelistet.

Schema 3.8.1. Synthese der Gold(I)-Komplexe der Ylid-substituierten Phosphane.

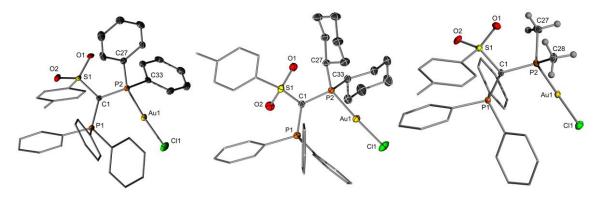


Abb. 3.8.1. Molekülstrukturen von **Y-PPh₂AuCl**, **Y-PCy₂AuCl** und **Y-PMe₂AuCl** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

^e Reproduced from: T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12859-12864. This work is licensed under the CC BY-NC-ND 4.0 License. To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

67

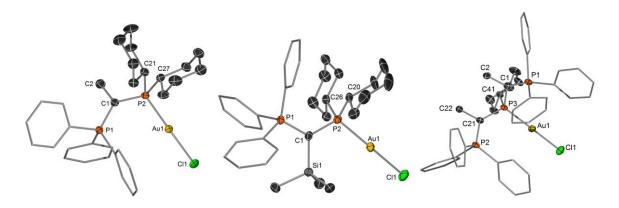


Abb. 3.8.2. Molekülstrukturen von Y_{Me}-PCy₂AuCl, Y_{Si}-PCy₂AuCl und (Y_{Me})₂-PCyAuCl (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Obwohl in den Goldkomplexen kein freies Elektronenpaar am Phosphan mehr vorhanden ist, findet man in den Kristallstrukturen wieder ausschließlich jene Konformere der Komplexe, die den syn- und anti-Konformeren der freien Ylid-substituierten Phosphanen entsprechen. Dabei liegen die Atome des ylidischen Rückgrats sowie das Gold- und Chloratom in einer Ebene. Alle Goldkomplexe nehmen im Festkörper das syn-Konformer an, außer Y_{si}-PCy₂AuCl, das als anti-Konformer vorliegt. Durch diese syn-Anordnung, wird das Goldatom von einer Seite durch die Triphenylphosphoniumeinheit sterisch abgeschirmt. Interessanterweise ist der Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom der Phenylreste der Phosphoniumgruppen und den Goldatomen in allen Strukturen kleiner als der Van-der-Waals-Radius der beiden Atome, was auf eine Wechselwirkung zwischen diesen hindeutet. Der Goldkomplex Ysi-PCy2AuCl zeigt eine ähnliche Interaktion zwischen den Protonen der Trimethylsilylgruppe und dem Goldatom. In allen Komplexen ist der P-Au-Cl-Winkel annähernd linear. Der P-Au-Abstand scheint hauptsächlich von der Größe der Reste am Phosphan abzuhängen. Die Goldkomplexe mit Cyclohexylgruppen besitzen die größten Abstände, während Y-PMe₂AuCl die kürzeste P-Au-Bindung aufweist. Der Au-Cl-Abstand ist in den Goldkomplexen der elektronenreicheren Phosphanen größer als in den elektronenärmeren. Der Grund hierfür ist, dass elektronenreiche Phosphane die Elektronendichte am Goldatom erhöhen und damit die Au-Cl-Bindung schwächen. Der P-C-P-Winkel hängt hauptsächlich von sterischen Effekten ab. Alle Goldkomplexe mit Sulfonylgruppen im Rückgrat haben wesentlich kleinere Winkel als die Goldkomplexe mit sterisch weniger anspruchsvollenen Gruppen. Letztere erlauben einen kleineren P-C-Z-Winkel und dadurch eine Aufweitung der P-C-P-Winkel. Alle Verbindungen zeigen in Lösung nur einen Signalsatz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum. Es gibt keine Anzeichen für auf der NMR-Zeitskala stabile Rotamere, jedoch zeigt der Goldkomplex Ysi-PCy₂AuCl, die einzige Verbindung, die im Festkörper als anti-Konformer vorliegt, eine wesentlich kleinere Kopplungskonstante als die anderen Goldkomplexe. Außerdem sind

nur in dieser Verbindung die Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum verbreitert, während alle anderen Verbindungen scharfe Signale haben. Daher ist davon auszugehen, dass die Verbindungen in Lösung auch hauptsächlich die Konformation einnehmen, welche im Festkörper vorliegt.

Tabelle 3.8.1. Vergleich der Bindungslängen, Bindungswinkel und NMR-Daten der Goldkomplexe

	Y-PPh ₂ AuCl	Y-PCy ₂ AuCl	Y-PMe₂ AuCl	Y _{Me} -PCy ₂ AuCl	Y _{Si} -PCy ₂ AuCl	(Y _{Me}) ₂ -PCy AuCl
P-Au [Å]	2.2367(6)	2.2496(5)	2.2266(6)	2.2457(11)	2.2551(8)	2.2530(7)
Au-Cl [Å]	2.2843(6)	2.2937(6)	2.2952(6)	2.3075(11)	2.2968(9)	2.3239(7)
P-C-P [°]	117.62(12)	118.68(12)	116.65(12)	126.4(3)	123.0(2)	125.18(16) 128.21(16)
³¹ P{ ¹ H}- NMR [ppm]	21.4, 22.1	18.9, 41.2	-5.0, 20.9	29.4, 39.6	23.2, 43.5	20.7, 21.9 ^[a]
² Ј РР [Hz]	68.3	54.8	64.0	72.4	12.4	73.4 ^[a]

[a] ABB-Spinsystem; NMR-Daten berechnet

Setzt man das Ylid-substituierte Phosphan Y-PPh2 mit Rhodiumcarbonylchlorid um, so erhält man selektiv den Rhodiumkomplex Y-PPh₂Rh(CO)CI, der als gelber Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung zwei Dubletts von Dubletts, da beide Phosphoratome sowohl miteinander, als auch mit dem Rhodiumatom koppeln, da Rhodium zu 100% aus dem Spin-1/2-Kern 103Rh besteht. Das Phosphonium-Phosphoratom ist bei $\delta_P = 19.3$ ppm mit einer Kopplung zum Rhodiumatom von ${}^{3}J_{PRh} = 8.9$ Hz zu finden, während das direkt am Rhodiumatome gebundene Phosphanatom bei $\delta_P = 37.0$ ppm eine viel größere Kopplung von ${}^{1}J_{PRh} = 142.7$ Hz aufweist. Die Kopplung der beiden Phosphorkerne zueinander beträgt ²J_{PP} = 9.5 Hz. Durch langsame Diffusion von Benzol in eine gesättigte Lösung von Y-PPh₂Rh(CO)CI in Chloroform konnten Einkristalle erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass nicht nur das Phosphan an das Rhodiumatom koordiniert, sondern auch eines der Carbonyle durch einen Sulfonylsauerstoff verdrängt wurde (Abb. 3.8.3). Das Ylid-substituierte Phosphan ist in diesem Komplex also ein chelatisierender Ligand. Das Rhodiumatom selbst ist, wie für ein d⁸-Metall zu erwarten, quadratisch planar umgeben.

Schema 3.8.2. Synthese des Rhodiumkomplexes Y-PPh₂Rh(CO)CI.

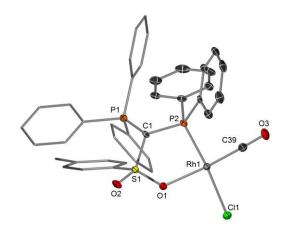


Abb. 3.8.3. Molekülstruktur von **Y-PPh₂Rh(CO)CI** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C(1)–S(1) 1.702(3), C(1)–P(1) 1.723(4), C(1)–P(2) 1.785(4), Rh(1)–P(2) 2.2013(9), Rh(1)–Cl(1) 2.3668(9), Rh(1)–O(1) 2.100(3), Rh(1)–C(39) 1.779(4), O(3)–C(39) 1.144(5), S(1)–C(1)–P(1) 115.5(2), P(1)–C(1)–P(2) 128.0(2)

Wenn das Ylid-substituierte Phosphan **Y-PPh**₂ jedoch mit dem strukturell sehr ähnlichen Metallkomplex Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I) umgesetzt wird, kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung zwei neuer Verbindungen, **83** und **84**, beobachtet werden (Schema 3.8.3). Die beiden Verbindungen werden, unabhängig von den Reaktionsbedingungen, immer im Verhältnis **83:84** = 1:2 gebildet und konnten weder durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln noch durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden (Abb. 3.8.4).

Schema 3.8.3. Synthese der Rhodiumkomplexe 83 und 84.

Im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum zeigt Verbindung **83** zwei Dubletts von Dubletts, eines der Signale ist bei $\delta_P = 20.5$ ppm mit einer Kopplung zum Rhodiumatom von $^{3}J_{PRh} = 6.5$ Hz, das andere Signal bei $\delta_P = 16.9$ ppm mit einer Kopplung zum Rhodiumatom von $^{1}J_{PRh} = 132.6$ Hz zu finden. Die Kopplung der beiden Phosphorkerne untereinander beträgt $^{2}J_{PP} = 13.6$

Hz. Die Kopplungskonstanten sind denen der Verbindung **Y-PPh₂Rh(CO)CI** sehr ähnlich und deuten auf einen Komplex mit einer direkten Phosphan-Rhodium-Bindung und einer intakten Phosphoniumgruppe hin. Verbindung **84** zeigt ebenfalls zwei Dubletts von Dubletts, hier sind sich die beiden Phosphane aber chemisch sehr ähnlich. Sie zeigen Signale bei $\delta_P = 3.7$ ppm und $\delta_P = 2.8$ ppm, und haben auch mit $^1J_{PRh} = 121.8$ Hz und $^1J_{PRh} = 113.8$ Hz sehr ähnliche Kopplungen zum Rhodiumkern. Die Kopplung der beiden Phosphorkerne untereinander beträgt $^2J_{PP} = 41.3$ Hz.

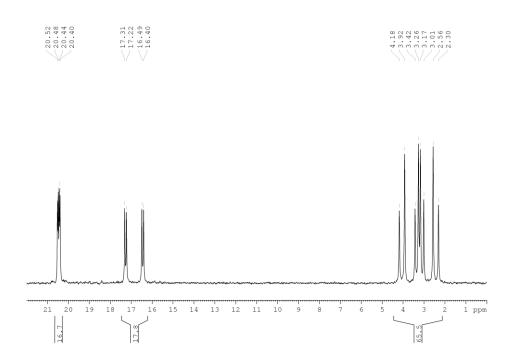


Abb. 3.8.4. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Rhodiumkomplexe 83 und 84.

Die beiden sehr großen Kopplungskonstanten der Phosphorkerne zum Rhodiumkern im Komplex 84 lassen sich nur dadurch erklären, dass nun beide Phosphoratome direkt an das Rhodiumatom gebunden sind. Das spricht, zusammen mit der extrem ähnlichen chemischen Verschiebung der beiden Phosphorkerne, dafür, dass der Komplex 84 das Produkt einer oxidativen Addition einer der Phenyl-P Bindung der Phosphoniumeinheit an das Rhodiumatom ist (Schema 3.8.4.). Es besteht in Lösung ein Gleichgewicht zwischen 83, einem quadratisch planaren Rh(I)-Phosphankomplex und dem oktaedrischen Rh(III)-Komplex 84. Da es nicht möglich war, einen der beiden Komplexe zu kristallisieren, konnte die genaue Struktur und Anordnung der Liganden am Metall nicht geklärt werden. So ist es möglich, dass in 83, genau wie in Y-PPh₂Rh(CO)CI auch, das Sauerstoffatom der Sulfonylgruppe an das Rhodiumatom koordiniert. In dem ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte auch freies 1,5-Cyclooctadien beobachtet werden, jedoch waren

auch in der Produktmischung von **83** und **84** noch die Signale von gebundenem 1,5-Cyclooctadien vorhanden. So ist es durchaus möglich, dass sowohl Komplex **83** als auch **84** entweder als Chlorid oder Cyclooctadien-verbrückte Dimere vorliegen. Aufgrund des vorliegenden Gleichgewichts war eine genaue Zuweisung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum nicht möglich.

Schema 3.8.4. Gleichgewicht der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung in den Rhodium-komplexen **83** und **84**.

Es gelang noch einen weiteren Beleg für die Vermutung zu finden, dass Verbindung **84** das Ergebnis einer oxidativen Addition einer C-P-Bindung ist. Wenn eine Lösung des Gemisches aus **83** und **84** mit Ammoniak versetzt wird, bilden sich Einkristalle der Verbindung **84-a**. Bei dieser Verbindung, die in der triklinen Raumgruppe *P*T kristallisiert, handelt es sich um ein Chlorid-verbrücktes Dimer, in dem sowohl beide Phosphoratome als auch der Phenylring direkt an das Rhodiumatom binden und die letzte freie Koordinationsstelle durch Ammoniak abgesättigt ist.

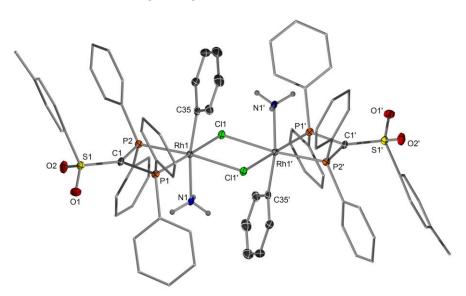


Abb. 3.8.5. Molekülstruktur von **84-a** (Wasserstoffatome mit Ausnahme der Wasserstoffatome des Ammoniaks wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)-C(1) 1.740(3), P(2)-C(1) 1.740(3), P(2)-C(1

Wird Y-PPh₂ stattdessen mit Chloro(1,5-cyclooctadien)iridium(I) umgesetzt, so führt dies zum Iridiumkomplex 85 als Hauptprodukt (Schema 3.8.5). Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt ein Dublett bei δ_P = 22.1 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^{2}J_{PP} = 5.8$ Hz und ein Triplett bei $\delta_{P} = -3.5$ ppm. Im ${}^{1}H$ -NMR-Spektrum waren unter anderem die Signale für gebundenes 1,5-Cyclooctadien zu sehen, aber auch ein deutliches Signal für ein Metallhydrid bei $\delta_H = -21.2$ ppm, welches als Dublett mit einer Kopplungskonstante von ${}^{2}J_{HP}$ = 6.0 Hz erscheint. Das erklärt auch, warum das Signal des an das Iridium gebundenen Phosphorkernes als Triplett erscheint, ein so stark hochfeldverschobenes Signal, wie das des Hydrides wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nicht entkoppelt und da die Kopplungen des Phosphankernes zum Hydrid und zum zweiten Phosphor annähernd gleich groß, sind erscheint das Signal als Triplett. Diese spektroskopischen Daten sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass hier, wie im Rhodiumkomplex 84, eine oxidative Addition zu einer Ir(III)-Verbindung stattgefunden hat, bei der aber nicht eine P-C-Bindung gespalten wurde, sondern die C-H-Bindung in der ortho-Position eines der Phenylringe der Triphenylphosphoniumeinheit. Die Verbindung konnte nicht sauber isoliert und vollständig charakterisiert werden und aus Zeitgründen wurden keine weiteren Versuche zur Isolierung unternommen.

Schema 3.8.5. Synthese des Iridiumkomplexes 85.

Durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von verunreinigtem **85** in THF konnten Einkristalle der Verbindung **85-a** erhalten werden. Das Iridiumatom ist hier oktaedrisch umgeben. An das Metall sind zwei Ylid-substituierte Phosphane mit unterschiedlichen Bindungsmodi gebunden. Eines der beiden zeigt die erwartete *ortho*-Metallierung und ist über das Phosphan sowie den *ortho*-Kohlenstoff eines der Phenylringe der Triphenylphosphoniumgruppe gebunden. Das zweite Phosphan ist, identisch zum Komplex **Y-PPh₂Rh(CO)CI**, über das Phosphan und das Sauerstoffatom der Sulfonyleinheit an das Iridium gebunden. Das 1,5-Cyclooctadien, das im ¹H-NMR-Spektrum von **85** deutlich zu sehen war, ist nicht vorhanden und im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte auch keine Signal für eine Verbindung mit zwei Ylid-substituierten Phosphanen am selben Iridiumatom ausgemacht werden. Vermutlich ist die Verbindung **85-a** nur in geringen Mengen vorhanden,

kristallisiert aber wesentlich besser als **85**. Das hydridische Wasserstoffatom konnte aufgrund der guten Qualität der Kristallstruktur direkt in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden.

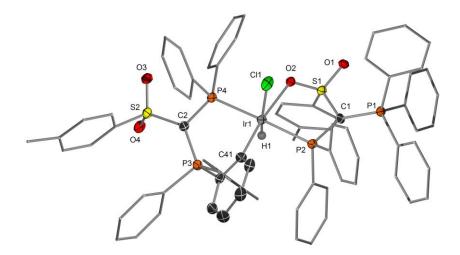


Abb. 3.8.6. Molekülstruktur von **85-a** (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Hydrids wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Ir(1)-C(41) 1.988(5), Ir(1)-O(2) 2.249(3), Ir(1)-P(4) 2.2907(13), Ir(1)-P(2) 2.3319(13), Ir(1)-CI(1) 2.4435(12), Ir(1)-H(1) 1.39(7), P(1)-C(1) 1.733(5), S(1)-C(1) 1.704(5), P(2)-C(1) 1.779(5), P(3)-C(2) 1.730(5), S(2)-C(2) 1.700(5), P(4)-C(2) 1.755(5).

Setzt man das Ylid-substituierte Phosphan **Y-PMe**₂ mit Nickeltetracarbonyl um, so erhält man den Nickelkomplex **Y-PMe**₂**Ni(CO)**₃, der isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum sind zwei scharfe Dubletts bei δ_{P} = -11.8 ppm und δ_{P} = 20.3 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 75.6 Hz zu erkennen. Im 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum sind die Signale der Carbonyle als ein Singlett bei δ_{C} = 196.2 ppm zu finden, was üblich für terminale Metallcarbonyle ist. [88] Durch Aufnahme eines IR-Spektrums in Dichlormethan konnte der TEP-Wert der Verbindung bestimmt werden, der 2060.6 cm $^{-1}$ beträgt. Auf die TEP-Werte dieser und anderer Verbindungen wird später genauer eingegangen.

Schema 3.8.6. Synthese des Nickelkomplexes Y-PMe₂Ni(CO)₃.

Durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Benzollösung von **Y-PMe₂Ni(CO)**₃ konnten Einkristalle erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden (Abb. 3.8.7). Die

Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc und es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Das Nickelatom ist tetraedrisch von drei Carbonylen und dem Phosphanliganden umgeben. Auch in diesem Komplex ist das Nickelatom in einer Ebene mit den Phosphor-, Schwefel und ylidischen Kohlenstoffatomen des Ylidrückgrates, wie auch schon in den Goldkomplexen beobachtet wurde. Das Ylidsubstituierte Phosphan liegt hier also wieder in einer syn-Konformation vor, obwohl so die beiden großen Triphenylphosphan- und Nickeltricarbonylgruppen in direkte Nachbarschaft gebracht werden. Die erhebliche sterische Abstoßung dieser beiden Gruppen ist an der Geometrie des Phosphans zu sehen, dessen normalerweise tetraedrische Umgebung stark verzerrt ist. Im Goldkomplex Y-PMe₂AuCl betragen die Winkel zwischen dem Goldatom und den der Substituenten am Phosphan noch Au-P(2)-C(1) = 111.60(7)°, $Au-P-C(27) = 108.84(8)^{\circ}$ und $Au-P(2)-C(28) = 113.24(8)^{\circ}$. Die Winkel sind alle ähnlich groß und nahe am idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Im Nickelkomplex Y-PMe₂Ni(CO)₃ betragen die Winkel Ni-P(2)-C(1) = $124.89(15)^{\circ}$, Ni-P-C(27) = $103.60(15)^{\circ}$ und Ni-P(2)-C(28) = 110.63(16)°. Der Winkel vom Nickelatom zum ylidischen Rückgrat ist aufgrund der sterischen Abstoßung hier stark aufgeweitet. Warum trotz dieser Abstoßung die syn-Anordnung scheinbar das stabilste Konformer im Festkörper ist, konnte nicht genau festgestellt werden, da hierfür eine genaue Untersuchung der verschiedenen elektronischen und sterischen Effekte in diesen Verbindungen nötig wäre.

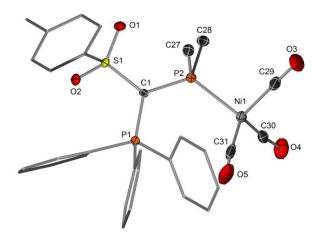


Abb. 3.8.7. Molekülstruktur von **Y-PMe₂Ni(CO)**³ (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–C(1) 1.729(4), S(1)–C(1) 1.726(4), C(1)–P(2) 1.807(4), Ni(1)–P(2) 2.2737(13), Ni(1)–C(29) 1.795(5), Ni(1)–C(30) 1.806(6), Ni(1)–C(31) 1.783(6), O(3)–C(29) 1.134(6), O(4)–C(30) 1.137(6), O(5)–C(31) 1.144(6), S(1)–C(1)–P(1) 118.4(2), P(1)–C(1)–P(2) 119.1(2).

Wird das Diphenylphosphan **Y-PPh**₂ in gleicher Weise mit Nickeltetracarbonyl umgesetzt, so erhält man in der Reaktionslösung zuerst den erwarteten Nickelkomplex

Y-PPh₂Ni(CO)₃. Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum sind scharfe Signale der beiden Phosphorkerne als Dubletts bei δ_P = 18.6 ppm und δ_P = 20.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^{2}J_{PP}$ = 54.6 Hz zu erkennen. Entfernt man aber das Lösungsmittel durch Anlegen von Vakuum so verschwinden die Signale dieser Verbindung wieder und ein neues breites Signal bei δ_P = 23.8 ppm ist im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum zu sehen. Es wird ein weiteres CO-Molekül abgespalten und die Verbindung **Y-PPh₂Ni(CO)₂** entsteht. Diese Reaktion ist reversibel, und durch Zugabe von CO-Gas kann wieder die Verbindung **Y-PPh₂Ni(CO)₃** erhalten werden. Mit mehr CO-Gas kann sogar das Ylid-substituierte Phosphan vom Nickel abgespalten werden und freies **Y-PPh₂** und Nickeltetracarbonyl erhalten werden. Aufgrund des vorhandenen Gleichgewichtes konnte leider keines der Produkte vollständig charakterisiert werden.

Schema 3.8.7. Synthese der Nickelkomplexe Y-PPh₂Ni(CO)₂ und Y-PPh₂Ni(CO)₃.

Es war jedoch möglich Kristallstrukturen beider Metallkomplexe zu erhalten. Durch Diffusion von Pentan in eine Benzollösung von Y-PPh₂Ni(CO)₂ konnten von dieser Verbindung Einkristalle erhalten werden. Wurde die Kristallisation jedoch durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung und unter einer CO-Atmosphäre durchgeführt, wurden stattdessen Einkristalle von Y-PPh2Ni(CO)3 erhalten. Beide Verbindungen kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Abb. 3.8.8). In der Molekülstruktur von Y-PPh₂Ni(CO)₃ ist das Nickelatom tetraedrisch von drei CO-Molekülen und dem Phosphan umgeben. Das Nickelatom befindet sich wieder in der Ebene des Ylid-Rückgrats, es liegt aber, wie das freie Ylid-substituierte Phosphan YPPh2 auch, als anti-Konformer vor. In der Molekülstruktur von Verbindung Y-PPh2Ni(CO)2 ist das tetraedrische Nickelatom nun nur noch an zwei Carbonyle gebunden. Die dritte Koordinationsstelle wird durch eine n²-Koordination zu einem der Phenylringe der Triphenylphosphoniumeinheit abgesättigt. Hier sind zwei kurze Kontakte zu dem ipso- und einem der ortho-Kohlenstoffe mit Ni-Cipso = 2.2512(16) Å und Ni-C_{ortho} = 2.4007(19) Å zu sehen. Diese Koordination zwingt das Molekül in eine syn-Konformation. Obwohl Y-PPh₂Ni(CO)₃ unter einer CO-Atmosphäre stabil war, konnten von dieser Verbindung keine verlässlichen experimentellen TEP-Werte bestimmt werden. Auch für die anderen großen Ylid-substituierten Phosphane, die wahrscheinliche ähnliche Reaktivitäten mit Ni(CO)₄ zeigen würden, wurde deswegen auf Reaktionen zu Nickelcarbonylkomplexen verzichtet.

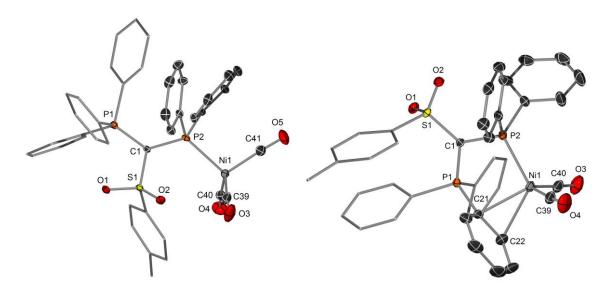


Abb. 3.8.8. Molekülstrukturen von **Y-PPh₂Ni(CO)₃** und **Y-PPh₂Ni(CO)₂** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **Y-PPh₂Ni(CO)₃**: C(1)–S(1) 1.7130(16), C(1)–P(1) 1.7429(17), C(1)–P(2) 1.7945(17), Ni(1)–P(2) 2.2589(5), S(1)–C(1)–P(1) 112.52(9), P(1)–C(1)–P(2) 128.68(10); **Y-PPh₂Ni(CO)₂**: P(1)–C(1) 1.7314(15), S(1)–C(1) 1.7114(15), C(1)–P(2) 1.7728(15), Ni(1)–P(2) 2.2334(5), Ni(1)–C(21) 2.2512(16), Ni(1)–C(22) 2.4007(19), C(21)–C(22) 1.403(2), S(1)–C(1)–P(2) 125.62(9), P(1)–C(1)–P(2) 112.35(8).

Die Umsetzung von **YPPh**₂ mit dem Allylpalladiumchlorid-Dimer verlief selektiv zum Palladiumkomplex **Y-PPh**₂**Pd(allyl)CI**. Die Verbindung konnte als gelber Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden. Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum zeigt sie zwei Dubletts bei δ_P = 9.9 ppm und δ_P = 22.9 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 67.3 Hz. Eine Dichlormethanlösung des Komplexes zeigte, dass sich die Verbindung im Verlauf von 24 Stunden zu mehreren neuen Verbindungen, die leider nicht genau identifiziert werden konnten, zersetzte. Im Feststoff unter einer inerten Atmosphäre zeigte sich jedoch keinerlei Zersetzung.

Schema 3.8.8. Synthese von Y-PPh2Pd(allyl)CI.

Es konnten durch Diffusion von Pentan in eine Dichlormethanlösung Einkristalle des Palladiumkomplexes erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe PT und es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in einer asymmetrischen Einheit. Das Palladiumatom ist trigonal planar umgeben und das Molekül befindet sich in einer *syn*-Anordnung. Das Palladium ist allerdings diesmal nicht genau in einer Ebene mit dem Ylidrückgrat. Aus der Ebene, die die beiden Phosphoratome sowie das ylidische Kohlenstoff- und das Schwefelatom bilden ragt das Palladiumatom um d = 1.1463(22) Å heraus. Der Grund hierfür ist vermutlich eine sterische Abstoßung zwischen der Palladiumallyleinheit und der Triphenylphosphoniumeinheit.

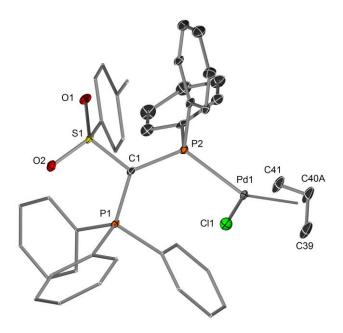


Abb. 3.8.9. Molekülstruktur von **Y-PPh₂Pd(allyl)CI** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)−C(1) 1.740(5), S(1)−C(1) 1.719(4), C(1)−P(2) 1.783(5), Pd(1)−P(2) 2.3339(12), Cl(1)−Pd(1) 2.3839(12), Pd(1)−C(39) 2.188(5), Pd(1)−C(40A) 2.146(7), Pd(1)−C(41) 2.117(5), S(1)−C(1)−P(1) 114.5(3), P(1)−C(1)−P(2) 123.5(3).

Insgesamt zeigen die Triphenylphosphonium-substituierten Phosphane eine reiche Koordinationschemie. Neben der einfachen Koordination über die Phosphaneinheit und dem Entstehen von Chelatkomplexen, wurden auch Umlagerungen über Cyclometallierung und P-C-Bindungsspaltung sowie einige weitere Aren-Metall-Wechselwirkung beobachtet.

3.9. Sterische und elektronische Eigenschaften Ylid-substituierter Phosphane^f

Die sterischen und elektronischen Eigenschaften von Liganden an Übergangsmetallkomplexen haben einen großen Einfluss auf deren Struktur und katalytische Aktivität. Deswegen sollten auch die Ylid-substituierten Phosphane mit den gängigen Methoden auf ihre Eigenschaften untersucht und mit literaturbekannten Liganden verglichen werden. Eine der ersten Beschreibungen des sterischen Anspruchs von Phosphanliganden wurde von *Tolman et al.* formuliert.^[89] Er definierte den "ligand cone angle" θ als den maximalen Winkel ausgehend vom Metall, den ein Ligand bei der freien Rotation um die Bindungsachse einnimmt (Abb. 3.9.1). Der Metall-Ligand Abstand d wird hier meist auf 2.28 Å genormt, um Vergleichbarkeit zu garantieren. Diese Methode ist sehr einfach und wird vielfach angewandt, ist jedoch für große und asymmetrische Liganden wenig geeignet. Variationen dieses Konzeptes, die auch auf große, asymmetrische^[90] oder bidentate Liganden^[91] anwendbar sind, wurden seitdem entwickelt.

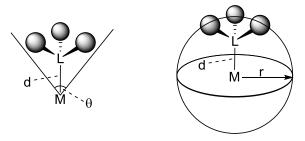


Abb. 3.9.1. "Tolman cone angle" θ und "Percent buried volume" %V_{bur}.

Eine andere Methode ist das von *Nolan et al.* entwickelte Konzept des "Percent buried volume" %V_{bur}.^[92] Hier wird das Metall in den Mittelpunkt einer Kugel gelegt und es wird berechnet, wie viel Prozent dieser Kugel von den van-der-Waals-Radien der Atome des Liganden eingenommen wird. Für den Radius r der Kugel wählten die Autoren 3.5 Å und der Metall-Ligand Abstand wird wieder auf 2.28 Å genormt. Es konnte gezeigt werden, dass eine gute Korrelation zwischen %V_{bur} und θ vorlag und das Konzept des "Percent buried volume" auch auf große Phosphane wie die Dialkylbiarylphosphane oder auf NHCs übertragen werden konnte. Für die Berechnung von %V_{bur} ist nur eine Kristallstruktur eines Metallkomplexes des Liganden nötig,^[93] besonders geeignet sind laut den Autoren hier

79

^f Reproduced from: T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12859-12864. This work is licensed under the CC BY-NC-ND 4.0 License. To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

lineare L-Au(I)-Cl-Komplexe. Da diese Methode für die Ylid-substituierten Phosphane besonders geeignet schien und für jeden Liganden eine Kristallstruktur des korrespondierenden Goldkomplexes erhalten werden konnte, wurde %V_{bur} für alle diese Komplexe bestimmt (Tabelle 3.9.1).

Für die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von Liganden wurde lange Zeit ein ebenfalls von *Tolman et al.* entwickeltes, auf Nickeltetracarbonyl basierendes System verwendet. Hierfür wird Nickeltetracarbonyl mit dem zu untersuchenden Liganden zu einem $L-Ni(CO)_3$ -Komplex umgesetzt (Abb. 3.9.2). Im IR-Spektrum dieser Verbindungen ist eine intensive symmetrische Streckschwingung der Carbonyle zu sehen, die leicht experimentell bestimmt werden kann. Starke Donorliganden am Nickel stärken die π -Donierung in die π *-Orbitale der Carbonyle, schwächen damit die C=O-Bindung und sorgen für eine Verringerung der Frequenz der CO-Bande im IR-Spektrum. Die ermittelte Wellenzahl der Streckschwingung ist dann ein Maß für die Donorstärke des Liganden und wird als TEP (Tolman electronic parameter) bezeichnet.

Abb. 3.9.2. Synthese von L-Ni(CO)₃ und andere Übergangsmetallcarbonylkomplexe zur Bestimmung der Donorstärke von Liganden.

Durch dieses System konnte die relative Donorstärke einer großen Zahl von Liganden bestimmt werden, einige der Nachteile des Systems sind aber die hohe Toxizität von Nickeltetracarbonyl und die Tendenz besonders großer Liganden, mehr als ein Carbonyl zu verdrängen. Genau dies wurde auch für **YPPh**₂ beobachtet, weswegen die Bestimmung des TEPs über die L-Ni(CO)₃-Komplexe nur im Fall des besonders kleinen Ylid-substituierten Phosphans **YPMe**₂ gelang. Aufgrund dieser Nachteile wurde von vielen Arbeitsgruppen eine Vielzahl anderer Übergangsmetallcarbonylkomplexsysteme als Alternativen eingesetzt, von denen einige in Abb. 3.9.2 gezeigt sind. [95] Oft wurden für die IR-Signale dieser Komplexe lineare Korrelationen mit dem TEP gefunden, was es ermöglicht, auch für Komplexe, für die die L-Ni(CO)₃-Komplexe nicht stabil sind, experimentelle Werte zu ermitteln, die mit den TEP-Werten anderer Liganden vergleichbar sind. Die Verwendung der L-Rh(CO)₂CI- und L-Ir(CO)₂CI-Systeme zur Bestimmung der Donorstärke der Ylid-substituierten Phosphane war ebenfalls nicht erfolgreich, da hier verschiedene Bindungsaktivierungsreaktionen abliefen. Letztlich wurde mit dem L-RhCO(acac)-System

doch eine Möglichkeit gefunden, verlässliche Daten zu erhalten.^[96,97] Hierfür war es nicht nötig, die entstandenen Rhodiumkomplexe zu isolieren, sondern es konnten direkt aus den Reaktionslösungen IR-Spektren aufgenommen werden (Schema 3.9.1, Tabelle 3.9.1). Auch für dieses System ist eine lineare Korrelation mit dem TEP-Wert bekannt, so dass zu bekannten Phosphanen und NHCs vergleichbare Daten gewonnen werden konnten.^[97]

Schema 3.9.1. Herstellung der L-RhCO(acac)-Komplexe zur Bestimmung von $\tilde{v}_{CO}(Rh)$.

Dass diese Korrelation auch für die Ylid-substituierten Phosphane gültig ist, wurde anhand von Y-PMe2 deutlich. Hier weicht der über den Rhodiumkomplex bestimmte Wert von TEP_{calc} = 2059.7 cm⁻¹ nur minimal von dem über den Nickelkomplex bestimmten Wert von TEP_{exp} = 2060.6 cm⁻¹ ab. Diese Methode funktionierte für alle Ylid-substituierten Phosphane außer für (Y_{Me})₂-PCy, da hier die Reaktion mit Rh(acac)(CO)₂ zu einem anderen, nicht identifizierten Produkt führte. Um auch genauere Daten über die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindung zu erhalten wurde eine theoretische Methode zu Bestimmung der Donorstärke angewandt. Suresh et al. nutzen in mehreren Publikationen entweder den berechneten Wert des elektrostatischen Potentials des freien Elektronenpaars V_{min} oder direkt am Atom V_P um das Donorpotential von Phosphanen und Carbenen zu bestimmen. [98,99] Diese Methode zeigte ebenfalls eine gute Korrelation mit experimentellen Methoden wie dem TEP. Die Strukturen aller Ylid-substituierten Phosphane wurden auf Basis der Molekülstrukturen mit DFT-Methoden optimiert und das elektrostatische Potential am Phosphorkern V_P wurde bestimmt. Aus diesen Daten und den experimentell bestimmten TEPs wurde eine lineare Korrelation ermittelt, die es ermöglichte, einen TEP für (Y_{Me})₂-PCy zu berechnen (Tabelle 3.9.1).

Alle Daten über die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Ylid-substituierten Phosphane sind in Tabelle 3.9.1 zusammengefasst. Sie zeigen, dass Ylid-substituierte Phosphane besonders große und elektronenreiche Liganden sind. Eine Ylidgruppe, die an ein Phosphan gebunden ist, erhöht die Elektronendichte daran erheblich, selbst wenn das Ylid im Rückgrat eine stark elektronenziehende Gruppe wie Sulfonyl trägt. So ist Y-PPh₂ ein stärkerer Donor als PPh₃ und Y-PCy₂ ist ein stärkerer Donor als PCy₃. Ersetzt man die elektronenziehende Gruppe im Ylidrückgrat durch eine elektronenschiebende Gruppe, wie Methyl, so wird das Phosphan noch einmal erheblich elektronenreicher.

Y_{Me}-PCy₂ ist nun sogar ein stärkerer Donor als PAd₃, welches das stärkste bekannte Trialkylphosphan ist.^[97] Die Donorstärke von Y_{Si}-PCy₂ ist noch einmal größer, da die SiMe₃-Gruppe mit ihrem +I-Effekt die Elektronendichte am Phosphan erhöht. Auch wenn für (Y_{Me})₂-PCy keine experimentellen Daten zugänglich waren, zeigt der berechnete Wert doch, dass durch zwei ylidische Gruppen das Phosphan noch einmal wesentlich elektronenreicher wird. Die TEPs von Y_{Me}-PCy₂ und Y_{Si}-PCy₂ sind so klein, dass sie sogar stärkere Donoren als klassische NHCs sind. So sind beide stärkere Donoren, als die oft in Katalysatoren genutzten NHCs IMes und IPr, für die TEPs von 2050.7 cm⁻¹ und 2051.5 cm⁻¹ bestimmt wurden.^[97,100]

Tabelle 3.9.1. Vergleich der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Ylid-substituierten Phosphane.

	ν̃co(Rh) [cm⁻¹] ^[a]	TEP _{calc} [cm ⁻¹] ^[b]	TEP _{exp} [cm ⁻¹] ^[c]	TEP _{theo} [cm ⁻¹] ^[d]	%V _{bur} [e]
PPh ₃	1978 ^[f]	2069.1 ^[f]	2068.9 ^[f]	2066.9	29.6 ^[g]
PCy ₃	1958.7 ^[f]	2058.1 ^[f]	2056.4 ^[f]	2057.3	31.8 ^[g]
PtBu₃	1956.4 ^[f]	2056.7 ^[f]	2056.1 ^[f]	-	26.7 ^[g]
PAd_3	1948.3 ^[f]	2052.1 ^[f]	-	-	40.5 ^[f]
Y-PPh ₂	1973.4	2066.5	-	2066.2	49.6
Y-PCy ₂	1953.5	2055.1	-	2057.7	54.3
Y-PMe ₂	1961.6	2059.7	2060.6	2061.0	46.2
Y _{Me} -PCy ₂	1944.8	2050.1	-	2051.7	48.2
Y _{Si} -PCy ₂	1942.5	2048.8	-	2053.7	45.1
(Y _{Me}) ₂ -PCy	-	-	-	2044.6	55.1

[a] $\tilde{v}_{CO}(L-RhCO(acac))$ in Dichlormethan. [b] Berechnet aus einer linearen Korrelation zwischen $\tilde{v}_{CO}(Rh)$ und TEP, siehe Ref. [97] [c] $\tilde{v}_{CO}(L-Ni(CO)_3)$ in Dichlormethan [d] Berechnet aus einer linearen Korrelation zwischen V_P und TEP, siehe Ref. [98] [e] Mit dem SambVca 2.0 Programm, aus den L-AuCl-Komplexen berechnete Werte mit d = 3.5 Å, inklusive Wasserstoffatomen. [92,93] [f] aus Ref. [97] [g] aus Ref. [92]

Die Sterik der Ylid-substituierten Phosphane wird sowohl von den Gruppen, die direkt an das Phosphan gebunden sind, als auch von den Gruppen im Rückgrat beeinflusst. So sieht man in der Reihe Y-PMe₂, Y-PPh₂ und Y-PCy₂, an dem steigenden %V_{bur} deutlich den steigenden sterischen Anspruch, der durch die größeren Reste am Phosphan verursacht wird. Den wichtigen Effekt der Gruppe im Rückgrat sieht man im Vergleich von Y-PCy₂ und Y_{Me}-PCy₂. Durch die große Sulfonylgruppe wird der P-C-P-Winkel erheblich verkleinert (siehe Tabelle 3.8.1), da die Triphenylphosphoniumeinheit näher an das Metallzentrum gedrückt wird, was das %V_{bur} erhöht. Es wäre zu erwarten, dass Y_{Si}-PCy₂ ein

noch größeres %V_{bur} aufweist, dieses ist aber kleiner als bei allen anderen Ylid-substituierten Phosphanen. Der Grund hierfür ist, dass der Komplex Y_{Si}-PCy₂AuCl, aus dem die Daten gewonnen wurden, der einzige Goldkomplex der Reihe ist, der in der *anti*-Konformation vorlag. Da die Trimethylsilylgruppe wesentlich weniger Raum als die Triphenylphosphangruppe einnimmt, ist das %V_{bur} hier wesentlich kleiner. Das Vorliegen der *syn*-Konformation in den anderen Komplexen ist auch der Grund für das sehr hohe %V_{bur} der Ylid-substituierten Phosphane. Die große Triphenylphosphangruppe, die in dieser Konformation direkt neben dem Metallzentrum zu finden ist, schirmt eine Seite des Metalls komplett ab und sorgt für ein sehr großes %V_{bur}.

Die Dialkylbiaryl-Phosphane sind ein Klasse von Liganden, die eine sehr ähnliche Struktur wie die Ylid-substituierten Phosphane haben. Durch die Geometrie des Liganden wird hier ebenfalls ein Phenylring in die direkte Nachbarschaft zu einem am Phosphan gebundenem Metallatom gebracht weswegen diese Liganden ähnlich große %V_{bur} wie die Ylidsubstituierten Phosphane besitzen (Abb. 3.9.3). [92] Die ersten Verbindungen dieser Klasse wurden 1998 von Buchwald et al. synthetisiert[101] und heute sind eine Vielzahl von verschiedenen Vertretern von verschiedenen Arbeitsgruppen bekannt.[102-106] Dialkylbiaryl-Phosphane sind exzellente Liganden für Übergangsmetalle und werden in verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt. Meist werden sie als Liganden für Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen benutzt, z.B. in Buchwald-Hartwig-Kupplungen^[101,107,108], Suzuki-Miyaura-Kupplungen^[102,105,109], Negishi-Kupplungen^[104,110] und vielen anderen Reaktionen. Sie werden aber auch als Liganden für andere Übergangsmetalle benutzt, wie Kupfer,[111] Silber,[112] oder Rhodium.[113] Ein weiteres sehr oft genutztes Übergangsmetall ist Gold. So wurden Dialkylbiaryl-Phosphane vor allem von Echavarren et al. aber auch vielen anderen Arbeitsgruppen in unterschiedlichen Gold(I) katalysierten Cyclisierungs- und Additionsreaktionen eingesetzt. [114,115,116]

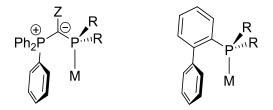


Abb. 3.9.3. Vergleich der allgemeinen Strukturen der Metallkomplexe von Ylid-substituierter Phosphanen und von Dialkylbiaryl-Phosphanen.

Die hohe Reaktivität der Dialkylbiaryl-Phosphane in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wird vor allem darauf zurückgeführt, dass sie elektronenreich und sterisch anspruchsvoll sind. Zusätzlich stabilisiert der Phenylring, der dem Metallatom nahe ist dieses zusätzlich durch eine π-Metall-Interaktion. Diese zusätzliche Stabilisierung ist

besonders für katalytisch aktive Spezies in niedrigen Koordinationszahlen oder niedrigen Oxidationsstufen wichtig. Die Struktur der Ylid-substituierten Phosphane zeigt viele ähnliche Eigenschaften (Abb. 3.9.3). Sie sind durch die zusätzliche Donation des Ylids, noch elektronenreicher, besitzen ähnliche %V $_{bur}$ und haben auch eine Phenyleinheit in direkter Nähe des Metalls, welche das Metall durch eine π -Interaktion zusätzlich stabilisieren kann. Alle diese Faktoren deuten darauf hin, dass die Ylid-substituierten Phosphane als Liganden für übergangsmetallkatalysierten Reaktionen geeignet sein sollten.

3.10. Ylid-substituierte Phosphane als Liganden für Gold(I)-katalysierte Reaktionen^g

Die erste katalytische Anwendung, für die die Eignung der Ylid-substituierten Phosphane getestet werden sollte, ist die Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung (Schema 3.10.1). Die Hydroaminierung war eine der ersten Reaktionen, in der Gold als Katalysator eingesetzt wurde, [117] und die Reaktion wurde seitdem im Detail mit unterschiedlichen Substraten untersucht. [118] Der Mechanismus der Reaktion ist gut verstanden. [119] Die katalytisch aktive Spezies, ein Gold(I)-Kation koordiniert hier an eine C-C-Dreifachbindung und aktiviert diese für einen nukleophilen Angriff eines Amines. Das Goldkation wird aufgrund dieses Aktivierungsmodus auch als "π-saures" Metallfragment bezeichnet, da es ähnlich wie eine klassische Lewissäure reagiert. [120] Nach dem Angriff bildet sich ein Gold(I)-Alkylidenkomplex aus. Durch einen Protonentransfer findet eine Protodeaurierung statt und anschließend wird das gebildete Enamin vom Goldkation abgespaltet. Das Enamin tautomerisiert schließlich zum Imin, dem Endprodukt der Reaktion. Es wird davon ausgegangen, dass für die meisten Substrate die Protodeaurierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und dass die Barriere für diesen Schritt geringer wird, je elektronenreicher ein Ligand ist. [121]

Schema 3.10.1. Katalytischer Zyklus der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung.

85

^g Reproduced from: T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12859-12864. This work is licensed under the CC BY-NC-ND 4.0 License. To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

Außerdem sind sterisch anspruchsvolle Liganden wie Dialkylbiaryl-Phosphane oder NHCs oft aktiver in dieser Reaktion, was auf die zusätzliche Stabilisierung des katalytisch aktiven, monosubstituierten Goldkations zurückgeführt wird. [122] Goldkomplexe der Ylidsubstituierten Phosphane sollten also geeignete Katalysatoren für diese Reaktion sein. Als Katalysator werden manchmal kationische Goldkomplexe mit einem schwach gebundenen Neutralliganden benutzt, der in Lösung dissoziiert, um die katalytisch aktive Spezies zu bilden.[114,116] Meist werden aber neutrale L-Au(I)-X-Komplexe eingesetzt und die kationische Goldspezies wird in situ durch ein Halogenabstraktionsreagenz gebildet. Diese Methode wurde auch hier gewählt, da die Gold(I)chloridkomplexe der Ylid-substituierten Phosphane bereits sauber isoliert werden konnten. Als Chloridabstraktionsmittel werden oft Silbersalze oder das Natriumsalz des großen, nicht koordinierenden Anions BAr^F₄ verwendet, welches auch in dieser Arbeit ausgewählt wurde. [123] Vorteile dieses Reagenzes sind, dass teures Silber vermieden wird und dass solche großen, nichtkoordinierende Anionen besonders elektrophile Goldzentren erzeugen. [124,125] Als Substrate zur ersten Optimierung der Reaktion wurden Phenylacetylen und Anilin gewählt (Schema 3.10.2). Für die Reaktionen wurden 5 mmol Phenylacetylen und 5.25 mmol Anilin ohne Lösungsmittel gemischt und anschließend der Goldkomplex und NaBArF4 in einem 1:1 Verhältnis dazugegeben. Wurde die Reaktion unter diesen Bedingungen mit 5 mol% Y-PPh₂AuCl und 5 mol% NaBArF4 durchgeführt, so erwärmte sich die Reaktionsmischung innerhalb weniger Sekunden auf über 100 °C und wurde schwarz. Trotzdem wurde laut ¹H-NMR-Spektrum ein Umsatz von über 80% zu Produkt **86** erreicht.

Schema 3.10.2. Gold(I)-katalysierte Hydroaminierungsreaktion zwischen Phenylacetylen und Anilin.

Um die Aktivität des Liganden genauer untersuchen zu können, wurden die Katalysatormengen deswegen erheblich reduziert. Wurde die Reaktion mit 0.1 mol% Y-PPh₂AuCl und 0.1 mol% NaBAr^F₄ durchgeführt sowie die Reaktionstemperatur auf 50 °C erhöht, konnten nach 5 Stunden 82 % Ausbeute des Produktes isoliert werden. Die Reaktionsführung ist besonders einfach, da das Produkt 86 ohne weitere Aufarbeitung direkt aus der Reaktionslösung destilliert werden kann. Das Produkt wurde als schwach gelbe Flüssigkeit isoliert, die bei Raumtemperatur langsam fest wurde. Obwohl die Aufreinigung sehr einfach war, wurde darauf in weiteren Reaktionen verzichtet. Da die Reaktionen ohne Lösungsmittel durchgeführt werden und nur sehr geringe Mengen Katalysator eingesetzt

werden und da im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der Edukte sehr gut von den Signalen der Produkte getrennt sind, wurden die Ausbeuten durch direkte Integration der Signale des Produkts im Verhältnis zu den Signalen des Alkins im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung berechnet.

Um die Aktivitäten untereinander zu vergleichen wurden alle Goldkomplexe der Ylid-substituierten Phosphane unter gleichen Bedingen eingesetzt. Die Reaktionen wurden mit 0.1 mol% Katalysator bei 50 °C durchgeführt und Umsätze wurden in regelmäßigen Abständen bestimmt. Außerdem wurde Ph₃PAuCl ebenfalls unter identischen Bedingungen eingesetzt, um einen direkten Vergleich mit einem einfachen, oft in der Literatur eingesetzten Katalysator zu haben (Abb. 3.10.1).

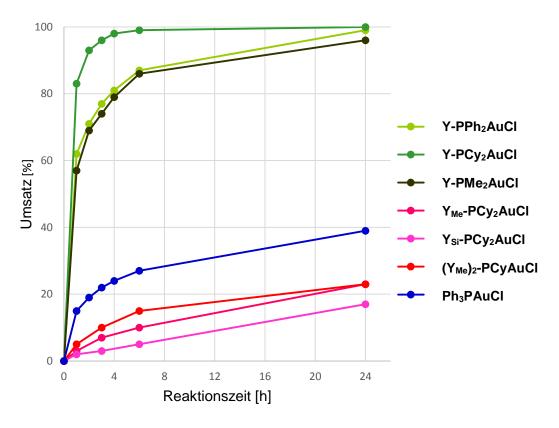


Abb. 3.10.1. Vergleich der Goldkomplexe in der Hydroaminierung von Phenylacetylen und Anilin bei 50 °C mit 0.1 mol% L−AuCl und 0.1 mol% NaBAr^F₄.

Die Ergebnisse dieses Vergleiches zeigen sofort einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Struktur des Liganden und seiner Aktivität. Alle Ylid-substituierten Phosphane mit einer Sulfonyleinheit im Rückgrat sind sehr aktive Liganden, die schon nach wenigen Stunden fast vollständige Umsätze zeigen. Y-PPh₂AuCI und Y-PMe₂AuCI zeigen fast identische Aktivität in der Katalyse und der Umsatz ist nach 24 Stunden vollständig. Y-PCy₂AuCI ist nochmal wesentlich aktiver und die Reaktion erreicht nach 6 Stunden bereits 99% Umsatz. Alle anderen Ylid-substituierten Phosphane mit elektronenschiebenden Gruppen im Rückgrat, also Y_{Me}-PCy₂AuCI, Y_{Si}-PCy₂AuCI und (Y_{Me})₂-PCyAuCI, zeigen

dagegen wesentlich geringere Aktivitäten. Sie sind sogar weniger aktiv als Ph₃PAuCl. Dieses Ergebnis steht zunächst im Widerspruch dazu, dass elektronenreichere Liganden eigentlich aktiver in der Hydroanimierung seien sollten. Die Gründe hierfür könnten sein, dass die Ylid-substituierten Phosphane ohne stabilisierende Sulfonylgruppe zu basisch sind, und während der Reaktion am ylidischen Kohlenstoff protoniert werden oder dass das Goldkation zu elektronenreich wird und das Alkin nicht ausreichend für den Angriff des Nukleophiles aktiviert wird. Trotzdem konnte Y-PCy₂AuCl als besonders aktiver Katalysator für Hydroaminierungsreaktionen identifiziert werden und wurde weiter im Detail untersucht.

Tabelle 3.10.1. Goldkomplexe Ylid-substituierter Phosphane in der Hydroaminierung von Phenylacetylen mit Anilin.

N.	L-AuCl L =	Kat. ^[a] [Mol%]	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Ausbeute ^[b] [%]
1	Y-PPh ₂	0.1	5	50	82 ^[e]
2	PPh₃	0.1	24	50	39
3	Y-PPh ₂ [c]	0.1	24	50	1
4	_[d]	0.1	24	50	0
5	Y-PPh ₂	0.1	24	50	99
6	Y-PPh ₂	0.05	24	50	69
7	Y-PMe ₂	0.1	24	50	96
8	Y-PMe ₂	0.05	24	50	71
9	Y-PCy ₂	0.1	6	50	99
10	Y-PCy ₂	0.05	24	50	94
11	Y-PCy ₂	0.01	48	50	80
12	Y-PCy ₂	0.005	48	80	72
13	Y _{Me} -PCy ₂	0.1	24	50	23
14	Y _{Si} -PCy ₂	0.1	24	50	17
15	(Y _{Me}) ₂ -PCy	0.1	24	50	23

[a] Äquimolare Mengen L-AuCl und NaBAr^F₄; [b] Verhältnis Produkt zu Alkin aus ¹H-NMR-Spektrum; [c] ohne NaBAr^F₄; [d] ohne L-AuCl, mit NaBAr^F₄; [e] Isoliert.

Zuerst wurde überprüft, ob das *in situ* gebildete Goldkation überhaupt die katalytisch aktive Spezies ist. Weder die Reaktion von Y-PPh₂AuCI ohne NaBAr^F₄, noch NaBAr^F₄ alleine führten zu nennenswertem Umsatz. Für die drei aktivsten Katalysatoren, Y-PPh₂AuCI, Y-PMe₂AuCI und Y-PCy₂AuCI, wurde die Katalysatormenge auf 0.05 mol% reduziert. Nach 24h bei 50 °C war nur bei Y-PCy₂AuCI vollständiger Umsatz zu sehen (Tabelle 3.10.1). Es wurde versucht die Katalysatormenge für Y-PCy₂AuCI weiter zu reduzieren, um die maximale "turnover number" (TON) zu bestimmen. Eine weitere Reduktion der Katalysatormenge auf 0.01 mol% und Erhöhung der Reaktionszeit auf 48 Stunden resultierte in 80% Umsatz, und eine nochmalige Reduzierung der Katalysatormenge auf 0.005 mol% und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C resultierte in 72% Ausbeute. Das entspricht einer TON von 14400. So hohe TONs sind für Phosphanliganden in der

Goldkatalyse sehr selten, und es gibt nur wenige Systeme, die in Hydroaminierungen ähnlich hohe Aktivitäten zeigen. Hier ist zu erwähnen, dass der Katalysator völlig unempfindlich gegenüber Wasser oder Sauerstoff zu sein scheint. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist identisch, unabhängig davon, ob unter Schutzgas oder normaler Atmosphäre gearbeitet wird. Jedoch sind Imine hydrolyseempfindlich, weswegen der strikte Ausschluss von Wasser notwendig ist, um ein sauberes Produkt zu erhalten.

Nachdem Y-PCy₂AuCl als hervorragender Katalysator für die Hydroaminierung von Phenylacetylen mit Anilin identifiziert wurde, sollte überprüft werden, ob sich diese Reaktivität auch auf andere Alkine und Amine übertragen lässt. Es war möglich, sowohl aromatische als auch aliphatische, terminale oder interne Alkine zu koppeln (Einträge 1-5, Tabelle 3.10.2). Die Reaktionszeiten, Katalysatormengen und Temperaturen mussten teilweise erhöht werden, vor allem für sterisch anspruchsvolle Alkine, aber alle Reaktionen zeigten vollen Umsatz. Während für terminale Alkine immer das Markovnikov-Produkt gebildet wurde, war die Reaktion mit dem internen, asymmetrischen Alkin 1-Phenyl-1-propin (Eintrag 4, Tabelle 3.10.2) nicht selektiv und es bildete sich ein 1:1 Gemisch aus dem Markovnikov- und dem anti-Markovnikov-Produkt.

Tabelle 3.10.2. Hydroaminierung von verschiedenen Alkinen und Aminen mit Y-PCy₂AuCl.

N.	R ₁	R_2	R ₃	R ₄	Kat. [mol %]	Zeit [h]	Tempera- tur [°C]	Ausbeute [%] ^[a]
1	Ph	Н	Ph	Н	0.1	6	50	99
2	Ph	Н	<i>n-</i> Butyl	Н	0.2	6	80	98
3	Ph	Н	Ph	Ph	0.2	24	80	93
4	Ph	Н	Ph	Me	0.2	48	80	92 ^[b]
5	Ph	Н	<i>p-</i> F-Ph	Н	0.1	6	50	94
6	<i>p</i> -OMe-Ph	Н	Ph	Н	0.1	4	50	94
7	<i>p</i> -NO ₂ -Ph	Н	Ph	Н	0.2	6	80	99
8	o-Me-Ph	Н	Ph	Н	0.1	4	50	95
9	<i>n</i> -Butyl	Н	Ph	Н	0.1	48	50	0
10	<i>t</i> -Butyl	Н	Ph	Н	0.1	48	50	0
11	Ph	Me	Ph	Н	0.1	24	50	99

[a] Verhältnis Produkt zu Alkin aus ¹H-NMR-Spektrum; [b] Produkt ist 1:1 Gemisch aus beiden Regioisomeren.

Sowohl elektronenreiche, elektronenarme oder sterisch anspruchsvolle Anilinderivate (Einträge 6-8, Tabelle 3.10.2) konnten erfolgreich gekoppelt werden. Die Reaktion verlief hierbei für elektronenreiche Aniline wesentlich schneller als für elektronenarme Amine. Interessanterweise war die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvollen *o*-Toluidin sogar schneller als mit dem sterisch weniger gehinderten Anilin. Die Reaktion mit Alkylaminen dagegen war nicht erfolgreich (Einträge 9 und 10, Tabelle 3.10.2) und es konnte kein Umsatz für diese Substrate beobachtet werden. Das Katalysatorsystem scheint somit auf Amine mit aromatischen Substituenten beschränkt zu sein. Es war ebenfalls möglich, sekundäre Amine zu koppeln (Eintrag 11, Tabelle 3.10.2). Die Reaktion vom *N*-Methylanilin mit Phenylacetylen verlief selektiv zum Produkt, das aber hier kein Imin, sondern aufgrund der zwei Reste am Stickstoff ein Enamin ist.

Zusätzlich zur Hydroaminierung wurde **Y-PCy₂AuCl** noch in einigen weiteren Gold(I)-katalysierte Reaktionen getestet. So konnte die Cyclisierung von 4-Pentinsäure **87** zum cyclischen Ester **88** durchgeführt werden. Dass diese Reaktion von Gold(I)-kationen katalysiert wird, ist bekannt. Es gab bisher aber keine Beispiele für einen Phosphanliganden, der diese Reaktion unterstützt.^[127] **Y-PCy₂AuCl** ist jedoch in der Lage diese Reaktion unter zur Hydroaminierung identischen Bedingungen zu katalysieren (Schema 3.10.3). Genau wie für die Hydroaminierung war auch hier kein zusätzliches Lösungsmittel notwendig, und der Katalysator ist dazu in der Lage auch in reiner Carbonsäure zu funktionieren.

Schema 3.10.3. Cyclisierung von 4-Pentinsäure 87 zu Lacton 88.

Die direkte Hydratisierung von Dreifachbindungen wird oft mit Gemischen aus organischem Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt. Diese Reaktionsführung war für Y-PCY2AuCI nicht erfolgreich. So war in der Reaktion von Phenylacetylen mit einem Methanol/Wasser-Gemisch kein Umsatz zu Acetophenon 89 zu sehen. Vermutlich hat weder Wasser noch Methanol eine ausreichende Nucleophilie, um am aktivierten Alkin anzugreifen. Durch die Zugabe einer katalytischen Menge Anilin zu der Reaktion konnte dieses Problem umgangen werden. Dadurch bildet sich in der Reaktion zuerst das Imin 86, welches dann durch Wasser zu Acetophenon 89 und Anilin hydrolysiert wird. Somit konnte Phenylacetylen mit Wasser in sehr guten Ausbeuten zu Acetophenon 89 umgesetzt werden (Schema 3.10.4.). Die Bedingungen waren hier identisch zur Hydroaminierung mit

Anilin (Eintrag 1, Tabelle 3.10.2), was zeigt, dass die Anwesenheit eines großen Überschusses Wasser den Katalysator nicht beeinträchtigt.

Schema 3.10.4. Hydratisierung von Phenylacetylen zu Acetophenon 89.

Zuletzt wurde eine besonders anspruchsvolle Reaktion gewählt, um die Fähigkeiten des Katalysators weiter zu überprüfen. Echavarren et al. berichteten 2010 erstmals von einer intermolekularen Gold(I)-katalysierten [2+2]-Cycloaddition zwischen einem Alkin und einem Alken. [129] Diese Reaktion ist sehr nützlich, da synthetisch sonst sehr schwer zugängliche Cyclobutene aus einfachen Materialien gewonnen werden können. Diese Reaktion selektiv durchzuführen ist jedoch nicht einfach, da die Koordination des Alkens an den Goldkomplex, Oligo- und Polymerisierung des Alkens und andere Reaktionen mit der Reaktion zum Produkt konkurrieren. Echavarren et al. stellten fest, dass nur das besonders sterisch anspruchsvolle Dialkylbiaryl-Phosphan tBuXPhos ein geeigneter Ligand für den Gold(I)-Komplex war.[103] Kleinere Dialkylbiaryl-Phosphane oder NHC-Liganden lieferten keine zufriedenstellenden Ausbeuten. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den Dialkylbiaryl-Phosphanen und den Ylid-substituierten Phosphanen bestand die Hoffnung, dass diese Reaktion auch mit Y-PCy2AuCl durchführbar ist. Erste Versuch mit einem 1:1-Verhältnis Phenylacetylen und alpha-Methylstyrol zeigten nur Polymerisierung des Alkens. Dass Goldkomplexe auch diese Polymerisierung katalysieren können, ist bekannt.[130] Die Reaktion benötigte ein Lösungsmittel um die Polymerisierung zu verhindern, außerdem mussten 2 Äquivalente des alpha-Methylstyrols eingesetzt werden. Weitere Optimierungen der Reaktionsbedingungen führten schließlich zur erfolgreichen Synthese des Cyclobutens 90 (Schema 3.10.5). Die Reaktionsbedingungen wurden nicht abschließend optimiert und es waren einige nicht identifizierte Nebenprodukte im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen. Trotzdem konnte das Produkt mit 0.5 mol% Katalysator in Ausbeuten von 78% hergestellt werden. Im Vergleich dazu hat Echavarren et al. unter ähnlichen Bedingungen Ausbeuten von 95% erreicht, allerdings mit einer Katalysatormenge von 3 mol%.[125]

Schema 3.10.5. [2+2]-Cycloaddition zwischen Phenylacetylen und alpha-Methylstyrol zu Cyclobuten **90**.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Goldkomplexe der Ylid-substituierten Phosphane hervorragende Katalysatoren sind. Sie übertreffen die meisten literaturbekannten Katalysatorsysteme in ihrer Reaktivität, sind stabil gegenüber Wasser und Sauerstoff und sind in der Lage, selbst sehr anspruchsvolle Reaktionen wie die intermolekulare [2+2] Cycloaddition zwischen Alkinen und Alkenen zu katalysieren.

3.11. Ylid-substituierte Phosphane als Liganden für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen

Aufgrund der Erfolge der Goldkomplexe der Ylid-substituierten Phosphane in der Katalyse wurde nach anderen Übergangsmetallkatalysatoren gesucht, die von diesen Liganden profitieren würden. Wie bereits vorher diskutiert haben die Ylid-substituierten Phosphane eine große strukturelle Ähnlichkeit zu den Dialkylbiaryl-Phosphanen und wie im Falle von Y-PCy₂AuCl zu sehen war, sind die Metallkomplexe der Ylid-substituierten Phosphane in der Lage, Reaktionen zu katalysieren, die ansonsten nur Dialkylbiaryl-Phosphane katalysieren können. Deswegen wurden zwei Palladium-katalysierte Reaktionen gewählt, in denen Dialkylbiaryl-Phosphane einige der aktivsten bekannten Liganden sind, die Suzuki-Miyaura-Kupplung und die Buchwald-Hartwig-Aminierung.[107,131,132] In der Suzuki-Miyaura-Kupplung wird eine C-C-Bindung zwischen einem Arylhalogenid und einer Alkyloder Arylboronsäure geknüpft.[133] Da in diesen Reaktionen die oxidative Addition einer Pd(0)-Spezies oft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, ist ein besonders elektronenreicher Ligand nötig, der diese Barriere absenkt. Ein sterisch anspruchsvoller Ligand erhöht außerdem die Konzentration der katalytisch aktiven L-Pd⁰-Spezies.^[134] Aus diesem Grund sind auch Arylchloride oft wesentlich schwerer zu kuppeln als Arylbromide oder Aryliodide.[101] Die beiden letztere sind oft bereits mit sehr einfachen Liganden erfolgreich zu koppeln, während Arylchloride spezialisierte Liganden benötigen, besonders wenn die Kopplung unter milden Bedingungen stattfinden soll. Deswegen wurde das Augenmerk zuerst auf diese anspruchsvollen Reaktionspartner gelegt.

Da bereits ein Palladiumkomplex der Ylid-substituierten Phosphane isoliert worden war (siehe Kap. 3.8.), wurde dieser zuerst in der Suzuki-Miyaura-Kupplung getestet. Metall-komplexe, in denen bereits eine L-Pd-Bindung besteht, sind meist aktivere Präkatalysatoren, als wenn Liganden und Palladiumquelle separat zugegeben werden. Die Reaktion von 4-Chlortoluol und 4-Chloranisol mit Phenylboronsäure führte aber selbst mit 10 mol% Y-PPh₂Pd(ally)Cl als Katalysator und 80 °C Reaktionstemperatur nicht zum gewünschten Produkt (Schema 3.11.1). Das Arylchlorid reagierte in beiden Fällen nicht und war unverändert in der Reaktionsmischung vorhanden. Da bereits beobachtet wurde, dass sich Y-PPh₂Pd(ally)Cl auch bei Raumtemperatur langsam in Lösung zersetzt, wurde vermutet, dass die Instabilität des Katalysators der Grund für den geringen Umsatz war und es wurden andere Katalysatorsysteme getestet.

Schema 3.11.1. Suzuki-Miyaura-Kupplung von Arylchloriden mit Phenylboronsäure.

Für genauere Untersuchungen wurde daher für die Reaktion, von 4-Chlortoluol und Phenylboronsäure zu Biphenyl **91a**, eine Reihe verschiedener Liganden, Palladiumvorstufen, Katalysatormengen, Palladium/Ligand-Verhältnisse, Basen, Lösungsmittel, Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten getestet. Als Liganden wurden alle in dieser Arbeit synthetisierten Ylid-substituierten Phosphane getestet und es wurden sowohl wasserfreie Bedingungen, in THF oder Toluol mit starken Basen, als auch zweiphasige Lösungsmittelgemische, mit THF und einer K₃PO₄-gesättigten wässrigen Phase als Base genutzt. Weiterhin wurden ebenfalls Palladium(II)- und Palladium(0)-Vorstufen eingesetzt und auch die von *Buchwald et al.* entwickelten Präkatalysatoren, die stabile Pd(II)-Vorstufen sind, die mit einem Liganden und Base *in situ* katalytisch aktive Pd(0)-Spezies bilden (Schema 3.11.2).^[135] In keiner der Reaktionen konnten signifikante Mengen des Produktes isoliert werden (Tabelle 3.11.1). Es waren zwar in vielen der Ansätze kleine Mengen des Produktes zu erkennen, aber keine der hier versuchten Änderungen der Reaktionsbedingungen brachte eine signifikante Verbesserung der Ausbeute.

Schema 3.11.2. Bildung einer katalytisch aktiven L-Pd(0) -Spezies aus einem Liganden L und dem **G2**-Präkatalysator.^[135]

Tabelle 3.11.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Miyaura-Kupplung zwischen 4-Chlortoluol und Phenylboronsäure.

N.	[L] =	L [mol %]	[Pd] =	Pd. [mol %]	Base	Lösungs- mittel	Zeit [h]	Tempera- tur [°C]	Ausbeute [%]
1	Y-PPh ₂	1	Pd ₂ (dba) ₃	1	NaO <i>t</i> Bu	THF	16	RT	<5%
2	Y-PPh ₂	10	Pd(OAc) ₂	10	KF	THF	24	50	<5%
3	Y-PPh ₂	10	Pd(OAc) ₂	10	NaO <i>t</i> Bu	THF	14	50	<5%
4	Y-PCy ₂	0.5	Pd ₂ (dba) ₃	0.5	KO <i>t</i> Bu	THF	16	50	<5%
5	Y-PCy ₂	5	Pd(OAc) ₂	5	NaO <i>t</i> Bu	THF	6	RT	<5%
6	Y-PCy ₂	1	Pd(OAc) ₂	0.5	K ₂ CO ₃	THF	48	70	<5%
7	$Y_{Me}PCy_2$	2.5	[G2] ^[a]	2.5	K ₂ CO ₃	THF	16	RT	<5%
8	$Y_{\text{Me}} P C y_2 \\$	2.5	[G2] ^[a]	2.5	K ₂ CO ₃	THF	16	50	<5%
9	Y-PPh ₂	2.5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	48	50	<5%
10	Y-PCy ₂	2.5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	48	50	<5%
11	Y-PMe ₂	2.5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	48	50	<5%
12	Y _{Me} -PCy ₂	2.5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	48	50	<5%
13	Y _{Si} -PCy ₂	2.5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	48	50	<5%
14	Y-PPh ₂	5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	20	60	<5%
15	Y-PCy ₂	5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	20	60	<5%
16	Y-PMe ₂	5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	20	60	<5%
17	Y _{Me} -PCy ₂	5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	20	60	<5%
18	Y _{Si} -PCy ₂	5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	20	60	<5%
19	(Y _{Me}) ₂ PCy	5	[G2] ^[a]	2.5	K ₃ PO ₄	THF:H ₂ O 3:1	20	60	<5%

[a] Chloro(2'-amino-1,1'-biphenyl-2-yl)palladium(II)-dimer.

Auch wenn die Optimierung für das anspruchsvolle Substrat 4-Chlortoluol nicht erfolgreich war, sollten einige andere Substrate, die leichter eine oxidative Addition am Palladium eingehen, getestet werden. Wie bereits erwähnt ist die oxidative Addition bei Arylbromiden

wesentlich leichter als bei Arylchloriden, aber auch elektronenarme Arylchloride sind einfachere Substrate. Deswegen wurden einige Versuche zur Kopplung solcher Substrate mit Phenylboronsäure durchgeführt. Für diese Versuche wurde der immer der Präkatalysator **G2** als Palladiumquelle verwendet, und als Base würde eine gesättigte wässrige K₃PO₄-Lösung eingesetzt und die Katalysatormenge und Reaktionstemperatur wurde dem Substrat angepasst. Wie erwartet war die Umsetzung mit Bromarylen erfolgreicher. Sowohl 2-Bromtoluol und 4'-Bromoacetophenon konnten zu den entsprechenden Biphenylen gekoppelt werden. Interessanterweise war **Y-PCy**₂ reaktiver in der Kopplung mit 4-Bromotoluol als **Y**_{Me}-**PCy**₂, das erst bei erhöhter Katalysatormenge und Temperatur vollen Umsatz zeigte (Einträge 1-3, Tabelle 3.11.2). Andererseits zeigte **Y-PCy**₂ keine Aktivität in der Kopplung mit 4'-Bromoacetophenon, welches aber mit **Y**_{Me}-**PCy**₂ als Liganden wesentlich besser reagierte (Einträge 4, 5, Tabelle 3.11.2). Von den drei getesteten elektronenarmen Arylchloriden reagierte nur 4-Chlorobenzonitril vollständig zum entsprechenden Biphenyl, bei 4-Chlornitrobenzol und 4-Chlorbenzotrifluorid war kein Umsatz zu beobachten.

Tabelle 3.11.2. Suzuki-Miyaura-Kupplung von Arylchloriden mit Phenylboronsäure.

N.	[L] =	L [mol %]	Arylhalogenid	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
1	Y-PCy ₂	2	2-Bromtoluol	24	RT	60%
2	$Y_{\text{Me}}\text{-PCy}_2$	2	2-Bromtoluol	24	RT	16%
3	Y _{Me} -PCy ₂	5	2-Bromtoluol	24	60	99%
4	Y-PCy ₂	2	4'-Brom- acetophenon	24	RT	<5%
5	Y _{Me} -PCy ₂	2	4'-Brom- acetophenon	24	RT	84%
6	Y _{Me} -PCy ₂	5	4-Chlor- benzonitril	24	60	95%
7	Y _{Me} -PCy ₂	5	4-Chlor- nitrobenzol	24	60	<5%
8	Y _{Me} -PCy ₂	5	4-Chlor- benzotrifluorid	24	60	<5%

[a] Chloro(2'-amino-1,1'-biphenyl-2-yl)palladium(II)-dimer

Obwohl schlussendlich doch einige Substrate erfolgreich gekoppelt werden konnten, scheinen sich die Ylid-substituierten Phosphane, die bisher in dieser Arbeit vorgestellt wurden, nur bedingt als Liganden für Palladium in der Suzuki-Miyaura-Kupplung zu eignen. Die Katalysatormengen, die für die Reaktion nötig waren, waren viel zu hoch und die

Kopplungspartner, für die die Reaktion erfolgreich war, können meist auch mit synthetisch viel einfacher zugänglichen Liganden erfolgreich gekoppelt werden.^[136]

Als nächstes wurde die Eignung der Ylid-substituierten Phosphane für die Buchwald-Hartwig-Aminierung getestet. In dieser Reaktion, in der ein Arylhalogenid mit einem Amin gekuppelt wird, wird ebenfalls davon ausgegangen, dass die oxidative Addition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Auch in dieser Reaktion sind die Dialkylbiaryl-Phosphane eine der aktivsten Ligandenklassen. [107,132] Analog zu der Suzuki-Miyaura-Kupplung wurden zuerst die Reaktion von verschiedenen Arylhalogeniden mit Anilin getestet. Auch hier war es nicht möglich, 4-Chlortoluol zum gewünschten sekundärem Amin zu kuppeln. Weder bei 60 °C in THF, noch bei 100 °C in Toluol waren signifikante Mengen Produkt zu beobachten. Auf Versuche, diese Bedingungen zu optimieren, wurde verzichtet. 2-Bromtoluol konnte wiederum leicht bei Raumtemperatur gekoppelt werden und wie in der Suzuki-Miyaura-Kupplung reagierte auch nur 4-Chlorobenzonitril als einziges elektronenarmes Arylchlorid erfolgreich zum Produkt.

Tabelle 3.11.3. Buchwald-Hartwig-Kupplung von Arylchloriden mit Anilin.

Nr.	[L] =	L [mol %]	Arylchlorid	Lösungs- mittel	Zeit [h]	Tempera- tur [°C]	Ausbeute [%]
1	Y-PCy ₂	2	4-Chlortoluol	THF	48	RT	<5%
2	$Y_{\text{Me}}\text{-PC}y_2$	5	4-Chlortoluol	THF	24	60	<5%
3	Y-PCy ₂	2.5	4-Chlortoluol	Toluol	72	100	<5%
4	$Y_{\text{Me}}\text{-PC}y_2$	2.5	4-Chlortoluol	Toluol	72	100	<5%
5	Y _{Me} -PCy ₂	2	2-Bromtoluol	THF	16	RT	99%
6	Y _{Me} -PCy ₂	5	4-Chlor- benzonitril	THF	24	60	95%
7	Y _{Me} -PCy ₂	5	4-Chlor- nitrobenzol	THF	24	60	<5%
8	Y _{Me} -PCy ₂	5	4-Chlor- benzotrifluorid	THF	24	60	<5%

[a] Chloro(2'-amino-1,1'-biphenyl-2-yl)palladium(II)-dimer.

Wie bereits bei der Suzuki-Miyaura-Kupplung waren die Ergebnisse der Buchwald-Hartwig-Aminierung zunächst enttäuschend. Insbesondere ist der Unterschied zwischen der weit überdurchschnittlichen Leistung der Liganden in der Gold(I)-Katalyse und der sehr schlechten Leistung in der Palladiumkatalyse überraschend. Es wurde versucht, eine Erklärung für diese Ergebnisse zu finden. Dazu wurden stöchiometrische Reaktionen der

einzelnen Schritte des katalytischen Zyklus der Palladium-katalysierten Reaktionen durchgeführt, um herauszufinden, welcher dieser Reaktionsschritte des katalytischen Zyklus der Grund für die geringe Reaktivität war.

Das Ylid-substituierte Phosphan Y_{Me} - PCy_2 wurde zusammen mit der Palladiumverbindung G2 in THF umgesetzt. Diese Kombination sollte, wie im ersten Schritt in Schema 3.11.2 dargestellt, das Palladium-Dimer aufbrechen und einen Pd(II)-Komplex bilden. Wenn äquimolare Mengen der beiden Verbindungen in d³-THF gelöst wurden und $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR- und ^{1}H -NMR-Spektren aufgenommen wurden, waren zuerst eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen zu erkennen. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur verschwanden viele der Signale im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum und es entstand ein Hauptprodukt. Die entstandene Verbindung 92 zeigte im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_P = -28.7$ ppm und $\delta_P = 8.1$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP} = 66.3$ Hz (Schema 3.11.3). Im ^{1}H -NMR-Spektrum konnten auch die Signale von freiem Carbazol erkannt werden, was darauf hinweist, dass die reduktive Eliminierung des Carbazols vom Palladium hier auch ohne zusätzliche Base abläuft.

Schema 3.11.3. Reaktion von Y_{Me}-PCy₂ und G2 zu 92.

Die Verbindung konnte nicht vollständig isoliert und charakterisiert werden. Durch langsames Abdampfen einer gesättigten THF-Lösung konnten aber farblose Einkristalle erhalten werden, durch welche das Produkt als Chlorkomplex **92** mit einem Diphosphanliganden identifiziert werden konnte. Die Verbindung **92** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 3.11.1). Die Molekülstruktur zeigt, dass das Palladium quadratisch planar umgeben ist und sich in der Oxidationsstufe +II befindet. Die ehemalige Triphenylphosphoniumeinheit wurde oxidativ an das Palladium addiert, weswegen beide Phosphane und eine Phenylgruppe direkt an das Palladium gebunden sind. Das Brückenkohlenstoffatom trägt ein Proton, welches, zusammen mit dem Chlorid am Palladium, aus der Palladiumvorstufe **G2** stammt, die beim Zerfall HCI freisetzt. Diese oxidative Addition

eines der Phenylreste der Phosphoniumeinheit an ein Metall in einer niedrigen Oxidationsstufe wurde bereits bei den Rhodiumkomplexen **83** und **84** beobachtet. Es ist bekannt, dass Palladium(0)-Komplexe dazu in der Lage sind, Aryl-Phosphoniumbindungen oxidativ zu addieren und diese Reaktivität wurde auch schon in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt.^[137]

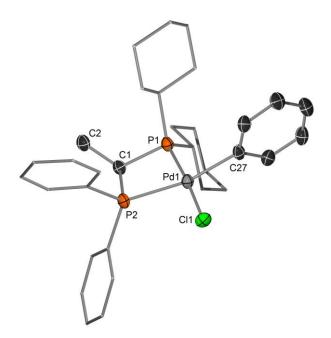


Abb. 3.11.1. Molekülstruktur von **92** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–C(1) 1.861(2), P(2)–C(1) 1.866(2), C(1)–C(2) 1.527(3), Pd(1)–P(1) 2.2271(5), Pd(1)–P(2) 2.3608(5), Pd(1)–Cl(1) 2.3802(5), Pd(1)–C(27) 2.048(2), P(1)–C(1)–P(2) 95.20(10).

Da im Verlauf der Reaktion von Y_{Me} - PCy_2 mit G2 ein "nacktes" L-Pd(0) entsteht, das eine besonders aktive Spezies für oxidative Additionen ist, ist es möglich, dass die Reaktion zu 92 mit einer weniger reaktiven Pd(0)-Spezies nicht abläuft. Deswegen wurde Y_{Me} - PCy_2 mit einem Äquivalent $Pd(PPh_3)_4$ in C_6D_6 versetzt. Die Reaktion verlief bei Raumtemperatur sehr langsam, aber nach 72 Stunden konnte im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Lösung neue Verbindung 93 identifiziert werden (Abb. 3.11.2). Die Verbindungen zeigte drei Sätze von Dubletts von Dubletts bei $\delta_P = -27.0$ ppm, $\delta_P = -2.5$ ppm und $\delta_P = 18.8$ ppm. Alle drei Signale koppelten miteinander mit den drei Kopplungskonstante $^2J_{PP} = 353.0$ Hz, $^2J_{PP} = 22.9$ Hz und $^2J_{PP} = 18.2$ Hz. Die Verbindung 93 konnte leider nicht isoliert oder weiter charakterisiert werden, aber aufgrund des $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums ist davon auszugehen, dass drei Phosphorkerne direkt an das Palladiumatom gebunden sind. Zwei davon stehen trans zueinander, was die extrem große $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante erklärt. Es ist davon auszugehen, dass die Verbindung 93 wieder das Produkt einer oxidativen Addition der Phosphoniumeinheit an das Palladium(0) ist. Wird die Reaktionsmischung für 4 Stunden

auf 80 °C erwärmt, so wird Y_{Me} -PC y_2 vollständig verbraucht, wobei die Reaktion nicht bei Verbindung 93 endet. Stattdessen entsteht eine neue Verbindung 94, deren Bildung nach 24 Stunden bei 80 °C vollständig ist. Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum von 94 sind zwei Dubletts bei δ_P = -2.7 ppm und δ_P = 35.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ =160.4 Hz zu erkennen. Während der gesamten Reaktion ist auch immer das Signal von Pd(PPh₃)₄ zu beobachten, wobei sich die Verschiebung während der Reaktion stark ändert. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die PPh₃-Gruppen sehr schwach ans Metall koordinieren und sich im schnellen Austausch mit freiem PPh₃ befinden. Das breite Signal ist also ein gemitteltes Signal aus freiem und an Pd(0) gebundenem PPh₃. Am Ende der Reaktion findet sich das Signal aber bei der gleichen chemischen Verschiebung wie am Anfang, was impliziert, dass das gesamte Äquivalent Pd(PPh₃)₄ am Ende der Reaktion wieder zurückgebildet wurde.

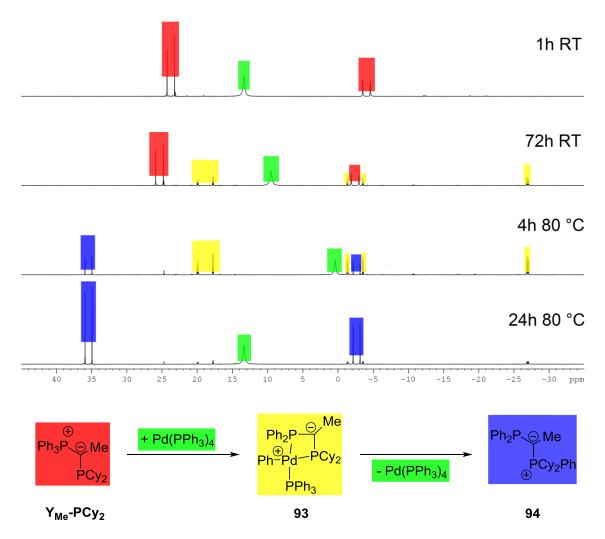


Abb. 3.11.2. Reaktion von Y_{Me}-PCy₂ und Pd(PPh₃)₄ zu 93 und 94.

Die Verbindung **94** konnte als gelber Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden. Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung von **94** konnten

Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 3.11.3). Die Molekülstruktur zeigt, dass **94** ein Ylid-substituiertes Phosphan ist, welches ein Strukturisomer von **Y**_{Me}-**PCy**₂ ist. In **94** ist eine der Phenylgruppen der Triphenylphosphoniumeinheit an die Dicyclohexylphosphangruppe gewandert, was eine Dicyclohexylphenylphosphoniumeinheit entstehen lässt. Diese Verbindung entsteht offensichtlich durch reduktive Eliminierung des Palladiumgebundenen Phenyls aus Verbindung **93**.

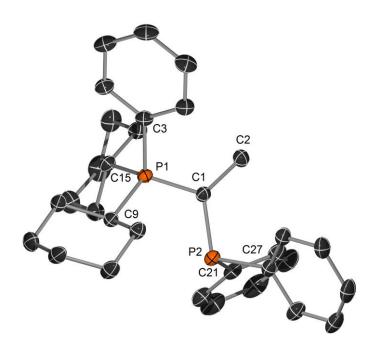


Abb. 3.11.3. Molekülstruktur von **92** (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P(1)–C(1) 1.6998(12), P(2)–C(1) 1.7658(12), C(1)–C(2) 1.5231(16), P(1)–C(3) 1.8222(12), P(1)–C(9) 1.8292(12), P(1)–C(15) 1.8450(12), P(2)–C(21) 1.8427(13), P(2)–C(27) 1.8382(13), P(1)–C(1)–P(2) 115.68(7).

Da Pd(PPh₃)₄ während der Reaktion nicht verbraucht wird, sollte es möglich sein, die Reaktion mit katalytischen Mengen Pd(PPh₃)₄ durchzuführen (Schema 3.11.4). Die Umlagerung von **Y**_{Me}-**PCy**₂ zu **94** konnte mit 5 mol% Pd(PPh₃)₄ durchgeführt werden. Bei 110 °C konnte nach 3 Tagen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum quantitativer Umsatz beobachtet werden. Nach Umkristallisation aus Pentan konnte das Produkt als gelber Feststoff in Ausbeuten von 45% isoliert werden.

Schema 3.11.4. Palladium-katalysierte Umlagerung von Y_{Me}-PCy₂ zu 94.

Der katalytische Zyklus dieser Reaktion ist in Schema 3.11.5. abgebildet. Im ersten Schritt reagiert Y_{Me}-PCy₂ unter Ligandenaustausch mit Pd(PPh₃)₄ zu einer linearen Pd(0)-Spezies. In dieser wird eine der Phenylgruppen der Triphenylphosphoniumeinheit oxidativ an das Palladium addiert, was einen quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplex erzeugt, in dem der Phenylrest am Palladium *cis* zum Diphenylphosphan steht. Dieser Komplex isomerisiert, so dass der Phenylligand nun *cis* zur Dicyclohexylgruppe steht. Einer dieser beiden Komplexe ist Verbindung 93, die in der stöchiometrischen NMR-Reaktion beobachtet werden konnte (Abb. 3.11.2). Danach findet eine reduktive Eliminierung und Ligandenaustausch statt, der 94 freisetzt und den Zyklus von vorne beginnen lässt.

Schema 3.11.5. Katalytischer Zyklus der Palladium-katalysierten Umlagerung von Y_{Me}-PCy₂.

Um den vorgeschlagenen katalytischen Zyklus zu untermauern, wurden quantenchemische Rechnungen von *Lennart Scharf* in der Arbeitsgruppe *Gessner* (PBE0-D3 / def2svp + LANL2TZ(f) // def2tzvp + LANL2TZ(f)) durchgeführt (Abb. 3.11.4). Das System wurde

vereinfacht, indem anstatt des PPh₃-Liganden am Palladium PMe₃-Liganden verwendet wurden. Die oxidative Addition hat eine Barriere von 78.4 kJ/mol, was mit der Beobachtung, dass diese Reaktion langsam bei Raumtemperatur stattfindet konsistent ist. Die beiden quadratisch planaren Palladium(II)-Komplexe sind um 55.8 kJ/mol und 61.8 kJ/mol günstiger als der lineare Palladium(0)-Komplex. Einer dieser beiden Komplexe ist die Verbindung 93, die in der stöchiometrischen Reaktion beobachtet wurde. Die reduktive Eliminierung hat wiederrum eine Barriere von 80.2 kJ/mol, was erklärt, warum die reduktive Eliminierung erst bei längerer Reaktionszeit und hohen Temperaturen beobachtet wurde. Das Endprodukt der Reaktion, Verbindung 94 ist um 32.5 kJ/mol günstiger als Y_{Me}-PCy₂, was erklärt, warum die Reaktion vollständig von Y_{Me}-PCy₂ nach 94 abläuft.

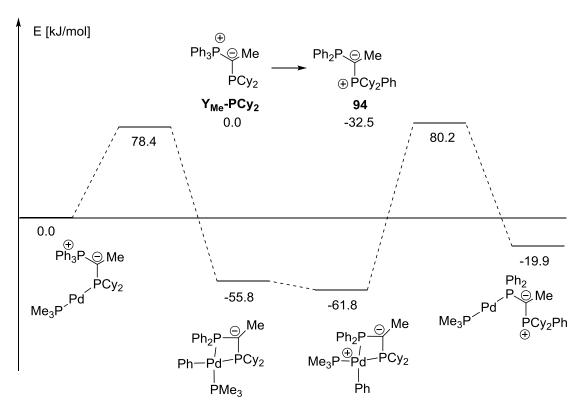


Abb. 3.11.4. Reaktionsprofil der Palladium-katalysierten Umlagerung von Y_{Me}-PCy₂ zu 94.

Insgesamt zeigen die beobachteten Reaktionen der Palladium(0)-Komplexe deutlich, warum die bisher vorgestellten Ylid-substituierten Phosphane keine geeigneten Liganden für Palladium-katalysierte Kupplungen sind. Anstatt mit einem Arylhalogenid in einer oxidative Addition zu reagieren, dem ersten Schritt in den meisten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen, wird eine der Phenylgruppen der Triphenylphosphoniumgruppe oxidativ addiert. Der resultierende Pd(II)-Komplex ist stabil und katalytisch inaktiv. Alternativ findet eine Palladium-katalysierte Umlagerung des Liganden von Yme-PCy2 zu Verbindung 94 statt, der ein wesentlich schwächerer Donor als Yme-PCy2 ist, da 94 lediglich ein Ylid-substituiertes Diphenylphosphan ist. Da alle bisher in dieser Arbeit synthetisierten Ylid-

substituierten Phosphane eine Triphenylphosphoniumgruppe tragen, scheint es wahrscheinlich, dass keiner dieser Liganden eine besonders hohe Aktivität in Reaktionen haben wird, in denen Palladium(0) die katalytisch aktive Spezies ist. Generell sollten alle Reaktionen, bei denen oxidative Addition und reduktive Eliminierung Teil des katalytischen Zyklus sind, ähnliche Probleme haben. Auch hier kann die oxidative Addition eines Metalls in niedriger Oxidationsstufe am Liganden anstatt mit dem Substrat stattfinden, wie für den Rhodium(I)-Komplex 84 zu sehen war. Diese Instabilität der Ylid-substituierten Phosphane gegenüber Übergangsmetallen in niedriger Oxidationsstufen erklärt auch, warum die Gold-katalysierten Reaktionen so erfolgreich waren. In den meisten Gold-katalysierten Hydroaminierung und Cyclisierungen ändert das Goldatom seine Oxidationsstufe nicht und bleibt in der gesamten Reaktion in der Oxidationsstufe +I. Auch wenn es einige Beispiele für Reaktionen gibt, in denen Gold seine Oxidationsstufe ändert und oxidative Addition und reduktive Eliminierung von Au(I)- und Au(III)-Spezies Teil der Katalyse sind, so benötigen diese Reaktionen oft spezialisierte Liganden. Unter normalen Bedingungen ist Gold(I) sehr beständig gegenüber Oxidation.^[138] Deswegen bleibt das Ylid-substituierte Phosphan in diesen Reaktionen intakt und für die Katalyse aktiv.

Eine Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, wäre es die Phenylgruppen an der Triphenylphosphoniumeinheit durch andere Reste zu ersetzen, die nicht so instabil gegenüber einer oxidativen Addition sind. Zum Beispiel könnten die Phenylreste durch Alkylreste ersetzt werden, da eine Alkylphosphoniumgruppe wesentlich schwieriger als eine Phenylphosphoniumgruppe oxidativ an ein Metall zu addieren sein sollte. Um die sterischen Eigenschaften des Liganden möglichst intakt zu lassen, bietet es sich an, alle Phenylgruppen durch Cyclohexylgruppen zu ersetzen. Das hat auch den Vorteil, dass, wenn trotzdem ein Austausch der am Phosphonium und am Phosphan gebundenen Alkylgruppen stattfindet, Produkt und Edukt dieser Reaktion identisch wären. *Issleib* und *Lindner* haben genau diese Verbindung ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂ bereits 1966 synthetisiert (Abb. 3.11.5).^[83]

Abb. 3.11.5. Vergleich der Strukturen von Y_{Me}-PCy₂ und ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂.

Seit dem wurde diese Verbindung aber nicht mehr in der Literatur erwähnt und kein Versuch sie als Liganden für Übergangsmetallkatalyse einzusetzen sind bekannt. Die in

dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse über die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Ylid-substituierten Phosphane deuten aber darauf hin, dass die Verbindung ^{Cy}Y_{Me}PCy₂ und andere Ylid-substituierte Phosphane mit einer ähnlichen Struktur hervorragende
Liganden für eine Reihe von Übergangsmetallkatalysatoren sein könnten.

3.12. Alkylphosphonium-basierte Ylid-substituierte Phosphane als Liganden für Buchwald-Hartwig-Aminierungen

Die Synthese von CyYMe-PCy2 wurde von Issleib und Lindner nicht im Detail beschrieben.[83] Deswegen wurde eine Synthese basierend auf den bisherigen Erfahrungen in der Synthese anderer Ylid-substituierter Phosphane entwickelt. Die Synthese des Phosphoniumsalzes ^{Cy}Y_{Me}-H₂ wurde analog zu anderen Phosphoniumsalzen durchgeführt, nur dass Tricyclohexylphosphan anstatt Triphenylphosphan verwendet wurde (Schema 3.12.1). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung ein Signal bei δ_P = 33.3 ppm, was im Vergleich zu Triphenylphosphoniumsalzen hochfeldverschoben ist. Trialkylphosphoniumsalze sind weniger sauer als Triphenylphosphoniumsalze, [139] weswegen die Deprotonierung von ^{Cy}Y_{Me}-H₂ mit Kaliumhydrid nicht erfolgreich war. Deswegen wurde ^{Cy}Y_{Me}-H₂ mit nBuLi deprotoniert und das entstandene Ylid direkt in situ mit einem halben Äquivalent Chlordicyclohexylphosphan weiter umgesetzt (Schema 3.12.1). Das Ylid-substituierte Phosphan CyY_{Me}-PCy₂ wurde so in Ausbeute von 80% als farbloser Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert. Das bei der Reaktion entstandene halbe Äquivalent von ^{Cy}Y_{Me}-H₂ konnte wiedergewonnen werden. Generell sind stabilisierte Ylide farblos, während unstabilisierte Ylide meist farbig sind. So sind auch alle Ylid-substituierten Phosphane mit Sulfonylgruppen im Rückgrat farblos, während die Phosphane ohne Sulfonylgruppen farbig sind. Dass ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂, in dem die negative Ladung noch schlechter stabilisiert ist als in Y_{Me}-PCy₂, trotzdem farblos ist, ist überraschend. Dies wurde aber von Issleib und Lindner auch für andere Trialkylphosphoniumylide beobachtet. [83] Das 31P{1H}-NMR-Spektrum von $^{\text{Cy}}Y_{\text{Me}}\text{-PCy}_2$ zeigte die erwarteten zwei Dubletts bei $\delta_{\text{P}}=1.0$ ppm und $\delta_{\text{P}}=30.6$ ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^{2}J_{PP}$ = 128.9 Hz. Die hohe Kopplungskonstante deutet wieder auf eine syn-Anordnung hin und es konnten keine Anzeichen für das anti-Konformer im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet werden.

Schema 3.12.1. Synthese des Phosphoniumsalzes $^{Cy}Y_{Me}$ - H_2 und des Ylid-substituierten Phosphans $^{Cy}Y_{Me}$ - PCy_2 .

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung von ${}^{cy}Y_{Me}$ -PC y_2 konnten Einkristalle dieser Verbindung erhalten werden und röntgenkristallographisch untersucht werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Molekülstruktur zeigt, wie aus dem ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ -NMR-Spektrum schon ersichtlich war, nur das syn-Konformer. (Abb. 3.12.1)

Aus $^{\text{cy}}\mathbf{Y}_{\text{Me}}$ -PC \mathbf{y}_2 konnte durch Reaktion mit (tht)AuCl der Goldkomplex $^{\text{cy}}\mathbf{Y}_{\text{Me}}$ -PC \mathbf{y}_2 AuCl erhalten werden (Schema 3.12.2). Die Verbindung wurde als farbloser Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fanden sich wieder zwei Dubletts bei $\delta_P = 32.2$ ppm und $\delta_P = 37.5$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 52.9$ Hz. Die scharfen Signale und relativ große Kopplungskonstante deuten hier wieder auf eine syn-Anordnung hin.

Schema 3.12.2. Synthese des Goldkomplexes ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂AuCl.

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung von ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂AuCl konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*T und in der Molekülstruktur ist, wie auch schon im freien Phosphan, ausschließlich das *syn*-Konformer zu sehen (Abb. 3.12.1).

Auf den ersten Blick sind die spektroskopischen Daten und die Molekülstrukturen von $^{cy}Y_{Me}$ -PCy2 und $^{cy}Y_{Me}$ -PCy2AuCI denen der entsprechenden Triphenylphosphonium-Analoga Y_{Me} -PCy2 und Y_{Me} -PCy2AuCI sehr ähnlich. Alle Bindungslängen und Winkel in diesen Verbindungen sind fast identisch, was widerspiegelt, dass der Austausch von Phenylgruppen gegen Cyclohexylgruppen die elektronische Struktur dieser Verbindungen nicht signifikant ändert. Der einzige signifikante Unterschied ist die Länge der C-P Bindung zwischen dem ylidischen Kohlenstoffatom und dem Phosphoratom der Phosphoniumgruppe. Diese ist in den Tricyclohexylphosphonium-Verbindungen ($^{cy}Y_{Me}$ -PCy2: 1.707(3) Å; $^{cy}Y_{Me}$ -PCy2AuCI: 1.723(3) Å) wesentlich länger als in den korrespondierenden Triphenylphosphonium-Verbindungen ($^{cy}Y_{Me}$ -PCy2: 1.6903(11) Å; $^{cy}Y_{Me}$ -PCy2AuCI: 1.693(4) Å), was vermutlich ein Resultat der geringeren Stabilisierung der negativen Ladung durch die Tricyclohexylgruppe ist.

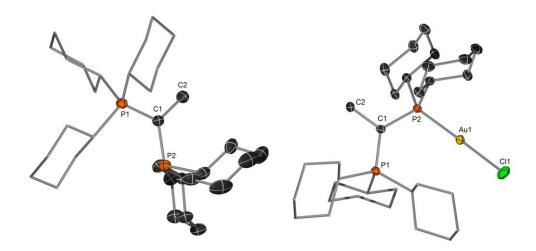


Abb. 3.12.1. Molekülstruktur von ${}^{cy}Y_{Me}$ -PC y_2 und ${}^{cy}Y_{Me}$ -PC y_2 AuCI (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: ${}^{cy}Y_{Me}$ -PC y_2 : P(1)–C(1) 1.707(3), P(2)–C(1) 1.777(3), C(1)–C(2) 1.525(4), P(1)–C(1)–P(2) 119.06(15), P(1)–C(1)–C(2) 116.91(19); ${}^{cy}Y_{Me}$ -PC y_2 AuCI: P(1)–C(1) 1.723(3), P(2)–C(1) 1.754(3), C(1)–C(2) 1.537(4), Au(1)–P(2) 2.2536(6), Au(1)–CI(1) 2.3007(8), P(1)–C(1)–P(2) 125.70(15), C(2)–C(1)–P(2) 114.56(18).

Um die Donorfähigkeit des Ylid-substituierten Phosphans zu bestimmen wurde, wie für die anderen Phosphane zuvor, versucht den entsprechenden L-Rh(acac)CO-Komplex herzustellen. Dies war aber nicht erfolgreich. Deswegen wurde für diesen Komplex ebenfalls die Methode der Berechnung des elektrostatischen Potentials am Phosphorkern V_P benutzt (vgl Tabelle 3.9.1). Die Berechnung ergab für ^{cy}Y_{Me}-PCy₂ einen Wert von TEP_{theo} = 2050.1 cm⁻¹. Dies ist noch einmal etwas weniger als der Wert von Y_{Me}-PCy₂, der TEP_{theo} = 2051.7 cm⁻¹ betrug. Diese leichte Erhöhung der Donorstärke wird durch die verringerte Stabilisierung der negativen Ladung am ylidischen Kohlenstoffatom, der deswegen mehr Elektronendichte zum Phosphan schiebt, verursacht. Das %V_{bur} von ^{cy}Y_{Me}-PCy₂ ist mit 48.5% fast identisch zu dem Wert für Y_{Me}-PCy₂, der 48.2% betrug.

Es ist somit mit ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂ gelungen, ein Ylid-substituiertes Phosphan zu synthetisieren, das fast identische sterische und elektronische Eigenschaften zu Y_{Me}-PCy₂ aufweist, aber wesentlich resistenter gegenüber unerwünschten Reaktionen mit Übergangsmetallen sein sollte. Um dies zu überprüfen, wurde als Testreaktion die Buchwald-Hartwig-Aminierung gewählt. Um die Reaktionsführung zu vereinfachen, wurden auch hier die Produkte nicht isoliert, sondern es wurden nur Rohausbeuten aus den Reaktionslösungen bestimmt. Hier wurde wieder das anspruchsvolle 4-Chlortoluol als Elektrophil und *N*-Methylanilin als Nukleophil verwendet. Nach ersten Versuchen wurden THF als geeignetes Lösungsmittel und KO*t*Bu als geeignete Base für die Reaktion identifiziert (Tabelle 3.12.1). Hierbei wurde auch festgestellt, dass es notwendig war, den Liganden ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂ und die Palladiumvorstufe in einem 1:1-Verhältnis zusammen 30 min in THF zu rühren, da ansonsten die Umsätze der Reaktion stark zurückgingen. Es wurden verschiedene Quellen für Palladium

getestet. Pd(PPh₃)₄ zeigte keinerlei und die Vorstufe **G2** zeigte nur mäßigen Umsatz bei 0.5 mol% Katalysatormenge. Sowohl Pd₂(dba)₃ und Pd(OAc)₂ zeigten jedoch eine hervorragende Aktivität, und nach nur 1h bei Raumtemperatur war der Reaktionsumsatz vollständig. Weitere Reduzierung der Katalysatormenge und Erhöhungen der Reaktionszeiten ergaben, dass Pd₂(dba)₃ anscheinend etwas aktiver ist (Tabelle 3.12.1). Mit einer Katalysatormenge von 0.02 mol% und einer Reaktionszeit von 24 Stunden konnte ein Umsatz von 67% erreicht werde. Das entspricht einer TON von 3350, was für ein schwieriges Substrat wie 4-Chlortoluol eine sehr guter Wert ist. Besonders überraschend ist, dass der Katalysator schon bei Raumtemperatur so aktiv ist, da fast alle anderen bekannten Liganden höhere Temperaturen für die Kupplung von Arylchloriden benötigen.^[107,132]

Tabelle 3.12.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Buchwald-Hartwig-Aminierung zwischen 4-Chlortoluol und *N*-Methylanilin.

N.	[Pd] =	[mol %]	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	Pd ₂ (dba) ₃	0.5	1	99
2	Pd(OAc) ₂	0.5	1	95
3	[G2] ^[b]	0.5	1	65
4	Pd(PPh ₃) ₄	0.5	1	<5
5	Pd ₂ (dba) ₃	0.1	1	86
6	Pd(OAc) ₂	0.1	1	41
7	Pd ₂ (dba) ₃	0.1	4	94
8	Pd(OAc) ₂	0.1	4	91
9	Pd ₂ (dba) ₃	0.02	2	21
10	Pd ₂ (dba) ₃	0.02	24	67

[a] Verhältnis von Produkt zu Arylchlorid aus dem ¹H-NMR-Spektrum; [b] Chloro(2'-amino-1,1'-biphenyl-2-yl)palladium(II)-dimer

Schließlich sollte noch die hervorragende Aktivität des Liganden ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂ in der Buchwald-Hartwig-Aminierung auf andere Amine und Arylchloride übertragen werden (Tabelle 3.12.2). Die Kopplung von sowohl dem elektronenreichen 4-Chloranisol als auch dem Heteroaryl 2-Chlorpyridin funktionierten ebenfalls gut, während die Reaktion mit 2-Chloropyrazin nur schlechte Ausbeuten lieferte. Die verschiedenen Amine lieferten gemischte Ergebnisse. Während einige Amine, wie Anilin, o-Toluidin und Diethylamin gute Ausbeuten lieferten, waren sie bei anderen Aminen eher schlecht, die Reaktionsbedingungen wurden jedoch für keine der gezeigten Reaktionen optimiert. Sowohl primäre als

auch sekundäre Amine konnten erfolgreich gekoppelt werden und die Reaktion mit *tert*-Butylamin zeigt die besondere Reaktivität des Katalysators. Normalerweise benötigt die erfolgreiche Kupplung von primären Aminen mit so sterisch anspruchsvollen Gruppen spezialisierte Katalysatorsysteme und hohe Temperaturen.^[140] ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂ jedoch ist in der Lage, diese Reaktion bereits bei Raumtemperatur zu katalysieren.

Tabelle 3.12.2. Buchwald-Hartwig-Aminierungen mit verschiedenen Arylchloriden und Aminen.

R_1 R_3 KOtBu, RT, THF R_1 R_3	ÇI	+	HŅ´ ^R 2	0.5 mol% ^{Cy} Y _{Me} -PCy ₂ 0.25 mol% Pd ₂ (dba) ₃	R ₂
	R ₁		$ m R_3$	KOtBu, RT, THF	R_1 R_3

N.	Arylchlorid	Amin	Zeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]
1	4-Chlortoluol	N-Methylanilin	1	99
2	4-Chloranisol	N-Methylanilin	1	90
3	2-Chlorpyridin	N-Methylanilin	1	99
4	2-Chloropyrazin	N-Methylanilin	1	27
5	4-Chlortoluol	Anilin	24	91
6	4-Chlortoluol	o-Toluidin	1	70
7	4-Chlortoluol	<i>n</i> -Butylamin	1	35
8	4-Chlortoluol	Diethylamin	1	83
9	4-Chlortoluol	Piperidin	1	61
10	4-Chlortoluol	Isopropylamin	24	25
11	4-Chlortoluol	tert-Butylamin	24	57

[a] Verhältnis von Produkt zu Arylchlorid aus dem ¹H-NMR-Spektrum.

Weitere Optimierungen der Bedingungen der Katalyse konnten aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden, ebenso wenig konnte der Einsatz in anderen Palladium-katalysierten Kupplungen oder anderen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen getestet werden.

Trotzdem zeigen die bereits durchgeführten Reaktionen eindrucksvoll die hohe Aktivität von ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂ in der Buchwald-Hartwig-Aminierung. Insbesondere zeigt die hohe Aktivität von ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂ im Vergleich zur sehr schlechten Aktivität von Y_{Me}-PCy₂, dass die Instabilität der C-P Bindungen zwischen ylidischen Kohlenstoff und der Phosphoniumgruppe unter den Katalysebedingungen der Grund für die geringe katalytische Aktivität der Triphenylphosphonium-basierten Ylid-substituierten Phosphane ist und dass der Einsatz von Trialkylphosphoniumeinheiten ein geeignetes Mittel ist, um wesentlich inertere Ylidsubstituierte Phosphane zu erzeugen, die dennoch die Basis für aktive Katalysatorsysteme sein können.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Isolierung eines stabilen Yldiids, die Untersuchung seiner Reaktivität, vor allem hinsichtlich seiner Eignung als Reagenz zur Synthese von Ylid-substituierten niedervalenten Hauptgruppenverbindungen oder Alkylidenkomplexen von Übergangsmetallen. Im ersten Teil der Arbeit konnte das Natrium-Yldiid **Y-Na** in guten Ausbeuten durch Deprotonierung des Ylids **Y-H** synthetisiert werden (Abb. 4.1). Die Verbindung konnte in Ansatzgrößen von bis zu 10 Gramm erhalten werden und war bei Raumtemperatur unter inerter Atmosphäre stabil.

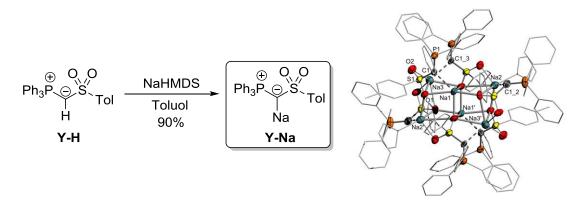


Abb. 4.1. Synthese des Yldiids Y-Na (links) und dessen Molekülstruktur (rechts).

Das Yldiid **Y-Na** ist durch die Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen eine nützliche Ausgangsverbindung für die Synthese von substituierten Yliden. Durch Umsetzung mit Methyliodid wurde das Methyl-substituierte Ylid **Y-Me** und durch Reaktion mit NSFI das fluorierte Ylid **Y-F** erhalten (Schema 4.1). Mit Aldehyden zeigte das Yldiid **Y-Na** eine "anti-Wittig"-Reaktivität. Anstatt in einer klassischen Wittig-Reaktion zu C=C-Doppelbindungen zu reagieren, bleibt die Carbonyl-Doppelbindung bestehen und es entstehen die Acyl-substituierten Ylide **Y-CPhO** und **Y-CHO**. Der Grund für diese Reaktivität ist, dass das Yldiid ein extrem starker π -Donor ist und aus dem tetraedrischen Natriumalkoholat, welches das Produkt des Angriffs des Yldiids am Carbonyl ist, die jeweils beste Abgangsgruppe eliminiert wird. Dies zeigt deutlich, dass Yldiide aufgrund ihres starken σ - und π -Donorcharakters in der Lage sind, deutlich andere Reaktivitäten als Ylide zu zeigen.

Schema 4.1. Reaktion des Yldiids Y-Na mit einfachen Elektrophilen und mit Aldehyden.

Durch Reaktion von **Y-Na** mit Phenyltrichlorsilan konnte das Ylid-substituierte Silan **Y-SiCI₂Ph** hergestellt werden und durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid gelang die Synthese des Ylid-substituierten Phosphans **Y-PCI₂** und des Diylid-substituierten Phosphans **Y₂-PCI** (Schema 4.1). Die Verbindungen konnten als farblose Feststoffe isoliert und vollständig charakterisiert werden. Durch den starken π -Donor-Charakter der Yldiide sollten sich diese prinzipiell zur Synthese von niedervalenten, Ylid-substituierten Hauptgruppenverbindungen eignen.

Bei den Versuchen zur Synthese Ylid-stabilisierter Silylene und Phosphenium-Kationen konnten keine Vertreter dieser Verbindungen isoliert werden. Trotzdem konnte dabei gezeigt werden, dass in beiden Fällen die erfolgreiche Bildung dieser Spezies möglich ist (Abb 4.2). Bei der Reduktion von Y-SiCl₂Ph konnten bei tiefen Temperaturen Anzeichen der erfolgreichen Synthese eines Silylens Y-SiPh beobachtet werden, aber diese Verbindung zersetzte sich beim Erwärmen. Beim Versuch, durch Chloridabstraktion ein Phospheniumkation aus Y₂-PCI zu synthetisieren, konnte nur das Zersetzungsprodukt 82-H beobachtet werden. Trotz ihrer Instabilität könnten sowohl das Silylen als auch das Phospheniumsalz potentiell weiter untersucht werden, solange die Folgereaktionen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden.

Abb. 4.2. Versuchte Herstellung von Silylenen und Phosphenium-Kationen und Molekülstrukturen von **Y-SiCl₂Ph** und **Y₂-PCI**.

Durch Umsetzung des Yldiids **Y-Na** mit BH $_3$ konnte selektiv das Diylid-substituierte Boran **Y** $_2$ -**BH** erzeugt werden. In der Molekülstruktur und der NBO-Analyse dieser Verbindung sind bereits deutliche Anzeichen für eine starke π -Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten Orbital am Boratom und den freien Elektronenpaaren der ylidischen Kohlenstoffatome zu sehen. Das Wasserstoffatom am Boratom konnte, in einer Reaktion mit Tritylsalzen abgespalten und ein Borkation erzeugt werden Das erhaltene Borkation konnte nach Umsalzen als das entsprechende PF $_6$ -Salz in kristalliner Form isoliert werden. (Abb. 4.3.).

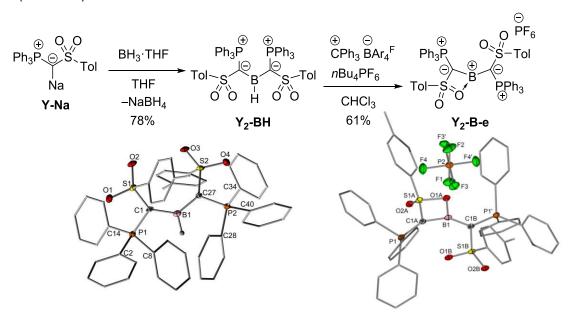


Abb. 4.3. Synthese und Kristallstrukturen des Borans Y2-BH und des Boreniums Y2-B-e

Kristallstrukturanalysen und VT-NMR-Studien belegten, dass es sich bei Y₂-B-e um ein Borenium handelt, in dem zusätzlich zu den zwei Ylidgruppen noch ein Sauerstoffatom einer der Sulfonylgruppen an das Boratom koordiniert. In Lösung zeigt die Verbindung ein fluktuierendes Verhalten, bei dem das Boratom zwischen den beiden Sulfonylgruppen wechselt. Trotz der starken π-Donierung der Ylidgruppen und der zusätzliche Koordination eines Sauerstoffs ergaben NBO- und WBI-Analysen eines Modelsystems von Y₂B, dass das Boratom in Y₂-B-e eine hohe positive Ladung trägt und am besten als Borkation beschrieben wird (siehe Abb. 3.5.4).

Auch die Reaktivität des Boreniums Y₂-B-e wurde untersucht. Es reagiert mit Kaliumfluorid unter Ausbildung einer B-F-Bindung zum Fluorboran Y₂-BF und mit Lewisbasen zu den Addukten Y₂-B-L (Abb 4.4). Nur mit der starken Lewisbase DMAP konnte das Addukt isoliert und voll charakterisiert werden, mit schwächeren Stickstoff und Sauerstoffbasen wie Pyridin oder DMF konnten nur Gleichgewichte beobachtet werden. Dennoch gelang es, einige der Addukte bei tiefen Temperaturen zu kristallisieren und röntgenkristallographisch zu untersuchen. Die B-O-Bindung zur Sulfonylgruppe erwies sich als sehr schwach, was vermutlich an der erheblichen Spannung in dem viergliedrigen Ring liegt und Y₂-B-e zu einer geeigneten Ausgangsverbindung für andere Boreniumkationen macht. Mit primären und sekundären Aminen trat eine komplette Spaltung der B-C-Bindungen ein und es bildeten sich die Aminoborane 83a-c (Abb. 4.4). Die Ylideinheiten wurden als ein 1:1 Gemisch von Y-H und Y-H₂ abgespalten.

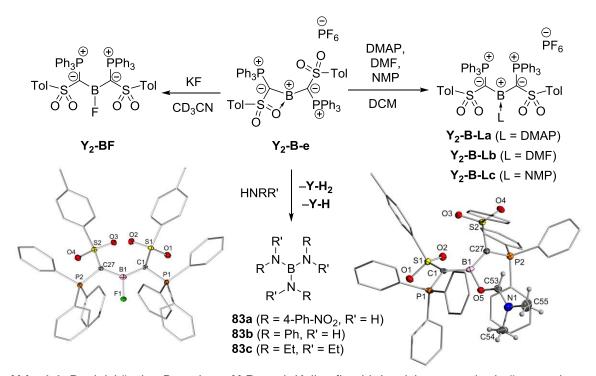


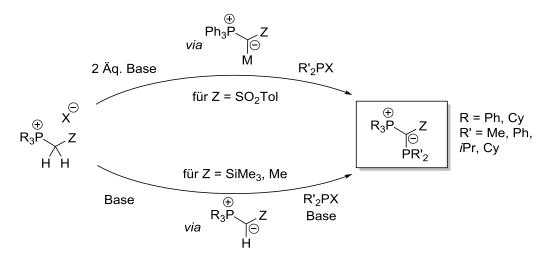
Abb. 4.4. Reaktivität des Boreniums Y_2B -e mit Kaliumfluorid, Lewisbasen und primären und sekundären Aminen und Molekülstrukturen von Y_2 -BF und Y_2B -Lb.

Neben der Isolierung elektronenarmer Hauptgruppenverbindungen sollte auch die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen des Yldiids adressiert werden. Am erfolgreichsten erwies dich die Umsetzung des Yldiids Y-Na mit ClAuPPh₃, wodurch sowohl der Alkylidenkomplex Y-AuPPh₃ als auch der Digoldkomplex Y-(AuPPh₃)₂-b erzeugt werden konnte. Der Alkylidenkomplex Y-AuPPh₃ zeigte eine fluktuierende Struktur in Lösung. Der Grund für dieses Verhalten konnte nicht abschließend geklärt werden (Schema 4.2).

Schema 4.2. Synthese der Goldkomplexe Y-AuPPh3 und Y-(AuPPh3)2-b.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass das isolierte Yldiid **Y-Na** eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von Ylid-substituierten Hauptgruppenverbindungen ist, vor allem für niedervalente Hauptgruppenverbindungen, die durch die π -Donierung der Ylidgruppe stabilisiert werden. Weiterführende Untersuchungen könnten sich mit anderen niedervalenten Hauptgruppenverbindungen, wie Carbenen, Germylenen oder Stannylene, beschäftigen. Gleichzeitig konnten erste Erfolge zur Synthese von Alkylidenkomplexen erreicht werden, die durch direkte Reaktion des Yldiids **Y-Na** mit Übergangsmetallkomplexen erzeugt werden.

Die starke Donierung von Elektronendichte durch Ylid-Substituenten wurde im zweiten Teil der Arbeit zur Darstellung einer Serie elektronenreicher Phosphane verwendet. Für die Synthese der Ylid-substituierten Phosphane standen generell zwei Strategien zu Verfügung. Beide Syntheserouten gehen hierbei von einem Phosphoniumsalz aus. Falls dieses Phosphoniumsalz anionenstabilisierende Substituenten an der Methylenbrücke trägt, kann die doppelte Deprotonierung zu einem Yldiid und anschließende Umsetzung mit einem Halogenphosphan direkt zum Ylid-substituiertem Phosphan durchgeführt werden (Schema 4.3). Ist die Synthese eines Yldiids aufgrund seiner Instabilität nicht möglich, muss eine andere Route gewählt werden. Hier wird das Phosphoniumsalz zu einem Ylid deprotoniert, das dann mit einem Halogenphosphan umgesetzt wird. Das *in situ* gebildete α-Phosphino-substituierte Phosphoniumsalz wird dann zum Ylid-substituierten Phosphan deprotoniert, was entweder mit einer zusätzlich zugegebenen Base oder mit einem weiteren Äquivalent Ylid möglich ist (Schema 4.3).



Schema 4.3. Allgemeine Synthese von Ylid-substituierten Phosphanen.

Mit diesen Syntheserouten konnten Ylid-substituierte Phosphane mit verschiedenen Substitutionsmustern erzeugt werden. Die Ylid-substituierten Phosphane wurden als Feststoffe isoliert und vollständig charakterisiert und es war möglich, von allen Verbindungen eine Kristallstruktur zu bestimmen (Abb 4.5).

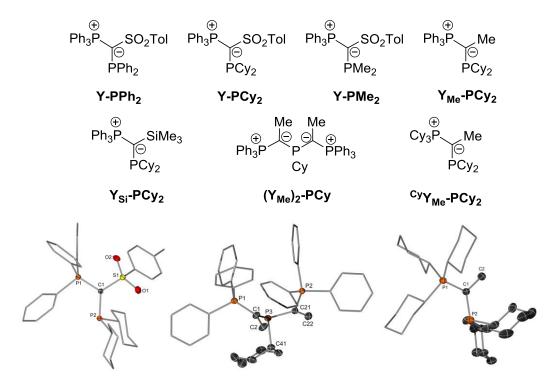


Abb. 4.5. Alle vollständig charakterisierten Ylid-substituierten Phosphane und Molekülstrukturen von $Y-PCy_2$, $(Y_{Me})_2-PCy$ und $^{Cy}Y_{Me}-PCy_2$.

Durch die Abstoßung der freien Elektronenpaare am Phosphan und am ylidischen Kohlenstoffatom treten alle Ylid-substituierten Phosphane immer als zwei stabile Konformationsisomere auf (Abb. 4.6) Je nach Substituentenmuster kann die Barriere der Rotation um die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und Phosphoratom so hoch sein,

dass bei Raumtemperatur beide Isomere in Lösung beobachtet werden können. Das Verhältnis der Isomere hängt von den relativen sterischen Ansprüchen der verschiedenen Substituenten ab. Die beiden Konformere wurden auch im Festkörper beobachtet, wobei sowohl Molekülstrukturen mit ausschließlich *syn*- oder *anti*-Konformeren erhalten wurden, als auch Verbindungen in denen beide Konformere gleichzeitig als Fehlordnungen im Festkörper vorhanden waren. Die beiden Konformere sind im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch ihre extrem unterschiedlichen ²J_{PP}-Kopplungskonstanten sehr einfach zu unterschieden. Das Syn-Konformere hat immer eine erheblich größere Kopplungskonstante als das *anti*-Konformer.

Abb 4.6. Die beiden Konformeren von Ylid-substituierten Phosphanen.

Um die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Ylid-substituierten Phosphane besser zu verstehen wurde für alle Verbindungen der TEP und das %V_{bur} bestimmt (Tabelle 4.1). Der TEP wurde hier über die Rhodiumkomplexe des Typs L-Rh(acac)CO ermittelt. Für Verbindungen, bei denen dies nicht möglich war, wurde stattdessen die Berechnung des elektrostatischen Potentials am Phosphorkern V_P herangezogen. Zur Bestimmung des %V_{bur} wurden die Kristallstrukturen der Goldkomplexe der Ylid-substituierten Phosphane benutzt. Die erhaltenen Daten belegen, dass die Ylid-substituierten Phosphane durch die zusätzliche Donation der Ylidgruppe extrem elektronenreich sind. Mit elektronenschiebenden Gruppen im Ylid-Rückgrat übertreffen sie sogar zum Teil die Donorstärke von NHCs. Gleichzeitig sind die Ylid-substituierten Phosphane sehr große Liganden, mit %V_{bur}, abhängig vom Substituentenmuster, von etwa 50%. Der hohe sterische Anspruch der Ylid-substituierten Phosphane ist ein direktes Resultat aus der eingeschränkten Rotation um die C-P-Bindung. Die meisten Metallkomplexe Ylid-substituierter Phosphane liegen als *syn*-Konformer vor, was die sterisch anspruchsvolle Phosphoniumeinheit in direkte Nachbarschaft zum Metallzentrum bringt.

Tabelle 4.1.TEP und %Vbur der Ylid-substituierten Phosphane.

	Y-PPh ₂	Y-PCy ₂	Y-PMe ₂	Y _{Me} -PCy ₂	Y _{Si} -PCy ₂	(Y _{Me}) ₂ -PCy	^{Су} Үме-РСу ₂
TEP [cm ⁻¹]	2066.5	2055.1	2059.7	2050.1	2048.8	2044.6 ^[a]	2050.1 ^[a]
%V _{bur} [%]	49.6	54.3	46.2	48.2	45.1	55.1	48.5

[[]a] Berechnet aus der linearen Korrelation zwischen V_P und TEP.

Die Ylid-substituierten Phosphane zeigten vielfältige Bindungsmodi und Reaktivitäten mit einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen (Schema 4.4). Hier wurden Beispiele für sowohl einfaches monodentates Verhalten gefunden, bei dem nur das Phosphan an den Metallkomplex bindet, wie in Y-PPh2Pd(allyl)CI, als auch Verbindungen, in denen das Ylid-substituierte Phosphan als Chelatligand auftritt. So wird in Y-PPh₂Rh(CO)Cl, ausgehend von einem Sauerstoffatom der Sulfonylgruppe, eine zusätzliche Koordination an das Metall beobachtet, und in YPPh2Ni(CO)2 ist eine der Phenylgruppen der Phosphoniumeinheit durch eine n²-Koordination an das Nickelatom gebunden. Zusätzlich wurden Bindungsaktivierungen der Ylid-substituierten Phosphane mit Übergangsmetallen beobachtet. Durch Umsetzung mit [Rh(COD)CI]₂ konnte ein Gemisch der Rhodiumkomplexe 83 und 84 erhalten werden. Hier liegt ein Gleichgewicht zwischen einem Rh(I)- und einem Rh(III)-Komplex vor. Die P-C-Bindung zwischen einer der Phenylgruppen der Phosphoniumeinheit und dem Phosphoratom in 83 wird oxidativ an das Rh(I)-Zentrum addiert, was einen oktaedrischen Rh(III)-Komplex 84 erzeugt. Diese Reaktion ist reversibel. Bei der Reaktion mit [Ir(COD)Cl]₂ konnte ebenfalls eine Bindungsaktivierung beobachtet werden. Hier findet aber eine C-H-Aktivierung an einem der ortho-Kohlenstoffatome der Triphenylphosphoniumeinheit statt. Das Produkt ist ein oktaedrischer Ir(III)-Komplex mit einer Ir-C-Bindung zu einem der ortho-Kohlenstoffatome der Triphenylphosphangruppe und einem an das Iridium gebundenen hydridischen Wasserstoffatom.

Schema 4.4. Reaktivität von Y-PPh2 mit unterschiedlichen Metallkomplexen.

Aufgrund ihres hohen sterischen Anspruches und ihres Elektronenreichtums wurde die Aktivität der Ylid-substituierten Phosphane in Übergangsmetallkatalysen getestet. Hierfür wurden die Goldchlorid-Komplexe aller isolierten Ylid-substituierten Phosphane hergestellt (Abb 4.7).

Abb.4.7. Allgemeine Synthese der Goldkomplexe und Molekülstruktur von Y-PCy₂AuCI.

Als Testreaktion wurde die Hydroaminierung von Phenylacetylen mit Anilin gewählt. Hierbei stellten sich alle Goldkomplexe der Ylid-substituierten Phosphane, die eine Sulfonylgruppe im Rückgrat tragen, als hochaktive Katalysatoren heraus. Von diesen war Y-PCy₂AuCl besonders aktiv und es konnten TONs von 14400 erreicht werden. Y-PCy₂AuCl/NaBAr^F₄ ist somit eines der aktivsten bekannten Katalysatorsysteme für die Hydroaminierung. Es wurden weitere Substrate getestet und sowohl elektronenreiche, als auch elektronenarme, primäre und sekundäre aromatische Amine konnten erfolgreich mit terminalen oder internen Alkinen gekoppelt werden (Schema 4.5)

Mit den Goldkomplexe der Ylid-substituierten Phosphane konnten nicht nur Hydroaminierungen katalysiert werden, sondern auch die Cyclisierung einer Carbonsäure zum Lacton 88, die Hydratisierung von Phenylacetylen zu Acetophenon 89 oder die [2+2]-Cycloaddition von Phenylacetylen und α-Methylstyrol zu einem Cyclobuten 90 wurden erfolgreich durchgeführt. Insbesondere die [2+2]-Cycloaddition zeigt eindrucksvoll die hohe Aktivität der Ylid-substituierten Phosphane, da es nur wenige Beispiele für Katalysatoren gibt, die in der Lage sind diese Reaktion zu katalysieren.

Schema 4.5. Hydroaminierung und andere Gold(I)-katalysierte Reaktionen. [Au] = **Y-PCy₂AuCI** + NaBAr^F₄; [a] Reaktionsbedingungen (mol% / °C / h); [b] 1:1 Mischung aus beiden Regioisomeren.

Beim Versuch, die Triphenylphosphonium-basierten, Ylid-substituierten Phosphane in Palladium-katalysierten Reaktionen einzusetzen, wurden insgesamt zunächst ernüchternde Ergebnisse erzielt. Es gelang weder in der Suzuki-Miyaura-Kupplung, noch in der Buchwald-Hartwig-Aminierung, trotz intensiver Optimierung der Reaktionsbedingungen zufriedenstellende Ausbeuten zu erhalten. Nur Arylbromide und bestimmte elektronenarme Arylchloride wurden erfolgreich gekuppelt, wobei selbst hier hohe Katalysatormengen nötig waren. Als Grund für diese unbefriedigenden Ergebnisse konnte

die Instabilität der C-P-Bindung der Phenylgruppen zum Phosphoratom der Phosphoniumeinheit unter den Katalysebedingungen identifiziert werden. Anstatt das Substrat oxidativ zu addieren, wird stattdessen diese C-P-Bindung an das Metall addiert, was zu Palladium(II)-Komplexen wie 92 und 93 führt, die katalytisch inaktiv sind (Abb. 4.8). Selbst wenn durch eine reduktive Eliminierung wieder eine Palladium(0)-Spezies gebildet wird, so bildet sich aufgrund der höheren Stabilität das umgelagerte Produkt 94. Dies ist ein schwächerer Donor als Y_{Me} -PCy₂ und bildet deswegen weniger aktive Katalysatoren

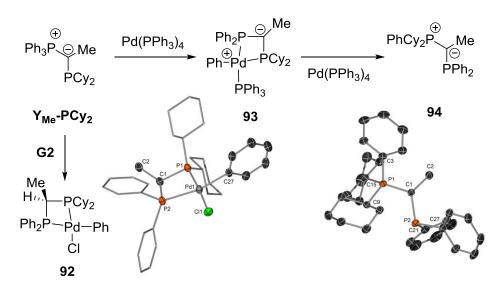


Abb. 4.8. Zersetzung von Y_{Me} -PC y_2 mit Palladiumkomplexen und Molekülstrukturen von 92 und 94.

Diese Nebenreaktionen können durch den Einsatz von Tricyclohexylphosphonium-basierten, Ylid-substituierten Phosphanen vermieden werden. Da die Barriere für die oxidative Addition einer Alkyl-Phosphoniumgruppe wesentlich höher als für eine Aryl-Phosphoniumgruppe sein sollte, sollte die katalytisch aktive Spezies mit Palladium(0) stabiler sein. Auch eine C-H-Aktivierung, wie sie in 85 beobachtet wurde, sollte so wesentlich schwieriger sein. Wie erwartet war ${}^{\text{Cy}}Y_{\text{Me}}$ -PCy2 ein sehr aktiver Katalysator in der Buchwald-Hartwig-Aminierung. In der Testreaktion zwischen 4-Chlortoluol und *N*-Methylanilin konnten die Bedingungen der Reaktion optimiert und geeignete Palladiumvorstufen, Basen und Lösungsmittel gefunden werden. Unter optimierten Reaktionsbedingungen konnte eine TON von 3350 erreicht werden, was für die Kopplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur ein besonders hoher Wert ist. Weiterhin wurde versucht, diese Reaktivität auf andere Substrate zu übertragen. Es war möglich, unter identischen Bedingungen sowohl elektronenreiche Arylchloride als auch Heteroarylchloride mit primären sowie sekundären Aminen zu koppeln (Schema 4.6). Obwohl die Reaktionsbedingungen hierfür nicht optimiert wurden, ist dennoch bereits zu sehen, dass die Aktivität von ${}^{\text{Cy}}Y_{\text{Me}}\text{-PCy}_2$ in der

Buchwald-Hartwig-Aminierung hervorragend ist. Es sind nur wenige Phosphane überhaupt in der Lage Arylchloride bei Raumtemperatur zu koppeln, wobei sie oft hohe Katalysatormengen oder lange Reaktionszeiten benötigt werden. Für ^{cy}Y_{Me}-PCy₂ ist diese Reaktion bei vielen Substraten aber schon mit 0.5mol% Katalysatorbeladung und nach einer Stunde beendet.

Schema 4.6. Buchwald-Hartwig-Aminierung von Arylchloriden mit primären und sekundären Aminen [Pd] = $^{\text{CyY}}_{\text{Me}}$ -PCy₂ + Pd₂dba₃ [a] Reaktionszeit 24h.

Diese ersten Ergebnisse in der Gold- und Palladium-Katalyse zeigen das große Potential der Ylid-substituierten Phosphane in der Übergangsmetallkatalyse. Es bieten sich vielfältige weitere Studien zu diesem Thema an. Durch den einfachen und variablen Syntheseweg sollte leicht eine Vielzahl von Ylid-substituierten Phosphanen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern zugänglich sein. Dadurch könnte der Einfluss der Substituenten auf die katalytische Aktivität besser verstanden werden. Außerdem könnten weitere Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen oder auch andere Übergangsmetall-katalysierte Reaktion mit den Ylid-substituierten Phosphanen getestet werden, besonders solche, die von großen und elektronenreichen Liganden profitieren.

5. Summary and Outlook

The aim of this PhD thesis was the synthesis and isolation of a stable yldiide as well as studies on its reactivity and its applicability as a reagent for synthesizing ylide-substituted low-valent main group compounds or alkylidene complexes of transition metals. In the first part of the thesis, the sodium yldiide **Y-Na** was synthesized in good yields by deprotonation of the ylide **Y-H** (Fig 5.1). It could be obtained in batch sizes of up to 10 grams and was found to be stable at room temperature under an inert atmosphere.

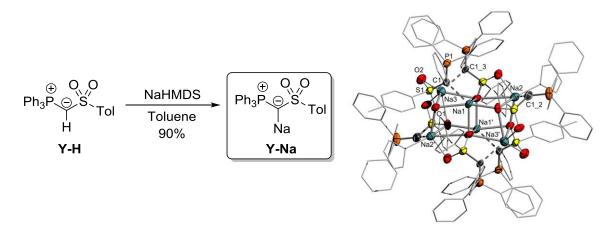


Fig. 5.1. Synthesis and molecular structure of the yldiide Y-Na.

The yldiide **Y-Na** turned out to be a useful reagent for the synthesis of substituted ylides via reactions with various electrophiles. The methyl-substituted ylide **Y-Me** was obtained by treatment with methyl iodide and the fluorinated ylide **Y-F** via reaction with NSFI (Scheme 3.1). Interestingly **Y-Na** showed an "anti-Wittig" reactivity with aldehydes. Instead of reacting in a classical Wittig reaction to C=C double bonds, the carbonyl moiety remained intact and the acyl-substituted ylides **Y-CPhO** and **Y-CHO** were formed instead (Scheme 3.1). The reason for this reactivity is the extremely strong π -donor property of the Yldiide and that the best leaving group is eliminated from the tetrahedral sodium alcoholate, which is the product of the attack of the yldiide on the carbonyl. This clearly shows that the yldiides are able to show significantly different reactivities than ylides due to their strong σ - and π -donor capabilities.

Scheme 5.1. Reaction of Yldiide Y-Na with simple electrophiles and aldehydes.

The reaction of **Y-Na** with phenyltrichlorosilane produced the ylide-substituted silane **Y-SiCl₂Ph**, while the reaction of **Y-Na** with phosphorus trichloride resulted in the ylide-substituted phosphine **Y-PCl₂** and the diylide-substituted phosphine **Y₂-PCl** (Fig. 5.2). The compounds could be isolated as colourless solids and fully characterized. Due to the strong π -donor abilities of ylides, these compounds were expected to be suitable starting points for the synthesis of low-valent, ylid-substituted main group compounds.

However, it was not possible to isolate and characterize any ylide-stabilized silylenes and phosphenium cations. Nonetheless, it was possible to prove the successful generation of the targeted species (Fig. 5.2). In the case of reduction of Y-SiCl₂Ph indications for the successful synthesis of a silylene Y-SiPh could be observed at low temperatures. However, this compound decomposed upon warming to room temperature. In attempts to synthesize a phosphenium cation from Y₂-PCI by chloride abstraction, only the decomposition product 82-H could be observed. Despite their instability, the reactivity of the silylene and the phosphenium salt could be further investigated as long as further reactions are carried out at low temperatures.

Fig. 5.2. Attempted synthesis of silylenes and phosphenium cations and molecular structures of Y-SiCl₂Ph and Y₂-PCI.

By reacting yldiide **Y-Na** with BH₃, the diylide-substituted borane **Y₂-BH** could be produced selectively. The molecular structure and the NBO analysis of this compound already suggest a strong π-interaction between the unoccupied orbital at the boron atom and the free electron pairs of the ylidic carbon atoms. Consequently, the hydrogen atom at the boron atom could be abstracted by reaction with trityl salts thus yielding the corresponding boron cation, which could be isolated as the colourless crystalline solid **Y₂-B-e** after a salt exchange. (Fig 5.3).

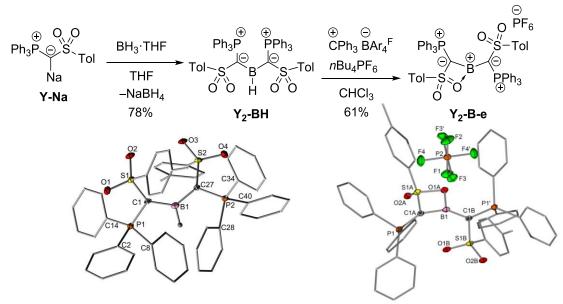


Fig. 5.3. Synthesis and crystal structures of borane Y2-BH and borenium Y2-B-e.

Crystal structure analysis and VT-NMR studies proved that **Y₂-B-e** was a borenium ion in which, in addition to the two ylide groups, an oxygen atom of one of the sulfonyl groups is

coordinated to the boron centre. The compound shows a fluxonial behaviour in solution, in which the boron atom oscillates between the two sulfonyl groups. Despite the strong π -donation of the yilde groups and the additional coordination of oxygen, NBO and WBI analysis demonstrated that the boron atom carries a high positive charge and that **Y**₂-**B**-**e** is best described as a boron cation (see Abb. 3.5.4).

Borinium Y₂-B-e reacts with potassium fluoride to form a B-F bond to yield the fluoroborane Y₂-BF and with Lewis bases to yield the adducts Y₂-B-L (Fig 5.4). Only the adduct with the strong Lewis base DMAP could be isolated and fully characterized, with weaker nitrogen and oxygen bases such as pyridine or DMF equilibria were observed. Nevertheless, some of the adducts could be crystallized at low temperatures and examined by X-ray crystallography. The B-O bond to the sulfonyl group seems to be very weak, probably due to the considerable strain of the four-membered ring, which makes Y₂-B-e a simple starting material for the synthesis of other boron cations. With primary and secondary amines a complete cleavage of the B-C bonds occurred and the aminoboranes 83a-c were formed (Fig 5.4). The ylide moieties were cleaved to form a 1:1 mixture of Y-H and Y-H₂.

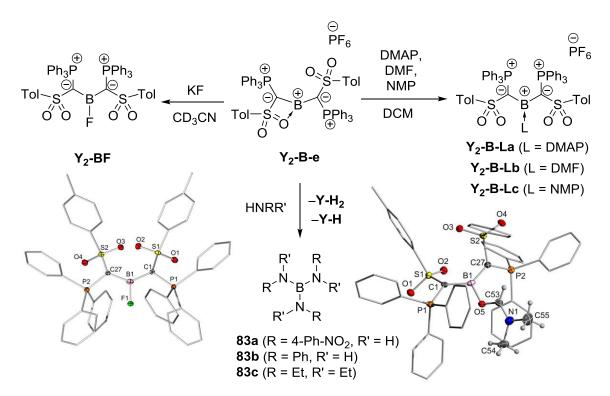


Fig 5.4. Reactivity of the borenium Y_2B -e with potassium fluoride, Lewis bases and primary and secondary amines and the molecular structures of Y_2 -BF and Y_2B -Lb.

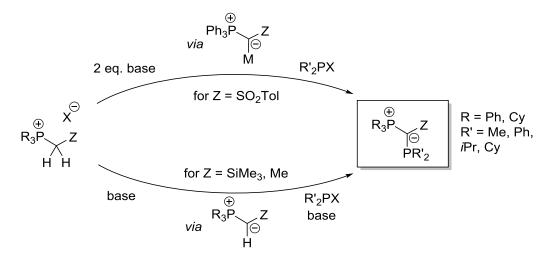
In addition to the reactivity towards main group element compounds, the reactivity of **Y-Na** towards transition metals was also investigated. By reacting the yldiide **Y-Na** with (Ph₃P)AuCl, both the alkylidene complex **Y-AuPPh₃** and the digold complex **Y-(AuPPh₃)**₂-

b could be produced. The alkylidene complex **Y-AuPPh**₃ showed a fluxonial behaviour in solution. The reason for this behaviour could not be clarified conclusively (Scheme 5.2).

Scheme 5.2. Synthesis of the gold complexes Y-AuPPh₃ and Y-(AuPPh₃)₂-b.

Overall, the obtained results show that the isolated yldiide **Y-Na** is a suitable starting material for the synthesis of ylide-substituted main group compounds, which can be used to produce low-valent main group compounds which are stabilized by the π -donation of the ylide group. Further research could investigate the synthesis of other low-valent main group compounds, such as carbenes, germylenes or stanylenes. At the same time, the first successes in the synthesis of alkylidene complexes were achieved by direct reaction of yldiide **Y-Na** with transition metal complexes.

In the second part of this PhD thesis, the strong donor ability of ylide substituents was used for the preparation of a series of electron-rich phosphines. Two strategies were applied for the synthesis of ylide-substituted phosphines, which both started from a phosphonium salt. In the case of phosphonium salts with an anion-stabilizing substituent at the methylene bridge, double deprotonation to an yldiide and subsequent reaction with a halophosphine is possible, leading directly to the ylide-substituted phosphines (Scheme 5.3). If the synthesis of an yldiide is not feasible due to its instability, another route must be used. Here the phosphonium salt is monodeprotonated to an ylide, which is then reacted with a halophosphine. The *in situ* formed α -phosphino-substituted phosphonium salt must then be deprotonated to the ylide-substituted phosphine, which is possible using either an external base or a second equivalent of ylide (Scheme 5.3).



Scheme 5.3 General synthesis of ylide-substituted phosphines.

With these synthetic routes, ylide-substituted phosphines with different substitution patterns could be easily produced. The ylide-substituted phosphines were isolated as crystalline solids and fully characterized including XRD analysis (Fig 5.5).

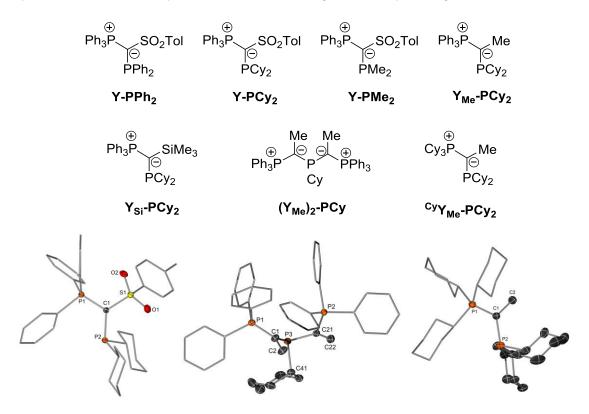


Fig. 5.5. All fully characterized ylide-substituted phosphines and molecular structures of Y-PCy2, $(YMe)_2$ -PCy and $^{Cy}Y_{Me}$ -PCy₂.

Due to the repulsion of the free electron pairs at the phosphorus and ylidic carbon atom, all ylide-substituted phosphines always exist as two stable conformational isomers (Fig. 5.6). Depending on the substitution pattern, the barrier of rotation about the carbon phosphorus bond is so high that both isomers can be observed in solution at room temperature.

The ratio of isomers depends on the relative steric bulk of the different substituents. The two conformers were also observed in the solid state, where molecular structures with exclusively *syn-* or *anti-*conformers were obtained, as well as compounds in which both conformers are present simultaneously as disordered structures. The two conformers are very easy to distinguish in their $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spectra due to their extremely different $^{2}J_{PP}$ coupling constants. The *syn-*conformer possesses a considerably higher coupling constant than the *anti-*conformer.

$$R_3P$$
 R_3P R_3P

Fig. 5.6. The two conformers of ylide-substituted phosphines.

To better understand the electronic and steric properties of the ylide-substituted phosphines, the TEP and $%V_{bur}$ values of all compounds were determined (Table 5.1). The TEPs were obtained via the rhodium complexes of the type L-Rh(acac)CO. For the compounds for which this was not possible, the electrostatic potential at the phosphorus nucleus V_P was calculated instead. For the determination of the $%V_{bur}$ the molecular structures of the gold complexes of the ylide-substituted phosphines were used. The ylide-substituted phosphines are, due to the additional π -donation of the ylide group extremely electron-rich phosphines. If the ylide backbone contains electron-donating groups, they even surpass the donor strength of some common NHCs. At the same time, the ylide-substituted phosphines are very bulky ligands, with $%V_{bur}$ of about 50%, depending on the substituent pattern. The high steric demand of the ylide-substituted phosphines is a direct result of the hindered rotation about the C-P bond. Most metal complexes of ylide-substituted phosphines adopt the *syn*-conformation, which brings the sterically demanding phosphonium group in direct proximity to the metal centre.

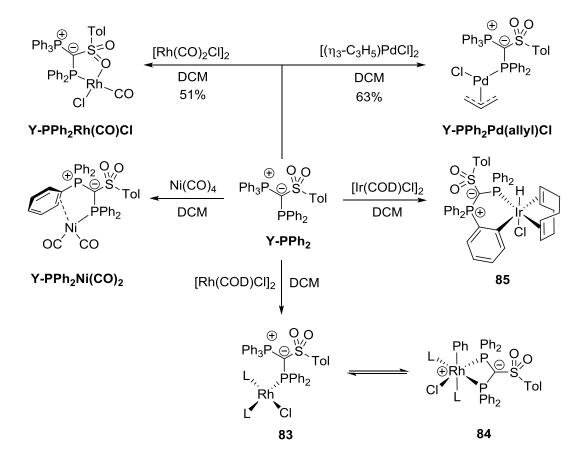
Table 5.1. TEP and %V_{bur} of the ylide-substituted phosphines.

	Y-PPh ₂	Y-PCy ₂	Y-PMe ₂	Y _{Me} -PCy ₂	Y _{Si} -PCy ₂	(Y _{Me}) ₂ -PCy	^{Су} Үме-РСу ₂
TEP [cm ⁻¹]	2066.5	2055.1	2059.7	2050.1	2048.8	2044.6 ^[a]	2050.1 ^[a]
%V _{bur} [%]	49.6	54.3	46.2	48.2	45.1	55.1	48.5

[a] Calculated from a linear correlation between V_P and TEP.

The ylide-substituted phosphines showed multiple bonding modes and reactivities with a number of transition metal complexes (Schema 5.4). Examples for a simple monodentate

behaviour were found, in which only the phosphine binds to the metal complex, as in Y-PPh₂Pd(allyl)CI, but also compounds in which the ylid-substituted phosphine acts as a chelating ligand. In Y-PPh₂Rh(CO)CI an oxygen atom of the sulfonyl group is coordinated to the metal and in YPPh₂Ni(CO)₂ one of the phenyl rings of the phosphonium group is bound to the nickel atom by an η²-coordination mode. Additionally, bond activation reactions of the ylide-substituted phosphines with transition metals were observed. In the reaction with [Rh(COD)Cl]₂ an equilibrium between the rhodium(I) complex 83 and the rhodium(III) complex 84 was detected. The P–C bond between one of the phenyl groups of the phosphonium unit and the phosphorus atom in 83 is oxidatively added to the Rh(I) centre, which produces the octahedral Rh(III) complex 84. In the reaction with [Ir(COD)Cl]₂ a bond activation reaction could also be observed. Here however, C–H bond activation takes place at one of the *ortho*-carbon atoms of the triphenylphosphonium moiety. The product of this reaction is an octahedral Ir(III) complex with an Ir–C bond to one of the *ortho*-carbon atoms of the triphenylphosphonium moiety and a hydridic hydrogen atom bound to the iridium atom.



Scheme 5.4. Reactivity of **Y-PPh**₂ with different metal complexes.

Due to the steric bulk and the strong electron donor properties, the activity of the ylide-substituted phosphines in transition metal catalysis was investigated. For this purpose the gold chloride complexes of all isolated ylide-substituted phosphines were prepared by simply reacting the phosphines with (tht)AuCl or (SMe₂)AuCl (Fig 5.7).

Fig. 5.7. General synthesis of gold complexes and molecular structure of Y-PCy₂AuCl.

The hydroamination of phenylacetylene with aniline was chosen as a test reaction. All gold complexes of ylide-substituted phosphines carrying a sulfonyl group in the ylidic backbone turned out to be highly active catalysts. Of these, **Y-PCy₂AuCl** was particularly active and TONs of 14400 could be achieved. **Y-PCy₂AuCl**/NaBAr^F₄ is thus one of the most active known catalyst systems for hydroaminations. Further substrates were tested and both electron-rich and electron-poor primary and secondary aromatic amines were successfully coupled with terminal or internal alkynes (Scheme 4.5).

In addition to hydroaminations the gold complexes of the ylide-substituted phosphines were also able to catalyse the cyclization of a carboxylic acid to lactone 88, the hydration of phenylacetylene to acetophenone 89 or the [2+2] cycloaddition of phenylacetylene and α -methylstyrene to cyclobutene 90 was achieved. Especially the [2+2] cycloaddition shows the high activity of the ylide-substituted phosphines, since there are only a few examples of catalysts that are capable of catalysing this reaction.

Scheme 4.5. Hydroamination and other gold(I) catalysed reactions. [Au] = Y-PCy₂AuCI + NaBArF₄; [a] reaction conditions (mol% / °C / h); [b] 1:1 mixture of both regionsomers.

Surprisingly, the triphenylphosphonium-based ylide-substituted phosphines were considerably less active in palladium-catalysed reactions. Neither in the Suzuki-Miyaura coupling nor in the Buchwald-Hartwig amination satisfactory yields were achieved, despite extensive optimization of the reaction conditions. Only aryl bromides and some electron-deficient aryl chlorides with high catalyst loadings were successfully coupled. The reason for these poor results was the instability of the C-P bond between the phenyl groups and the phosphorus atom in the phosphonium moiety under the conditions of the catalysis. Instead of oxidatively adding the substrate, this C-P bond is added to the metal, resulting in palladium(II) complexes such as **92** and **93**, which are catalytically inactive (Fig. 4.8). Even if a palladium(0) species is formed again by reductive elimination, the rearranged product **94** is formed preferentially due to its higher stability. This compound is a less powerful donor than **Y**_{Me}-**PCy**₂ and therefore forms less active catalysts.

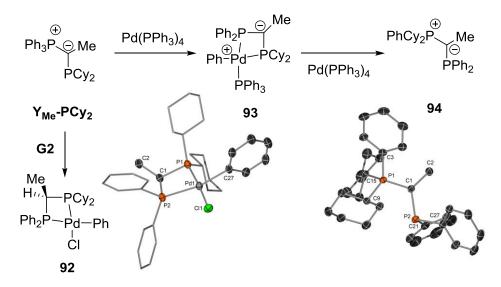
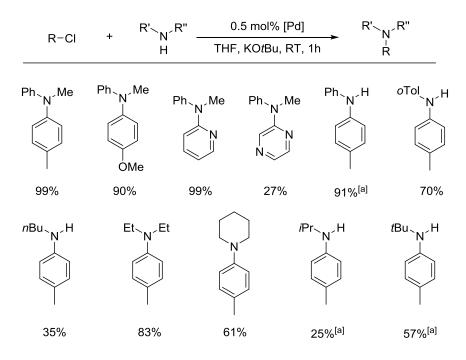


Fig. 4.8. Decomposition of Y_{Me} -PCy₂ with palladium complexes and molecular structures of 92 and 94.

These side reactions can be avoided by using tricyclohexylphosphonium-based ylide-substituted phosphines. Since the barrier of the oxidative addition of an alkyl phosphonium group is substantially higher than for an aryl phosphonium group, the catalytically active species should to be more stable in palladium(0) complexes. In addition, C-H activation as observed in 85 should also be much more difficult. As expected, CyYMe-PCy2 was a highly active catalyst in Buchwald-Hartwig amination. In the test reaction between 4-chlorotoluene and N-methylaniline the reaction conditions were optimized and suitable palladium precursors, bases and solvents were found. Under optimized reaction conditions a TON of 3350 could be achieved, which is a very high value for the coupling of aryl chlorides at room temperature. Both electron-rich aryl chlorides and heteroaryl chlorides could be coupled with primary and secondary amines under identical conditions (Scheme 4.6). It should be noted that the reaction conditions have not been optimized for these reactions, but nonetheless the activity of ${}^{Cy}Y_{Me}$ - PCy_2 in Buchwald-Hartwig amination is excellent. There are only a few phosphines that are capable of coupling aryl chlorides at room temperature and these often require high catalyst loadings or long reaction times. For CyYMe-PCy₂ this reaction is already finished with 0.5 mol% for many substrates after one hour.



Scheme 4.6. Buchwald-Hartwig-Amination of aryl chlorides with primary and secondary amines; $[Pd] = {}^{Cy}Y_{Me}-PCy_2 + Pd_2dba_3; [a]$ Reaction time 24h.

These first results in gold and palladium catalysis demonstrate the huge potential of ylide-substituted phosphines in transition metal catalysis. This opens the possibility of various further studies on this topic. Due to the simple and variable synthetic pathways, a large number of ylide-substituted phosphines with different substitution patterns are easily accessible. This will facilitate the understanding of influence of the substituents on the catalytic activity. In addition, further palladium-catalysed cross-couplings or other transition metal-catalysed reactions with the ylide-substituted phosphines could be tested, especially those that are known to benefit from large and electron-rich ligands.

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 Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Chloroform, Benzol und Toluol wurden nach Standardverfahren gereinigt und von Natrium bzw. Natrium/Kalium (P₄O₁₀ bei Dichlormethan, Chloroform) destilliert bzw. 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. Das verwendete Wasser war entionisiert. Alle Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen Chemetall GmbH, Sigma-Aldrich GmbH, Acros, ABCR, Heraeus, Alfa Aesar oder Rockwood Lithium. 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.

Säulenchromatographie: Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel des Typs Kieselgel 60 (0.040 – 0.063 mm) der Firma Merck verwendet. Die Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteile (v/v) angegeben. Es wurden DC-Alufolien des Typs Kieselgel 60 F254 mit Fluoreszenz- Indikator der Firma Merck verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe (λ = 254 nm).

NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-500 (500.1 MHz), Avance-400 (400.1 MHz), Avance-III- 400 (400.3 MHz), DRX-300 (300.2 MHz), und DPX-250 (250.1 MHz) der Firma Bruker; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, 25 °C. Locksubstanzen (interner Standard): 1 H-NMR: $C_{6}D_{6}$ (δ = 7.16 ppm), $CDCI_{3}$ (δ = 7.26 ppm), $CD_{2}CI_{2}$ (δ = 5.32 ppm), $CD_{3}CN$ (δ = 1.94 ppm), d_{7} -DMF (δ = 8.03 ppm), d_{8} -THF (δ = 1.72), d_{6} -DMSO (δ = 2.50 ppm), d_{8} -Toluol (δ = 2.08); 13 C- NMR: $C_{6}D_{6}$ (δ = 128.06 ppm), $CDCI_{3}$ (δ = 77.16 ppm), $CD_{2}CI_{2}$ (δ = 53.84 ppm), $CD_{3}CN$ (δ = 1.32 ppm), d_{7} -DMF (δ = 163.15 ppm), d_{8} -THF (δ = 25.31 ppm), d_{6} -DMSO (δ = 39.52 ppm), d_{8} -Toluol (δ = 20.43 ppm); 11 B-NMR: Externer Standard: BF $_{3}$ -OEt $_{2}$ in $CDCI_{3}$ 15% v/v; 29 Si-NMR: Externer Standard: Tetramethylsilan;

¹⁹F-NMR: Externer Standard: CFCl₃; ³¹P-NMR: Externer Standard: 85% H₃PO₄; Alle ¹³C-, ¹¹B-, ²⁹Si-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren wurden ¹H-breitband-entkoppelt ({¹H}) aufgenommen (sofern nicht anders angegeben). Bei den Signalen im ¹³C-, ¹¹B-, ²⁹Si, ¹⁹F und ³¹P-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, dt=Dublett von Tripletts, ddd=Dublett von Dubletts von Dubletts, m=Multiplett, br=Breites Signal. Die Zuweisung der Signale erfolgte auf Basis von HSQC-, HMBC-, APT-, DEPT135- und COSY-NMR Spektren und durch den Vergleich mit Verbindungen aus der Literatur. [141]

Die Zuweise der Signale in Cyclohexylringen erfolgte anhand des abgebildeten Schemas.

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: Bruker APEX-II CCD, Oxford XCalibur 2 (Sapphire 2 detector) und Oxford SuperNova (Cu-microsource, Atlas detector). Verwendete Programme: APEX2 (Bruker, 2005; Datensammlung); SAINTPlus (Bruker, 1999; Zellbestimmung); Sadabs (emipirische Absorptionskorrektur); SHELXL14/SHELXL18/3^[142] (Strukturverfeinerung), CrysAlisPro (Agilent Technologies, Version 1.171.36.24; Datensammlung, Zellbestimmung, Absorptionskorrektur).

DFT-Rechnungen: Die DFT-Rechnungen wurden von *Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner* und *L. T. Scharf* durchgeführt.

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 09 Revision D.01 und 09 Revision E.01 durchgeführt. Die verwendeten Funktionale, Basissätze und Pseudopotentiale sind für die jeweiligen Rechnungen separat angegeben. Die Startkoordinaten zur Energieoptimierung wurden mit GaussView erstellt, bzw. den kristallographischen Daten entnommen. Alle dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden, falls nicht explizit erwähnt, ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Die Energieoptimierun- gen erfolgten dabei in der Gasphase. Eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung auf demselben theoretischen Niveau lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumsstrukturen. Die dabei errechneten Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Enthalpien (ZPE, ΔH) bzw. als

freie Energien (ΔG) angegeben. Alle dargestellten Übergangszustände wurden mit der QST2- bzw. QST3-Methode oder durch Einfrieren von Bindungslängen und -winkeln und anschließender Optimierung auf der erhaltenen negativen Frequenz lokalisiert (Befehl TS). Die Frequenzrechnungen lieferten, falls nicht anders erwähnt, eine imaginäre Frequenz, die der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entspricht. Zur Kontrolle der Richtigkeit der Übergangszustände wurden diese z.T. durch die IRC-Methode (intrinsic reaction coordinate) untersucht. Die angegebenen Reaktionsbarrieren sind jeweils als Differenz der Energien (ΔH^{\ddagger} , ΔG^{\ddagger}) des Übergangszustandes und der entsprechen- den Ausgangsstruktur zu verstehen. Die Wiberg-Bindungsindizes (WBI) und natürlichen Ladungen (NPA, Natural Charges) wurden mit dem in Gaussian implementierten NBO 3.0 Programmpaket durchgeführt. Die Visualisierung aller energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm GaussView 5.0. [145]

Die folgenden Verbindungen wurden in Analogie zu Literaturvorschriften synthetisiert:

```
-p-Tol-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I<sup>[146]</sup>
```

- -NaBAr $^{\text{Cl}}_4$ [147]
- -NaBAr F_4 [148]
- -LiB(C_6F_5)₄[149]
- -TrityIsalze[150]
- $-B(C_6F_5)_3^{[151]}$
- -Tricyclohexylphosphan^[152]
- -Chlordicyclohexylphosphan^[153,154]
- -Chlordiisopropylphosphan[153,154]
- $-Y_{Me}-H_2^{[85]}$
- $-Y_{Si}-H_2^{[86,87]}$
- $-Y_{tBu}-H_2^{[86,87]}$
- -lododicyclohexylphosphan[155]
- -Ph₃PAuCl^[156]
- -(tht)AuCl[157]

- -(SMe₂)AuCl^[158]
- -Ni(CO)₄^[159]
- -[RhCl(CO)₂]₂^[160]
- -[RhCl(cod)]₂^[161]

6.2. Synthesevorschriften

6.2.1. Synthese des Phosphoniumsalzes Y-H2

p-ToI-SO₂H₂I (26.0 g, 87.8 mmol) und Triphenylphosphan (24.2 g, 92.3 mmol) wurde für 3 Tage auf 140 °C erhitzt. Der resultierende Feststoff wurde in 180 ml heißem DCM gelöst und dann filtriert. Zu der Lösung wurden langsam 250 ml Toluol zugetropft. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 100 ml Toluol gewaschen. Nach Trocknen im

Vacuum konnte **Y-H**₂ als farbloser Feststoff erhalten werden. (37.9 g, 67.9 mmol, 77 %).

¹H NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.37 (s, 3H; CH₃), 6.13 (d, ${}^{2}J_{HP}$ = 12.5 Hz, 2H; SCH₂P), 7.31 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.3 Hz, 2H; C $H_{STol, meta}$), 7.63–7.67 (m, 6H; C $H_{PPh, meta}$), 7.76–7.80 (m, 3H; C $H_{PPh, para}$), 7.96–7.89 (m, 8H; C $H_{STol, ortho + PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.9 (*C*H₃), 51.1 (d, $^{1}J_{CP}$ = 45.6 Hz; S*C*H₂P), 116.6 (d, $^{1}J_{CP}$ = 88.7 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 128.7 (*C*H_{STol, ortho}), 130.3 (*C*H_{STol, meta}), 130.3 (d, $^{3}J_{CP}$ = 13.3 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 134.7 (d, $^{2}J_{CP}$ = 10.7 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 135.6 (d, $^{4}J_{CP}$ = 3.2 Hz; *C*H_{PPh, para}), 136.3 (d, $^{3}J_{CP}$ = 2.4 Hz; *C*_{STol, ipso}), 146.4 (*C*H_{STol, para}).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃): δ = 16.9.

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.43 (s, 3H; C H_3), 6.19 (d, ${}^2J_{HP}$ = 12.4 Hz, 2H; SC H_2 P), 7.34 (m, 2H; C $H_{STol, meta}$), 7.65–7.72 (m, 6H; C $H_{PPh, meta}$), 7.81–7.88 (m, 3H; C $H_{PPh, para}$), 7.90–8.00 (m, 8H; C $H_{STol, ortho + PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.9 (CH₃), 51.3 (d, ¹J_{CP} = 45.9 Hz; SCH₂P), 116.9 (d, ¹J_{CP} = 89.1 Hz; C_{PPh, ipso}), 128.9 (CH_{STol, ortho}), 130.4 (CH_{STol, meta}), 130.5 (d, ³J_{CP} = 13.5 Hz; CH_{PPh, meta}), 135.2 (d, ²J_{CP} = 11.2 Hz; CH_{PPh, ortho}), 135.9 (d, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz; CH_{PPh, para}), 136.9 (d, ³J_{CP} = 2.3 Hz; C_{STol, ipso}), 146.8 (CH_{STol, para}).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5 MHz, CD_2CI_2): $\delta = 16.8$.

Elementaranalyse für $C_{26}H_{24}IO_2PS$: berechnet: C, 47.85; H, 3.72; S 4.73. gefunden: C, 48.23; H, 3.76; S, 4.61.

6.2.2. Synthese des Ylids Y-H

Y-H

Eine 60%ige Suspension von Natriumhydrid in Paraffinöl (1.72 g, 43 Ph₃P S Tol mmol) wurde mit 30 ml Pentan gewaschen. Das Phosphoniumsalz **Y-H**₂ (22.9 g, 41 mmol) und 150 ml THF wurden zugegeben und für 16 h gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Das Lösungsmittel wurde im

Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml DCM gelöst und durch etwa 5 cm basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert, wobei das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde (16.0 g, 37.1 mmol, 90%).

¹**H NMR** (300.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.32 (s, 3H; CH₃), 2.93 (d, ²J_{HP} = 14.0 Hz, 1H; SCHP), 6.97-7.01 (m, 2H; CH_{STol. meta}), 7.30-7.34 (m, 2H; CH_{STol. ortho}), 7.43–7.45 (m, 6H; CH_{PPh. meta}) 7.56–7.60 (m, 3H; CH_{PPh, para}), 7.61–7.69 (m, 6H; CH_{STol, ortho}).

¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.4 (CH₃), 34.5 (d, ¹ J_{CP} = 123.3 Hz; SCHP), 125.2 $(CH_{STol, ortho})$, 127.6 (d, ${}^{1}J_{CP} = 93.5 \text{ Hz}$; $C_{PPh, ipso}$), 129.0 ($CH_{STol, meta}$), 129.1 (d, ${}^{3}J_{CP} = 12.5$ Hz; CH_{PPh, meta}), 132.6 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.9$ Hz; CH_{PPh, para}), 133.6 (d, ${}^{2}J_{CP} = 10.3$ Hz; CH_{PPh, ortho}), 140.4 ($C_{STol, para}$), 147.7 (d, ${}^{3}J_{CP} = 1.2 \text{ Hz}$; $C_{STol, ipso}$).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (121.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.2.

Elementaranalyse für C₂₆H₂₃O₂PS: berechnet: C, 72.54; H, 5.39; S 7.45. gefunden: C, 71.56; H, 5.45; S, 7.08.

6.2.3. Synthese des Yldiids Y-Na

Y-Na

Eine Lösung von NaHMDS (5.12 g, 27.9 mmol) in 100 ml Toluol wurde ⊕ O O Eine Lösung von NaHMDS (5.12 g, 27.9 mmol) in 100 ml Toluol wurde Ph₃P S Tol langsam über etwa 1-2 Stunden durch eine Filterkanüle zu Ylid **Y-H** (11.45 g, 26.6 mmol) getropft. Nach Ende der Zugabe wurde die jetzt gelbe Suspension noch 16 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit 30 ml Toluol gewaschen und danach für 8 Stunden im Vakuum getrocknet, wodurch Y-Na als gelber Feststoff erhalten wurde (10.9 g, 24.1 mmol, 90%).

¹**H NMR** (500.1 MHz, d₈-THF): δ = 2.09 (s, 3H; CH₃), 6.37-6.44 (m, 2H; CH_{STol, meta}), 6.95-7.03 (m, 6H; CH_{PPh, meta}), 7.11-7.17 (m, 3H; CH_{PPh, para}), 7.44-7.49 (m, 2H; CH_{STol, ortho}), 7.59-7.66 (m, 6H; $CH_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, d₈-THF): δ = 21.0 (C*H*₃), 41.2 (d, ¹*J*_{PC} = 38.0 Hz; S*C*P), 126.3 (CH_{STol, ortho}), 127.9 (CH_{STol, meta}), 127.9 (d, ³*J*_{CP} = 11.5 Hz; CH_{PPh, meta}), 129.5 (CH_{PPh, para}), 130.0 (d, ¹*J*_{CP} = 86.5 Hz; C_{PPh, ipso}), 133.8 (d, ²*J*_{CP} = 9.3 Hz; CH_{PPh, ortho}), 136.2 (C_{STol, para}), 151.8 (C_{STol, ipso}).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5 MHz, d₈-THF): δ = −11.0.

Elementaranalyse für $C_{26}H_{22}O_2NaPS$: berechnet: C, 69.02; H, 4.90; S, 7.09. gefunden: C, 69.13; H, 5.08; S, 6.89.

6.2.4. Synthese des methylierten Ylids Y-Me

Eine Lösung von **Y-Na** (500 mg, 1.10 mmol) in 10 ml THF wurde auf -78 °C gekühlt. Dann wurden Methyliodid (188 mg, 0.08 ml, 1.32 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Dann würde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt,

10 ml DCM zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert, wodurch **Y-Me** als farbloser Feststoff erhalten wurde. (350 mg, 0.79 mmol, 71%).

¹H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.99 (d, ${}^3J_{HP}$ = 13.2 Hz, 3H; $CH_{3, PCS}$), 2.02 (s, 3H; $CH_{3, PCS}$), 6.85-6.89 (m, 2H; $CH_{STol, meta}$), 6.96-7.00 (m, 6H; $CH_{PPh, meta}$), 7.04-7.08 (m, 3H; $CH_{PPh, para}$), 7.62-7.68 (m, 8H; $CH_{STol, ortho + PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 14.5 (d, ²J_{CP} = 10.8 Hz; CH_{3, PCS}), 21.2 (CH_{3, Tol}), 34.0 (d, ¹J_{PC} = 129.2 Hz; SCP), 126.7 (CH_{STol, ortho}), 128.5 (d, ³J_{CP} = 12.2 Hz; CH_{PPh, meta}), 128.8 (CH_{STol, meta}), 128.8 (d, ¹J_{PC} = 92.3 Hz; C_{PPh, ipso}), 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz; CH_{PPh, para}), 134.5 (d, ²J_{CP} = 9.9 Hz; CH_{PPh, ortho}), 139.6 (C_{STol, para}), 145.8 (d, ³J_{CP} = 2.2 Hz; C_{STol, ipso}).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 19.4

Elementaranalyse für $C_{27}H_{25}PSO_2$: berechnet: C, 72.95; H, 5.67; S, 7.21. gefunden: C, 72.99; H, 5.92; S, 7.09.

6.2.5. Synthese des fluorierten Ylids Y-F

Zu einer Lösung von Y-Na (530 mg, 1.17 mmol) in 20 ml THF wurde langsam eine Lösung von NFSI (400 mg, 1.27 mmol) in 10 ml THF zugetropft und zwei Stunden gerührt. Dann würde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, 10 ml DCM zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert, wodurch **Y-F** als farbloser Feststoff erhalten wurde. (240 mg, 0.54 mmol, 45%).

¹**H NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.42 (s, 3H; CH₃), 7.18-7.21 (m, 2H; CH_{STol, meta}), 7.47-7.51 (m, 2H; CH_{STol, ortho}), 7.52-7.57 (m, 6H; CH_{PPh, meta}), 7.66-7.72 (m, 9H; CH_{PPh, para + PPh, para + PPh,} ortho).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.5 (C H_3), 104.3 (dd, ¹ J_{CF} = 230.7 Hz, ¹ J_{CP} = 108.7 Hz; SCP), 124.9 (dd, ${}^{1}J_{CP} = 93.0 \text{ Hz}$, ${}^{3}J_{CF} = 1.9 \text{ Hz}$; $C_{PPh, ipso}$), 125.9 (CH_{STol, ortho}), 129.3 (d, $^{3}J_{CP} = 12.7 \text{ Hz}$; CH_{PPh, meta}), 129.4 (CH_{STol, meta}), 133.2 (d, $^{3}J_{CP} = 3.0 \text{ Hz}$; CH_{PPh, para}), 134.2 $(dd, {}^{2}J_{CP} = 10.2 \text{ Hz}, {}^{4}J_{CF} = 0.9 \text{ Hz}; CH_{PPh, ortho}), 141.6 (C_{STol, para}), 143.5 (d, {}^{3}J_{CF} = 3.6 \text{ Hz};$ C_{STol, ipso}).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.8 (d, ²J_{PF} = 38.0 Hz)

¹⁹**F**{¹**H**} **NMR** (470.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -238.7$ (d, ² $J_{FP} = 38.0$ Hz)

Elementaranalyse für C₂₆H₂₂O₂FPS: berechnet: C, 69.63; H, 4.94; S, 7.15. gefunden: C, 69.87; H, 4.84; S, 6.96.

6.2.6. Synthese des Ketons Y-CPhO

Y-CPhO

Eine Lösung von Y-Na (630 mg, 1.39 mmol) in 20 ml THF wurde auf -78 °C gekühlt und tropfenweise in eine Lösung von frisch destilliertem Benzaldehyd (295 mg, 2.78 mmol) in 20 ml THF, das ebenfalls auf -78 °C gekühlt war getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Ethylacetat:n-Hexan 30:70) gereinigt und das Produkt Y-CPhO als farbloser Feststoff erhalten. (329 mg, 0.62 mmol,

44 %).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.31 (s, 3H; C H_3), 6.76-6.79 (m, 2H; C $H_{STol, ortho}$), 6.92-6.95 (m, 2H; C $H_{STol, meta}$), 7.25-7.29 (m, 2H; C $H_{COPh, meta}$), 7.36-7.40 (m, 1H; C $H_{COPh, para}$), 7.41-7.44 (m, 2H; C $H_{COPh, ortho}$), 7.50-7.54 (m, 6H; C $H_{PPh, meta}$), 7.60-7.64 (m, 3H; C $H_{PPh, para}$), 7.81-7.86 (m, 6 H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.4 (*C*H₃), 80.1 (d, ¹*J*_{PC} = 104. 1 Hz; P*C*S), 125.6 (d, ¹*J*_{PC} = 93.8 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 126.9 (*C*H_{STol, ortho}), 127.8 (*C*H_{COPh, meta}), 128.5 (*C*H_{COPh, ortho}), 129.07 (d, ³*J*_{CP} = 12.7 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 129.12 (*C*H_{STol, meta}), 130.2 (*C*H_{COPh, para}), 132.7 (d, ⁴*J*_{PC} = 3.0 Hz; *C*H_{PPh, para}), 134.3 (d, ²*J*_{CP} = 10.0 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 142.0 (*C*_{STol, para}), 142.7 (d, ³*J*_{PC} = 7.7 Hz; *C*_{COPh, ipso}), 143.9 (d, ³*J*_{CP} = 1.1 Hz; *C*_{STol, ipso}), 191.7 (d, ²*J*_{CP} = 4.7 Hz; *C*O).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 17.9

Elementaranalyse für $C_{33}H_{27}O_3PS$: berechnet: C, 74.14; H 5.09; S, 6.00. gefunden: C, 73.99; H, 5.21; S, 5.90.

6.2.7. Synthese des Aldehyds Y-CHO

Eine Lösung von Y-Na (646 mg, 1.43 mmol) in 20 ml THF wurde auf -78 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung von Pentafluorbenzaldehyd (280 mg, 1.43 mmol) in 5 ml THF langsam zugetropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei -78 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt und vier Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, 20 ml DCM zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Ethylacetat:n-Hexan 60:40) gereinigt und der erhaltene Feststoff aus Toluol umkristallisiert, und so das Produkt Y-CHO als farbloser Feststoff erhalten. (405 mg, 0.88 mmol, 62 %).

Die beiden Rotamere **Y-CHO-a** und **Y-CHO-b** konnten in allen Spektren komplett zugewiesen werden und werden deshalb hier separat angegeben.

Y-CHO-a:

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 2.31 (s, 3H; CH₃), 7.00-7.04 (m, 2H; CH_{STol, meta}), 7.05-7.08 (m, 2H; CH_{STol, ortho}), 7.39-7.48 (m, 12H; CH_{PPh, meta/ortho}), 7.60-7.65 (m, 3H; CH_{PPh, para}), 9.76 (d, ${}^{3}J$ _{PH} = 21.6 Hz, 1H; CHO).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 21.2 (*C*H₃), 79.0 (d, ¹*J*_{CP} = 105.1 Hz; P*C*S), 121.1 (d, ¹*J*_{CP} = 93.2 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 125.5 (*CH*_{STol, ortho}), 128.8 (d, ³*J*_{CP} = 12.9 Hz; *C*H_{PPh, meta}),

128.9 (C $H_{STol, meta}$), 133.2 (d, ${}^4J_{CP}$ = 2.9 Hz; $CH_{PPh, para}$), 134.0 (d, ${}^2J_{CP}$ = 10.5 Hz; $CH_{PPh, ortho}$), 141.6 ($C_{STol, para}$), 142.3 ($C_{STol, ipso}$), 184.5 (d, ${}^2J_{CP}$ = 3.8 Hz; CHO)

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 12.9

Y-CHO-b:

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 2.35 (s, 3H; CH₃), 7.11-7.15 (m, 2H; CH_{STol, meta},), 7.31-7.34 (m, 2H; CH_{STol, ortho}), 7.55-7.60 (m, 6H; CH_{PPh, meta}), 7.67-7.74 (m, 9H; CH_{PPh, para + PPh, ortho}), 8.08 (d, ${}^{3}J$ _{PH} = 1.0 Hz, 1H; CHO)

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 21.3 (*C*H₃), 80.3 (d, ¹*J*_{CP} = 110.6 Hz; P*C*S), 122.7 (d, ¹*J*_{CP} = 93.9 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 127.5 (*CH*_{STol, ortho}), 128.3 (*CH*_{STol, meta}), 129.1 (d, ³*J*_{CP} = 12.8 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 133.0 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz; *C*H_{PPh, para}), 133.9 (d, ²*J*_{CP} = 10.5 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 140.4 (d, ³*J*_{CP} = 1.4 Hz; *C*_{STol, ipso}), 142.9 (*C*_{STol, para}), 180.5 (d, ²*J*_{CP} = 20.4 Hz; *C*HO)

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = 18.7

Elementaranalyse für $C_{27}H_{23}PSO_3$: berechnet: C, 70.73; H 5.06; S, 6.99. gefunden: C, 70.98; H, 5.05; S, 6.89.

6.2.8. Synthese des Ylid-substituierten Chlorphosphans Y-PCI2

Zu einer Lösung von **Y-Na** (2.0 g, 4.42 mmol) in 25 ml THF wurde schnell Ph₃P Tol Phosphortrichlorid (910 mg, 0.58 ml, 6.63 mmol) zugegeben und die Lösung wurde sofort für 10 Minuten refluxiert. Dann würde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, 20 ml DCM zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Zu dieser Lösung wurden 10 ml Toluol zugegeben und für 16 Stunden bei –35 °C gelagert, wobei ein Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **Y-PCI**₂ als farbloser Feststoff erhalten wurde. (1.94 mg, 3.09 mmol, 70%).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.36 (s, 3H; CH₃), 7.01-7.07 (m, 2H; CH_{STol, meta}), 7.18-7.28 (m, 2H; CH_{STol, ortho}), 7.48-7.55 (m, 6H; CH_{PPh, meta}), 7.62-7.69 (m, 3H; CH_{PPh, para}), 7.69-7.77 (m, 6H; CH_{PPh, ortho}).

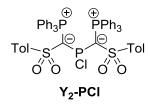
¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, THF-d⁸): δ = 21.5 (*C*H₃), 62.9 (dd, ¹*J*_{CP} = 111.8 Hz, ¹*J*_{CP} = 91.7 Hz; *C*_{PCS}), 124.1 (dd, ¹*J*_{CP} = 92.8 Hz, ³*J*_{CP} = 3.6 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 127.0 (d, ⁴*J*_{CP} = 1.9 Hz; *C*H_{STol, ortho}), 129.13 (*C*H_{STol, meta}), 129.16 (d, ³*J*_{CP} = 12.8 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 133.5 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz;

 $CH_{PPh, para}$), 135.2 (dd, ${}^{2}J_{CP} = 10.3 \text{ Hz}$, ${}^{4}J_{CP} = 1.7 \text{ Hz}$; $CH_{PPh, ortho}$), 142.4 ($C_{STol, para}$), 143.9 ($C_{STol, ipso}$).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.7 (d, ² J_{PP} = 110.4 Hz), 153.7-162.3 (br).

Elementaranalyse für $C_{26}H_{22}O_2P_2SCI_2$: berechnet: C, 58.77; H, 4.17; S, 6.03. gefunden: C, 58.80; H, 4.39; S, 5.89.

6.2.9. Synthese des Diylid-substituierten Chlorphosphans Y2-PCI



Eine Lösung von Y-PCI₂ (0.50 g, 0.94 mmol) in 20 ml THF wurde auf 0 °C gekühlt und dann wurde langsam eine Lösung von Y-Na (0.43 g, 0.94 mmol) zugetropft und dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann würde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, 20 ml DCM zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Das

Lösungsmittel wurde wieder im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit 10 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei **Y**₂-**PCI** als leicht gelber Feststoff erhalten wurde (0.65 g, 0.70 mmol, 75%).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.29 (s, 6H; C H_3), 6.86-6.87 (m, 4H; C $H_{STol, meta}$), 7.28-7.30 (m, 12H; C $H_{PPh, meta}$), 7.30-7.33 (m, 4H; C $H_{STol, ortho}$), 7.47-7.51 (m, 6H; C $H_{PPh, para}$), 7.62-7.67 (m, 12H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.4 (CH_3), 126.7 (dd, $^1J_{CP} = 92.0$ Hz, $^3J_{CP} = 6.1$ Hz; $C_{PPh, ipso}$), 126.8 (d, $^4J_{CP} = 1.9$ Hz; $CH_{STol, ortho}$), 128.2 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz; $CH_{PPh, meta}$), 128.3 ($CH_{STol, meta}$), 131.1 (d, $^4J_{CP} = 2.5$ Hz; $CH_{PPh, para}$), 135.5 (dd, $^2J_{CP} = 9.9$ Hz, $^4J_{CP} = 1.8$ Hz; $CH_{PPh, ortho}$), 140.3 ($C_{STol, para}$), 145.9 ($C_{STol, ipso}$).

Das Kohlenstoffatom der PCS - Brücke war im NMR nicht sichtbar.

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5MHz, CD₂Cl₂): δ = 22.2 (d, ² J_{PP} = 178.9 Hz), 88.5 (t, ² J_{PP} = 178.9 Hz).

6.2.10. Synthese des Ylid-substituierten Silans Y-SiCl₂Ph

⊕ O O Ph₃P ⊝ S To SiCl₂Ph

Y-SiCl₂Ph

Zu einer Lösung von **Y-Na** (1.0 g, 2.21 mmol) in 20 ml THF wurde tropfenweise eine Lösung von frisch destilliertem Phenyltrichlorsilan (490 mg, 2.31 mmol) in 5 ml THF getropft und dann wurde die Lösung 4 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand

in 20 ml Toluol gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde aus Benzol/Pentan umkristallisiert, wodurch das Produkt **Y-SiCl₂Ph** als farbloser Feststoff erhalten wurde. (780 mg, 1.29 mmol, 58 %).

¹H NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.98 (s, 3H; CH_3), 6.58-6.61 (m, 2H; $CH_{STol, meta}$), 6.92-6.98 (m, 6H; $CH_{PPh, meta}$), 7.02-7.07 (m, 3H; $CH_{PPh, para}$), 7.18-7.22 (m, 1H; $CH_{SiPh, para}$), 7.23-7.28 (m, 2H; $CH_{SiPh, meta}$), 7.38-7.42 (m, 2H; $CH_{STol, ortho}$), 7.66-7.73 (m, 6 H; $CH_{PPh, ortho}$), 8.40-8.43 (m, 2H; $CH_{SiPh, ortho}$).

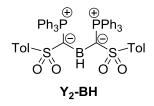
¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 21.1 (*C*H₃), 45.8 (d, ¹*J*_{CP} = 88.5 Hz; P*C*S), 126.3 (d, ¹*J*_{CP} = 92.1 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 127.0 (*C*H_{STol, ortho}), 127.8 (*C*H_{SiPh, meta}), 128.56 (d, ³*J*_{CP} = 12.8 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 128.58 (*C*H_{STol, meta}), 130.4 (*C*H_{SiPh, para}), 132.5 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz; *C*H_{PPh, para}), 135.1 (d, ²*J*_{CP} = 10.0 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 135.4 (*C*H_{SiPh, ortho}), 138.7 (d, ³*J*_{CP} = 1.5 Hz; *C*_{SiPh, ipso}), 140.4 (*C*_{STol, para}), 146.3 (d, ³*J*_{CP} = 1.2 Hz; *C*_{STol, ipso}).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 16.9

²⁹Si{¹H} NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -8.8$ (d, ${}^{2}J_{SiP} = 19.4$ Hz)

Elementaranalyse für $C_{32}H_{27}O_2SiPSCI_2$: berechnet: C, 63.47; H 4.49; S, 5.29. gefunden: C, 63.30; H, 4.58; S, 5.17.

6.2.11. Synthese des methylierten Ylids Y2-BH



Zu einer Lösung von **Y-Na** (750 mg, 1.66 mmol) in 20 ml THF wurde eine 1*M* THF Lösung von BH₃·THF (2.65 ml, 2.65 mmol) langsam zugetropft. Nach der Zugabe wurde noch vier Stunden gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Dann würde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, 20 ml DCM zugegeben und der

Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert, wodurch **Y**₂-**BH** als farbloser Feststoff erhalten wurde. (560 mg, 0.64 mmol, 78%).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.26 (s, 6H; CH₃), 5.25-4.79 (br, 1H, BH), 6.88-6.92 (m, 4H; CH_{STol, meta}), 7.19-7.23 (m, 4H; CH_{STol, ortho}), 7.30-7.35 (m, 12 H; CH_{PPh, meta}), 7.45-7.53 (m, 18H; CH_{PPh, ortho + PPh, para}).

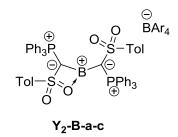
¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.3 (*C*H₃), 64.3 (br d, ¹*J*_{PC} = 78.0 Hz; P*C*S), 126.5 (C*H*_{STol, ortho}), 128.2 (d, ³*J*_{PC} = 13.8 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 128.3 (C*H*_{STol, meta}), 128.4 (d, ¹*J*_{PC} = 91.5 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 131.7 (d, ⁴*J*_{PC} = 2.8 Hz; *C*H_{PPh, para}), 134.7 (d, ²*J*_{PC} = 9.3 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 140.1 (*C*_{STol, para}), 146.4 (*C*_{STol, ipso}).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.8.

¹¹B{¹H} NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 46.4.

Elementaranalyse für $C_{27}H_{25}PSO_2$: berechnet: C, 71.72; H 5.21; S, 7.36. gefunden: C, 71.93; H, 5.36; S, 7.06.

6.2.12. Synthese von Y₂-B-a-c



In ein *J. Young* NMR-Rohr wurden Y_2 -BH (30 mg, 0.034 mmol) und Trityl-Salz (Y_2 -B-a: [Ph₃C]BAr₄^{Cl}: 32 mg, 0.038 mmol; Y_2 -B-b: [Ph₃C]BAr₄^F: 42mg, 0.038 mmol; Y_2 -B-c: [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]: 35 mg, 0.038 mmol) in 0.6 ml CDCl₃ (BAr₄^F und BAr₄^{Cl}) oder C₆D₆ (B(C₆F₅)₄) gelöst und für 3 Tage auf 60 °C geheizt. Der Umsatz zum Borenium konnte im ³¹P{¹H}-

NMR-Spektrum verfolgt werden. Hier verschwindet das scharfe Signal für Y_2 -BH bei δ_P = 23.8 ppm und ein breites Signal bei δ_P = 12.5 ppm taucht auf. Im 1 H-NMR-Spektrum verschwindet das breite Signal für das B-H-Proton bei δ_H = ~5 ppm und ein scharfes Singlett bei δ_H = 5.47 ppm für Triphenylmethan erscheint. NMR-Umsätze waren für alle drei Tritylsalze ~80%.

Diese Boriniumionen konnten nicht isoliert werden da sie beim Versuch sie zu kristallisieren nur zähflüssige Öle bildeten, vermutlich ist der Grund hierfür die großen Gegenionen. Durch Anionenaustausch zu PF₆ und anschließender Kristallisation konnten doch ein sauberes Produkt erhalten werden (siehe unten). Durch einen zweiten Anionenaustausch konnte dann daraus auch sauberes **Y**₂-**B-a** erhalten werden. Hierfür wurde reines **Y**₂-**B-e** (50 mg, 0.049 mmol) und NaBAr^{Cl}₄ (30 mg 0.049 mmol) wurde in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst und 20 Minuten gerührt. Das ausgefallene NaPF₆ wurde abfiltriert und NMR-Spektren wurden aufgenommen.

Y₂-B-a:

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.34 (s, 6H; CH₃), 6.91-6.97 (m, 4H; CH_{STol, ortho}), 6.98-6.99 (m, 4H; CH_{BAr, para}), 7.00-7.04 (m, 4H; CH_{STol, meta}), 7.05-7.07 (m, 8H; CH_{BAr, ortho})7.46-7.52 (m, 12H; CH_{PPh, meta}), 7.59-7.66 (m, 18H; CH_{PPh, ortho + PPh, para})

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.7, (*C*H₃), 57.9 (br d, ¹*J*_{CP} = 106.7 Hz; P*C*S) 123.0 (d, ¹*J*_{CP} = 94.0 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 123.4 (*C*H_{BAr, para}), 126.9 (*C*H_{STol, ortho}), 129.5 (d, ³*J*_{CP} = 13.0 Hz; *C*H_{PPh, meta}) 129.9 (*C*H_{STol, meta}), 133.3 (q, ²*J*_{CB} = 4.3 Hz; *C*_{BAr, meta}), 133.5 (q, ⁴*J*_{CB} = 1.5 Hz; *C*H_{BAr, ortho}); 134.0 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz; *C*H_{PPh, para}), 134.4 (d, ²*J*_{CP} = 10.5 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 138.6 (v. br; *C*_{STol, para}), 144.8 (br; *C*_{STol, ipso}), 165.1 (q, ¹*J*_{CB} = 49.3 Hz; *C*H_{BAr, ipso})

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.5 (br)

¹¹**B**{¹**H**} **NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -6.9$ (s; BAr^{Cl}), 40.5 (br; C*B*C).

6.2.13. Synthese von Y2-B-d

$$\begin{array}{c} \overset{\scriptsize \bigcirc}{\text{BH}}(C_6F_5)_3\\ \\ \text{Ph}_3P & \overset{\scriptsize \bigcirc}{\text{S-Tol}}\\ \overset{\scriptsize \bigcirc}{\text{DO}} & \overset{\scriptsize \bigcirc}{\text{BH}}\\ \\ \text{Tol-S} & \overset{\scriptsize \bigcirc}{\text{O}} & \overset{\scriptsize \bigcirc}{\text{PPh}_3}\\ \\ \text{O} & \overset{\scriptsize \bigcirc}{\text{O}} \end{array}$$

 Y_2 -BH (50 mg, 0.057 mmol) und B(C₆F₅)₃ (30 mg, 0.059 mmol) wurden in 0.6 ml CDCl₃ gelöst. Die Lösung wurde für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt und NMR-Spektren wurden aufgenommen. Die Aufreinigung war hier auch nicht erfolgreich, aus den gleichen Gründen wie bei Y_2 -B-a-c

Y₂-B-d

¹H NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (s, 6H; CH₃), 3.78 (q, ¹J_{HB} = 87.0 Hz; HB), 6.86-6.93 (m, 4H; CH_{STol, ortho}) 6.93-7.00 (m, 4H; CH_{STol, meta}), 7.45-7.52 (m, 12H; CH_{PPh, meta}), 7.59-7.69 (m, 18H; CH_{PPh, ortho + PPh, para})

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.4, (*C*H₃), 57.9 (br d, ${}^{1}J_{CP}$ = 106.7 Hz; P*CS*), 122.7 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 94.0 Hz; $C_{PPh, ipso}$), 126.6 (*C*H_{STol, ortho}), 129.2 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 13.0 Hz; *C*H_{PPh, meta}) 129.4 (*C*H_{STol, meta}), 133.7 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.9 Hz; *C*H_{PPh, para}), 134.1 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 10.5 Hz; *C*H_{PPh, ortho})

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (202.5 MHz, CDCl₃): δ = 12.5 (br)

¹⁹**F**{¹**H**} **NMR** (470.6 MHz, CDCl₃): δ = -167.1-166.9 (m, 6F; BPhF_{5,meta}), -164.3 (t, ${}^{3}J_{FF}$ = 20.4 Hz, 3F; BPhF_{5,para}), -133.2 (d, ${}^{3}J_{FF}$ = 21.7 Hz, 6F; BPhF_{5,ortho})

¹¹B{¹H} NMR (160.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -25.5$ (s; B_{Ar}), 39.8 (br; CBC).

6.2.14. Synthese von Y2-B-e

$$\begin{array}{c} & \bigcirc \\ & \bigcirc \\ \text{Ph}_3\text{P} & \bigcirc \\ & \bigcirc \\ \text{Ph}_3\text{P} & \bigcirc \\ & \bigcirc \\ & \bigcirc \\ \text{Tol} - \bigcirc \\ & \bigcirc$$

Y₂-BH (210 mg, 0.24 mmol) und [Ph₃C]BAr₄^F (252 mg, 0.23 mmol) wurden in 6 ml CHCl₃ gelöst. Die Lösung wurde für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt und dann auf RT gekühlt. Dann wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (103 mg, 0.27 mmol) zu der tiefblauen Lösung gegeben. Die Lösung wurde 5 Minuten gerührt und dann wurden 2 ml Hexan zugegben und nochmals

für 5 Minuten gerührt und dann filtriert um eine kleine Menge Feststoff zu entfernen. Die Lösung wurde bei −30 °C für 5 Tage gelagert. Es bildeten sich kleine farblose Kristalle, die von der Lösung getrennt wurden drei mal mit 0.5 ml einer 3:1 CHCl₃:Hexan-Mischung gewaschen wurden. Die Kristalle wurde im Vakuum getrocknet und so **Y₂-B-e** als farbloser Feststoff erhalten. (150 mg, 0.15 mmol, 61%).

¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.36 (s, 6H; CH₃), 6.99-7.05 (m, 4H; CH_{STol, ortho}), 7.05-7.11 (m, 4H; CH_{STol, meta}), 7.47-7.55 (m, 12H; CH_{PPh, meta}), 7.60-7.69 (m, 18H; CH_{PPh, ortho} and CH_{PPh, para})

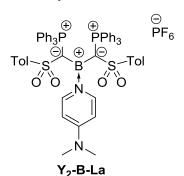
¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.7 (*C*H₃), 123.0 (d, ¹*J*_{CP} = 94.0 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 127.0 (*C*H_{STol, ortho}), 129.5 (d, ³*J*_{CP} = 13.0 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 130.0 (*C*H_{STol, meta}), 133.9 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz; *C*H_{PPh, para}), 134.5 (d, ²*J*_{CP} = 10.5 Hz; *C*H_{PPh, ortho})

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.5 (br), -144.3 (sep, ¹ J_{PF} = 710.6 Hz; PF₆-).

Wegen der geringen Löslichkeit von **Y₂-B-e** in CD₂Cl₂ (<5 mg/ml) und dem fluktuierendem Verhalten in Lösung konnten keine Signale im ¹¹B {¹H}-NMR Spektrum beobachtet werden und einige der Signale der quartären Kohlenstoffatome konnten im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Elementaranalyse für $C_{52}H_{44}O_4BF_6P_3S_2$: berechnet: C, 61.55; H, 4.37; S 6.32. gefunden: 61.46; H, 4.35; S, 6.17.

6.2.15. Synthese von Y2-B-La



Y₂-B-e (20.0 mg, 0.02 mmol) und DMAP (3.00 mg, 0.025 mmol) wurden in 2 ml DCM suspendiert und für 10 Minuten gerührt, bis der Feststoff komplett gelöst war. Die Lösung wurde mit 4 ml Benzol überschichtet und über 2 Tage bildeten sich farblose Kristalle. Die überstehende Lösung wurde entfernt und zweimal mit 0.5 ml Benzol gewaschen. Der

Feststoff wurde dann im Vakuum getrocknet, wodurch **Y₂-B-La** als farbloser Feststoff erhalten wurde (20 mg, 0.017 mmol, 90%).

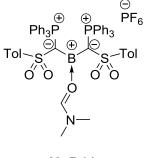
¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.29 (s, 6H; ArC H_3), 2.98 (s, 6H; NC H_3), 5.75-5.80 (m, 2H; C $H_{DMAP, meta}$), 6.84-6.88 (m, 4H; C $H_{STol, meta}$), 7.01-7.06 (m, 4H; C $H_{STol, ortho}$), 7.33-7.38 (m, 12H; C $H_{PPh, meta}$), 7.38-7.41 (m, 2H; C $H_{DMAP, ortho}$), 7.48-7.56 (m, 18H; C $H_{PPh, ortho + PPh, para}$)

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.3, (Ar*C*H₃), 40.0, (N*C*H₃), 69.1 (br d, ¹*J*_{CP} = 82.2 Hz; P*C*S), 106.1 (*C*H_{DMAP, meta}), 125.9 (*C*H_{STol, ortho}), 126.8 (d, ¹*J*_{CP} = 92.4 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 128.7 (d, ³*J*_{CP} = 12.4 Hz; *C*H_{PPh, meta}) 129.0 (*C*H_{STol, meta}), 132.5 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.8 Hz; *C*H_{PPh, para}), 135.4 (d, ²*J*_{CP} = 9.7 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 141.4 (*C*_{STol, para}), 143.6 (*C*H_{DMAP, ortho}), 145.7 (*C*_{STol, ipso}), 156.3 (*C*_{DMAP, para}).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.0 (s), -144.3 (sep, ¹ J_{PF} = 710.6 Hz; PF₆⁻).

¹¹**B**{¹**H**} **NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂): 46.3 (br).

6.2.16. Synthese von Y2-B-Lb



Y₂-B-Lb

Y₂-B-e (10 mg, 0.019 mmol) und DMF (30 mg, 0.4 mmol) wurden in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst. NMR-Spektren wurden aufgenommen, die bestätigen, dass das Addukt Y₂-B-Lb gebildet wurde. Da ein Gleichgewicht zwischen Y₂-B-e und Y₂-B-Lb vorliegt, konnte das Addukt nicht isoliert werden, da Versuche die Reaktionsmischung zu waschen oder Vakuum anzulegen nur das DMF entfernen. Kristalle von Y₂-B-Lb konnten durch langsames Abdampfen einer Lösung von Y₂-B-e mit 20 Äquivalenten DMF bei

-30 °C erhalten werden.

¹H NMR (250.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.31 (s, 6H; CH₃), 6.90-6.98 (m, 4H; CH_{STol, meta}), 7.04-7.12 (m, 4H; CH_{STol, ortho}), 7.41-7.53 (m, 12H; CH_{PPh, meta}), 7.54-7.68 (m, 18H; CH_{PPh, ortho + PPh, para})

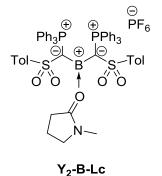
³¹P{¹H} NMR (101.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.5 (s), -144.4 (sep, ¹ J_{PF} = 710.6 Hz; PF₆-).

Aufgrund des schnellen Austausches auf der NMR-Zeitskala konnten die Signale des gebundenene DMF nicht beobachtet warden. Y₂-B-Lb kann auch hergestellt werden indem Y₂-B-e in d₇-DMF gelöst wird.

¹H NMR (400.1 MHz, d₇-DMF): δ = 2.37 (s, 6H; C H_3), 7.07-7.11 (m, 4H; C $H_{STol, meta}$), 7.13-7.17 (m, 4H; C $H_{STol, ortho}$), 7.55-7.63 (m, 12H; C $H_{PPh, meta}$), 7.69-7.78 (m, 18H; C $H_{PPh, ortho}$ + PPh, para)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, d₇-DMF): δ = 20.3 (s), -144.1 (sep, ¹ J_{PF} = 708.8 Hz; PF₆-).

6.2.17. Synthese von Y2-B-Lc

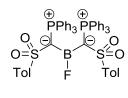


Y₂-B-e (10 mg, 0.019 mmol) und NMP (10 mg, 0.1 mmol) wurden in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst und NMR-Spektren wurden aufgenommen. In Lösung war ein 1:1 Gemisch von Y₂-B-e und Y₂-B-Lc vorhanden. Es konnte nicht isoliert werden, da beim Versuch die Reaktionsmischung aufzureinigen immer Y₂-B-e zurück gebildet wurde. Kristalle von Y₂-B-Lc konnten durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von Y₂-B-e in DCM mit 10 Äquivalenten NMP bei −30 °C gewonnen werden.

³¹**P{¹H} NMR** (101.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.7 (br), 12.6 (br), -144.4 (sep, ${}^{1}J_{PF}$ = 710.6 Hz; PF₆·).

Im ¹H-NMR-Spektrum überlappen die Signale von **Y**₂-**B-e** und **Y**₂-**B-Lc** und können deswegen nicht zugeordnet werden.

6.2.18. Synthese von Y2-BF



Y₂-B-e (10 mg, 0.010 mmol) und wasserfreies KF (2 mg, 0.034 mmol) wurden zu 0.7 ml CD₃CN gegeben. Die Suspension wurde für 6 Stunden in ein Ultraschallbad gegeben und dann für 3 Tage auf 85 °C geheizt. ¹H-, ¹⁹F{¹H}-, ³¹P{¹H}-NMR-Spektren wurden aufgenom-

men, die Y_2 -BF und KPF₆ zeigten. Y_2 -BF konnte auch durch Reaktion von Y-Na mit BF₃·Et₂O erhalten werden (siehe unten).

¹H NMR (250.1 MHz, CD₃CN): δ = 2.18 (s, 6H; C*H*₃), 6.85-6.93 (m, 4H; C*H*_{STol, meta}), 7.34-7.47 (m, 16H; C*H*_{PPh, meta + STol, ortho) 7.47-7.61 (m, 18 H; C*H*_{PPh, para + PPh, ortho)}}

³¹**P{¹H} NMR** (101.3 MHz, CD₃CN): δ = 21.7 (d, ${}^{3}J_{PF}$ = 4.7 Hz), -144.3 (sep, ${}^{1}J_{PF}$ = 706.2 Hz; PF₆-)

¹⁹**F**{¹**H**} **NMR** (235.4 MHz, CD₃CN): δ = -44.8 (br), -71.8 (d, ¹ J_{FP} = 706.2 Hz; PF₆⁻)

Y-Na (1 g, 2.21 mmol) wurde in 20 ml THF gelöst, dann wurde BF₃·Et₂O (500 mg, 0.44 ml, 3.52 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde 3 Stunden gerührt und ein farbloser Feststoff fiel aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und dann in 20 ml DCM gelöst und wieder filtriert. Die Lösung wurde unter Vakuum auf etwa 8 ml eingeengt und dann wurde 20 ml Toluol zugegeben. Die Lösung wurde 2 Tage bei −78 °C gelagert. Es bildeten sich farblose Kristalle. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Y₂-BF als farbloser Feststoff erhalten wurde. (280 mg, 0.31 mmol, 28%)

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.19 (s, 6H; CH₃), 6.75-6.80 (m, 4H; CH_{STol, meta}), 7.34-7.39 (m, 12H; CH_{PPh, meta}), 7.39-7.43 (m, 4H; CH_{STol, ortho}), 7.50-7.55 (m, 6H; CH_{PPh, para}), 7.63-7.72 (m, 12H; CH_{PPh, ortho})

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.3, (*C*H₃), 56.8 (br; P*C*S), 126.7 (*C*H_{STol, ortho}), 127.3 (d, ¹*J*_{CP} = 90.9 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 128.1 (*C*H_{STol, meta}), 128.5 (m; *C*H_{PPh, meta}), 132.1 (m; *C*H_{PPh, para}), 134.8 (m; *C*H_{PPh, ortho}), 139.9 (*C*_{STol, para}), 144.8 (d, ³*J*_{CP} = 3.5 Hz; *C*_{STol, ipso})

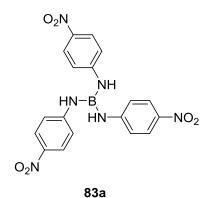
³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.5 (d, ³J_{PF} = 5.0 Hz)

¹¹**B**{¹**H**} **NMR** (160.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -41.5$ (br)

¹⁹**F**{¹**H**} **NMR** (470.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -44.8$ (br).

Elementaranalyse für $C_{52}H_{44}O_4BFP_2S_2$: berechnet: C, 70.72; H, 4.99; S 6.97. gefunden: C, 70.44; H, 5.22; S, 6.75.

6.2.19. Synthese von 83a



Y₂-B-e (30 mg, 0.030 mmol) und NaBAr₄^F (28 mg, 0.030 mmol) wurden in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst und 30 min gerührt. Die Lösung wurde direkt in ein *J. Young* NMR-Rohr filtriert und 4-Nitroanilin (12 mg, 0.06 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde für 16 h auf 50 °C erwärmt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zweimal mit 0.2 ml DCM gewaschen und dann im Vakuum getrocknet, wodurch **83a** als gelber Feststoff

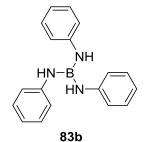
erhalten wurden (8.5 mg, 0.02 mmol, 67%).

¹**H NMR** (250.1 MHz, CD₃CN): δ = 6.28 (s, 3H, N*H*), 7.07-7.15 (m, 6H; C*H*_{ortho}), 7.99-8.06 (m, 6H; C*H*_{meta})

¹³C{¹H} NMR (62.9 MHz, CD₃CN): δ = 119.9 (*C*H_{ortho}), 126.2 (*C*H_{meta}) 142.0 (O₂N*C*) 152.1 (HN*C*).

¹¹**B**{¹**H**} NMR (80.3MHz, CD₃CN): δ = 24.5 (br).

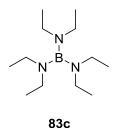
6.2.20. Synthese von 83b



Y₂-B-e (20 mg, 0.020 mmol) und NaBAr₄^F (18 mg, 0.020 mmol) wurden in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst und 30 min gerührt. Die Lösung wurde direkt in ein *J. Young* NMR-Rohr filtriert und Anilin (75 μl, 0.8 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur gehalten und NMR-Spektren wurden aufgenommen. Die ¹H-NMR, ¹¹B{¹H}-NMR und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen die

Bildung von **83b** (δ_B = 23.7 ppm)^[162] und eines 1:1 Gemisches von **Y-H₂** (δ_P = 16.9 ppm) und **Y-H** (δ_P = 14.1 ppm).

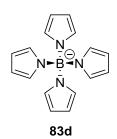
6.2.21. Synthese von 83c



Y₂-B-e (10 mg, 0.010 mmol) und NaBAr₄^F (9 mg, 0.010 mmol) wurden in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst und 30 min gerührt. Die Lösung wurde direkt in ein *J. Young* NMR-Rohr filtriert und Diethylamin (10 μl, 0.1 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde für 3 Tage auf 70 °C erwärmt und NMR-Spektren wurden aufgenommen. Die ¹H-NMR, ¹¹B{¹H}-NMR und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen die Bildung von **83c** (δ_B = 28.8

ppm)^[163] und eines 1:1 Gemisches von Y-H₂ (δ_P = 16.9 ppm) und Y-H (δ_P = 14.1 ppm).

6.2.22. Synthese von 83d



Y₂-B-e (20 mg, 0.020 mmol) und NaBAr₄^F (18 mg, 0.020 mmol) wurden in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst und 30 min gerührt. Die Lösung wurde direkt in ein *J. Young* NMR-Rohr filtriert und Pyrrol (7 μl, 0.1 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde für 3 Tage auf 70 °C erwärmt und NMR-Spektren wurden aufgenommen Die ¹H-NMR, ¹¹B{¹H}-NMR und

³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen die Bildung von **83d** (δ_B = 1.0 ppm)^[163] und von **Y-H₂** (δ_P = 16.9 ppm) mit wenig **Y-H** (δ_P = 14.1 ppm).

6.2.23. Synthese des Alkylidenkomplexes Y-AuPPh₃

 $\begin{array}{ccc} & \bigcirc & \bigcirc & \bigcirc \\ \text{Ph}_3 \text{P} & \bigcirc & \text{S}' \\ & & & \text{Tol} \\ & \text{AuPPh}_3 \end{array}$

Y-AuPPh₃

Zu **Y-Na** (100 mg, 0.22 mmol) und Ph₃PAuCl (120 mg, 0.24 mmol) wurde 10 ml THF gegeben und die Lösung wurde für 16 Stunden gerührt. Dann würde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, 10 ml DCM zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der

Rückstand aus wenig THF umkristallisiert, wodurch **Y-AuPPh₃** als farbloser Feststoff erhalten wurde. (50 mg, 56 µmol, 25%).

Durch das fluktuierende Verhalten in Lösung konnten nur bei −50°C alle erwarteten Signale im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Es wurde nicht versucht die Signale genau zuzuweisen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum konnten die Signale für die Kohlenstoffatome der Triphenylphosphoniumeinheit nicht entdeckt werden, vermutlich sind sie wegen des fluktuierende Verhalten zu breit.

¹**H NMR** (300.2 MHz, CD₂Cl₂, -50° C): δ = 2.14 (s, 3H; C H_3), 6.61-6.66 (m, 2H), 6.73-6.87 (m, 10H), 7.01-7.09 (m, 1H), 7.18-7.25 (m, 6H), 7.31-7.49 (m, 7H), 7.58-7.66 (m, 1H), 7.67-7.76 (m, 1H), 7.76-7.86 (m, 2H), 8.16-8.26 (m, 2H), 8.55-8.65 (m, 2H).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 21.4 (*C*H₃), 127.1 (*C*H_{STol, ortho}), 129.8 (*C*H_{STol, meta}), 130.2 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 11.3 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 130.6 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 56.3 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 132.6 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.4 Hz; *C*H_{PPh, para}), 134.8 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 13.8 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 142.6 (*C*_{STol, para}), 148.7 (*C*_{STol, ipso}). ³¹P{¹H} NMR (202.5MHz, CD₃CN): δ = 23.9 (d, ${}^{3}J_{PP}$ = 5.5 Hz), 35.9 (d, ${}^{3}J_{PP}$ = 5.5 Hz).

6.2.24. Synthese des ylid-substituierten Phosphans Y-PPh2



Y-PPh₂

Zu einer Lösung von **Y-Na** (1.0 g, 2.21 mmol) in 20 ml THF wurde tropfenweise Chlordiphenylphosphan (550 mg, 0.45 ml, 2.48 mmol) zugegeben. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, 20 ml DCM zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im

Vakuum entfernt und aus Toluol umkristallisiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung noch über Nacht bei −35 °C gelagert. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und mit 10 ml Toluol gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und so wurde **Y-PPh₂** als farbloser Feststoff erhalten. (0.94 g, 1.53 mmol, 74%).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.36 (s, 3H; CH₃), 6.64-6.82 (br, 2H; CH_{STol, ortho}), 6.88-6.94 (br, 2H; CH_{STol, meta}), 7.16- 7.26 (m, 6H; CH_{P(III)Ph, para + (III)Ph, meta}), 7.29-7.43 (m, 10H; CH_{P(III)Ph, ortho + P(V)Ph, meta}), 7.49-7.60 (m, 9H; CH_{P(V)Ph, para + P(V)Ph, ortho}).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.4 (C H_3), 44.7 (br, PCS), 126.9 (CH_{STol, ortho}), 127.5 (CH_{P(III)Ph, para}), 127.8 (d, ${}^{1}J_{PC} = 93.3$ Hz; $C_{P(V)Ph, ipso}$), 128.0, (d, ${}^{3}J_{PC} = 6.4$ Hz; CH_{P(III)Ph, meta}), 128.4 (CH_{STol, meta}), 128.6 (d, ${}^{3}J_{PC} = 12.4$ Hz; CH_{P(V)Ph, meta}), 132.3 (d, ${}^{4}J_{PC} = 2.8$ Hz; CH_{P(V)Ph, para}), 132.7 (d, ${}^{2}J_{PC} = 18.1$ Hz; CH_{P(III)Ph, ortho}), 134.9 (d, ${}^{2}J_{PC} = 10.9$ Hz; CH_{P(V)Ph, ortho}), 139.0 (dd, ${}^{1}J_{PC} = 9.7$ Hz, ${}^{3}J_{PC} = 4.6$ Hz; C_{P(III)Ph, ipso}), 140.9 (C_{STol, para}), 145.2 (C_{STol, ipso}).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -8.6 (br), 23.2 (d, ²J_{PP} = 65.0 Hz).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C): δ = -11.8 (d, ²J_{PP} = 169.4 Hz; syn), -6.9 (d, ²J_{PP} = 37.9 Hz; anti), 22.2 (d, ²J_{PP} = 37.9 Hz; anti), 23.8 (d, ²J_{PP} = 169.4 Hz; syn),

Elementaranalyse für $C_{38}H_{32}O_2P_2S$: berechnet: C, 74.25; H, 5.25; S, 5.22. gefunden: C, 74.02; H, 5.33; S, 4.96.

6.2.25. Synthese des ylid-substituierten Phosphans Y-PCy₂

Eine Lösung von **Y-Na** (2.0 g, 4.42 mmol) in 40 ml THF wurde auf -50 °C gekühlt und dann wurde tropfenweise Chlordicyclohexylphosphan (1.19 g, 1.13 ml, 5.12 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, 30 ml Toluol zugegeben und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde heiß filtriert und nach Abkühlen im Vakuum auf etwa 20 ml reduziert und dann wieder zum Sieden erhitzt um alles wieder in Lösung zu bringen. Die Lösung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Währenddessen fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit 5 ml Toluol gewaschen wurde. Nach Trocknen im Vakuum wurde so **Y-PCy**² als farbloser Feststoff erhalten (1.97 g, 3.14 mmol, 71%).

Das Produkt besteht aus zwei Rotameren im 80:20-Verhältniss. Außer im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wurde nur das Hauptisomer zugewiesen.

¹H NMR (400.3 MHz, THF-d⁸): δ = 0.78–1.33 (m, 10H; C $H_{2, Cy}$), 1.47–1.91 (m, 10H; C $H_{2, Cy}$), 2.13–2.52 (m, 2H; C H_{Cy}), 2.29 (s, 3H; C H_{3}), 6.94–7.08 (m, 4H; C $H_{STol, meta/ortho}$), 7.39–7.56 (m, 9H; C $H_{PPh, meta/para}$), 7.67–7.78 (m, 6H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, THF-d⁸): δ = 21.2 (CH₃), 26.2 (CH_{2, Cy-4}), 27.3 (CH_{2, Cy-3}), 27.9 $(d, {}^{3}J_{CP} = 10.9 \text{ Hz}; CH_{2, CV-3}), 32.1 (d, {}^{2}J_{CP} = 12.5 \text{ Hz}; CH_{2, CV-2}), 33.0 (d, {}^{2}J_{CP} = 22.0 \text{ Hz}; CH_{2, CV-3})$ $_{\text{CV-2}}$), 35.7 (dd, $^{1}J_{\text{CP}}$ = 14.1 Hz, $^{3}J_{\text{CP}}$ = 6.6 Hz; CH, $_{\text{CV-1}}$), 42.5 (dd, $^{1}J_{\text{CP}}$ = 110.2 Hz, $^{1}J_{\text{CP}}$ = 59.4 Hz; C_{PCS}), 127.8 ($CH_{STol, ortho}$), 128.4 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz; $CH_{PPh, meta}$), 128.7 ($CH_{STol, meta}$), 130.1 (dd, ${}^{1}J_{CP} = 91.9 \text{ Hz}$, ${}^{3}J_{CP} = 5.0 \text{ Hz}$; $C_{PPh, ipso}$), 131.9 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.5 \text{ Hz}$; $C_{PPh, para}$), 136.0 (dd, ${}^{2}J_{CP} = 8.8 \text{ Hz}$, ${}^{4}J_{CP} = 2.2 \text{ Hz}$; $CH_{PPh, ortho}$), 140.9 ($C_{STol, para}$), 147.6 (d, ${}^{3}J_{CP} = 1.6$ Hz; C_{STol, ipso}).

³¹P{¹H} NMR (162.1MHz, THF-d⁸): $\delta = -6.1$ (d, ² $J_{PP} = 165.8$ Hz, syn), 3.0 (d, ² $J_{PP} = 41.0$ Hz; anti), 20.5 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 41.0 Hz; anti), 26.1 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 165.8 Hz; svn).

Elementaranalyse für C₃₈H₄₄O₂P₂S: berechnet: C, 72.82; H, 7.08; S, 5.12. gefunden: C, 72.60; H, 6.73; S, 4.77.

6.2.26. Synthese des ylid-substituierten Phosphans Y-PiPr2

Y-PiPr2

Zu einer Lösung von Y-Na (520 mg, 1.15 mmol) in 20 ml THF wurde trop-Ph₃P S Tol fenweise Chlordiisopropylphosphan (193 mg, 0.20 ml, 1.26 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde für 16h gerührt und dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde 20 ml DCM gelöst

und die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Das Produkt konnte leider nicht sauber isoliert werden.

³¹P{¹H} NMR (162.1MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.3 (d, ²J_{PP}= 157.4 Hz; syn), 14.5 (d, ²J_{PP}= 38.7 Hz; anti), 20.8 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 38.7 Hz; anti), 25.6 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 157.4 Hz; syn).

6.2.27. Synthese des ylid-substituierten Phosphans Y-PCy2



Y-PMe₂

Zu einer Lösung von Y-PCI2 (1.23 g, 2.31 mmol) in 10 ml THF wurde tropfenweise eine 1.6 M Lösung von Methyllithium (2.9 ml, 4.64 mmol) in Et₂O gegeben. Am Ende der Zugabe schlug die Farbe nach dunkelgelb um. Die Lösung wurde für 16 Stunden gerührt und wurde dann durch ba-

sisches Aluminiumoxid filtriert und das Aluminiumoxid wurde noch dreimal mit 10 ml THF gewaschen. Das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit 3 ml Toluol gelöst dann wurden 3 ml Pentan zugegeben und die Lösung filtriert. Die Lösung wurde dann bei −30 °C für 3 Tage gelagert. Ein Feststoff fiel aus, der abfiltriert, mit 1 ml Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde, wodurch **Y-PMe**₂ als farbloser Feststoff erhalten wurde (375 mg, 0.76 mmol, 33 %).

¹H NMR (400.3 MHz, THF-d⁸): δ = 1.31 (d, ${}^{2}J_{HP}$ = 6.0 Hz; PC H_{3}), 2.27 (s, 3H; C H_{3}), 6.90–6.94 (m, 2H; C $H_{STol, meta}$), 7.13–7.17 (m, 2H; C $H_{STol, ortho}$), 7.39–7.45 (m, 6H; C $H_{PPh, meta}$), 7.50–7.56 (m, 3H; C $H_{PPh, para}$), 7.63–7.70 (m, 6H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, THF-d⁸): δ = 15.7 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 14.1 Hz, ${}^{3}J_{CP}$ = 6.6 Hz; PCH₃), 21.2 (CH₃), 42.3 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 107.6 Hz, ${}^{1}J_{CP}$ = 53.4 Hz; C_{PCS}), 127.0 (CH_{STol, ortho}), 128.83 (CH_{STol, meta}), 128.84 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 12.0 Hz; CH_{PPh, meta}), 129.0 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 91.5 Hz, ${}^{3}J_{CP}$ = 4.9 Hz; $C_{PPh, ipso}$), 132.4 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.8 Hz; CH_{PPh, para}), 135.5 (dd, ${}^{2}J_{CP}$ = 9.5 Hz, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.5 Hz; CH_{PPh, ortho}), 140.2 ($C_{STol, para}$), 148.8 ($C_{STol, ipso}$).

³¹P{¹H} NMR (162.1MHz, THF-d⁸): $\delta = -46.2$ (d, ${}^{2}J_{PP} = 146.7$ Hz), 23.1 (d, ${}^{2}J_{PP} = 146.7$ Hz).

Elementaranalyse für $C_{28}H_{28}O_2P_2S$: berechnet: C, 68.56; H, 5.75; S, 6.54. gefunden: C, 68.39; H, 5.81; S, 6.50.

6.2.28. Synthese des ylid-substituierten Phosphans Y_{Me}-PCy₂

Ph₃P Me PCy₂ Y_{Me}-PCy₂ Y_{Me}-H₂ (3.50 g, 8.37 mmol) und Kaliumhydrid (500 mg, 12.5 mmol) wurde zu 40 ml THF gegeben und 16 Stunden gerührt. Als die Wasserstoffentwicklung beendet war wurde die rote Suspension filtriert und tropfenweise zu einer Lösung von Ioddicyclohexylphosphan (3.0 g, 9.26 mmol) in 40 ml

Toluol bei $-78\,^{\circ}$ C gegeben. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit zweimal mit 5 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde mit KHMDS (1.4 g, 7.0 mmol) in 50 ml THF gelöst und 1 Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 ml THF gewaschen und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in kochendem 60 ml Hexan gelöst und heiß filtriert und dann bei $-20\,^{\circ}$ C gelagert, wobei rote Kristalle ausfielen. Die Kristalle wurden abfiltriert mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch $Y_{\text{Me}}\text{-PCy}_2$ als oranger Feststoff erhalten wurde (3.26 g, 6.7 mmol, 80 %).

¹H NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.28–1.56 (m, 10H; C $H_{2, Cy}$), 1.69–1.88 (m, 6H; C $H_{2, Cy}$), 1.88–2.05 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 2.10 (dd, ³ J_{HP} = 16.3 Hz, ² J_{HP} = 2.4 Hz, 3H; C H_{3}), 2.20–2.28 (m, 2H; C H_{Cy}), 7.04–7.10 (m, 9H; C $H_{PPh, meta/para}$), 7.69–7.76 (m, 6H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, C₆D₆): δ = 6.8 (dd, ¹ J_{CP} = 121.3 Hz, ¹ J_{CP} = 25.0 Hz; C_{PCP}), 16.0 (d, ² J_{CP} = 11.8 Hz; CH_3), 27.7 (CH_2 , C_{Y-4}), 28.1 (d, ³ J_{CP} = 12.8 Hz; CH_2 , C_{Y-3}), 28.4 (d, ³ J_{CP} = 6.5 Hz; CH_2 , C_{Y-3}), 31.4 (d, ² J_{CP} = 8.1 Hz; CH_2 , C_{Y-2}), 32.3 (d, ² J_{CP} = 20.4 Hz; CH_2 , C_{Y-2}), 35.3 (dd, ¹ J_{CP} = 15.1 Hz, ³ J_{CP} = 8.0 Hz; CH, C_{Y-1}), 128.1 (d, ³ J_{CP} = 11.0 Hz; $CH_{PPh, meta}$), 130.8 (d, ⁴ J_{CP} = 2.5 Hz; $CH_{PPh, para}$), 132.6 (dd, ¹ J_{CP} = 83.9 Hz, ³ J_{CP} = 4.3 Hz; $C_{PPh, ipso}$), 134.5 (dd, ² J_{CP} = 8.3 Hz, ⁴ J_{CP} = 2.2 Hz; $CH_{PPh, ortho}$).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (162.1MHz, C₆D₆): $\delta = -2.5$ (d, ² $J_{PP}= 177.2$ Hz), 25.4 (d, ² $J_{PP}= 177.2$ Hz).

Elementaranalyse für C₃₂H₄₀P₂: berechnet: C, 78.98; H, 8.29. gefunden: C, 78.88; H, 8.61.

6.2.29. Synthese des ylid-substituierten Phosphans Ysi-PCy2

Ph₃P SiMe₃
PCy₂

Y_{Si}-PCy₂

Y_{si}-H₂ (2.00 g, 4.20 mmol) und Kaliumhydrid (250 mg, 6.23 mmol) wurde zu 20 ml THF gegeben und 16 Stunden gerührt. Als die Wasserstoffentwicklung beendet war wurde die gelbe Suspension filtriert und tropfenweise zu einer Lösung von Ioddicyclohexylphosphan (1.4 g, 4.63

mmol) in 20 ml Toluol bei −78 °C gegeben. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und für 24 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit zweimal mit 5 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde mit KHMDS (670 mg, 3.36 mmol) in 20 ml THF gelöst und 1 Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 ml THF gewaschen und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 50 ml kochendem Hexan gelöst und heiß filtriert und dann bei RT gelagert, wobei gelbe Kristalle ausfielen. Die Kristalle wurden abfiltriert mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Ysi-PCy₂ als gelber Feststoff erhalten wurde (1.07 g, 1.98 mmol, 47 %).

Das Produkt liegt in Lösung als zwei Rotamere im Verhältnis 60:40 vor. Die Signale sind wo immer möglich einem der beiden Rotameren zugeordnet.

¹**H NMR** (400.3 MHz, THF-d₈): δ = -0.09 (s, 9H, SiC H_3 , syn+anti), 0.80–1.91 (m, 20H; C H_2 , cy, syn+anti), 2.05–2.27 (m, 2H; C H_{Cy} , syn+anti), 7.34–7.57 (m, 9H; C $H_{PPh, meta/para}$, syn+anti), 7.57–7.75 (m, 6H; C $H_{PPh, ortho}$, syn+anti).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, THF-d₈): δ = -0.6 (dd, ¹ J_{CP} = 72.0 Hz, ¹ J_{CP} = 49.0 Hz; C_{PCP} , anti), 4.0 (dd, ¹ J_{CP} = 81.1 Hz, ¹ J_{CP} = 37.3 Hz; PCP, syn), 4.2 (d, ³ J_{CP} = 10.9 Hz; SiCH₃, anti), 5.8 (SiCH₃, syn), 27.4 (CH_{2, Cy-4}, syn+anti), 28.1 (d, ³ J_{CP} = 11.8 Hz; CH_{2, Cy-3}, syn+anti), 32.8-34.1 (m; CH_{2, Cy-2}, syn+anti), 37.7 (dd, ¹ J_{CP} = 19.5 Hz, ³ J_{CP} = 4.4 Hz; CH_{Cy-1}, anti), 38.4 (dd, ¹ J_{CP} = 17.6 Hz, ³ J_{CP} = 11.7 Hz; CH, _{Cy-1}, syn), 128.0 (d, ³ J_{CP} = 11.0 Hz; CH_{PPh, meta}, syn),

128.7 (d, ${}^{3}J_{CP} = 10.5 \text{ Hz}$; CH_{PPh, meta}, anti), 131.3 (CH_{PPh, para}, syn), 131.8 (CH_{PPh, para}, anti), 133.6 (dd, ${}^{1}J_{CP} = 84.5 \text{ Hz}$, ${}^{3}J_{CP} = 5.0 \text{ Hz}$; $C_{PPh, ipso}$, syn), 134.1 (d, ${}^{1}J_{CP} = 81.3 \text{ Hz}$; $C_{PPh, ipso}$, anti), 134.7 (d, ${}^{2}J_{CP} = 9.1 \text{ Hz}$; CH_{PPh, ortho}, anti), 135.% (d, ${}^{2}J_{CP} = 7.0 \text{ Hz}$; CH_{PPh, ortho}, syn). ³¹P{¹H} NMR (162.1MHz, THF-d₈): δ = 8.0 (d, ²J_{PP}= 37.3 Hz; anti), 12.4 (d, ²J_{PP}= 172.7 Hz; syn), 19.6 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 37.3 Hz; anti), 28.8 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 172.7 Hz; syn).

Elementaranalyse für C₃₄H₄₆P₂Si: berechnet: C, 74.96; H, 8.51. gefunden: C, 74.79; H, 8.44.

6.2.30. Synthese des ylid-substituierten Phosphans YtBu-PCy2

Ph₃P PCy₂

Y_{tBu}-H₂ (2.0 g, 4.34 mmol) und Kaliumhydrid (260 mg, 6.48 mmol) wurde zu 20 ml THF gegeben und 16 Stunden gerührt. Als die Wasserstoffentwicklung beendet war wurde die rote Suspension filtriert und tropfenweise zu einer Lösung von Ioddicyclohexylphosphan (1.55 g, 4.78 mmol) in 30

ml Toluol bei -78 °C gegeben. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit zweimal mit 5 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde mit KHMDS (0.33 g, 1.65 mmol) in 50 ml THF gelöst und 1 Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 10 ml THF gewaschen und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 ml Pentan gelöst und filtriert und dann bei -30 °C gelagert, wobei nach 3 Tagen rote Kristalle ausfielen. Die Kristalle wurden abfiltriert mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Diese Umkristallisation aus Pentan wurde noch einmal wiederholt. Das Produkt konnte nicht sauber isoliert werden.

³¹P{¹H} NMR (162.1MHz, C₆D₆): δ = 6.2 (d, ²J_{PP}= 227.0 Hz; syn), 12.7 (d, ²J_{PP}= 55.7 Hz; anti), 13.5 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 55.7 Hz; anti), 21.4 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 227.0 Hz; syn).

6.2.31. Synthese des ylid-substituierten Phosphans (Y_{Me})₂-PCy

(Y_{Me})₂-PCy

Y_{Me}-H₂ (4.00 g, 10.0 mmol) und Kaliumhydrid (600 mg, 15.0 mmol)
Ph₃P PPh₃ wurde zu 20 ml THF gegeben und 16 Stunden gerührt. Als die Wasserstoffentwicklung beendet war wurde die rote Suspension filtriert und tropfenweise zu einer Lösung von Chlordicyclohexylphosphan

(465 mg, 2.5 mmol) in 20 ml THF gegeben und für 16 Stunden gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit zwei bis viermal mit 20 ml THF gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und getrocknet. Der Rückstand wurde in 20 ml kochendem Cyclohexan gelöst und heiß filtriert und dann bei RT gelagert, wobei rote Kristalle ausfielen. Die Kristalle wurden abfiltriert mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch (Y_{Me})₂-PCy als roter Feststoff erhalten wurde (0.68 g, 0.98 mmol, 39 %).

¹H NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.16–1.35 (m, 3H; C $H_{2, Cy}$), 1.46–1.60 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 1.69–1.78 (m, 1H; C $H_{2, Cy}$), 1.83–1.93 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 2.21–2.31 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 2.50 (dd, ${}^{3}J_{HP}$ = 17.4 Hz, ${}^{3}J_{HP}$ = 2.2 Hz, 6H; C H_{3}), 2.73–2.85 (m, 1H; C H_{Cy}), 6.97–7.03 (m, 12H; C $H_{PPh, meta/para}$), 7.03–7.10 (m, 6H; C $H_{PPh, meta/para}$), 7.61–7.68 (m, 12H; C $H_{PPh, ortho}$).

13C{¹H} NMR (100.7 MHz, C₆D₆): δ = 14.2 (ddd, ${}^{1}J_{CP}$ = 111.6 Hz, ${}^{1}J_{CP}$ = 28.3 Hz, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.1 Hz; C_{PCP}), 16.9 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 12.1 Hz CH₃), 27.9 (CH_{2, Cy-4}), 28.3 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 11.2 Hz; CH_{2, Cy-3}), 31.8 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 18.8 Hz; CH_{2, Cy-2}), 35.3 (dt, ${}^{1}J_{CP}$ = 12.1 Hz, ${}^{3}J_{CP}$ = 5.8 Hz; CH_{, Cy-1}), 127.8 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.9 Hz; CH_{PPh, meta}), 130.1 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.2 Hz; CH_{PPh, para}), 132.6 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 82.1 Hz, ${}^{3}J_{CP}$ = 4.4 Hz; C_{PPh, ipso}), 134.6 (dd, ${}^{2}J_{CP}$ = 8.1 Hz, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.9 Hz; CH_{PPh, ortho}).

Elementaranalyse für C₄₆H₄₇P₂: berechnet: C, 79.75; H, 6.84. gefunden: C, 79.30; H, 6.83.

6.2.32. Synthese des Goldkomplexes Y-PPh₂AuCl



Y-PPh₂AuCl

Y-PPh₂ (300 mg, 0.49 mmol) und (tht)AuCl (141 mg, 0.44 mmol) wurden in 10 ml THF gelöst und 16 h gerührt. Ein farbloser Feststoff fiel aus und wurde abfiltriert, mit 1 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Y-PPh₂AuCl als farbloser Feststoff erhalten wurde (285 mg, 0.34 mmol, 77 %)

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.24 (s, 3 H; C*H*₃), 6.20–6.23 (m, 2 H; C*H*_{Tol, ortho}), 6.70–6.72 (m, 2 H; C*H*_{Tol, meta}), 7.41–7.51 (m, 12 H; C*H*_{PPh, ortho+meta}), 7.61–7.62 (m, 2 H; C*H*_{AuPPh, para}), 7.63–7.66 (m, 7 H; C*H*_{AuPPh, meta+PPh, para}), 7.86–7.90 (m, 4*H*; CH_{AuPPh, ortho}).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.3 (*C*H₃), 42.8 (dd, ¹*J*_{CP} = 101.4 Hz, ¹*J*_{CP} = 57.6 Hz; *C*_{PCS}), 125.9 (dd, ¹*J*_{CP} = 86.9 Hz, ³*J*_{CP} = 8.8 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 126.0 (*C*H_{Tol, ortho}), 128.5 (dd, ²*J*_{CP} = 11.7 Hz, ⁴*J*_{CP} = 0.8 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 128.9 (*C*H_{Tol, meta}), 129.1 (d, ³*J*_{CP} = 12.5 Hz; *C*_{PPh, meta}), 131.1 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.6 Hz; *C*H_{AuPPh, para}), 133.4 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.8 Hz; *C*H_{PPh, para}), 133.4 (dd, ¹*J*_{CP} = 63.0 Hz, ³*J*_{CP} = 8.2 Hz; *C*H_{AuPPh, ipso}), 135.2 (d, ³*J*_{CP} = 13.6 Hz; *C*H_{AuPPh, meta}), 135.4 (dd, ²*J*_{CP} = 9.2 Hz, ⁴*J*_{CP} = 1.2 Hz; *C*H_{AuPPh, ortho}), 141.7 (*C*_{Tol, para}), 144.4 (*C*H_{Tol, ipso}).

³¹P{¹H} NMR (202.5MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.4 (d, ²J_{PP} = 68.3 Hz), 22.1 (d, ²J_{PP} = 68.3 Hz).

Elementaranalyse für $C_{38}H_{32}AuClO_2P_2S$: berechnet: C, 53.88; H, 3.81; S, 3.78. gefunden: C, 54.19; H, 3.90; S, 3.68.

6.2.33. Synthese des Goldkomplexes Y-PCy2AuCl



Y-PCy₂AuCl

Y-PCy₂ (1.0 g, 1.66 mmol) und (tht)AuCl (467 mg, 1.57 mmol) wurden in 15 ml Benzol gelöst und 16 h gerührt. Ein farbloser Feststoff fiel aus und wurde abfiltriert, mit 2 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Y-PCy₂AuCl als farbloser Feststoff erhalten wurde (870 mg, 1.01 mmol, 64 %).

¹H NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.16–1.52 (m, 10H; C $H_{2, Cy}$), 1.66–1.74 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 1.77–1.89 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 2.14–2.26 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 2.35 (s, 3H; C H_{3}), 2.45–2.77 (m, 2H; C H_{Cy}), 6.99–7.04 (m, 2H; C $H_{STol, meta}$), 7.06–7.11 (m, 2H; C $H_{STol, ortho}$), 7.39–7.46 (m, 6H; C $H_{PPh, meta}$), 7.56–7.62 (m, 3H; C $H_{PPh, para}$), 7.68–7.76 (m, 6H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, CD₂CI₂): δ = 21.4 (CH_3), 26.4 (d, ${}^4J_{CP} = 1.2$ Hz; $CH_{2, Cy-4}$), 27.5 (d, ${}^3J_{CP} = 14.6$ Hz; $CH_{2, Cy-3}$), 27.7 (d, ${}^3J_{CP} = 14.8$ Hz; $CH_{2, Cy-3}$), 32.6 ($CH_{2, Cy-2}$), 33.6 ($CH_{2, Cy-2}$), 41.2 (d, ${}^1J_{CP} = 36.0$ Hz; CH_{Cy-1}), 41.9 (dd, ${}^1J_{CP} = 100.0$ Hz, ${}^1J_{CP} = 38.4$ Hz; C_{PCS}), 125.9 (d, ${}^1J_{CP} = 91.0$ Hz; $C_{PPh, ipso}$), 126.3 ($CH_{STol, ortho}$), 128.9 (d, ${}^3J_{CP} = 12.5$ Hz; $CH_{PPh, meta}$), 129.2 ($CH_{STol, meta}$), 133.0 (d, ${}^4J_{CP} = 2.9$ Hz; $CH_{PPh, para}$), 135.3 (d, ${}^2J_{CP} = 9.4$ Hz; $CH_{PPh, ortho}$), 141.7 ($C_{STol, para}$), 145.6 ($C_{STol, ipso}$).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (162.1MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.9 (d, ² J_{PP} = 54.8 Hz), 41.2 (d, ² J_{PP} = 54.8 Hz).

Elementaranalyse für $C_{38}H_{44}AuClO_2P_2S$: berechnet: C, 53.12; H, 5.16; S, 3.73. gefunden: C, 52.84; H, 5.01; S, 3.48.

6.2.34. Synthese des Goldkomplexes Y-PMe2AuCI



Y-PMe₂AuCl

Y-PMe₂ (200 mg, 0.41 mmol) und (tht)AuCl (130 mg, 0.41 mmol) wurden in 5 ml THF gelöst und 16 h gerührt. Ein farbloser Feststoff fiel aus und wurde abfiltriert, mit 1 ml THF gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Y-PMe₂AuCl als farbloser Feststoff erhalten wurde (190 mg, 0.26 mmol, 66 %).

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.11 (d, ² J_{PH} = 9.6 Hz, 6H; C $H_{3,PMe}$), 2.33 (s, 3 H; C $H_{3,Tol}$), 6.99–7.01 (m, 2 H; C $H_{Tol, meta}$), 7.13–7.15 (m, 2 H; C $H_{Tol, ortho}$), 7.44–7.48 (m, 6 H; C $H_{PPh, ortho+para}$).

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.9 (dd, ¹ J_{CP} = 44.9 Hz, ³ J_{CP} = 2.8 Hz; $CH_{3,PMe}$), 21.4 ($CH_{3,Tol}$), 40.8 (dd, ¹ J_{CP} = 106.2 Hz, ¹ J_{CP} = 53.8 Hz; C_{PCS}), 125.0 (dd, ¹ J_{CP} = 93.3 Hz, ³ J_{CP} = 2.0 Hz; $C_{PPh, ipso}$), 126.2 ($CH_{Tol, ortho}$), 129.2 (d, ³ J_{CP} = 12.6 Hz; $CH_{PPh, meta}$), 130.0 ($CH_{Tol, meta}$), 133.4 (d, ⁴ J_{CP} = 3.1 Hz; $C_{PPh, para}$), 135.1 (d, ² J_{CP} = 9.5 Hz; $CH_{PPh, ortho}$), 141.7 ($C_{Tol, para}$), 145.2 ($CH_{Tol, ipso}$).

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -5.0 (d, ² J_{PP} = 64.0 Hz), 20.9 (d, ² J_{PP} = 64.0 Hz).

Elementaranalyse für C₂₈H₂₈AuClO₂P₂S: berechnet: C, 46.52; H, 3.90; S, 4.43. gefunden: C, 46.89; H, 4.10; S, 4.21.

6.2.35. Synthese des Goldkomplexes Y_{Me}-PCY₂AuCl

Ph₃P PCY₂

Y_{Me}-PCy₂ (800 mg, 1.64 mmol) und (tht)AuCl (527 mg, 1.64 mmol) wurden in 15 ml Benzol gelöst und 16 h gerührt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitz, heiß filtriert und für 16 h bei RT gelagert. Ein farbloser Fest-

Y_{Me}-PCy₂AuCl stoff fiel aus und wurde abfiltriert, mit 5 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Y_{Me}-PCy₂AuCl als farbloser Feststoff erhalten wurde (880 mg, 1.22 mmol, 74 %).

¹H NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.20–1.40 (m, 6H; C $H_{2, Cy}$), 1.40–1.56 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 1.65 – 1.74 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 1.69 (dd, ³ J_{HP} = 15.6 Hz, ³ J_{HP} = 9.7 Hz, 3H; C H_{3}), 1.78–1.90 (m, 6H; C $H_{2, Cy}$), 1.90 – 2.09 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$ + C H_{Cy}), 7.47–7.53 (m, 6 H; C $H_{PPh, meta}$), 7.57–7.62 (m, 3 H; C $H_{PPh, para}$), 7.66 – 7.73 (m, 6 H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.2 (dd, $^1J_{CP} = 123.5$ Hz, $^1J_{CP} = 70.9$ Hz; C_{PCP}), 16.9 (d, $^3J_{CP} = 6.3$ Hz; CH_3), 27.8 ($CH_{2, Cy-4}$), 27.3 (d, $^3J_{CP} = 14.4$ Hz; $CH_{2, Cy-3}$), 27.6 (d, $^3J_{CP} = 11.8$ Hz; $CH_{2, Cy-3}$), 30.3 ($CH_{2, Cy-2}$), 31.8 (d, $^2J_{CP} = 3.6$ Hz; $CH_{2, Cy-2}$), 35.3 (dd, $^1J_{CP} = 40.0$ Hz, $^3J_{CP} = 3.6$ Hz; CH_{Cy-1}), 129.05 (dd, $^1J_{CP} = 88.7$ Hz, $^3J_{CP} = 1.5$ Hz; $C_{PPh, ipso}$), 129.07 (d, $^3J_{CP} = 11.7$ Hz; $CH_{PPh, meta}$), 132.3 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz; $CH_{PPh, para}$), 134.4 (d, $^2J_{CP} = 8.9$ Hz; $CH_{PPh, ortho}$).

³¹P{¹H} NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 29.4 (d, ²J_{PP} = 72.4 Hz), 39.6 (d, ²J_{PP} = 72.4 Hz).

Elementaranalyse für $C_{32}H_{40}P_2AuCl$: berechnet: C, 53.45; H, 5.61. gefunden: C, 53.60; H, 5.63.

6.2.36. Synthese des Goldkomplexes Y_{Si}-PCY₂AuCI

Y_{Si}-PCy₂AuCl

Y_{si}-PCy₂ (407 mg, 0.75 mmol) und (SMe₂)AuCl (200 mg, 0.68 mmol) wurden in 20 ml Benzol gelöst und 2 h gerührt. Ein farbloser Feststoff fiel aus und wurde abfiltriert, mit 5 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Y_{si}-PCy₂AuCl als farbloser Feststoff erhalten wurde (400 mg, 0.52 mmol, 76 %).

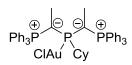
¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.13 (s, 9H, SiC H_3), 0.85–1.05 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 1.05–1.23 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 1.23–1.42 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 1.50–1.70 (m, 6H; C $H_{2, Cy}$), 1.71–1.81 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 2.16-2.26 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 7.48–7.56 (m, 6 H; C $H_{PPh, meta}$), 7.58–7.64 (m, 3 H; C $H_{PPh, para}$), 7.64–7.85 (m, 6 H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.4 (m; C_{PCP}), 5.9 (dd, ${}^4J_{CP} = 3.5$ Hz, ${}^4J_{CP} = 1.4$ Hz; SiCH₃), 26.3 (d, ${}^3J_{CP} = 2.2$ Hz; CH₂, cy-4), 27.0 (d, ${}^3J_{CP} = 13.5$ Hz; CH₂, cy-3), 27.2 (d, ${}^3J_{CP} = 14.1$ Hz; CH₂, cy-3), 32.1 (s, d, ${}^2J_{CP} = 1.1$ Hz; CH₂, cy-2), 33.6 (d, ${}^2J_{CP} = 2.9$ Hz; CH₂, cy-2), 40.7 (d, ${}^1J_{CP} = 35.2$ Hz; CH, cy-1), 129.0 (d, ${}^3J_{CP} = 11.7$ Hz, CH_{PPh; meta}), 131.0 (d, ${}^1J_{CP} = 85.4$ Hz; C_{PPh, ipso}), 132.5 (d, ${}^4J_{CP} = 2.7$ Hz; CH_{PPh, para}), 134.5 (d, ${}^2J_{CP} = 9.6$ Hz; CH_{PPh, ortho}).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.2 (br), 43.5 (d, ² J_{PP} = 12.4 Hz).

Elementaranalyse für $C_{34}H_{46}P_2SiAuCl$: berechnet: C, 52.54; H, 5.97. gefunden: C, 52.54; H, 5.98.

6.2.37. Synthese des Goldkomplexes (Y_{Me})₂-PCYAuCl



(Y_{Me})₂-PCyAuCl

(Y_{Me})₂-PCy (517 mg, 0.75 mmol) und (SMe₂)AuCl (200 mg, 0.68 mmol) wurden in 20 ml Benzol gelöst und 2 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum auf 10 ml eingeengt. 30 ml Hexan wurden zugegeben um einen gelben Feststoff auszufällen, der filtriert,

mit zweimal 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. So wurde **(Y_{Me})**₂-**PCyAuCl** als gelber Feststoff erhalten (570 mg, 0.62 mmol, 91 %)

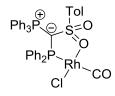
¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.99–1.26 (m, 5H; C $H_{2, Cy}$), 1.53–1.63 (m, 1H; C $H_{2, Cy}$), 1.66–1.75 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 1.77–1.88 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 1.95 (dd, ³ J_{HP} = 16.3 Hz, ³ J_{HP} = 10.0 Hz, 6H; C H_{3}), 2.09–2.22 (m, 1H; C H_{Cy}), 7.33–7.39 (m, 12 H; C $H_{PPh, meta}$), 7.47–7.52 (m, 6 H; C $H_{PPh, para}$), 7.66 – 7.73 (m, 12 H; C $H_{PPh, ortho}$).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.1 (ddd, ¹ J_{CP} = 115.1 Hz, ¹ J_{CP} = 68.9 Hz, ³ J_{CP} = 6.2 Hz; C_{PCP}), 17.8 (dd, ${}^{2}J_{CP} = 4.4$ Hz, ${}^{2}J_{CP} = 3.7$ Hz; CH_{3}), 26.9 ($CH_{2.CV-4}$), 27.7 (d, ${}^{3}J_{CP} =$ 14.2 Hz; $CH_{2, CV-3}$), 31.8 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 4.2 Hz; $CH_{2, CV-2}$), 36.5 (dt, ${}^{1}J_{CP}$ = 48.8 Hz, ${}^{3}J_{CP}$ = 7.5 Hz; CH_{CV-1}), 128.6-128.8 (m; $CH_{PPh, meta}$), 130.9(d, ${}^{1}J_{CP}$ = 86.0 Hz; $C_{PPh, ipso}$), 131.5 ($CH_{PPh, para}$), 134.3-134,5 (m, CH_{PPh, ortho}).

³¹P{¹H} NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.20, 20.56, 20.72, 21.08, 21.72, 21.76, 22.12, 22.24 ppm (AB₂ system.^[164] δ_A = 20.7 ppm δ_B = 21.9 ppm, $^2J_{PP}$ = 73.4 Hz).

Elementaranalyse für C₄₆H₄₇P₃AuCl: berechnet: C, 59.72; H, 5.12. gefunden: C, 59.59; H, 5.16.

6.2.38. Synthese des Rhodiumkomplexes Y-PPh₂Rh(CO)CI



Y-PPh2Rh(CO)CI

Y-PPh₂ (200 mg, 0.33 mmol) und [Rh(CO)₂Cl]₂ (63 mg, 0.16 mmol) wurden in 10 ml DCM gelöst und 6 h gerührt. Dann wurden 10 ml Pentan zugegeben, wodurch ein gelber Feststoff ausfiel Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 1 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Y-PPh2Rh(CO)CI als gelber Feststoff erhalten wurde (130 mg, 0.17 mmol, 51 %)

¹**H NMR** (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.38 (s, 3H; CH₃), 6.92–6.98 (m, 2H; CH_{RhPPh, meta}), 6.99– 7.03 (m, 2H; $CH_{Tol, meta}$), 7.11–7.16 (m, 1H; $CH_{RhPPh, para}$), 7.22–7.25 (m, 2H; $CH_{Tol, ortho}$), 7.32–7.43 (m, 12H; CH_{PPh, ortho+RhPPh, ortho+RhPPh, meta}), 7.43–7.54 (m, 7H; CH_{PPh, ortho+RhPPh, para}), 7.57–7.62 (m, 3H; $CH_{PPh, para}$)

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.6 (CH₃), 41.6 (dd, ¹J_{CP} = 91.4 Hz, ¹J_{CP} = 33.8 Hz; C_{PCS}), 122.8 (d, ${}^{1}J_{CP} = 92.6$ Hz; $C_{PPh, ipso}$), 126.7 ($CH_{Tol, ortho}$), 128.1 (d, ${}^{3}J_{CP} = 11.9$ Hz; $CH_{RhPPh, meta}$), 128.7 (d, ${}^{3}J_{CP} = 11.3 \text{ Hz}$; $CH_{RhPPh, meta}$), 129.1 (d, ${}^{3}J_{CP} = 12.7 \text{ Hz}$; $C_{PPh, meta}$), 129.4 ($CH_{Tol, meta}$), 130.4 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.5 \text{ Hz}$; $CH_{RhPPh, para}$), 130.5 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.5 \text{ Hz}$; $CH_{RhPPh, para}$) para), 131.9 (d, ${}^{2}J_{CP} = 12.3 \text{ Hz}$; CH_{RhPPh, ortho}), 132.2 (d, ${}^{1}J_{CP} = 58.0 \text{ Hz}$; C_{RhPPh, ipso}), 133.6 (d, $^{4}J_{CP} = 2.9 \text{ Hz}$; CH_{PPh, para}), 133.9 (d, $^{1}J_{CP} = 58.3 \text{ Hz}$; C_{RhPPh, ipso}), 135.0 (d, $^{2}J_{CP} = 14.0 \text{ Hz}$; CH_{RhPPh, ortho}), 135.4 (d, ${}^{2}J_{CP} = 10.3 \text{ Hz}$; CH_{PPh, ortho}), 142.0 ($C_{Tol, para}$), 143.4 ($C_{Tol, ipso}$), 188.0 $(dd, {}^{1}J_{CRh} = 85.1 \text{ Hz}, {}^{2}J_{CP} = 15.6 \text{ Hz}; C_{RhCO}).$

³¹P{¹H} NMR (202.5MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.3 (dd, ²J_{PP} = 9.5 Hz, ³J_{PRh} = 7.8 Hz), 37.0 (dd, $^{1}J_{PRh} = 142.7 \text{ Hz}, ^{2}J_{PP} = 9.5 \text{ Hz}).$

6.2.39. Synthese des Gemisches der Rhodiumkomplexe 83 und 84.

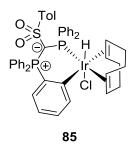
$$\begin{array}{c|c} & \oplus & \bigcirc & \bigcirc \\ & Ph_3P \oplus & \bigcirc & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & &$$

Y-PPh₂ (600 mg, 0.98 mmol) und [Rh(COD)Cl]₂ (241 mg, 0.49 mmol) wurden in 20 ml THF gelöst und für 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde über Silica mit EtOAc filtriert. Das orange Filtrat wurde im Vakuum auf etwa 10 ml eingeengt und für 3 Tage bei −30 °C gelagert. Es fiel ein hellbrauner Feststoff

aus, der abfiltriert wurde. Sowohl Feststoff als auch Filtrat bestanden fast ausschließlich aus dem 83/84-Gemisch. Die Verbindungen konnte nicht sauber isoliert werden.

³¹P{¹H} NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.8 (dd, ¹J_{PRh} = 113.8 Hz, ²J_{PP} = 41.3 Hz, **84**), 3.7 (dd, ¹J_{PRh} = 121.8 Hz, ²J_{PP} = 41.3 Hz, **84**), 16.9 (dd, ¹J_{PRh} = 132.6 Hz, ²J_{PP} = 13.6 Hz, **83**), 20.5 (dd, ³J_{PRh} = 6.5 Hz, ²J_{PP} = 13.6 Hz, **83**).

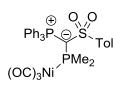
6.2.40. Synthese des Iridiumkomplex 85.



Y-PPh₂ (200mg, 0.32 mmol) und [Ir(COD)CI]₂ (110 mg, 0.16 mmol) wurden in 5 ml THF gelöst und für 3 h gerührt. Es wurden 3 ml Et₂O zugegeben und die Lösung wurde für 16h bei −30 °C gelagert. Es bildete sich ein rot-oranger Niederschlag der abfiltriert wurde und hauptsächlich aus 85 bestand. Die Verbindungen konnte nicht sauber isoliert werden.

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -3.5$ (t), 22.1 (d, ${}^{2}J_{PP} = 5.8$ Hz,).

6.2.41. Synthese des Nickelkomplexes Y-PMe2Ni(CO)3



Y-PMe₂Ni(CO)₃

Y-PMe₂ (100 mg, 0.20 mmol) wurde in 5 ml Pentan suspendiert. Eine 0.7M Lösung von Ni(CO)₄ (0.43 ml, 0.30 mmol) in Benzol wurde zugegeben und 2 h gerührt. Der Feststoff wurde filtriert, zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch Y-PMe₂Ni(CO)₃ als schwach gelber Feststoff erhalten wurde. (79 mg,

0.13 mmol, 61 %).

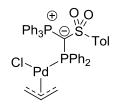
¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.97 (d, ² J_{PH} = 4.7 Hz, 6H; C $H_{3,PMe}$), 2.30 (s, 3 H; C $H_{3,Tol}$), 6.92–6.96 (m, 2 H; C $H_{Tol, meta}$), 7.15–7.18 (m, 2 H; C $H_{Tol, ortho}$), 7.37–7.42 (m, 6 H; C $H_{PPh, ortho+para}$).

¹³C{¹H} NMR (100.7 MHz, CD₂CI₂): δ = 21.4 (*C*H_{3,Tol}), 23.4 (dd, ¹*J*_{CP} = 26.8 Hz, ³*J*_{CP} = 3.5 Hz; *C*H_{3,PMe}), 39.1 (dd, ¹*J*_{CP} = 105.6 Hz, ¹*J*_{CP} = 3.2 Hz; *C*_{PCS}), 125.9 (*C*H_{Tol, ortho}), 126.9 (dd, ¹*J*_{CP} = 91.5 Hz, ³*J*_{CP} = 1.9 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 128.8 (d, ³*J*_{CP} = 12.4 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 129.0 (*C*H_{Tol, meta}), 132.8 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz; *C*_{PPh, para}), 135.1 (d, ²*J*_{CP} = 9.8 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 140.7 (*C*_{Tol, para}), 146.7 (*C*H_{Tol, ipso}), 196.2 (Ni*C*O).

³¹**P**{¹**H**} **NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -11.8$ (d, ² $J_{PP} = 75.7$ Hz), 20.3 (d, ² $J_{PP} = 75.7$ Hz).

Elementaranalyse für $C_{31}H_{28}SO_5P_2Ni$: berechnet: C, 58.80; H, 4.46; S, 5.06. gefunden: C, 58.41; H, 4.51; S, 4.97.

6.2.42. Synthese des Palladiumkomplexes Y-PPh₂Pd(allyI)CI



Y-PPh₂Pd(allyl)Cl

0.21 mmol, 63 %).

Y-PPh₂ (201 mg, 0.325 mmol) und [PdCl(η³-C₃H₅)]₂ (59 mg, 0.163 mmol) wurden in 10 ml DCM gelöst und für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum auf etwa auf die Hälfte eingeengt. Dann wurde 10 ml Pentan zugegeben, wodurch ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wodurch Y-PPh₂Pd(allyl)Cl als brauner Feststoff erhalten wurde. (163 mg,

¹H NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.8–2.5 (br, 2H; C $H_{2, \text{ allyl}}$), 2.22 (s, 3H; C H_{3}), 2.76 (br, 1H; C $H_{2, \text{ allyl}}$), 4.12 (m, 1H; C $H_{2, \text{ allyl}}$), 4.84 (br, 1H; C H_{allyl}), 6.71–6.73 (m, 2H; C $H_{\text{Tol, meta}}$), 6.76–6.78 (m, 2H; C $H_{\text{Tol, ortho}}$), 7.16–7.18 (m, 4H; C $H_{\text{PdPPh, meta}}$), 7.22–7.25 (m, 2H; C $H_{\text{PdPPh, para}}$), 7.41–7.45 (m, 6 H; C $H_{\text{PPh, meta}}$), 7.53–7.57 (m, 3H; C $H_{\text{PPh, para}}$), 7.84–7.88 (m, 4H; C $H_{\text{PdPPh, ortho}}$), 7.97–8.01 (m, 6H; C $H_{\text{PPh, ortho}}$)

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.3 (*C*H₃), 42.3 (dd, ¹*J*_{CP} = 105.2 Hz, ¹*J*_{CP} = 20.4 Hz; *C*_{PCS}), 64.7 (br; *C*H_{2, allyl}), 78.3 (d, ²*J*_{CP} = 31.8 Hz; *C*H_{2, allyl}), 117.7 (d, ²*J*_{CP} = 4.3 Hz; *C*H_{allyl}), 126.5 (*C*H_{Tol, ortho}), 127.4 (d, ²*J*_{CP} = 10.3 Hz; *C*H_{PdPPh, meta}), 128.3 (dd, ¹*J*_{CP} = 94.0 Hz, ³*J*_{CP} = 1.2 Hz; *C*_{PPh, ipso}), 128.4 (dd, ¹*J*_{CP} = 55.1 Hz, ³*J*_{CP} = 12.4 Hz; *C*H_{PdPPh, ipso}), 128.5 (*C*H_{Tol, meta}), 128.5 (d, ³*J*_{CP} = 12.8 Hz; *C*H_{PPh, meta}), 129.4 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.0 Hz; *C*H_{PdPPh, para}), 132.3 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz; *C*H_{PPh, para}), 135.2 (d, ²*J*_{CP} = 10.5 Hz; *C*H_{PdPPh, ortho}), 136.2 (d, ²*J*_{CP} = 10.1 Hz; *C*H_{PPh, ortho}), 140.9 (*C*_{Tol, para}), 144.2 (*C*_{Tol, ipso}).

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.9 (d, ²J_{PP} = 67.3 Hz), 22.9 (d, ²J_{PP} = 67.3 Hz)

6.2.43. Synthese des Phosphans 94

Ph₂P Me PCy₂Ph $Y_{\text{Me}}\text{-PCy}_2$ (400 mg, 0.82 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (48 mg, 0.04 mmol) wurden in 10 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde für 3 Tage auf 110 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml Pentan gelöst. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt

und das Lösungsmittelvolumen wurde im Vakuum auf 5 ml reduziert. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und für 16 Stunden bei −30 °C gelagert, wobei sich gelbe Kristalle bildeten. Die Kristalle wurden filtriert, mit 1 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet, wodurch **94** als gelber Feststoff erhalten werden konnte. (180 mg, 0.37 mmol, 45 %)

¹H NMR (400.3 MHz, C₆D₆) δ = 1.23-1.41 (m, 6H; C $H_{2, Cy}$), 0.80-0.89 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 1.04-1.16 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 1.16-1.34 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 1.41-1.52 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 1.52-1.60 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 1.84 (dd, 3H $^3J_{HP}$ = 13.8 Hz, $^3J_{HP}$ = 4.0 Hz; C H_{3}), 2.10-2.19 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 2.65-2.76 (m, 2H; C $H_{2, Cy}$), 7.02-7.05 (m, 1H; C $H_{2, Cy}$), 7.11-7.18 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 2 0.65-7.74 (m, 2H C $H_{2, Cy}$), 7.88-7.94 (m, 4H; C $H_{2, Cy}$), 7.01-9h, ortho).

¹³C {¹H} NMR (100.7 MHz, C_6D_6) δ = -1.7 (dd, $^1J_{CP} = 112.1$ Hz, $^1J_{CP} = 12.1$ Hz; PCP), 14.6 (dd, $^2J_{CP} = 8.1$ Hz, $^2J_{CP} = 1.7$ Hz; CH₃), 25.8 (m; CH₂, Cy, C4), 26.3 (d, $^3J_{CP} = 1.5$ Hz; CH₂, Cy, C3), 26.6 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz; CH₂, Cy, C3), 26.8 (d, $^2J_{CP} = 2.3$ Hz; CH₂, Cy, C2), 27.0 (d, $^2J_{CP} = 12.0$ Hz; CH₂, Cy, C2), 32.8 (dd, $^1J_{CP} = 53.9$ Hz, $^3J_{CP} = 10.4$ Hz; CH, Cy, C1), 126.7 (CH; P(III)-Ph, para)127.1 (dd, $^1J_{CP} = 71.9$ Hz, $^3J_{CP} = 8.2$ Hz; C,P(V)-Ph, ipso), 128.0 (d, $^3J_{CP} = 5.8$ Hz; CH, P(III)-Ph, meta), 128.6 (d, $^3J_{CP} = 10.0$ Hz, CH; P(V)-Ph, meta), 131.1 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, CH; P(V)-Ph, para), 133.7 (d, $^2J_{CP} = 17.9$ Hz; CH, P(III)-Ph, ortho), 134.5 (d, $^2J_{CP} = 7.0$ Hz; CH, P(V)-Ph, ortho), 144.8 (dd, $^1J_{CP} = 12.1$ Hz, $^3J_{CP} = 7.7$ Hz; CP(III)-Ph, ipso).

³¹P {¹H} NMR (162.1 MHz, C₆D₆) δ = -2.6 (d, ²J_{PP} = 160.4 Hz), 35.4 (d, ²J_{PP} = 160.4 Hz).

6.2.44. Synthese des Phosphoniumsalzes ^{Cy}Y_{Me}-H₂

Cy₃P Me

Zu Tricyclohexylphosphan (20.0 g, 71.6 mmol, 1 eq.) in 100 ml Toluol wurde Ethyliodid (6.2 ml, 12.2 g, 78.0 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde für 16 h auf 60 °C erhitzt. Während der Reaktion fiel ein kristalliner Fesstoff aus. Der feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml Toluol gewaschen und im Vakuum

getrocknet, wodurch $^{\text{Cy}}\mathbf{Y}_{\text{Me}}$ - \mathbf{H}_2 als farbloser Feststoff erhalten wurde (30.5 g, 69.9 mmol, 98 %).

¹H NMR (400.3 MHz, CDCl₃) δ = 1.23-1.41 (m, 6H; C $H_{2, Cy, H4}$ + C $H_{3, Et}$), 1.41-1.69 (m, 12H; C $H_{2, Cy, H2 + H3}$), 1.74-1.87 (m, 3H; C $H_{2, Cy, H4}$), 1.87-1.98 (m, 6H; C $H_{2, Cy, H3}$), 1.98-2.15 (m, 6H; C $H_{2, Cy, H2}$), 2.46-2.79 (m, 5H; C $H_{2, Cy, H1}$ + C $H_{2, Et}$).

¹³C {¹H} NMR (100.7 MHz, CDCl₃) δ = 7.7 (d, ² J_{CP} = 5.9 Hz; $CH_{3, Et}$), 10.2 (d, ¹ J_{CP} = 44.6 Hz; $CH_{2, Et}$), 25.6 (d, ⁴ J_{CP} = 1.8 Hz; $CH_{2, Cy, C4}$), 26.6 (d, ³ J_{CP} = 11.7 Hz; $CH_{2, Cy, C3}$), 27.5 (d, ² J_{CP} = 3.9 Hz; $CH_{2, Cy, C2}$), 30.0 (d, ¹ J_{CP} = 40.3 Hz; $CH_{2, Cy, C1}$) ppm.

³¹**P** {¹**H**} **NMR** (162.1 MHz, CDCl₃) δ = 33.3 ppm.

6.2.45. Synthese des Ylid-substituierten Phosphans CyY_{Me}-PCy₂

CyyMe-H2 (20.0 g, 45.8 mmol) wurde in 150 ml THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es wurde eine 1.58 M Lösung von *n*-Buthyllithium in Hexan (29.0 ml, 45.8 mmol) langsam über 30 Minuten zugegeben. Am Ende der Zugabe sollten der Feststoff vollständig gelöst sein und die Lösung nur noch leicht trüb sein. Dann wurde Chlordicyclohexylphosphan (4.9 ml, 5.3 g, 23.0 mmol) schnell zugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde für 16 h bei 60 °C geheizt. Dann wurde die Lösung auf RT abgekühlt, der farblose Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 30 ml THF gewaschen und zur späteren Rückgewinnung des Phosphoniumsalzes aufbewahrt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml Cyclohexan gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff nochmal in 100 ml Cyclohexan gelöst, zum Sieden erwärmt und heiß filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet, wodurch CyYMe-PCy2 als farbloser Feststoff erhalten wurde (9.19 g, 18.2 mmol, 80 %).

¹H NMR (400.3 MHz, C₆D₆) δ = 1.08-1.23 (m, 9H; C $H_{2, PCy3, H3 + H4}$), 1.32-1.43 (m, 2H; C $H_{2, PCy2, H4}$), 1.43-1.58 (m, 12H; C $H_{2, PCy3, H2 + PCy2, H2 + H3}$), 1.58-1.66 (m, 5H; C $H_{2, PCy3, H4 + PCy2, H2}$), 1.67-1.79 (m, 6H; C $H_{2, PCy3, H3}$), 1.76-1.83 (m, 2H; C $H_{2, PCy2, H4}$), 1.82-1.96 (m, 11H; C $H_{2, PCy3, H2 + PCy2, H2 + C}$), 1.95-2.09 (m, 4H; C $H_{2, PCy3, H3} + CH_{2, PCy2, H1}$), 2.11-2.23 (m, 2H; C $H_{2, PCy2, H2}$), 2.23-2.34 (m, 2H; C $H_{2, PCy2, H3}$), 2.34-2.52 (m, 3H; C $H_{2, PCy3, H1}$) ppm.

13C {¹H} NMR (100.7 MHz, C₆D₆) δ = -1.7 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 108.8 Hz, ${}^{1}J_{CP}$ = 21.1 Hz; PCP), 14.8 (dd, ${}^{2}J_{CP}$ = 8.4 Hz, ${}^{2}J_{CP}$ = 0.7 Hz; CH₃), 26.6-27.0 (m; CH_{2, PCy3, C4}), 27.7-27.8 (m; CH_{2, PCy2, C4}), 27.8 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 11.0 Hz; CH_{2, PCy3, C3}), 28.0-28.4 (m; CH_{2, PCy3, C2}), 28.5 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 11.8 Hz; CH_{2, PCy2, C3}), 32.9 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 9.9 Hz; CH_{2, PCy2, C2}), 33.67 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 49.5 Hz, ${}^{3}J_{CP}$ = 8.9 Hz; CH_{2, PCy3, C1}) 33.69 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 19.8 Hz; CH_{2, PCy2, C2}), 38.4 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 13.8 Hz, ${}^{3}J_{CP}$ = 5.3 Hz; CH_{2, PCy2, C1}) ppm.

³¹P {¹H} NMR (162.1 MHz, C₆D₆) δ = 1.0 (d, ² J_{PP} = 128.9 Hz), 30.6 (d, ² J_{PP} = 128.9 Hz) ppm.

Elementaranalyse für $C_{32}H_{58}P_2$: berechnet: C, 76.15, H: 11.58. gefunden: C: 75.62, H: 11.32.

Recycling des Phosphoniumsalz Y_{Me}-H₂:

wurde (300 mg, 0.41 mmol, 76 %).

Der farblose, in THF unlösliche Feststoff aus der ersten Filtration wurde gründlich im Vakuum getrocknet und dann in 15 ml DCM gelöst und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet, um **Y**_{Me}-**H**₂ zu erhalten. (8.54 g, 19.4 mmol, 84 %).

6.2.46. Synthese des Goldkomplexes ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂AuCl

Cy3P—Me

Cy2P—Me

wurden in 5 ml Toluol gelöst und für 16 h gerührt. Die Hälfte des

Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und dann wurden 5 ml Pentan

cy4Me-PCy2AuCl

zugegeben. Der feststoff wurde abfiltriert, mit 5 ml Pentan gewaschen

und im Vakuum getrocknet, wodruch cy4Me-PCy2AuCl als farbloser Feststoff erhalten

¹**H NMR** (400.3 MHz, d₈-THF) δ = 1.15-2.16 (m, 52H; C $H_{2,PCy3+PCy2}$), 1.65 (dd, $^3J_{HP}$ = 12.4 Hz, $^3J_{HP}$ = 10.2 Hz, 3H; C H_3), 2.83-3.08 (m, 3H; C $H_{2,PCy3,H1}$) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100.7 MHz, d₈-THF) δ = -4.8 (dd, ¹ J_{CP} = 108.4 Hz, ¹ J_{CP} = 70.8 Hz; PCP), 16.0 (dd, ² J_{CP} = 4.2 Hz, ² J_{CP} = 1.8 Hz; CH₃), 27.1-27.8 (m; CH_{2, PCy3, C4 + PCy2, C4}), 28.2 (d, ³ J_{CP} = 11.6 Hz; CH_{2, PCy3, C3}), 28.3 (d, ³ J_{CP} = 13.9 Hz; CH_{2, PCy2, C3}), 28.6 (d, ³ J_{CP} = 11.9 Hz; CH_{2, PCy2, C3}), 28.7-28.8 (br; CH_{2, PCy3, C2}), 32.4 (CH_{2, PCy2, C2}), 34.0 (d, ² J_{CP} = 3.5 Hz; CH_{2, PCy2, C2}), 34.9 (dd, ¹ J_{CP} = 50.2, ³ J_{CP} = 2.2 Hz; CH_{1, PCy3, C1}), 40.0 (d, ¹ J_{CP} = 39.8 Hz; CH_{1, PCy2, C1}) ppm.

³¹P {¹H} NMR (162.1 MHz, d₈-THF) δ = 32.2 (d, ² J_{PP} = 52.9 Hz), 37.5 (d, ² J_{PP} = 52.9 Hz) ppm.

Elementaranalyse für C₃₂H₅₈P₂AuCl: berechnet: C, 52.14, H: 7.93. gefunden: C: 51.90, H: 7.85.

6.2.47. Allgemeine Vorschrift zu Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung

Ein 2 ml Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch wurde in einer Glovebox mit der angegebenen Mengen von LAuCI und NaBAr^F₄ befüllt. Das Amin (5.25 mmol) und das Alkin (5.0 mmol) wurden, mit einer Spritz oder direkt als Feststoff außerhalb der Glovebox zugegeben und das Gefäß wurde in einem Sandbad auf die beschriebene Temperatur gebracht und gerührt. Kleine Mengen wurde aus der Reaktionslösung entnommen und direkt in ein NMR-Rohr mit CDCl₃ gegeben um den Reaktionsfortschritt zu überprüfen. Die Ausbeuten wurden durch das Verhältnis der Integration Produktpeaks zu den Peaks des Alkins im ¹H-NMR-Spektrum berechnet.

6.2.48. Synthese von Phenyl-(1-phenylethyliden)amin 86

Ph N Ph N Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph 86 Y2-PCy2AuCl (76.2 mg, 90 μmol), NaBAr^F4 (79.8 mg, 90 μmol), Anilin (8.3 ml, 8.4g, 90 mmol) und Phenylacetylen (9.2g, 9.9 ml, 90 mmol) wurden zusammen auf 50 °C erhitzt und für 5 Stunden gerührt und dann direkt durch einen 10 cm Vigreux-Kolonne bei 0.1 mbar destilliert. Das Produkt wurde als gelbliches Öl bei 144-146 °C erhalten. (14.5 g, 74 mmol, 82%)

¹**H NMR** (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.27 (s, 3H), 6.80–6.91 (m, 2 H), 7.07–7.20 (m, 1 H), 7.33–7.55 (m, 5 H), 7.97–8.10 (m, 2 H)

6.2.49. Synthese von γ-Methylen-γ-butyrolacton 88

4-Pentinsäure (490 mg, 5 mmol), **Y-PCy₂AuCl** (4.3 mg, 5 μmol) und NaBAr^F₄ (4.4 mg, 5 μmol) wurden zu einem 2 ml Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch in einer Glovebox gegeben. Das Gefäß wurde für 6 Stunden auf 50 °C erwärmt. Die Ausbeuten wurden durch das Verhältnis der Integration Produktpeaks zu den Peaks des Startmaterials im ¹H-NMR-Spektrum berechnet.

¹**H NMR** (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.63–2.69 (m, 2 H), 2.84–2.90 (m, 2 H), 4.29–4.31 (m, 1 H), 4.71–4.74 (m, 1 H)

6.2.50. Synthese von Acetophenone 89

Ein 2 ml Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch wurde in einer Glovebox mit Y-PCy₂AuCl (4.3 mg, 5 μmol) und NaBAr^F₄ (4.4 mg, 5 μmol) befüllt. Dann wurden Anilin (0.25 mmol, 23.3 mg, 22.8 μl), Phenylacetylen (5.0 mmol, 510 mg, 550 μl) und Wasser (0.2 ml) außerhalb der Glovebox zugegeben. Das Gefäß wurde für 4 Stunden unter starkem Rühren auf 50 °C erwärmt. Die Ausbeuten wurden durch das Verhältnis der Integration Produktpeaks zu den Peaks des Startmaterials im ¹H-NMR-Spektrum berechnet.

¹**H NMR** (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.60 (s, 3H), 7.43–7.48 (m, 2 H), 7.53–7.59 (m, 1 H), 7.93–7.97 (m, 2 H)

6.2.51. Synthese von 1,3-Diphenyl-3-methylcyclobut-1-en 90

Ein 2 ml Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch wurde in einer Glovebox mit **Y-PCy₂AuCl** (10.7 mg, 12.5 μmol) und NaBAr^F₄ (11.1 mg, 12.5 μmol) befüllt. Außerhalb der Glovebox wurden dann 0.5 ml *o*DCB zugegeben und gerührt. Phenylacetylen (2.5 mmol, 255 mg, 275 μl) und α-Methylstyrene (5.0 mmol, 591 mg, 650 μl) wurden zugegeben. Es wurde 48 h bei RT gerührt. Die Ausbeuten wurden durch das Verhältnis der Integration Produktpeaks zu den Peaks des Startmaterials im ¹H-NMR-Spektrum berechnet.

¹**H NMR** (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.60 (s, 3H), 2.78 (d, ${}^{2}J_{HH}$ = 12.5 Hz, 1H), 2.85 (d, ${}^{2}J_{HH}$ = 12.5 Hz, 1H), 6.61 (s, 1H), 7.05–7.29 (m, 10 H).

6.2.52. Suzuki-Miyaura-Reaktion mit Y-PPh₂Pd(allyI)Cl zu 91a und 91b.

91a (R = Me) **91b** (R = OMe) Phenylboronsäure (20 mg, 164 µmol), KOtBu (47 mg, 490 µmol), Y-PPh₂Pd(allyl)Cl (13 mg, 15 µmol) und 4-Chlortoluol (21 mg, 164 µmol) oder 4-Chloranisol (23 mg, 164 µmol) wurden in einem J. Young NMR-Rohr gelöst und auf 80 °C erwärmt und es wurden regelmäßig ¹H-NMR-Spektren aufgenommen.

6.2.53. Allgemeine Vorschrift zu Palladium-katalysierten Suzuki-Miyaura-Reaktion

In einem 5 ml Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch wurden in einer Glovebox Phenylboronsäure (146 mg, 1.2 mmol), das Arylhalogenid (1 mmol) und die Base (3 mmol, außer K₃PO₄) in 1ml Lösungsmittel gelöst. Die angegebene Menge Ylid-substituiertes Phosphan und Palladiumquelle wurden in 1 ml Lösungsmittel gelöst, für 1 min gerührt und zu der Substratlösung gegeben. Falls die Base K₃PO₄ war wurden 1.5 ml einer 2M Lösung von K₃PO₄ in Wasser zugegeben. Die Lösung wurde auf die angegebene Temperatur für die angegebene Zeit erhitzt und regelmäßig ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Ausbeuten wurden durch das Verhältnis der Integration Produktpeaks zu den Peaks des Startmaterials im ¹H-NMR-Spektrum berechnet.

6.2.54. Allgemeine Vorschrift zu Palladium-katalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierung

In einem 5 ml Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch wurden in einer Glovebox Anilin (0.11 ml, 112 mg, 1.2 mmol), das Arylhalogenid (1 mmol) und die Base (3 mmol) in 1ml Lösungsmittel gelöst. Die angegebene Menge Ylid-substituiertes Phosphan und **G2** wurden in 1 ml Lösungsmittel gelöst, für 1 min gerührt und zu der Substratlösung gegeben. Die Lösung wurde auf die angegebene Temperatur für die angegebene Zeit erhitzt und regelmäßig ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Ausbeuten wurden durch das Verhältnis der Integration Produktpeaks zu den Peaks des Startmaterials im ¹H-NMR-Spektrum berechnet.

6.2.55. Allgemeine Vorschrift zu Palladium-katalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierung mit ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂

In einem 5 ml Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch wurden in einer Glovebox Amin (0.92 mmol), das Arylchlorid (0.85 mmol) und die KOtBu (1.7 mmol) in 2 ml THF gelöst. Die angegebene Menge ^{cy}Y_{Me}-PCy₂ und Palladiumquelle wurden in 1 ml Lösungsmittel gelöst, für 30 min gerührt und zu der Substratlösung gegeben. Die Lösung wurde auf die angegebene Temperatur für die angegebene Zeit erhitzt und regelmäßig ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Ausbeuten wurden durch das Verhältnis der Integration Produktpeaks zu den Peaks des Startmaterials im ¹H-NMR-Spektrum berechnet.

6.3. Kristallstrukturdaten

Tabelle 6.3.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-Na, Y-Me und Y-F.

	Y-Na	Y-Me	Y-F
Summenformel	C ₁₈₀ H ₁₈₂ Na ₆ O ₁₈ P ₆ S ₆	C ₂₇ H ₂₅ O ₂ PS	C ₂₆ H ₂₂ FO ₂ PS
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	3149.38	444.50	448.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P1 (2)	P2 ₁ /n (14)	P1 (2)
a [Å]	16.972(15)	10.1158(6)	8.7764(3)
b [Å]	17.107(14)	16.2699(9)	9.9883(4)
c [Å]	17.482(14)	13.6369(7)	13.3526(5)
α [°]	108.02(3)	90	102.6700(10)
β [°]	115.01(3)	102.161(2)	103.1770(10)
γ [°]	97.85(3)	90	99.9900(10)
Volumen [ų]	4158(6)	2194.0(2)	1080.73(7)
Z	1	4	2
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.258	1.346	1.378
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.219	0.243	0.254
F(000)	1658	936	468
Kristallgröße [mm]	0.21 x 0.11 x 0.11	0.15 x 0.11 x 0.05	0.18 x 0.16 x 0.15
Messbereich θ [°]	1.39 bis 25.00	1.97 bis 25.00	1.63 bis 30.68
	–20 ≤ h ≤ 20	–12 ≤ h ≤ 12	–11 ≤ h ≤ 12
Indexbereich	–20 ≤ k ≤ 20	–19 ≤ k ≤ 19	–13 ≤ k ≤ 13
	–20 ≤ I ≤ 20	–16 ≤ I ≤ 16	–17 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	33045	25860	17462
Unabhängige Reflexe	14543 [R _{int} = 0.1225]	3855 [R _{int} = 0.0493]	5879 [R _{int} = 0.0250]
Data / Restraints / Parameter	14543 / 0 / 1021	3855 / 0 / 282	5879 / 0 / 281
Goodness-of-fit on F ²	1.075	1.048	1.002
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0828	R1 = 0.0359,	R1 = 0.0357
Enagulige A-Weile [1>20(1)]	wR2 = 0.1807	wR2 = 0.0837	wR2 = 0.0929
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1958	R1 = 0.0510	R1 = 0.0433
N-Weile (alle Daleii)	wR2 = 0.2259	wR2 = 0.0918	wR2 = 0.0996
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.374 und -0.519	0.332 und -0.382	0.466 und -0.323

Tabelle 6.3.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-CPhO, Y-CHO und Y-PCl $_2$.

	Y-CPhO	Y-CHO	Y-PCI ₂
Summenformel	C ₃₃ H ₂₇ O ₃ PS	C ₂₇ H ₂₃ O ₃ PS	C ₃₃ H ₃₀ Cl ₂ O ₂ P ₂ S
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	534.58	458.48	623.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	P1 (2)	P1 (2)
a [Å]	11.551(7)	7.6261(4)	9.1356(6)
b [Å]	12.005(7)	7.7650(4)	13.2626(9)
c [Å]	19.953(12)	19.3037(10)	13.4195(9)
α [°]	90	82.3280(10)	75.160(3)
β [°]	102.45(3)	81.0690(10)	78.603(3)
γ [°]	900	78.8450(10)	73.514(3)
Volumen [ų]	2702(3)	1101.58(10)	1493.34(18)
Z	4	2	2
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.314	1.382	1.387
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.213	0.248	0.425
F(000)	1120	480	648
Kristallgröße [mm]	0.13 x 0.05 x 0.02	0.30 x 0.25 x 0.23	0.12 x 0.12 x 0.03
Messbereich θ [°]	2.48 bis 25.00	2.15 bis 30.83	2.023 bis 24.999
	–13 ≤ h ≤ 13	–10 ≤ h ≤ 10	–10 ≤ h ≤ 10
Indexbereich	-14 ≤ k ≤ 12	-10 ≤ k ≤ 10	–15 ≤ k ≤ 15
	–22 ≤ I ≤ 23	–26 ≤ I ≤ 27	–15 ≤ I ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	27822	17884	22636
Unabhängige Reflexe	4754 [R _{int} = 0.0651]	6167 [R _{int} = 0.0208]	5252 [R _{int} = 0.0219]
Data / Restraints / Parameter	4754 / 0 / 344	6167 / 0 / 290	5252 / 1 / 462
Goodness-of-fit on F ²	1.012	1.025	1.045
Forderilling D. Worte (Is 200/1)	R1 = 0.0427	R1 = 0.0324,	R1 = 0.0298
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0879	wR2 = 0.0825	wR2 = 0.0720
P.Worto (alla Datas)	R1 = 0.0702	R1 = 0.0407	R1 = 0.0367
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.1011	wR2 = 0.0870	wR2 = 0.0758
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.309 und -0.388	0.452 und -0.474	0.340 und -0.300

Tabelle 6.3.3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y_2 -PCI, Y-SiCI $_2$ Ph und Y_2 -BH.

	Y ₂ -PCI	Y-SiCl₂Ph	Y ₂ -BH
Summenformel	C ₆₁ H ₅₃ CIO ₄ P ₃ S ₂	C _{32.21} H _{27.43} Cl _{2.43} O ₂ PSSi	C ₅₂ H ₄₅ BO ₄ P ₂ S ₂
Formelmasse [g⋅mol ⁻¹]	1042.51	623.74	870.75
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	P1 (2)	<i>P</i> bca (61)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	10.5196(12	17.0100(10)	24.3595(9)
b [Å]	13.9410(16)	14.5299(9)	10.3226(4)
c [Å]	18.605(2)	25.0478(15)	18.4126(7)
α [°]	93.108(4)	90	90
β [°]	98.001(4)	90	104.3580(10)
γ [°]	110.964(4)	90	90
Volumen [Å ³]	2507.0(5)	6190.7(6)	4485.3(3)
Z	2	8	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.381	1.338	1.289
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.306	0.433	0.236
F(000)	1090	2584	1824
Kristallgröße [mm]	0.09 x 0.08 x 0.02	0.22 x 0.05 x 0.05	0.66 x 0.42 x 0.11
Messbereich θ [°]	2.027 bis 24.999	1.626 bis 28.049	2.15 bis 25.00
	–12 ≤ h ≤ 12	–21 ≤ h ≤ 21	–28 ≤ h ≤ 28
Indexbereich	–16 ≤ k ≤ 16	–18 ≤ k ≤ 17	–12 ≤ k ≤ 12
	–22 ≤ I ≤ 22	-31 ≤ I ≤ 30	–21 ≤ I ≤ 21
Anzahl gemessener Reflexe	38361	98114	52862
Unabhängige Reflexe	$8825 [R_{int} = 0.0543]$	6980 [$R_{int} = 0.0790$]	$7878 [R_{int} = 0.0609]$
Data / Restraints / Parameter	8825 / 0 / 642	6980 / 0 / 381	7878 / 0 / 556
Goodness-of-fit on F ²	1.018	1.049	1.064
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0437	R1 = 0.0399	R1 = 0.0429
Enagalitye A-Werte [1/20(1)]	wR2 = 0.0963	wR2 = 0.0790	wR2 = 0.0995
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0652	R1 = 0.0672	R1 = 0.0642
A Welle (alle Dalell)	wR2 = 0.1063	wR2 = 0.0885	wR2 = 0.1097
Restelektronendichte [e·Å-3]	1.328 und -0.571	0.513 und -0.352	0.411 und -0.465

Tabelle 6.3.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y_2 -B-e, Y_2 -BL-a und Y_2 -BL-b.

	Y ₂ -B-e	Y ₂ -BL-a	Y ₂ -BL-b
Summenformel	C ₅₂ H ₄₄ BF ₆ O ₄ P ₃ S ₂	C ₅₉ H ₅₄ BF ₆ N ₂ O ₄ P ₃ S ₂	C57.81H57.53BCl0.19F6 N1.91O5.91P3S2
Formelmasse [g⋅mol⁻¹]	1014.71	1136.88	1161.90
Temperatur [K]	100(2)	170(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/n (13)	P2 ₁ /c (14)	P1 (2)
a [Å]	11.5223(7)	14.7651(10)	10.6672(6)
b [Å]	15.3614(9)	15.0417(9)	13.5510(8)
c [Å]	13.3922(9)	28.7918(19	20.9364(12)
α [°]	90	90	102.584(2)
β [°]	90.017(3)	96.079(7)	102.1356(19)
γ [°]	90	90	101.9592(19)
Volumen [ų]	2370.4(3)	6358.5(7)	2784.3(3)
Z	2	4	2
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.422	1.188	1.386
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.284	0.220	0.264
F(000)	1048	2360	1208
Kristallgröße [mm]	0.206 x 0.192 x 0.066	0.70 x 0.40 x 0.30	0.23 x 0.18 x 0.05
Messbereich θ [°]	1.521 bis 29.984	2.981 bis 26.999	2.406 bis 28.998
	–15 ≤ h ≤ 16	–18 ≤ h ≤ 18	–14 ≤ h ≤ 14
Indexbereich	–19 ≤ k ≤ 21	–19 ≤ k ≤ 19	–18 ≤ k ≤ 18
	–15 ≤ I ≤ 18	–36 ≤ I ≤ 36	–28 ≤ I ≤ 28
Anzahl gemessener Reflexe	17224	101049	44673
Unabhängige Reflexe	6126 [R _{int} = 0.0417]	13854 [R _{int} = 0.0824]	14703 [R _{int} = 0.0497]
Data / Restraints / Parameter	6126 / 45 / 351	13854 / 583 / 728	14703 / 274 / 801
Goodness-of-fit on F ²	1.039	1.016	1.015
Endaültiga D.Warta (I>2a/I)]	R1 = 0.0412	R1 = 0.0597	R1 = 0.0513
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0875	wR2 = 0.1417	wR2 = 0.1062
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0545	R1 = 0.0873	R1 = 0.0942
N-Weite (alle Dateil)	wR2 = 0.0969	wR2 = 0.1630	wR2 = 0.1238
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.464 und -0.360	0.567 und -0.509	0.533 und -0.431

Tabelle 6.3.5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y_2 -BL-c, Y_2 -BF und 83a.

	Y ₂ -BL-c	Y ₂ -BF	83a
Summenformel	C ₆₀ H ₅₉ BCl ₆ F ₆ NO ₅ P ₃ S ₂	C ₅₂ H ₄₄ BFO ₄ P ₂ S ₂	C ₁₈ H ₁₅ BN ₆ O ₆
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1368.62	888.74	422.17
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54178	0.71073	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P1 (2)	P1 (2)	P1 (2)
a [Å]	12.8258(4)	10.6603(4)	6.70382(19)
b [Å]	14.4919(3)	11.8096(5)	11.1662(3)
c [Å]	19.6214(4)	17.8344(7)	15.6334(4)
α [°]	90.1189(18)	81.2250(10)	84.573(2)
β [°]	100.383(2)	89.5540(10)	84.256(2)
γ [°]	95.098(2)	79.6300(10)	87.562(2)
Volumen [ų]	3572.51(15)	2182.27(15)	1158.51(6)
Z	2	2	2
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.272	1.353	1.210
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.873	0.247	0.782
F(000)	1408	928	436
Kristallgröße [mm]	0.31 x 0.18 x 0.05	0.22 x 0.18 x 0.15	0.277 x 0.146 x 0.076
Messbereich θ [°]	3.518 bis 74.994	1.77 bis 25.00	3.979 bis 74.959
	–15 ≤ h ≤ 14	–12 ≤ h ≤ 12	–8 ≤ h ≤ 8
Indexbereich	–18 ≤ k ≤ 18	-14 ≤ k ≤ 14	-13 ≤ k ≤ 13
	–24 ≤ I ≤ 24	–21 ≤ I ≤ 21	– 19 ≤ l ≤ 19
Anzahl gemessener Reflexe	56549	26609	23374
Unabhängige Reflexe	$14402 [R_{int} = 0.625]$	7687 [$R_{int} = 0.0273$]	4767 [R _{int} = 0.0278]
Data / Restraints / Parameter	14402 / 268 / 853	7687 / 0 / 561	4767 / 0 / 301
Goodness-of-fit on F ²	1.053	1.003	1.068
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0653	R1 = 0.0319	R1 = 0.0512
Lindgullige A-Welle [1/20(1)]	wR2 = 0.1817	wR2 = 0.0767	wR2 = 0.1376
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0791	R1 = 0.0423	R1 = 0.0588
N-Weite (alle Dateil)	wR2 = 0.1977	wR2 = 0.0818	wR2 = 0.1447
Restelektronendichte [e·Å-3]	1.068 und -0.513	0.362 und -0.404	0.371 und -0.320

Tabelle 6.3.6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $Y-PPh_2$, $Y-PCy_2$ und $Y-PiPr_2$.

	Y-PPh ₂	Y-PCy ₂	Y-P <i>i</i> Pr ₂
Summenformel	C _{39.5} H ₃₅ Cl ₃ O ₂ P ₂ S	C ₃₈ H ₄₄ O ₂ P ₂ S	C ₃₄ H ₄₀ O _{2.5} P ₂ S
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	742.03	626.73	582.66
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P1 (2)	P2 ₁ /c (14)	P1 (2)
a [Å]	9.9194(5)	18.2648(5)	9.5378(8)
b [Å]	11.0752(5)	18.7943(5)	11.0928(9)
c [Å]	17.2024(8)	9.5994(3)	15.3540(13)
α [°]	77.062(2)	90	91.388(4)
β [°]	87.722(2)	101.5830(10)	93.248(4)
γ [°]	76.205(2)	90	112.270(3)
Volumen [ų]	1788.55(15)	3228.12(16)	1499.0(2)
Z	2	4	2
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.378	1.290	1.291
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.439	0.233	0.247
F(000)	770	1336	620
Kristallgröße [mm]	0.29 x 0.19 x 0.11	0.60 x 0.20 x 0.20	0.15 x 0.11 x 0.04
Messbereich θ [°]	2.61 bis 25.00	1.571 bis 24.997	1.986 bis 27.499
	–11 ≤ h ≤ 11	0 ≤ h ≤ 21	–12 ≤ h ≤ 12
Indexbereich	-13 ≤ k ≤ 13	–22 ≤ k ≤ 22	–14 ≤ k ≤ 14
	–20 ≤ I ≤ 20	-11 ≤ I ≤ 11	– 19 ≤ l ≤ 19
Anzahl gemessener Reflexe	21736	10006	26069
Unabhängige Reflexe	6290 [R _{int} = 0.0471]	10006 [R _{int} = ?]	6882 [R _{int} = 0.0418]
Data / Restraints / Parameter	6290 / 0 / 443	10006 / 0 / 390	6882 / 203 / 452
Goodness-of-fit on F ²	1.026	1.105	1.025
Endaültiga D.Warta (I>2a/I)]	R1 = 0.0448	R1 = 0.0490	R1 = 0.0564
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0911	wR2 = 0.1035	wR2 = 0.1350
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0673	R1 = 0.0609	R1 = 0.0939
N-WEILE (AllE DALEII)	wR2 = 0.1028	wR2 = 0.1081	wR2 = 0.1550
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.883 und -0.824	0.418 und -0.378	0.642 und -0.368

 $\label{eq:tabelle 6.3.7.} \textbf{Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-PMe_2$, Y_{Me}-PCy_2$ und Y_{Si}-PCy_2$.}$

	Y-PMe ₂	Y _{Me} -PCy ₂	Y _{Si} -PCy ₂
Summenformel	C ₂₈ H ₂₈ O ₂ P ₂ S	C _{34.5} H ₄₆ P ₂	C ₃₄ H ₄₆ P ₂ Si
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	490.50	522.65	544.74
Temperatur [K]	100(2)	99.9(3)	99.95(10)
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P1 (2)	P1 (2)	P2 ₁ /n (14)
a [Å]	8.8954(8)	9.8970(2)	17.2880(4)
b [Å]	10.7474(9)	12.2053(3)	8.84141(19)
c [Å]	14.2271(12)	13.9558(2)	20.9624(5)
α [°]	93.143(3)	101.6409(18)	90
β [°]	98.125(3)	104.2424(16)	103.182(3)
γ [°]	112.412(3)	107.370(2)	90
Volumen [Å ³]	112.412(3)	1488.86(6)	3119.68(13)
Z	2	2	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.318	1.166	1.160
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.284	1.463	1.722
F(000)	516	566	1176
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.15 x 0.06	0.223 x 0.129 x 0.049	0.211 x 0.132 x 0.099
Messbereich θ [°]	2.516 bis 27.715	3.422 bis 74.991	3.766 bis 74.997
	–11 ≤ h ≤ 11	–12 ≤ h ≤ 12	–21 ≤ h ≤ 21
Indexbereich	-14 ≤ k ≤ 14	–14 ≤ k ≤ 15	–10 ≤ k ≤ 11
	–18 ≤ I ≤ 18	–17 ≤ I ≤ 17	–26 ≤ l ≤ 26
Anzahl gemessener Reflexe	19530	41481	37014
Unabhängige Reflexe	5793 [R _{int} = 0.0461]	6109 [R _{int} = 0.0395]	6426 [R _{int} = 0.0233]
Data / Restraints / Parameter	5793 / 0 / 301	6109 / 0 / 355	6426 / 0 / 367
Goodness-of-fit on F ²	1.008	1.042	1.019
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0441	R1 = 0.0328	R1 = 0.0290
Enaguinge A-Weite [1/20(1)]	wR2 = 0.0906	wR2 = 0.0888	wR2 = 0.0751
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0746	R1 = 0.0358	R1 = 0.0302
7. World (and Daterr)	wR2 = 0.1014	wR2 = 0.0919	wR2 = 0.0762
Restelektronendichte [e-Å-3]	0.359 und -0.417	0.379 und -0.319	0.344 und -0.283

Tabelle 6.3.8. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y_{tBu} -PC y_2 , $(Y_{Me})_2$ -PCy und Y-PP h_2 AuCI.

	Y _{tBu} -PCy ₂	(Y _{Me}) ₂ -PCy	Y-PPh₂AuCl
Summenformel	C _{37.5} H ₅₂ P ₂	C ₄₆ H ₄₇ P ₃	C ₃₈ H ₃₂ AuClO ₂ P ₂ S
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	564.73	692.74	847.05
Temperatur [K]	99.9(2)	100.00(14)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (15)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	46.481(6)	10.1441(3)	10.6620(8)
b [Å]	8.7053(3)	10.7732(9)	14.0031(10)
c [Å]	24.268(3)	34.0797(10)	22.0237(15)
α [°]	90	90	90
β [°]	138.28(2)	94.938(3)	93.309(2)
γ [°]	90	90	90
Volumen [ų]	6535(2)	3710.6(4)	3282.7(4)
Z	8	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.367	1.240	1.714
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.367	1.704	4.759
F(000)	2456	1472	1672
Kristallgröße [mm]	0.413 x 0.066 x 0.026	0.186 x 0.150 x 0.017	0.250 x 0.140 x 0.030
Messbereich θ [°]	3.844 bis 67.078	4.306 bis 70.300	1.724 bis 29.999
	–55 ≤ h ≤ 55	–12 ≤ h ≤ 12	–14 ≤ h ≤ 14
Indexbereich	-10 ≤ k ≤ 10	–13 ≤ k ≤ 11	–19 ≤ k ≤ 19
	–26 ≤ I ≤ 28	–41 ≤ I ≤ 29	-30 ≤ l ≤ 30
Anzahl gemessener Reflexe	21529	14675	53632
Unabhängige Reflexe	5839 [R _{int} = 0.0490]	$7067 [R_{int} = 0.0239]$	9453 [R _{int} = 0.0372]
Data / Restraints / Parameter	5839 / 114 / 416	7067 / 0 / 444	9453 / 0 / 407
Goodness-of-fit on F ²	1.017	1.035	1.014
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0475	R1 = 0.0343	R1 = 0.0225
Lindguitige 11-11 et le [1/20(1)]	wR2 = 0.1168	wR2 = 0.0834	wR2 = 0.0443
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0579	R1 = 0.0405	R1 = 0.0307
M-Weite (alle Datell)	wR2 = 0.1268	wR2 = 0.0879	wR2 = 0.0468
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.493 und -0.420	0.334 und -0.264	0.639 und -0.558

 $\label{thm:continuity:equal} \textbf{Tabelle 6.3.9.} \ \text{Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-PCy}_2 \textbf{AuCl}, \ \textbf{Y-PMe}_2 \textbf{AuCl} \\ \text{und } \textbf{Y}_{\text{Me}}\textbf{-PCy}_2 \textbf{AuCl}.$

	Y-PCy₂AuCl	Y-PMe₂AuCl	Y _{Me} -PCy ₂ AuCl
Summenformel	C ₄₄ H ₅₀ AuClO ₂ P ₂ S	C ₂₈ H ₂₈ AuClO ₂ P ₂ S	C ₃₈ H ₄₆ AuCIP ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	937.25	722.92	797.10
Temperatur [K]	170(2)	100(2)	170(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P1 (2)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	11.6600(3)	19.4503(15)	9.4977(3)
b [Å]	13.4327(3)	8.1845(6)	30.6086(9)
c [Å]	13.9817(3)	16.8303(13)	11.9525(4)
α [°]	77.8550(19)	90	90
β [°]	71.039(2)	102.424(2)	100.670(3)
γ [°]	89.9760(17)	90	90
Volumen [ų]	2019.24(8)	2616.5(3)	3414.66(18)
Z	2	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.542	1.835	1.551
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.876	5.952	4.506
F(000)	944	1416	1600
Kristallgröße [mm]	0.865 x 0.520 x 0.214	0.231 x 0.146 x 0.064	0.218 x 0.074 x 0.051
Messbereich θ [°]	3.087 bis 32.488	2.144 bis 29.999	2.958 bis 28.000
	–16 ≤ h ≤ 17	–27 ≤ h ≤ 26	–12 ≤ h ≤ 12
Indexbereich	–17 ≤ k ≤ 20	–11 ≤ k ≤ 11	$-40 \le k \le 40$
	–20 ≤ I ≤ 20	–23 ≤ l ≤ 23	–15 ≤ I ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	95391	41894	66006
Unabhängige Reflexe	12961 [R _{int} = 0.0459]	7535 [$R_{int} = 0.0374$]	8240 [R _{int} = 0.0840]
Data / Restraints / Parameter	12961 / 0 / 461	7535 / 0 / 319	8240 / 0 / 368
Goodness-of-fit on F ²	1.107	1.024	1.095
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0288	R1 = 0.0206	R1 = 0.3910
Lindgulage N-Welle [1/20(1)]	wR2 = 0.0513	wR2 = 0.0406	wR2 = 0.0669
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0398	R1 = 0.0266	R1 = 0.0576
A Welle (alle Dalell)	wR2 = 0.0555	wR2 = 0.0423	wR2 = 0.0722
Restelektronendichte [e·Å-3]	2.411 und -1.441	0.683 und -0.502	2.121 und -0.835

 $\label{thm:continuous} \textbf{Tabelle 6.3.10.} \quad \text{Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y_{Si}-PCy$_2$AuCl, (Y_{Me})_2$-$PC$yAuCl und Y-PPh_2$Rh(CO)Cl. $$$

	Y _{Si} -PCy ₂ AuCl	(Y _{Me}) ₂ -PCyAuCl	Y-PPh₂Rh(CO)CI
Summenformel	C ₃₄ H ₄₆ AuClP ₂ Si	C ₄₆ H ₄₇ AuClP ₃	C ₄₆ H ₃₉ Cl ₄ O ₃ P ₂ RhS
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	777.15	925.16	978.48
Temperatur [K]	100.00(10)	100.00(14)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> na2₁ (33)	P1 (2)	P2 ₁ (4)
a [Å]	22.7996(2)	12.3100(14)	10.7770(8)
b [Å]	11.26008(9)	12.4004(14)	17.3118(13)
c [Å]	13.02589(10)	13.9630(19	12.6585(10)
α [°]	90	79.572(11)	90
β [°]	90	84.048(10)	113.209(2)
γ [°]	90	68.762(11)	90
Volumen [ų]	3344.08(5)	1952.2(4)	2170.6(3)
Z	4	2	2
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.544	1.574	1.497
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	10.401	9.113	0.802
F(000)	1560	928	996
Kristallgröße [mm]	0.097 x 0.059 x 0.031	0.083 x 0.066 x 0.051	0.120 x 0.100 x 0.030
Messbereich θ [°]	3.878 bis 74.498	3.221 bis 74.632	2.056 bis 31.050
	–26 ≤ h ≤ 28	–15 ≤ h ≤ 15	–15 ≤ h ≤ 15
Indexbereich	$-14 \le k \le 14$	–15 ≤ k ≤ 14	–25 ≤ k ≤ 24
	–16 ≤ I ≤ 16	–17 ≤ l ≤ 17	–18 ≤ I ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	62511	24455	43362
Unabhängige Reflexe	6846 [R _{int} = 0.0299]	7979 [R _{int} = 0.0312]	12537 [R _{int} = 0.3440]
Data / Restraints / Parameter	6846 / 148 / 446	7979 / 158 / 517	12537 / 187 / 570
Goodness-of-fit on F ²	1.072	1.026	1.028
Forderilling D.Morto IIs 2-(1)	R1 = 0.0153	R1 = 0.0247	R1 = 0.0349
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0371	wR2 = 0.0619	wR2 = 0.0737
P.Worto (alla Datas)	R1 = 0.0159	R1 = 0.0258	R1 = 0.0422
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.0374	wR2 = 0.0626	wR2 = 0.0767
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.389 und -0.505	1.219 und -0.936	1.232 und -0.859.

Tabelle 6.3.11. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 84-a, 85-a und $Y-PMe_2Ni(CO)_3$.

Summenformel C			Y-PMe₂Ni(CO)₃
	C79H73CI11N2O4P4Rh2S2	C ₈₀ H ₇₂ CIIrO ₅ P ₄ S ₂	C ₃₁ H ₂₈ NiO ₅ P ₂ S
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	898.16	1529.13	633.24
Temperatur [K]	00(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å] 0.).71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem T	Friklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe P	거 (2)	P2 ₁ /n (14)	Cc (9)
a [Å]	0.1033(7)	22.3520(16)	13.9295(7)
b [Å] 13	3.1699(9)	10.5944(8)	13.8404(7)
c [Å]	6.8526(11)	31.544(2)	30.0833(15)
α [°] 7	71.103(2)	90	90
β [°] 86	36.159(2)	105.731(2)	95.4847(17)
γ [°] 68	88.211(2)	90	90
Volumen [Å ³]	966.4(2)	7190.0(9)	5773.2(5)
Z 1		4	8
Dichte (berechnet) [Mg·m³] 1.	.603	1.413	1.457
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] 0.).980	2.092	0.895
F(000) 96	962	3112	2624
Kristallgröße [mm] 0.	0.27 x 0.08 x 0.06	0.12 x 0.10 x 0.02	0.20 x 0.13 x 0.05
Messbereich θ [°]	.759 bis 24.998	1.893 bis 24.999	2.079 bis 24.999
	-12 ≤ h ≤ 12	–26 ≤ h ≤ 26	–16 ≤ h ≤ 16
Indexbereich –	-15 ≤ k ≤ 15	–12 ≤ k ≤ 12	–16 ≤ k ≤ 16
:	-20 ≤ l ≤ 20	–37 ≤ l ≤ 37	-35 ≤ l ≤ 35
Anzahl gemessener Reflexe 26	26450	78102	35230
Unabhängige Reflexe 69	8909 [Rint = 0.0308]	12681 [R _{int} = 0.0686]	10140 [R _{int} = 0.0350]
Data / Restraints / Parameter 69	6909 / 6 / 499	12681 / 199 / 909	10140 / 2 / 728
Goodness-of-fit on F ² 1.	.029	1.106	1.038
R	R1 = 0.0299	R1 = 0.0409	R1 = 0.0302
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)] w	vR2 = 0.0658	wR2 = 0.0744	wR2 = 0.0679
R.Warta (alla Detair)	R1 = 0.0382	R1 = 0.0616	R1 = 0.0347
R-Werte (alle Daten)	vR2 = 0.0692	wR2 = 0.0816	wR2 = 0.0696
Restelektronendichte [e·Å-3] 0.).955 und –0.697	1.041 und -1.327	0.527 und -0.344

Tabelle 6.3.12. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $Y-PPh_2Ni(CO)_3$, $Y-PPh_2Ni(CO)_2$ und $Y-PPh_2Pd(allyl)CI$.

	Y-PPh ₂ Ni(CO) ₃	Y-PPh ₂ Ni(CO) ₂	Y-PPh₂Pd(allyl)Cl
Summenformel	C ₄₁ H ₃₂ NiO ₅ P ₂ S	C ₄₀ H ₃₂ NiO ₄ P ₂ S	C ₄₂ H ₃₉ Cl ₃ O ₂ P ₂ PdS
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	757.37	729.36	882.48
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /c (14)	P1 (2)
a [Å]	9.6557(5)	22.6514(13)	10.9099(7)
b [Å]	19.7365(11)	13.0507(8)	19.0226(13)
c [Å]	18.6610(10)	24.8321(15)	20.8891(14)
α [°]	90	90	63.815(2)
β [°]	91.3521(17)	108.9456(17)	84.618(2)
γ [°]	90	90	89.730(2)
Volumen [ų]	3555.2(3)	6943.1(7)	3869.9(5)
Z	4	8	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.415	1.395	1.515
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.740	0.753	0.860
F(000)	1568	3024	1800
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.08	0.42 x 0.32 x 0.14	0.12 x 0.08 x 0.03
Messbereich θ [°]	2.335 bis 30.000	1.827 bis 29.999	1.194 bis 28.310
	–13 ≤ h ≤ 13	–31 ≤ h ≤ 31	–14 ≤ h ≤ 14
Indexbereich	–27 ≤ k ≤ 27	–17 ≤ k ≤ 17	–25 ≤ k ≤ 25
	–25 ≤ I ≤ 26	-34 ≤ I ≤ 33	–27 ≤ l ≤ 27
Anzahl gemessener Reflexe	57457	112535	59456
Unabhängige Reflexe	10198 [R _{int} = 0.0396]	19815 [R _{int} = 0.0359]	19211 [R _{int} = 0.0835]
Data / Restraints / Parameter	10198 / 0 / 452	19815 / 0 / 876	19211 / 852 / 922
Goodness-of-fit on F ²	1.037	1.028	1.027
F 1 "16" - D.W. (- 15 0 - 4)3	R1 = 0.0371	R1 = 0.0344	R1 = 0.0589
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0831	wR2 = 0.0780	wR2 = 0.1232
D.Marta (alla Deter)	R1 = 0.0529	R1 = 0.0499	R1 = 0.1083
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.0897	wR2 = 0.0845	wR2 = 0.1421
Restelektronendichte [e·Å-3]	1.009 und -0.697	0.507 und -0.587	1.986 und -1.369

Tabelle 6.3.13. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 92, 93 und ^{Cy}Y_{Me}-PCy₂.

	92	93	^{Су} Ү _{ме} -РСу ₂
Summenformel	C ₃₂ H ₄₁ CIP ₂ Pd	C _{38.51} H _{48.98} P ₂	C ₃₂ H ₅₈ P ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	629.44	573.82	504.72
Temperatur [K]	100.00(10)	100.0(4)	100.1(7)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
a [Å]	14.6298(7)	13.1475(4)	9.9735(3)
b [Å]	13.1093(4)	13.9580(10)	10.3850(3)
c [Å]	15.6931(7)	18.9577(5)	29.4381(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.460(4)	107.764(4)	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [ų]	3007.0(2)	3313.1(3)	3049.05(15)
Z	4	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.390	1.150	1.100
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.931	1.359	1.400
F(000)	1304	1240	1120
Kristallgröße [mm]	0.096 x 0.085 x 0.043	0.181 x 0.080 x 0.033	0.209 x 0.054 x 0.036
Messbereich θ [°]	4.045 bis 70.194	3.631 bis 72.380°	4.515 bis 70.073
	–17 ≤ h ≤ 17	–16 ≤ h ≤ 16	–12 ≤ h ≤ 12
Indexbereich	–15 ≤ k ≤ 15	–17 ≤ k ≤ 17	–12 ≤ k ≤ 12
	–19 ≤ I ≤ 18	–23 ≤ I ≤ 23	–35 ≤ l ≤ 35
Anzahl gemessener Reflexe	21884	27911	43360
Unabhängige Reflexe	$5706 [R_{int} = 0.0296]$	6546 [R _{int} = 0.0250]	$5794 [R_{int} = 0.0706]$
Data / Restraints / Parameter	5706 / 0 / 448	6546 / 324 / 484	5794 / 0 / 308
Goodness-of-fit on F ²	1.026	1.032	1.034
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0241	R1 = 0.0330	R1 = 0.0381
Enaguilige R-Werte [1>20(1)]	wR2 = 0.0572	wR2 = 0.0852	wR2 = 0.0947
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0289	R1 = 0.0371	R1 = 0.0412
Triverte (alle Dateil)	wR2 = 0.0599	wR2 = 0.0890	wR2 = 0.0970
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.703 und -0.618	0.295 und -0.357	0.369 und -0.281

 $\textbf{Tabelle 6.3.14.} \ \text{Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung } ^{\text{Cy}} \textbf{Y}_{\text{Me}} \textbf{-PCy}_{2} \textbf{AuCl}.$

	CVV DCv Auci	
	CyY _{Me} -PCy ₂ AuCl	
Summenformel	C ₃₂ H ₅₈ AuClP ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	737.14	
Temperatur [K]	100.00(10)	
Wellenlänge [Å]	1.54184	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1 (2)	
a [Å]	8.9134(3)	
b [Å]	10.4277(4)	
c [Å]	18.2559(5)	
α [°]	91.730(3)	
β [°]	93.418(3)	
Y [°]	107.379(3)	
Volumen [ų]	1614.41(10)	
Z	2	
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.516	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	10.383	
F(000)	752	
Kristallgröße [mm]	0.128 x 0.104 x 0.030	
Messbereich θ [°]	4.449 bis 72.101	
	–11 ≤ h ≤ 11	
Indexbereich	-12 ≤ k ≤ 12	
	–22 ≤ I ≤ 22	
Anzahl gemessener Reflexe	12619	
Unabhängige Reflexe	6336 [R _{int} = 0.0282]	
Data / Restraints / Parameter	6336 / 0 / 326	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Endaültiga D.Warta (1>2a/l)]	R1 = 0.0230	
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0570	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0245	
N-Weile (alle Daleil)	wR2 = 0.0579	
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.853 und -0.899	

Weitere röntgenstrukturanalytische Daten (Ortep plots, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, Bindungslängen und –winkel) der vorliegenden Arbeit befinden sich auf der beigelegten CD.

7. Literaturverzeichnis

- a) A. Michaelis, H. V. Gimborn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1894, 27, 272;
 b) H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta 1919, 2, 619.
- [2] a) G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. 1954, 87, 1318; b) G. Wittig, W. Haag, Chem.
 Ber. 1955, 88, 1654; c) G. Wittig, G. Geissler, Liebigs Ann. 1953, 580, 44.
- [3] a) A. W. Johnson, R. B. LaCount, J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 417; b) E. J. Corey,
 M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1353; c) Y. G. Gololobov, A. N. Nesmeyanov, V. P. lysenko, I. E. Boldeskul, Tetrahedron 1987, 43, 2609.
- [4] A. Padwa, Helv. Chim. Acta 2005, 88, 1357.
- [5] a) I. Coldham, R. Hufton, Chem. Rev. 2005, 105, 2765; b) Albert Padwa, William H. Pearson (Eds.) Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products, Vol. 59, 2002.
- [6] a) W. H. Pirkle, G. F. Koser, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 3598; b) M. Ochiai, N. Tada,
 T. Okada, A. Sota, K. Miyamoto, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2118.
- [7] S. M. Bachrach, J. Org. Chem. 1992, 57, 4367.
- [8] P. V. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6467.
- [9] H. Schmidbaur, Angew. Chem. Int. Ed. 1983, 22, 907.
- [10]a) M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, Angew. Chem. 1966, 78, 1018; b) M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, Liebigs Ann. 1971, 743, 25.
- [11] A. M. van Leusen, B. A. Reith, A. J. W. Iedema, J. Strating, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1972, 91, 37.
- [12] E. J. Corey, J. Kang, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 4724.
- [13] E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 555.
- [14] R. S. McDowell, A. Streitwieser, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4047.
- [15]a) B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 4097; b) B. Schaub,
 M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 1623; c) H.-J. Cristau, *Chem. Rev.* 1994, 94, 1299.
- [16] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 79.
- [17]a) C. Broquet, Tetrahedron 1973, 29, 3595; b) C. Broquet, M. Simalty, Tetrahedron Lett. 1972, 13, 933.
- [18] H. J. Bestmann, R. Besold, D. Sandmeier, Tetrahedron Lett. 1975, 16, 2293.
- [19] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, Angew. Chem. 1975, 87, 630.
- [20] T. Baumgartner, B. Schinkels, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 12410.

- [21] S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 678.
- [22] 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.
- [23]a) S. Pascual, M. Asay, O. Illa, T. Kato, G. Bertrand, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* 2007, 119, 9236; b) N. Dellus, T. Kato, X. Bagán, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6798.
- [24] T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2576.
- [25] T. Morosaki, T. Suzuki, W.-W. Wang, S. Nagase, T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 9569.
- [26] C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206.
- [27] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3210.
- [28]a) A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 617; b) P. J. Quinlivan, G. Parkin, Inorg. Chem. 2017, 56, 5493.
- [29] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 8038.
- [30]a) G. Frenking, R. Tonner, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2011, 1, 869; b)
 R. Tonner, G. Frenking, Chem. Eur. J. 2008, 14, 3260; c)
 R. Tonner, G. Frenking, Chem. Eur. J. 2008, 14, 3273.
- [31]a) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, Angew. Chem. 2014, 126, 378; b) H. Schmidbaur, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2984-5; author reply 2986-7; c) G. Frenking, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 6040.
- [32] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 8400.
- [33] 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.
- [34] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, Organometallics 2002, 21, 5887.
- [35] P. Schröter, V. H. Gessner, Chem. Eur. J. 2012, 18, 11223.
- [36] J. Becker, V. H. Gessner, Organometallics 2014, 33, 1310.
- [37]a) J. F. K. Müller, M. Neuburger, B. Spingler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 3549;
 b) K.-S. Feichtner, S. Englert, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 506.
- [38] T. Cantat, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, Organometallics 2006, 25, 4965.

- [39] H. Heuclin, X. F. Le Goff, N. Mézailles, Chem. Eur. J. 2012, 18, 16136.
- [40] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5805.
- [41] O. J. Cooper, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 5570.
- [42] J.-H. Chen, J. Guo, Y. Li, C.-W. So, Organometallics 2009, 28, 4617.
- [43] K. L. Hull, B. C. Noll, K. W. Henderson, Organometallics 2006, 25, 4072.
- [44] L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 3825.
- [45]a) L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14676; b) L. Orzechowski, S. Harder, Organometallics 2007, 26, 5501.
- [46] J. Becker, T. Modl, V. H. Gessner, Chem. Eur. J. 2014, 20, 11295.
- [47]a) K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 726; b) D. P. Mills, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, Organometallics 2009, 28, 6771; c) A. J. Wooles, O. J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, Organometallics 2010, 29, 2315.
- [48] G. Ma, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6500.
- [49] D. J. Mindiola, J. Scott, Nat. Chem. 2011, 3, 15.
- [50] K. Götz, V. H. Gessner, C. Unkelbach, M. Kaupp, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2077.
- [51] P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141.
- [52] L. T. Scharf, D. M. Andrada, G. Frenking, V. H. Gessner, Chem. Eur. J. 2017, 23, 4422.
- [53] M. v. Hopffgarten, G. Frenking, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012, 2, 43.
- [54] H. J. Bestmann, M. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1987, 28, 2111.
- [55] J. J. Daly, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., A 1966, 1703.
- [56] M. Bartlett, Synlett 2013, 24, 773.
- [57] A. Schmidpeter, G. Jochem, C. Klinger, C. Robl, H. Nöth, J. Organomet. Chem. 1997, 529, 87.
- [58] a) S.-Y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 1141;
 b) A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8302;
 c) J. Kobayashi, S.-Y. Nakafuji, A. Yatabe, T. Kawashima, Chem. Commun. 2008, 6233.
- [59] M. Asay, S. Inoue, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 9589.
- [60] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, Angew. Chem. 1993, 105, 751.
- [61]a) P. Berno, S. Gambarotta, S. Kotila, G. Erker, *Chem. Commun.* 1996, 779; b) X. Li,
 M. Schopf, J. Stephan, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* 2002, 21, 2356;
 c) P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6161; d)

- R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2147; e) X. Li, A. Wang, L. Wang, H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2007**, *26*, 1411; f) A. C. Filippou, D. Wössner, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 333.
- [62]a) J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-C. Lagunas, Helv. Chim. Acta 1999, 82, 1202; b) M.
 C. Gimeno, A. Laguna, M. Laguna, F. Sanmartin, P. G. Jones, Organometallics 1993, 12, 3984; c) J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerrero, P. G. Jones, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 699.
- [63] K.-S. Feichtner, V. Gessner, *Inorganics* **2016**, *4*, 40.
- [64]a) E. Weiss, Angew. Chem. Int. Ed. 1993, 32, 1501; b) W. Clegg, B. Conway, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, L. Russo, Eur. J. Inorg. Chem. 2011, 2011, 721.
- [65] H. Lischka, J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 353.
- [66] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [67] G. K. S. Prakash, F. Wang, N. Shao, T. Mathew, G. Rasul, R. Haiges, T. Stewart, G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 5358.
- [68] S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, Chem. Eur. J. 2017, 23, 2527.
- [69] J. S. Cha, Org. Process Res. Dev. 2006, 10, 1032.
- [70]a) C. M. Garner, H. C. Fisher, *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 7405; b) T. Gerfaud, H.-L. Wei, L. Neuville, J. Zhu, *Org. Lett.* 2011, 13, 6172.
- [71]a) I. F. Wilson, J. C. Tebby, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 31; b) H. Yoshida,
 H. Matsuura, T. Ogata, S. Inokawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975, 48, 2907.
- [72] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 379.
- [73]a) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1986, 25, 454; b)
 C.-W. Tsang, C. A. Rohrick, T. S. Saini, B. O. Patrick, D. P. Gates, *Organometallics* 2002, 21, 1008; c) A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter, D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3142; d) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* 1985, 85, 367; e) G. Jochem, A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* 1996, 51.
- [74] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, Angew. Chem. 1969, 81, 485.
- [75]a) P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* 1985, 85, 399; b) W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 5016; c) T. S. de Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* 2012, 112, 4246.
- [76] a) J. S. McGough, S. M. Butler, I. A. Cade, M. J. Ingleson, *Chem. Sci.* 2016, 7, 3384; b) A. Prokofjevs, A. Boussonnière, L. Li, H. Bonin, E. Lacôte, D. P. Curran, E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 12281.
- [77] Y. Shoji, N. Tanaka, K. Mikami, M. Uchiyama, T. Fukushima, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 498.

- [78] S.-i. Kiyooka, R. Fujiyama, M. K. Uddin, K. Goh, Y. Nagano, M. Fujio, Y. Tsuno, *Tet-rahedron Lett.* **2005**, *46*, 209.
- [79] C. A. Coulson, T. W. Dingle, Acta Cryst. 1968, B24, 153.
- [80]a) E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector, CrystEngComm 2009, 11, 1176; b) D. V. Partyka, T. J. Robilotto, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, Organometallics 2008, 27, 28.
- [81] C. A. Fleckenstein, H. Plenio, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 694.
- [82] H. Staendeke, H.-J. Kleiner, Angew. Chem. 1973, 85, 973.
- [83] K. Issleib, R. Lindner, Liebigs Ann. 1966, 699, 40.
- [84]a) H. J. Bestmann, Angew. Chem. 1965, 77, 609; b) H. J. Bestmann, Angew. Chem. Int. Ed. 1965, 4, 583; c) H. J. Bestmann, Angew. Chem. Int. Ed. 1965, 4, 645; d) H. J. Bestmann, Angew. Chem. Int. Ed. 1965, 4, 830.
- [85] A. Michaelis, H. v. Soden, Liebigs Ann. 1885, 229, 295.
- [86] D. Seyferth, G. Singh, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 4156.
- [87] J. Jacobus, J. Org. Chem. 1979, 44, 3717.
- [88] L. J. Todd, J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 1974, 77, 1.
- [89] C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 2956.
- [90] T. E. Müller, D. M. P. Mingos, *Transit. Met. Chem.* **1995**, *20*, 533.
- [91] T. Niksch, H. Görls, W. Weigand, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 2010, 95.
- [92] H. Clavier, S. P. Nolan, Chem. Commun. 2010, 46, 841.
- [93] L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Organometallics* **2016**, *35*, 2286.
- [94] C. A. Tolman, Chem. Rev. 1977, 77, 313.
- [95]a) O. Kühl, Coord. Chem. Rev. 2005, 249, 693; b) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, Organometallics 2003, 22, 1663; c) H. Valdés, M. Poyatos, E. Peris, Inorg. Chem. 2015, 54, 3654.
- [96]a) S. Serron, J. Huang, S. P. Nolan, *Organometallics* 1998, 17, 534; b) F. Bonati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 0, 3156.
- [97] L. Chen, P. Ren, B. P. Carrow, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 6392.
- [98] C. H. Suresh, N. Koga, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1573.
- [99]a) C. H. Suresh, *Inorg. Chem.* 2006, 45, 4982; b) J. Mathew, C. H. Suresh, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 4665.
- [100] 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.
- [101] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 9722.
- [102] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9550.

- [103] X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6653.
- [104] J. E. Milne, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 13028.
- [105] S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1871.
- [106] B. P. Fors, D. A. Watson, M. R. Biscoe, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13552.
- [107] D. S. Surry, S. L. Buchwald, Chem. Sci. 2011, 2, 27.
- [108] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, Chem. Rev. 2016, 116, 12564.
- [109] B. Bhayana, B. P. Fors, S. L. Buchwald, Org. Lett. 2009, 11, 3954.
- [110] C. Han, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7532.
- [111] J. Haider, K. Kunz, U. Scholz, Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 717.
- [112] S. Porcel, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2726.
- [113] a) P. K. Dhondi, J. D. Chisholm, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 67; b) P. K. Dhondi, P. Carberry,
 L. B. Choi, J. D. Chisholm, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9590.
- [114] C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6178.
- [115] a) C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1123; b) E. Jiménez-Núñez, C. K. Claverie, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* 2006, 118, 5578; c) C. Ferrer, C. H. M. Amijs, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 1358; d) X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* 2006, 118, 1779.
- [116] C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. P. Muñoz, E. Jiménez-Núñez, E. Buñuel, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1694.
- [117] a) K. Uchimoto, Y. Fukuda, K. Utimoto, H. Nozaki, *Heterocycles* 1987, 25, 297; b)
 Y. Fukuda, K. Utimoto, *Synthesis* 1991, 1991, 975.
- [118] a) R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* 2015, 115, 9028; b) R. A. Widenhoefer,X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 2006, 4555.
- [119] A. Zhdanko, M. E. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 7760.
- [120] a) A. Fürstner, P. W. Davies, Angew. Chem. 2007, 119, 3478; b) A. Fürstner, P.
 W. Davies, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 3410.
- [121] a) R. BabaAhmadi, P. Ghanbari, N. A. Rajabi, A. S. K. Hashmi, B. F. Yates, A. Ariafard, *Organometallics* 2015, 34, 3186; b) W. Wang, G. B. Hammond, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 5697.
- [122] a) A. Leyva-Pérez, J. R. Cabrero-Antonino, Á. Cantín, A. Corma, J. Org. Chem. 2010, 75, 7769; b) A. H. Christian, Z. L. Niemeyer, M. S. Sigman, F. D. Toste, ACS catalysis 2017, 7, 3973; c) E. Alvarado, A. C. Badaj, T. G. Larocque, G. G. Lavoie, Chem. Eur. J. 2012, 18, 12112; d) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, Angew. Chem.

- **2011**, *123*, 5674; e) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18026; f) Y. Wang, Z. Wang, Y. Li, G. Wu, Z. Cao, L. Zhang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3470.
- [123] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984, *57*, 2600.
- [124] M. Jia, M. Bandini, ACS catalysis **2015**, *5*, 1638.
- [125] A. Homs, C. Obradors, D. Lebœuf, A. M. Echavarren, Adv. Synth. Catal. 2014, 356, 221.
- [126] a) V. Lavallo, J. H. Wright, F. S. Tham, S. Quinlivan, *Angew. Chem.* 2013, *52*, 3172;
 b) D. Malhotra, M. S. Mashuta, G. B. Hammond, B. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, *53*, 4456.
- [127] a) H. Harkat, J.-M. Weibel, P. Pale, Tetrahedron Lett. 2006, 47, 6273; b) D. Gasperini, L. Maggi, S. Dupuy, R. M. P. Veenboer, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, Adv. Synth. Catal. 2016, 358, 3857; c) E. Tomás-Mendivil, P. Y. Toullec, J. Borge, S. Conejero, V. Michelet, V. Cadierno, ACS catalysis 2013, 3, 3086; d) E. Tomás-Mendivil, P. Y. Toullec, J. Díez, S. Conejero, V. Michelet, V. Cadierno, Org. Lett. 2012, 14, 2520.
- [128] a) E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem.* 2002, 114, 4745;
 b) J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 1415;
 c) N. Marion, R. S. Ramón, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 448.
- [129] a) V. López-Carrillo, A. M. Echavarren, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 9292; b) M. Elena de Orbe, A. M. Echavarren, Eur. J. Org. Chem. 2018, 2018, 2740; c) C. García-Morales, B. Ranieri, I. Escofet, L. López-Suarez, C. Obradors, A. I. Konovalov, A. M. Echavarren, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 13628.
- [130] J. Urbano, A. J. Hormigo, P. de Frémont, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, Chem. Commun. 2008, 44, 759.
- [131] R. Martin, S. L. Buchwald, Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1461.
- [132] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338.
- [133] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 866; b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 1979, 20, 3437.
- [134] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 4685.
- [135] N. C. Bruno, M. T. Tudge, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 916.
- [136] L. Liu, W. Wang, C. Xiao, J. Organomet. Chem. 2014, 749, 83.
- [137] a) M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 1101; b) L. K. Hwang, Y. Na, J. Lee, Y. Do, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6166; c) X. Zhang, A. McNally, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9833.

- [138] A. Zeineddine, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 565.
- [139] K. Issleib, R. Lindner, Liebigs Ann. 1967, 707, 120.
- [140] P. Ruiz-Castillo, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 3085.
- [141] J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta, Magn. Reson. Chem. 1992, 30, 544.
- [142] G. M. Sheldrick, Acta Cryst. 2008, A64, 112.
- [143] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, 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, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [144] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute University of Wisconsin, Madison, **2003**.
- [145] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [146] a) O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun. 1959, 24, 3562; b) A. Jończyk, T. Pytlewski, Synthesis 1978, 883.
- [147] a) A. B. Chaplin, A. S. Weller, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 2010, 5124; b) R. An-ulewicz-Ostrowska, T. Kliś, D. Krajewski, B. Lewandowski, J. Serwatowski, Tetrahedron Lett. 2003, 44, 7329.
- [148] a) N. A. Yakelis, R. G. Bergman, Organometallics 2005, 24, 3579; b) J. L. Leazer, R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, J. Org. Chem. 2003, 68, 3695.
- [149] E. Martin, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, *Inorganica Chim. Acta* 2010, 363, 275.
- [150] a) V. J. Scott, R. Celenligil-Cetin, O. V. Ozerov, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2852; b) S. R. Bahr, P. Boudjouk, J. Org. Chem. 1992, 57, 5545.
- [151] K. Koppe, V. Bilir, H.-J. Frohn, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 9425.
- [152] K. Issleib, A. Brack, Z. Anorg. Allg. Chem. 1954, 277, 258.
- [153] W. Voskuil, J. F. Arens, Org. Synth. 1968, 48, 47.

- [154] W. Voskuil, J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. 1963, 82, 302.
- [155] V. D. Romanenko, V. I. Tovstenko, L. N. Markovski, Synthesis 1980, 1980, 823.
- [156] a) M. I. Bruce, B. K. Nicholson, O. B. Shawkataly, J. R. Shapley, T. Henly, *Inorg. Synth.* 1989, 26, 324; b) P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Inorg. Synth.* 1990, 27, 218.
- [157] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler., *Inorg. Synth.* 1989, 26, 85.
- [158] T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green, M. F. Haddow, J. E. McGrady, C. A. Russell, Chem. Eur. J. 2009, 15, 12196.
- [159] W. Hieber, E. O. Fischer, E. Böckly, Z. Anorg. Allg. Chem. 1952, 269, 308.
- [160] R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14.
- [161] G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, *Inorg. Synth.* 1990, 28, 88.
- [162] U. Braun, T. Habereder, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.*2002, 2002, 1132.
- [163] H. Nöth, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 1966, 99, 1049.
- [164] E. W. Garbisch, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 402.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name Thorsten Scherpf

Geburtsdatum/-ort 01.12.1988 in Würzburg

Schule und Ausbildung

09/00-06/09	Röntgen-Gymansium Würzburg, Abschluss Abitur
10/09-09/12	Studium Chemie (Bachelor) and der Julius-Maximilians-Universität- Würzburg
04/12-07/12	Bachelorarbeit im Arbeitskreis von PD Dr. Florian Beuerle, Universität Würzburg Thema: "Dihydroxy-funktionalisierte Tribenzotriquinacene als Bausteine für molekulare Würfel" Abschluss: Chemie Bachelor (Note: 1.6)
10/12-03/14	Studium Chemie (Master) and der Julius-Maximilians-Universität- Würzburg
10/13-03/14	Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoph Lambert, Universität Würzburg Thema: "Synthese und Charakterisierung von BODIPY-Squarain- Copolymeren" Abschluss: Chemie Master (Note: 1.6)
Seit 05.2014	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner, Universität Würzburg (bis 06/16); Ruhr-Universität Bochum (ab 07/16).
01/15	Fachkunde im Strahlenschutz nach RöV (R2.1, R2.2, R3, R7 und R10).

Vorträge und Posterbeiträge

1. T. Scherpf, R. Wirth, V. H. Gessner

Isolation, Reactivity and Electronic Structure of an Yldiide,

Wöhler-Tagung 2014, Saarbrücken, 2014, Poster

2. T. Scherpf, R. Wirth, V. H. Gessner

Metalated ylides as unique carbon bases

GDCH Wissenschaftsforum 2015, Dresden, 2015, Poster

3. T. Scherpf, R. Wirth, V. H. Gessner

Yldiides as a link between Bis-ylides and Methandiides

PacifiChem 2015, Honolulu, 2015, Poster

4. T. Scherpf, R. Wirth, V. H. Gessner

Yldiides as unique carbanionic ligands

11th International Conference on Carbanion Chemistry, Rouen, 2016, Poster

5. T. Scherpf, V. H. Gessner

Metalated Ylides: A new class of strong donor ligands with unique electronic properties

15th Ferrocene Colloquium, Mainz, 2017, Vortrag

6 T. Scherpf, V. H. Gessner

Metalated ylides and their application as strong ligands in main group chemistry

19. JCF Frühjahrssymposium, Mainz, 2017, Vortrag

7. T. Scherpf, V. H. Gessner

Metalated ylides and their applications in main group chemistry as stabilizing ligands

Anglo-German Inorganic Chemistry Meeting, Göttingen, 2017, Poster

8. T. Scherpf, C.Schwarz, J.-A. Zur, V. H. Gessner

Ylide-substituted phosphines as sterically demanding and electron-rich ligands for transition metal catalysis

28th International Conference on Organometallic Chemistry, Florence, 2018,

Poster

Erklärung

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

Metallierte Ylide:

Von ihrer Isolierung zu ihrer Anwendung in der Hauptgruppenelementchemie und homogenen Katalyse

selbstständig angefertigt 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 08.10.2018		
	Thorsten Scherg	– of

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich in meiner Dissertation

Metallierte Ylide:

Von ihrer Isolierung zu ihrer Anwendung in der Hauptgruppenelementchemie und homogenen Katalyse

bei Abbildungen aus Journalen das Copyright von den Verlagen bzw. vom Autor einge holt habe.	-
Bochum, den 08.10.2018	

Thorsten Scherpf