Isolierung eines Cyano-funktionalisierten, metallierten Ylids und seine Anwendung in der Synthese und Katalyse



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von Christopher M. Schwarz

Bochum, 2019

Isolierung eines Cyano-funktionalisierten, metallierten Ylids und seine Anwendung in der Synthese und Katalyse



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von Christopher M. Schwarz Bochum, 2019

Eingereicht am: 10.10.2019

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. Nils Metzler-Nolte
3. Gutachter: Prof. Dr. Stefan M. Huber

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

• 1. Prüfer: Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein-Geßner

2. Prüfer: Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte3. Prüfer: Prof. Dr. Stefan M. Huber

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: Fr, 13.12.2019

Doktorurkunde ausgehändigt am:



Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2016 bis September 2019 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, 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.
- C. Schwarz, L. T. Scharf, T. Scherpf, J. Weismann, V. H. Gessner
 Isolation of the Metalated Ylides [Ph₃P-C-CN]M (M=Li, Na, K): Influence of the Metal Ion
 on the Structure und Bonding Situation
 Chem. A Eur. J. 2019, 25, 2793–2802.
- 3. C. Schwarz, T. Scherpf, I. Rodstein, J. Weismann, K. S. Feichtner, V. H. Gessner Ylide-Functionalization *via* Metalated Ylides: Synthesis und Structural Properties *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 621–626.
- 4. C. Schwarz, J. Handelmann, D. M. Baier, A. Ouissa, V. H. Gessner;
 Mono- and Diylide-substituted Phosphines (YPhos): Impact of the Ligand Properties on the Catalytic Activity in Gold(I)-Catalysed Hydroaminations

 Catal. Sci. Technol. 2019, accetped.

Ein Gelehrter in sei er steht auch vor den Nat		

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meiner Doktormutter Dr. Viktoria Däschlein-Geßner bedanken, dass ich die Möglichkeit hatte meine Promotion in deinem Arbeitskreis durchzuführen. Du zeichnest dich vor allem dadurch aus, dass deine Tür stets offen für jegliche Fragen steht und dir immer Zeit für uns nimmst. Außerdem möchte ich mich für die Teilnahmeermöglichung an zahlreichen nationalen als auch internationalen Tagungen bedanken.

Ebenfalls möchte ich auch meinem Zweitbetreuer und -prüfer Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte und meinem Drittprüfer Prof. Dr. Stefan Huber bedanken.

Vielen Dank auch an alle Kollegen des gesamten AK Gessner, Dr. Kai-Stephan Feichtner, Dr. Thorsten Scherpf, Katharina Dilchert, Alexander Kroll, Jens Tappen, Tobias Stalder, Henning Steinert, Heidar Darmandeh, Ilja Rodstein, Jana-Alina Zur, Jens Handelmann, Michelle Schmidt, Angela Grossjohann und Julian Löffler und auch die ehemaligen Mitglieder Dr. Sebastian Molitor, Dr. Naga Babu Chatla, Dr. Chandrajeet Mohapatra und Dr Lennart Scharf für die gute Zusammenarbeit und angenehme Atmosphäre.

Gleichzeitig möchte ich mich auch nochmals extra bei meinen Praktikanten und Bachelor-Studenten Daniel T. Baier, Angela Grossjohann, Jens Handelmann und Alina Oussia bedanken, die auch einen nicht unerheblichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Außerdem möchte ich mich bei allen Angestellten der Universitäten Bochum, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Sabine Pankau, die mir den Rücken gegenüber der Uni-Bürokratie freigehalten und mich mit ihrer positiven Art meine Laune erhellt hat, Dr. Bert Mallick für die Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse und bei den Gloveboxen, Martin Gartmann für die ständige Erreichbarkeit bei Fragen rund um das NMR-Gerät, Maurice Paaßen und Dagmar Müller für Arbeiten rund um den Laboralltag, Manuela Winter für die Messung der Elementaranalysen und Lisa Feldhaus für die Messung der Massenspektren.

Zuletzt möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die mich jeder Zeit und in jeder Gefühlslage unterstützt haben, und denen ich diese Arbeit widme: Meinen Eltern Claudia und Thomas und meiner Schwester Carola.

Inhaltsverzeichnis

1.		Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1	l.	Metallierte Ylide	1
1.2	2.	Elektronische Struktur und Eigenschaften von Yldiiden	6
1.3	3.	Reaktivität von Yldiiden	11
2.		Aufgabenstellung und Zielsetzung	. 23
3.		Ergebnisse und Diskussion	. 25
3.1	ι.	Isolierung eines Cyanido-funktionalisierten Yldiids	25
3.2	2.	Ylid-stabilisierte Silylium- und Phospheniumionen	44
3.3	3.	Ylid-stabilisierte Borverbindungen	53
3.4		Ylid-substituierte Phosphane und ihre Anwendung	
Üb	e	rgangsmetallkatalysen	62
4.		Zusammenfassung und Ausblick	. 90
4.1	l.	Deutsche Zusammenfassung und Ausblick	90
4.2	2.	English summary and outlook	.100
5.		Experimenteller Teil	110
5.1	ι.	Allgemeine experimentelle Bedingungen und analytische Methoden	.110
5.2	2.	Synthesevorschriften	.113
6.		Anhang	142
6.1	l.	Röntgenstrukturanalytische Daten	.142
6.2	2.	Übersicht zentraler Verbindungen	.154
7		Literaturverzeichnis	15Ω

Abkürzungsverzeichnis

Abb. Abbildung acac Acetylacetonat Ad Adamantyl

APT Attached Proton Test

Äq Äquivalent Ar Arylrest

ATR attenuated total reflection

B Base ber. Berechnet

BMS Borandimethylsulfid

Bz Benzyl

bzw. beziehungsweise COD 1,5-Cyclooctadien

Cy Cyclohexyl

dba Dibenzylidenaceton DCM Dichlormethan

DEPT Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

DFT Dichtefunktionaltheorie
Dipp Diisopropylphenyl
DMF Dimethylformamid

Et Ethyl

 Et_2O Diethylether exp experimentell

g Gramm
gef. gefunden
h Stunde
Hal Halogen
Hex *n*-Hexan

HMBC Heteronuclear Multiple Bond Correlation HOMO Highest occupied molecular Orbital

HSQC Heteronuclear Single Quantum Coherence

Hz Hertz
iPr iso-Propyl
IR Infrarot
J Joule
K Kelvin
k Kilo

Kat. Katalysator

KHMDS Kaliumhexamethyldisilazan

L beliebiger Ligand

LiHMDS Lithiumhexamethyldisilazan

LUMO Lowest unoccupied molecular Orbital

M Metall m meta M mol·L⁻¹

Me Methyl

Mes 2,4,6-Trimethylphenyl

MHz Megahertz min Minute mmol Millimol

NaHMDS Natriumhexamethyldisilazan

NBO Natural Bond Orbital

nBu nButyl

NFSI N-Fluorbenzolsulfonimid NMR Nuclear Magnetic Resonance

nPr
nPropyl
o
ortho
OAc
Acetat
On
Onium
p
para
Ph
Phenyl
pm
picometer

P_{Phos} Phosphoratom der Phosphonium-Einheit

ppm parts per million

Py Pyridin

P_z Zentrales Phosphoratom

R beliebiger Rest
RT, r.t. Raumtemperatur
T Temperatur
tBu tert-Butyl
tert tertiär

Tipp Tri*iso*propylphenyl
THF Tetrahydrofuran
THT Tetrahydrothiophen

TMS Trimethylsilyl

TOF Turn over frequence
Tol p-Tolyl (4-Methylphenyl)

TON Turnover number

vgl. vergleiche

VT-NMR Variable temperature NMR

z.B. zum Beispiel
z.T. zum Teil
12K4 [12]Krone-4
15K5 [15]Krone-5
18K6 [18]Krone-6
Å Ångström

 δ chemische Verschiebung

Δ Delta, Differenz

°C Grad Celsius

μmol Mikromol

1. Einleitung und Kenntnisstand

1.1. Metallierte Ylide

Die Ylid-Chemie erlangte erst 1953 unter Wittig den großen Durchbruch, [1] obwohl schon das erste Ylid 4 1894 von Michaelis und Gimborn zwar hergestellt, aber falsch identifiziert wurde. [2] So konnten bei milden Bedingungen und hoher Selektivität Phosphor-Ylide Carbonylverbindungen zu Alkenen umgesetzt werden (Schema 1.1.1.). Für diese herausragende Forschung wurde der Entdecker der sogenannten "Wittig-Reaktion" 1979 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. 1965 entwickelten Corey und Chaykovsky, basierend auf den Ergebnissen von Johnson (1961), auch für Schwefel-Ylide anspruchsvolle Reaktionen, die sogenannte Johnson-Corey-Chaykovsky-Reaktion. [3-5] Mit dieser ist es möglich dreigliedrige Ringsysteme wie Epoxide, Aziridine und Cyclopropane darzustellen. Darüber hinaus sind Ylide in verschiedenen Reaktionen oder als Intermediate zu finden.

Schema 1.1.1. Systematische Wittig-Reaktion (links) und das erste Phosphor-Ylid (rechts).

Bei einem Ylid handelt es sich um ein inneres Salz, bei dem ein positiv geladenes Heteroatom an ein negativ geladenes Kohlenstoffatom gebunden ist. Als Heteroatome können verschiedenste Atome wie Sauerstoff, [6] Stickstoff, [7] Halogene, [8] Schwefel [3–5] und Phosphor [9] verwendet werden. Die Struktur von Phosphor-Yliden wurde lange Zeit als "Ylen"-Struktur A beschrieben, in der das Heteroatom eine Doppelbindung mit dem Kohlenstoffatom eingeht (Abb. 1.1.1.). Dazu müssten die d-Orbitale des Phosphoratoms mit dem freien Orbital des Kohlenstoffes interagieren. Jedoch zeigten theoretische Berechnungen Ende des 20ten Jahrhunderts, dass der energetische Abstand der Orbitale zueinander für eine Interaktion zu groß ist. [10] Aus diesem Grund wurde die Struktur eher als eine 1,2-dipolare Struktur B beschrieben. Zur selben Zeit wurde aufgrund der Reaktivität die Vermutung aufgestellt, dass die Bindung sogar einen dativen Bindungsanteil C hat, wie es in Metall-Ligand-Komplexen beobachtet werden kann. [11]

$$\begin{bmatrix} R_3P = CR_2 & \longrightarrow & R_3P - CR_2 & \longrightarrow & R_3P - \ddot{C}R_2 \end{bmatrix}$$

$$A \qquad B \qquad C$$

Abb. 1.1.1. Grenzformeln für die Beschreibung von Yliden: A = Doppelbindung, B = ylidsche Bindung, C = dative Bindung.

Die Synthese von Yliden erfolgt normalerweise über eine Deprotonierung der korrespondierenden Salze (Schema 1.1.2). Bei einer anschließenden zweiten Deprotonierung mit einer starken Base können die metallierten Ylide **5-M** oder die sogenannten Yldiide entstehen.

Schema 1.1.2. Syntheseroute für ein Ylid 5-H und ein Yldiid 5-M.

Diese zweite Deprotonierung wurde 1966 zum ersten Mal für die Synthese des Yldiids **6-Li** durch *Schlosser* und *Steinhoff* mit der Base *n*BuLi durchgeführt (Schema 1.1.3).^[12] Dabei war die Isolierung aufgrund der Instabilität des Yldiids nicht möglich und so wurde **6-Li** *in situ* mit dem Reagenz DBr abgefangen, das zur Isolierung von Verbindung [**6-D**₂]Br führte.

Schema 1.1.3. Synthese und Abfangreaktion von Schlosser.

Ebenfalls wollten *Corey* und *Kang* 1982 das Yldiid **7-Li** durch eine Deprotonierung mit einer Lithium-Base synthetisieren und isolieren (Schema 1.1.4).^[13] Wieder einmal war die Isolierung aufgrund der Instabilität nicht möglich und als Abfangreaktion wurde beispielsweise dieses Yldiid mit einem sterisch anspruchsvollen Keton umgesetzt. *Schlosser et al.* untersuchte ebenfalls das System und ihre Ergebnisse standen im Widerspruch zu denen von *Corey* und *Kang*. Unter den gleichen Bedingungen wurde eine nahezu quantitative *ortho*-Lithierung des Monoylids beobachtet und das Yldiid **7-Li** wurde über die bromierte Vorstufe **7-Br** dargestellt.^[14] Die Ergebnisse begründeten Sie auf Basis erhaltener IR-Daten.^[15]

Schema 1.1.4. Synthese des Yldiids 7-Li von Corey, Kang und Schlosser et al.

Das erste isolierte Yldiid wurde erst 1987 von *Bestmann* und *Schmidt* synthetisiert (Schema 1.1.5). Für die zweite Deprotonierung wurde keine Lithium-Base sondern Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (NaHMDS) verwendet, um das Natrium-Yldiid **8-Na** zu erhalten. Der gelbe Feststoff war bei Raumtemperatur stabil und es wurden NMR- und IR-Spektren aufgenommen. Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum wurde das Signal des Phosphoratoms (δ_P = 2.5 ppm) in einem ähnlichen Bereich gefunden, den auch phosphorylidische Ketenime (δ_P = 2.3–5.0 ppm) $^{[17]}$ zeigen. Im IR-Spektrum konnte eine kleinere Wellenzahl für die CN-Streckschwingung (**8-Na**: \tilde{v} (CN) = 2000 cm $^{-1}$) im Vergleich zum Edukt (**8-H**: \tilde{v} (CN) = 2130 cm $^{-1}$, in KBr) $^{[18]}$ beobachtet werden. Basierend auf diesen beiden Beobachtungen kamen die Autoren zu dem Schluss, dass die Resonanzstruktur **A'** mit einer C=N-Doppelbindung stark zur Elektronenverteilung in **8-Na** beiträgt.

Schema 1.1.5. Synthese des Yldiids **8-Na** nach *Bestmann*.

Eine ähnliche Stabilisierung der negativen Ladung in das Rückgrat des Yldiids wurde zu dieser Zeit auch für die Verbindungen **9a-c** von *Bestmann et al.* und *Broquet et al.* beobachtet (Abb. 1.1.2.). Hierbei stabilisieren Ketone oder Ester die negative Ladung. Diese Verbindungen sind aber eher als Vinyl-Anionen zu betrachten als wirkliche Yldiide. Jedoch fehlen hier weitere Forschungsergebnisse, um klare Aussagen über die elektronische Struktur treffen zu können.

$$\begin{bmatrix} \bigoplus_{Ph_3P} \bigcap_{C} \\ \bigoplus_{Li} \\ Ph_3P \longrightarrow C \\ R \end{bmatrix} \xrightarrow{Ph_3P} \xrightarrow{C} R$$

$$\Rightarrow Ph_3P \longrightarrow C \\ R = OMe$$

$$\mathbf{c}: R = OEt$$

$$\mathbf{9a-c}$$

Abb. 1.1.2. Grenzformeln Mesomerie-stabilisierter Yldiide.

Die ersten, isolierten und vollständig charakterisierten Yldiide konnten *Niecke et al.* 1997 darstellen. Nach einer Deprotonierung mit der Base *n*BuLi konnten die Verbindungen **10a-b** als leicht-gelbe Feststoffe isoliert werden (Abb. 1.1.3.). Die Strukturen hätten auch den Schluss zugelassen, dass die Verbindungen **10a-b** als Lithium-haltige Phosphaalkene beschrieben werden können, wobei die negative Ladung am Substituenten des Phosphors liegt. Jedoch konnte die Röntgenstrukturanalyse die Deprotonierung des Brückenkohlenstoffatoms und die direkte C–Li-Bindung bestätigen, so dass es sich wirklich um ein metallierte Ylide handelte.

Abb. 1.1.3. Beispiele isolierter Yldiide.

Über eine andere Syntheseroute konnten *Bertrand et al.* 1999 das erste echte Phosphoniumyldiid darstellen. [20] Durch eine 1,2-Addition von *n*BuLi an ein Carben wurde Verbindung 11 isoliert und vollständig charakterisiert. Auch hierbei zeigen röntgenkristallographische Untersuchungen einen Kontakt zwischen dem Kohlenstoff- und dem Lithiumatom. 2015 konnte *Scherpf* aus unserer Arbeitsgruppe, das erste vollständig charakterisierte Natrium- bzw. Kalium-Yldiid 12-Na/12-K isolieren. [21] Während für 12-Na ein zentrosymmetrisches Aggregat als Molekülstruktur erhalten wurde, konnte für 12-K nur mit [18]Krone-6 eine monomere Struktur erhalten werden (Abb. 1.1.4). Trotz der Bildung unterschiedlicher Aggregate konnten ähnliche Koordinationsmodi für das Metall beobachtet werden. Es koordiniert an das Brückenkohlenstoffatom und an eines der Sauerstoffatome einer Sulfonyleinheit.

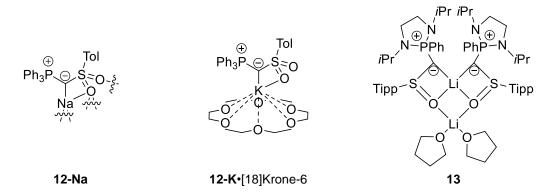


Abb. 1.1.4. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 12-Na (links) und Molekülstrukturen von **12-** K•[18]Krone-6 (mitte) und 13 (rechts).

Maerten und Baceiredo et al. konnten 2017 ebenfalls ein lithiiertes Ylid **13** herstellen. Während die lithiierten Verbindungen **10a-b** und **11** Monomere in den Molekülstrukturen zeigen, bildet **13** ein Dimer aus. Das Hauptmotiv dieser Verbindung ist ein Li₂O₂-Kern. In diesem ist ein Metallatom ähnlich zu den Strukturen von **12-M** sowohl von den Brückenkohlenstoffatomen als auch von den Sulfoxid-Sauerstoffatomen koordiniert. Diese Sulfoxid-Sauerstoffatome koordinieren außerdem an das zweite Lithiumatom, das durch zwei weitere THF-Moleküle stabilisiert wird.

Aufgrund der hohen Reaktivität sind für die Isolierung von Yldiiden zusätzliche Anionenstabilisierten Gruppen nötig. Daher waren die Variationsmöglichkeiten der Struktur der Yldiide bis heute stark eingeschränkt.

1.2. Elektronische Struktur und Eigenschaften von Yldiiden

Da auf dem Gebiet der Yldiide wenig geforscht wurde, gibt es auch kaum Erkenntnisse über die elektronische Struktur. Anders verhält es sich bei den insgesamt neutral geladenen Bisyliden. Die Yldiide können als deren anionischer Kongener angesehen werden. So besitzen die Bisylide ebenfalls zwei freie Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom, jedoch auch zwei positive Ladungen im Rückgrat in der α -Position. Sie erhielten in den letzten Jahren aufgrund ihrer einzigartigen Reaktivität und elektronischen Struktur große Beachtung. Wenn die Verbindungen mit zwei freien Elektronenpaaren am zentralen Kohlenstoffatom keine Onium-Gruppen besitzen, werden diese Methandiide genannt (Abb. 1.2.1).

Abb. 1.2.1. Vergleich von Bisyliden, Yldiiden und Methandiiden.

Bei den Bisyliden können die Onium-Funktionen beispielsweise Sulfonium- **14/15**^[23], Iminosulfonium- **16**^[24] Selenonium- **17**^[25] oder Imidazolium-Gruppen **18/19**^[26,27] sein (Abb. 1.2.2). Wenn beide Onium-Gruppe Phosphonium-Einheiten sind, stellen diese Bisylide eine besondere Spezies dar und werden auch Carbodiphosphorane (CDP) genannt. Das erste CDP **20** wurde 1961 von *Ramírez et al.* synthetisiert (Abb. 1.2.3). [28]

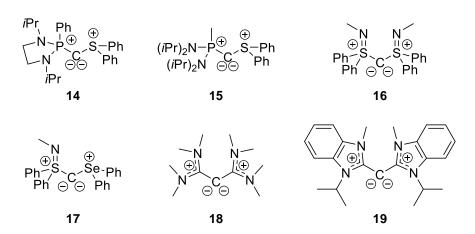


Abb. 1.2.2. Beispiele von Bisyliden.

In derselben Veröffentlichung diskutierten Sie die Bindungssituation für CDPs, die sie mit der kumulenen A" und bisylidischen Grenzstruktur B" beschrieben (Abb. 1.2.3). Eine weitere Grenzstruktur C" wurde von Kaska et al. 1973 vorgeschlagen, so dass CDPs als Kohlenstoff(0)-

Verbindungen mit dativen Bindungen zwischen den Phosphor- und Kohlenstoffatomen beschrieben werden können. [29]

$$\begin{bmatrix} Ph_3P=C=PPh_3 & \longrightarrow & Ph_3P & Ph_3P$$

Abb. 1.2.3. Grenzformeln von Bisyliden.

Da für die meisten CDPs ein P–C–P-Winkel von 130° bis 180° beobachtet wurde, hat die kumulene Resonanzstruktur nur einen geringen Anteil und CDPs wurden zu dieser Zeit eher in der ylidischen Form beschrieben. [30,31] Es dauerte bis 2006, dass Frenking *et al.* systematisch die elektronische Struktur von Bisyliden durch Berechnungen untersuchten. [32] Aus den Daten konnten sie die ursprüngliche, hypothetisch aufgestellte Grenzstruktur von *Kaska et al.* validieren und stellten die These auf, dass CDPs vor allem so beschrieben werden sollen und nannte diese Verbindungen "Carbone". Diese koordinative Bindung besteht aus σ -Hin- und π -Rückbindungen, wie sie in Bindungsverhältnissen von Liganden mit Übergangsmetallkomplexen beobachtet werden. Auch wenn dadurch die elektronische Struktur und die Donoreigenschaften der Bisylide besonders gut beschrieben werden können, ist diese Beschreibung bis heute diskutabel. [33]

Die erwähnten Donoreigenschaften haben Bisylide aufgrund der zwei freien Elektronenpaare am zentralen Kohlenstoffatom. So können diese als L₂-Liganden fungieren und elektronenarme Atome oder niedervalente Hauptgruppenelemente stabilisieren (Abb. 1.2.4). Beispiele hierfür wären das Dihydroborenium- **21**^[34] oder das Phosphorkation **22**^[35]. Des Weiteren konnten Bisylidsubstituierte Carbenanaloga wie Germylene bzw. Stannylene **23a-b** dargestellt werden, wobei das Stannylen ein Dimer ausbildet. Ein weiteres Einsatzgebiet von Bisyliden ist es als Liganden in Übergangsmetallkomplexen zu fungieren. So konnten beispielsweise der Rhodiumkomplex **24**^[26] und die Goldkomplexe **25a-b**^[37] dargestellt werden. Interessanterweise ist es auch möglich, dass ein Brückenkohlenstoffatom an zwei Metalle koordiniert, das in Verbindung **26** realisiert wurde.

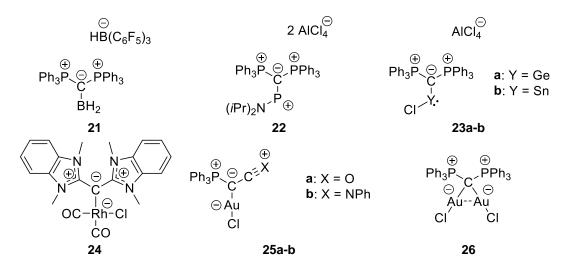


Abb. 1.2.4. Verbindungen aus Bisyliden.

Die Isolierung von Methandiiden wurden vor allem durch Anionen-stabilisierende Gruppen wie Iminophosphoryl **27**^[39,40], Sulfonyle **28**^[41,42], Sulfoximine **29**^[43], Phosphoryle **30/31**^[44,45] oder Thiophosphoryle **28/29/31/32**^[41,42,44,45] ermöglicht.

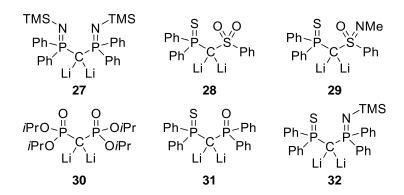


Abb. 1.2.5. Beispiele für Methandiide.

1999 wurde das Methandiid **27** von *Cavell* und *Stephan* unabhängig voneinander veröffentlicht.^[46] Jedoch erkannten nur *Cavell et al.* das Potential dieser Verbindung in der Synthese einer neuen Klasse von Carbenkomplexen und eröffnete ein neues Anwendungsgebiet der Methandiide.^[39,47] Während bei Fischer- oder Schrock-Carbenkomplexen vor der Bindung die Elektronen zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Metall verteilt sind, kommen bei Methandiid-basierten Carbenkomplexen alle Elektronen von dem Kohlenstoffatom, so dass die Bindungssituation als Donor-Donor-Wechselwirkung beschrieben werden kann (Abb. 1.2.6).

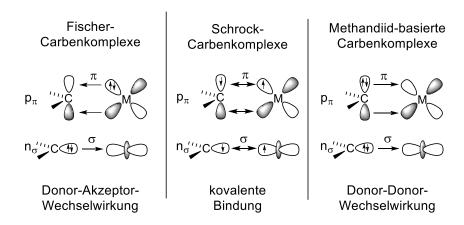


Abb. 1.2.6. Elektronische Strukturen von Fischer-, Schrock- und Methandiid-basierten Carbenkomplexen.

Durch diese Ergebnisse konzentrierte sich die Forschung der Methandiide hauptsächliche auf die Darstellung von Carbenkomplexen. Diese Komplexe werden normalerweise über Salzmetathesen dargestellt. Die Methandiide erwiesen sich hierbei als Liganden, die die Synthese von frühen und späten Übergangsmetall-Carbenkomplexen sowie Carbenkomplexen mit Lanthaniden und Actiniden ermöglichten.^[48]

Yldiide können als Bindeglied zwischen Bisyliden und Methandiiden beschrieben werden, weil einer der beiden Substituenten am metallierten Kohlenstoffatom eine Onium-Gruppe wie bei den Bisyliden ist und der andere eine formal neutrale Funktion hat, die vorzugsweise eine negative Ladung stabilisieren kann. Daher können die beiden Gruppen über zwei Effekte diese Ladung stabilisieren. Der Hauptanteil dieser Stabilisierung erfolgt durch elektrostatische Wechselwirkung mit dem Heteroatom. [49] Daher wird eine Verkürzung dieser Bindung wie beispielsweise in 12-Na beobachtet. Dies lässt sich auch für die Bindung des Brückenkohlenstoffatoms mit dem insgesamt neutralen Substituenten beobachten. Ein zusätzlicher stabilisierender Effekt ist die negative Hyperkonjugation. [50] Die σ*-Orbitalen der Bindungen der Heteroatome mit ihren Substituenten können die negative Ladung am Brückenkohlenstoffatom stabilisieren, wodurch diese Bindungen erheblich verlängert werden.

Diese Stabilisierungen und diese besonderen Bindungslängen konnten für viele heutige Bisylide und Methandiide beobachtet werden und diese Erkenntnisse können auf Yldiide übertragen werden. Das wiederum würde die Schwierigkeit der Isolierung bei den ersten synthetisierten Yldiiden von *Corey* und *Schlosser* erklären. Das Yldiid **11** von *Bertrand* ist für diese Stabilisierung ein gutes Beispiel (Abb. 1.2.7.).

Abb. 1.2.7. Elektrostatische Wechselwirkung und negative Hyperkonjugation am Beispiel des Yldiids 11.

Eine detaillierte und systematische Analyse der elektronischen Struktur von Yldiiden wurde von Gessner et al. 2017 durchgeführt. Dazu wurde die Ladungsverteilung in den Yldiiden untersucht und mit der von Bisyliden verglichen (Abb. 1.2.8.). Als Beispiel wurde das Yldiid 8 mit seinem neutralen Analogon 33 verwendet und für beide wurden die Natural Bond Orbitals (NBO)-Ladungen berechnet. Interessanterweise wird für beide Brückenkohlenstoffatome eine sehr ähnliche negative Ladung gefunden ($q_C = -0.99$ und -0.96), obwohl das Yldiid als Molekül negativ geladen ist. So wurde ermittelt, dass diese Ladung am Kohlenstoffatom vor allem von den Substituenten als von der Gesamtladung abhängig ist.

Abb. 1.2.8. Ladungsverteilung von Yldiid **8** und Bisylid **33** (links) und energetisch günstige Resonanzstrukturen für das Yldiid **8** (rechts)

Diese Ergebnisse ergaben jedoch kein klares Bild über die elektronische Struktur, so dass die "energy decomposition analysis" (EDA) verwendet wurde, die schon *Frenking et al.* zur Analyse der Bindungssituation bei Bisyliden nutzte. Die Berechnungen wurden ohne das korrespondierende Metallatom durchgeführt. Eines der Ergebnisse war, dass im Gegensatz zu den Bisyliden für die Yldiide unsymmetrische Bindungssituationen beobachtet wurden (Abb. 1.2.8.). Das wurde aber aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters erwartet. So können für eine Verbindung auch unterschiedliche Grenzstruktur energetisch günstig sein. Ein weiteres Ergebnis war der Trend, dass die Bindung des neutralen Liganden zu dem Brückenkohlenstoffatom eher einer kovalenten Bindung und die Bindung des Phosphoratoms zu dem Brückenkohlenstoffatom eher einer dativen Bindung entspricht.

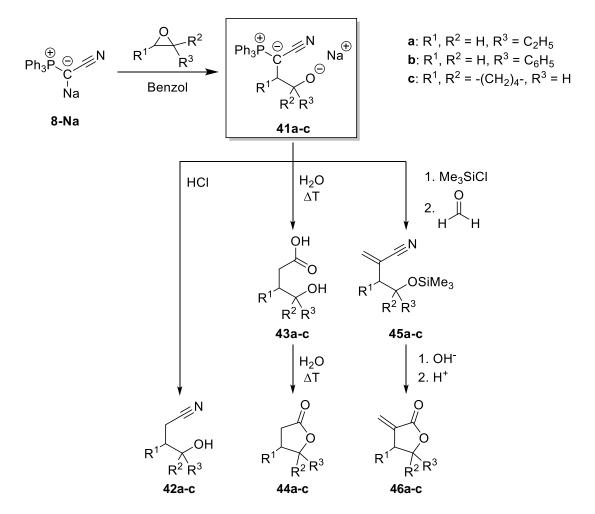
1.3. Reaktivität von Yldiiden

1.3.1. Einsatz in der organischen Synthese

Die ersten metallierten Ylide wurden in Wittig-Reaktionen getestet. So konnten *Corey* und *Kang* eine erhöhte Aktivität in sterisch anspruchsvollen Reaktionen zeigen (Schema 1.3.1). Zum Beispiel reagiert das Yldiid **7-Li** mit Fenchon (**34**) zu dem entsprechenden Exo-Methylenderivat **35**, während mit Methylentriphenylphosphan keine Umsetzung stattfand. Ebenfalls konnte eine interessante Reaktion bei sterisch wenig anspruchsvollen Aldehyden wie Benzaldehyd oder Hexanal **36a-b** beobachtet werden. Beim Erhöhen des Anteils des Aldehyds auf zwei Äquivalente konnten die transallylischen Alkohole **37a-b** erhalten werden. Für den Reaktionsmechanismus dieser Reaktion muss das Yldiid sowohl als nukleophile Kohlenstoffbase als auch ylidsche Verbindung fungieren. Daraus lassen sich Tandem- oder Kaskaden-Reaktionen entwickeln. So führte *Corey* ebenfalls die Reaktion von **7-Li** mit einem Epoxid **38** durch. Das Yldiid greift zuerst nukleophil an, um das γ-Oxido-Ylid **39** zu bilden. Im zweiten Schritt wird Benzaldehyd hinzugeben, welches über eine Wittig-Reaktion zu dem Homoallyl-Alkohol **40** reagiert.

Schema 1.3.1. Wittig- und Kaskaden-Reaktionen des Yldiids 7-Li.

Bestmann untersuchte mit seinem Yldiid **8-Na** diese Kaskadenreaktion systematischer und versuchte die Reaktionsmöglichkeiten zu erweitern (Schema 1.3.2). So konnte die Reaktion ebenfalls mit Epoxiden durchgeführt werden und die Intermediate, die γ-Oxido-Ylide **41a-c,** konnten dargestellt werden. Aufgrund der Cyanido-Gruppe sind mehrere Aufarbeitungen durchführbar. Die erste Möglichkeit ist das Zwischenprodukt sauer aufzuarbeiten. Dabei entstehen die γ-Cyano-Alkohole **42a-c**. Bei der basischen Aufbereitung werden sowohl die Cyanido-Gruppe als auch die Ylid-Gruppe vollständig zur Säure **43a-c** hydrolisiert. Bei anschließender Erwärmung können durch den Ringschluss die Lactone **44a-c** isoliert werden. Bei der dritten und letzten vorgestellten Möglichkeit wurde zuerst die entstandene Alkohol-Gruppe mit einem Chlorsilan geschützt. Anschließend wurde Formaldehyd hinzugeben, so dass durch eine Wittig-Reaktion die Acrylnitrile **45a-c** entstehen. Werden diese Verbindungen basisch aufgearbeitet, entstehen die α-Methyleno-Lactone **46a-c**.



Schema 1.3.2. Kaskadenreaktionen des Yldiid 8-Na mit Epoxiden.

Eine weitere Kaskadenreaktion wurde mit Verbindungen untersucht, die ein geschütztes Aldehyd und eine elektrophile Stelle besitzen (Schema 1.3.3).^[16] Im ersten Schritt kommt es zu einem

nukleophilen Angriff des Yldiids **8-Na** an das Halogen-Kohlenstoffatom. Danach wurde die Aldehyd-Gruppe mit HCl entschützt und unter basischen Bedingungen kommt es intramolekular zu einer Wittig-Reaktion. Bei dieser Cyclisierung entstehen die Produkte **47** und **48**.

Schema 1.3.3. Kaskadenreaktionen des Yldiid **8-Na** mit geschützten Aldehyden.

Ebenfalls konnten Kaskadenreaktionen mit Aldehyden oder Carbonsäureestern durchgeführt werden (Schema 1.3.4). Bei der nukleophilen Reaktion mit dem Aldehyd entsteht ein sekundärer Alkohol. Dieser wird mit einem Chlorsilan zu einer besseren Abgangsgruppe überführt, so dass es zu einer Eliminierung kommt und das α , β -ungesättigte Cyanylid **49** entsteht. Dies kann dann über eine Wittig-Reaktion zu den 2-Cyan-1,3-dienen **50a-b** umgesetzt werden. Bei der Reaktion mit dem Ester entstehen die Acylcyanylide **51a-b**, die sich thermisch in die Alkincarbonitrile (Cyanacetylene) **52a-b** umwandeln lassen.

CN CISiMe₃ Ph₃P
$$\stackrel{\oplus}{\circ}$$
 N $\stackrel{\oplus}{\circ}$ OMe $\stackrel{\bullet}{\circ}$ CN Ph₃P $\stackrel{\oplus}{\circ}$ N $\stackrel{\bullet}{\circ}$ S1a-b

49 8-Na 51a-b

CN R¹ $\stackrel{\bullet}{\circ}$ b: R² = (CH₂)₈-CH=CH₂

NC $\stackrel{\bullet}{=}$ R²

50a-b

Schema 1.3.4. Kaskadenreaktionen des Yldiid 8-Na mit Aldehyden oder Carbonsäureester.

Ebenfalls untersuchte *Bestmann* die nukleophilen Eigenschaften der Yldiide (Schema 1.3.5). So konnte mit einer Vielzahl an Reagenzien wie Alkyl- oder Silylhalogeniden die Verbindungen **53a-f** dargestellt werden. Interessanterweise funktionierte die Reaktion auch mit elementarem Brom.

Schema 1.3.5. Reaktionen des Yldiids 8-Na mit ausgewählten Elektrophilen.

Bestmann et al. untersuchte ebenfalls die Reaktivität von Ylid-substituierten Boranen. [51] So wurde beispielsweise das Ylid 8-H mit BH₃ zu der neutralen Verbindung 54 umgesetzt, das dann weiter mit nBuLi zu der lithiierten Verbindung 55 reagiert. (Schema 1.3.6). [52] Obwohl das Produkt nicht über das Yldiid 8-Na hergestellt wurde, kann es als yldiidisches Addukt beschrieben werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass in der Molekülstruktur die Lithiumatome nur über das Stickstoffatom der Nitrilgruppe und die THF-Moleküle koordiniert sind. Das Ylid-substituierte Boran 55 reagiert eher als Reduktionsmittel mit Halogenverbindungen, Chlorsäuren, Aldehyde oder Ester. Eine Hydroborierung konnte nicht beobachtet werden.

Schema 1.3.6. Synthese von 54 und 55.

Im Gegensatz dazu beobachtete *Scherpf* aus unserer Arbeitsgruppe bei der Umsetzung von **12-Na** mit BH₃ die selektive Darstellung der diylidischen Verbindung **56** (Schema 1.3.7).^[53] Nach einer Hydridabstraktion mit TritylBAr^F₄ und anschließendem Anionen-Austausch konnte eine Kristallstruktur erhalten werden. Jedoch konnte nicht wie gewünscht das Borinium-Kation hergestellt werden, sondern in der Molekülstruktur wurde ein Kontakt zwischen dem Boratom und einem Sauerstoffatom einer Sulfonyleinheit beobachtet, so dass das Borenium-Kation **57** entstand.

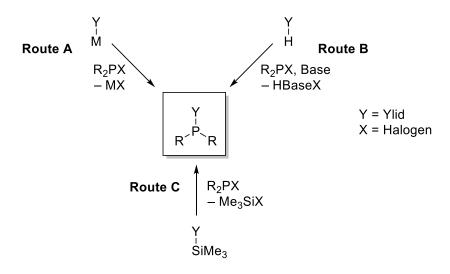
Schema 1.3.7. Synthese von 56 und 57.

Die aktuellere Forschung konzentrierte sich zunächst auf die Untersuchung der Nukleophilie. So wurden die Yldiide von *Bertrand* und der Gruppe um *Maerten* und *Baceiredo* mit Wasser und Methyliodid umgesetzt (Schema 1.3.8).^[22,20] Zusätzlich beobachtete *Maerten, Baceiredo et al.* mit ihrem Yldiid und 2,2,2-Trifluoracetophenon eine Wittig-Reaktion. *Bertrand et al.* setzte ihr Yldiid mit Chlordiphenylphosphan zu dem Ylid-substituierten Phosphan **61c** um.

Schema 1.3.8. Reaktionen der Yldiide 11 und 13 mit Elektrophilen.

1.3.2. Einsatz in der Hauptgruppenchemie

Yldiide können als Reagenzien zu der Bildung von Ylid-substituierten Verbindungen eingesetzt werden. Diese sollen nun behandelt werden. So sind Ylid-substituierte Phosphane schon länger bekannt. Für die Synthese gibt es drei mögliche Routen. Route A wurde eben vorgestellt und verläuft über die direkte Umsetzung von metallierten Yliden mit den Chlorphosphanen. Die zweite Route B ist die Reaktion von Yliden mit Phosphorhalogeniden in Gegenwart einer Base. [54] Und bei der letzte Route C werden diese über eine Chlorsilaneliminierung (Trans-Silylierung) von Silylsubstituierten Yliden mit Phosphorchloriden dargestellt. [55] Die beiden letzten Routen entwickelten Schmidbaur et al.



Schema 1.3.9. Syntheserouten für Ylid-substituierte Phosphane.

Vor allem *Schmidpeter et al.* untersuchte den Einfluss von Ylid-Substituenten auf das zentrale Phosphoratom. Dafür wurde eine Vielzahl an Ylid-substituierten Chlorphosphanen **64a-f** über die Routen B und C synthetisiert (Schema 1.3.10). Sobald diese Ylid-substituierten Chlorphosphane wieder mit einem weiteren Ylid reagieren, kommt es zu einer starken Polarisierung der P–Cl-Bindung. Je nach Substituenten kann das Chloratom spontan dissoziieren und zur Bildung der Phosphorkationen **65a-c** führen. Diese werden auch Phosphenium-Ionen genannt. Weitere Untersuchungen zeigten, dass sich aus den Verbindungen **64a-g** ebenfalls Phosphorkationen darstellen ließen. Dazu mussten die Verbindungen mit Aluminiumtrichlorid oder Galliumtrichlorid umgesetzt werden, um die Produkte mit den korrespondierenden Anionen **66a-g** zu erhalten. Sold in Verbindungen ist Aluminiumtrichlorien ist erhalten.

Schema 1.3.10. Darstellung verschiedenster Phosphorkationen 65a-c und 66a-g.

Diese Ergebnisse konnten sowohl durch Kristallstrukturen als auch durch ³¹P{¹H}-NMR-Studien bestätigt werden. Charakteristisch sind für diese Phosphorkationen starke Tieffeldverschiebungen von 170 bis 300 ppm. *Schmidpeter* untersucht auch den Dissoziationsgrad für die Verbindungen **64a-g** in Abhängigkeit des Lösungsmittels. ^[58] Als Lösungsmittel wurden Benzol und DCM verwendet. Während einige Verbindungen kaum eine Änderung der Verschiebung zeigten, wurde für die Verbindung **67** die stärkste Abhängigkeit beobachtet. So wurde eine vollständige Dissoziation in DCM zu der Verbindung **68** beobachtet, während in Benzol die Verbindung **67** kovalent vorlag (Schema 1.3.11).

Schema 1.3.11. Struktur von Verbindung 67 in Abhängigkeit des Lösungsmittels.

In den symmetrischen Molekülstrukturen, wie beispielsweise 64g, ist das freie Elektronenpaar am Brückenkohlenstoffatom orthogonal zu dem vom Phosphoratom ausgerichtet. Durch diese Anordnung Wechselwirkung Elektronenpaar ist eine zwischen dem freien Brückenkohlenstoffatom und dem σ*-Orbital der P-Cl-Bindung möglich, so dass diese Bindung geschwächt und verlängert wird. Dieser Umstand beruht auf der obengenannten negativen Hyperkonjugation. Des Weiteren lässt sich durch die Wechselwirkung die leichte Chlorid-Abstraktion und die Stabilität der Phosphorkationen erklären, weil das leere p-Orbital am Phosphoratom über das freie Elektronenpaar des Brückenkohlenstoffatoms über eine π -Donierung stabilisiert wird.

2017 konnte *Gessner et al.* eine Vielzahl von Ylid-substituierten Phosphanen YPhos **69** über die oben genannten Routen darstellen (Schema 1.3.12). [59] Aus den YPhos-Liganden wurden Gold(I)komplexe **70** hergestellt, mit denen erfolgreich Hydroaminierungen und weitere Gold(I)katalysierte Reaktionen durchgeführt wurden. Ebenfalls konnten *Gooßen und Gessner* 2019 die YPhos-Liganden in der Palladium-Katalyse für die Buchwald-Hartwig-Reaktion einsetzen. [60] Die YPhos-Liganden zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass die Katalysen gleichzeitig unter milden Bedingungen als auch bei niedrigen Konzentrationen des Katalysators ablaufen können. Zusätzlich können die YPhos-Liganden leicht im Grammmaßstab isoliert werden.

$$Z = SO_{2}\text{Tol}, \text{ Me, SiMe}_{3}$$

$$R = Ph$$

$$R' = Ph, Cy$$

$$Z$$

$$R_{3}P \stackrel{\longleftarrow}{\bigcirc} P \stackrel{\nearrow}{\bigcirc} R'$$

$$R'_{1}Au_{1}Cl$$

$$R_{3}P \stackrel{\bigcirc}{\bigcirc} Z$$

$$R_{3}P \stackrel{\longleftarrow}{\bigcirc} P \stackrel{\nearrow}{\bigcirc} R'$$

$$R_{3}P \stackrel{\bigcirc}{\bigcirc} Z$$

$$R_{3}P \stackrel{\frown}{\bigcirc} P \stackrel{\nearrow}{\bigcirc} R'$$

$$R_{3}P \stackrel{\bigcirc}{\bigcirc} Z$$

$$R_{3}P \stackrel{\frown}{\bigcirc} P \stackrel{\nearrow}{\bigcirc} R'$$

$$R_{3}P \stackrel{\frown}{\bigcirc} P \stackrel{\nearrow}{\bigcirc} R'$$

$$R_{1}P \stackrel{\frown}{\bigcirc} P \stackrel{\frown}{\bigcirc} R'$$

$$R_{2}P \stackrel{\frown}{\bigcirc} P \stackrel{\frown}{\bigcirc} R'$$

$$R_{3}P \stackrel{\frown}{\bigcirc} P \stackrel{\frown}{\bigcirc} R'$$

Schema 1.3.12. Synthesebeispiele von Gold(I)- und Pd(0)-komplexen aus YPhos-Liganden.

Neben Boratomen und Phosphorkationen können auch Singulett-Carbene von Yliden stabilisieren werden. Singulett-Carbene haben in letzter Zeit enorme Aufmerksamkeit in der Forschung erlangt, weil diese vielseitig in Reaktionen eingesetzt werden. Sie können beispielsweise als starke Donoren in Übergansmetallkatalysen^[61], in der Hauptgruppenchemie^[62] oder als Organo-Katalysatoren^[63] verwendet werden. Diese niedrig-valenten Kohlenstoffverbindungen konnten vor allem mit α-Stickstoff-Substituenten in Form von N-heterocyclischen Carbenen (NHC) oder cyclischen Alkyl(amino)carbenen (cAAC) isoliert werden (Abb. 1.3.1). Die Stabilisierung erfolgt zum einen durch einen –I-Effekt des Heteroatoms und zum anderen durch einen +M-Effekt des freien Elektronenpaars am Heteroatom. DFT-Berechnungen zeigen, dass cAACs aufgrund des Austauschs eines Heteroatoms durch eine Alkyl-Gruppe eine höher σ-Donor- und eine bessere π -Akzeptorfähigkeit als NHCs besitzen. [64] Durch den Austausch der Alkyl-Gruppe durch ein Ylid entsteht ein noch besserer σ-Donor. Diese Verbindungen werden cyclische Amino(ylid)carbene (cAYC) genannt. Während die π -Akzeptorfähigkeit denen von NHCs ähneln, ist die π -Donorfähigkeit im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen um einiges stärker.

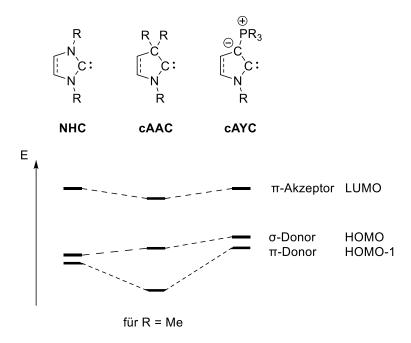


Abb. 1.3.1. Verschiedene stabilisierte Carbene (oben) und Energien der jeweilige Molekülorbitale am zentrale Kohlenstoffatom (unten).

Auch wenn schon die ersten cAYC-Metall Komplexe **72a-c** 1985 synthetisiert wurden, erhielten diese Ergebnisse weniger Aufmerksamkeit als diese von NHC-Komplexen. Freie cAYCs (**73**, **74**, **75**, **76**) wurden erst 2008 von *Kawashima et al.* und *Fürstner et al.* unabhängig voneinander hergestellt (Abb. 1.3.2). Als Onium-Gruppe wurden hierbei Phosphonium und Sulfonium verwendet. Die Deprotonierung musste bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, weil bei Raumtemperatur für **65** eine Umlagerung einer Phenylgruppe von der Phosphoniumeinheit zu dem Brückenkohlenstoff beobachtet wurde. So ist auch die Verbindung **65**, die einzige Verbindung die erfolgreich in der Übergangsmetallkatalyse eingesetzt wurde. Hierbei wurden die Buchwald-Hartwig- und Suzuki-Reaktion untersucht. Es konnten dabei sogar Chloralkyle verwendet werden, die normalerweise zu unreaktiv für diese Reaktionstypen sind.

Abb. 1.3.2. Verschiedene cAYCs.

Ebenfalls ist es möglich Carben-Analoga mit Yliden zu stabilisieren. So wurden 2011 von *Driess et al.* die Bisylid-stabilisierten Silylene **79a-b** dargestellt.^[68] Dabei wurde eine andere Syntheseroute gewählt wie zu den cAYCs (Schema 1.3.13). Zuerst wurden die Verbindungen **77a-b** mit

Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) und SiBr₄ zu den cyclischen Dibromsilanen **78a-b** umgesetzt. Danach erfolgte eine Reduktion mit Kaliumgraphit zu den gewünschten Produkten **79a-b**. Da Silylene generell stabiler sind als Carbene konnten beide Verbindungen bei Raumtemperatur isoliert werden. Die Verbindung **79b** war sogar bis 60 °C bei Anwesenheit von Triethylsilan stabil. Jedoch konnte keine Kristallstruktur erhalten werden, so dass die Reaktion mit 3,5-Di-*tert*-butylorthobenzochinon den Silylen-Charakter hervorheben sollte. Ebenfalls wurden "natural bonding orbital" (NBO) Analysen durchgeführt, um diesen Charakter zu bestätigen.

Schema 1.3.13. Synthese der Silylene 79a-b.

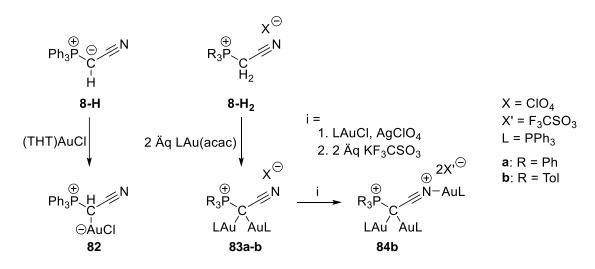
2019 konnte *Gessner et. al.* Germylene und Stannylene darstellen, die über zwei Ylide stabilisiert wurden. Die Reaktion verlief über eine Salzmetathese ausgehend von Yldiid **12-Na** zu **80a-b** (Schema 1.3.14). Aufgrund der hohen Elektronendichte der Ylide erhöht sich ebenfalls die Donorfähigkeit des Germylens bzw. des Stannylens, so dass beispielweise für **80a** eine intramolekulare C–H-Aktivierung beobachtet wurde.

Schema 1.3.14. Synthese des Germylens 80a und des Stannylens 80b.

Da metallierte Ylide sowohl als σ - als auch als π -Donor verwendet werden können, wurde auch versucht Metallkomplexe darzustellen (Abb. 1.3.3). So ist eine Vielzahl von Alkylidenkomplexe bekannt. Als Syntheseweg wird normalerweise die Deprotonierung oder Wasserstoffeliminierung aus Metall-Ylid-Komplexen oder der Angriff eines Phosphans an einen Carbinkomplex verwendet. Für die direkte Synthese eines Alkylidenkomplexe aus der Umsetzung eines Yldiids mit einem Metallchlorid gibt es nur wenige Beispiele. *Niecke et al.* gelang dies 1997 mit seinem Yldiid **10b** zu dem Komplex **81**.

Abb. 1.3.3. Alkylidenkomplexe **81** von *Niecke* (links). Verschiedene Koordinationsmodi von Yldiiden mit Übergangsmetallen: carbenartige Systeme (mitte) und bimetallische Komplexe (rechts).

1999 untersuchten *Vicente et al.* hierbei die Koordinationsmodi des Ylids **8-H** mit Übergangsmetallen (Schema 1.3.15). Interessante Ergebnisse wurden mit Gold als Metall beobachtet. Abhängig von dem Liganden des Gold(I)komplexes konnten di- und sogar trinukleare Komplexe synthetisiert werden. Bei der Reaktion von **8-H** mit (THT)AuCl (THT = Tetrahydrothiophen) wurde der einfach substituierte Komplex **82** erhalten. Für die dinuklearen Komplexe **83a-b** wurde [**8-H**₂]ClO₄ mit (acac)AuL (acac = Acetylacetonat) umgesetzt. Wenn der Substituent an der Phosphonium-Gruppe Tolyl ist, konnte dieser Komplex bei Anwesenheit von Silberperchlorat (AgClO₄) weiter mit Chloro(triphenylphosphan)gold(I) (PPh₃AuCl) umgesetzt werden. Durch einen anschließenden Anionenaustausch von Perchlorat zu Triflat konnte der trinuklearen Komplex **84b** isoliert werden. Die letzteren beiden Syntheserouten wurden "acac-Methode" genannt und über diese war es auch möglich mit einem anderem Ylid-funktionalisierten System mononukleare Komplexe zu synthetisieren. [73]



Schema 1.3.15. Synthese von Gold(I)-Alkylidenkomplexe.

2. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Da nur wenig über die elektronische Struktur und die Reaktivität von Yldiiden bekannt ist, war ein Ziel der vorliegenden Arbeit sowohl die Synthese und die Isolierung eines Yldiids als auch die Untersuchung dessen Eigenschaften. Es wurde sich für das literaturbekannte, metallierte, Cyanido-substituierte Ylid Y-Na (8-Na) entschieden, weil es über eine einfache Syntheseroute mit den ebenfalls literaturbekannten Verbindungen Y-H₂ und Y-H dargestellt werden kann (Schema 2.1).

Schema 2.1. Syntheseroute für Y-M.

Ein weiterer Vorteil dieser Route ist, dass für das metallierte Ylid **Y-M** das Metall variiert werden kann, so dass andere Alkalimetallkationen wie Lithium oder Kalium als Gegenion verwendet werden können. Diese Verbindungen sollten auch isoliert und vollständig charakterisiert werden. Anschließend sollten aus den erhalten spektroskopischen und kristallographischen Daten Rückschlüsse auf die elektronische Struktur von Yldiiden gezogen werden. Unter anderem sollte auch der Einfluss des Metallgegenions auf die elektronische Struktur überprüft werden. Dabei war von großem Interesse, welche Grenzstruktur das Yldiid hauptsächlich beschreibt und ob hierbei dative Bindungen zu beobachten sind, wie es berechnet worden ist (Abb. 2.1). Da CN ebenfalls als Ligand in Metallkomplexen eingesetzt wird, wurde vermutet, dass ähnliche dative Bindungsanteile beobachtet werden können.

Abb. 2.1. Einige wichtige Grenzformeln zur Beschreibung der elektronischen Struktur des freien Yldiids Y.

Im nächsten Schritt sollten für die erhaltenen Yldiide Reaktivitätsstudien durchgeführt werden, in denen unter anderem auch der Einfluss der Metalle untersucht werden sollte. Zuerst sollten Reaktionen mit Verbindungen von Hauptgruppenelementen oder mit Carbonylen durchgeführt werden. Ebenfalls wurde in der Einleitung die Möglichkeit der Umsetzbarkeit mit Verbindungen

von niedervalenten Hauptgruppenelementen beschrieben. Aufgrund der vermuteten starken σ und π -Donorfähigkeit sollten die kationische Spezies von Silicium-, Phosphor- und BorVerbindungen hergestellt werden (Abb. 2.2). Deren elektronischen Eigenschaften und
Reaktivitäten sollten untersucht werden, um Einblicke in die Eigenschaften des Ylids als
Substituenten zu erhalten.

Abb. 2.2. Angestrebte Silizium-, Phosphor- und Borkationen.

Als letztes sollte die Möglichkeit untersucht werden, mehrere Ylide als Substituenten an ein Phosphoratom zu binden (Abb. 2.3). Die so erhöhte Elektronendichte am Phosphan sollte positive Einflüsse in der Übergangsmetallkatalyse haben. So war es danach die Aufgabe die erhaltenen Phosphane in Katalysen zu testen und die Ergebnisse mit denen von anderen Ylid-substituierten Phosphane zu vergleichen. Hierbei sollten besonders Komplexe mit späten Übergangsmetallen wie Gold, Ruthenium und Palladium verwendet werden.

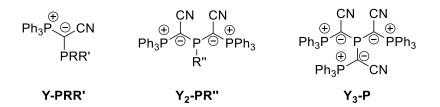


Abb. 2.3. Angestrebte Ylid-substituierte Phosphane.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Isolierung eines Cyanido-funktionalisierten Yldiidsa

3.1.1. Synthese und Molekülstrukturen der Yldiide

Das Natrium-Yldiid Y-Na wurde bereits von Bestmann 1987 synthetisiert. [16] Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden Experimente zum Replizieren dieser Ergebnisse zuerst von Weismann in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Die Syntheserouten der Vorstufen Y-H₂ und Y-H wurden aus einer Variation von Literaturvorschriften zusammengestellt, so dass diese in ausreichender Menge, wasser- und lithiumfrei erhalten werden konnten.[21,74,75]

Die Substanz [Y-H2]Br wurde durch eine nukleophile Substitution von PPh3 an Bromacetonitril 85 dargestellt (Schema 3.1.1). Die Reaktion verlief in Toluol und wurde nur für 1.5 h auf 80 °C erhitzt, da sich bei längerem oder stärkerem Erwärmen bei dieser Reaktion Zersetzung zeigte. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 96 % isoliert werden. Das Dublett der Brückenwasserstoffatome im 1 H-NMR-Spektrum bei δ_{H} = 6.42 ppm ($^{2}J_{HP}$ = 15.5 Hz) ist charakteristisch für das Phosphoniumsalz.

Schema 3.1.1. Synthese der Vorstufen Y-H₂ und Y-H.

Einkristalle zur röntgenkristallographischen Untersuchung konnten Umkristallisation aus Chloroform erhalten werden. [Y-H₂]Br kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 3.1.1). Auf die Ergebnisse der Heterokernatom-NMR-Spektren, Bindungslängen und Winkel wird an späteren Stellen eingegangen.

einzusehen, besuchen Sie: https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

^a Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert: C. Schwarz, L. T. Scharf, T. Scherpf, J. Weismann, V. H. Gessner, *Chem.* - A Eur. J. 2019, 25, 2793-2802. Diese Arbeit ist lizenziert unter der CC BY-NC-ND 4.0 Lizenz. Um eine Kopie der Lizenz

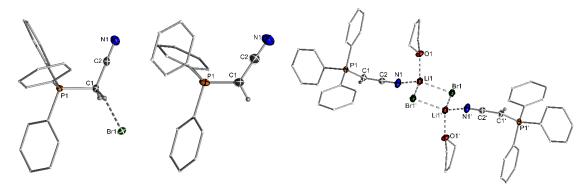


Abb. 3.1.1. Molekülstruktur von [Y-H₂]Br (links), Y-H (mitte) und Y-H·LiBr (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme der Brückenprotonen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: [Y- H_2]Br: P1-C1 1.811(2), C1-C2 1.453(2), C2-N1 1.136(2), P1-C1-C2 112.1(1), C1-C2-N1 179.1(2); Y-H: P1-C1 1.693(2) C1-C2 1.388(3), C2-N1 1.153(3), P1-C1-C2 123.0(2), C1-C2-N1 178.4(3); Y-H·LiBr: P1-C1 1.704(2), C1-C2 1.388(3), C2-N1 1.158(3), P1-C1-C2 120.9(2), C1-C2-N1 178.2(2).

Für die erste Deprotonierung zu Y-H wurde von Weismann als Base nBuLi verwendet. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte jedoch, dass sich hierbei das Lithiumbromid-Addukt Y-H·LiBr bildete (Abb. 3.1.1). Die Koordination von Lithiumsalzen an das Nitril-Stickstoffatom wurde schon in der Literatur beschrieben. [76] Um die Salz-freie Verbindung zu erhalten, wurde als Base NaH verwendet (Schema 3.1.1). Der in THF ausgefallene Feststoff wurde mit DCM extrahiert und mit der doppelten Menge Pentan überschichtet. Im Laufe der Zeit fällt das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff in Ausbeuten von 80 % aus. Die Reaktion lässt sich anhand des Signals des Brückenwasserstoffatoms im ¹H-NMR-Spektrum verfolgen. Je nach Lösungsmittel erscheint das Signal bei $\delta_P = 1.54$ ppm (CD₂Cl₂) als breites Singulett oder wie erwartet als Dublett ($^2J_{HP} = 7.8$ Hz, Hochfeldverschiebung ist mit der D_3CCN). Die höheren Elektronendichte Brückenkohlenstoffatom zu erklären. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 3.1.1).

Für die Isolierung des Yldiids wurde zunächst wie in der Literatur beschrieben das Natriumsalz anvisiert. Dazu wurden NaHMDS und Y-H miteinander umgesetzt (Schema 3.1.2). Hierbei mussten 1.25 Äquivalente NaHMDS eingesetzt werden, um einen vollständigen Umsatz von Y-H zu erreichen, wobei ein gelber Feststoff in Ausbeute von 77 % erhalten werden konnte. Das Signal des Phosphoratoms erfährt eine Hochfeldverschiebung um ca. 25 ppm auf $\delta_P = -5.2$ ppm. Im 1 H-NMR-Spektrum verschwindet das Signal des Brückenwasserstoffatoms. Trotz eingehende Aufreinigungsversuche konnte das NaHMDS nicht vollständig entfernt werden. Daher wurde versucht Y-Na mittels der Basen NaNH2 und NaOtBu darzustellen. Beide Reaktionen führten jedoch nicht selektiv zum gewünschten Produkt.

Schema 3.1.2. Synthese des Natrium-Yldiids [(Y-Na)8·(NaHMDS)2].

Aus einer Reaktionsmischung in Benzol konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch analysiert wurden (triklinen Kristallsystem; Raumgruppe *P-*1; Abb. 3.1.2). Die asymmetrische Einheit zeigt ein Aggregat der Natriumverbindung und Lösungsmittelmolekülen. Dieses Aggregat besteht aus acht **Y-Na**- und zwei NaHMDS-Molekülen. Dieses Aggregat erklärt das Signal von NaHMDS im ¹H-NMR-Spektrum. Die Natriumatome sind im Kern des Aggregats durch Stickstoff- und Kohlenstoffatome der Yldiide koordiniert, während die Phenyleinheiten der Yldiide und die Methyleinheiten der HMDS-Basen nach außen zeigen und somit das polare Zentrum abschirmen. Das erklärt die überraschende leichte Löslichkeit in den aromatischen Lösungsmitteln. Vernachlässigt man die Orientierung der Phenylgruppen, so hat das Aggregat eine C2-Symmetrie, wie in Abb. 3.1.2 verdeutlicht.

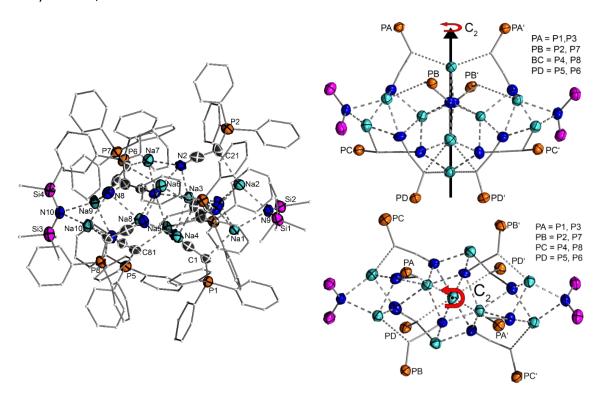


Abb. 3.1.2. Molekülstruktur von [(**Y-Na**)₈·(NaHMDS)₂] im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) (links) und Verdeutlichung der C₂-Symmetrie des **Y-Na**-Aggregats (rechts).

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde untersucht, ob sich das Aggregat in Lösung bildet. Dazu wurden VT-NMR Studien durchgeführt. Beim Erhitzen einer Lösung in d₈-Toluol auf 60 °C wurde das Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum schärfer und beim Abkühlen auf –30 °C entstanden aus dem breiten Signal vier neue Singuletts (Abb. 3.1.3). Diese Ergebnisse wurden aufgrund der C₂-Symmetrie des Zentralmotivs erwartet. Daraus kann man schließen, dass sich für vier **Y-Na** Moleküle jeweils eine andere chemische Umgebung ergibt.

Wenn diese Analysen in d³-THF durchgeführt wurden, konnten interessanterweise keine Änderungen im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Aggregat sehr energetisch günstig ist, weil immer 1.25 Äq. NaHMDS verwendet werden müssen, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Vor allem bleibt es in nicht- bzw. schwachkoordinierenden Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und Et₂O erhalten, während das Aggregat in THF aufgebrochen wird. Aus THF konnten keine Einkristalle erhalten werden, während in Toluol wieder das komplexe Aggregat als Einkristall erhalten werden konnte. Jedoch waren beide erhaltenen Kristallstrukturen aufgrund ihrer geringen Qualität nicht lösbar.

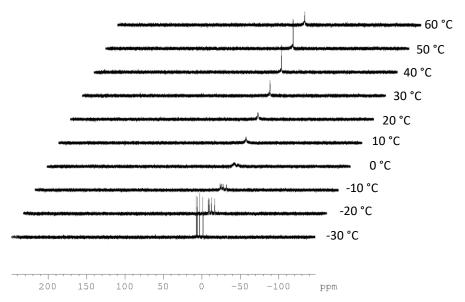


Abb. 3.1.3. $VT^{-31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von [(Y-Na)₈·(NaHMDS)₂].

Zum Aufbrechen dieser Struktur wurden Kristallansätze mit [15]Krone-5 (15K5) und [18]Krone-6 (18K6) in THF durch langsames Eindiffundieren von Pentan angesetzt. Nur mit 15K5 konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Y-Na·15K5 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb. 3.1.4). Die Molekülstruktur zeigt ein Y-Na Monomer mit einem 15K5-Molekül. Das Natriumatom ist nur über das Stickstoffatom an das Yldiid koordiniert. Ebenfalls ist zu erwähnen, dass die P1–C1–C2- und C1–C2–N1-Einheiten kein 180°-Winkel aufweisen. Der C1–C2–N1-Winkel liegt bei 174.1(3)°.

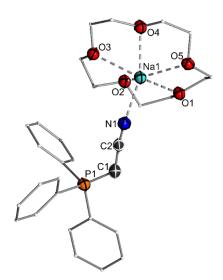


Abb. 3.1.4. Molekülstruktur von **Y-Na**·15K5 im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.637(3), C1–C2 1.370(5), C2–N1 1.167(4), N1–Na1 2.348(3), P1–C1–C2 125.3(3), C1–C2–N1 174.1(3), C2–N1–Na1 133.7(3).

Da analytische Daten ebenfalls für **Y-Na**·15K5 erhoben werden sollten, wurde es über die Reaktion von **Y-Na**·NaHMDS mit 15K5 in Toluol synthetisiert (Schema 3.1.3). Ein roter Feststoff fiel kristallin aus und das Produkt wurde durch eine Filtration in Ausbeuten von 55 % isoliert. Die Verbindung konnte jedoch nicht vollständig charakterisiert werden. Die erhaltenen analytischen Daten werden später mit den anderen Verbindungen verglichen.

$$\begin{array}{c} \text{Na}^{\bigoplus} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}^{\bigoplus}_{\bigcirc\bigcirc\bigcirc} \text{CN} \\ \text{8} \\ \text{2} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{Na} \\ \text{15K5} \\ \text{Toluol} \\ \text{RT} \\ \text{55} \\ \text{8} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{Ph}_{3}\text{P}_{\bigcirc\bigcirc} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}_{\bigcirc\bigcirc} \\ \text{CN} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{Na} \cdot 15\text{K5} \\ \text{Na} \cdot 15\text{K5} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}_{\bigcirc\bigcirc} \\ \text{CN} \\ \text{Y-Na} \cdot 15\text{K5} \\ \end{array}$$

Schema 3.1.3. Synthese von Y-Na·15K5.

Weiterhin sollte der Einfluss des Gegenions untersucht werden, sodass als nächstes sowohl das Lithium- Y-Li als auch das Kalium-Yldiid Y-K dargestellt werden sollten. Beginnend mit Lithium als Gegenkation wurde als Base für die Reaktion LiHMDS verwendet. Hierbei zeigte sich bei einem 1:1 Verhältnis von Y-H und LiHMDS ebenfalls kein vollständiger Umsatz. Erst ein massiver Überschuss an LiHMDS in Toluol führte zu einer vollständigen Umsetzung und durch Überschichten mit Hexan zum Erhalt von Einkristallen (Schema 3.1.4). Der hohe Anteil an der HMDS Base führt zu einer höheren Löslichkeit des Produktes, so dass diese Kristalle nur in Ausbeuten von 9 % isoliert wurden. Die Kristalle wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P-*1 und bildet ebenfalls ein komplexes Aggregat

hier jedoch aus drei **Y-Li**- und fünf LiHMDS-Molekülen (Abb. 3.1.5). Ein Reproduzieren dieser Ergebnisse oder die Verwendung der richtigen Äquivalente erbrachte keinen Erfolg. Für die Synthese von LiHMDS-freien **Y-Li** wurden weitere Basen eingesetzt. Während bei der Reaktion mit Lithiumtetramethylpiperidid (LiTMP) oder Cyclohexyllithium keine Umsetzung beobachtet wurde, entstand bei der Reaktion mit *n*BuLi oder MeLi ein unlöslicher Feststoff.

Schema 3.1.4. Synthese des Lithium-Yldiids [(Y-Li)₃·(LiHMDS)₅].

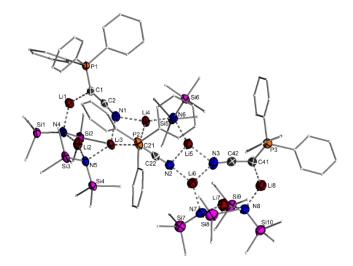


Abb. 3.1.5. Molekülstruktur von [(**Y-Li**)₃·(LiHMDS)₅] im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.666(2), C1–C2 1.344(3), C2–N1 1.188(2), P2–C21 1.691(2), C21–C22 1.358(3), C22–N2 1.181(3), P3–C41 1.681(2), C41–C42 1.349(3), C42–N3 1.183(3), P1–C1–C2 128.4(1), C1–C2–N1 172.7(2), P1–C1–C2 113.7(1), C21–C22–N2 174.6(2), P3–C41–C42 121.8(2), C41–C42–N3 174.3(2).

Das Aggregat von [(**Y-Li**)₃·(LiHMDS)₅] hat im Gegensatz zu [(**Y-Na**)₈·(NaHMDS)₂] kein Symmetriezentrum. Eine C_S-Symmetrie wird durch die Nitril-Gruppe gebrochen. Das Hauptmotiv der Struktur besteht aus einem Fünfring, an welchen über zwei Seiten zwei weitere Vierringe gebunden sind. Einer der Vierringe besteht aus zwei Lithiumatomen und zwei Stickstoffatomen und so ein Motiv ist in der Literatur bekannt.^[77] Der anderen Vierringe besteht aus CNLi₂ und ein solches Motiv ist eher ungewöhnlich für lithiierte Acetonitril-Verbindungen aber literaturbekannt.^[78] Eine Gemeinsamkeit des Aggregats mit dem Aggregat von [(**Y**-

Na)₈·(NaHMDS)₂] ist, dass jedes Metallatom über ein Kohlenstoffatom oder Stickstoffatom koordiniert.

Wie bei **Y-Na** wurde versucht eine monomere Molekülstruktur zu erhalten. Die Verwendung von aliphatischen Aminen wie TMEDA oder PMTDA waren erfolglos. Auch wurden Kristallansätze mit den Kronenethern [12]Krone-4 (12K4), 15K5 und 18K6 durchgeführt. Der Kronenether 12K4 wurde sowohl mit 1 Äq. als auch mit 2 Äq. eingesetzt. Jedoch wurden nur Einkristalle mit 15K5 und 18K6 erhalten (Abb. 3.1.6). Die Kristalle wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. $[(\mathbf{Y-Li})_6\cdot(15K5)_2]$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C_2/c als C_1 -symmetrisches Dimer und $[(\mathbf{Y-Li})_4\cdot(18K6)]_{\infty}$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P_2/c . Die Struktur von $[(\mathbf{Y-Li})_6\cdot(15K5)_2]$ war leider von zu geringer Qualität, um Bindungslängen und -winkel zu diskutieren. Eine Isolierung in größerer Menge für weitere Charakterisierungen dieser Kronenetheraddukte war nicht möglich.

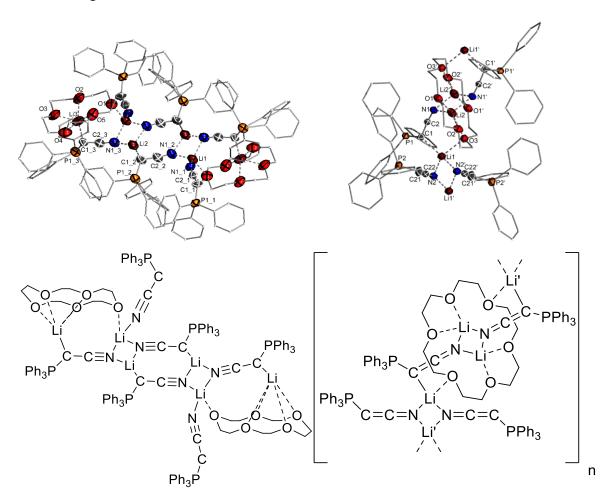


Abb. 3.1.6. Molekülstruktur von [(**Y-Li**)₆·(15K5)₂] (links) und [(**Y-Li**)₄·(18K6)]_∞ (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: [(**Y-Li**)₄·(18K6)]_∞: P1–C1 1.654(3), C1–C2 1.344(3), C2–N1 1.188(3), N1–Li2 1.987(5), C1–Li1 2.150(5), C2–Li1 2.719(5) P1–C21 1.642(3), C21–C22 1.342(4), C22–N2 1.171(3), N2–Li1 2.011(5), P1–C1–C2 121.9(2), C1–C2–N1 173.7(3), C2–N1–Li2 128.1(2), P2–C21–C22 131.2(3), C21–C22–N2 171.9(3), C22–N21–Li1 152.2(2).

Das Aggregat von [(Y-Li)₆·(15K5)₂] besteht aus sechs Y-Li- und zwei 15K5-Molekülen. Das zentrale Motiv besteht aus einem Ring mit acht Atomen (Li-C-C-C-N)₂ in Form eines Sechseckes. Dieser ist außerdem über zwei Seiten mit zwei Li₂N₂-Vierringen verknüpft. Dieses Strukturbild wurde schon für Verbindung 86 von *Boche et al.* beobachtet.^[79] Der Kronenether bindet die äußeren Lithiumatome, weil er zu groß für ein Lithiumatom ist, verbrückt er mit dem fünften Sauerstoffatom mit einem anderem Lithiumatom. Bis auf eine Ausnahme sind alle yldiidischen Kohlenstoff- und Stickstoffatome an Lithiumatome koordinieren. Das Ausnahme-Yldiid zeigt eine ausschließliche *N*-Koordinierung.

Abb. 3.1.7. Verbindung **86** von *Boche et al.*

Diese steht im starken Kontrast zu dem Einkristall mit 18K6, der eine polymere Kristallstruktur ausbildet. Die Struktur besteht aus einem 18K6- und vier Y-Li-Molekülen, von denen jeweils zwei durch *C*i-Symmetrie identisch sind. Außerdem kann es in zwei Hauptmotive (Li₂N₂-Vierringe) unterteilt werden. Während die Lithiumatome des einen Li₂N₂-Vierring innerhalb des Kronenethers liegen, sind die Lithiumatome des anderen Vierrings außerhalb. Die Lithiumatome innerhalb des Kronenethers werden durch die Sauerstoffatome des 18K6 und der yldiidischen Stickstoffatome abgesättigt. Dagegen werden die Lithiumatome außerhalb von 18K6 von einem yldiidischen Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom des 18K6 sowie von zwei Yldiiden stabilisiert, die nur über die Stickstoffatome koordinieren. Die zwei unterschiedlich koordinierenden Yldiide zeigen unterschiedliche Eigenschaften in ihrer Struktur. Der P1–C1- und der C2–N1-Abstand verkürzen sich vom zweifach koordinierenden Yldiid zum einfach koordinierenden Yldiid, von 1.654(3) Å zu 1.642(3) Å und von 1.188(3) Å zu 1.171(3) Å. Ebenso nimmt der P1–C1–C2-Bindungswinkel von 121.9(2)° zu 131.2(3)° zu. Diese Ergebnisse sollen später mit den Ergebnissen anderen Yldiid-Kronenether-Addukten verglichen werden.

Zur Isolierung des Kaliumyldiids Y-K wurde Y-H in Et₂O mit KHMDS umgesetzt, wobei das Produkt aus der Reaktionslösung ausfiel und als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 84% isoliert werden konnte (Schema 3.1.5). Im Gegensatz zu den anderen Alkalimetallen erwies sich der Feststoff in NMR-spektroskopischen Studien als frei von KHMDS. Es ist somit das einzige Yldiid, das ohne

weitere Donoren isoliert werden konnte. Jedoch konnte die Verbindung nicht vollständig charakterisiert werden.

Schema 3.1.5. Synthese des Kalium-Yldiids Y-K.

Da ohne Zusatz weiterer Donoren keine Einkristalle der Kaliumverbindung erhalten werde konnten, wurden zum Züchten von für Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen 18K6 hinzugeben. Das erhaltene Kronenetheraddukt kristallisiert als Monomer in der triklinen Raumgruppe *P-*1, wobei sich in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige Moleküle befinden (Abb. 3.1.8). Daher wurden die Bindungslängen und -winkel aus den beiden unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit gemittelt.

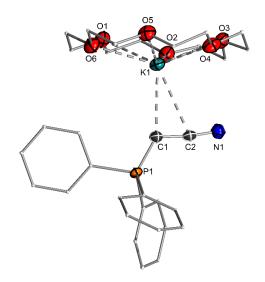


Abb. 3.1.8. Molekülstruktur von Y-K·18K6 im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.651(2), C1–C2 1.372(3), C2–N1 1.181(3), C1–K1 2.899(2), K1–N1 3.749(2), C2–K1 3.115(2), P1–C1–C2 122.3(2), C1–C2–N1 172.8(3).

Das Interessante der Molekülstruktur von Y-K·18C6 ist, dass das Kaliumatom neben dem Brückenkohlenstoff- auch an das Nitrilkohlenstoffatom koordiniert. Diese η^2 -Koordinierung ist bisher noch nie bei einem α -metallierten Nitril beobachten worden. Typischerweise zeigen diese entweder eine direkte Koordination an das Kohlenstoffatom oder an das Stickstoffatom. Die kurze K–C Bindung liegt bei 2.899(2) Å und die Längere bei 3.293(2) Å. Auch wenn die C–C–N-Einheit

leicht mit einem Winkel von 173.7(3)° zu dem Kaliumatom hingeneigt ist, liegt der K–N-Abstand mit 3.749(2) Å außerhalb von typischen K–N-Bindungslängen (2.77 Å –3.04 Å).^[80]

Auch in diesem Fall wurde **Y-K**·18K6 für weitere Analysen isoliert. Dazu wurde **Y-K** mit 18K6 in THF gelöst und mit Hexan ausgefällt (Schema 3.1.6.). Der ausgefallene Feststoff konnte in Ausbeuten von 20 % isoliert, aber nicht vollständig charakterisiert werden.

Schema 3.1.6. Synthese des Y-K·18K6.

Abschließend ist zu erwähnen, dass viele unterschiedliche Yldiide synthetisierte werden konnte (Schema 3.1.7). Die Farbe dieser Feststoffe ist normalerweise gelb. Eine Intensivierung der Farbe konnte mit dem Einsatz von Kronenethern beobachtet werden. Für Y-Na·15K5 wurden sogar rote Kristalle erhalten. Die Feststoffe sind in aromatischen etwas und in aliphatischen Lösungsmitteln nicht löslich. In THF ist jedes Yldiid löslich, so dass alle NMR- und IR-spektroskopischen Analysen in diesem Lösungsmittel durchgeführt wurden. Jedoch konnten alle Yldiide nicht vollständig charakterisiert werden. Alle Yldiide zersetzen sich mit jedem protischen Lösungsmittel und reagieren mit Wasser zu Y-H. Eine außergewöhnliche Eigenschaft dieser Cyanido-Yldiide und die Verbindungen, die Cyanido-Yldiide hergestellt aus den wurden, ist ihre Temperaturempfindlichkeit. In der Regel wurden Zersetzungen ab Temperaturen über 50°C über einen längeren Zeitraum beobachten. Somit konnte keine dieser Verbindung durch Umkristallisieren bei höheren Temperaturen aufgereinigt werden.

Schema 3.1.7. Übersicht der Synthese des Y-M und seiner Kronenether-Addukten.

3.1.2. Vergleich der spektroskopischen und kristallographischen Daten der dargestellten Yldiide

Tabelle 3.1.1. NMR- und IR-spektroskopische Daten von Y-H2 und Y-H und der Yldiiden (Y-M).

	δ _P [ppm]	δ _{C1} [ppm];	δ _□ [ppm];	ν̃(CN) [cm ⁻¹]	
	O _P [bbiii]	¹J _{PC} [Hz]	² J _{PC} [Hz]	(ATR)	(THF)
[Y-H ₂]Br	21.9	17.8; 54.8	112.2; 9.4	2250	
Y-H	23.2	-2.9; 135	124.7; 7.5	2137	2157
[(Y-Li)₃ (LiHMDS)₅]	-1.9	−3.4; br	134.4; 20.1		1989
Y-Li·12K4	-3.1	-2.6; 131.8	134.6; 12.6		1995
[(Y-Na) ₈ ·(NaHMDS) ₂]	-5.2	-5.4; 68.2	142.5; 12.6		2008
Y-Na·15K5	-10.9	-0.7; 72.7	141.1; 15.6		2023
Y-K	-10.5	0.83; 68.0	140.9; 14.4		2001
Y-K·18K6	-19.9	5.4; 59.2	137.3; 15.6		2014

Alle NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit den isolierten Verbindungen durchgeführt (Tabelle 3.1.1). Als einzige Ausnahme gilt Y-Li·(12K4), weil die Isolierung dieser Spezies nicht möglich war. Die Bildung der Yldiide ist deutlich mittels 31 P{ 1 H}-NMR-Spektroskopie durch eine starke Hochfeldverschiebung von δ_P = 23.2 ppm (Y-H) zu δ_P = -1.9 bis -19.9 ppm (Y-M) erkennbar. Die Verschiebung wird nicht nur durch die Natur des Metalls, sondern auch von zusätzlichen Lewisbasen in Form von Kronenethern beeinflusst. Das ist ein starkes Indiz dafür, dass die elektronische Struktur des Yldiids vom Metall abhängig ist. Der zusätzliche Einsatz von Kronenether schwächt die Bindung vom Yldiid zum Metall, so dass mehr Elektronendichte am Yldiid bleibt und es zu einer erneuten Hochfeldverschiebung kommt im Vergleich zu den freien Yldiiden. Betrachtet man das Signal des Brückenkohlenstoffatoms im 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum so verändert sich die Verschiebung kaum. Jedoch nehmen die Kopplungskonstanten vom Y-H zu Y-M ab. Dieser generelle Trend wurde auch bei Yldiiden von *Niecke* beobachtet, weil die s-Elektrondichte am Brückenkohlenstoffatom steigt und so die P-C-Bindung einen höheren p-Anteil erhält. $^{[71]}$

Ein zusätzlicher Indikator für die räumliche Struktur ist das Signal des Kohlenstoffatoms des Nitrils im 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum. *Fleming* et al. konnte zeigen, dass man über die Verschiebung zwischen N- und C-Koordination des Metalls in von α -metallierten Nitrilen unterscheiden kann. ^[81] Typischerweise zeigen N-koordinierte Nitrile Signale zwischen $\delta_{\rm C}$ = 140 und 157 ppm, während das Signal des Kohlenstoffatom in den entsprechenden C-metallierten Nitrilen bei höherem Feld zwischen $\delta_{\rm C}$ = 115 und 138 ppm zu finden ist. Jedoch liegen die erhaltenen Verschiebungen für **Y-M** im Grenz- und Zwischenbereich, sodass eine klare Aussage nicht getroffen werden kann (Abb.

3.1.9). Zusätzlich zeigen einige Molekülstrukturen im Festkörper sowohl *C-* als auch *N-* Koordination, so dass ein Rückschluss unmöglich scheint.

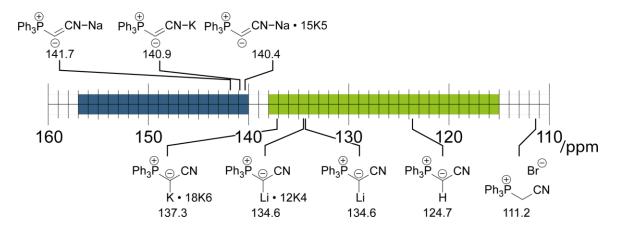


Abb. 3.1.9. ¹³C{¹H}-NMR-Verschiebungen des Kohlenstoffatoms des Nitrils von **Y-H₂**, **Y-H** und **Y-M**. Der blaue Bereich zeigt typische Verschiebung für *N*-Koordination und der grüne Bereich für *C*-Koordination.

Für die elektronische Struktur des Yldiids ist ebenfalls die CN-Streckschwingung ($\tilde{V}(CN)$) ein wichtiger Indikator. So wurden für [Y-H₂]Br und Y-H ATR-IR-Spektren aufgenommen, während IR-Spektren in THF von allen außer Verbindung [Y-H₂]Br aufgenommen werden konnte (Tabelle 3.1.1). Deutlich wurde eine Absenkung der CN-Streckschwingung bei jeder Deprotonierung beobachtet. Von Y-H₂ zu Y-H wird diese von 2250 zu 2137 cm⁻¹ und von Y-H zu Y-M zu durchschnittlich ungefähr 2000 cm⁻¹ kleiner. Da die Wellenzahl direkt mit der Bindungsenergie und so der Bindungsordnung proportional ist, nimmt diese ab, so dass in der CN-Bindung der Anteil der Doppelbindung gegen über der Dreifachbindung zunimmt. Die erhaltenen IR-Daten der Kronenetheraddukte zeigen eine leicht stärkere Bindungsordnung als für das donorfreie Yldiid. Das steht im Einklang mit den erhaltenen NMR-Daten, dass in diesem Fall mehr Elektronendichte am Brückenkohlenstoffatom vorhanden ist.

Für einen besseren Einblick in die räumliche und elektronische Struktur der Yldiide werden die erhaltenen Kristallstrukturen miteinander in der Tabelle 3.1.2 verglichen. Die Hauptunterschiede sind in der PCCN-Einheit zu finden.

Tabelle 3.1.2. Vergleich der Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Verbindungen [Y-H₂]Br, Y-H, Y-H·LiBr, [(Y-Li)₃·(LiHMDS)₅], [(Y-Li)₄·(18K6)]∞, Y-Na·15K5 und Y-K·18K6. Für Y-K·18K6 wurden die Bindungslängen und Winkel aus den beiden unabhängigen Molekülstrukturen gemittelt.

	P1–C1 [Å]	C1–C2 [Å]	C2-N1 [Å]	P1-C1-C2 [°]	C1-C2-N1 [°]
[Y-H ₂]Br	1.811(2)	1.453(2)	1.136(2)	112.1(1)	179.1(2)
Y-H	1.693(2)	1.388(3)	1.153(3)	123.0(2)	178.4(3)
Y-H·LiBr	1.704(2)	1.388(3)	1.158(3)	120.9(2)	178.2(2)
[(Y-Li) ₃ ·(LiHMDS) ₅]	1.666(2)	1.344(3)	1.188(2)	128.5(1)	172.7(2)
	1.691(2)	1.358(3)	1.181(3)	113.7(1)	174.6(2)
	1.681(2)	1.349(3)	1.183(3)	121.8(2)	174.3(2)
[(Y-Li) ₄ ·(18K6)]∞	1.654(3)	1.344(3)	1.188(3)	121.9(2)	173.7(3)
	1.642(3)	1.342(4)	1.171(3)	131.2(3)	171.9(3)
Y-Na·15K5	1.637(3)	1.370(5)	1.167(4)	125.3(3)	174.1(3)
Y-K·18K6	1.650(2)	1.377(3)	1.179(3)	120.9(2)	173.7(3)

Es wird deutlich, dass bei jeder Deprotonierung die P1–C1- und der C1–C2-Bindungen kleiner werden. Die P–C-Bindung verkürzt sich von 1.811(2) Å im Phosphoniumsalz zu durchschnittlichen 1.68 Å und die C1–C2-Bindungen von 1.453(2) Å zu durchschnittlichen 1.35 Å. Das ist ein Indiz, dass die C1–C2-Bindung einen stärkeren Doppelbindungscharakter aufweist. Im Gegensatz dazu wurde eine Verlängerung der C2–N1-Bindung von 1.136(2) Å zu 1.18 Å beobachtet. Diese steht für ein Abnehmen der Bindungsordnung. Insgesamt kann hieraus geschlossen werden, dass die C=C=N-Resonanzstruktur einen höheren Anteil als die C–C≡N-Resonanzstruktur hat (s. Abb. 2.1).

Beim Vergleich der P1–C1–C2-Winkel und der C1–C2–N1-Winkel wurde über die Deprotonierungen keine große Veränderung festgestellt. Da der P1–C1–C2-Winkel durchwegs von 180° abweicht, konnte gezeigt werden, dass die Heterocumulen-Resonanzstruktur (P=C=C) eine schlechte Beschreibung für die Yldiide ist. Überraschend ist jedoch, dass die CCN-Gruppe nie eine komplette Linearität zeigt. Der kleinste gemessene Winkel ist 171.9(3)° im einfachkoordinierenden Y-Li in der Struktur von [(Y-Li)₄-(18K6)]∞. Hier könnte man annehmen, dass die ylidische Resonanzstruktur ebenfalls einen Anteil an den vorliegenden Bindungsverhältnisse hat.

Beim Vergleich der Koordination der Metalle der Kronenetheraddukte [(Y-Li)₆·(15K5)₂], [(Y-Li)₄·(18K6)]_∞), Y-Na·15K5 und Y-K·18K6 fällt sofort auf, dass diese dem HSAB-Prinzip entspricht. Wenn Yldiide nur über eine Stelle an das Lithiumatom koordinieren, dann koordiniert das Stickstoffatom an das harte Lithiumatom. Deutlich wird dieser Trend bei den monomeren

Verbindungen. Ebenfalls koordiniert das harte Natriumatom an das harte Stickstoffatom und das weiche Kaliumatom an die weichen Kohlenstoffatome.

Insgesamt kann aus den gesammelten Daten geschlussfolgert werden, dass die C=C=N-Resonanzstruktur einen hohen Anteil an der elektronischen Struktur hat. Zudem sind die Koordinationsmodi des Metalls in den Molekülstrukturen der Yldiide zahlreich und komplex. So wurden sowohl *N*- als auch *C*-Koordinationen beobachtet und diese Koordination wurde sowohl durch die Natur des Metalls als auch durch zusätzliche Lewis-Basen beeinflusst. Dabei bevorzugen weiche Metalle deutlich die *C*-Koordination und harte Metalle eher die *N*-Koordination.

3.1.3. Reaktivität der Yldiide gegenüber Hauptgruppenelementverbindungen

Für die Untersuchung der Reaktivität der Yldiide und des Einflusses des Metalls diese wurden **Y-K** und **Y-Na** (als [(**Y-Na**)₈·(NaHMDS)₂]) verwendet, weil diese in hohen Ausbeuten isoliert werden konnten.

Zuerst wurde die Reaktion von Yldiiden mit Elektrophilen untersucht. Für die Fluorierung wurde als Reagenz *N*-Fluorobenzolsulfonimid (NFSI) verwendet, das formal eine Quelle von Fluorkation darstellt (Schema 3.1.8). Die gelbe Lösung entfärbte sich hierbei sofort und wurde im Laufe der Zeit braun. Um das gewünschte Hauptprodukt von den Nebenprodukten abzutrennen, wurden verschiedenste Aufarbeitungsschritte durchgeführt. Jedoch konnte das Produkt nicht sauber isoliert werden. Ebenfalls erbrachte die Durchführung mit variierten Reaktionsparametern wie Temperatur oder Lösungsmittel oder die Verwendung von **Y-Na** keine Verbesserung der Selektivität. Im 19 F{ 1 H}-NMR-Spektrum ist das Signal des Produkts stark Hochfeld-verschoben bei $\delta_{\rm F} = -277.5$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^{2}J_{\rm FP} = 55.9$ Hz. Diese Kopplungskonstante findet man wie zu erwarten im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum bei $\delta_{\rm P} = 15.7$ ppm ($^{2}J_{\rm PF} = 54.8$ Hz). Die anderen Signale konnten nicht zugeordnet werden. Daher konnte das Produkt nicht vollständig charakterisiert werden.

Schema 3.1.8. Syntheseversuch von Y-F.

Dennoch wurden Kristalle durch langsames Diffundieren von Pentan in eine THF-Lösung erhalten. Es handelte sich aber nicht um die Reinverbindung **Y-F**, sondern um einen Mischkristall von 69 % **Y-F** und 31 % **Y-H** (Abb. 3.1.10). Diese Mischung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Es ist neben dem fluorierten Yldiid von *Scherpf* das erste fluorierte Phosphor-Ylid in der CCDC Datenbank.

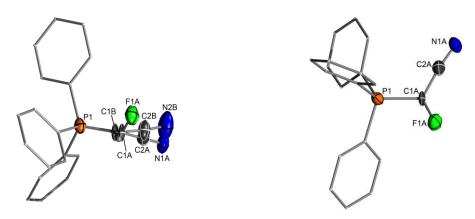


Abb. 3.1.10. Mischkristall von Y-H/Y-F (links) und Molekülstruktur von Y-F (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1A 1.796(4), C1A–C2A 1.397(12), C2A–N1A 1.137(10), C1A–F1A 1.349(8), P1–C1A–C2A 118.9(7), P1–C1A–F1A 112.6(5), F1A – C1A–C2A 119.7(6), C1A–C2A–N1A 173.2(13).

Die Besonderheit der Molekülstruktur von **Y-F** ist, dass das Fluoratom aus der P1–C1–C2-Ebene heraussteht (Abb. 3.1.11). Die Winkelsumme um das C1 Atom beträgt nicht 360° sondern 351.2(6)°. Dies ist mit der Bent'schen Regel zu erklären. Das Fluoratom erhöht den p-Anteil in dem Orbital des Brückenkohlenstoffatoms, sodass sich die Hybridisierung von sp² zu sp³ ändert. Diese Abstoßung des freien Elektronenpaares am Brückenkohlenstoffatom mit den p-Orbitalen des Fluoratoms ist auch als "special fluorine effect" bekannt.^[82] Der C1–F1-Abstand liegt mit 1.349(8) Å im Bereich einer normalen C_{sp2}–F-Bindung von 1.34 Å.^[83]



Abb. 3.1.11. Ausschnitte der Molekülstrukturen von Y-H (links) und Y-F (rechts).

Eine weitere Besonderheit stellt aber die P1–C1-Bindung dar. Sie ist die längste gemessene P1–C1-Bindung mit 1.796(4) Å in dieser Arbeit. Daraus wurde geschlossen, dass als Abgangsgruppe eher die Phosphoniumgruppe als das Fluoratom eliminiert. Somit kann Y-F besser als ein fluoriertes Carben beschreiben werden, das durch eine PPh₃-Gruppe stabilisiert wird (Abb. 3.1.12). Ein Beispiel für ein fluoriertes Carben, welches durch einen neutralen Liganden stabilisiert wird, ist das von *Veliks et al.* vorgeschlagene Intermediat 87.^[84]

$$\begin{bmatrix} \bigoplus_{Ph_3P} \bigcirc CN & Ph_3P \bigcirc CN \\ F & F \end{bmatrix}$$

$$Y-F$$

$$Ph_3P \bigcirc CN \qquad F$$

$$F$$

$$F$$

$$R7$$

Abb. 3.1.12. Resonanzstrukturen von **Y-F** (links) und das vorgeschlagene Intermediat **87** von *Veliks et al.* (rechts).

Die Reaktivität einer solchen Substanz würde die schwierige Isolierung erklären. Da die Struktur so interessant ist, wurde versucht das Produkt über einen anderen Syntheseweg zu isolieren. Die Reaktion von Y-H mit NFSI und anschließender Zugabe von NaH führte nicht zu dem gewünschten Produkt. Zudem wurde versucht das fluorierte Carben mit Cyclohexen abzufangen. Auch diese Reaktion war nicht erfolgreich (Schema 3.1.9).

Schema 3.1.9. Alternativer Syntheseversuch von **Y-F** und Abfangversuch des fluorierten Carbens.

Als nächstes wurde die Reaktivität der Yldiide mit Aldehyden untersucht. Als mögliche Reaktionen boten sich die *Wittig*-Reaktion oder die Kaskadenreaktion von *Corey* und *Bestmann*. Vorangegangene Arbeiten von *Scherpf* aus unserer Arbeitsgruppe zeigten jedoch, dass die Yldiide wegen ihrem starken σ - und π -Donorcharakter eine nukleophile Substitution am Aldehydkohlenstoff durchführen. Äußerst interessant war die Reaktion der Yldiide mit Pentafluorbenzaldehyd, so dass diese Reaktion mit den Yldiiden aus dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt werden soll.

Bei der Reaktion von Y-K mit Pentafluorbenzaldehyd in Toluol änderte sich die Farbe der Lösung von gelb nach braun (Schema 3.1.10). Die Reaktion war nicht selektiv, so dass anschließend eine säulenchromatographische Aufarbeitung durchgeführt wurde. Jedoch konnte das Produkt nur mit leichten Verunreinigungen isoliert werden. Es wurde vermutet, dass das Produkt mit dem Silica der Säule reagiert und sich so zersetzt. Die niedrigen Ausbeuten des unreinen Produkts ließen sich auch damit erklären, dass zusätzlich bei der Reaktion formal Kaliumpentafluorobenzol entsteht, das eine sehr starke Base ist und zu ungewünschten Nebenreaktionen führen kann. Eine weitere

Erklärung ist, dass sich ein Polymer bei der Reaktion gebildet hat, weil bei der Reaktion ein unlöslicher Feststoff ausfiel. Daher konnte das Produkt nicht vollständig charakterisiert werden.

Schema 3.1.10. Synthese von Y-CHO (links) und vermutetes Polymer (rechts).

Das gewünschte Produkt wurde als Hauptsignal im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_{P}=19.1$ ppm neben anderen Signalen beobachtet. Auch im ^{1}H -NMR-Spektrum ist das Wasserstoffatom der Aldehyd-Gruppe deutlich bei $\delta_{H}=9.43$ ppm ($^{3}J_{HP}=25.7$ Hz) zu erkennen. Daneben ist ein Signal bei $\delta_{H}=8.43$ ppm, das im Verhältnis 1:13 zum Produkt steht. Dasselbe Verhältnis zum Produkt wird auch für ein Signal bei $\delta_{P}=20.8$ ppm im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Es handelt sich dabei um das andere Rotationsisomere **Y-CHO-b** (Abb. 3.1.13). Die höhere Kopplungsrate der "trans"-Bindungsanordnung lässt sich durch die Karplus-Beziehung erklären. Ein weiteres Indiz für das Vorhandensein von Rotamere ist das Signal des Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe im $^{13}C\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum. Hier werden für **Y-CHO-a** ein Signal bei $\delta_{C}=185.9$ ppm ($^{2}J_{CP}=2.6$ Hz) und für **Y-CHO-b** bei $\delta_{C}=183.2$ ppm ($^{2}J_{CP}=18.6$ Hz) beobachtet.

Abb. 3.1.13. Rotationsisomere von Y-CHO.

Ein Einkristall wurde durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung erhalten (Abb. 3.1.14). Der Kristall besteht nur aus dem Rotamer **Y-CHO-a**, welches im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *I*2/a kristallisiert.

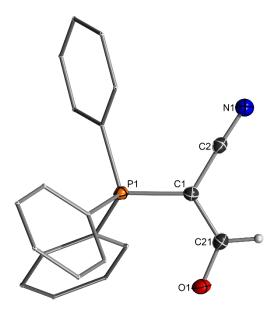


Abb. 3.1.14. Molekülstruktur von **Y-CHO-a** im Festkörper (alle Wasserstoffatome bis auf das Aldehyd-Wasserstoffatom wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.7558(12), C1–C2 1.4217(16), N1–C2 1.1545(16), C1–C21 1.4156(16), C2–C1–P1 119.29(8), N1–C2–C1 177.49(12), N1–C2–C1 177.49(12), C21–C1–C2 118.58(11), C21–C1–P1 121.86(9), O1–C21–C1 125.83(11).

Das **Y-CHO-a** die dominierende Spezies ist, lässt sich nur durch elektrostatische Anziehung des partiell negativ geladenen Sauerstoffatoms mit dem positiv geladenen Phosphoratom erklären.

Zusammenfassend konnten gut die σ - und π -Donoreigenschaften und die dadurch entstehende Nukleophile der Yldiide beobachten werden. Es konnte bei diesen Reaktionen keinen Unterschied in der Reaktivität der unterschiedlichen Yldiide (**Y-K** und **Y-Na**) beobachtet werden.

3.2. Ylid-stabilisierte Silylium- und Phospheniumionen^b

Die Darstellung von Silyliumkationen wurde erstmals 1975 von *Corey* durch Hydridabstraktion nach der Bartlett-Condon-Schneider-Reaktion durchgeführt.^[87] 1992 wurde von *Kira et al.* eine alternative Syntheseroute mit schwach koordinierenden Anionen vorgestellt.^[88] Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Reaktion so maßgebend vereinfachte, sodass *Lambert et al.* mehrere unterschiedliche R₃Si⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ Salze synthetisieren und sogar die erste Kristallstruktur eines Silyliumkations (Et₃Si⁺[B(C₆F₅)₄]⁻) erhalten konnte.^[89] Systematisch untersuchte 2019 *Östreich et al.* das Silyliumkation in Abhängigkeit des Substituenten nämlich des Wasserstoffatoms. Es wurde ein Borcluster für die Stabilisierung verwendet. Einer der interessanteren Ergebnisse war, dass Silylium- und Carbeniumionen trotz der Nähe im Periodensystem unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.^[90] Die Forschung heutzutage beschäftig sich mit dem Einsatz der Silyliumkationen in Katalysen aufgrund der hohen Lewis-Acidität. So werden Silyliumkationen katalytisch als Lewissäure in Diels-Alder-Reaktionen^[91] oder z.B. als Katalysator für C–F-Bindungsaktivierung^[92] verwendet. Daher sollen zuerst Ylidsubstituierte Halogensilane dargestellt werden und diese anschließend mit schwach koordinierenden Anionen zu Silyliumkationen umgesetzt werden.

Das Ylid-substituierte Halogensilan wurde durch eine nukleophile Substitution von Diphenyldichlorosilan mit **Y-K** synthetisiert (Schema 3.2.1). Das Produkt fiel als farbloser Feststoff in Toluol in Ausbeuten von 54 % aus. Neben dem Signal bei δ_P = 25.8 ppm im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurde im $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein schwaches Dublett bei δ_{Si} = 7.6 ppm ($^2J_{SiP}$ = 19.4 Hz) beobachtet.

Schema 3.2.1. Synthese von Y-SiPh₂Cl.

Durch das Diffundieren von Hexan in eine Toluol-Lösung wurden Kristalle von **Y-SiPh₂Cl** erhalten, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 3.2.1). Alle Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

-

^b Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert: C. Schwarz, T. Scherpf, I. Rodstein, J. Weismann, K. S. Feichtner, V. H. Gessner, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 621–626. Copyright 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

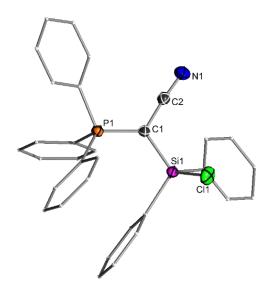


Abb. 3.2.1. Molekülstruktur von **Y-SiPh₂Cl** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.7179(16), N1–C2 1.152(2), C1–C2 1.409(2), C1–Si1 1.8197(16), C11–Si1 2.0818(6), C2–C1–P1 119.85(12), N1–C2–C1 175.23(18), C2–C1–Si1 114.86(12), C1–Si1–Cl1 109.65(6).

Für die Herstellung des Ylid-stabilisierten-Silyliumkations wurde versucht das Chlorid in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit AlCl₃, Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (NaBAr^F₄) und Natrium-tetrakis[3,5-bischlorophenyl]borat NaBAr^{Cl}₄ zu abstrahieren (Schema 3.2.2). Während bei AlCl₃ keine Reaktion beobachtet wurde, verliefen die Reaktion mit NaBAr^F₄ und NaBAr^{Cl}₄ nicht selektiv.

$$X = BAr^{F_{4}/BAr^{Cl}_{4}/AlCl_{4}}$$

$$X = BAr^{F_{4}/BAr^{Cl}_{4}/AlCl_{4}}$$

$$AlCl_{3}$$

$$AlCl_{3}$$

$$AlCl_{3}$$

$$AlCl_{3}$$

$$Ar^{F}$$

$$SiPh_{2}Cl$$

$$Ar^{F}$$

$$Ar^{Cl}$$

Schema 3.2.2. Syntheseversuch von Y-SiPh2+.

Neben den Silyliumkationen sollten auch Phospheniumkationen dargestellt werden. Es wurde sich dabei an *Bertrand et al.* orientiert, der schon bei Verbindung **11** zeigen konnte, dass Yldiide direkt mit Chlorphosphanen umgesetzt werden können.^[20] Ausgehend davon wurden die Syntheserouten für Ylid-stabilisierte Chlorphosphane in Schema 3.2.3 aufgestellt.

Schema 3.2.3. Syntheseroute der Ylid-stabilisierten Chlorphosphane.

Zuerst wurden Y-PPhCl und Y-PCyCl durch ähnliche Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese der Silyliumkationen dargestellt. Y-K wird hierbei mit Dichlorphenylphosphan bzw. Dichlorcyclohexylphosphan in Toluol umgesetzt (Schema 3.2.3). Beide Verbindungen konnten als farblose Feststoffe isoliert werden. Da bei der Synthese von Y-PCyCl erhebliche Mengen von Y2-PCy mit hergestellt wurden, sind die Ausbeute bei dieser Reaktion sehr niedrig.

Für beide Verbindungen wurden im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts beobachtet. Zur Vereinfachung wird der Begriff "zentrales Phosphoratom" (P_z) für das Phosphoratom eingeführt, an das ein Ylid bzw. mehrere Ylide gebunden sind (Abb. 3.2.2). Bei diesen Ylid-substituierten Chlorphosphan ist das zentrale Phosphan das chlorierte Phosphan, das im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum deutlich höher als die Phosphoniumgruppe verschoben ist. Für die Verbindung **Y-PPhCI** wurden die Signale bei δ_P = 106.3 ppm und bei δ_P = 27.4 ppm ($^2J_{PP}$ = 142.8 Hz) und für Verbindung **Y-PCyCI** bei δ_P = 123.3 ppm und bei δ_P = 27.5 ppm ($^2J_{PP}$ = 123.2 Hz) beobachtet.

Abb. 3.2.2. Erläuterung des Begriffs des zentralen Phosphoratoms.

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **Y-PPhCl** in DCM, bzw. durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von **Y-PCyCl** in Toluol wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 3.2.3). **Y-PPhCl** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 und **Y-PCyCl** im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*na2₁.

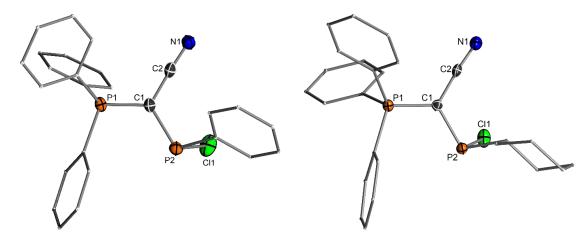


Abb. 3.2.3. Molekülstruktur von **Y-PPhCI** (links) und Molekülstruktur von **Y-PCyCI** (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **Y-PPhCI**: P1-C1 1.7288(16), C1-C2 1.415(2), N1-C2 1.156(2), P2-C1 1.7631(17), P2-Cl1 2.1439(7), C2-C1-P1 118.47(12), N1-C2-C1 176.75(18), C2-C1-P2 119.03(12), C1-P2-Cl1 103.32(6), C21-P2-Cl1 97.33(6), **Y-PCyCI**: P1-C1 1.726(3), P2-C1 1.777(3), N1-C2 1.158(4), C1-C2 1.406(4), Cl1-P2 2.1392(9), C2-C1-P1 120.37(19), N1-C2-C1 175.4(3), C2-C1-P2 119.2(2), C1-P2-Cl1 101.81(9), C21-P2-Cl1 97.93(9).

Für die Darstellung von Phosphorkationen wurde versucht **Y-PPhCl** mit AlCl₃, NaBAr^F₄ und NaBAr^{Cl}₄ umzusetzen. Die Reaktion mit AlCl₃ führt zu einem unlöslichen Feststoff. Die Reaktionen mit NaBAr^F₄ und NaBAr^{Cl}₄ führten wieder zu einer Vielzahl an Produkten. Da im Bereich der kationischen Spezies sowohl mit Silizium- als auch mit Phosphor-Verbindungen keine schnellen erfolgreichen Ergebnisse erzielt wurden, hat sich der Fokus dieser Forschung auf andere Bereiche verschoben.

Ebenfalls wurde die Reaktion von Y-K mit Phosphortrichlorid in Toluol durchgeführt (Schema 3.2.3). Das Produkt zeigt im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum ebenfalls zwei Dubletts. Für diesen Fall wurde wie zu erwarten eine starke Tieffeldverschiebung für das zentrale Phosphoratom bei δ_P = 170.4 ppm gemessen. Das Signal des Phosphoniums zeigt sich wie erwartet bei δ_P = 22.6 ppm ($^{2}J_{PP}$ = 164.1 Hz). Durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte Lösung von Y-PCl₂ in DCM wurden farblose Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 3.2.4). Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$.

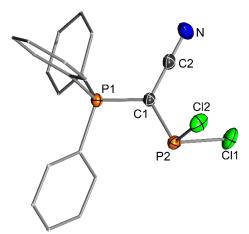


Abb. 3.2.4. Molekülstruktur von **Y-PCl₂** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.7391(13), C1–C2 1.4116(18), N1–C2 1.1505(19), C1–P2 1.7419(13), C1–P2 2.0862(5), Cl2–P2 2.1158(5), C2–C1–P1 117.50(9), N1–C2–C1 179.42(15), C2–C1–P2 122.05(10), C1–P2–Cl1 101.04(4), C1–P2–Cl2 103.56(5), Cl1–P2–Cl2 94.08(2).

Mit einem weiteren Äquivalent von Y-K kann aus Y-PCl₂ die Verbindung Y₂-PCl dargestellt werden. Alternativ würde ebenfalls die Reaktion von Y-K mit einem halben Äquivalent Phosphortrichlorid funktionieren (Schema 3.2.4). Jedoch ist hierbei die Umsetzung unselektiver.

Schema 3.2.4. Synthese und Alternativsynthese von Y-PCl₂.

Beide Reaktionen laufen jedoch nicht selektiv zum Produkt ab. Eine Dissoziation des Chlorids wie von *Schmidpeter* beschrieben konnte nicht beobachtet werden. [93,94] Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum wurde das Produkt durch ein Triplett bei δ_P = 112.4 ppm für das zentrale Phosphoratom erkannt. Das dazugehörige Signal des Phosphoratoms der Phosphoniumgruppe zeigt sich wie gewohnt bei δ_P = 24.8 ppm ($^{2}J_{PP}$ = 168.0 Hz). Jedoch sind im Spektrum auch **Y-H2** und **Y-H** zu erkennen. Beide Verbindungen wurden zusätzlich durch die charakteristischen Verschiebungen von δ_H = 6.45 ppm (d, $^{2}J_{HP}$ = 15.2 Hz) und δ_H = 1.54 ppm im 1 H-NMR-Spektrum identifiziert. Das Gegenion für das Phosphoniumsalz [**Y-H2**]Cl muss ein Chlorid sein. Die Bildung der beiden protonierten Spezies wurde vorerst durch Restwassermengen in dem Lösungsmittel THF vermutet. Leider konnten durch ähnliche Löslichkeit in diversen Lösungsmitteln die Produkte nie voneinander getrennt werden.

Des Weiteren, konnte beobachtet werden, dass je länger die Aufarbeitungen durchgeführt wurden, sich das gewünschte Produkt zersetzte. Es entstanden fünf neue Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, die Kopplungen untereinander und über unterschiedliche Bindungen zeigten. Von dieser Spezies konnte kein Einkristall erhalten werden. Dennoch konnte durch Diffusion von Pentan in das Produktgemisch in eine DCM-Lösung Kristalle von Y₂-PCI und [Y-H₂]CI erhalten werden. Unter einem Mikroskop wurden die Kristalle getrennt und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Y₂-PCI kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pna2₁ (Abb. 3.2.5).

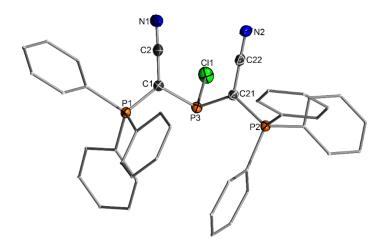


Abb. 3.2.5. Molekülstruktur von **Y-PCl₂** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.732(2), C1–C2 1.404(4), N1–C2 1.157(4), P2–C21 1.730(2), C21–C22 1.411(3), N2–C22 1.163(3), P3–C1 1.777(2), P3–C21 1.774(2), Cl1–P3 2.1460(8), C2–C1–P1 115.88(18), N1–C2–C1 178.7(3), C22–C21–P2 115.97(17), N2–C22–C21 179.4(3), C2–C1–P3 124.60(18), C22–C21–P3 123.49(17), C1–P3–Cl1 99.83(8), C21–P3–Cl1 100.39(8).

Das Interessante an der Molekülstruktur ist, dass beide CN-Gruppen in dieselbe Richtung zeigen, das zu einem höheren Dipolmoment führen müsste und wahrscheinlich eher energetisch ungünstiger ist. Beim Vergleichen der Bindungslängen und -winkel des PCP-Motives wurden keine merkliche Veränderung beobachtet (Tabelle 3.2.1). Einzig bei der P–Cl-Bindung fällt auf, dass sich durch den Austausch eines Chlorids durch einen elektronenreichen Substituten die Bindung leicht verlängert. Auch wenn eine Schwächung der P–Cl-Bindung beobachtet wurde, war diese nicht so stark wie die von Verbindungen von *Schmidpeter*. ^[94] So wurde Beispielsweise von Verbindung Y_{Me}PCl₂ eine länger P–Cl-Bindungslänge von 2.188(1) Å ermittelt.

Tabelle 3.2.1. Vergleich der Bindungslängen [Å] und −winkel [°] der Verbindungen Y-PCl₂ , Y-PPhCl , Y-PCyCl
und Y_2 -PCI (Sortiert aufsteigend der Bindungslänge von P_z -CI).

	P1–C1 [Å]	C1–C2 [Å]	C2–N1 [Å]	Pz–Cl [Å]	P1-C1-C2 [°]	C1-C2-N1 [°]
Y-PCl ₂	1.739(1)	1.412(2)	1.151(2)	2.0862(5) 2.1158(5)	117.50(9)	179.4(2)
Y-PCyCl	1.726(3)	1.406(4)	1.158(4)	2.1392(9)	120.37(19)	175.4(3)
Y-PPhCl	1.729(2)	1.415(2)	1.156(2)	2.1439(7)	118.47(12)	176.8(2)
Y ₂ -PCI	1.732(2) 1.730(2)	1.404(4) 1.411(3)	1.157(4) 1.163(3)	2.1460(8)	115.88(18) 115.97(17)	178.7(3) 179.4(3)

Als Alternativsynthese wurde versucht das iodierte Ylid-substituierte-Halogenphosphan darzustellen. Bei der Reaktion von Phosphortriiodid mit 2 Äq. Y-K in THF wurde nicht das gewünschte Produkt Y₂-PI im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet (Schema 3.2.5). Stattdessen wurden eine Vielzahl von Phosphorsignalen, die untereinander Kopplungen zeigten und Y-H₂ beobachtet. Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte DCM-Lösung wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 3.2.6). Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*na21. Leider war der Kristall nur von geringer Qualität, so dass keine Bindungslängen diskutiert werden können.

Schema 3.2.5. Synthese von Y2-PI.

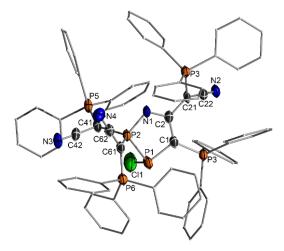


Abb. 3.2.6. Molekülstruktur von **89** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die asymmetrische Einheit enthält ein positiv geladenes Zersetzungsprodukt **89**, **Y-H**₂, zwei lodide als Gegenionen und Lösungsmittel. Das Zersetzungsprodukt **89** besteht aus einem PPNCC-Fünfring. Überraschenderweise ist an eines dieser Phosphoratome ein Chlorid gebunden. Dieses Chlorid kann nur aus dem DCM kommen. Das andere Phosphoratom im Ring stammte von dem gewünschten Produkt, das das lod verliert. Ebenfalls interessant ist die C–C-Bindung eines Brückenkohlenstoffatoms mit einem Kohlenstoffatom der Cyanido-Gruppe. Beim Vergleichen der Struktur mit den NMR-Daten aus dem Zersetzungsprodukt von **Y**₂-**PCI** fällt auf, dass die Daten übereinstimmen (Abb. 3.2.7). Daher wird vom selben Zersetzungsprodukt ausgegangen.

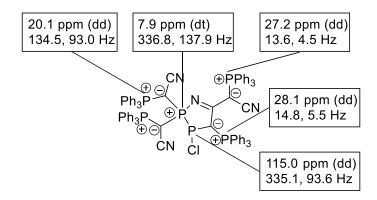


Abb. 3.2.7. Zuordnung des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums des Zersetzungsprodukts von **Y**₂-**PCI** mit der erhaltenen Struktur von **89.**

Schmidpeter konnte ähnliche Nebenprodukte bei der Reaktion mit Dihalogenphosphane beobachten und stellte dafür einen Mechanismus auf.^[95] Jedoch liegt bei der Zersetzung von Y₂-PCI das Dihalogenphosphan nicht mehr in der Lösung vor, so dass diese Route nicht möglich ist. Der Mechanismus zum dem Zersetzungsprodukt scheint sehr komplex zu sein. So müssen eine C–C-Bindungsknüpfung und ein Ringschluss stattfinden. Ebenfalls muss bei dem Phosphoratom, das im Fünfring sitzt und an dem ein Chloratom gebunden ist, ein Ylid anstelle eines Halogens abgehen. Dies scheint sehr unrealistisch.

Schema 3.2.6. Vermuteter Mechanismus des Zerfalls von Y2-PX (X= I, CI).

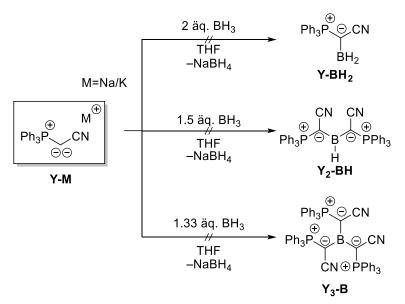
Als erstes kommt es zu einer Schwächung der P–X-Bindung oder sogar zu einer Dissoziation des Halogens von Y₂-PX. Die nukleophilste Stelle ist das Stickstoffatom der Nitril-Gruppe, das an das gebildete Phosphorkation bindet. Nach einer neuen Addition von Y-H, deprotoniert ein weiteres Y-H als Hilfsbase das Zwischenprodukt. Dann kommt es zum Ringschluss. Obwohl jetzt das Chlorid eine gute Abgangsgruppe ist, muss für die Entstehung des Produkts 89 das Ylid abgetrennt werden, das würde nur dann Sinn ergeben, wenn das Ylid protoniert wird.

3.3. Ylid-stabilisierte Borverbindungen

Borverbindungen sind bekannt für ihren Elektronenmangel und neigen zu Addukt-Bildungen oder Oligomerisierungen. Borkationen haben durch einen zusätzlichen Elektronenmangel eine noch verstärkte Reaktivität. Es gibt drei Klassen von Borkationen (Abb. 3.1.1): Borinium-Kationen sind zweifach-koordinierte Verbindungen mit zwei unbesetzten p-Orbitalen, während die dreifach-koordinierten Borenium- und vierfach-koordinierten Boronium-Kationen zusätzlich durch neutrale Donorliganden stabilisiert werden. [96] In der Literatur werden vor allem Borenium-Kationen in einer Vielzahl von Katalysen verwendet. [97] Beispielsweise können sie als Oxazaborolidine in asymmetrischen Diels-Alder-Reaktionen verwendet werden. [98] NHC-Borenium-Kationen können Wasserstoff aktivieren und Doppelbindungen hydrieren [99] und als Reagenz in einer enantioselektiven Reduktion von Ketonen verwendet werden. [100]

Abb. 3.3.1. Klassen von Borkationen.

Für die Synthese eines Ylid-substituierten Boriniumkations (Y₂-B⁺) wurde versucht Y₂-BH über die Syntheseroute von *Scherpf* aus unserer Arbeitsgruppe herzustellen (Schema 3.3.1).^[53] Jedoch führte diese Reaktion zu keinem selektiven Produkt. Ebenfalls wurden die Äquivalente angepasst um einfach- oder dreifach-substituierte Borane darzustellen. Diese Reaktionen führten ebenfalls zu keinem selektiven Produkt.



Schema 3.3.1. Syntheseversuch von Y2-BH.

Daher musste aufbauend auf den Ergebnissen von *Bestmann et al.* eine längere Syntheseroute verfolgt werden (Schema 3.3.2).^[52] Schematisch besteht diese Syntheseroute aus drei Hauptmotiven: 1) Addition von BH₃, 2) Abstraktion des Brücken-Wasserstoffatoms und 3) Abstraktion des Bor-Wasserstoffatoms. Dieser Ablauf sollte ein zweites Mal wiederholt werden, um Y₂-BH darzustellen.

Schema 3.3.2. Alternative Syntheseroute für Y2-BH.

Die Synthese von YH-BH₃ erfolgte nach der Literaturvorschrift von *Bestmann et al.* Dazu wurde Y-H mit Dimethylsulfid-Boran umgesetzt (Schema 3.3.3). Das Produkt konnte als weißer Feststoff in Literaturausbeuten erhalten werden (85 % Lit: 86 %). Das Signal des Produktes erfährt im Vergleich zum Edukt Y-H im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum eine leichte Tieffeldverschiebung zu δ_P = 28.8 ppm. Im 11 B-NMR-Spektrum ist das Signal des Produktes bei δ_B = -28.0 ppm mit einer Kopplungskonstante $^{1}J_{BH}$ = 94.7 Hz zu den Wasserstoffatomen erkennbar. Charakteristisch für das Produkt ist das Signal des Brückenwasserstoffatoms bei δ_H = 3.32 ppm. Es zeigt sowohl eine Kopplung mit dem Phosphoratom ($^{2}J_{HP}$ = 15.7 Hz) als auch mit Boratom ($^{3}J_{HB}$ = 5.2 Hz). Aufgrund des Quadrupolmoments und den unterschiedlichen Spinmultiplizitäten der $^{11/10}$ B-Isotopen ist das Signal stark verbreitet. Diese Eigenschaften des Boratoms verbreitern ebenfalls das Signal des Brückenkohlenstoffatoms im 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum bei δ_C = 12.1 ppm (d, $^{1}J_{CP}$ = 31.9 Hz).

Schema 3.3.3. Synthese von YH-BH3 und Y-BH3Li.

Durch Diffusion von Hexan in eine gesättigte THF-Lösung wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 3.3.2). **YH-BH**₃ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem

in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül, das über die NCCBH₃-Gruppe fehlgeordnet ist. Die Fehlordnung hat unterschiedliche Auswirkungen auf die Bindungslängen und -winkel, so dass diese nicht gemittelt werden.

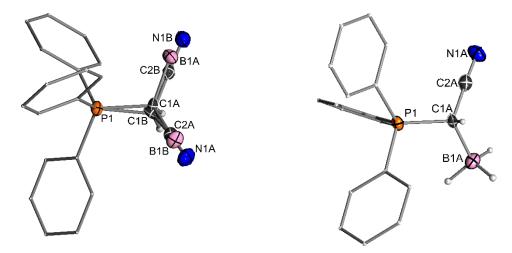


Abb. 3.3.2. Fehlordnung (links) und Molekülstruktur (rechts) von YH-BH₃ im Festkörper (einige Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1A−P1 1.847(9), C1A−C2A 1.426(12), N1A−C2A 1.143(6), C1A−B1A 1.685(12), C2A−C1A−P1 110.3(7), N1A−C2A−C1A 176.5(8), C2A−C1A−B1A 113.7(7), C1B−P1 1.72(2), C1B−C2B 1.47(2), N1B−C2B 1.169(8), C1B−B1B 1.72(2), C2B−C1B−P1 109.2(13), N1B−C2B−C1B 178.4(10), C2B−C1B−B1B 106.2(14).

Als nächster Schritt wurde die Synthese von Y-BH₃M mit den Basen nBuLi, NaH und KH untersucht. Zuerst wurde Y-BH₃Li nach der Literaturvorschrift von Bestmann et al. synthetisiert (Schema 3.3.3). [52] Das Produkt ist ein gelber Feststoff und die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein. Jedoch konnte vermutlich wegen den oben genannten Eigenschaften des Boratoms das Signal des Brückenkohlenstoffatoms nicht im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet werden. Das Signal des Phosphoratoms im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum erfährt Hochfeldverschiebung höheren eine wegen der Elektronendichte Brückenkohlenstoffatom zu δ_P = 20.8 ppm. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wurde ein Signal bei δ_B = −27.4 ppm (¹J_{BH} = 87.6 Hz) beobachtet. Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 3.3.3). Y-BH₃Li kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁/c als inversionssymmetrisches Dimer, wobei die asymmetrische Einheit nur ein halbes Molekül enthält. Die asymmetrische Einheit des Kristalls von Bestmann enthält das Dimer und dieses kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1. Das zentrale Strukturmotiv bildet einen Li₂N₂-Vierring, wobei die Lithiumatome von jeweils zwei weiteren THF-Molekülen koordiniert werden.

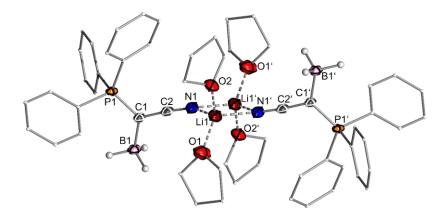
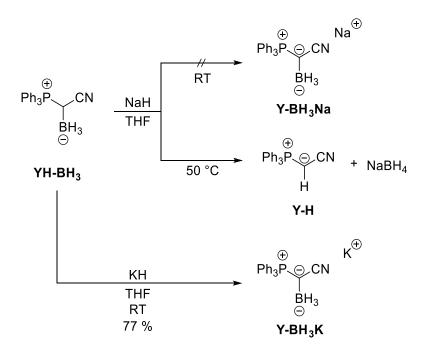


Abb. 3.3.3. Die Molekülstruktur (rechts) und das Dimer (links) von **Y-BH₃Li** im Festkörper (einige Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.7028(14), C1–C2 1.364(2), N1–C2 1.179(2), C1–B1 1.657(2), N1–Li1 2.028(4), C2–C1–P1 118.01(11), N1–C2–C1 175.20(16), C2–C1–B1 119.15(12), C2–N1–Li1 137.44(19).

Als nächstes wurde versucht **Y-BH₃Na** darzustellen. Dafür wurde **YH-BH₃** mit NaH in THF versetzt (Schema 3.3.4). Bei RT findet keine Reaktion statt. Wenn die Lösung auf 50 °C erhitzt wird, spaltet sich BH₃ ab und es entsteht NaBH₄. Die Entstehung von NaBH₄ kann aus seinem typischen Signal bei $\delta_{\rm H} = -0.51$ im 1 H-NMR-Spektrum geschlossen werden. Dieses Signal besteht aus einem Quartett (q, $^{1}J_{\rm H11B} = 84.2$ Hz) und einem Septett (sep, $^{1}J_{\rm H10B} = 27.2$ Hz), die durch eine Kopplung mit dem 11 B- bzw. 10 B-Isotop entsteht. Auf weitere Darstellungsversuche wurde wegen Zeitmangels verzichtet.



Schema 3.3.4. Syntheseversuch von Y-BH₃Na und Synthese von Y-BH₃K.

Als letztes wurde die Darstellung für **Y-BH₃K** untersucht. Die Reaktion von KH und **YH-BH**₃ in THF führt im Gegensatz zu NaH selektiv zu dem gewünschten Produkt (Schema 3.3.4). Das Produkt fällt als gelber Feststoff in Ausbeuten von 77 % aus. Einige spektroskopische Daten konnten wegen der schlechten Löslichkeit nicht in THF aufgenommen werden. Dieses Problem konnte mit d₃-MeCN ausgeglichen werden. Allerdings reagiert **Y-BH₃K** langsam über die Zeit mit MeCN, so dass kein sauberes 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Im 31 P{ 1 H}-NMR- und im 11 B-NMR-Spektrum sind ähnliche Verschiebungen von δ_P = 19.3 ppm (d₈-THF; δ_P = 21.0 ppm in d₃-MeCN) und δ_B = -26.7 ppm ($^{1}J_{BH}$ = 85.8 Hz, d₃-MeCN) wie bei **Y-BH₃Li** zu beobachtet. Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung mit dem Einsatz von 18K6 wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 3.3.4). **Y-BH₃K**·18K6 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ /c. Jedoch konnte das Produkt nicht vollständig charakterisiert werden.

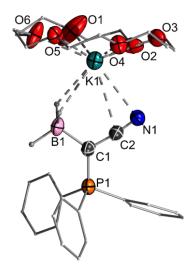


Abb. 3.3.4. Molekülstruktur von **Y-BH₃K·1**8K6 im Festkörper (Einige Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.694(6), C1–C2 1.393(7), N1–C2 1.170(7), B1–C1 1.660(8), K1–N1 3.159(5), K1–C2 3.312(5), K1–B1 3.362(7), C2–C1–P1 119.7(4), N1–C2–C1 175.4(6), C2–C1–B1 114.9(5).

Die Molekülstruktur von Y-BH₃K·18K6 zeigt deutlich, dass das Kaliumatom sowohl durch die Hydride des Boratoms als auch durch eine η^2 -Koordinierung des CN stabilisiert wird. Der K-N-Abstand ist mit 3.159(5) Å nun deutlich kleiner als die gemessene Bindung von Y-K·18K6 (3.749(2) Å). Ein vergleichbares Strukturmotiv wurde in der polymeren Kristallstruktur der Verbindung 90 von *Izod et al.* beobachtet.^[101] So ist die K-B-Bindung mit 3.340(7) Å ähnlich lang wie von Y-BH₃K·18K6 mit 3.362(7) Å. Im Gegensatz dazu ist der K-C-Abstand von Y-BH₃K·18K6 mit 3.312(5) Å länger als von Verbindung 90 (3.018(5) Å), das nochmals die η^2 -Koordinierung hervorhebt.

Abb. 3.3.5. Verbindung 90 von Izod et al.

Beim Vergleichen der Molekülstrukturen von Y-BH₃K·18K6 und Y-BH₃Li werden Gemeinsamkeiten zu den Yldiiden beobachtet. Die Koordination des Metalls ist abhängig von seiner Natur. Interessant ist, dass das Lithiumatom nur an dem Stickstoffatom koordiniert. Mehrere Verbindungen von *Knizek et al.* zeigen, dass auch das Lithiumatom an die Wasserstoffatome des Boratoms koordinieren kann. Beim Vergleichen der Bindungslängen und -winkel der Molekülstrukturen YH-BH₃, Y-BH₃Li und Y-BH₃K·18K6 wurde abermals eine ähnliche Korrelationen wie bei den Yldiiden beobachtet (Tabelle 3.3.1). Bei der Deprotonierung von YH-BH₃ zu Y-BH₃M verkürzt sich die P1–C1-Bindung von durchschnittlichen 1.80 Å zu 1.70 Å und die C1–C2-Bindung von durchschnittlichen 1.45 Å zu 1.38 Å. Wieder im Gegensatz dazu steht eine leichte Verlängerung der C2–N1-Bindung von durchschnittlichen 1.15 Å zu 1.17 Å. Neu ist die Verkürzung der C1–B1-Bindung von durchschnittlichen 1.69 Å zu 1.66 Å. Diese Beobachtungen lassen sich mit der zu erwartenden höheren Elektronen-Dichte am Brückenkohlenstoffatom erklären. Bei den Bindungswinkeln werden keine großen Änderungen beobachtet.

Tabelle 3.3.1. Vergleich der Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der Verbindungen **YH-BH₃**, **Y-BH₃Li** und **Y-BH₃**K·18K6. (Für **YH-BH₃** werden beide Fehlordnungen angeben)

	P1–C1 [Å]	C1–C2 [Å]	C2–N1 [Å]	C1–B1 [Å]	P1-C1-C2 [°]	C1-C2-N1 [°]	C2-C1-B1 [°]
YH-BH₃	1.816(3)	1.448(10)	1.147(5)	1.699(10)	110.3(7)	176.5(8)	113.7(7)
	1.800(7)	1.447(13)	1.154(7)	1.690(13)	109.2(13)	178.4(10)	106.2(14)
Y-BH ₃ Li	1.703(1)	1.364(2)	1.179(2)	1.657(2)	118.0(1)	175.2(2)	119.2(1)
Y-BH₃K·18K6	1.694(6)	1.393(7)	1.170(7)	1.660(8)	119.7(4)	175.4(6)	114.9(5)

Als nächster Schritt wurde versucht ein Hydrid am Boratom von **Y-BH₃M** zu entfernen (M = Li, K). Da sich eventuell wieder ein Lithiumhalogen-Addukt wie bei **Y-H·**LiBr als Produkt bilden kann, wurde vorzugsweise mit **Y-BH₃K** gearbeitet. Für die Hydridabstraktion wurden zuerst Tritylsalze verwendet (Schema 3.3.5). Als Anionen wurden BF_4^- , $BAr^{F_4^-}$, $BAr^{Cl_4^-}$ und Cl^- verwendet. Jedoch führten die Reaktionen zu keinem selektiven Produkt. Bei der Verwendung von **Y-BH₃Li** wurden ähnliche Ergebnisse beobachtet. Auch die Reaktion mit Triethylboran (BEt₃) erbrachte keinen

Erfolg. Als einzige Ausnahme zeigt der Einsatz von Tris(pentafluorophenyl)boran (B(C_6F_5)₃) in THF eine selektive Reaktion. Als Produkt konnte eine farblose hoch viskose Substanz in geringen Ausbeuten (12 %) erhalten werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten keine aussagekräftigen, analytischen Daten erhalten werden. Im ¹¹B-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches wurde ein Dublett bei $\delta_B = -25.2$ ppm ($^1J_{BH} = 85.9$ Hz) beobachtet, das dem HB(C_6F_5)₃+ zugeordnet werden kann, das für eine Hydridabstraktion spricht. Es wird vermutet, dass das Produkt Oligomere ausbildet, weil die Nitril-Gruppe als Lewis-Base an das Boran koordinieren kann, und es deswegen zu den Problemen bei der Aufreinigung kommt. Weiterhin war es nicht möglich Einkristalle zu erhalten.

$$M = \text{Li/K} \qquad M = \text{K}$$

$$Ph_3P \bigcirc CN \qquad BEt_3 \qquad Ph_3P \bigcirc CN \qquad BH_3 \qquad Ph_3P \bigcirc CN \qquad Ph$$

Schema 3.3.5. Syntheseversuch von Y-BH₂.

Ebenfalls wurde versucht das Hydrid mit Borandimethylsulfid (BMS) zu abstrahieren, wie es bei anderen Reaktionen in der Literatur beschrieben ist.^[53] Jedoch entstand bei Reaktion nicht das gewünschte Produkt sondern Y-(BH₂)₂H. Daher mussten für einen vollständigen Umsatz 2 Äq. BMS verwendet werden (Schema 3.3.6). Für die Bildung von Y-(BH₂)₂H ergeben sich zwei mögliche Mechanismen. Entweder greift zuerst das Brückenkohlenstoffatom an BH₃ an und anschließend wird KBH4 frei oder es wird zunächst ein Hydrid auf ein BH₃ übertragen und schließend wird ein BH₃ vom Brückenkohlenstoffatom angegriffen. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 78 % erhalten werden. Die geringere Elektronendichte Brückenkohlenstoffatom führt zu einer Tieffeldverschiebung im $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum zu δ_{P} = 38.5 ppm. Das ist die tiefste gemessen Verschiebung für ein Phosphoratom der Phosphonium-Gruppe in dieser Arbeit. Im ¹¹B-NMR-Spektrum erkennt man ein breites Signal bei δ_B = -28.0 ppm. Deutlich lässt sich auch das Signal des Wasserstoffatoms in der 3z2e-Bindung im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta_{\rm H}$ = -1.65 ppm erkennen und wieder einmal konnte das Signal des Brückenkohlenstoffatoms im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Schema 3.3.6. Synthese von Y-(BH₂)₂H.

Durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 3.3.6). **Y-(BH₂)₂H** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$.

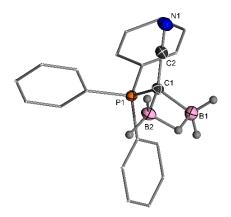


Abb. 3.3.6. Molekülstruktur von **Y-(BH2)**²**H** im Festkörper (Einige Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.7739(14), C1–C2 1.438(2), N1–C2 1.148(2), C1–B1 1.625(2), C1–B2 1.632(2), C2–C1–P1 113.61(10), N1–C2–C1 178.30(16), C2–C1–B1 115.60(12), C2–C1–B2 114.47(12), B1–C1–B2 71.29(10).

Das Hauptmotiv der Molekülstruktur ist der C(BH₂)₂H-Einheit. Dieses Strukturmotiv wurde ebenfalls von *Rivard* und *Mézailles* beobachtet.^[103] Bei der Verbindung **91** von *Mézailles* handelt es sich beim Grundgerüst um ein Methandiid, das wie schon in der Einleitung erwähnt ähnliche Eigenschaften aufweisen. So fallen ähnliche Bindungslängen und -winkel für die C1–B1-Bindung oder dem B1–C1–B1-Winkel beim Vergleich der beiden Strukturen an (Y-(BH₂)₂H: 1.625(2) Å, 71.29(10)°; **91**: 1.635(2) Å, 70.05(15)°).

Schema 3.3.7. Katalyse von CO₂ und BMS (links) und das Methandiid 91 von Mézailles (rechts).

Da das System von *Mézailles* als Katalysator in der Reaktion von Boranen in Form von BMS mit CO_2 dient, wurde ebenfalls untersucht, ob **Y-(BH₂)₂H** bessere Ergebnisse erzielt (Schema 3.3.7). Tatsächlich zeigte die erste Voruntersuchung nach 4 h bei RT im ¹¹B-NMR-Spektrum einen Umsatz des Edukts von 55 %. Nach 24 h wurde ein vollständiger Umsatz erreicht. Interessanterweise war im ¹¹B-NMR-Spektrum vor allem das Signal von Trimethoxyboroxin **92** (δ_B = 19.5 ppm) zu erkennen. Da das Signal sehr breit ist überlagert es mit dem Signal von Trimethoxyboran **93** (δ_B = 18.8 ppm), so dass ein eindeutiges Verhältnis nicht bestimmt werden konnte. *Mézailles* hingegen beobachte ein Verhältnis von 80 : 20 (**92** : **93**) und nach 24 h ebenfalls annährend vollständiger Umsatz (96 %). Aufgrund von Zeitmangel konnte weder die Probe noch weitere katalytische Aktivitäten näher untersucht werden.

3.4. Ylid-substituierte Phosphane und ihre Anwendung in Übergangsmetallkatalysen^c

3.4.1. Synthese der Ylid-substituierten Phosphane

Phosphane werden häufig sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung als Liganden in der homogenen Übergangsmetallkatalyse eingesetzt.^[104] Dies ist auf ihren einfache Synthese und ihren vorteilhaften elektronischen und sterischen Eigenschaften zurückzuführen, die durch Variation der Substituenten leicht justierbar sind. Neuere Studien haben auch ergeben, dass die richtige Wahl der Substituenten auch zu höheren Elektronen-Donorstärken führen kann, die mit der von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) vergleichbar sind.^[105,106] Da Ylid-substituierte Phosphane (YPhos) eine hohe Elektronendichte am Phosphan haben und nur wenig literaturbekannt waren, wurden Syntheserouten für die Darstellung einiger dieser Verbindungen nach Schema 3.4.1 erarbeitet.

Schema 3.4.1. Syntheserouten von Ylid-substituierten Phosphanen.

Die Synthesen erfolgten anlog zu denen der Chlorphosphane. Für die Darstellung von Y-PPh₂ und Y-PCy₂ wird Y-M (M = Na/K) mit den entsprechenden Äquivalenten der Monochlorphosphane Chlordiphenylphosphan und Chlordicyclohexylphosphan umgesetzt (Schema 3.4.1). Durch das Überschichten mit Pentan über eine gesättigte DCM-Lösung konnten die Produkte als farblose

-

^c Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert: T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12859-12864. Diese Arbeit ist lizenziert unter der CC BY-NC-ND 4.0 Lizenz. Um eine Kopie der Lizenz einzusehen, besuchen Sie: https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

Kristalle isoliert werden. Durch die Verwendung von Y-K anstatt Y-Na wurden die Ausbeuten um ca. 10 % auf 85 % (Y-Na: 77 %) für Y-PPh₂ und auf 89 % (Y-Na: 79 %) für Y-PCy₂ erhöht. Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum wurden zwei Dubletts für Y-PPh₂ bei δ_{P} = 28.2 ppm und δ_{P} = -16.3 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 146.8 Hz und für Y-PCy₂ bei δ_{P} = 27.6 ppm und δ_{P} = -11.3 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 135.7 Hz, beobachtet. Während das 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum von Y-PPh₂ keine Auffälligkeiten zeigt, beobachtet man für Y-PCy₂, dass die Kohlenstoffatome der Cyclohexyl-Gruppen unterschiedlich sind. Denn die Kohlenstoffatome innerhalb der Cyclohexyl-Gruppe sind diastereotopisch zueinander. Dieses Phänomen wurde ebenfalls von *Schraml et al.* untersucht. $^{[107]}$

Durch das Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung mit Pentan wurden Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 3.4.1). **Y-PPh**₂ kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 und **Y-PCy**₂ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C*2/c.

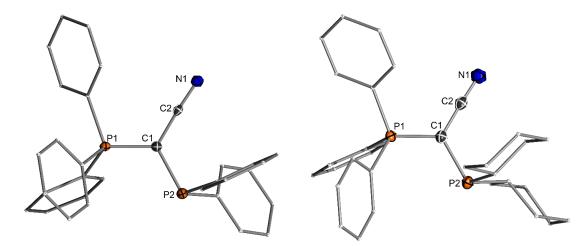


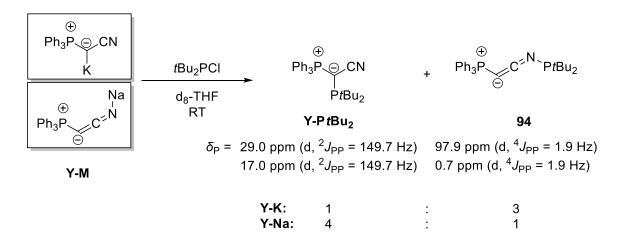
Abb. 3.4.1. Molekülstrukturen von **Y-PPh**₂ (links) und **Y-PCy**₂ (rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **Y-PPh**₂: P1–C1 1.7203(16), C1–C2 1.407(2), N1–C2 1.160(2), C1–P2 1.7997(16), C2–C1–P1 120.37(11), N1–C2–C1 176.50(16), C2–C1–P2 121.11(11), P1–C1–P2 118.13(9); **Y-PCy**₂: P1–C1 1.7163(14), C1–C2 1.398(2), N1–C2 1.161(2), C1–P2 1.8187(14), C2–C1–P1 117.64(10), N1–C2–C1 177.63(16), C2–C1–P2 121.66(10), P1–C1–P2 119.70(8).

Dieselben Reaktionsparameter wurden auch für die Darstellung von **Y-PtBu**₂ verwendet (**Y-M**; M = Na/K; mit Di-*tert*-butylchlorphosphan, tBu_2PCI). Jedoch wurden bei der Reaktion im ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ -NMR-Spektrum neben den zwei zu erwartenden Dubletts bei δ_P = 29.0 ppm und δ_P = 17.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^{2}J_{PP}$ = 149.7 Hz für **Y-PtBu**₂ zwei weitere Signale bei δ_P = 97.9 ppm und δ_P = 0.7 ppm beobachtet. Da die Integrale der beiden Signale gleich sind, lässt sich daraus schließen, dass es sich um eine Verbindung mit zwei weit entfernten Phosphoratome handelt, so dass deren Kopplungskonstante mit 1.9 Hz sehr klein ist. Im ${}^{1}H$ -NMR-Spektrum wurden zwei Dubletts im aliphatischen Bereich beobachtet, die dasselbe Verhältnis wie im ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ -NMR-Spektrum zeigen. Das Signal bei δ_H = 1.59 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^{3}J_{HP}$ = 11.6 Hz gehört zu dem

gewünschten Produkt und das bei $\delta_{\rm H}$ = 1.03 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\rm HP}$ = 11.1 Hz zu der unbekannten Verbindung.

Neben dem Brückenkohlenstoffatom des Yldiids ist das Stickstoffatom ebenfalls eine nukleophile Position, so dass die Entstehung des Nebenprodukts **94** vermutet wurde. So deuten ebenfalls die Verschiebung im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum darauf. 97.9 ppm liegt im Bereich von Aminophosphanen^[108] und 0.7 ppm würde dann der Phosphonium-Einheit zu geordnet werden. Diese scheint ähnlich elektronenreich zu sein wie bei den Yldiiden. Jedoch wäre es noch möglich, dass es mit KCl ein Addukt ausbildet. Das ist die erste und einzige Reaktion in dieser Arbeit, die abhängig vom Metallatom einen Unterschied in der Reaktivität des Yldiids zeigt.

Es wurden Reaktionsstudien durchgeführt, um entweder das eine oder das andere Produkt vollständig zu synthetisieren und zu isolieren. Zuerst wurde die Reaktion mit den unterschiedlichen Yldiiden Y-K und Y-Na in d₈-THF unter denselben Bedingungen durchgeführt (Schema 3.4.2).



Schema 3.4.2. Reaktivitätsvergleich von Synthese von Y-K und Y-Na mit tBu₂PCl.

Schon hier zeigen sich eindeutige Präferenzen. Während Y-K die Bildung von 94 bevorzugte, wurde bei Y-Na eher das gewünschte Produkt Y-PtBu₂ erhalten. Die Reaktionslösungen wurden nach der vollständigen Umsetzung von $CIPtBu_2$ auf 50 °C und anschließend auf 80 °C erhitzt, um die thermische Stabilität zu prüfen. Tatsächlich wurde bei 80 °C Zersetzung beobachtet, aber an dem Verhältnis der Verbindungen zueinander gab es keine Änderung. Die Reaktivität wurde dann auf den Einfluss von Lösungsmittel, Temperatur und Einsatz von zusätzlichen Lewisbasen in Form von Kronenethern überprüft (Tabelle 3.4.1). Bei der Verwendung von apolaren Lösungsmitteln wie C_6D_6 oder Toluol und bei niedrigeren Temperaturen wird bevorzugt das Produkt Y-PtBu₂ gebildet. Der Einsatz von 18K6 bei der Reaktion mit Y-K in THF erhöht die Bildung von Verbindung

94. Aus den so erhaltenen Ergebnissen wird die Vermutung aufgestellt, dass es einen Unterschied in der Selektivität der Yldiide vor allem durch die Polarität des Lösungsmittels gibt.

Tabelle 3.4.1. Auswirkung der Reaktionsparameter auf die Selektivität bei der Reaktion von **Y-M** mit tBu_2PCI .

No.	M =		Lösungsmittel	T [°C]	Zeit [h]	Y-PtBu₂ [%]	94 [%]
1	K		THF	RT	1.5	25	75
2	K	+ 18K6	THF	RT	1.5	14	86
3	K		C ₆ D ₆	RT	2	75	25
4	Na		THF	RT	1.5	80	20
5	Na		THF	0	2	85	15
6	Na		Hexan	RT	48	100	0
7	Na		Toluol	RT	2	99	1

Eventuell hat die Sterik ebenfalls einen Einfluss auf die Selektivität. Das Kaliumatom koordiniert an das Brückenkohlenstoffatom und schirmt damit diese Position ab. Diese Abschirmung kann mit dem Einsatz von 18K6 verstärkt werden, so dass als freie Position nur noch das Stickstoffatom bleibt. Bei Y-Na ist der Erklärungsansatz schwieriger. Die Struktur von Y-Na·15K5 zeigt zwar das eine Koordination des Metalls an das Stickstoffatom bevorzugt wird. Jedoch liegt Y-Na in Toluol als Aggregat [(Y-Na)₈·(NaHMDS)₂] vor. Deswegen wird vermutet, dass bei der Reaktion die Natriumatome in der Mitte des Aggregats verbleiben und vor allem an die Stickstoffatome koordinieren, so dass das Brückenkohlenstoffatom reagieren kann.

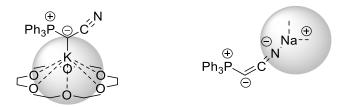


Abb. 3.4.2. Veranschaulichung der unterschiedlichen Selektivität mittels Sterik.

Aus den so erhalten Studien wurden für die Verbindung **94** und **Y-PtBu₂** die besten Bedingungen für die Reaktion ermittelt (Schema 3.4.3). Während bei der Synthese von Verbindung **94** kein Produkt isoliert werden konnte, zeigte die Reaktion von **Y-Na** mit Di-*tert*-butylchlorphosphan in Toluol bei 0 °C im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine Selektivität von 99 % zu dem gewünschten Produkt (Schema 3.4.3). Jedoch konnte **Y-PtBu₂** nur in Ausbeuten von 46 % isoliert werden.

$$M = K \qquad M = Na$$

$$18K6$$

$$Ph_{3}P C \nearrow N P tBu_{2} \xrightarrow{tBu_{2}PCl} \xrightarrow{tBu_{2}PCl} CN$$

$$RT \qquad Ph_{3}P CN \qquad Toluol \qquad 0 °C \qquad 46\%$$

$$Y-M \qquad Y-P tBu_{2}$$

Schema 3.4.3. Syntheseversuch von Verbindung 94 und Synthese von Y-PtBu₂.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Benzol Lösung erhalten (Abb. 3.4.3). **Y-PtBu₂** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, so dass die Bindungslängen und -winkel gemittelt werden.

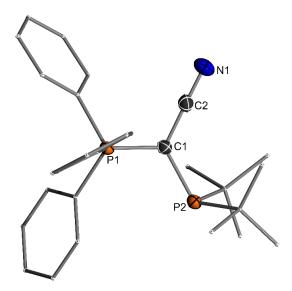


Abb. 3.4.3. Molekülstruktur von **Y-PtBu₂** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.712(2), C1–C2 1.400(3), N1–C2 1.161(3), P2–C1 1.818(2), P3–C29 1.716(2), C29–C30 1.407(3), N2–C30 1.164(3), P4–C29 1.807(2), C2–C1–P1 116.03(15), N1–C2–C1 178.1(2), C2–C1–P2 124.32(15), P2–C1–P1 119.64(11), C30–C29–P3 115.92(16), N2–C30–C29 178.2(3), C30–C29–P4 124.27(16), P4–C29–P3 119.77(12).

Als nächster Schritt wurde die Synthese der Diylid-substituierten Phosphane untersucht, um eine noch höhere Elektronendichte am zentralen Phosphoratom zu generieren. Für die Synthese von Y2-PPh wurde von Y-PPhCI mit einem Äquivalent Y-K umgesetzt, weil bei der direkten Synthese mit Dichlorphenylphosphan mit zwei Äquivalent Y-K zu viele Nebenprodukte entstanden (Schema 3.4.4). Im Gegensatz dazu wurde bei der Synthese von Y2-PCy das Dichlorphosphan mit zwei Äquivalent Y-K umgesetzt, weil schon die Synthese von Y-PCyCl zeigte, dass diese Verbindung eher zu Y2-PCy weiterreagiert. So wurde die Synthese von Y2-PtBu auch mit zwei Äquivalenten Y-K und Dichlor-tert-butylphosphan durchgeführt. Jedoch gestaltet sich hierbei die Aufarbeitung als

enorme Herausforderung, weil es vermutlich mit KCl ein Addukt bildet. Wenn das metallierte Ylid durch Y-Na ausgetauscht wurde, konnte das entstehende NaCl einfach durch eine Filtration entfernt werden, so dass diese Syntheseroute bevorzugt wurde. Alle Synthesen von Y₂-PR mussten aufgrund ihrer Löslichkeit in THF durchgeführt werden und die Produkte konnten durch Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung mit Pentan als farblose Kristalle isoliert werden.

Schema 3.4.4. Synthese von Y2-PR.

Für die Diylid-substituierte Phosphane wurden im ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ -NMR-Spektrum zwei Phosphorsignale beobachtet, die miteinander koppeln (Y_2 -PPh: ${}^{2}J_{PP}$ = 160.2 Hz, Y_2 -PCy: ${}^{2}J_{PP}$ = 140.5 Hz, Y_2 -PtBu: ${}^{2}J_{PP}$ = 161.2 Hz). Für das zentrale Phosphoratom wurde ein Triplett mit einer Hochfeldverschiebung (Y_2 -PPh: -26.4 ppm, Y_2 -PCy: -31.2 ppm, Y_2 -PtBu: -24.4 ppm) beobachtet. Das Signal der Phosphonium-Gruppe weist keine signifikante Veränderung zu anderen Ylid-substituierten Verbindungen auf (Y_2 -PPh: 26.7 ppm, Y_2 -PCy: 26.0 ppm, Y_2 -PtBu: 27.9 ppm). Y_2 -PPh kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$, Y_2 -PCy im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ /n (Abb. 3.4.4). Die asymmetrische Einheit von Y_2 -PPh enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich nur in der Drehung des Phenylrings am zentralen Phosphoratom unterscheiden, so dass die Bindungslängen und -winkel gemittelt werden können.

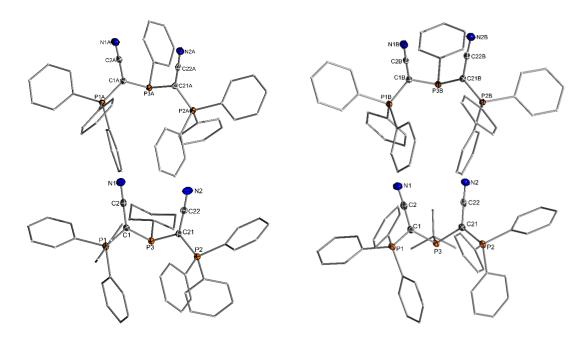


Abb. 3.4.4. Molekülstrukturen von **Y2-PPh** (oben), **Y2-PCy** (unten links) und **Y2-PtBu** (unten rechts) im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **Y2-PPh**: P1–C1 1.722(3), C1–C2 1.410(4), N1–C2 1.158(4), P2–C21 1.719(3), C21–C22 1.405(4), N2–C22 1.166(4), P3–C1 1.809(3), P3–C21 1.792(3), C2–C1–P1 117.3(2), N1–C2–C1 178.5(3), C2–C1–P3 124.2(2), C22–C21–P2 119.2(2), N2–C22–C21 178.1(3), C22–C21–P3 122.4(2); **Y2-PCy**: P1–C1 1.7174(18), P2–C21 1.7158(17), C1–C2 1.404(3), C21–C22 1.392(3), N1–C2 1.163(3), N2–C22 1.160(3), P3–C1 1.8094(18), P3–C21 1.8176(17), C2–C1–P1 118.08(13), C22–C21–P2 118.43(13), N1–C2–C1 177.9(2), N2–C22–C21 177.7(2), C2–C1–P3 121.62(13), C22–C21–P3 122.20(13) und **Y-PtBu**₂: P1–C1 1.722(2), P2–C21 1.722(2), N1–C2 1.158(3), N2–C22 1.161(3), C1–C2 1.410(3), C21–C22 1.400(3), P3–C1 1.808(2), P3–C21 1.814(2), C2–C1–P1 114.37(16), C22–C21–P2 117.44(16), C2–C1–P3 126.08(16), C22–C21–P3 125.60(17), N1–C2–C1 176.9(2), N2–C22–C21 179.0(3).

Beim Vergleich der Bindungslängen und -winkel werden keine großen Unterschiede beobachtet (Tabelle 3.4.2). Einzige Ausnahme gilt für die Pz–C-Bindung, die etwas länger als die Bindung von dem Kohlenstoffatom zu dem Phosphoratom der Phosphonium-Einheit (P_{Phos}–C) ist. Das Interessante an den Molekülstrukturen der Y₂-PR-Verbindungen ist die Ausrichtung der CN-Gruppen. Wie bei Y₂-PCI zeigen alle in dieselbe Richtung. Dieses Phänomen wird später diskutiert.

Ausgehend von diesen Phosphanen und den Chlorphosphane scheint die Synthese von Y₃-P möglich. Der direkte Syntheseweg ausgehend von Phosphortrichlorid mit 3 Äq. Y-K erbrachte viele Nebenprodukte (Schema 3.4.5). Die Synthese über Y₂-PCI mit 1 Äq. Y-K funktionierte aufgrund der Verunreinigungen des Edukts nur teilweise. Es entstand jedoch ein gelber Feststoff, der sich sehr schlecht in allen Lösungsmitteln löst und ebenfalls eine ähnliche Löslichkeit wie Y-H₂ aufweist, so dass das Produkt nicht sauber isoliert werden konnte.

Schema 3.4.5. Synthese von Y₃-P.

Jedoch konnte im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum ein Dublett bei 23.0 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}=154.5\,$ Hz beobachtet werden. Der dazugehörige Kopplungspartner konnte nicht beobachtet werden. Beim Erhöhen des LB-Werts des 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum wurde ein breites Signal bei $\delta_{P}=-35.3\,$ ppm erkannt (Abb. 3.4.5). Dies könnte das Signal des zentralen Phosphoratoms sein. Ein weiteres Indiz ist, dass mit dem Abzug der Verunreinigung das Verhältnis der Integrale mit 3:1 zu einander passen würde.

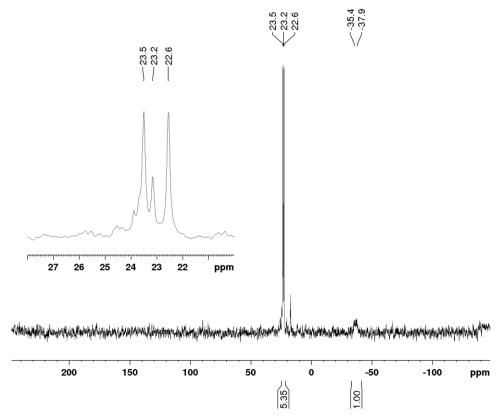


Abb. 3.4.5. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **Y₃-P** mit Verunreinigungen von [**Y-H₂**]Cl und **Y-H**.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung erhalten (Abb. 3.4.6). Y_3 -P kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe P-3. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül und ein Drittel Molekül, das auf der C3 Achse des Kristallgitters liegt.

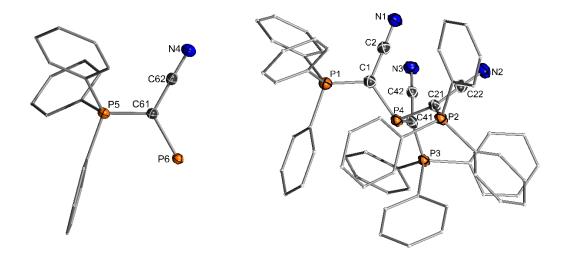


Abb. 3.4.6. Molekülstruktur von Y_3 -P im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und winkel [°]: P1–C1 1.713(3), P2–C21 1.717(3), P3–C41 1.714(3), P5–C61 1.710(3), C1–C2 1.404(4), C21–C22 1.389(4), C41–C42 1.394(4), C61–C62 1.405(4), N1–C2 1.156(4), N2–C22 1.162(4), N3–C42 1.159(4), N4–C62 1.156(4), P4–C1 1.815(3), P4–C21 1.809(3), P4–C41 1.822(3), P6–C61 1.812(3), C2–C1–P1 114.9(2), C2–C1–P4 122.7(2), N1–C2–C1 177.1(4), C22–C21–P2 116.6(2), C22–C21–P4 123.1(2), N2–C22–C21 177.9(3), C42–C41–P3 116.6(2), C42–C41–P4 121.5(2), N3–C42–C41 177.6(3), C62–C61–P5 118.36(19), C62–C61–P6 121.69(19), N4–C62–C61 177.7(3).

Wieder zeigen alle CN-Gruppen in der Molekülstruktur in dieselbe Richtung. Daraus könnten sich interessant Metall-Koordinationen ergeben. Hierbei könnte das Metall entweder an das zentrale Phosphoratom oder an die drei Stickstoffatome koordinieren. Eventuell wäre auch ein dinuklearer Komplex möglich gewesen, der sich aus den Komplexen 82, 83a-b und 84b von *Vicente et al.* in der Einleitung ableiten ließe. Aber leider konnte Y_3 -P nicht in ausreichenden Mengen isoliert werden. Da die ungewöhnliche Anordnung das Dipolmoment vermutlich erhöht und eher ungünstig erscheint, wurden folgende Vermutungen aufgestellt. Bei dieser Anordnung sind kleiner Substituenten (CN-Gruppen) näher beieinander und die großen Substituenten (PPh₃-Gruppen) sind am weitesten voneinander entfernt. Des Weiteren kann es durch die Anordnung zu einer Stabilisierung des freien Elektronenpaars am Phosphoratom mit antibindenden CN-Orbitalen kommen oder das freie Elektronenpaar am Phosphoratom erfährt eine Abstoßung mit den π -Orbitalen der CN-Gruppe. Welches der Argumente wirklich zutreffend ist, konnte nicht ermittelt werden.

Von allen erhaltenen Phosphanen wurden zusätzlich ATR-IR-Spektren aufgenommen, welche neben weiteren analytischen Daten in Tabelle 3.4.2 zusammengefasst sind. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum lassen sich viele Beobachtungen machen. Zuerst haben die Diylid-substituierten Phosphane leicht höheren Kopplungskonstanten als ihre einfach-substituierten Analoga. Der größte Unterschied mit $\Delta^2 J_{PP} = 13.4$ Hz ist bei den Phosphanen mit dem Phenyl-Substituenten zu beobachten. Außerdem erfährt durch die zweite Einführung des Ylids das Signal des zentralen Phosphoratoms eine Hochfeldverschiebung. So ist das Signal von **Y-PtBu**₂ bei $\delta_P = 17.0$ ppm und das Signal von **Y₂-PtBu** bei $\delta_P = -24.4$ ppm.

Im IR-Spektrum lässt sich bei den Diylid-substituierten Phosphanen ein Trend beobachten. Die Wellenzahl nimmt von dem elektronenschwächsten Phenyl- zu dem elektronenreichsten *tert*-Butyl-Substituten ab. Zwar gilt dieser Trend auch für den Phenyl- und den *tert*-Butyl-Substituten bei den Monoylid-substituierten Phosphanen. Jedoch passt **Y-PCy**² nicht zu diesem Trend.

Tabelle 3.4.2. Vergleich der Bindungslängen, Bindungswinkel und NMR-Daten der Phosphane.

	δ_{P} [ppm], $^{2}J_{PP}$ [Hz]	P _{Phos} –C [Å]	P _z –C [Å]	C–C [Å]	C–N [Å]	P-C-P [°]	ν̃(CN) [cm ⁻¹]
Y-PPh ₂	-16.3, 146.8	1.720(2)	1.800(1)	1.407(2)	1.160(2)	118.1(1)	2153
Y-PCy ₂	-11.3, 135.7	1.716(1)	1.819(1)	1.398(2)	1.161(2)	119.4(1)	2116
Y-PtBu ₂	17.0, 149.7	1.712(2)	1.813(2)	1.404(3)	1.163(3)	119.7(1)	2126
Y ₂ -PPh	-26.4, 160.2	1.721(3) 1.720(3)	1.809(3) 1.792(3)	1.407(4) 1.412(4)	1.157(4) 1.160(4)	115.2(2) 120.1(2)	2134
Y ₂ -PCy	-31.2, 140.5	1.717(2) 1.716(2)	1.809(2) 1.818(2)	1.404(3) 1.392(3)	1.163(3) 1.160(3)	120.3(1) 118.8(1)	2131
Y ₂ -PtBu	-24.4, 161.2	1.722(2) 1.722(2)	1.808(2) 1.814(2)	1.410(3) 1.400(3)	1.158(3) 1.161(3)	119.5(1) 114.1(1)	2128

3.4.2. Metallkomplexe von Ylid-substituierten Phosphanen

Die Ylid-substituierten Phosphane wurden auf ihrer Eignung als Liganden in Metallkomplexen untersucht. Parallele Arbeiten von *Scherpf* aus unserer Arbeitsgruppe zeigten, dass es bei der Synthese von Palladiumkomplexen zu einer oxidativen Addition eines Substituenten der Phosphoniumgruppe kommt, so dass der Palladium-Komplex keine katalytische Aktivität mehr zeigt (Schema 3.4.6).^[85]

$$Ph_{3}P \bigcirc Z$$

$$PCy_{2}$$

$$Pd^{(0)}$$

$$Ph_{2}P - Z$$

$$CI - Pd^{-P}Cy_{2}$$

$$Ph_{2}P - Z$$

$$CI - Pd^{-P}Cy_{2}$$

$$Ph_{3}P - Z$$

$$Y_{z}-PCy_{2}$$

$$Y_{z}-PCy_{2} \cdot Pd$$

$$Z = SO_{2}Tol$$

Schema 3.4.6. Reaktion von Pd(0)-Komplexe mit Ylid-substituierten Phosphanen mit anschließender oxidativer Addition.

Daher wurden Goldkomplexe dargestellt, da hierbei eine derartige Zersetzung nicht beobachtet wird. Diese wurden über (THT)AuCl in THF synthetisiert (Schema 3.4.7), wobei die Goldkomplexe mit etwas Verunreinigungen in dem Lösungsmittel ausfielen. Als Aufreinigungsmethode wurden diese in DCM gelöst und mit Pentan überschichtet. Alle Goldkomplexe fallen als farbloses Produkt kristallin aus und konnten in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Jedoch wurde bei der Synthese von Y2-PtBu·AuCl die Bildung von Gold-Nanopartikel beobachtet, das die Ausbeuten erheblich verringerte. Der Einsatz einer anderen Gold-Spezies wie (Me2S)AuCl oder die Variation von Lösungsmittel und Temperatur erbrachten keinen Erfolg in der Vermeidung von Goldabscheidung. Alle Goldkomplexe wurden vollständig charakterisiert und ATR-IR-Spektren aufgenommen (Tabelle 3.4.3). Y-PPh2-AuCl kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P21, Y2-PPh-AuCl im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P21/c und Y-PCy2-AuCl, Y2-PCy-AuCl und Y2-PtBu-AuCl im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P21/n.

CN ⊕ ↓ R' —	(THT)AuCl	CN ⊕ ↓ R'	
Ph ₃ P ^{'©} `P''	THF	Ph ₃ P P Au	
R	RT	R Cl	
Y-PPh ₂ (R' = R = Ph)		Y-PPh₂•AuCl	87 %
$Y-PCy_2 (R' = R = Cy)$		Y-PCy₂•AuCl	88 %
\mathbf{Y} - $\mathbf{P}t\mathbf{B}\mathbf{u}_2$ (R' = R = $t\mathbf{B}\mathbf{u}$)		Y-P <i>t</i> Bu₂•AuCl	82 %
Y_2 -PPh (R' = Y, R = Ph)		Y ₂ -PPh•AuCl	90 %
Y_2 -PCy (R' = Y, R = Cy)		Y ₂ -PCy•AuCl	83 %
Y_2 -P t B u (R' = Y, R = t B t	n)	Y₂-P <i>t</i> Bu•AuCl	33 %

Schema 3.4.7. Synthese der Gold(I)-Komplexe der Ylid-substituierten Phosphane.

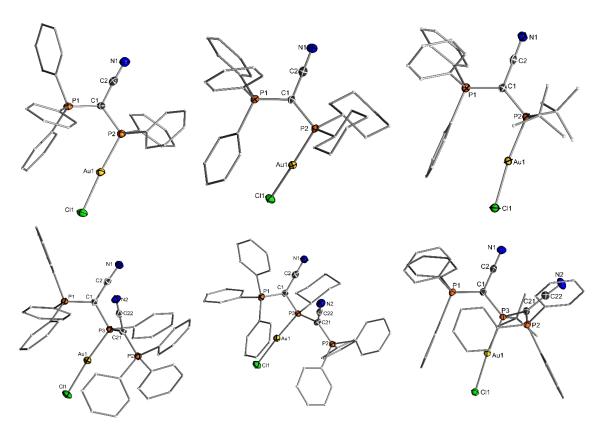


Abb. 3.4.7. Molekülstruktur von **Y-PPh₂·AuCl**, **Y-PCy₂·AuCl**, **Y-PtBu₂·AuCl**, **Y₂-PPh·AuCl**, **Y₂-PCy·AuCl** und **Y₂-PtBu·AuCl** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Da nun das zentrale Phosphoratom Elektronendichte an das Metall abgibt, wurde für sein Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zu dem freien Phosphan beobachtet. Für das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **Y**₂-**PtBu·AuCl** wurde ein Spektrum höherer Ordnung beobachtet. Die Verschiebungen und die Kopplungskonstante konnte mit Hilfe der Literatur errechnet werden. Jedoch ist es unmöglich die Signale den Positionen in der Struktur zu zuordnen. ^[109] Die Phosphonium-Einheit der Monoylid-substituierten Phosphane konnte deutlich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum über die Kopplungen zu den ipso-Kohlenstoffatome von den Signalen der zentralen Phosphanen unterschieden werden. Bei den erhaltenen Wellenzahlen der CN-Streckschwinungen von den Goldkomplexen ist im Gegensatz zu den freien Phosphanen kein Trend zu erkennen.

Beim Vergleich der Molekülstrukturen der Goldkomplexe mit den freien Phosphanen wird beobachtet, dass diese die Konformation beibehalten und die CN-Gruppen weiterhin von dem Elektronenpaar des zentralen Phosphoratoms wegzeigen. Jedoch ist eine leichte Verdrehung der CN-Gruppen untereinander zu beobachten, so dass mindestens eine PPh₃-Gruppe das Goldatom abschirmt. Weiterhin fällt auf, dass die Pz–C-Bindung länger als die P_{Phos}–C-Bindung ist. Die Pz–C-Bindung ist etwas kürzer geworden im Vergleich zu den freien Phosphanen. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass Abstoßung des freien Elektronenpaars des Phosphoratoms und der freien

Elektronenpaar der Brückenkohlenstoffatome durch die Au–P-Bindung verringert wird. Interessanterweise gibt es keine großen Unregelmäßigkeiten in der PAuCl-Einheit. Auch wenn keine große Änderung der Bindungslängen erwartet wurde, so wurde vermutet, dass sterisch anspruchsvollere Liganden einen starken Einfluss auf den P_z–Au–Cl-Winkel ausüben.

Tabelle 3.4.3. Vergleich der Bindungslängen und -winkel, so wie der IR- und NMR-Daten der Gold(I)-Komplexe Y-PPh₂·AuCl, Y-PtBu₂·AuCl, Y-PtBu₂·AuCl, Y₂-PPh-AuCl, Y₂-PCy-AuCl und Y₂-PtBu·AuCl.

	δ _P [ppm], ² J _{PP} [Hz]	P _{Phos} –C [Å]	Pz–C [Å]	C–C [Å]	C–N [Å]	P-C-P [°]	Pz–Au [Å]	Au–Cl [Å]	Pz–Au–Cl [°]	ν̃(CN) [cm ⁻¹]
Y-PPh₂ •AuCl	28.1, 62.4	1.735(7)	1.770(8)	1.407(12)	1.156(11)	124.6(5)	2.234(2)	2.293(2)	174.45(8)	2158
Y-PCy₂ ·AuCl	46.8, 23.6	1.735(4)	1.774(4)	1.410(6)	1.166(6)	129.6(2)	2.2362(10)	2.3003(10)	171.63(4)	2140
Y-PtBu₂ •AuCl	56.1, 45.5	1.726(2)	1.779(2)	1.408(4)	1.156(4)	120.7(1)	2.2333(6)	2.3004(7)	174.69(2)	2146
Y₂-PPh ∙AuCl	16.5, 62.6	1.739(2) 1.731(3)	1.792(2) 1.772(3)	1.401(3) 1.419(4)	1.161(4) 1.154(5)	122.1(1) 121.0(2)	2.2353(8)	2.2925(8)	175.87(3)	2136
Y₂-PCy •AuCl	18.5 <i>,</i> 50.9	1.733(3) 1.729(2)	1.795(3) 1.777(2)	1.410(5) 1.420(4)	1.159(5) 1.156(4)	124.8(2) 129.2(2)	2.2541(6)	2.3049(6)	173.21(2)	2140
Y₂-PtBu •AuCl	26.2/25.8, 55.1 ^[a]	1.730(3) 1.734(3)	1.795(3) 1.786(3)	1.409(5) 1.412(5)	1.162(5) 1.158(5)	127.9(2) 122.1(2)	2.2382(8)	2.2953(7)	170.76(3)	2134

[a] AB₂-Spinsystem; NMR-Daten berechnet

Setzt man das Ylid-substituierte Phosphan Y_2 -PCy mit (Acetylacetonat)dicarbonylrhodium(I) (Rh(CO)₂(acac)) um, so wird der Rhodiumkomplex Y_2 -PCy-Rh(CO)(acac) selektiv erhalten, der als orangener Feststoff isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte (Schema 3.4.8). Im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung für die Phosphoratome der Phosphoniumeinheiten ein Dublett bei δ_P = 25.1 ppm ($^{2}J_{PP}$ = 56.9 Hz) und für das zentrale Phosphoratom ein breites Signal bei δ_P = 45.5 ppm. Theoretisch müsste anstatt dem breiten Signal ein Dublett von Tripletts beobachtet werden, weil das Rhodiumatom zu 100% aus dem 103 Rh-Isotop besteht, welches einen Kernspin von I = $\frac{1}{2}$ besitzt.

Schema 3.4.8. Synthese von Y2-PCy-Rh(CO)(acac).

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von Y_2 -PCy-Rh(CO)(acac) in Chloroform konnten Einkristalle erhalten werden. Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$.

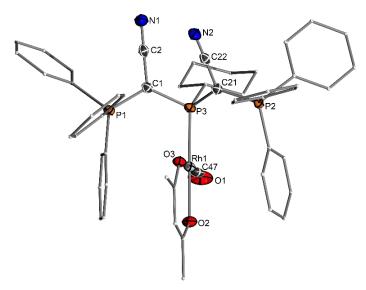


Abb. 3.4.8. Molekülstruktur von Y_2 -PCy-Rh(CO)(acac) im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.7246(19), N1–C2 1.159(3), C1–C2 1.412(3), P3–C1 1.7919(19), P2–C21 1.7284(19), N2–C22 1.161(3), C21–C22 1.406(3), P3–C21 1.8084(19), C2–C1–P1 115.85(14), N1–C2–C1 178.5(2), C2–C1–P3 119.20(14), C22–C21–P2 113.91(13), N2–C22–C21 178.1(2), C22–C21–P3 119.03(14), Rh1–C47 1.794(2), O1–C47 1.156(3), O1–C47–Rh1 176.04(18).

Auch bei dieser Molekülstruktur zeigen die CN-Gruppen wieder in dieselbe Richtung. Das Rhodiumatom ist quadratisch planar umgeben. Die Rh– C_{CO} -Bindung ist mit 1.794(2) Å kürzer als der Durchschnitt von röntgenstrukturanalytischen Rh– C_{CO} -Bindungen mit 1.847 Å^[110], das für ein elektronenreiches Zentrum spricht, worauf gleich eingegangen wird.

3.4.3. Sterische und elektronische Eigenschaften Ylid-substituierter Phosphane

Für die Klassifizierung von Phosphanen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität prägte *Tolman et al.* die beiden Begriffe "cone angle" θ und "electronic parameter". [111,112] *Tolman et al.* hat für die Größe eines Liganden das Modell des Kegelwinkels θ vorgeschlagen (Abb. 3.4.9). Dieser ist definiert mit dem Metall an der Spitze und den äußersten Atomen am Umfang des Kegels. Der Abstand **d** wird als durchschnittliche P–Ni-Bindung mit 2.28 Å angenommen. [111,112] Zu dieser Zeit war die Methode sehr einfach. Aber mit der jüngsten Entwicklung strukturaufwendigerer Liganden wie Biarylphosphane (Buchwald-Liganden), zweizähnige Liganden und N-heterocyclische Carbene (NHCs) zeigen sich bei diesem Modell Schwierigkeiten.

Als Alternative entwickelte *Nolan et al.* das Konzept des "percent buried volume" (%V_{bur}).^[113] Hierbei wird eine Kugel um das Metall definiert. Der Radius r wurde aufgrund von DFT Rechnungen und den erhaltenen Daten auf 3.5 Å gesetzt. Der Abstand lässt sich je nach Bindungspartner variieren. Für Phosphane wird daher als Abstand 2.28 Å verwendet. Zur Berechnung von %V_{bur} wird das Programm *SambVca 2.0* verwendet. Interessanterweise stellte *Nolan et al.* fest, dass die ermittelten %V_{bur} aus [LAu(I)X]-Komplexen eine sehr gute Korrelation mit dem "cone angle" zeigen (R^2 = 0.98). Daher wurde aus allen Goldkomplexen das %V_{bur} bestimmt (Tabelle 3.4.4).

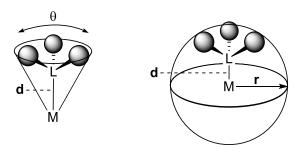


Abb. 3.4.9. Vergleich von "cone angle" θ und "percent buried volume" $%V_{\text{bur}}$.

Für die Bestimmung des "electronic parameter" wird der zu untersuchende Ligand mit Nickeltetracarbonyl zum dem [LNi(CO) $_3$]-Komplex umgesetzt. Als Liganden in der Übgangsmetallkatalyse wurden zu dieser Zeit vor allem Phosphane verwendet. Im IR-Spektrum konnte dann aufgrund einer pseudo C_3 -Symmetrie eine symmetrische Streckschwingung der Carbonyle beobachtet werden. Die Verschiebung dieser Bande ist abhängig vom Liganden. Der Ligand überträgt Elektronendichte an das Metall. Das elektronenreichere Metall doniert Elektronendichte über die π -Rückbindung in das π^* -Orbital der Carbonyle, das zur Schwächung der CO-Bindung führt. Da die Bindungsordnung zur Wellenlänge proportional ist, verkleinert sich

die Wellenzahl. Je stärker der Ligand Elektronen doniert, desto elektronenreicher ist das Metall und desto kleiner wird die Wellenzahl im Vergleich. Somit ist die ermittelte Wellenzahl der C–O-Streckschwingungen ein Maß für der Donorstärke des Liganden. Diese wird auch als "Tolman electronic parameter" (TEP) bezeichnet. Zu dieser Zeit wurde mit $PtBu_3$ die niedrigste Wellenzahl mit 2056.1 cm⁻¹ gemessen. *Tolman et al.* definierte daraus eine Gleichung, mit der man den TEP abschätzen kann. Daraus lässt sich für jeden Substituten ein spezifischer Beitrag (x) ermitteln (Abb. 3.4.10).

Für
$$PX_1X_2X_3$$
 $\tilde{v} = 2056.1 \ cm^{-1} \ + \sum_{i=1}^3 x_i \qquad \begin{array}{c} x = 2.7 \ \text{cm}^{-1} \ \text{X} = \text{Me} \\ x = 1.9 \ \text{cm}^{-1} \ \text{X} = \text{Et} \\ x = 1.0 \ \text{cm}^{-1} \ \text{X} = \text{iPr} \end{array}$

Abb. 3.4.10. Gleichung von Tolman für die Bestimmung des TEPs.

Diese Methode hat aber einige Nachteile. Neben der nicht zu unterschätzenden Toxizität von Nickeltetracarbonyl wurde für sterisch anspruchsvolle Liganden beobachtet, dass mehrere Carbonyle verdrängt werden und somit das Ergebnis verfälscht wird. Daher wurde eine Vielzahl an Übergangsmetallcarbonylkomplexsysteme als TEP-Alternative entwickelt (Abb. 3.4.11).

$$Ni(CO)_{4} \xrightarrow{L} \bigcup_{O \in C} \bigcup_{C \in O}^{Ni} (C)_{O}$$

$$[LM(CO)_{5}] \quad M = Cr, Mo, W^{[114]}$$

$$[LRh(CO)_{2}CI]^{[115]}$$

$$[LRhCO(acac)]^{[105]} \quad [LIr(CO)_{2}CI]^{[116,117]}$$

Abb. 3.4.11. Synthese von [LNi(CO)₃] und alternative Übergangsmetallcarbonylkomplexe zur Bestimmung des TEPs.

Für die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften konnten die Phosphane aus dieser Arbeit wegen der oben genannten Probleme nicht mit Ni(CO)₄ umgesetzt werden. [118] Daher musste als Alternative das [LRhCO(acac)]-Komplexsystem verwendet werden. Die Phosphane wurden mit Rh(CO)₂(acac) umgesetzt, um anschließend davon ein IR-Spektrum in DCM aufzunehmen (Schema 3.4.9). [105] Unabhängig vom eingesetzten Phosphan zeigt das IR-Spektrum immer zwei starke Banden bei 2083.4 und 2011.8 cm⁻¹, die der Streckschwingungen der acac-Einheit zuzuordnen sind. Die zusätzliche starke Bande zwischen 1975 und 1940 cm⁻¹ ist die CO-Streckschwingung. Aus einer linearen Beziehung von experimentell erhalten Daten konnte dann der TEP berechnet werden. [105] Von Y₂-PtBu konnte auf diese Weise kein Spektrum erhalten werden, weil es nicht mit Rh(CO)₂(acac) reagiert. Das konnte nachgewiesen werden, weil im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum keine Änderung des Signals des zentralen Phosphoratoms zu beobachten war. Es wird vermutet, dass der Grund die noch zu behandelnde Sterik ist. Die Bildung der Komplexe 95a-e konnte mit der Isolierung von Y₂-PCy-Rh(CO)(acac) nachgewiesen werden.

Schema 3.4.9. Herstellung der [LRh(CO)(acac)]-Komplexe zur Bestimmung von \tilde{v} (CO; Rh).

Daher wurde die Bestimmung des TEP von Y_2 -PtBu nach einer Methode von *Nolan et al.* durchgeführt. Dazu wurde zuerst Bis(1,5-Cyclooctadien) diiridium(I)-dichlorid mit dem Phosphan in Toluol umgesetzt (Schema 3.4.10). Nach der Aufarbeitung wurde CO hinzugeben, um die Komplexe **96a-b** zu bilden. Anschließend wurde die \tilde{v} (CO; Ir) in DCM gemessen. Für den Vergleich wurde zusätzlich der TEP von Y-PtBu $_2$ nach dieser Methode gemessen.

Schema 3.4.10. Herstellung der [LIr(CO)₂Cl]-Komplexe zur Bestimmung von \tilde{v} (CO; Ir).

Tabelle 3.4.4. Vergleich der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Ylid-substituierten Phosphane.

	ν̃(CO; Rh) [cm ⁻¹] ^[a]	Σῦ(CO; Ir) [cm ⁻¹] ^[b]	TEP _(Rh, Ir) [cm ⁻¹] ^{[c][d]}	TEP _{Ni} [cm ⁻¹] ^[e]	%Vbur ^[f]
PPh ₃	1978.0 ^[g]		2069.1 ^[g]	2068.9 ^[g]	29.9 ^[h]
Y-PPh ₂	1973.8		2066.7		44.3
Y ₂ -PPh	1963.6		2060.9		57.2
PCy ₃	1958.7 ^[g]		2058.1 ^[g]	2056.4 ^[g]	33.4 ^[h]
Y-PCy ₂	1958.3		2057.8		45.4
Y ₂ -PCy	1955.0		2055.9		55.2
CyJohnPhos		2031 ^[i]	2056.3 ^[d,i]		46.7 ^[h]
PtBu₃	1956.4 ^[g]		2056.7 ^[g]	2056.1 ^[g]	38.1 ^[h]
Y-PtBu ₂	1954.1	2012.0	2055.4 2051.8 ^[d]		50.8
Y ₂ -PtBu	_	2029.3	2054.7 ^[d]		62.7
JohnPhos			2056.1 ^[k]		50.9 ^[g]
PAd ₃	1948.3		2052.1		40.5 ^[g]

[a] $\tilde{v}(CO)$ von den [LRh(CO)acac]-Komplexen. [b] $\tilde{v}(CO)$ von den [LIr(CO)₂CI]-Komplexen. [c] Bestimmt durch die Korrelation zwischen $\tilde{v}(CO)$ von [LNi(CO)₃] und [LRh(CO)acac]. [d] Bestimmt durch die Korrelation zwischen $\tilde{v}(CO)$ von [LNi(CO)₃] und [LIr(CO)₂CI]. [e] $\tilde{v}(CO)$ von den [LNi(CO)₃]-Komplexen. [f] Berechnet mit dem Programm *SambVca 2.0* aus den [LAuCI]-Komplexen mit einem P-M-Abstand von 2.28 Å, inklusive Wasserstoffatomen. [g] Aus Ref^[119]. [h] Aus Ref^[105]. [i] aus Ref^[117].[k] aus Ref^[120] berechnet nach der Gleichung aus Abb. 3.4.10.

Da die Berechnung des TEP nur eine Abschätzung des echten TEPs ist, sind die berechneten TEPs und vor allem der Vergleich von verschiedenen Komplex-Systeme mit Vorsicht zu betrachten. Der TEP, der über den LIr(CO)₂CI-Komplex bestimmt wurde, ist für **Y-PtBu**₂ kleiner als für **Y**₂-**PtBu**. Jedoch müsste die zusätzliche Ylid-Einheit die Elektronendichte am Phosphan erhöhen und so die Wellenzahl verkleinern. Daher wird angenommen, dass der TEP-Wert von **Y-PtBu**₂ ähnlich oder sogar etwas geringer als der von **Y**₂-**PtBu** ist.

Aus den so erhaltenen Daten kann deutlich als Trend beobachtet werden, dass mit der Einführung eines Ylids immer der TEP sinkt: PR₃ > Y-PR₂ > Y₂-PR. Der stärkste Trend dafür ist bei dem Phenyl-Substituenten zu beobachten. Während die Einführung eines Ylids nur eine Änderung von etwa 3 cm⁻¹ bewirkt, so verringert die zweite Einführung den TEP nochmals um ca. 6 cm⁻¹. Das steht im Widerspruch zur *Tolmans* aufgestellter Gleichung (Abb. 3.4.10), welche davon ausgeht, dass sich die Substituenten nicht gegenseitig beeinflussen. Anscheinend haben aber die Ylide nochmal auf sich selber einen positiven Einfluss. Ebenfalls ergibt sich der Trend Y-PPh₂ > Y-PCy₂ > Y-PtBu₂ und Y-PR₂ > Y₂-PR. Damit scheint Y₂-PtBu der elektronenreichste Ligand zu sein. Bemerkenswert ist, dass die drei elektronenreichsten Ylid-substituierten Phosphane einen niedrigeren TEP-Wert als JohnPhos 97 haben.

Die Ylid-substituierten Phosphan sind sterisch sehr anspruchsvoll. Vor allem die Diylid-substituierten Phosphane nehmen deutlich mehr Volumen als klassische Phosphane wie PtBu₃ oder sogar PAd₃ ein. Sie sind etwas größer wie Dialkylbiaryl-Phosphan (JohnPhos **97**, CyJohnPhos **98**). Daher sollten sie noch besser in der Lage sein, Metallatome durch eine Aren-Metall-Wechselwirkung zusätzlich zu stabilisieren (Abb. 3.4.12.). Diese zusätzliche Stabilisierung ist besonders für katalytisch aktive Spezies in niedrigen Oxidationsstufen oder niedrigen Koordinationszahlen wichtig.

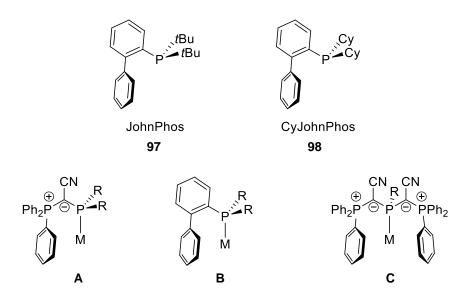


Abb. 3.4.12. JohnPhos und CyJohnPhos (oben) und der Vergleich der Umgebung des Metalls von Ylidsubstituierte Phosphanen und von Dialkylbiaryl-Phosphanen (unten).

Zusammenfassend kann der Cyanido-Ylid-Substituten als etwas elektronreicher und wesentlich sterisch anspruchsvoller als eine *tert*-Butylgruppe angesehen werden. So sind Ylid-substituierte Phosphane ähnlich aufgebaut wie Dialkylbiaryl-Phosphanen und müssten damit perfekt für Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen geeignet sein.^[60]

3.4.4. Ylid-substituierte Phosphane als Liganden in der Gold(I)-Katalyse

Goldkomplexe können in eine Vielzahl als Katalysator in Reaktionen teilnehmen und deren Oxidationsstufen sind normalerweise I und III. Da beide Spezies kaum paramagnetische Eigenschaften aufweisen, lassen sich *in situ* Reaktionen über die NMR-Spektroskopie verfolgen. Die klassische Katalyse von elektronenreichen und sterisch-anspruchsvollen Gold (I) komplexe ist die nukleophile Additionen an C–C-Mehrfachbindungen. Deswegen wurde für die erhaltenen Gold (I)-komplexe der Einsatz als Katalysator in der Hydroaminierung von Alkinen untersucht. Diese Reaktion war einer der ersten Gold-katalysierten Reaktionen. Daher wurden weitere Substrate getestet und der Mechanismus ist gut aufgeklärt (Schema 3.4.11).

Schema 3.4.11. Zyklus der Gold(I)- katalysierten Hydroaminierung.

Im Reaktionsmechanismus liegt die Gold(I)spezies entweder als Atom oder als Kation vor. Es wird vor allem *in situ* mittels Halogenabstraktionsreagenzien hergestellt. Als Reagenzien wurden Silbersalze oder vor allem Natriumsalze von schwach-koordinierende Anionen verwendet.

Der Reaktionsmechanismus startet mit einer Koordinierung des Gold(I)-Kations an die C-C-Dreifachbindung (i). Es verhält sich wie eine klassische Lewissäure, die Elektronendichte von der C-C-Bindung abzieht und so einen nukleophilen Angriff ermöglicht (ii). Es bildet sich anschließend der Gold(I)-Alkylidenkomplex aus. Durch eine Protonierung des Komplexes spaltet sich das Goldatom unter einer Protodeaurierung ab, wobei das Produkt entsteht (iii). Für die meisten Substrate ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Daher ist ein elektronenreicher Ligand von Vorteil. Daneben ist auch der sterische Anspruch wichtig, denn PCy3 ist ein schlechterer Ligand in der Katalyse als Dialkylbiaryl-Phosphane oder NHCs. Diese können über ihre

Sterik das Gold(I)-Kation stabilisieren, das die Lebenszeit und damit die TON der Gold(I)-Spezies verlängert. [124]

Als Substrate für die Bestimmung der katalytischen Aktivität aller Gold(I)-Komplexe wurden Phenylacetylen **99a** und Anilin **100a** verwendet, weil ihre Signale und die des Produkts **101aa** im ¹H-NMR-Spektrum nicht überlappen. Somit war keine weitere Aufarbeitung oder ein zusätzlicher Standard nötig, um die Ausbeute zu bestimmen. Diese wurde aus den Integralen der Edukte und des Produkts verfolgt und berechnet. Für die Reaktion wurden 5.00 mmol Phenylacetylen, 5.05 mmol Anilin und als Halogenabstraktionsmittel NaBAr^F₄ ohne Lösungsmittel verwendet (Schema 3.4.12).

Schema 3.4.12. Die zu untersuchende katalytische Reaktion.

Zuerst wurden als Katalysatormenge 1 mol% verwendet. Beim Einsatz von 1 mol% Y-PPh₂·AuCl erhitzt sich die Reaktion so schnell, dass ein vollständiger Umsatz nach ein paar Sekunden beobachtet werden konnte. Daher musste die Menge auf 0.1 mol% reduziert werden. Unter denselben Bedingungen wurden alle Katalysen durchgeführt. Es wurden nach 0.5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 24 h und 48 h Proben entnommen, die dann in CDCl₃ gelöst und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht wurden (Abb. 3.4.13).

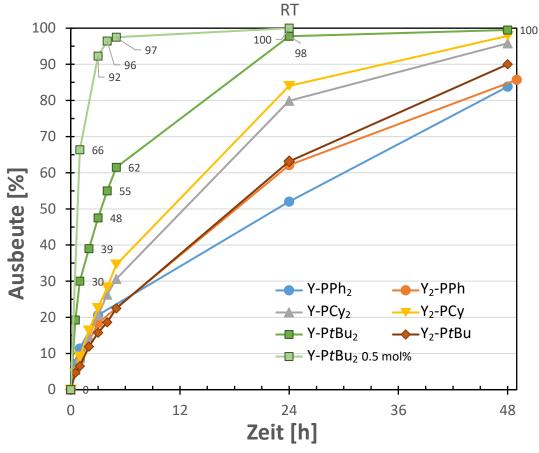


Abb. 3.4.13. Vergleich der Liganden in der Hydroaminierung von Phenylacetylen und Anilin bei RT mit 0.1 mol% LAuCl und 0.1 mol% NaBAr^F₄ (+ 0.5 mol% **Y-PtBu₂-AuCl** und 0.5 mol% NaBAr^F₄).

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen, dass alle Katalysatoren nach mindestens 48 h annähernd vollständigen Umsatz zeigen. Dies sind sehr gute Ergebnisse, weil zum Erzielen solcher Ergebnisse normalerweise höhere Katalysatormenge oder harschere Reaktionsbedingungen verwendet werden müssen. Als bester Katalysator konnte Y-PtBu₂-AuCl identifiziert werden. Daher wurde die Katalysatormenge auf 0.5 mol% erhöht, um zu zeigen, dass schon nach 3 h bei so milden Bedingungen annährend vollständiger Umsätze erreicht werden konnte. Die Diylidsubsituierten Liganden zeigen schlechtere Ergebnisse als ihre einfach-subsituierten Analoga. Dies ist unerwartet, weil die ermittelten TEP-Werte etwas Anderes erwarten ließen. Betrachtet man nur die Substituenten dann passt die Reihung Y-PPh₂ < Y-PCy₂ < Y-PtBu₂ der Aktivität mit den ermittelten TEP-Werten. Bei den Diylid-subsituierten Liganden fällt Y₂-PtBu deutlich aus diesem Trend. Dafür können zwei Vermutungen aufgestellt werden. Entweder ist der Ligand so elektronenreich, dass die Alkin-Addition ungünstig ist, oder dieser ist so sterisch anspruchsvoll, dass es kaum zu Reaktion kommt. Es wird eher letzteres vermutet, weil andere Liganden mit ähnlichen TEP-Werten keine Probleme zeigen.

Um den Einfluss des sterischen Anspruchs zu minimieren wurden die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt (50 °C). Ebenfalls wurde für manche Liganden Reaktionsansätze bei 0.05 mol% durchgeführt, um einen detaillierten Vergleich in der katalytischen Aktivität zu erhalten (Abb. 3.4.14).

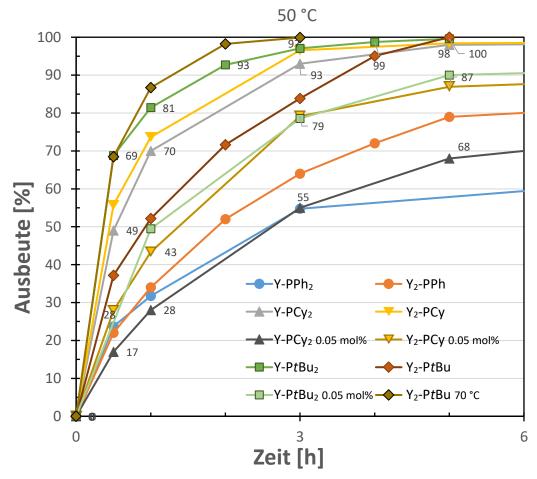


Abb. 3.4.14. Vergleich der Goldkomplexe in der Hydroaminierung von Phenylacetylen und Anilin bei 50 °C mit 0.1 mol%/0.05 mol% LAuCl und 0.1 mol%/0.05 mol% NaBAr $^{F}_{4}$ (+ 70 °C, 0.1 mol% **Y₂-PtBu·AuCl** und 0.1 mol% NaBAr $^{F}_{4}$).

Beim Vergleichen der Ergebnisse von 50 °C mit denen bei RT fällt sofort die Erhöhung der "turn over frequency" (TOF) und das damit einhergehende frühzeitige Erreichen des vollständigen Umsatzes auf. Y-PtBu₂, Y-PCy₂ und Y₂-PCy zeigen nach kürzester Zeit vollen Umsatz. Vergleicht man diese Liganden bei einer Katalysatormenge von 0.05 mol% wird deutlich, dass wieder Y-PtBu₂ der beste Ligand ist. Jedoch zeigt Y₂-PCy auch ausgezeichnete Aktivität. Diese Beobachtungen sind nun mit den TEP-Werten gut vereinbar. Einzige Ausnahme ist wieder Y₂-PtBu, das vollen Umsatz erst nach 5 h zeigt. Deswegen wurde diese Katalyse nochmal bei 70 °C durchgeführt und voller Umsatz konnte schon nach wenigen Stunden erreicht werden. Daraus wird geschlossen, dass eine große Abhängigkeit der Diylid-substituierten Phosphanen gegenüber der Temperatur besteht. Weiterhin gibt es ein Limit an Sterik für diese Reaktion, die schon Y₂-PtBu überschritten hat. Dies

kann veranschaulicht werden, wenn der TEP gegen die initiale Reaktionsrate aufgetragen wird (Abb. 3.4.15). Für die Mono-Ylid-substituierten Phosphane ergibt sich eine lineare Korrelation zwischen TEP und Reaktionsrate, während bei den Diylid-substituierten Phosphane nichts dergleichen beobachtet wird.

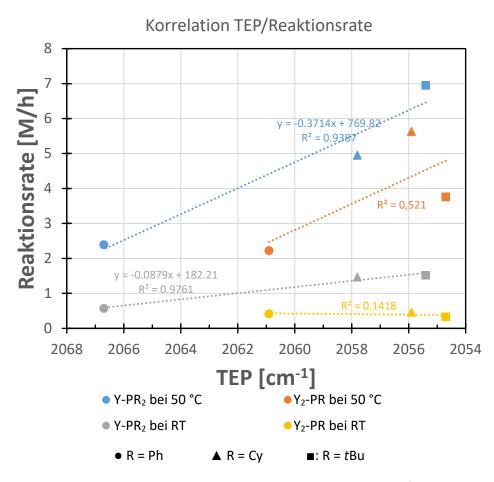


Abb. 3.4.15. Korrelation des TEP-Werts gegen über der initialen Reaktionsrate für die Mono- und Diylidsubstituierten Phosphanen bei RT und 50 °C (Reaktionsrate in den ersten 30 min bei 50 °C und in der ersten Stunde bei RT)

Für die Bestimmung der maximalen "turnover number" (TON) musste die Katalysatormenge reduziert werden. Dafür wurden zwei Methoden angewendet. Bei der ersten Methode wurde die Katalysatormenge auf 0.01 mol% reduziert und nach 48 h der Umsatz gemessen. Bei der anderen Methode wurde eine Reaktion mit 0.1 mol% angesetzt und nach einer gewissen Zeitspanne wurden erneut Edukte hinzugeben. Die Zeitspanne betrug 2 h, weil nach dieser Zeit die Edukte annährend vollständig umgesetzt wurden. Dies wurde so oft wiederholt, bis kein weiterer Umsatz im ¹H-NMR-Spektrum festgestellt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4.5 festgehalten und zeigen, dass TONs über 5000 mit den beiden besten Liganden erhalten werden konnten. Für einen anderen Ylid-substituierten Phosphan-Liganden Y_{SO2ToI}-PCy₂ von *Scherpf* aus unserer Arbeitsgruppe konnten bei 70 °C 14.400 als TON ermittelt werden. [85] Ebenfalls konnte für ein

Carba-*closo*-dodecaborate-substituiertes Phosphan eine TON von 22.000 erreicht werden.^[125] Die hier vorgestellten Liganden zeigen aber mindestens gleichwertig Ergebnisse wie die von NHC-(7600)^[126] oder Biarylphosphan-Liganden (3900)^[127].

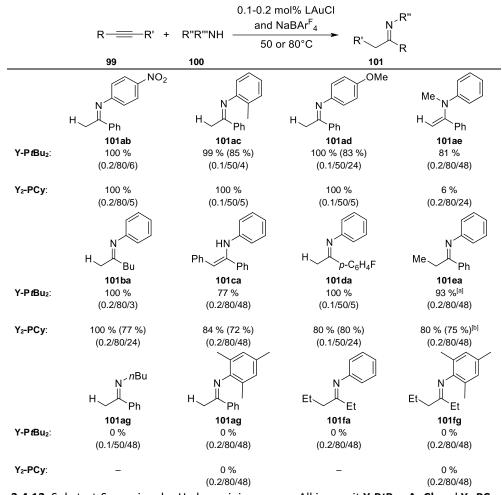
Tabelle 3.4.5. Vergleich der TONs.

No	Ligand	LAuCl [mol%]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%] ^[a]	TON
1	Y-PCy ₂	0.05	5	68	1360
2	Y-PtBu₂	0.05	5	90	1800
3	Y ₂ -PCy	0.05	5	87	1740
4	Y-PtBu ₂	0.01	48	58	5800
5	Y-PtBu ₂	0.01	72	62	6200
6	Y ₂ -PCy	0.01	48	48	4800
7	Y-PtBu ₂	0.1 ^[b]	72	92	7360
8	Y ₂ -PCy	0.1 ^[b]	72	73	5840
9	Y ₂ -PtBu	0.1 ^[c]	48	49	3920

[a] 5.0 mmol Phenylacetylen, 5.05 mmol Anilin, 50 °C, NMR-Ausbeuten. [b] Nach 2 h Reaktionszeit mit 0.1 mol% Katalysator wurde ein weiterer Teil der Edukte hinzugegeben. Diese wurde sechsmal wiederholt. [c] Reaktionstemperatur: 70 °C; 6 Portionen Edukte wurden nach je 1 h Reaktionszeit zu 0.1 mol% Katalysator hinzugegeben.

Zusammenfassend lässt sich beobachten, dass Y-PtBu2 neben Y2-PCy ein sehr guter Ligand für die Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung ist. Daher sollte als nächstes der Umfang der möglichen Substrate für diese Katalyse untersucht werden. Hierfür wurden aromatische, aliphatische, terminale oder interne Alkine und elektronenarme, -reiche, primäre oder sekundäre Amine verwendet. In Schema 3.4.13 werden die Produkte dieser Kopplungen gezeigt. Für das Erreichen hoher Ausbeuten musste für manche Reaktionen die Katalysatormenge von 0.1 mol% auf 0.2 mol% und auch die Temperatur von 50 °C auf 80 °C angehoben werden. Dies ist auf die Sterik oder den Einsatz von elektronenarmen Aminen zurückzuführen. Beide Ligandensysteme zeigten ausgezeichnete Umsätze. Hoch interessant ist, dass sich bei der Hydroaminierung von Methylphenylacetylen zu 101ea je nach Einsatz des Liganden das entgegengesetzte Regioisomer bildete. Während bei Y-PtBu₂ das Markovnikov-Produkt bevorzugt hergestellt wurde, ist es bei Y₂-PCy das anti-Markovnikov-Produkt. Jedoch ist die Regioselektivität mit 1.5:1 für beide Liganden sehr schlecht. Dieser Trend lässt aber vermuten, dass durch die sterische Eigenschaft der Liganden Einfluss auf die Regioselektivität genommen werden kann. Weiterhin wird für das Produkt 101ba ein E/Z-Isomer beobachtet. Ein Grund dafür könnte sein, dass im Übergangszustand des Alkylidenkomplexs keine Stabilisierung stattfindet. Ein anderer Grund basiert auf experimentellen Beobachtungen. Da dasselbe Verhältnis für beide Liganden beobachtet wurde, wird vermutet,

dass die Isomere im Lösungsmittel über die Tautomerie im Gleichgewicht stehen. Bei dem Produkt **101ca** bildeten sich nur geringe Mengen an Enamin aus, weil das π -System über die Phenylringe einfacher delokalisiert ist. Sobald die besten Reaktionsbedingungen gefunden wurden, wurde der Reaktionsansatz vervierfacht und die Produkte wurden mit einer Kugelrohr-Destillation isoliert, wobei sie in sehr guten Ausbeuten erhalten werden konnten. Eine Ausnahme bildet das sekundäre Amin **100e**, bei dem vermutlich wegen der Sterik der Diylid-substituierte Ligand schlechter abschneidet. Ebenfalls wurden bei den Reaktionen, bei denen n-Butylamin **100f**, 2,4,6-Trimethylanilin **100g** und 3-Hexin **99f** eingesetzt werden, keine Umsätze beobachtet.



Schema 3.4.13. Substrat-Screening der Hydroaminierung von Alkinen mit Y-PtBu₂-AuCl und Y₂-PCy-AuCl als Katalysatoren. NMR-Ausbeuten (Ausbeuten in Klammern sind isolierte Ausbeuten). Die Reaktionsbedingungen sind in Klammern wie folgt angegeben (mol% Katalysator/Temperatur/Reaktionszeit). [a] 1.5:1 Mischung aus beiden Isomeren. [b] 1:1.5 Mischung aus beiden Isomeren (*N*,1-Diphenylpropan-1-imin: *N*,1-Diphenylpropan-2-imin).

Neben der Hydroaminierung wurden noch weitere Gold(I)-Katalysen getestet. Als erstes wurde die Cyclisierung von 4-Pentinsäure **102** zum Lacton **103** untersucht (Schema 3.4.14), um zu testen, ob der Goldkomplex unter sauren Bedingungen besteht. Jedoch war der Umsatz nur marginal.

Schema 3.4.14. Synthese von Lacton 103.

Eine weitere zu untersuchende Reaktion war die Umsetzung der Benzoesäure **104** mit Phenylacetylen **99a** zu dem Acetat **105**. *Wang et al.* verwendet hierbei einen speziellen Liganden, der den Übergangszustand stabilisieren sollte. Ebenfalls wurde für diese Reaktion nur geringe Mengen umgesetzt. Es wird vermutet, dass die Liganden wegen ihrer hohen Basizität mit der Säure reagieren und nicht mehr für die Katalyse zur Verfügung stehen.

Schema 3.4.15. Synthese von Acetat 105.

Zuletzt wurde eine besonders anspruchsvolle intermolekulare [2+2]-Cycloaddition zwischen Alkinen und Alkenen zu einem Cyclobuten **107** untersucht. Normalerweise sind diese Reaktionen intramolekular und es müssen Palladium oder Platin eingesetzt werden. [130] 2010 konnte *Echavarren et al.* diese Reaktion mit Phenylacetylen **99a**, α -Methylstyrol **106a** und einem Gold(I)-Katalysator durchführen (Schema 3.4.16). [131] Dabei konnte als bester Ligand für die Reaktion das sterisch anspruchsvolle Dialkylbiaryl-Phosphan *t*BuXPhos gefunden werden, so dass sich die Ylidsubstituierten Phosphane sehr wahrscheinlich eignen. Jedoch stellte *Echavarren* fest, dass es bei der Reaktion zu Oligo- und Polymerisierung kommt, so dass ein Überschuss von α -Methylstyrol angehoben oder sogar ein Lösungsmittel eingesetzt werden musste.

Die Reaktionen mit **Y-PtBu**₂ als Liganden führten zwar zu einem Umsatz der Edukte. Jedoch entstanden hierbei viele Nebenprodukte. Bei der Reaktion mit **Y**₂-**PCy** war die Umsetzung selektiver und hohe Umsätze des Edukts **99a** wurden erreicht. Es konnte sogar auf das Lösungsmittel verzichtet werden. Jedoch musste das 1:2-Verhältnis von Phenylacetylen und α-Methylstyrol beibehalten werden, um gute Ausbeuten zu erhalten. Schon nach 5 h wurde ein Umsatz von 100 % im ¹H-NMR-Spektrum gemessen. Jedoch konnte das Produkt nur in 51 % Ausbeute über eine Kugelrohr-Destillation erhalten werden. *Echavarren et al.* brauchten 3 mol% Katalysatormenge über 12 h um einen Umsatz von 95 % zu erreichen. ^[132]

Schema 3.4.16. Synthese von Cyclobuten 107aa.

Zusammenfassend sind die Ylid-substituierte Phosphane gute Liganden in der Goldkatalyse. Sie reagieren bei höheren Temperaturen entsprechend ihres TEP-Werts. Jedoch scheint es ein Limit in der Sterik zugeben. Ebenfalls können sie anspruchsvolle Reaktionen wie die intermolekulare [2+2] Cycloaddition zwischen Alkinen und Alkenen katalysieren.

4. Zusammenfassung und Ausblick

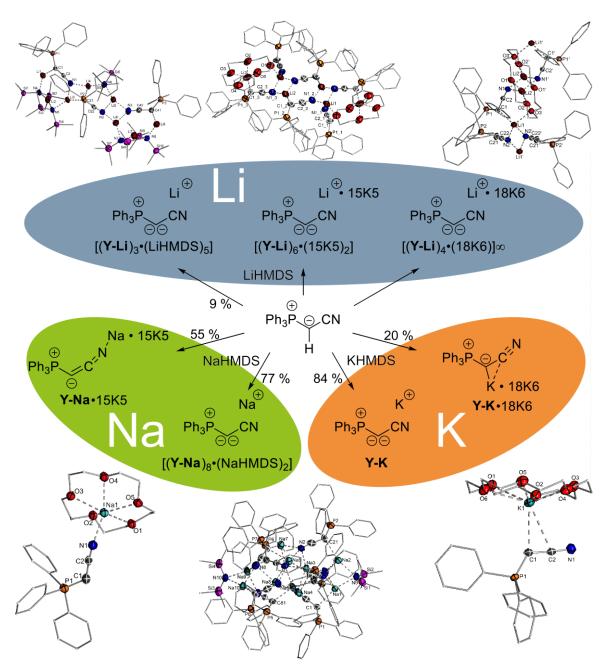
4.1. Deutsche Zusammenfassung und Ausblick

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit war die Aufklärung der elektronischen Struktur von metallierten Yliden, den so genannten Yldiiden. Hierbei sollte ebenfalls der Einfluss der Alkalimetalle als Gegenionen auf die Struktur über spektroskopische und kristallographische Methoden untersucht werden. Des Weiteren sollten deren Anwendungen in der Hauptgruppenelementchemie und deren Reaktivität in Abhängigkeit des Metallgegenions aufgeklärt werden.

Das von *Bestmann* dargestellte Cyanido-substituierte metallierte Ylid eignete sich dabei sehr gut für diese Studien, weil Cyanido- Moleküle häufig in Metallkomplexen verwendet und dadurch interessante Bindungseigenschaften im Yldiid erwartet wurden. Zuerst wurden die literaturbekannten Vorstufen synthetisiert (Schema 4.1.1). Bei der Synthese von Y-H mit der Base *n*BuLi wurde die Bildung eines Lithiumsalz-Addukt beobachtet, sodass die Base durch NaH ausgetauscht wurde.

Schema 4.1.1. Synthese der Vorstufen [Y-H₂]Br und Y-H.

Die anschließende Synthese und Isolierung der Yldiide erwies sich als extrem herausfordernd aufgrund von ständig auftretenden Protonierungsreaktionen. Jedoch konnte das metallierte Ylid mit unterschiedlichen Alkalimetallen als Gegenionen dargestellt werden (Schema 4.1.2). Als einzige Basen eigneten sich hierfür metallierte Hexamethyldisilazane (MHMDS; M = Li, Na, K). So konnte ein breites Spektrum an Molekülstrukturen erhalten werden.



Schema 4.1.2. Synthese der metallierten Ylide **Y-M** aus **Y-H** und Hexamethdyldisilazanen (MHMDS). M = Na (grün), Li (blau), K (orange).

Bemerkenswert war die Strukturvielfalt in Abhängigkeit vom Metallatom oder zusätzlichen Lewis-Basen in Form von Kronenethern. Interessanterweise konnte auch keine einzige Molekülstruktur ohne zusätzliche Donoren erhalten werden. Auffallend waren die unterschiedlichen Koordinationsmodi der Natrium- oder Kaliumatome in den Molekülstrukturen mit Kronenether. Während das Natriumatom eine Koordination an das Stickstoffatom der Cyanido-Gruppe bevorzugt, band das Kaliumatom über eine ungewöhnliche η^2 -Koordination an die CC-Bindung. Die Molekülstrukturen der Lithium-metallierten Ylide waren durchwegs komplex. Die Strukturen enthielten immer mehrere Yldiid-Moleküle und zeigten sowohl C- als auch N-Koordination. Mit

[15]Krone-5 15K5 und [18]Krone-6 18K6 wurden Molekülstrukturen von Lithium-Yldiids erhalten, in denen ebenfalls nur das Stickstoffatom an das Metallatom koordiniert.

Um einen besseren Einblick in die elektronische Struktur zu erhalten, wurden NMR- und IRspektroskopische Studien durchgeführt. Die starke Hochfeldverschiebung für die Yldiide im Vergleich zu den Vorstufen in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren deutete auf eine hohe Elektronendichte am Phosphor- und am Brückenkohlenstoffatom hin. Die IR-spektroskopische Studien zeigten, dass bei jeder Deprotonierung von Y-H₂ zu Y-M die Wellenzahl der CN-Streckschwingung ab und somit die Bindungsordnung zunimmt. Ebenfalls wurde die CN-Bindung von der Art des Metalls oder von den Kronenethern beeinflusst. Die Kronenether stabilisierten das Metall, so dass die Interaktion mit dem CCN-Fragment geschwächt wurde und die Wellenzahl stieg. Bei den Metallen zeigte das Lithiumatom aufgrund seiner kovalenten Wechselwirkung mit dem CCN-Fragment die stärkste Veränderung, das in die schwächste CN-Bindung resultierte. Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel standen im Einklang mit den spektroskopischen Daten. Dabei wurden für die Winkel der PCC- und der CCN-Einheit durchschnittliche Winkel von 121.9(2)° bzw. 175.1(3)° beobachtet. Zusammenfassend konnte anhand mehrerer Methoden gezeigt werden, dass die C=C=N-Resonanzstruktur einen höheren Anteil an der elektronischen Struktur als die C−C≡N-Resonanzstruktur besitzt.

Nachdem **Y-Na** und **Y-K** im Gramm-Maßstab isoliert werden konnte, wurde die Reaktivität dieser Verbindungen untersucht (Schema 4.1.3). Die Reaktion mit NFSI ergab das fluorierte Ylid **Y-F**. Die Verbindung wies aufgrund der Pyramidalisierung am Brückenkohlenstoffatom und der Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren am Fluor- und Kohlenstoffatom eine lange C-P-Bindungen auf (Abb. 4.1.1). Dies ließ den Schluss zu, dass es sich bei dieser Verbindung um ein fluoriertes

Carben handelte, das durch PPh₃ stabilisiert wurde. Jedoch konnte diese Verbindung aufgrund der Instabilität nicht rein isoliert und vollständig charakterisiert werden. So konnte lediglich ein Mischkristall mit Y-H erhalten werden. Daher könnte als alternative Syntheseroute das entsprechende Phosphoniumsalz mit der fluorierten Vorstufe synthetisiert und anschließend deprotoniert werden.

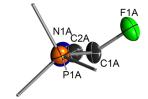


Abb. 4.1.1. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **Y-F** für die Darstellung der Pyramidalisierung.

Als nächstes wurde die Reaktion mit Aldehyden untersucht, um die Reaktivität der Yldiide mit denen von Yliden vergleichen zu können. Im Gegensatz zu den Erwartungen wurde für die Reaktion mit Aldehyden keine klassische Wittig-Reaktion beobachtet. Die Doppelbindung des Carbonyls blieb bei der Bildung des Produkts Y-CHO unbeeinflusst, das durch die starke

 π -Donorfähigkeit erklärt werden kann. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass das Yldiid ein guter σ - und π -Donor war und ein anderes Reaktionsverhalten als das von Yliden zeigte.

Schema 4.1.3. Reaktion des metallierten Ylids Y-M mit NFSI und einem Aldehyd.

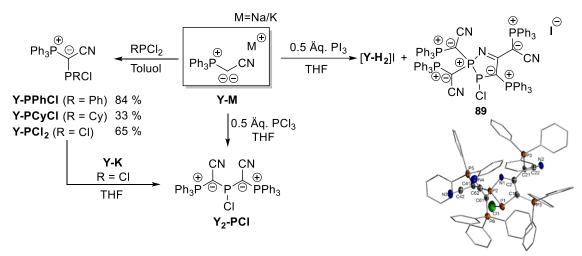
Aufgrund der starken Donorfähigkeit wurde mit der Darstellung von Ylid-stabilisierten Silylium—und Phospheniumkationen begonnen. Dazu mussten die Vorstufen Y-SiPh₂CI und Y-PPhCI hergestellt werden. Dies erfolgte über eine Umsetzung von Diphenyldichlorsilan bzw. Phenyldichlorphosphan mit dem Yldiid (Schema 4.1.4). Die Produkte konnten erfolgreich isoliert und vollständig charakterisiert werden. Für die Synthesen der kationischen Spezies wurden als Chlorid-Abstraktionsmittel Aluminiumtrichlorid, Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat NaBAr^{CI}₄ und Natrium-tetrakis[3,5-bischlorophenyl]borat NaBAr^{CI}₄ verwendet. Jedoch zeigten beide Reaktionen keine selektive Umsetzung. Weiterführende Untersuchungen könnten sich mit anderen niedervalenten Hauptgruppenverbindungen wie Carbenen, Germylenen oder Stannylenen beschäftigen. Ebenfalls könnten die Substituenten am Silan oder am Phosphan variiert werden.

$$\begin{array}{c} \mathbf{M} = \mathbf{Na}, \mathbf{K} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{CN} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{CN} \\ \\ \mathbf{Ph_2SiCl_2} \end{array} \begin{array}{c} \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{Fh_3P} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{CN} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{CDCl_3} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{CN} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{CN} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{CN} \\ \\ \mathbf{Ph_3P} \\ \\ \mathbf{Ph_3P}$$

Schema 4.1.4. Synthese von **Y-SiPh₂Cl** und **Y-PPhCl** mit anschließendem Syntheseversuch des entsprechenden Kations.

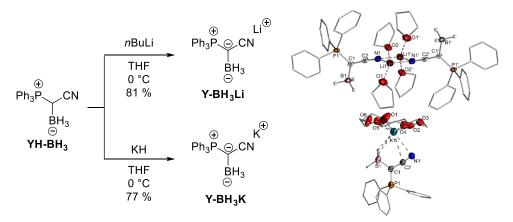
Neben Y-PPhCl konnten auch die Verbindungen Y-PCyCl und Y-PCl₂ über die entsprechenden Chlorphosphane dargestellt werden (Schema 4.1.5). Die niedrigen Ausbeuten bei der Reaktion von Y-PCyCl ließen sich durch die Weiterreaktion mit einem weiteren Yldiid zu Y₂-PCy erklären. Für die Synthese von Y₂-PCl wurden zwei verschiedene Reaktionsrouten getestet. Jedoch konnte über beide Routen das Produkt nicht selektiv isoliert werden, weil sich das Produkt beim Aufarbeiten zersetzte. Als Alternativprodukt zu Y₂-PCl wurde versucht Y₂-PI herzustellen. Dabei wurde aber

eine Mischung aus **89** und **Y-H₂** erhalten. Da die Verschiebungen des Zersetzungsprodukts von **Y₂-PCI** und von **89** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum übereinstimmten, wurde von der Bildung desselben Produktes ausgegangen.



Schema 4.1.5. Syntheserouten der Ylid-stabilisierten Halogenphosphane.

Des Weiteren sollten Bor-Kationen, vorzugsweise Borinium-Kationen, dargestellt werden. Da die direkte Umsetzung von Dimethylsulfid-Boran mit den Yldiiden zu keiner selektiven Reaktion führte, wurde eine alternative Syntheseroute verfolgt. Dazu wurde das Ylid Y-H mit Dimethylsulfid-Boran zu der literatur-bekannten Verbindung YH-BH3 umgesetzt. Anschließen wurde YH-BH3 mit unterschiedlichen Basen deprotoniert (Schema 4.1.6). Bei der Reaktion mit nBuLi entstand die literaturbekannte Verbindung Y-BH3Li. Während bei der Umsetzung von YH-BH3 und NaH bei RT keine Reaktion beobachtet wurde, spaltete sich bei 50 °C BH3 unter Bildung von Y-H und Natriumborhydrid ab. Im Gegensatz dazu reagierte KH bei RT mit YH-BH3 zu dem Produkt Y-BH3K.



Schema 4.1.6. Synthese und Molekülstruktur von Y-BH₃M (M = Li, K).

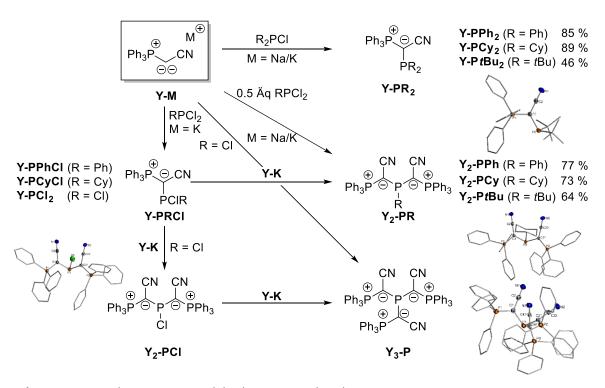
Interessanterweise zeigten die Molekülstrukturen der Lithium- und der Kalium-metallierten Spezies unterschiedliche Koordinationsmodi. Während die Lithiumatome über die Stickstoffatome und von zusätzlichen THF-Molekülen koordiniert wurden, zeigte das Kaliumatom eine Koordination an die Hydride des Boratoms und eine η^2 -Koordination an die CN-Bindung. Ähnliche Koordinationsmuster wurden bereits bei den Yldiiden beobachtet.

Als nächstes wurde für die Darstellung von Y-BH₂ ein Hydridabstraktion am Boratom versucht (Schema 4.1.7). Während unterschiedliche Tritylsalze und ein Trialkyboran keine selektive Reaktion zeigten, wurde mit Tris(pentafluorophenyl)boran eine hoch viskose Substanz isoliert. Jedoch konnten aufgrund von der schlechten Löslichkeit keine eindeutigen NMR-Spektren aufgenommen werden. Über das Kopplungsmuster in Reaktions-NMR-Spektren wurde aber möglicherweise das Produkt Y-BH₂ nachgewiesen.

Schema 4.1.7. Syntheseversuch von Y-BH₂, Synthese von Y-(BH₂)₂H und katalytische Reduktion von CO₂.

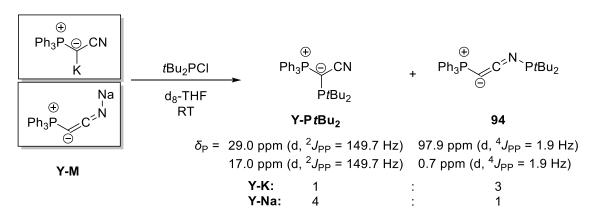
Es wurde ebenfalls versucht das Hydrid mit Dimethylsulfid-Boran zu abstrahieren. Jedoch entstand hierbei **Y-(BH₂)₂H**, das eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung aufwies. Mit diesem C(BH₂)₂H-Motiv war es möglich, CO₂ mit Dimethylsulfid-Boran zu reduzieren. Aufgrund von Zeitmangel fehlten hierbei weitere Erkenntnisse über die katalytische Aktivität. Ansonsten wäre die Reduktion anderen Moleküle interessant gewesen.

Der letzte Abschnitt dieser Arbeit befasste sich mit der Darstellung Ylid-substituierter Phosphane (YPhos) basierend auf **Y-M**. Aufgrund der starke Elektronen-Donorfähigkeit der Ylide haben sich diese Phosphane zum Teil als sehr elektronenreich erwiesen und somit war ihr Einsatz in der Übergangsmetallkatalyse interessant. Als Syntheseroute wurde die direkte Synthese ausgehend von den metallierten Yliden und den Chlorphosphanen gewählt (Schema 4.1.8). Darüber konnten auch Diylid- oder sogar Triylid-substituierte Phosphane dargestellt werden. **Y**₃-**P** konnte wegen seiner schlechten Löslichkeit nicht in ausreichender Menge für Folgereaktionen isoliert werden.



Schema 4.1.8. Syntheserouten von Ylid-substituierten Phosphanen.

Die Synthese von Y-PtBu₂ war die einzige Reaktion, in der eine Abhängigkeit der Reaktivität vom Metallkation beobachtet wurde (Schema 4.1.9). Während bei der Reaktion von Y-Na mit Di-tertbutylchlorophosphan das gewünschte Produkt Y-PtBu₂ entstand, bildete sich bei der Reaktion mit Y-K vor allem die aufgrund von NMR-Spektren vermutete Verbindung 94. Ebenfalls wurde der Einfluss von Lösungsmittel und Temperatur untersucht, um eine hohe Selektivität der jeweiligen Verbindung zu erhalten. Während Y-PtBu₂ isoliert und vollständig charakterisiert wurde, war dies für 94 nicht möglich.



Schema 4.1.9. Reaktivitätsvergleich der Umsetzung von Y-K und Y-Na mit tBu₂PCl.

Aus den isolierten Phosphanen wurden mit (THT)AuCl Gold(I)komplexe hergestellt, die isoliert und vollständig charakterisiert wurden (Schema 4.1.10). Einzig bei der Reaktion zu Y₂-PtBu-AuCl

bildeten sich Goldnanopartikel, die die Ausbeute verringerten. Dies ließ sich auch nicht durch die Variation von Lösungsmitteln oder der Temperatur vermeiden.

$$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{Ph}_{3}\text{P} & \text{P} & \text{R'} \\ \text{R} & \text{THF} \\ \text{R} & \text{RT} & \text{Ph}_{3}\text{P} & \text{P} & \text{R'} \\ \text{Ph}_{3}\text{P} & \text{P} & \text{R'} \\ \text{R} & \text{RT} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{Ph}_{3}\text{P} & \text{P} & \text{R'} \\ \text{R} & \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{Ph}_{3}\text{P} & \text{P} & \text{R'} \\ \text{R} & \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{R} & \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{Ph}_{3}\text{P} & \text{P} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{Y-PPh}_{2} \cdot \text{AuCl} & 87 \% \\ \text{Y-PtBu}_{2} \cdot \text{AuCl} & 88 \% \\ \text{Y-PtBu}_{2} \cdot \text{AuCl} & 82 \% \\ \text{Y-PtBu}_{2} \cdot \text{Ph} & \text{Q'} & \text{Ph}_{3}\text{P'} & \text{Ph}_{3}\text{P'} \\ \text{Y-PPh}_{3} \cdot \text{AuCl} & 90 \% \\ \text{Y-PtBu}_{2} \cdot \text{R'} & \text{R'} & \text{Ph}_{3}\text{P'} & \text{Ph}_{3}\text{P'} \\ \text{Y-PtBu}_{3} \cdot \text{R'} & \text{R'} & \text{R'} \\ \text{Y-PtBu}_{4} \cdot \text{R'} & \text{R'} \\ \text{Y-PtBu}_{4} \cdot \text{R'} & \text{R'} \\ \text{R'} & \text{R'} & \text{R'$$

Schema 4.1.10. Synthese der Gold(I)-Komplexe der Ylid-substituierten Phosphane und die Molekülstrukturen von **Y-PtBu₂-AuCl** (rechts oben)und **Y₂-PCy-AuCl** (rechts unten).

Für eine Beurteilung der Elektronendonor-Fähigkeit der Phosphane und somit ihres Einflusses auf die katalytische Aktivität wurden der "Tolman electronic parameter" (TEP) und das "percent buried volume" (%V_{bur}) bestimmt (Tabelle 4.1.1). Das %V_{bur} wurde aus den Molekülstrukturen der Gold(I)komplexe mit den Programm *SambVca 2.0* berechnet. Vor allem die Diylid-substituierten Phosphane waren sterisch sehr anspruchsvoll und nahmen die Hälfte der Sphäre um das Metall ein. Für die Bestimmung des TEP wurden die Phosphane mit Rh(acac)(CO)₂ umgesetzt und die CO-Streckschwingung in DCM gemessen. Aus einer linearen Korrelation wurden die TEPs berechnet. Mit der Isolierung des vollständig charakterisierten Komplexes Y₂-PCy·Rh(acac)CO konnten die

Ergebnisse validiert werden (Abb. 4.1.2). Jedoch konnte für Y₂-PtBu keine Reaktion beobachtet werden, so dass dieses und Y-PtBu₂ mit [Ir(COD)CI]₂ umgesetzt wurden. Nach einer kurzen Aufarbeitung und Einleitung von CO wurde ebenfalls die CO-Streckschwingung gemessen und der TEP aus einer anderen Korrelation berechnet. Aus den so erhaltenen Daten konnte gezeigt werden, dass der Austausch eines Aryl- bzw. Alkyl-

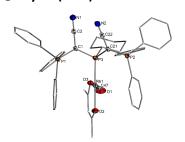


Abb. 4.1.2. Molekülstruktur von Y₂-PCy-Rh(acac)CO.

Substituents durch ein Ylid die Elektronendonor-Fähigkeit von Phosphanen erhöht. Ebenfalls haben diese Liganden einen hohen sterischen Anspruch, welcher zum Beispiel für die Stabilisierung des Metallzentrums in Katalysen notwendig ist.

Tabelle 4.1.1. Vergleich der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Ylid-substituierten Phosphane.

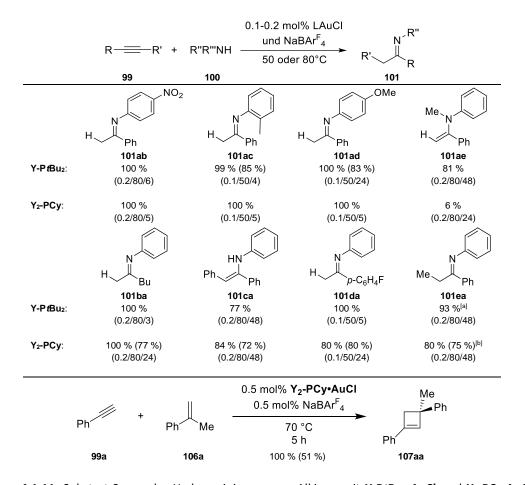
	Y-PPh ₂	Y ₂ -PPh	Y-PCy ₂	Y ₂ -PCy	Y-PtBu₂	Y ₂ -PtBu
TEP _(Rh) [cm ⁻¹] ^[a]	2066.7	2060.9	2057.8	2055.9	2055.4	_
TEP _(lr) [cm ⁻¹] ^[b]					2051.8	2054.7
%Vbur ^[c]	44.3	57.2	45.4	55.2	50.8	62.7

[a] Bestimmt durch die Korrelation zwischen $\tilde{v}(CO)$ von [LNi(CO)₃] und [LRh(acac)(CO)]. [b] Bestimmt durch die Korrelation zwischen $\tilde{v}(CO)$ von [LNi(CO)₃] und [LIr(CO)₂Cl]. [c] Berechnet mit dem Programm SambVca 2.0 aus den [LAuCl]-Komplexen mit einem P–M-Abstand von 2.28 Å, inklusive Wasserstoffatomen.

Nach der erfolgreichen Synthese der Gold(I)komplexe wurde deren Einsatz in der Katalyse getestet. So wurde aufgrund der elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen Komplexe die Hydroaminierung von Phenylacetylen mit Anilin gewählt. Dabei wurde für die Monoylidsubstituierten Systeme eine klare Abhängigkeit zwischen der Aktivität der Gold(I)katalysatoren und deren Donorstärke gefunden, die eine lineare Korrelation zwischen dem gemessenen TEP-Wert und den erhaltenen Reaktionsraten zeigte. Diese Korrelation wurde aber nicht für die sterisch anspruchsvolleren Diylid-substituierten Systeme beobachtet. Trotz der hohen Donorstärken könnte die unerwartet schwache Performanz dieser Komplexe auf einen höheren sterischen Bedarf der sperrigeren Liganden zurückzuführen sein.

Dementsprechend führten höhere Temperaturen zu einem stärkeren Aktivitätsanstieg der Diylidsubstituierten Phosphane, sodass der Gold(I)komplex Y2-PCy-AuCl bei 50 °C ähnlich Ergebnisse zeigte wie der elektronenreichste Monoylid-Komplex Y-PtBu2-AuCl. Beide zeigten hervorragende Ergebnisse und so konnten "turn over numbers" (TONs) von mehr als 5000 erreicht werden. Daher wurde der "Substrat-Scope" dieser beider Liganden getestet, so dass die Katalyse mit sowohl elektronenreichen als auch elektronenarmen, primären und sekundären aromatischen Aminen und terminalen oder internen Alkinen durchgeführt wurde. Die möglichen Kupplungen und jeweils besten Reaktionsbedingungen sind in Schema 4.1.11 zusammengefasst. Ebenfalls wurden die Reaktionen in größeren Maßstäben angesetzt und die Produkte wurden isoliert. Schwächere Aktivitäten zeigten die beiden Systeme bei n-Butylamin und 3-Hexin oder bei sterisch anspruchsvollen Verbindungen wie 2,4,6-Trimethylanilin und N-Methylanilin.

Neben der Hydroaminierung wurden auch andere Gold(I)-katalysierte Reaktionen untersucht. Jedoch konnte nur in der anspruchsvollen [2+2]-Cycloaddition von Phenylacetylen und α -Methylstyrol zu einem Cyclobuten das Produkt hergestellt und isoliert werden. Für diese Reaktion gab es nur wenige Katalysatoren, die nach so kurzer Zeit vollständigen Umsatz zeigen.



Schema 4.1.11. Substrat-Scope der Hydroaminierung von Alkinen mit Y-PtBu₂-AuCl und Y₂-PCy-AuCl als Katalysatoren. NMR-Ausbeuten (Ausbeuten in Klammern sind isolierte Ausbeuten). Reaktionsbedingungen sind in Klammern wie folgt angegeben (mol% Katalysator/Temperatur/Reaktionszeit). [a] 1.5:1 Mischung aus beiden Isomeren. [b] 1:1.5 Mischung aus beiden Isomeren (N,1-Diphenylpropan-1-imin: N,1-Diphenylpropan-2-imin).

Insgesamt konnte ein positiver Einfluss des Ylids als Substituent auf die Donoreigenschaften von Phosphanen und somit auf die Aktivität der entsprechenden Gold(I)-Katalysatoren gezeigt werden. Bei der Alkin-Hydroaminierung wurde ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen TEP-Werten und den Reaktionsraten beobachtet, so dass aus der Donorstärke des Liganden die katalytische Aktivität zuverlässig eingeschätzt werden kann. Jedoch hatte der sterische Anspruch auch einen Einfluss auf die Aktivität, dessen Auswirkung neben anderen stabilisierenden Effekten noch nicht abgeschätzt werden kann. Nichtsdestotrotz konnte aus den erhaltenen Daten geschlossen werden, dass bei einem %V_{bur} über 50 % die Reaktion verlangsamt wurde, obwohl die Reaktion mit diesen elektronischen Donorfähigkeit bei milderen Bedingungen ablaufen würde.

Da Phosphane allgegenwärtige Liganden in der homogenen Katalyse sind, helfen die erhaltenen Ergebnisse zukünftige Liganden in ihren elektronischen und sterischen Eigenschaften so zu designen, dass die katalytische Aktivität in der jeweiligen Reaktion gezielt verbessert werden kann.

4.2. English summary and outlook

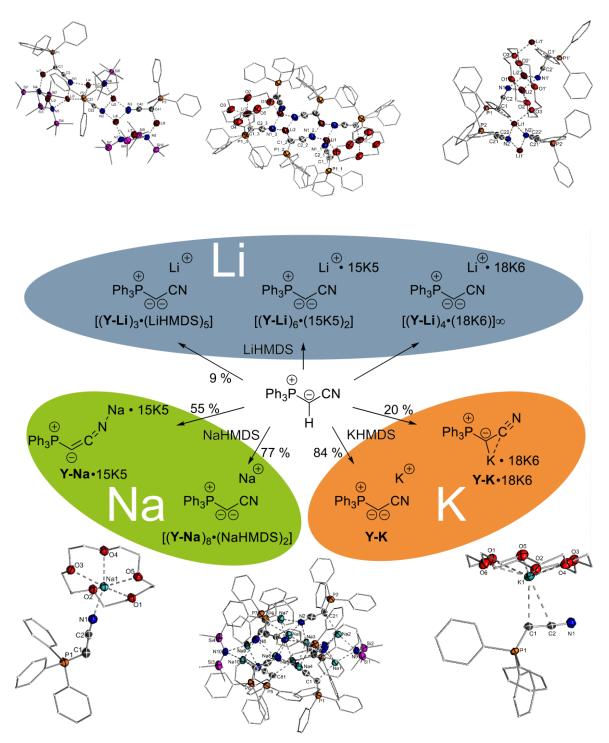
The first aim of this thesis was to study the electronic structure of metallated ylides, so-called yldiides. Furthermore, the influence of the alkali metals as counterions on the structure should also be investigated using spectroscopic and crystallographic methods. In addition, their applications in main group element chemistry and their reactivity depending on the metal counterion should be analyzed.

The cyanido-substituted metallated ylide presented by *Bestmann* was very well suited for these studies, because cyanido molecules were also used in metal complexes and therefore interesting bonding properties in the yldiides were expected. The first step was to synthesize the precursors known from literature (Scheme 4.2.1). During the synthesis of **Y-H** using *n*BuLi as base, the formation of a lithium salt adduct was observed. Consequently, the base was changed to NaH.

Br CN
$$\xrightarrow{PPh_3}$$
 $\xrightarrow{\oplus}$ Ph_3P CN $\xrightarrow{Ph_3P}$ PN $\xrightarrow{Ph_3P$

Scheme 4.2.1. Synthesis of the precursors[Y-H₂]Br and Y-H.

The following synthesis and isolation of the yldiides were extremely challenging, due to constantly occurring protonation reactions. However, the metallated ylide could be prepared with various alkali metals as counterions. The only bases suitable for these reactions were metallated hexamethyldisilazanes (MHMDS; M = Li, Na, K). However, a broad spectrum of molecular structures could be obtained (Scheme 4.2.2).



Scheme 4.2.2. Synthesis of the metallated ylides (**Y-M**) from **Y-H** and hexamethdyldisilazanes (MHMDS). M = Na (green), Li (blue), K (orange).

The structural diversity depending on the metal atom or additional Lewis bases such as crown ethers is remarkable. Interestingly, not a single molecular structure could be obtained without additional donors. The different coordination modes of the sodium or potassium atoms in the molecular structures with crown ethers were noteworthy. While the sodium atom preferred the coordination to the nitrogen atom of the cyanido group, the potassium atom bond to the CC-bond via an unusual η^2 -coordination. The molecular structures of the lithium-metallated ylides were all

complex. The structures always contained several yldiid molecules and showed both *C*- and *N*-coordination. With [15]crown-5 15K5 and [18]crown-6 18K6 molecular structures of lithium yldiids were obtained, in which also only the nitrogen atom coordinates to the metal atom.

NMR and IR spectroscopic studies were performed to gain a better insight into the electronic structure. The observed strong high-field shift for the yldiides compared to the precursors in the ³¹P{¹H} NMR spectra indicated a high electron density at the phosphorus and central carbon atoms. IR spectroscopic studies showed that with each deprotonation from **Y-H2** to **Y-M** the wavenumber of the CN stretching frequency decreased and thus the bond order increased. The CN bond was also influenced by the type of metal or crown ether. The crown ethers stabilized the metal so that the interaction with the CCN fragment was weakened and the wave number increases. For the metals, the lithium atom showed the strongest change in the weakest CN bond due to its covalent interaction with the CCN fragment. The obtained bond lengths and angles were consistent with the spectroscopic data. The angles of the PCC and CCN units showed average angles of 121.9(2)° and 175.1(3)°, respectively. Finally, several methods have shown that the C=C=N resonance structure contributes a higher percentage to the electronic structure than the C-C=N resonance structure.

After **Y-Na** and **Y-K** were isolated in gram-scale, the reactivity of these compounds was investigated (Scheme 4.2.3). The reaction with NSFI resulted in the fluorinated ylide **Y-F**. The compound had a long C–P bond due to pyramidalization of the central carbon atom and repulsion between the free electron pairs of the fluorine and carbon atom (Fig. 4.2.1). In conclusion, the

compound could be described as a fluorinated carbene stabilized by PPh₃. However, this compound could not be purely isolated and completely characterized due to its instability. But, a mixed crystal with **Y-H** could be obtained. As an alternative synthesis route, the corresponding phosphonium salt could be synthesized with the fluorinated precursor and subsequently deprotonated.

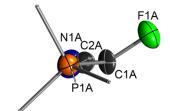


Fig. 4.2.1. Section of the molecular structure of **Y-F** to visualize the pyramidalization.

Next, the reaction with aldehydes was investigated in order to compare the reactivity of yldiides to that of ylides. Contrary to expectations, the reaction with aldehydes did not take place via the classic Wittig reaction. The double bond of the carbonyl remained unaffected during the formation of the product **Y-CHO**, which could be explained by the strong π -donor ability. Overall, it could be shown that the yldiides were good σ - and π -donors and exhibited a different reaction behavior than ylides.

Scheme 4.2.3. Reaction of the metallated ylide Y-M with NFSI and an aldehyde.

Due to the strong donor ability, the preparations of ylide-stabilized silylium and phosphenium cations were initiated. For this purpose, the precursors Y-SiPh₂Cl and Y-PPhCl had to be prepared. This was achieved by the reaction of diphenyl dichlorosilane and diphenyl chlorophosphane respectively with the yldiide (Scheme 4.2.4). The products could be successfully isolated and completely characterized. For the synthesis of the cationic species, aluminium trichloride, sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate NaBAr^F₄ and sodium tetrakis[3,5-bischlorophenyl]borate NaBAr^{Cl}₄ were used as chloride abstraction agents. However, both reactions did not lead to selective product. Further investigations could be carried out with other low-valence main group compounds such as carbenes, germylenes or stannylenes. Also, the substituents at the silane or phosphine could be varied.

$$M = Na, K$$

$$Ph_{3}P \bigcirc CN$$

$$Ph_{2}SiCl_{2} 54 \%$$

$$Ph_{3}P \bigcirc CN$$

$$Ph_{2}SiCl_{2} 54 \%$$

$$Ph_{2}Ph_{2}CI$$

$$Ph_{3}P \bigcirc CN$$

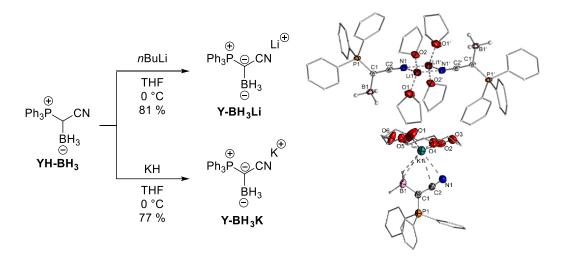
$$Ph_{3}$$

Scheme 4.2.4. Synthesis of Y-SiPh₂Cl and Y-PPhCl with subsequent synthesis attempt of the corresponding cation.

In addition to **Y-PPhCI**, the compounds **Y-PCyCI** and **Y-PCI**₂ could also be obtained *via* the corresponding chlorophosphines (Scheme 4.2.5). The poor yields in the reaction of **Y-PCyCI** could be explained by the continuing reaction with another Yldiid to **Y₂-PCy**. Two different reaction routes were tested for the synthesis of **Y₂-PCI**. However, the product could not be selectively isolated *via* both routes, because the product decomposed during the workup. Alternatively, the synthesis of **Y₂-PCI** was attempted. However, a mixture of **89** and **Y-H₂** was obtained. Since the shift of the decomposition product of **Y₂-PCI** and **89** in the ³¹P{¹H} NMR spectrum are identical, the formation of the same product was assumed

Scheme 4.2.5. Synthesis routes of ylide-stabilized halogene phosphines.

Furthermore, boron cations preferably borinium cations should be prepared. Since the direct reaction of dimethyl sulfide borane with the yldiides did not result in a selective reaction, a alternative synthetic route was chosen. Therefore, the Ylid Y-H was reacted with dimethyl sulfide borane to YH-BH₃. YH-BH₃ was then deprotonated with different bases (Scheme 4.2.6). The reaction with *n*BuLi resulted in the literature known compound Y-BH₃Li. While no conversion was observed for the reaction of YH-BH₃ and NaH at r.t., the BH₃ split off at 50 °C to form Y-H and sodium borohydride were formed. In contrast, KH reacted at r.t. with YH-BH₃ to the product Y-BH₃K.



Scheme 4.2.6. Synthesis and molecular structure of Y-BH₃M (M = Li, K).

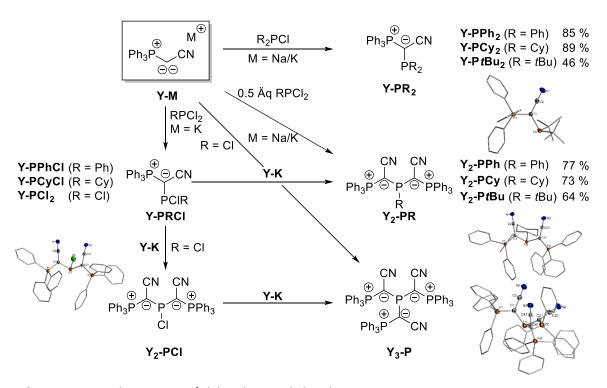
Interestingly, the molecular structures of the lithium and potassium metallated species showed different coordination modes. While the lithium atoms were coordinated by the nitrogen atoms and additional THF molecules, the potassium atom showed coordination to the hydride atoms of the boron atom and a η^2 -coordination to the CN bond. Similar coordination patterns were observed for the yldiids.

Next, an attempt for the preparation of **Y-BH₂** was made to abstract the hydride at the boron atom (Scheme 4.2.7). While different trityl salts and a borane alkane did not show a selective reaction, a highly viscous substance was isolated with tris(pentafluorophenyl)borane. However, due to the poor solubility, no clear NMR spectra could be obtained. However, the coupling pattern in reaction NMR spectra may have been used to identify the product **Y-BH₂**.

Scheme 4.2.7. Synthesis attempt of Y-BH₂, synthesis of Y-(BH₂)₂H and catalytic reduction of CO₂.

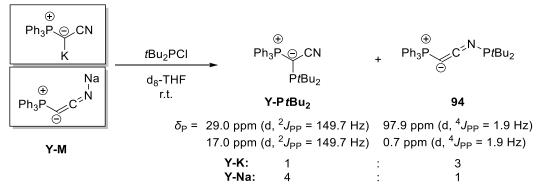
An attempt was also made to abstract the hydride atom with dimethyl sulfide borane. However, $Y-(BH_2)_2H$ was formed, which shows a 2-electron-3-center bond. It was possible with this $C(BH_2)_2H$ motif to reduce CO_2 with dimethyl sulfide borane. Due to lack of time, further results about the catalytic activity were missing. Otherwise, the reduction of other molecules would be interesting.

The last section of this thesis dealt with the presentation of ylide-substituted phosphines (YPhos) based on **Y-M**. Due to the strong electron donor ability of the ylides, some of the phosphines had proven to be very electron-rich and thus their application in transition metal catalysis was interesting. The direct synthesis of the metallated ylides and the chlorophosphines was chosen as the synthesis route (Scheme 4.2.8). In addition, diylid- or even triylid-substituted phosphines could also be synthesized. Unfortunately, due to its poor solubility, **Y**₃-**P** could not be isolated in enough quantity for further reactions.



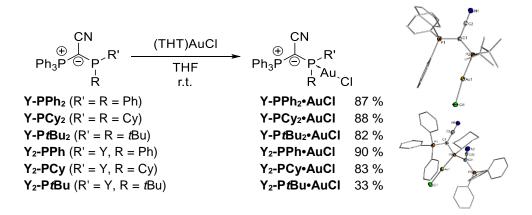
Scheme 4.2.8. Synthesis routes of ylide-substituted phosphines.

The synthesis of **Y-PtBu₂** was the only reaction, which showed a dependency of the reactivity of the metal cation (Scheme 4.2.9). While the reaction of **Y-Na** with Di-*tert*-butylchlorophosphine resulted in the desired product **Y-PtBu₂**, the reaction with **Y-K** mainly yielded compound **94**, which was suspected due to NMR spectra. The influence of solvent and temperature was also investigated in order to obtain a high selectivity of the respective compound. While **Y-PtBu₂** was isolated and fully characterized, this was not possible for **94**.



Scheme 4.2.9. Reactivity comparison of synthesis of **Y-K** and **Y-Na** with *t*Bu₂PCl.

Gold(I) complexes were prepared from the isolated phosphines with (THT)AuCl, which were isolated and completely characterized (Scheme 4.2.10). Only during the reaction to Y_2 -PtBu-AuCl were gold nanoparticles formed, which reduced the yield. This could not be avoided by varying solvents or temperature.



Scheme 4.2.10. Synthesis of the gold(I) complexes of the ylide-substituted phosphines and, for example, molecular structures of Y-PtBu₂-AuCl (right top) and Y₂-PCy-AuCl (right bottom).

To gain information on the electron donating ability of the phosphines and thus their influence on the catalytic activity, the "Tolman electronic parameter" (TEP) and the "buried volume" ($\%V_{bur}$) were determined (Table 4.2.1). The $\%V_{bur}$ was calculated from the molecular structures of the gold(I) complex with the program SambVca~2.0. Especially the diylide-substituted phosphines were very sterically demanding and took up half of the spheres around the metal. For the determination of the TEP the phosphines were reacted with Rh(acac)(CO)₂ and the CO stretching frequency was measured in DCM. The TEPs were calculated from a linear correlation. With the isolation of the completely characterized complex Y_2 -PCy-Rh(acac)CO the results could be

validated (Fig. 4.2.2). However, no reaction could be observed for Y₂-PtBu, so that this and Y-PtBu₂ were reacted with [Ir(cod)Cl]₂. After a brief work-up and introduction of CO, the CO stretch frequency was also measured and the TEP was calculated from another correlation. Based on the obtained data, it could be demonstrated that the exchange of an aryl or alkyl substituent by an ylide increased the electron donor

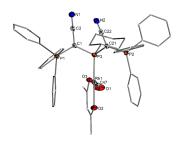


Fig. 4.2.2. Molecular structure of Y₂-PCy·Rh(acac)CO.

capacity of phosphines. These ligands also had a high steric demand, which was necessary, for example, for the stabilization of the metal center in catalysis.

Table 4.2.1. Comparison of steric and electronic properties of ylide-substituted phosphines.

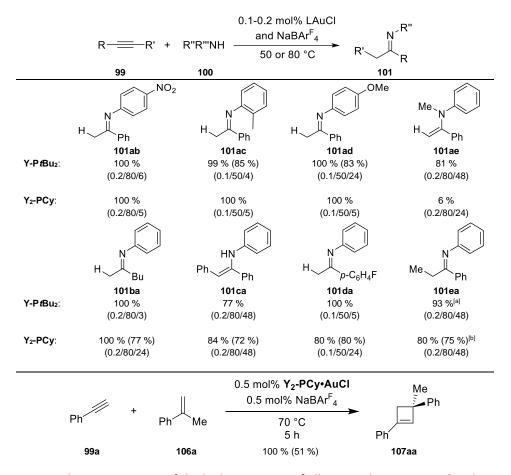
	Y-PPh ₂	Y ₂ -PPh	Y-PCy ₂	Y ₂ -PCy	Y-PtBu₂	Y ₂ -PtBu
TEP _(Rh) [cm ⁻¹] ^[a]	2066.7	2060.9	2057.8	2055.9	2055.4	_
TEP _(lr) [cm ⁻¹] ^[b]					2051.8	2054.7
%Vbur ^[c]	44.3	57.2	45.4	55.2	50.8	62.7

[a] Determined by the correlation between $\tilde{V}(CO)$ of [LNi(CO)₃] and [LRh(CO)acac]. [b] Determined by the correlation between $\tilde{V}(CO)$ of [LNi(CO)₃] and [LIr(CO)₂Cl]. [calculated with the program *SambVca 2.0* of the [LAuCl] complexes with a P–M distance of 2.28 Å, including hydrogen atoms.

After the successful synthesis of the gold(I) complexes, its use in catalysis was tested. The hydroamination of phenylacetylene with aniline was chosen because of the electron-rich and sterically demanding complexes. For the monoylide-substituted systems, a clear dependence between the activity of the gold(I) catalysts and their donor strength was found, which showed a linear correlation between the determined TEP value and the obtained reaction rate. However, this correlation was not observed for the more sterically demanding diylide-substituted systems. Despite the high donor strengths, the unexpected poor performance of these complexes might be due to higher steric demand of the bulkier ligands.

Accordingly, higher temperatures resulted in a stronger activity increase of the diylide-substituted phosphines, so that the gold(I)complex Y₂-PCy-AuCl at 50 °C showed similar results as the electron-richest monoylide complex Y-PtBu₂-AuCl. Both showed excellent results and thus "turn over numbers" (TONs) of more than 5000 could be achieved. Therefore, the substrate scope of these two ligands was tested, so that catalysis was performed with electron-rich, electron-poor, primary and secondary aromatic amines and terminal or internal alkynes. The possible couplings and in each case the best reaction conditions are summarized in Scheme 4.2.11. The reactions were also performed on a larger scale and the products were isolated. The two systems showed weaker activities for *n*-butylamine and 3-hexyne of for sterically demanding compounds such as 2,4,6-trimethylaniline and *N*-methylaniline.

In addition to hydroamination, other gold(I) catalytic reactions were also investigated. However, only the challenging [2+2]-cycloaddition of phenylacetylene and α -methylstyrene to a cyclobutene was successful and the product could be isolated. There were only a few catalysts for this reaction that showed complete conversion after such a short time.



Scheme 4.2.11. Substrate screening of the hydroamination of alkynes with $Y-PtBu_2-AuCl$ and $Y_2-PCy-AuCl$ as catalysts. NMR yields (yields in brackets are isolated yields). The reaction conditions are given in brackets as follows (mol% catalyst/temperature/reaction time). [a] 1.5:1 mixture of both isomers. [b] 1:1.5 Mixture of both isomers (N_1 -diphenylpropane-1-imine : N_1 -diphenylpropane-2-imine).

Overall, a positive influence of the ylide as a substituent on the donor properties of phosphines and thus on the activity of the corresponding gold(I) catalysts could be demonstrated. In alkyne hydroamination, an almost linear relationship between the TEP values and reaction rates were observed. Consequently, the catalytic activity could be reliably estimated from the donor strength of the ligand. However, the steric demand also had an influence on the activity, its effect and other stabilizing effects could not yet be estimated. Nevertheless, based on the obtained data it could be concluded that at a %V_{bur} above 50 % slowed down the reaction, although the reaction with this electronic donor ability would run under milder conditions.

Since phosphines were omnipresent ligands in homogeneous catalysis, the obtained results help to design future ligands in their electronic and steric properties to increase the catalytic activity in the respective reaction.

5. Experimenteller Teil

5.1. 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, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Chloroform, Benzol und Toluol wurden nach Standardverfahren gereinigt und von Natrium bzw. Natrium/Kalium (P_4O_{10} bei 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*, *Rockwood Lithium* oder *Umicore*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel C₆D₆, CDCl₃, CD₂Cl₂, CD₃CN, d₇-DMF, d₈-THF, oder d₈-Toluol waren Handelsprodukte der Firmen *Euroisotop*, *Sigma-Aldrich* oder *Deutero GmbH*.

Säulenchromatographie: Gerät: Reveleris X2 Flash-System der Firma BÜCHI Labortechnik. 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).

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

NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-III- 400 (400.3 MHz), DRX-400 (400.1 MHz), DRX-300 (300.2 MHz), DPX-250 (250.1 MHz) und DPX-200 (200.1 MHz) der Firma Bruker; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, 25 °C. Locksubstanzen (interner Standard): 1 H-NMR: C₆D₆ (δ = 7.16 ppm), CDCl₃ (δ = 7.26 ppm), CD₂Cl₂ (δ = 5.32 ppm), CD₃CN (δ = 1.94 ppm), d₇-DMF (δ = 8.03 ppm), d₈-THF (δ = 3.58 (1.72)), , d₈-Toluol (δ = 2.08); 13 C- NMR: C₆D₆ (δ = 128.06 ppm), CDCl₃ (δ = 77.16

ppm), CD₂Cl₂ (δ = 53.84 ppm), CD₃CN (δ = 1.32 ppm), d₇-DMF (δ = 163.15 ppm), d₈-THF (δ = 67.21 ppm), d₈-Toluol (δ = 20.43 ppm); ¹¹B-NMR: Externer Standard: BF₃·OEt₂ in CDCl₃ 15% v/v; ²⁹Si-NMR: Externer Standard: Tetramethylsilan; ¹⁹F-NMR: Externer Standard: CFCl₃; ³¹P{¹H}-NMR: Externer Standard: 85% H₃PO₄; Alle ¹³C-, ¹¹B-, ²⁹Si-, ¹⁹F- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt ({¹H}) aufgenommen (sofern nicht anders angegeben). Bei den Signalen im ¹³C-, ¹¹B-, ²⁹Si, ¹⁹F und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben ($^nJ_{XY}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, d = Dublett von Dubletts, d = Dublett von Dubletts, d = Dublett von Dubletts von Dubletts, d = Multiplet, d = 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. 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 X8-APEX-II CCD, Bruker D8 Venture, Stoe IPDS, Oxford XCalibur 2 (Sapphire 2 detector) Oxford SuperNova (Cu-microsource, Atlas detector) und Oxford Synergy (Cu-microsource, CCD plate detector). Verwendete Programme: APEX2 (Bruker, 2005; Datensammlung); SAINTPlus (Bruker, 1999; Zellbestimmung); Sadabs (emipirische Absorptionskorrektur); SHELXL14/SHELXL18/3^[133] (Strukturverfeinerung), CrysAlisPro (Agilent Technologies, Version 1.171.40.20a; Datensammlung, Zellbestimmung, Absorptionskorrektur).

Weitere verwendete Geräte:

- Zentrifuge: Rotanta 460 der Firma Hettich Zentrifugen

Die folgenden Verbindungen wurden in Analogie zu Literaturvorschriften synthetisiert:

 $NaBAr^{Cl}_{4}^{[134]}$

 $NaBAr^{F_{a}[135]}$

Tritylsalze^[136,92]

 $B(C_6F_5)_3^{[137]}$

 $Chlor dicyclohexylphosphan^{[138,139]}\\$

Chlorditertbutylphosphan^[138,139]

 $Dichlor cyclohexylphosphan^{[138,139]}\\$

Dichlortertbutylphosphan^[138,139]

Me₂SAuCl^[140]

(THT)AuCl^[141]

5.2. Synthesevorschriften

5.2.1. Synthese von [Y-H₂]Br

Bromacetonitril (25.0 g, 208 mmol) und Triphenylphosphan (54.7 g, 208 mmol) wurden in 300 mL Toluol gelöst, für 1.5 h auf 80 °C erhitzt und über Nacht rühren gelassen. Der resultierende Feststoff wurde an Luft abfiltriert und mit dreimal mit je 80 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnte [Y-H₂]Br als farbloser Feststoff erhalten werden. (71.7 g, 188 mmol, 90 %).

CAS: 15898-47-2

¹**H-NMR** (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.42 (d, ² J_{PH} = 15.4 Hz, 2 H; PC H_2 CN), 7.65-7.74 (m, 6 H; C $H_{PPh,meta}$), 7.77-7.86 (m, 3 H; C $H_{PPh,para}$), 7.93-8.04 (m, 6 H; C $H_{PPh,ortho}$).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 21.8.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 17.8 (d, ¹ J_{CP} = 54.7 Hz; PCH₂CN), 112.2 (d, ² J_{CP} = 9.4 Hz; PCH₂CN), 116.3 (d, ¹ J_{CP} = 88.9 Hz; $C_{PPh,ipso}$), 130.7 (d, ³ J_{CP} = 13.4 Hz; $C_{PPh,meta}$), 134.4 (d, ² J_{CP} = 10.9 Hz; $C_{PPh,ortho}$), 136.0 (d, ⁴ J_{CP} = 3.1 Hz; $C_{PPh,para}$)

FT-IR(KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} = 3006 (w; v_s (CH)), 2756(m; v_s (CH₂)), 2673(m; v_s (CH₂)), 2491(w), 2249 (s; v_{as}(CN)), 1584 (w), 1484 (w), 1435 (s; v_s (P-Phenyl)), 1112(w).

Weitere spektroskopische Daten entsprechen der Literatur. [74]

5.2.2. Synthese von Y-H

Das Phosphoniumsalz [Y-H₂]Br (71.7 g, 188 mmol) und Natriumhydrid (4.95 g, 206 mmol, 1.01 Äq.) wurde in 750 mL THF suspendiert und für 16 h gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 500 ml DCM gelöst und durch Filterkanüle filtriert. Die filtrierte Lösung wird mit 1 L Pentan überschichtet. Über Nacht fällt das

Produkt kristallin aus. Die überstehende Lösung wird über eine Überführungskanüle entfernt und der Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (45.2 g, 150 mmol, 80%).

CAS: 16640-68-9

¹**H-NMR** (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.72 – 7.56 (m, 9H; CH_{PPh3}), 7.56 – 7.44 (m, 6H; CH_{PPh3}), 1.58 (s, 1H; PCHCN).

¹³C{¹H}-NMR (62.9 MHz, CD₂Cl₂): δ = 133.1 (d, ² J_{CP} = 10.1 Hz; $CH_{PPh3, \, ortho}$), 133.0 (d, ⁴ J_{CP} = 2.9 Hz; $CH_{PPh3, \, para}$), 129.4 (d, ³ J_{CP} = 12.3 Hz; $CH_{PPh3, \, meta}$), 127.9 (d, ² J_{CP} = 7.7 Hz; CCN) 127.3 (d, ¹ J_{CP} = 91.8 Hz; $C_{PPh3, \, ipso}$), -2.0 (d, ¹ J_{CP} = 135.7 Hz; PCHCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.2.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} = 3057 (w; v_s (CH)), 2136 (s; v_{as} (CN)), 1584 (w), 1483 (w), 1434 (s; v_s (P-Phenyl)), 1259 (s), 1104 (s)

IR(KBr, in THF, cm⁻¹): $\tilde{v} = 2157$ (s; $v_{as}(CN)$).

Weitere spektroskopische Daten entsprechen der Literatur. [16,75]

5.2.3. Synthese von (Y-Li)₃(LiHMDS)₅

LiHMDS (1.44 g, 8.61 mmol, 15 Äq.) wurden in 15 mL Toluol gelöst und über eine Filterkanüle zu Y-H (500 mg, 1.67 mmol, 3.0 Äq.) hinzugeben. Nachdem für 14 h gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und 20 mL Hexan wurden hinzugeben. Nach drei Tagen fällt das Produkt kristallin aus. Die überstehende Lösung wird mit einer Spritze entfernt und der Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten (90.1 mg, 51.0 μ mol, 9 %). Einkristalle wurden bei längerer Lagerung der Verbindung in Hexan-Lösung erhalten.

¹**H-NMR** (400.1 MHz, d₈-THF): δ = 7.85 – 7.60 (m, 18H; CH_{PPh3}), 7.49 – 7.17 (m, 27H; CH_{PPh3}), -0.16 (s, 90H; NSi(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, d₈-THF) δ = 137.2 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 92.4 Hz; $C_{PPh3, ipso}$), 134.4 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 20.1 Hz; CCN), 133.0 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 9.04 Hz; $C_{PPh3, ortho}$), 130.3 (s; $C_{PPh3, para}$), 128.4 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 11.0 Hz; $C_{PPh3, meta}$), 6.0 (s; N-Si($C_{PPh3, ortho}$), -3.4 (br; PCCN).

³¹**P{**¹**H}-NMR** (162.1 MHz, d₈-THF): δ = -1.9.

FT-IR (KBr, in THF, cm⁻¹): $\tilde{v} = 1989$.

5.2.4. Synthese von (Y-Na)8(NaHMDS)2

NaHMDS (0.856 g, 4.67 mmol, 11.2 Äq.) wurden in 15 mL Toluol gelöst und über eine Filterkanüle zu Y-H (1.00 g, 3.32 mmol, 8.0 Äq.) hinzugeben. Nachdem für 3 h gerührt wurde, wurden 20 mL Hexan zu hinzugeben, so dass aus der Lösung ein gelber Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wurde über eine Glas-Umkehrfritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert (0.945 mg, 2.56 mmol, 77 %). Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, könnten durch langsame Diffusion von Hexan in eine Benzol-Lösung erhalten werden.

¹**H-NMR** (250.1 MHz, d₈-THF) δ = 7.9 – 7.6 (m, 48H; CH_{PPh3}), 7.4 – 6.8 (m, 72H; CH_{PPh3}), -0.2 (s, 32H; NSi(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, d₈-THF) δ = 142.5 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 12.6 Hz; CCN), 137.9 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 84.5 Hz; $C_{PPh3, ipso}$), 132.9 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 9.1 Hz; $C_{PPh3, ortho}$), 129.8 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.7 Hz; $C_{PPh3, para}$), 128.3 (d, ${}^{3}J_{CP}$ =11.1 Hz; $C_{PPh3, meta}$), 6.7 (s; N-Si($C_{PPh3, meta}$), -5.4 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 68.2 Hz; PCCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, d₈-THF): δ = -5.1.

FT-IR (KBr, in THF, cm⁻¹): $\tilde{v} = 2008$.

Weitere spektroskopische Daten entsprechen der Literatur. [16,75]

5.2.5. Synthese von Y-K

Y-H (4.00 g, 13.3 mmol, 1 Äq.) und KMHDS (2.78 g, 13.9 mmol, 1.05 Äq.) wurden in 250 ml Et_2O gelöst und für 2 d gerührt. Der Feststoff wurde über eine Glas-Umkehrfritte gefiltert, mit zweimal 10 mL Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert (3.77 g, 11.1 mmol, 84 %).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, d₈-THF): δ = 7.89 – 7.56 (m, CH_{PPh3}), 7.33 – 7.00 (m, 9H; CH_{PPh3}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, d₈-THF): δ = 140.9 (d, ² J_{CP} = 14.4 Hz; CCN), 138.6 (d, ¹ J_{CP} = 83.1 Hz; $C_{PPh3, ipso}$), 132.8 (d, ² J_{CP} = 8.9 Hz; CH_{PPh3, ortho}), 129.6 (s; CH_{PPh3, para}), 128.3 (d, ³ J_{CP} = 10.9 Hz; CH_{PPh3, meta}), 0.8 (d, ¹ J_{CP} = 68.0 Hz; PCCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, d₈-THF): δ = -10.5.

FT-IR (KBr, in THF, cm⁻¹): $\tilde{v} = 2001$.

Berechnete Elementaranalyse für $C_{20}H_{15}KNP$: C, 70.77; H, 4.45; N 4.13. Gefunden: C, 67.37; H, 4.41; N, 4.43%.

5.2.6. Synthese von Y-Na·(15K5)

(Y-Na)₈(NaHMDS₂) (400 mg, 1.08 mmol, 0.13 Äq.) und [15]Krone-5 (273 mg, 0.246 mL, 1.24 mmol, 1.2 Äq.) wurden in 15 mL Toluol gelöst. Nachdem 3 h gerührt wurde, fiel ein kristalliner, roter Feststoff aus. Der Feststoff wurde über eine Glas-Umkehrfritte gefiltert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff isoliert (340 mg, 0.600 mmol, 55 %). Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, könnten durch langsame Diffusion von Hexan in eine Toluol-Lösung erhalten werden.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, d₈-THF) δ = 7.94 – 7.61 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.38 – 7.04 (m, 9H; CH_{PPh3}), 3.56 (s, 24H; CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, d₈-THF): δ = 141.1 (d, ² J_{CP} = 15.6 Hz; CCN), 139.1 (d, ¹ J_{CP} = 83.0 Hz; $C_{PPh3, ipso}$), 132.9 (d, ² J_{CP} = 8.6 Hz; CH_{PPh3, ortho}), 129.4 (d, ² J_{CP} = 2.7 Hz; CH_{PPh3, para}), 128.1 (d, ³ J_{CP} = 10.8 Hz; CH_{PPh3, meta}), 70.5 (s; CH_{2, 15C5}), -0.7 (d, ¹ J_{CP} = 72.7 Hz; PCCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, d₈-THF): δ = -10.9.

FT-IR (KBr, in THF, cm⁻¹): $\tilde{v} = 2023$.

5.2.7. Synthese von Y-K·(18K6)

Y-K (100 mg, 295 μmol) und [18]Krone-6 (93.0 mg, 354 mmol, 1.2 Äq.) wurden in 2 mL THF gelöst. Nachdem 3 h bei RT gerührt wurde, löste sich der Feststoff komplett. Die anschließende Zugabe von 6 mL Hexan führte zur Ausfällung eines gelben Feststoffes, der mit einer Glasfritte gefiltert und im Vakuum getrocknet wurde. Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert (35.1 mg, 58.0 μmol, 20 %). Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Pentan in eine THF-Lösung erhalten werden.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, d₈-THF) δ = 7.85 – 7.65 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.26 – 7.11 (m, 9H; CH_{PPh3}), 3.58 (s, 45H; CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, d₈-THF): δ = 140.6 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 77.8 Hz; $C_{PPh3, ipso}$),), 137.3 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 15.6 Hz; CCN), 132.9 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 8.5 Hz; $C_{PPh3, ortho}$), 128.6 (s; $C_{PPh3, para}$), 127.5 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 10.5 Hz; $C_{PPh3, meta}$), 71.1 (s; $C_{PPh3, 18C6}$), 5.4 (d, ${}^{1}J_{CP}$ = 59.2 Hz; PCCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, d₈-THF): δ = -19.9.

FT-IR (KBr, in THF, cm⁻¹): $\tilde{v} = 2014$.

5.2.8. Synthese von Y-F

15.0 mg (44.2 μ mol, 1 Äq.) **Y-K** wurden in 1 mL d⁸-THF in einen J-Young NMR-Rohr gelöst und 13.9 mg (44.2 μ mol, 1 Äq.) *N*-fluoro-*N*-(phenylsulfonyl)-benzolsulfonamid (NFSI) wurden zugeben. Die Farbe änderte sich von orange zu braun. Gelbe Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsame Diffusion von Pentan in die Lösung erhalten werden (5.50 mg, 17.2 μ mol, 39 % gemäß dem 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, d_8 -THF) δ = 8.14 – 6.55 (m, 15H; CH_{Ph}).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, d_8 -THF) δ = 15.7 (d, $^2J_{PF}$ = 54.9 Hz).

³¹F{¹H}-NMR (235.3 MHz, d_8 -THF) δ = -277.5 (d, ² J_{PF} = 55.9 Hz).

Eine reine Isolierung war aufgrund der Instabilität der Verbindung nicht möglich.

5.2.9. Synthese von Y-COH

275 mg (0.810 mmol, 1 Äq.) **Y-K** wurden in 5 mL Toluol gelöst und 159 mg (0.810 mmol, 1 Äq.) 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd in 15 mL Toluol wurden über einen Zeitraum von 15 min bei 0 °C tropfenweise zugesetzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Die Lösung wurde durch eine Filterkanüle gefiltert und im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Ethylacetat:Hexan 10:90) gereinigt. Gelbe Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten durch langsames Verdampfen einer Toluol/Pentan-Lösung erhalten werden. Die Isolierung des Produkts in reiner Form war aufgrund von Zersetzungsreaktionen (117 mg, 35,6 μmol, 44 % nach dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum) nicht möglich.

Rotamer a

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 9.42 (d, ² J_{HP} = 25.6, 1H; CHO), 7.80 – 7.38 (m, 15H; CH_{PPh}).

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (162.1 MHz, CDCl₃): = 19.1.

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 133.8 (d, ²J_{CP} = 10.6; CH_{PPh3, ortho}), 133.7 (d, ⁴J_{CP} = 3.1; CH_{PPh3, para}), 129.5 (d, ³J_{CP} = 12.9; CH_{PPh3, meta}), 122.4 (d, ¹J_{CP} = 93.1; C_{PPh3, ipso}), 122.3 (d, ²J_{CP} = 15.2; CCN), 51.1 (d, ¹J_{CP} = 119.5; PCCC), 21.2 (s; CHO).

Rotamer b

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (162.1 MHz, CDCl₃): = 20.8.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 4.43 (s, 1H; CHO), 7.80 – 7.38 (m, 15H; CH_{PPh}).

5.2.10. Synthese von Y-SiPh₂Cl

211 mg (622 μ mol, 1 Äq.) **Y-K** wurden in 3 mL Toluol gelöst und 131 μ L (157 mg, 622 μ mol, 1 Äq.) Dichlordiphenylsilan wurden über einen Zeitraum von 15 min tropfenweise hinzugeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Die erhaltene Mischung wurde durch eine Filterkanüle gefiltert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde viermal mit je 10 mL Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert wurde (181 mg, 349 μ mol, 56 %). Farblose Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, könnten durch langsame Diffusion von Hexan in eine Toluol-Lösung erhalten werden.

¹H-NMR (400.3 MHz, C_6D_6) δ = 7.97 – 7.88 (m, 4H; $CH_{SiPh2, ortho}$), 7.69 – 7.57 (m, 6H; $CH_{PPh3, ortho}$), 7.11 – 7.04 (m, 6H; $CH_{SiPh2, meta, para}$), 7.00 – 6.93 (m, 3H; $CH_{PPh3, para}$), 6.92 – 6.82 (m, 6H; $CH_{PPh3, meta}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, C₆D₆) δ = 136.2 (d, ⁴ J_{CP} = 3.3 Hz; $C_{SiPh2, ipso}$), 135.4 (s; $C_{HSiPh2, ortho}$), 134.2 (d, ² J_{CP} = 9.9 Hz; $C_{HPPh3, ortho}$), 132.6 (d, ⁴ J_{CP} = 2.9 Hz; $C_{HPPh3, para}$), 130.0 (s; $C_{HSiPh2, para}$), 128.9 (d, ³ J_{CP} = 12.2 Hz; $C_{HPPh3, meta}$), 128.0 (s; $C_{HSiPh2, meta}$), 126.4 (d, ¹ J_{CP} = 90.1 Hz; $C_{PPh3, ipso}$), 124.9 (s; C_{CN}), 3.5 (d, ¹ J_{CP} = 100.2 Hz; C_{CN}).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 25.8$.

Berechnete Elementaranalyse für $C_{32}H_{25}CINPSi$: C, 74.19; H, 4.86; N, 2.70. Gefunden: C, 74.56; H, 5.14; N, 2.67.

5.2.11. Synthese von Y-PPhCl

0.890 g (2.62 mmol, 1 Äq.) Y-K wurden in 25 mL Toluol gelöst und 0.356 mL (0.469 g, 2.62 mmol, 1 Äq.) Dichlorphenylphosphan wurden im Zeitraum von 5 min tropfenweise hinzugefügt. Die rote Lösung wurde über Nacht gerührt. Die erhaltene Mischung wurde durch eine Filterkanüle gefiltert und der Feststoff dreimal mit je 5 mL THF gewaschen. Die kombinierten Toluol- und THF-Fraktionen wurden mit 30 mL Pentan überschichtet. Nach 2 Tagen bildeten sich farblose Kristalle, die gefiltert und im Vakuum getrocknet wurden, so dass das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde (0.980 g, 2.21 mmol, 84 %). Farblose Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, könnten durch langsame Diffusion von Pentan in eine DCM-Lösung erhalten werden.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.82 – 7.69 (m, 11H; CH_{PCIPh}, CH_{PPh3}), 7.65 – 7.57 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.49 – 7.42 (m, 2H; CH_{PCIPh}), 7.42 – 7.35 (m, 1H; CH_{PCIPh}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 141.5 (dd, ¹ J_{CP} = 28.8, 14.5; $C_{PCIPh, ipso}$), 134.4 (dd, ² J_{CP} = 10.0, ⁴ J_{CP} = 2.2; $CH_{PPh3, ortho}$), 133.9 (d, ⁴ J_{CP} = 2.9; $CH_{PPh3, para}$), 131.0 (d, ² J_{CP} = 22.5; $CH_{PCIPh, ortho}$), 129.7 (d, ³ J_{CP} = 12.5; $CH_{PPh3, meta}$), 129.5 (s; $CH_{PCIPh, para}$), 128.7 (d, ³ J_{CP} = 5.5; $CH_{PCIPh, meta}$), 124.5 (dd, ¹ J_{CP} = 91.8, ³ J_{CP} = 4.2; $C_{PPh3, ipso}$), 121.9 (d, ² J_{CP} = 10.6; CCN), 26.3 (dd, ¹ J_{CP} = 120.9, ¹ J_{CP} = 67.0; PCPCN).

³¹P{³H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 106.3 (d, ²J_{PP} = 142.5; PClPh), 27.4 (d, ²J_{PP} = 142.8; PPh₃).

HRMS (EI-MS): m/z: berechnet für $C_{26}H_{20}CINP_2$ [M⁺]: 443.07595, gefunden: 443.07283.

Berechnete Elementaranalyse für $C_{26}H_{20}CINP_2$: C, 70.36; H, 4.54; N, 3.16. Gefunden: C, 70.49; H, 4.538; N, 3.23.

5.2.12. Synthese von Y-PCyCl

1.47 g (4.41 mmol, 1.05 Äq.) Y-K wurden in 100 mL THF gelöst und 0.645 mL (0.777 g, 4.20 mmol, 1.00 Äq.) Dichlorphenylphosphin wurden über einen Zeitraum von 15 min tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Die erhaltene Mischung wurde durch eine Filterkanüle gefiltert und der verbleibende Feststoff wurde zweimal je mit 50 mL THF extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum aus den kombinierten THF-Fraktionen entnommen, so dass das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wurde (0.623 g, 1.39 mmol, 33 %). Farblose Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, könnten durch langsame Diffusion von Hexan in eine Toluol-Lösung erhalten werden.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.73 – 7.63 (m, 9H; CH_{PPh}), 7.61 – 7.54 (m, 6H; CH_{PPh}), 2.48 – 2.34 (m, 1H; CH, c_y), 2.19 – 2.09 (m, 1H; CH₂, c_y), 2.09 – 1.99 (m, 1H; CH₂, c_y), 1.87 – 1.74 (m, 2H; CH₂, c_y), 1.74 – 1.63 (m, 1H; CH₂, c_y), 1.50 – 1.29 (m, 2H; CH₂, c_y), 1.28 – 1.12 (m, 2H; CH₂, c_y), 1.12 – 0.96 (m, 1H; CH₂, c_y).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.4 (dd, ${}^2J_{CP}$ = 10.0, ${}^4J_{CP}$ = 2.0; $CH_{PPh3, \, ortho}$), 133.7 (d, ${}^4J_{CP}$ = 2.9; $CH_{PPh3, \, para}$), 129.6 (d, ${}^3J_{CP}$ = 12.6; $CH_{PPh3, \, meta}$), 124.8 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 91.8, ${}^3J_{CP}$ = 3.7; $CH_{PPh3, \, ipso}$), 121.5 (d, ${}^2J_{CP}$ = 11.3; CCN), 44.3 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 23.5, ${}^3J_{CP}$ = 10.5; $CH_{2, \, CY-1}$), 29.7 (d, ${}^2J_{CP}$ = 20.6; $CH_{2, \, CY-2}$), 28.8 (d, ${}^2J_{CP}$ = 16.9; $CH_{2, \, CY-2'}$), 27.3 (d, ${}^3J_{CP}$ = 10.7; $CH_{2, \, CY-3}$), 26.9 (d, ${}^3J_{CP}$ = 13.0; $CH_{2, \, CY-3'}$), 26.7 (d, ${}^4J_{CP}$ = 1.4; $CH_{2, \, CY-4}$), 23.8 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 124.1, ${}^1J_{CP}$ = 66.6; PCPCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 123.3 (d, ²J_{PP} = 123.2 Hz; *P*ClCy), 27.5 (d, ²J_{PP} = 123.2 Hz; *P*Ph₃).

HRMS (EI-MS): m/z: berechnet für $C_{26}H_{26}CINP_2$ [M⁺]: 449.12290, gefunden: 449.11874.

Berechnete Elementaranalyse für $C_{26}H_{26}CINP_2$: C, 69.41; H, 5.83; N, 3.11. Gefunden: C, 69.27; H, 5.78; N, 3.19.

5.2.13. Synthese von Y-PCl₂

0.381 g (1.12 mmol, 1 Äq.) Y-K wurde in 20 mL Toluol gelöst und 0.10 mL (0.15 g, 1.12 mmol, 1 Äq.) Trichlorophosphin in 5 mL Toluol wurden über einen Zeitraum von 5 min tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Die Lösung wurde durch eine Filterkanüle gefiltert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit 8 mL THF dreimal extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum wieder entfernt, so dass das Produkt als gelber Feststoff erhalten blieb. (0.294 g, 0.731 mmol, 65 %). Orangefarbene Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, könnten durch langsame Diffusion von Hexan in eine DCM-Lösung erhalten werden.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.78 – 7.72 (m, 3H; CH_{Ph}), 7.72 – 7.58 (m, 12H; CH_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.4 (d, ⁴ J_{CP} = 3.0; $CH_{PPh3, para}$), 134.1 (dd, ² J_{CP} = 10.3, ⁴ J_{CP} = 2.6; $CH_{PPh3, ortho}$), 130.0 (d, ³ J_{CP} = 12.8; $CH_{PPh3, meta}$), 123.2 (dd, ¹ J_{CP} = 92.4, ³ J_{CP} = 4.3; $C_{PPh3, ipso}$), 119.3 (dd, ² J_{CP} = 7.5; CCN), 34.2 (dd, ¹ J_{CP} = 118.5, ¹ J_{CP} = 88.5; PCPCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 170.4 (d, ²J_{PP} = 164.1; PCl₂), 22.6 (d, ²J_{PP} = 164.1; PPh₃).

HRMS (EI-MS): m/z: berechnet für $C_{20}H_{15}CI_2NP_2$ [M⁺]: 401.00568, gefunden: 401.00201.

Berechnete Elementaranalyse für $C_{20}H_{15}Cl_2NP_2$: C, 59.73; H, 3.76; N, 3.48. Gefunden: C, 59.94; H, 3.867; N, 3.37.

5.2.14. Synthese von Y₂-PCl

203 mg (597 μmol) **Y-K** und 240 mg (597 μmol) **Y-PCl₂** wurden in 25 mL THF gelöst. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und dann die überstehende Lösung mit einer Spritze entfernt. Der Feststoff wurde in 15 mL DCM gelöst und durch eine Filterkanüle gefiltert. Die Lösung wurde mit 25 mL Pentan übersichtet. Nach 16 h fällt das Produkt mit [**Y-H₂**]Cl aus.

5.2.15. Synthese von YH-BH₃

Y-H (2.39 g, 7.94 mmol, 1 Äq.) wurde in 20 mL THF suspendiert. Borandimethylsulfid (4.17 mL, 2 M, in Toluol, 8.33 mmol, 1.05 Äq.) wurde in 5 Minuten tropfenweise zugesetzt. Die weiße Suspension wurde für 4 d gerührt. Der weiße Feststoff wurde viermal mit je 5 mL Et₂O gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff isoliert (2.13 g, 6.76 mmol, 85 %).

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.81 - 7.71$ (m, 9H; PCH_{PPh3,para+ortho}), 7.67 - 7.58 (m, 6H; PCH_{PPh3,meta}), 3.32 (dq, ²J_{BH} = 15.7 Hz, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H; PCHBCN), 1.50 - 0.33 (m, 3H; BH₃).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 28.8.

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 134.6 (d, ⁴ J_{CP} = 3.0 Hz; $CH_{PPh3,para}$), 134.5 (d, ² J_{CP} = 9.3 Hz; $CH_{PPh3,ortho}$), 129.9 (d, ³ J_{CP} = 12.4 Hz; $CH_{PPh3,meta}$), 122.2 (d, ² J_{CP} = 6.7 Hz; CN), 120.9 (d, ¹ J_{CP} = 87.5 Hz; $C_{PPh3,ipso}$), 12.1 (d, ¹ J_{CP} = 31.9 Hz; $C_{PPh3,ipso}$).

¹¹B-**NMR** (128.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -28.0 (q, ¹ J_{BH} = 94.7 Hz).

Weitere spektroskopische Daten entsprechen der Literatur. [52]

5.2.16. Synthese von Y-BH₃Li

YH-BH₃ (400 mg, 1.27 mmol) wurde in 5 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von nBuLi (0.84 mL, 1.58 M, in Hexan, 1.33 mmol, 1.05 Äq.) wurde in 5 Minuten tropfenweise hinzugefügt. Die farblose Lösung wurde sofort zu einem kräftigen Orange. Nach 12 d Rühren lag ein gelber Feststoff in einer roten Lösung vor. Der Feststoff wurde viermal mit je 5 mL Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff isoliert (330 mg, 1.03 mmol, 81 %).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, THF-d₈): δ = 7.75 – 7.63 (m, 9H; CH_{PPh3}), 7.40 – 7.21 (m, 6H; CH_{PPh3}), 1.62 – 0.78 (m, 3H; BH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF-d₈): δ = 20.8.

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, THF-d₈): δ = 141.73 (d, ²J_{PC} = 15.7 Hz; *C*N), 134.6 (d, *J* = 9.0 Hz; *C*H_{PPh3,ortho}), 133.3 (d, ¹J_{PC} = 86.5 Hz; *C*H_{PPh3,ipso}), 130.8 (d, ⁴J_{PC} = 2.7 Hz; *C*H_{PPh3,para}), 128.2 (d, *J* = 11.4 Hz; *C*H_{PPh3,meta}).

¹¹**B-NMR** (128.4 MHz, THF-d₈): δ = -27.4 (q, ¹ J_{BH} = 87.6 Hz).

⁷**Li-NMR** (155.6 MHz, THF-d₈): δ = -0.66.

Weitere spektroskopische Daten entsprechen der Literatur. [52]

5.2.17. Synthese von Y-BH₃K

YH-BH₃ (10.0 g, 31.7 mmol) und Kaliumhydrid (1.33 g, 33.3 mmol, 1.05 Äq.) wurden in 400 mL THF bei 0 °C gelöst. Die Gasentwicklung von H_2 war zu beobachten und die Suspension färbte sich gelb. Nach 3 d Rühren wurde der Feststoff abfiltriert und dreimal mit je ca 100 mL Et_2O gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und wurde als ein gelber Feststoff isoliert (10.7 g, 25.1 mmol, 79 %).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, THF-d₈): δ = 7.81 – 7.62 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.48 – 7.21 (m, 9H; CH_{PPh3}), 1.58 – 0.73 (m, 3H; BH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF-d₈): δ = 19.3.

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, THF-d₈): δ = 134.3 (d, ³ J_{CP} = 9.0 Hz; $CH_{PPh3,meta}$), 130.8 ($C_{PPh3,ipso}$), 128.2 (d, ² J_{CP} = 11.4 Hz; $CH_{PPh3,para}$).

¹¹**B-NMR** (128.4 MHz, THF-d₈): δ = -25.9 – -28.0 (m).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₃CN): δ = 7.71 – 7.62 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.53 – 7.39 (m, 9H; CH_{PPh3}), 1.54 – 0.63 (dq, ³J_{HP} = 13.4 Hz, ¹J_{HB} = 85.0 Hz, 3H; BH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₃CN): δ = 21.0.

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₃CN): δ = 133.1 (d, J_{CP} = 9.0 Hz; $C_{PPh3,ipso}$), 131.9 (d, J_{CP} = 88.1 Hz; J_{CP} = 88.1 Hz; J_{CP} = 11.4 Hz; $J_$

¹¹**B-NMR** (128.4 MHz, CD₃CN): δ = -26.7 (q, ¹ J_{BH} = 85.8 Hz).

5.2.18. Synthese von Y-BH₂

Y-BH₃K (69.0 mg, 195 μ mol, 1 Äq.) und Tris(pentafluorophenyl)boran (B(C₆F₅)₃) (100 mg, 195 μ mol, 1 Äq.) wurden in 5 mL THF suspendiert. Der Feststoff wurde über eine Filterkanüle entfernt. Die Lösung wurde im Vakuum entfernt und als Produkt konnte eine hoch viskose Substanz isoliert werden (7.21 mg, 23.1 μ mol, 12 %).

¹**H-NMR** (400.1 MHz, THF-d₈): δ = 7.14 – 6.81 (m, 15H; CH_{PPh3}).

³¹P{¹H}-NMR (162.7 MHz, THF-d₈): δ = 22.6.

¹¹**B-NMR** (128.4 MHz, THF-d₈): $\delta = -26.8$ (d, ¹ $J_{BH} = 81.5$).

5.2.19. Synthese von Y-(BH₂)₂H

Y-BH₃K (3.63 g, 10.3 mmol, 1 Äq.) wurde in 100 mL Toluol suspendiert. 2.00 mL Borandimethylsulfid (21.1 mmol, 2.05 Äq.) wurde in 5 min tropfenweise zugesetzt. Die gelbe Suspension entfärbte sich und der Feststoff wurde über eine Fritte entfernt. Die Toluol-Lösung wird mit 200 mL Pentan überschichtet. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert (1.78 g, 5.44 mmol, 53 %).

¹**H-NMR** (400.1 MHz, THF-d₈): δ = 8.02 – 6.92 (m, 15H; C H_{PPh3}), 1.58 – 0.30 (m, 4H; B H_2), -1.65 (s, 1H; B H_{bridge}).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.7 MHz, THF-d₈): δ = 38.5.

¹¹**B-NMR** (128.4 MHz, THF-d₈): δ = -28.0.

¹**H-NMR** (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.69 – 7.52 (m, 6H; CH_{PPh3})), 7.08 – 6.78 (m, 9H; CH_{PPh3})), 2.94 – 1.00 (m, 4H; BH₂), -0.71 (s, 1H; BH_{bridge}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆) δ = 134.66 (d, ${}^2J_{CP}$ = 9.1; CH_{PPh3, ortho}), 133.49 (d, ${}^4J_{CP}$ = 3.0; CH_{PPh3, para}), 129.19 (d, ${}^3J_{CP}$ = 12.2; CH_{PPh3, meta}), 127.02 (d, ${}^2J_{CP}$ = 5.7; CCN), 122.79 (d, ${}^1J_{CP}$ = 89.9; C_{PPh3, ipso}).

³¹P{¹H}-NMR (162.7 MHz, C_6D_6): δ = 39.0.

¹¹**B-NMR** (128.4 MHz, C₆D₆): δ = -27.3.

Berechnete Elementaranalyse für $C_{20}H_{20}B_2NP$: C, 73.47; H, 6.17; N, 4.28. Gefunden: C, 73.18; H, 6.286; N, 4.35.

5.2.20. Synthese von Y-PPh₂

185 mg (544 μ mol) **Y-K** wurde in 5 mL Toluol gelöst und 0.10 mL (544 μ mol) Chlordiphenylphosphan wurden der gelben Lösung tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der resultierende weiße Feststoff wurde in 5 mL DCM gelöst und mit 15 mL Pentan überschichtet. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert (224 mg, 462 μ mol, 85 %).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.67 – 7.60 (m, 9H; CH_{PPh3, para}, CH_{PPh3, ortho}), 7.56 – 7.45 (m, 10H; CH_{PPh3, meta}, CH_{PPh2, ortho}), 7.39 – 7.22 (m, 6H; CH_{PPh3, meta}, CH_{PPh2, para}).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂) δ = 141.3 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 10.1, ${}^{3}J_{CP}$ = 7.5 Hz; $C_{PPh2, ipso}$), 134.2 (dd, ${}^{2}J_{CP}$ = 9.6, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.3 Hz; $C_{PPh3, ortho}$), 133.2 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.9 Hz; $C_{PPh3, para}$), 132.9 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 20.0 Hz; $C_{PPh2, ortho}$), 129.3 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 12.2 Hz; $C_{PPh3, meta}$), 128.5 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 6.6 Hz; $C_{PPh2, meta}$), 128.3 (s; $C_{PPh2, para}$), 126.6 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 91.6, ${}^{3}J_{CP}$ = 3.1 Hz; $C_{PPh3, ipso}$), 125.3 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 13.7 Hz; C_{CN}), 9.5 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 132.7, ${}^{1}J_{CP}$ = 30.2 Hz; $C_{PPN3, ipso}$)

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 28.2 (d, ²J_{PP} = 146.8 Hz; PPh₃), -16.3 (d, ²J_{PP} = 146.8 Hz; PPh₂).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{32}H_{25}NP_2$: C, 79.17; H, 5.19; N. 2.89. Gefunden: C, 79.00; H, 4.93; N. 2.97.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} = 3054 (w; v_s (CH)), \tilde{v} =2996 (m), 2153 (s; v_{as} (CN)), 1588 (w), 1481 (w; δ_s (CH₂)), 1434 (s; v_s (P–Phenyl)), 1274 (m), 1100 (s).

5.2.21. Synthese von Y-PCy₂

146 mg (453 μmol) **Y-K** wurde in 3 mL Toluol gelöst und 0.10 mL (453 μmol) Chlordicyclohexylphosphan wurden der gelben Lösung tropfenweise hinzugeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und färbte sich daraufhin rot. Die Lösung wurde gefiltert und mit 9 mL Pentan überschichtet. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, so dass das Produkt als farbloser Feststoff (200 mg, 402 μmol, 89 %) vorliegt.

¹H-NMR (400.3 MHz, THF-d₈): δ = 7.76 – 7.66 (m, 6H; CH_{PPh3, ortho}), 7.64 – 7.55 (m, 3H; CH_{PPh3, para}), 7.56 – 7.47 (m, 6H; CH_{PPh3, meta}), 2.07 – 1.93 (m, 2H; CH_{2Cy}), 1.79 – 1.69 (m, 4H; CH_{2Cy}), 1.69 – 1.58 (m, 4H; CH_{Cy}, CH_{2Cy}), 1.53 – 1.40 (m, 2H; CH_{2Cy}), 1.39 – 1.12 (m, 8H; CH_{2Cy}), 1.12 – 0.97 (m, 2H; CH_{2Cy}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, THF-d₈): δ = 135.2 (dd, ² J_{CP} = 9.1, ⁴ J_{CP} = 2.2 Hz; $CH_{PPh3, \, ortho}$), 133.3 (d, ⁴ J_{CP} = 2.6 Hz; $CH_{PPh3, \, para}$), 129.6 (d, ³ J_{CP} = 12.0 Hz; $CH_{PPh3, \, meta}$), 128.9 (dd, ¹ J_{CP} = 90.5, ³ J_{CP} = 2.5 Hz; $C_{PPh3, \, ipso}$), 125.4 (d, ² J_{CP} = 12.4 Hz; CCN), 36.0 (dd, ¹ J_{CP} = 13.6, ³ J_{CP} = 6.0 Hz; $CH_{2, \, Cy-1}$), 31.7 (d, ² J_{CP} = 19.1 Hz; $CH_{2, \, Cy-2}$), 30.2 (d, ² J_{CP} = 7.4 Hz; $CH_{2, \, Cy-2}$), 28.4 (s; $CH_{2, \, Cy-3}$), 28.4 (d, ³ J_{CP} = 5.2 Hz; $CH_{2, \, Cy-3}$), 27.9 (s; $CH_{2, \, Cy-4}$), 3.2 (dd, ¹ J_{CP} = 132.6, ¹ J_{CP} = 39.5 Hz; PCPCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF-d₈): δ = 27.6 (d, ²J_{PP} = 135.7 Hz; PPh₃), -11.3 (d, ²J_{PP} = 135.7 Hz; PCy₂).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{32}H_{37}NP_2$: C, 77.24; H, 7.50; N. 2.81. Gefunden: C, 76.93; H, 7.35; N. 2.85

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} =2917 (m; v_s (CH₂)), 2846 (m; v_s (CH₂)), 2116 (s; v_{as} (CN)), 1588 (w), 1481 (w; δ_s (CH₂)), 1434 (s; v_s (P-Phenyl)), 1274 (m), 1100 (s).

5.2.22. Synthese von Y-PtBu₂

506 mg (1.37 mmol) **Y-Na** wurde in 15 mL Toluol gelöst und 0.261 mL (1.37 mmol) Chlorditerbutylphosphin wurden der gelben Lösung tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und gefiltert, um das gebildete NaCl zu entfernen. Die Lösung wurde auf 8 mL konzentriert und anschließend mit 15 mL Hexan überschichtet. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff (281 mg, 631 µmol, 46 %) vorliegt. Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, könnten durch langsame Diffusion von Pentan in eine Benzollösung erhalten werden.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, THF- d_8) δ = 7.75 – 7.67 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.63 – 7.56 (m, 3H; CH_{PPh3}), 7.55 – 7.48 (m, 6H; CH_{PPh3}), 1.16 (d, ³J_{HP} = 11.6, 18H; C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, THF- d_8) δ = 135.1 (dd, ${}^2J_{CP}$ = 8.9, ${}^4J_{CP}$ = 2.5; $CH_{PPh3, \, ortho}$), 132.9 (d, ${}^4J_{CP}$ = 2.9; $CH_{PPh3, \, para}$), 129.1 (d, ${}^3J_{CP}$ = 11.9; $CH_{PPh3, \, meta}$), 128.4 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 90.0, ${}^3J_{CP}$ = 3.2; $CH_{PPh3, \, ipso}$), 127.1 (d, ${}^2J_{CP}$ = 12.1; CCN), 35.2 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 22.2, ${}^3J_{CP}$ = 7.3; $PCPC(CH_3)_3$), 30.9 (d, ${}^2J_{CP}$ = 15.8 Hz; $PCPC(CH_3)_3$), 4.5 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 130.2, ${}^3J_{CP}$ = 43.3; PCP).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF- d_8) δ = 29.0 (d, $^2J_{PP}$ = 149.6; PPh_3), 17.0 (d, $^2J_{PP}$ = 149.7; PtBu).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{28}H_{33}NP_2$: C, 75.49; H, 7.47; N, 3.14. Gefunden: C, 75.15; C, 7.27; N, 2.89.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): $\tilde{v} = 3060$ (w; $v_{as, s}$ (CH₃)), 2855 (w), 2126 (m; v_{as} (CN)), 1587 (w), 1482 (w), 1435 (s; v_{s} (P-Phenyl)), 1100 (s)

5.2.23. Synthese von Y₂-PPh

1.00 g (2.95 mmol, 1.05 Äq.) Y-K und 1.24 g (2.79 mmol, 1.00 Äq.) Y-PCIPh wurde in 20 mL THF gelöst. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde mittels Spritze entfernt und der Feststoff mit je 3 mal 5 mL THF gewaschen. Der Feststoff wurde in 15 mL DCM gelöst, durch eine Filterkanüle gefiltert und mit 30 mL Pentan überzogen. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt aus Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff (766 mg, 1.08 mmol, 77 %) vorliegt.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.65 – 7.48 (m, 20H; CH_{PPh3, PPh}), 7.44 – 7.35 (m, 12H; CH_{PPh3}), 7.37 – 7.28 (m, 2H; CH_{PPh}), 7.23 – 7.15 (m, 1H; CH_{PPh}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.6 (td, ${}^{1}J_{CP}$ = 11.0, ${}^{3}J_{CP}$ = 7.4; $C_{PPh, ipso}$), 134.3 (dd, ${}^{2}J_{CP}$ = 9.6, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.4; $C_{PPh3, ortho}$), 132.8 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 2.8; $C_{PPh3, para}$), 131.2 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 18.3; $C_{PPh3, ortho}$), 129.1 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 12.3; $C_{PPh3, meta}$), 128.2 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 4.9; $C_{PPh3, meta}$), 126.9 (dd, ${}^{1}J_{CP}$ = 90.8, ${}^{3}J_{CP}$ = 3.4; $C_{PPh3, ipso}$); 126.7 (s; $C_{PPh3, para}$), 125.5 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 12.8; C_{CN}), 11.2 (ddd, ${}^{1}J_{CP}$ = 127.9, ${}^{1}J_{CP}$ = 36.2, ${}^{3}J_{CP}$ = 7.0; C_{CP}).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 26.7 (d, ²J_{PP} = 160.0; PPh₃), -26.4 (dd, ²J_{PP} = 160.2; PPh).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{47}H_{37}Cl_2N_2P_3$: C, 71.13; H, 4.70; N, 3.53. Gefunden: C, 71.07; H, 4.47; N, 3.71.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} = 3054 (w; v_s (CH)), 2134 (s; v_{as} (CN)), 1584 (w), 1477 (m; δ_s (CH₂)), 1432 (s; v_s (P-Phenyl)), 1271 (s), 1157 (s).

5.2.24. Synthese von Y₂-PCy

1.36 g (4.00 mmol, 2.05 Äq.) **Y-K** wurde in 20 mL THF gelöst und 0.300 mL (361 mg, 1.95 mmol, 1.00 Äq.) Dichlorcyclohexylphosphan wurden innerhalb von 8 min tropfenweise der gelben Lösung

zugesetzt. Die Lösung wurde gefiltert, um das gebildete KCl zu entfernen. Zusätzlich wurde der verbliebene Feststoff mit je dreimal 35 mL DCM extrahiert. Die kombinierten Lösungen wurden mit 100 mL Pentan überlagert. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff (1.02 g, 1.43 mmol, 73 %) vorliegt.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.61 – 7.51 (m, 6H), 7.51 – 7.41 (m, 11H), 7.39 – 7.26 (m, 12H), 2.47 – 2.28 (m, 1H), 2.04 – 1.82 (m, 2H), 1.67 – 1.42 (m, 3H), 1.39 – 1.23 (m, 2H), 1.09 – 0.94 (m, 1H), 0.78 – 0.64 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.4 (dd, ${}^2J_{CP}$ = 9.6, 2.5; $CH_{PPh3, \, ortho}$), 132.5 (d, ${}^4J_{CP}$ = 2.7; $CH_{PPh3, \, para}$), 128.9 (d, ${}^3J_{CP}$ = 12.3; $CH_{PPh3, \, meta}$), 127.4 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 90.4, ${}^3J_{CP}$ = 2.5; $C_{PPh3, \, ipso}$), 125.7 (d, ${}^2J_{CP}$ = 13.0; CCN), 37.5 (td, ${}^1J_{CP}$ = 8.9, ${}^3J_{CP}$ = 2.2; $CH_{, \, CY-1}$), 30.4 (d, ${}^2J_{CP}$ = 18.3; $CH_{2, \, CY-2}$), 27.2 (d, ${}^3J_{CP}$ = 7.7; $CH_{2, \, CY-3}$), 27.1 (s; $CH_{2, \, CY-4}$), 9.1 (ddd, ${}^1J_{CP}$ = 127.6, ${}^1J_{CP}$ = 43.1, ${}^3J_{CP}$ = 5.9).

³¹P{¹H}-NMR (162.2 MHz, CD₂Cl₂) δ = 26.0 (d, ²J_{PP} =140.8; PPh₃), -31.2 (t, ²J_{PP} =140.5; PCy).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{47.5}H_{44}Cl_3N_2P_3$: C, 67.75; H, 5.42; N, 3.50. Gefunden: C, 67.84; H, 5.250; N, 3.36.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} = 3054 (w; v_s (CH)), 2921 (m; v_s (CH₂)), 2847 (m; v_s (CH₂)), 2131 (s; v_{as} (CN)), 1586 (w), 1481 (w; δ_s (CH₂)), 1435 (s; v_s (P-Phenyl)), 1263 (m), 1098 (s).

5.2.25. Synthese von Y₂-PtBu

Syntheseroute A:

500 mg (1.47 mmol) Y-K wurde in 5 mL trockenem THF gelöst und eine Lösung von 114 mg (719 μmol) Dichlor-*tert*-butylphosphin in 25 mL THF wurde tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Die Lösung wurde in einen Zentrifugenkolben überführt und für 20 Minuten mit 2000 U/min zentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff mit 30 mL trocken gewaschen und erneut zentrifugiert. Der Feststoff wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert und durch eine Filterkanüle gefiltert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, so dass das Produkt als weißer Feststoff vorliegt. (320 mg, 464 μmol, 64 %)

Syntheseroute B:

800 mg (2.47 mmol, 2.05 Äq.) **Y-Na** wurden in 8 mL THF gelöst und eine Lösung von 192 mg (1.27 mmol) Dichlorotertiarbutylphosphin in 13 mL trockenem THF tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung wurde 1 d gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Feststoff wurde dreimal mit je 30 mL DCM über eine Filterkanüle extrahiert. Das Lösungsmittel wurde mit 120 mL Pentan überschichtet, so dass das Produkt als weißer Feststoff ausfällt. (482 mg, 700 μmol, 58 %)

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.60 – 7.53 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.52 – 7.45 (m, 12H; CH_{PPh3}), 7.41 – 7.34 (m, 12H; CH_{PPh3}) 0.93 (d, ³J_{HP} = 13.9 Hz, 9H; C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.6 (dd, ${}^2J_{CP}$ = 9.3, ${}^4J_{CP}$ = 2.5; $CH_{PPh3, ortho}$), 132.6 (d, ${}^4J_{CP}$ = 2.7; $CH_{PPh3, para}$), 128.9 (d, ${}^3J_{CP}$ = 12.2; $CH_{PPh3, meta}$), 127.5 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 90.3, ${}^3J_{CP}$ = 3.5; $CH_{PPh3, ipso}$), 127.1 (d, ${}^2J_{CP}$ = 12.8; CCN), 36.7 (dd, ${}^1J_{CP}$ = 17.6, ${}^3J_{CP}$ = 9.8; $PCPC(CH_3)_3$), 28.5 (d, ${}^2J_{CP}$ = 16.7 Hz; $PCPC(CH_3)_3$), 7.7 (ddd, ${}^1J_{CP}$ = 125.3, ${}^1J_{CP}$ = 41.7, ${}^3J_{CP}$ = 8.3; PCP).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 27.9 (d, ²J_{PP} = 161.2; PPh₃), -24.4 (t, ²J_{PP} = 161.2; PtBu).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{28}H_{33}AuCINP_2$: C, 49.61; H, 4.91; N, 2.07. Gefunden: C, 49.27; H, 4.726; N, 2.07.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): $\tilde{v} = 3048$ (w; $v_{as, s}$ (CH₃)), 2851 (w), 2128 (s; v_{as} (CN)), 1587 (w), 1481 (w), 1436 (s; v_{s} (P-Phenyl)), 1103 (s)

5.2.26. Synthese von Y₃P

230 mg (345 μmol) mit Verunreinigungen von [Y-H₂]Cl und 117 mg (345 μmol) Y-K wurden in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und dann mit einer Spritze entfernt. Der Feststoff wurde in 4 mL DCM gelöst und durch eine Filterkanüle gefiltert. Die Lösung wurde mit 15 mL Pentan überlagert. Bei 16 h Standzeit wird das Produkt mit [Y-H₂]Cl ausgefällt. Gelbe

Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, könnten durch langsame Diffusion von Pentan in eine THF-Lösung erhalten werden.

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂): = 23.0 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 154.5 Hz; PPh_3), -33.3 – -40.8 (br, $P(CP)_3$)

5.2.27. Synthese von Y-PPh₂·AuCl

Y-PPh₂ (200 mg, 412 μmol) und (THT)AuCl (132 mg, 412 μmol) wurden in 3 mL THF gelöst und für 16 h gerührt, woraufhin das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt wurde. Der Feststoff wurde gefiltert, mit 1 mL kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der resultierende weiße Feststoff wurde in 4 mL DCM gelöst und mit 8 mL Pentan überlagert. Über 16 h fiel das Produkt kristallin aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert wurde (257 mg, 358 μmol, 87 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.77 – 7.62 (m, 13H; CH_{PPh3, ortho}, CH_{PPh3, para}, CH_{PPh2, ortho}), 7.59 – 7.43 (m, 12H; CH_{PPh3, meta}, CH_{PPh2, meta}, CH_{PPh2, para}).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.5 (d, ² J_{CP} = 9.9 Hz; $CH_{PPh3, \, ortho}$), 134.1 (d, ⁴ J_{CP} = 3.0 Hz; $CH_{PPh3, \, para}$), 133.5 (d, ² J_{CP} = 14.0 Hz; $CH_{PPh2, \, ortho}$), 133.4 (s, CCN), 131.6 (d, ⁴ J_{CP} = 2.7 Hz; $CH_{PPh2, \, para}$), 129.8 (d, ³ J_{CP} = 12.8 Hz; $CH_{PPh3, \, meta}$), 129.2 (d, ³ J_{CP} = 12.1 Hz; $CH_{PPh2, \, meta}$), 124.5 (dd, ¹ J_{CP} = 93.4, ³ J_{CP} = 1.7 Hz; $CC_{PPh3, \, ipso}$), 123.2 (dd, ¹ J_{CP} = 9.9, ³ J_{CP} =2.3 Hz; $CH_{PPh2, \, ipso}$), 10.2 (dd, ¹ J_{CP} = 129.1, ¹ J_{CP} = 69.3 Hz; CC_{PPCN}).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂) δ = 28.1 (d, ²J_{PP} = 62.4 Hz; PPh₃), 20.5 (d, ²J_{PP} = 62.4 Hz; PPh₂).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{32}H_{25}NP_2AuCl\cdot 0.5$ C_2H_2Cl : C, 51.34; H, 3.45; N. 1.84. Gefunden: C, 51.01; H, 3.45; N, 1.86.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} =3052 (w), 2158 (m; v_{as} (CN)), 1587 (w), 1481 (w), 1433 (s; v_{s} (P-Phenyl)), 1098 (s).

5.2.28. Synthese von Y-PCy₂-AuCl

Y-PCy₂ (273 mg, 548 μmol) und (THT)AuCl (176 mg, 548 μmol) wurden in 3 mL THF gelöst und für 16 h gerührt, woraufhin das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt wurde. Der Feststoff wurde gefiltert, mit 1 mL kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der resultierende weiße Feststoff wurde in 3 mL DCM gelöst und mit 6 mL Pentan überlagert. Über 16 h fiel das Produkt kristallin aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert wurde (352 mg, 482 μmol, 88 %).

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.91 – 7.76 (m, 6H; CH_{PPh3, ortho}), 7.76 – 7.68 (m, 3H; CH_{PPh3, para}), 7.66 – 7.52 (m, 6H; CH_{PPh3, meta}), 2.24 – 2.01 (m, 4H; CH_{Cy}, CH_{2Cy}), 1.97 – 1.85 (m, 4H; CH_{2Cy}), 1.85 – 1.74 (m, 2H; CH_{2Cy}) 1.74 – 1.64 (m, 2H; CH_{2Cy}), 1.63 – 1.45 (m, 2H; CH_{2Cy}), 1.42 – 1.06 (m, 8H; CH_{2Cy}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 134.7 (d, ²J_{CP} = 9.6 Hz; CH_{PPh3, ortho}), 134.1 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz; CH_{PPh3, para}), 123.0 (d, ³J_{CP} = 12.5 Hz; CH_{PPh3, meta}), 124.9 (d, ¹J_{CP} = 92.0 Hz; C_{PPh3, ipso}), 124.7 (d, ²J_{CP} = 8.1 Hz; CCN), 37.7 (dd, ¹J_{CP} = 38.0, ³J_{CP} 2.4 Hz; CH_{2, Cy-1}), 31.0 (d, ²J_{CP} = 3.3 Hz; CH_{2, Cy-2}), 29.7 (d, ²J_{CP} = 1.6 Hz; CH_{2, Cy-2}'), 27.3 (d, ³J_{CP} = 12.2 Hz; CH_{2, Cy-3}/CH_{2, Cy-3}'), 27.2 (d, ³J_{CP} = 14.1 Hz; CH_{2, Cy-3}'/CH_{2, Cy-3}), 26.6 (d, ⁴J_{CP} = 1.4 Hz; CH_{2, Cy-4}), 5.2 (dd, ¹J_{CP} = 127.9, ¹J_{CP} = 59.0 Hz; PCPCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 31.2 (d, ²J_{PP} = 46.8 Hz; PCy₂), 23.6 (d, ²J_{PP} = 46.8 Hz; PPh₃).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{32}H_{37}NP_2$: C, 52.65; H, 5.11; N. 1.92. Gefunden: C, 53.21; H, 5.32; N. 1.93

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} = 3059 (w), 2918 (m), 2846 (m), 2139 (m; v_{as} (CN)), 1481 (w), 1437 (m; v_{s} (P-Phenyl)), 1021 (s)

5.2.29. Synthese von Y-PtBu₂·AuCl

Y-PtBu₂ (469 mg, 1.05 mmol) und (THT)AuCl (340 mg, 1.06 mmol) wurden in 2 mL THF gelöst und für 16 h gerührt, woraufhin das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt wurde. Der resultierende weiße Feststoff wurde in 8 mL DCM gelöst und mit 16 mL Pentan überlagert. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt kristallin aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert wurde (585 mg, 863 mmol, 82 %).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.86 – 7.77 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.76 – 7.67 (m, 3H; CH_{PPh3}, para), 7.63 – 7.52 (m, 6H; CH_{PPh3}), 1.46 (d, ³J_{HP} = 16.0 Hz, 18H; C(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.7 (d, ² J_{CP} = 9.4; $CH_{PPh3, ortho}$), 133.9 (d, ⁴ J_{CP} = 3.0; $CH_{PPh3, para}$), 129.8 (d, ³ J_{CP} = 12.5; $CH_{PPh3, meta}$), 126.3 (d, ² J_{CP} = 6.9; CCN), 124.8 (d, ¹ J_{CP} = 92.4; $C_{PPh3, ipso}$), 40.7 (dd, ¹ J_{CP} = 30.5, ³ J_{CP} = 3.0; $PCPC(CH_3)_3$), 30.9 (d, ³ J_{CP} = 6.2; $PCPC(CH_3)_3$), 6.8 (dd, ¹ J_{CP} = 125.1, ³ J_{CP} = 55.7; PCP).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 56.1 (d, ²J_{PP} = 45.5; *PtB*u₂), 29.4 (d, ²J_{PP} = 45.9; *P*Ph₃).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{28}H_{33}AuCINP_2$: C, 49.61; H, 4.91; N, 2.07. Gefunden: C, 49.27; H, 4.72; N, 2.07.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} = 2914 (m), 2846 (m), 2146 (m; $v_{as}(CN)$), 1481 (w), 1434 (s), 1099 (s)

5.2.30. Synthese von Y₂-PPh·AuCl

 Y_2 -PPh (126 mg, 178 μ mol) und (THT)AuCl (57.0 mg, 178 μ mol) wurden in 2 mL THF gelöst und für 16 h gerührt, woraufhin das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt wurde. Der resultierende weiße Feststoff wurde in 7.5 mL DCM gelöst und mit 20 mL Pentan überlagert. Bei einer Standzeit

von 16 h fiel das Produkt kristallin aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert wurde (151 mg, 160 μ mol, 90 %).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.81 – 7.71 (m, 2H; CH_{PPh}), 7.71 – 7.60 (m, 18H; CH_{PPh3}), 7.54 – 7.43 (m, 12H; CH_{PPh3}), 7.39 – 7.32 (m, 1H; CH_{PPh}), 7.32 – 7.26 (m, 2H; CH_{PPh}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 138.4 (d, ¹ J_{CP} = 66.5; $C_{PPh, ipso}$), 134.7 (d, ² J_{CP} = 10.1; $CH_{PPh3, ortho}$), 133.6 (d, J=2.8; $CH_{PPh3, para}$), 133.1 (d, ² J_{CP} = 15.8; $CH_{PPh, ortho}$), 131.0 (d, ⁴ J_{CP} = 2.7; $CH_{PPh, para}$), 129.5 (d, ³ J_{CP} = 12.8; $CH_{PPh3, meta}$), 128.6 (d, ³ J_{CP} = 12.8; $CH_{PPh, meta}$), 124.3 (dd, ¹ J_{CP} = 92.4, 1.5; $C_{PPh3, ipso}$), 124.0 (d, ² J_{CP} = 8.7; CCN), 11.8 (ddd, ¹ J_{CP} = 120.9, ¹ J_{CP} = 74.0, ³ J_{CP} = 7.5; CCN).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 24.4 (d, ²J_{PP} = 62.5; PPh₃), 16.5 (dd, ²J_{PP} = 62.6; PPh).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{47}H_{37}AuCl_3N_2P_3$: C, 55.02; H, 3.63; N, 2.73. Gefunden: C, 55.34; H, 3.56; N, 3.11.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} =3056 (w), 2150 (m; $v_{as}(CN)$), 2136 (m; $v_{as}(CN)$), 1587 (w), 1481 (w), 1435 (s; v_{s} (P-Phenyl)), 1171 (s), 1101 (s)

5.2.31. Synthese von Y₂-PCy-AuCl

 Y_2 -PCy (300 mg, 420 μmol) und (tht)AuCl (135.0 mg, 420 μmol) wurden in 3 mL THF gelöst und für 16 h gerührt, woraufhin das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt wurde. Der resultierende weiße Feststoff wurde in 7.5 mL DCM gelöst und mit 20 mL Pentan überlagert. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt kristallin aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert wurde (331 mg, 349 μmol, 83 %).

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.80 – 7.69 (m, 12H; CH_{PPh3}), 7.69 – 7.62 (m, 6H; CH_{PPh3}), 7.54 – 7.43 (m, 12H; CH_{PPh3}), 2.31 – 2.15 (m, 1H; CH_{Cy}), 2.15 – 2.00 (m, 2H; CH_{2, Cy}), 1.81 – 1.68 (m, 2H; CH_{2, Cy}), 1.68 – 1.58 (m, 1H; CH_{2, Cy}), 1.37 – 1.05 (m, 5H; CH_{2, Cy}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.2 (d, ²J_{CP} = 9.9; CH_{PPh3, ortho}), 133.2 (d, ⁴J_{CP} = 3.1; CH_{PPh3, para}), 129.2 (d, ³J_{CP} = 12.6; CH_{PPh3, meta}), 124.7 (dd, ¹J_{CP} = 92.2, ¹J_{CP} = 1.0; C_{PPh3, ipso}), 124.2 (d, ²J_{CP} = 8.1; CCN), 41.2 (d, ¹J_{CP} = 48.5, ²J_{CP} = 3.88; CH_{Cy-1}), 30.2 (d, ²J_{CP} = 3.8; CH_{Cy-2}), 26.6 (d, ³J_{CP} = 16.0; CH_{Cy-3}), 25.9 (d, ⁴J_{CP} = 1.6; CH_{Cy-4}), 11.6 (ddd, ¹J_{CP} = 121.9, ¹J_{CP} = 62.1, ³J_{CP} = 3.8; PCP).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 24.4 (d, ²J_{PP} = 51.3; PPh₃), 18.5 (t, ²J_{PP} = 50.9; PCy).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{46}H_{41}AuCIN_2P_3$: C, 58.33; H, 4.36; N, 2.96. Gefunden: C, 58.01; H, 4.312; N, 2.91.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): $\tilde{v} = 3054$ (w), 2918 (m), 2846 (m), 2140 (m; $v_{as}(CN)$), 1586 (w), 1481 (w), 1434 (m; v_s (P-PhenyI)), 1097 (s).

5.2.32. Synthese von Y₂-PtBu·AuCl

 Y_2 -PtBu (83.0 mg, 113 μmol) und (THT)AuCl (36.2 mg, 113 μmol) wurden in 2 mL THF gelöst und für 16 h gerührt, woraufhin das Produkt als farbloser Feststoff ausgefällt wurde. Der resultierende weiße Feststoff wurde in 5 mL DCM gelöst und mit 15 mL Pentan überlagert. Bei einer Standzeit von 16 h fiel das Produkt kristallin aus. Die überstehende Lösung wurde mittels Spritze von dem weißen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert wurde (34.0 mg, 36.9 μmol, 33 %).

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.83 – 7.73 (m, 12H; CH_{PPh3, ortho}), 7.65 (m, 6H; CH_{PPh3, para}), 7.49 (m, 12H; CH_{PPh3, meta}), 1.33 – 1.24 (m, 9H; C(CH₃)₃).

¹³C{³¹P, ¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 134.7 (*C*H_{PPh3, ortho}), 133.6 (*C*H_{PPh3, para}), 129.9 (*C*H_{PPh3, meta}), 125.6 (*C*H_{PPh3, ipso}), 125.2 (*CC*N), 42.1 (PCP*C*(CH₃)₃), 28.6 (PCPC(*C*H₃)₃), 11.3 (P*C*P).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 26.58, 26.41, 26.15, 26.07, 25.98, 25.95, 25.71, 25.47 (m) spectra of higher order (AB₂ spin pattern). Calcd. Parameters: δ = 26.2, 25.8; ${}^{2}J_{PP}$ = 55.1.

Berechnete Elementaranalyse für $C_{44}H_{39}AuCIN_2P_3$: C, 57.37; H, 4.27; N, 3.04. Gefunden: C, 57.28; H, 4.24; N, 3.11.

FT-IR (KBr, ATR, cm⁻¹): \tilde{v} = 3054 (w), 2961 (m), 2854 (m), 2147 (m; $v_{as}(CN)$), 2134 (m; $v_{as}(CN)$), 1480 (w), 1435 (m; v_s (P-Phenyl)), 1259 (m), 1095 (s).

5.2.33. Synthese von Y2-PCy-Rh(acac)CO

13.9 mg (194 μ mol) Y₂-PCy und (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I) (5.00 mg, 194 μ mol) wurden in 1 mL trockenem DCM gelöst. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde in 1 mL CDCl₃ gelöst. Orangefarbene Kristalle konnten durch langsames Verdampfen von Pentan in die Lösung erhalten werden. Die überstehende Lösung wurde mittels einer Spritze von dem orangen Feststoff entfernt, der im Vakuum getrocknet wurde, so dass das Produkt als orangener Feststoff isoliert wurde(6,10 mg, 6,35 μ mol, 33 %).

¹H-NMR (400.3 MHz, CDCl₃) δ = 7.94 – 7.83 (m, 12H; CH_{PPh3, ortho}), 7.56 – 7.47 (m, 6H; CH_{PPh3, para}), 7.47 – 7.37 (m, 12H; CH_{PPh3, meta}), 5.10 (s, 1H; COCHCO), 2.01 – 1.91 (m, 2H; CH_{2, PCy}), 1.80 (s, 3H; COCH₃), 1.67 – 1.46 (m, 6H; CH_{2, PCy}), 1.33 (s, 4H; COCH₃, CH_{2, PCy}), 1.11 (q, *J*=13.5, 12.9, 1H; CH_{2, PCy}), 0.95 – 0.76 (m, 2H; CH_{2, PCy}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CDCl₃) δ = 189.8 (br; RhCO), 185.8 (s; CCCO), 183.7(s; CCCO), 134.8 (d, ${}^{2}J_{CP} = 9.8$; CH_{PPh3, ortho}), 132.4 (d, ${}^{4}J_{CP} = 2.7$; CH_{PPh3, para}), 128.6 (d, ${}^{3}J_{CP} = 12.8$; CH_{PPh3, meta}), 126.4 (d, ${}^{2}J_{CP} = 7.8$; CCN), 126.3 (d, ${}^{1}J_{CP} = 92.0$; C_{PPh3, ipso}), 100.9 (s; COCHCO), 44.4 (d, ${}^{1}J_{CP} = 40.5$; CH_{2, PCy, C-1}), 28.8 (s; CH_{2, PCy, C-2,2'}), 27.7 (d, ${}^{3}J_{RhC} = 5.7$; COCH₃), 27.2 (s; CH_{2, PCy, C-3}), 27.1 (s; CH_{2, PCy, C-3'}), 26.4 (s; CH_{2, PCy, C-4}), 25.9 (s; COCH₃), 12.6 – 10.0 (m; PCP).

³¹P{¹H}-NMR (162.2 MHz, CDCl₃) δ = 45.5, 25.1 (d, ²J_{PP} = 56.9; PPh₃).

Berechnete Elementaranalyse für $C_{52}H_{48}N_2O_3P_3Rh$: C, 66.11; H, 5.12; N, 2.97. Gefunden: C, 65.0; H, 4.730; N, 2.74.

5.2.34. Allgemeine Vorschrift zu Gold(I)-katalysierten Hydroaminierungen

Ein 2 mL Schraubdeckelgefäß mit einem Septumdeckel und einem Teflonrührfisch wurde in einer Glovebox mit der angegebenen Menge an LAuCl und NaBAr^F₄ befüllt. Das Amin (5.05 mmol) und das Alkin (5.00 mmol) wurden außerhalb der Glovebox über eine Spritze oder direkt als Feststoff zugegeben. Das Gefäß wurde in einem Metallblock unter Rühren auf die angegebene Temperatur (z.B. RT, 50 °C oder 80 °C) erhitzt. Kleine Mengen wurden mit einer Spritze entnommen und direkt in ein NMR-Röhrchen gegeben, um den Reaktionsverlauf zu überwachen. Die Ausbeuten wurden durch die Integration des Signals des Alkin-Edukts in Bezug auf das Integral des Produkts im ¹H-NMR-Spektrum berechnet. Zur Vermeidung von Keton-Bildung im NMR-Röhrchen wurde das deutorierte Lösungsmittel auf Molsieb gelagert.

5.2.35. Synthese von Phenyl-(1-phenylethyliden)amin

Y-PtBu₂·AuCl (14 mg, 20 μmol), NaBAr^F₄ (18 mg, 20 μmol), Anilin (1.8 mL, 1.9 g, 20 mmol) und Phenylacetylen (2.2 mL, 2.0 g, 20 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt und 5 h gerührt. Der Inhalt des Kolbens wurde direkt über eine 10 cm Vigreux-Kolonne bei 0.1 mbar destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei ca. 40° C wurde das Produkt bei 144-146 °C als hellgelbe Flüssigkeit gesammelt, die sich über die Zeit verfestigte. (3.3 g, 17 mmol, 85 %)

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 – 7.95 (m, 2H), 7.49 – 7.41 (m, 3H), 7.39 – 7.31 (m, 2H), 7.13 – 7.06 (m, 1H), 6.84 – 6.78 (m, 2H), 2.24 (s, 3H).

5.2.36. Synthese von 1-Phenyl-*N*-(*o*-tolyl)ethan-1-imin

Y-PtBu₂·AuCl (14 mg, 20 μmol), NaBAr^F₄ (18 mg, 20 μmol), *o*-Toluidin (2.1 mL, 2.1 g, 20 mmol) und Phenylacetylen (2.2 mL, 2.0 g, 20 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt und 5 h gerührt. Der Inhalt des Kolbens wurde direkt durch eine Kugelrohrdestillation bei 0.1 mbar destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei 90 °C wurde das Produkt bei 110 °C als hellgelbe Flüssigkeit gesammelt, die sich beim Stehen verfestigte. (3.5 g, 17 mmol, 84 %)

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 – 7.98 (m, 2H), 7.52 – 7.43 (m, 3H), 7.25 – 7.14 (m, 2H), 7.05 – 6.97 (m, 1H), 6.71 – 6.61 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.11 (s, 3H).

5.2.37. Synthese von 1-(4-Methoxyphenyl)-*N*-phenylethan-1-imin

Y-PtBu₂·AuCl (14 mg, 20 μmol), NaBAr^F₄ (18 mg, 20 μmol), 4-Methoxyanilin (2.6 g, 20 mmol) und Phenylacetylen (2.2 mL, 2.0 g, 20 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt und 5 h gerührt. Der Inhalt des Kolbens wurde direkt durch eine Kugelrohrdestillation bei 0.1 mbar destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei 90 °C wurde das Produkt bei 150 °C als hellgelbe Flüssigkeit gesammelt, die sich beim Stehen verfestigte. (3.8 g, 17 mmol, 83 %)

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 – 7.93 (m, 2H), 7.49 – 7.40 (m, 3H), 6.94 – 6.87 (m, 2H), 6.80 – 6.74 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.26 (s, 3H).

5.2.38. Synthese einer Mischung aus E- und Z-N-Phenylhexan-2-imin

Y₂-PCy·AuCl (38 mg, 40 μmol), NaBAr^F₄ (36 mg, 40 μmol), Anilin (1.8 mL, 1.9 g, 20 mmol) und 1-Hexin (2.3 mL, 1.6 g, 20 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und 24 h gerührt. Der Inhalt des Kolbens wurde direkt durch eine Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei 40 °C wurde das Produkt bei 120 °C gesammelt. (2.6 g, 15 mmol, 77 %)

Z-N-Phenylhexan-2-imin

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 – 7.23 (m, 2H), 7.07 – 6.98 (m, 1H), 6.72 – 6.65 (m, 2H), 2.46 – 2.37 (m, 2H), 1.77 (s, 3H), 1.71 – 1.16 (m, 4H), 0.97 (t, J=7.4, 3H).

E-N-Phenylhexan-2-imin

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 – 7.23 (m, 2H), 7.07 – 6.98 (m, 1H), 6.72 – 6.65 (m, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.13 (t, J=7.9, 2H), 1.71 – 1.16 (m, 4H), 0.81 (t, J=7.4, 3H).

5.2.39. Synthese von *N*,**1**,**2**-Triphenylethan-**1**-imin

Y₂-PCy-AuCl (38 mg, 40 μmol), NaBAr^F₄ (36 mg, 40 μmol), Anilin (1.8 mL, 1.9 g, 20 mmol) und Diphenylacetylen (3.6 g, 20 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und 48 h gerührt. Der Inhalt des Kolbens wurde direkt durch eine Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei 40 °C wurde das Produkt bei 130 °C gesammelt. (3.9 g, 14 mmol, 72 %)

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 – 6.57 (m, 15H), 4.17 (s, 1H).

5.2.40. Synthese von 1-(4-Fluorphenyl)-N-phenylethan-1-imin

Y₂-PCy·AuCl (19 mg, 20 μmol), NaBAr^F₄ (18 mg, 20 μmol), Anilin (1.8 mL, 1.9 g, 20 mmol) und 4-Fluorophenylacetylen (2.6 mL, 2.4 g, 20 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt und 24 h gerührt. Der Inhalt des Kolbens wurde direkt durch eine Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei 40 °C wurde das Produkt bei 120 °C gesammelt. (3.9 g, 14 mmol, 72 %)

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 – 7.81 (m, 2H), 7.43 – 7.32 (m, 2H), 7.19 – 7.01 (m, 3H), 6.85 – 6.65 (m, 2H), 2.22 (s, 3H).

5.2.41. Synthese einer Mischung aus *N*,1-Diphenylpropan-1-imin und *N*,1-Diphenylpropan-2-imin

Y₂-PCy·AuCl (38 mg, 40 μmol), NaBAr^F₄ (36 mg, 40 μmol), Anilin (1.8 mL, 1.9 g, 20 mmol) und 1-Phenyl-1-propin (2.5 mL, 2.3 g, 20 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und 48 h gerührt. Der Inhalt des Kolbens wurde direkt durch eine Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei 40 °C wurde das Produkt bei 110 °C gesammelt. (3.9 g, 14 mmol, 72 %)

N,1-Diphenylpropan-1-imin:

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 – 7.35 (m, 2H), 7.31 – 7.16 (m, 4H), 3.65 (s, 2H), 6.77 – 6.69 (m, 2H), 6.69 – 6.61 (m, 2H), 1.63 (s, 3H).

N,1-Diphenylpropan-2-imin:

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): $\delta = \delta$ 7.86 – 7.83 (m, 2H), 7.31 – 7.16 (m, 4H), 7.06 – 6.94 (m, 4H), 2.58 (q, ³*J*_{HH} = 7.6, 2H), 1.00 (t, ³*J*_{HH} = 7.6, 3H).

5.2.42. Synthese von 1,3-Diphenyl-3-methylcyclobut-1-en

Y₂-PCy-AuCl (14 mg, 20 μmol), NaBAr $^{F}_{4}$ (18 mg, 20 μmol), Alpha-Methylstyrol (2.6 mL, 2.4 g, 20 mmol) und Phenylacetylen (1.1 mL, 1.0 g, 10 mmol) wurden in einen Kolben gegeben. Die Lösung wurde auf 70 °C erhitzt und 24 h gerührt. Der Inhalt des Kolbens wurde direkt durch eine Kugelrohrdestillation bei 0.1 mbar direkt destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bei 95 °C wurde das Produkt bei 125 °C als hellgelbes Öl gesammelt. (1.1 g, 5.1 mmol, 51 %)

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CDCl₃): δ = 7,50 - 7,13 (m, 10H), 6,74 (s, 1H), 3,04 - 2,90 (m, 3H), 1,65 (s, 3H).

5.2.43. Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Reduktion von CO₂

In einen 8 mL-Schlenkrohr wurde in der Glovebox der Katalysator Y-(BH₂)₂H (3.5 mg, 20 μ mol. 2.5 mol%) gegeben. Außerhalb wurde Borandimethylsulfid (BMS; 0.076 mL, 61 mg, 0.80 mmol) über eine Spritze hinzugeben. Die Lösung wurde auf –78 °C eingefroren und evakuiert. Dann wurde 15 s CO₂ darauf gegeben. Die Reaktion wurde auf RT auftauen lassen und über die ¹¹B-NMR-Spektrosokpie beobachtet. BMS kennzeichnet sich durch ein scharfes Quartett bei –19.5 ppm (q, $^1J_{BH}$ = 105.9 Hz) aus (Singulett im $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum). Die Signale von Trimethoxyboran B(OCH₃)₃ und von Trimethoxyboroxin (CH₃OBO)₃ sind als breites Singulett bei 18.8 ppm und 19.5 ppm zu finden. Aus den Integralen werden die Ausbeuten bestimmt.

6. Anhang

6.1. Röntgenstrukturanalytische Daten

Tabelle 6.1.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [Y-H₂]Br, Y-H und Y-H·LiBr.

	[Y-H ₂]Br	Y-H	Y-H ·LiBr
CCDC No.	1875237	1875236	1875235
Summenformel	$C_{21}H_{18}BrCl_3NP$	$C_{20}H_{16}NP$	$C_{24}H_{24}BrLiNOP$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	501.59	301.31	460.26
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /c (14)	P-1 (2)
a [Å]	9.3646(10)	9.1940(3)	9.8139(7)
b [Å]	12.8545(13)	9.7186(3)	11.0683(7)
c [Å]	18.4691(19)	17.6222(6)	11.7494(8)
α[°]	90	90	97.759(2)
β [°]	101.672(3)	93.328(3)	108.699(2)
γ [°]	90	90	109.258(2)
Volumen [ų]	2177.3(4)	1571.93(8)	1099.10(13)
Z	4	4	1
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.530	1.273	1.391
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	2.336	1.492	1.957
F(000)	1008	632	472
Kristallgröße [mm]	0.250 x 0.180 x 0.050	0.205 x 0.123 x 0.060	0.200 x 0.090 x 0.080
Messbereich θ [°]	1.944 zu 29.992	4.818 zu 74.995	1.900 zu 25.989
Indexbereich	$-12 \le h \le 12$	-10 ≤ h ≤ 11	$-12 \le h \le 12$
	$-17 \le k \le 17$	$-11 \le k \le 12$	$-13 \le k \le 13$
	–25 ≤ l ≤ 25	-21 ≤ I ≤ 20	-14 ≤ l ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	35700	6849	13369
Unabhängige Reflexe	6234 [$R_{\text{int}} = 0.0230$]	3209 [$R_{int} = 0.0361$]	4320 [$R_{int} = 0.0204$]
Data / Restraints / Parameter	6234 / 0 / 244	3209 / 0 / 199	4320 / 0 / 265
Goodness-of-fit on F ²	1.027	1.044	1.050
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0225 wR2 = 0.0554	R1 = 0.0421 wR2 = 0.1100	R1 = 0.0261 w $R2 = 0.0650$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0273 w $R2 = 0.0576$	R1 = 0.0526 w $R2 = 0.1178$	R1 = 0.0306 w $R2 = 0.0668$
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.867 und –0.709	0.474 und –0.277	0.524 und -0.310

Tabelle 6.1.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(Y-Na) $_8$ ·(NaHMDS) $_2$], Y-Na·15K5 und [(Y-Li) $_3$ ·(LiHMDS) $_5$].

	[(Y-Na) ₈ ·(NaHMDS)₂]	Y-Na ·15K5	[(Y-Li) ₃ ·(LiHMDS) ₅]
CCDC No.	1875234	1875242	1875241
Summenformel	C ₂₁₄ H ₁₉₈ N ₁₀ Na ₁₀ P ₈ Si ₄	C ₃₀ H ₃₅ NNaO ₅ P	$C_{90}H_{135}Li_8N_8P_3Si_{10}$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	3499.83	543.55	1758.38
Temperatur [K]	170(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /c (14)	P-1 (2)
a [Å]	18.135(2)	14.2874(15)	14.0178(3)
b [Å]	19.055(2)	8.9874(7)	18.6614(4)
c [Å]	30.815(4)	22.1822(15)	24.2090(5)
α [°]	89.306(14)	90	71.591(2)
β [°]	105.826(13)	97.567(8)	84.5164(18)
γ [°]	97.326(14)	90	84.8807(18)
Volumen [ų]	10159(2)	2823.5(4)	5969.6(2)
Z	2	4	2
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.144	1.279	0.978
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	0.167	1.336	1.707
F(000)	3676	1152	1880
Kristallgröße [mm]	0.39 x 0.26 x 0.21	0.398 x 0.146 x 0.025	0.383 x 0.293 x 0.101
Messbereich θ [°]	1.951 zu 24.994	4.021 bis 67.089	3.595 zu 74.997
Indexbereich	–21 ≤ h ≤ 21	–16 ≤ h ≤ 13	–17 ≤ h ≤ 17
	$-22 \le k \le 22$	$-7 \le k \le 10$	$-23 \le k \le 22$
	–36 ≤ l ≤ 36	–26 ≤ l ≤ 25	-30 ≤ l ≤ 30
Anzahl gemessener Reflexe	69916	9871	122496
Unabhängige Reflexe	33168 [<i>R</i> _{int} = 0.1310]	5037 [R _{int} = 0.0484]	24467 [R _{int} = 0.0341]
Data / Restraints / Parameter	33168 / 0 / 1855	5037 / 0 / 343	24467 / 0 / 1102
Goodness-of-fit on F ²	0.556	1.040	1.028
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0781	R1 = 0.0629	R1 = 0.0491
	WR2 = 0.1938	WR2 = 0.1581	wR2 = 0.1324 R1 = 0.0561
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2352 w $R2 = 0.2401$	R1 = 0.0890 w $R2 = 0.1773$	WR2 = 0.0361 WR2 = 0.1394
Restelektronendichte [e·Å-3]	1.459 und -0.373	0.616 und -0.409	1.102 und -0.791

Tabelle 6.1.3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $[(Y-Li)_6\cdot(15K5)_2]$, $[(Y-Li)_4\cdot(18K6)]_{\infty}$ und $[Y-K\cdot(18K6)]$.

	[(Y-Li) ₆ ·(15K5) ₂]	[(Y-Li) ₄ ·(18K6)] _∞	[Y-K ·(18K6)]
CCDC No.	1875239	1875240	1875238
Summenformel	$C_{140}H_{130}Li_6N_6O_{10}P_6\\$	$C_{58}H_{54}Li_2N_2O_3P_2\\$	$C_{36}H_{47}KNO_7P$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	2283.95	902.85	675.81
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54178
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/c (15)	P2 ₁ /c (14)	P-1 (2)
a [Å]	42.603(4)	10.6652(2)	10.1804(4)
b [Å]	9.4293(12)	24.6986(5)	14.3686(4)
c [Å]	30.882(4)	18.8557(3)	24.5940(6)
α [°]	90	90	80.903(2)
β [°]	105.710(10)	92.645(2)	78.882(3)
γ [°]	90	90	88.624(3)
Volumen [ų]	11943(2)	4961.59(16)	3485.56(18)
Z	4	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.270	1.209	1.288
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.342	1.151	2.163
F(000)	4800	1904	1440
Kristallgröße [mm]	0.198 x 0.056 x 0.048	0.242 x 0.034 x 0.024	0.182 x 0.171 x 0.017
Messbereich θ [°]	4.119 zu 69.997	2.950 zu 68.308	3.367 zu 74.980
Indexbereich	–50 ≤ h ≤ 51	–12 ≤ h ≤ 12	–12 ≤ h ≤ 12
	$-11 \le k \le 10$	–29 ≤ k ≤ 29	$-16 \le k \le 17$
	–36 ≤ l ≤ 37	-11 ≤ l ≤ 22	-30 ≤ l ≤ 30
Anzahl gemessener Reflexe	23536	10096	40240
Unabhängige Reflexe	11268 [R _{int} = 0.1342]	10096	14209 [<i>R</i> _{int} = 0.0425]
Data / Restraints / Parameter	11268 / 514 / 867	10096 / 0 / 605	14209 / 84 / 875
Goodness-of-fit on F ²	0.99	0.995	1.028
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0917 w $R2 = 0.2166$	R1 = 0.0555 wR2 = 0.1455	R1 = 0.0637 w $R2 = 0.1698$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2160 w $R2 = 0.3124$	R1 = 0.0834 w $R2 = 0.1620$	R1 = 0.0741 w $R2 = 0.1812$
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.457 und -0.487	0.531 und -0.386	1.614 und -0.749

 Tabelle 6.1.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-F, Y-CHO und Y-SiPh₂CI.

	Y-F	Ү-СНО	Y-SiPh ₂ Cl
CCDC No.	1903060		1903064
Summenformel	$C_{20}H_{15.31}F_{0.69}NP$	$C_{21}H_{16}NOP$	$C_{32}H_{25}CINPSi$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	313.66	329.32	518.04
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	170(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (14)	/2/a (15)	P2 ₁ /n (14)
a [Å]	9.23574(12)	18.1810(2)	12.3350(4)
b [Å]	9.70313(15)	9.81550(10)	14.2920(4)
c [Å]	17.8620(2)	18.5539(2)	15.3794(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	90.5490(13)	94.0460(10)	100.515(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [ų]	1600.64(4)	3302.80(6)	2665.73(15)
Z	4	8	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.302	1.325	1.291
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.550	1.515	0.270
F(000)	654	1376	1080
Kristallgröße [mm]	0.210 x 0.146 x 0.077	0.113 x 0.098 x 0.059	0.7273 x 0.5599 x 0.3486
Messbereich θ [°]	4.788 zu 75.000	4.779 zu 74.955	3.048 zu 29.998
Indexbereich	$-10 \le h \le 11$	–22 ≤ h ≤ 22	–17 ≤ h ≤ 16
	$-12 \le k \le 8$	$-12 \le k \le 12$	$-20 \le k \le 19$
	-22 ≤ l ≤ 21	-19 ≤ l ≤ 23	-21 ≤ l ≤ 20
Anzahl gemessener Reflexe	11391	13293	53660
Unabhängige Reflexe	3254 [<i>R</i> _{int} = 0.0307]	3378 [R _{int} = 0.0222]	7646 [<i>R</i> _{int} = 0.0787]
Data / Restraints / Parameter	3254 / 26 / 230	3378 / 0 / 217	7646 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F ²	1.061	1.107	1.059
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0432 w $R2 = 0.1185$	R1 = 0.0302 w $R2 = 0.0852$	R1 = 0.0453 w $R2 = 0.1050$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0454 w $R2 = 0.1204$	R1 = 0.0311 wR2 = 0.0859	R1 = 0.0720 w $R2 = 0.1217$
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.342 und -0.453	0.372 und -0.318	0.408 und -0.352

Tabelle 6.1.5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-PPhCl, Y-PCyCl und Y-PhPCl₂.

	Y-PPhCl	Y-PCyCl	Y-PCl ₂
CCDC No.	1903063	1903062	1903061
Summenformel	$C_{26}H_{20}CINP_2$	$C_{26}H_{26}CINP_2$	$C_{20}H_{15}CI_2NP_2$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	443.82	449.87	402.17
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	170(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	P-1 (2)	<i>P</i> na2 ₁ (33)	P2 ₁ /n (14)
a [Å]	8.3277(7)	16.6822(4)	9.02378(12)
b [Å]	9.4295(8)	8.9436(2)	17.6738(3)
c [Å]	16.0956(10)	15.4184(3)	11.97132(17)
α [°]	76.138(6)	90	90
β [°]	83.458(6)	90	96.3961(12)
γ [°]	65.282(8)	90	90
Volumen [ų]	1114.55(17)	2300.41(9)	1897.36(5)
Z	2	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.322	1.299	1.408
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	2.965	2.874	0.513
F(000)	460	944	824
Kristallgröße [mm]	0.459 x 0.267 x 0.204	0.145 x 0.098 x 0.031	0.470 x 0.460 x 0.340
Messbereich θ [°]	5.285 zu 69.978	5.303 zu 74.967	2.871 zu 30.000
Indexbereich	$-10 \le h \le 9$	–20 ≤ h ≤ 20	$-12 \le h \le 12$
	$-11 \le k \le 11$	$-10 \le k \le 11$	$-24 \le k \le 24$
	-19 ≤ l ≤ 15	-19 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ l ≤ 16
Anzahl gemessener Reflexe	7496	18444	38739
Unabhängige Reflexe	4199 [$R_{\text{int}} = 0.0162$]	4334 [$R_{int} = 0.0409$]	5481 [$R_{int} = 0.0251$]
Data / Restraints / Parameter	4199 / 0 / 271	4334 / 1 / 271	5481 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F ²	1.077	1.041	1.096
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0328 w $R2 = 0.0859$	R1 = 0.0283 w $R2 = 0.0705$	R1 = 0.0344 w $R2 = 0.0852$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0347 w $R2 = 0.0872$	R1 = 0.0307 w $R2 = 0.0720$	R1 = 0.0422 w $R2 = 0.0905$
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.318 und -0.367	0.265 und -0.304	0.484 und -0.269

Tabelle 6.1.6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y₂-PCl, YH-BH₃ und Y-BH₃Li.

	Y ₂ -PCl	YH-BH₃	Y-BH₃Li
CCDC No.			1833239
Summenformel	$C_{40}H_{30}CIN_2P_3$	$C_{20}H_{19}BNP$	$C_{28}H_{34}BLiNO_2P$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	667.02	315.14	465.28
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	Pna2 ₁	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	20.64822(12)	12.57872(15)	14.3705(4)
b [Å]	9.71355(6)	10.71246(13)	10.5750(3)
c [Å]	16.49871(10)	12.62742(14)	17.4004(5)
α[°]	90	90	90
β [°]	90	92.6965(10)	102.050(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [ų]	3309.10(3)	1699.65(4)	2586.04(13)
Z	4	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.339	1.232	1.195
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	2.640	1.390	1.121
F(000)	1384	664	992
Kristallgröße [mm]	0.260 x 0.220 x 0.112	0.453 x 0.284 x 0.073	0.540 x 0.245 x 0.062
Messbereich θ [°]	4.282 zu 74.991	4.850 zu 74.963	4.924 zu 74.910
Indexbereich	–25 ≤ h ≤ 25	-15<=h<=14	$-18 \le h \le 17$
	$-12 \le k \le 10$	-12<=k<=13	$-12 \le k \le 13$
	-20 ≤ l ≤ 20	-14<=l<=15	-20 ≤ l ≤ 21
Anzahl gemessener Reflexe	47008	12521	20621
Unabhängige Reflexe	6773 [$R_{\text{int}} = 0.0435$]	3474 [$R_{int} = 0.0337$]	5295 [$R_{\text{int}} = 0.0380$]
Data / Restraints / Parameter	6773 / 1 / 415	3474 / 0 / 249	5295 / 0 / 319
Goodness-of-fit on F ²	1.032	1.043	1.052
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0255 w $R2 = 0.0682$	R1 = 0.0389, w $R2 = 0.1050$	R1 = 0.0411, w $R2 = 0.1050$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0258 w $R2 = 0.0684$	R1 = 0.0411, w $R2 = 0.1075$	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1108
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.276 und -0.207	0.453 und -0.492	0.421 und -0.383

 $\textbf{Tabelle 6.1.7.} \ \text{Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-BH}_{3}\textbf{K}, \ \textbf{Y-(BH}_{2}\textbf{)}_{2}\textbf{H} \ \text{und Y-PPh}_{2}.$

	Y-BH₃K	Y-(BH ₂) ₂ H	Y-PPh ₂
CCDC No.			1833239
Summenformel	$C_{32}H_{42}BKNO_6P$	$C_{20}H_{20}B_2NP$	$C_{32}H_{25}NP_2$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	956.4	326.96	485.47
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c (14)	P-1 (2)
a [Å]	9.8879(2)	8.0829(3)	10.8516(6)
b [Å]	14.3001(3)	11.8605(4)	11.0196(7)
c [Å]	35.5880(6)	18.9566(6)	11.0405(6)
α[°]	90	90	95.2930(18)
β [°]	92.9828(18)	90.787(3)	96.4832(18)
γ [°]	90	90	102.0231(18)
Volumen [ų]	5025.25(19)	1817.16(10)	1273.87(13)
Z	4	4	2
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.264	1.195	1.266
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	2.928	1.309	0.192
F(000)	2032	688	508
Kristallgröße [mm]	0.182 x 0.051 x 0.031	0.134 x 0.112 x 0.104	0.330 x 0.300 x 0.150
Messbereich θ [°]	2.486 zu 74.999	4.397 zu 74.994	2397 zu 24.998
Indexbereich	-12<=h<=12	$-9 \le h \le 9$	$-12 \le h \le 12$
	-17<=k<=17	$-14 \le k \le 11$	$-13 \le k \le 12$
	-44<= <=42	-23 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ l ≤ 13
Anzahl gemessener Reflexe	42324	7514	16545
Unabhängige Reflexe	10259 [$R_{int} = 0.1063$]	3683 [$R_{int} = 0.0260$]	4494 [$R_{int} = 0.0249$]
Data / Restraints / Parameter	10259 / 37 / 580	3683 / 0 / 232	4494 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F ²	1.382	1.031	1.026
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.1232, w $R2 = 0.3513$	R1 = 0.0372, w $R2 = 0.0962$	R1 = 0.0311 w $R2 = 0.0727$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1662, w $R2 = 0.3902$	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1035	R1 = 0.0385 w $R2 = 0.0768$
Restelektronendichte [e·Å-3]	2.463 und -0.816	0.398 und -0.255	0.410 und -0.360

 $\textbf{Tabelle 6.1.8.} \ \text{Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-PCy}{}_{2}, \textbf{Y-PtBu}{}_{2} \ \text{und Y}{}_{2}\textbf{-PPh}.$

	Y-PCy ₂	Y-PtBu ₂	Y ₂ -PPh
CCDC No.	1833237	1943525	1943520
Summenformel	$C_{32}H_{37}NP_2$	$C_{62}H_{72}N_2P_4$	$C_{47}H_{37}Cl_2N_2P_3$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	497.56	969.09	793.59
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (15)	P-1 (2)	P2 ₁
a [Å]	27.9542(16)	10.1896(2)	10.3342(2)
b [Å]	10.7729(6)	17.4204(4)	22.3144(11)
c [Å]	19.0839(8))	17.4304(4)	17.0157(3)
α [°]	90	67.712(2)	90
β [°]	108.800(5)	73.191(2)	92.007(2)
γ [°]	90	73.1212(19)	90
Volumen [ų]	5440.5(5)	2682.91(11)	3921.4(2)
Z	8	2	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.215	1.200	1.344
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	1.593	1.602	2.929
F(000)	2128	1036	1648
Kristallgröße [mm]	0.238 x 0.104 x 0.024	0.354 x 0.084 x 0.047	0.237 x 0.169 x 0.060
Messbereich θ [°]	4.431 zu 67.488	4.555 zu 72.125	3.268 zu 70.999
Indexbereich	–33 ≤ h ≤ 33	-12 ≤ h ≤ 12	$-11 \le h \le 12$
	$-12 \le k \le 12$	$-21 \le k \le 21$	$-27 \le k \le 27$
	- 22 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ l ≤ 21	-15 ≤ I ≤ 20
Anzahl gemessener Reflexe	10369	50208	33692
Unabhängige Reflexe	4894 [R _{int} = 0.0247]	10570 [R _{int} = 0.0606]	15150 [<i>R</i> _{int} = 0.0270]
Data / Restraints / Parameter	4894 / 0 / 316	10570 / 0 / 627	15150 / 1 / 974
Goodness-of-fit on F ²	1.033	1.048	1.024
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0329, w $R2 = 0.0795$	R1 = 0.0434 w $R2 = 0.1004$	R1 = 0.0309 w $R2 = 0.0796$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0404, w $R2 = 0.0841$	R1 = 0.0644 w $R2 = 0.1130$	R1 = 0.0325 w $R2 = 0.0806$
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.391 und -0.376	0.474 und -0.419	0.560 und -0.466

 $\textbf{Tabelle 6.1.9.} \ \text{Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen } \textbf{Y}_2\textbf{-PCy}, \textbf{Y}_2\textbf{-PtBu} \ \text{und } \textbf{Y}_3\textbf{-P}.$

	Y ₂ -PCy	Y ₂ -PtBu	Y ₃ -P
CCDC No.	1943518	1943522	1943523
Summenformel	$C_{97}H_{92}CI_{10}N_4P_6$	$C_{45}H_{41}CI_2N_2P_3$	$C_{60}H_{45}N_3P_4$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1854.06	773.61	931.87
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Trigonal
Raumgruppe	P-1	<i>P</i> 2 ₁ /n	P-3
a [Å]	10.2673(11)	9.8538(3)	35.1836(7)
b [Å]	12.110(2)	22.9455(7)	35.1836(7)
c [Å]	19.820(2)	17.3019(6)	9.7068(2)
α [°]	103.947(12)	90	90
β [°]	99.881(9)	93.031(3)	90
γ [°]	100.687(11)	90	120
Volumen [ų]	2289.0(5)	3906.5(2)	10406.1(5)
Z	1	4	8
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.345	1.315	1.190
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	4.157	2.922	160
F(000)	962	1616	3888
Kristallgröße [mm]	0.143 x 0.103 x 0.031	0.385 x 0.068 x 0.037	0.368 x 0.092 x 0.041
Messbereich θ [°]	3.872 zu 69.976	3.853 zu 74.992	3.838 zu 69.968
Indexbereich	$-12 \le h \le 9$	-12 ≤ h ≤ 11	$-34 \le h \le 42$
	$-13 \le k \le 14$	$-28 \le k \le 28$	$-38 \le k \le 30$
	-23 ≤ l ≤ 24	-18 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ l ≤ 9
Anzahl gemessener Reflexe	15578	18240	24302
Unabhängige Reflexe	8610 [R _{int} = 0.0267]	7986 [R _{int} = 0.0495]	13078 [<i>R</i> _{int} = 0.0402]
Data / Restraints / Parameter	8610/0/560	7986 / 0 / 472	13078 / 0 / 806
Goodness-of-fit on F ²	1.033	1.014	1.020
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0366 wR2 = 0.0913	R1 = 0.0434 w $R2 = 0.1004$	R1 = 0.0426 w $R2 = 0.1076$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0452 w $R2 = 0.0966$	R1 = 0.0644 w $R2 = 0.1130$	R1 = 0.0501 w $R2 = 0.1112$
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.717 und -0.586	0.474 und -0.419	0.411 und -0.292

Tabelle 6.1.10. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y-PPh₂·AuCl, Y-PCy₂·AuCl und Y-PtBu₂·AuCl.

	Y-PPh ₂ ·AuCl	Y-PCy ₂ ·AuCl	Y-PtBu₂·AuCl
CCDC No.	1833240	1833238	1943524
Summenformel	$C_{40}H_{41}AuCINO_2P_2$	$C_{34}H_{41}AuCI_5NP_2$	$C_{28}H_{33}AuCINP_2$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	862.09	899.83	677.91
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ (4)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	16.9055(6)	9.4376(4)	11.78322(18)
b [Å]	13.0401(5)	32.8752(6)	9.40736(13)
c [Å]	18.1147(7)	11.7857(3)	24.6670(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	116.4672(12)	103.330(4)	102.4825(16)
γ [°]	90	90	90
Volumen [ų]	3574.8(2)	3558.1(2)	2669.68(7)
Z	4	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.602	1.680	1.687
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	4.316	12.267	12.528
F(000)	1720	1784	1336
Kristallgröße [mm]	0.380 x 0.370 x 0.340	0.354 x 0.054 x 0.036	0.211 x 0.150 x 0.072
Messbereich θ [°]	2.004 zu 26.368	4.083 zu 70.157	3.671 zu 74.957
Indexbereich	–21 ≤ h ≤ 21	–11 ≤ h ≤ 9	-14 ≤ h ≤ 12
	$-16 \le k \le 15$	$-40 \le k \le 35$	-11 ≤ k ≤ 11
	-22 ≤ l ≤ 22	$-14 \le l \le 14$	-30 ≤ l ≤ 30
Anzahl gemessener Reflexe	53929	24406	21894
Unabhängige Reflexe	14358 [<i>R_{int}</i> = 0.0304]	6756 [$R_{int} = 0.0352$]	5471 [$R_{int} = 0.0309$]
Data / Restraints / Parameter	14358 / 1 / 848	6756 / 0 / 388	5471 / 0 / 304
Goodness-of-fit on F ²	1.074	1.11	1.061
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0291, w $R2 = 0.0644$	R1 = 0.0318, w $R2 = 0.0702$	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0551
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0655	R1 = 0.0355, w $R2 = 0.0717$	R1 = 0.0234, w $R2 = 0.0564$
Restelektronendichte [e·Å-3]	1.808 und -1.252	1.094 und -0.841	0.851 und -1.017

 $\begin{tabular}{ll} \textbf{Tabelle 6.1.11.} & \textbf{Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen Y_2-$PPh-AuCl, Y_2-$PCy-AuCl und Y_2-$PtBu-AuCl. \end{tabular}$

	Y ₂ -PPh·AuCl	Y ₂ -PCy·AuCl	Y ₂ -PtBu·AuCl
CCDC No.	1943519	1943517	1943521
Summenformel	$C_{47}H_{37}AuCl_3N_2P_3\\$	$C_{46}H_{41}AuCIN_2P_3$	$C_{44}H_{39}AuCIN_2P_3$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1026.01	947.13	921.10
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1 (2)	<i>P</i> 2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /n
a [Å]	12.5994(8)	17.5516(7)	10.8276(2)
b [Å]	13.2954(8)	12.9246(2)	33.9018(4)
c [Å]	13.5256(8)	17.7238(7)	11.4594(2)
α[°]	70.090(5)	90	90
β [°]	93.8160(10)	93.431(4)	113.030(2)
γ [°]	78.391(5)	90	90
Volumen [ų]	2085.9(2)	4013.4(2)	3871.21(12)
Z	2	4	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.634	1.567	1.580
Absorptionskoeffizient [mm ⁻ ¹]	9.766	8.899	9.207
F(000)	1016	1888	1832
Kristallgröße [mm]	0.332 x 0.255 x 0.215	0.277 x 0.084 x 0.031	0.488 x 0.094 x 0.044
Messbereich θ [°]	3.477 bis 74.558	3.442 zu 71.999	4.391 zu 74.977
Indexbereich	$-15 \le h \le 15$	$-21 \le h \le 20$	-13 ≤ h ≤ 13
	$-16 \le k \le 15$	$-13 \le k \le 15$	-41 ≤ k ≤ 42
	$-16 \le l \le 16$	-21 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ I ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	15135	16094	31090
Unabhängige Reflexe	8272 [$R_{int} = 0.0203$]	7808 [$R_{int} = 0.0287$]	7947 [$R_{int} = 0.0291$]
Data / Restraints / Parameter	8272 / 7 / 533	7808 / 0 / 478	7947 / 0 / 463
Goodness-of-fit on F ²	1.110	1.034	1.119
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0231 w $R2 = 0.0585$	R1 = 0.0294 wR2 = 0.0740	R1 = 0.0279, w $R2 = 0.0619$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0255 w $R2 = 0.0593$	R1 = 0.0347 wR2 = 0.0784	R1 = 0.0299, w $R2 = 0.0627$
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.774 und -1.501	1.368 und -1.007	0.789 und -1.209

Tabelle 6.1.12. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung Y2-PCy-Rh(CO)(acac)

	Y ₂ -PCy·Rh(CO)(acac)
CCDC No.	1943526
Summenformel	$C_{55}H_{51}CI_{9}N_{2}O_{3}P_{3}Rh$
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1302.84
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P21/c
a [Å]	11.00739(5)
b [Å]	22.02102(12)
c [Å]	24.05162(13)
α [°]	90
β [°]	102.9893(5)
γ [°]	90
Volumen [ų]	5680.79(5)
Z	4
Dichte (berechnet) [Mg·m³]	1.5233
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	7.487
F(000)	2648
Kristallgröße [mm]	0.288 x 0.142 x 0.077
Messbereich θ [°]	2.753 zu 74.997
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13
	$-25 \le k \le 27$
	-29 ≤ l ≤ 30
Anzahl gemessener Reflexe	51112
Unabhängige Reflexe	11595 [$R_{int} = 0.0271$]
Data / Restraints / Parameter	11595 / 0 / 692
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0295 w $R2 = 0.0766$
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0305 w $R2 = 0.0772$
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.858 und -0.789

Die röntgenstrukturanalytischen Daten der vorliegenden Arbeit befinden sich auf der beigelegten CD.

6.2. Übersicht zentraler Verbindungen

YJ11-28

6.3. Explizite Danksagung

Dr. Viktoria Däschlein-Geßner: Zusätzlich möchte ich mich noch für deine Aushaltbarkeit für mein Deutsch bedanken. Ebenfalls hast du mir genug Freiraum gelassen etwas auszuprobieren, um mich danach wieder auf ein Ziel zu konzentrieren.

Dr Kai-Stephan Feichtner: Ich kann gar nicht ausdrücken wie ich dir dankbar bin, dass du in deiner freien Zeit meine Sprache ins Deutsche übersetzt hast. Ebenfalls möchte ich mich bei dir bedanken, dass du dir ebenfalls immer Zeit für Fragen zu präparativer Chemie genommen hast.

Dr. Thorsten Scherpf: Liebes Orakel, wie ich dich so schon getauft habe, du weißt doch bestimmt, wie dankbar ich für dein überirdisches Wissen und deine Vorhersagen bin. Ohne dich wäre meine Arbeit inhaltlich nicht so gut.

Dr. Lennart Scharf: Danke für deine Rechnungen zu meinen Molekülen und für die Erklärung von EDA.

Katharina Dilchert: Liebe Tischnachbarin, danke für deine Schokolade in Krisenzeiten und allen Gesprächen.

Alexander Kroll: Danke für schöne inter- und nationale Konferenzen und deiner immer freundlichen Begrüßung.

Jens Tappen: Danke, dass du ohne Mucken oder sonst was in Helsinki mir mit meinem gebrochen Arm geholfen hast.

Tobias Stalder: Danke für die politischen Diskussionen am Abzug oder in der Mensa. Und danke für deinen schwarzen Folienstift, den ich mir ausgeliehen und tatsächlich immer zurückgelegt habe.

Henning Steinert: Danke, dass du Schwung in die Arbeitsgruppe für mehr soziales Miteinander gebracht hast.

Heidar Darmandeh: Es ist sehr schön zu sehen, dass du voll mit Party machen kannst, wenn alle um dich herum betrunken sind.

Ilja Rodstein: Danke, für deine unkomplizierte Art und deine heimliche altruistische Ader.

Jana-Alina Zur: Danke, dass du den Kerlen im Arbeitskreis etwas Dampf unter den Hintern machst.

Jens Handelmann: Echte Liebe zur Chemie, ist wenn der Betreuer sagt, du kannst schon gehen, aber du trotzdem kommst.

Michelle Schmidt: Danke, dass du dir Zeit für Probleme dritter genommen hast.

Angela Grossjohann: Danke für deine Zeit im Labor und deiner immer positiven Art. Von deinem Zeitmanagement konnte ich viel lernen.

Julian Löffler: Ich wünsche dir viel Erfolg in dieser Arbeitsgruppe. Man sieht sich beim Spielen.

Daniel T. Baier: Danke, dass du immer voll motiviert am Abzug standst.

Alina Oussia: Danke für die regen Diskussionen über Feminismus, Gender und co.

Sabine Pankau: Du bist ein so herzensguter Mensch. Was sonst soll man über dich sagen? Ich bin immer gerne in dein Büro gekommen.

Dr. Bert Mallick: Danke, dass du für jede Frage sofort zur Verfügung standst und uns so herzlich empfangen hast.

Dagmar Müller: Danke, dass du rund um Erste Hilfe und deren Dokumentation eine Entlastung bist.

Maurice Paaßen: Danke für die hergestellten Chemikalien, das hat mir Zeit erspart.

Manuela Winter: Danke, dass du so unkompliziert EAs angenommen hast, das hat einiges erleichtert.

Zitate die besser zu der Arbeit gepasst hätten:

"Du musst nicht gut sein. Du musst nur besser sein als andere." Thorsten Scherpf

"Mit zwei Armen kann jeder eine Dissertation schreiben." Christopher Schwarz

"Ich beschäftige mich nicht mit dem, was getan worden ist. Mich interessiert, was getan werden muss" Marie Curie

"Auf diesen Weg durfte ich so viele Menschen kennen lernen, die mein Leben bereichert haben. Danke." Marc-Uwe Kling

7. Literaturverzeichnis

- [1] a) G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44; b) G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654; c) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318.
- [2] A. Michaelis, H. V. Gimborn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1894, 27, 272.
- [3] A. W. Johnson, R. B. LaCount, J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 417.
- [4] E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1353.
- [5] Y.G. Gololobov, A. N. Nesmeyanov, V. P. lysenko, I. E. Boldeskul, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2609.
- [6] A. Padwa, Helv. Chim. Acta. 2005, 88, 1357.
- [7] I. Coldham, R. Hufton, Chem. Rev. 2005, 105, 2765.
- [8] a) M. Ochiai, N. Tada, T. Okada, A. Sota, K. Miyamoto, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 2118;
 b) W. H. Pirkle, G. F. Koser, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 3598.
- [9] H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta. 1919, 2, 619.
- [10] a) H. Lischka, J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 353; b) S. M. Bachrach, J. Org. Chem. 1992, 57, 4367.
- [11] H. Schmidbaur, Angew. Chem. Int. Ed. 1983, 22, 907.
- [12] M. Schlosser, T. Kadibelban, G. Steinhoff, Angew. Chem. 1966, 78, 1018.
- [13] a) E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, Tetrahedron Lett. 1985, 26, 555; b) E. J. Corey, J. Kang, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 4724.
- [14] B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, Tetrahedron Lett. 1984, 25, 4097.
- [15] B. Schaub, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1623.
- [16] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 79.
- [17] H. J. Bestmann, G. Schmid, Chem. Ber. 1980, 113, 3369.
- [18] H. J. Bestmann, S. Pfohl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *1974*, 1688.
- [19] a) H. J. Bestmann, R. Besold, D. Sandmeier, *Tetrahedron Lett.* 1975, 16, 2293; b) H. J.
 Bestmann, D. Sandmeier, *Angew. Chem.* 1975, 87, 630; c) C. Broquet, *Tetrahedron* 1973, 29, 3595; d) C. Broquet, M. Simalty, *Tetrahedron Lett.* 1972, 13, 933.
- [20] S. Goumri-Magnet, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 678.
- [21] T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8542.
- [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] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 3539.
- [29] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. 1973, 47, 391.
- [30] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 617.
- [31] P. J. Quinlivan, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5493.
- [32] a) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 8038; b) G. Frenking, R. Tonner, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2011, 1, 869; c) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 3260; d) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 3273.
- [33] 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.
- [34] B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 8400.
- [35] M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidović, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 3132.
- [36] S. Khan, G. Gopakumar, W. Thiel, M. Alcarazo, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 5644.
- [37] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295.
- [38] J. Vicente, A. R. Singhal, P. G. Jones, Organometallics 2002, 21, 5887.
- [39] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5805.
- [40] a) O. J. Cooper, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 5570; b) J.-H. Chen, J. Guo, Y. Li, C.-W. So, Organometallics 2009, 28, 4617.
- [41] P. Schröter, V. H. Gessner, *Chemistry* **2012**, *18*, 11223.
- [42] J. Becker, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, *33*, 1310.

- [43] 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.
- [44] T. Cantat, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2006**, *25*, 4965.
- [45] H. Heuclin, X. F. Le Goff, N. Mézailles, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16136.
- [46] a) A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1483; b) C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 2939.
- [47] R. P. Kamalesh Babu, R. G. Cavell, R. McDonald, Chem. Commun. 2000, 481.
- [48] V. H. Gessner, J. Becker, K.-S. Feichtner, Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 2015, 1841.
- [49] K. Götz, V. H. Gessner, C. Unkelbach, M. Kaupp, C. Strohmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 2013, 639, 2077.
- [50] a) M. Karni, C. F. Bernasconi, Z. Rappoport, J. Org. Chem. 2008, 73, 2980; b) P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, Tetrahedron 1983, 39, 1141.
- [51] H. J. Bestmann, T. Röder, K. Sühs, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1509.
- [52] H. J. Bestmann, T. Röder, M. Bremer, D. Löw, Chem. Ber. 1991, 124, 199.
- [53] T. Scherpf, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 3275.
- [54] a) G. Heckmann, W. Plass, E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 1991, 596, 139; b) H. Schmidbaur,W. Tronich, Chem. Ber. 1968, 101, 3545.
- [55] a) H. Schmidbaur, W. Malisch, Chem. Ber. 1971, 104, 150; b) H. Schmidbaur, W. Malisch, Angew. Chem. Int. Ed. 1970, 9, 77; c) H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 2002, 8, 62.
- [56] A. Schmidpeter, G. Jochem, Tetrahedron Lett. 1992, 33, 471.
- [57] H.-P. Schrödel, A. Schmidpeter, H. Nöth, Heteroat. Chem. 1996, 7, 355.
- [58] G. Jochem, F. Breitsameter, A. Schier, A. Schmidpeter, Heteroat. Chem. 1996, 7, 239.
- [59] a) T. Scherpf, V. H. Gessner, DE 102017213817.3, 2017; b) T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 12859.
- [60] P. Weber, T. Scherpf, I. Rodstein, D. Lichte, L. T. Scharf, L. J. Gooßen, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3203.
- [61] a) A. J. Arduengo, G. Bertrand, Chem. Rev. 2009, 109, 3209; b) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, Chem. Rev. 2009, 109, 3445.
- [62] X. Bugaut, F. Glorius, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 3511.
- [63] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326.
- [64] A. K. Guha, U. Gogoi, A. K. Phukan, Int. J. Quantum Chem. 2013, 107, 2471–2477.
- [65] G. Facchin, R. Campostrini, R. A. Michelin, J. Organomet. Chem. 1985, 294, c21-c25.
- [66] a) A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8302; b) S.-Y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 1141.

- [67] C. Xu, Z.-Q. Wang, Z. Li, W.-Z. Wang, X.-Q. Hao, W.-J. Fu, J.-F. Gong, B.-M. Ji, M.-P. Song, Organometallics **2012**, *31*, 798.
- [68] M. Asay, S. Inoue, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9589.
- [69] C. Mohapatra, L. T. Scharf, T. Scherpf, B. Mallick, K.-S. Feichtner, C. Schwarz, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7459.
- [70] 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; g) J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, Angew. Chem. 1993, 105, 751.
- [71] T. Baumgartner, B. Schinkels, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 12410.
- [72] J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-C. Lagunas, *Helv. Chim. Acta.* **1999**, *82*, 1202.
- [73] a) J. Vicente, M.-T. Chicote, M. D. Abrisqueta, M. M. Alvarez-Falcón, M. C. Ramírez de Arellano, P. G. Jones, *Organometallics* **2003**, *22*, 4327; b) J. Vicente, M. T. Chicote, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 1143.
- [74] G. P. Schiemenz, H. Engelhard, Chem. Ber. 1961, 94, 578.
- [75] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2111.
- [76] H. J. Bestmann, Angew. Chem. 1965, 77, 609.
- [77] J. Kaneti, P. V. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 1481.
- [78] K. J. Evans, S. M. Mansell, *Chemistry* **2019**, *25*, 3766.
- [79] G. Boche, K. Harms, M. Marsch, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6925.
- [80] a) B. Conway, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.*2008, 2638; b) S. P. Green, C. Jones, K.-A. Lippert, D. P. Mills, A. Stasch, *Inorg. Chem.* 2006, 45, 7242; c) P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, K. Reilly, G. M. Robertson, *Dalton. Trans.* 2011, 40, 5332; d) K. Izod, J. M. Watson, W. Clegg, R. W. Harrington, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 1466.
- [81] a) F. F. Fleming, G. Wei, J. Org. Chem. 2009, 74, 3551; b) M. Purzycki, W. Liu, G. Hilmersson, F. F. Fleming, Chem. Commun. 2013, 49, 4700.
- [82] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2013**.

- [83] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perk. T 2* **1987**, S1.
- [84] J. Veliks, A. Kazia, Chemistry 2019, 25, 3786.
- [85] Thorsten Scherpf, Metallierte Ylide: Von ihrer Isolierung zu ihrer Anwendung in der Hauptgruppenelementchemie und homogenen Katalyse. Dissertation, Bochum, **2018**.
- [86] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 102 *Tabellen*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [87] a) J. Y. Corey, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 3237; b) P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1531.
- [88] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 6697.
- [89] a) J. B. Lambert, S. Zhang, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 383; b) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, Organometallics 1994, 13, 2430.
- [90] Q. Wu, E. Irran, R. Müller, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Science* **2019**, *365*, 168.
- [91] a) K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, Org. Lett. 2005, 7, 5621; b) H. F. T. Klare, K. Bergander, M. Oestreich, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 9077.
- [92] V. J. Scott, R. Celenligil-Cetin, O. V. Ozerov, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2852.
- [93] A. Schmidpeter, G. Jochem, C. Klinger, C. Robl, H. Nöth, J. Org. Chem. 1997, 529, 87.
- [94] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 379.
- [95] G. Jochem, A. Schmidpeter, M. Thomann, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 708.
- [96] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 5016.
- [97] a) T. S. de Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* 2012, 112, 4246; b) P. Eisenberger, C.
 M. Crudden, *Dalton. Trans.* 2017, 46, 4874.
- [98] E. J. Corey, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 2100.
- [99] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 15728.
- [100] D. M. Lindsay, D. McArthur, Chem. Commun. 2010, 46, 2474.
- [101] K. Izod, C. Wills, W. Clegg, R. W. Harrington, Organometallics 2006, 25, 5326.
- [102] J. Knizek, H. Nöth, J. Organomet. Chem. 2000, 614-615, 168.
- [103] a) M. Lafage, A. Pujol, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, ACS. Catal. 2016, 6, 3030; b) C. Hering-Junghans, I. C. Watson, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, Dalton. Trans. 2017, 46, 7150.
- [104] a) R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461; b) M. Stradiotto, R. J. Lundgren, *Ligand Design in Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2016**.
- [105] L. Chen, P. Ren, B. P. Carrow, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 6392.

- [106] M. A. Wünsche, P. Mehlmann, T. Witteler, F. Buß, P. Rathmann, F. Dielmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11857.
- [107] J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta, Magn. Reson. Chem. 1992, 30, 544.
- [108] a) D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann, W. Lackner, M. Pollak, K. Mereiter, J. Kisala, K. Kirchner, *Organometallics* 2006, 25, 1900; b) L. K. Krannich, R. K. Kanjolia, C. L. Watkins, *Magn. Reson. Chem.* 1987, 25, 320.
- [109] E. W. Garbisch, J. Chem. Educ. 1968, 45, 480.
- [110] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [111] C. A. Tolman, Chem. Rev. 1977, 77, 313.
- [112] C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 2956.
- [113] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2485.
- [114] O. Kühl, Coord. Chem. Rev. 2005, 249, 693.
- [115] H. V. Huynh, Chem. Rev. 2018, 118, 9457.
- [116] 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.
- [117] O. Diebolt, G. C. Fortman, H. Clavier, A. M. Z. Slawin, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, S. P. Nolan, *Organometallics* **2011**, *30*, 1668.
- [118] T. Scherpf, I. Rodstein, M. Paaßen, V. H. Gessner, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8151.
- [119] H. Clavier, S. P. Nolan, Chem. Commun. 2010, 46, 841.
- [120] T. Witteler, H. Darmandeh, P. Mehlmann, F. Dielmann, Organometallics 2018, 37, 3064.
- [121] A. S. K. Hashmi, Chem. Rev. 2007, 107, 3180.
- [122] K. Uchimoto, Y. Fukuda, K. Utimoto, H. Nozaki, Heterocycles 1987, 25, 297.
- [123] a) R. A. Widenhoefer, X. Han, Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 2006, 4555; b) R. Dorel, A. M. Echavarren, Chem. Rev. 2015, 115, 9028; c) A. Zhdanko, M. E. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 7760.
- [124] W. Wang, G. B. Hammond, B. Xu, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 5697.
- [125] V. Lavallo, J. H. Wright, F. S. Tham, S. Quinlivan, Angew. Chem. 2013, 52, 3172.
- [126] Y. Tang, I. Benaissa, M. Huynh, L. Vendier, N. Lugan, S. Bastin, P. Belmont, V. César, V. Michelet, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 7977.
- [127] S. Liao, A. Porta, X. Cheng, X. Ma, G. Zanoni, L. Zhang, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 8250.

- [128] a) H. Ahlbrecht, Tetrahedron Lett. 1968, 9, 4421; b) H. Ahlbrecht, J. Blecher, F. Kröhnke, Tetrahedron Lett. 1969, 10, 439; c) H. Ahlbrecht, S. Fischer, Tetrahedron 1970, 26, 2837; d)
 B. Capon, Z. P. Wu, J. Org. Chem. 1990, 55, 2317.
- [129] Y. Wang, Z. Wang, Y. Li, G. Wu, Z. Cao, L. Zhang, Nat. Commun. 2014, 5, 3470.
- [130] a) A. Fürstner, P. W. Davies, T. Gress, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 8244; b) F. Marion, J. Coulomb, C. Courillon, L. Fensterbank, M. Malacria, Org. Lett. 2004, 6, 1509; c) B. M. Trost, G. J. Tanoury, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 1636.
- [131] V. López-Carrillo, A. M. Echavarren, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 9292.
- [132] A. Homs, C. Obradors, D. Lebœuf, A. M. Echavarren, Adv. Synth. Catal. 2014, 356, 221.
- [133] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A, Found. Crystallogr. 2008, 64, 112.
- [134] a) A. B. Chaplin, A. S. Weller, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 2010, 5124; b) R. Anulewicz-Ostrowskaa, T. Kliśb, D. Krajewskib, B. Lewandowskib, J. Serwatowskib, Tetrahedron Lett. 2003, 44, 7329.
- [135] a) J. L. Leazer, R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, J. Org. Chem.
 2003, 68, 3695; b) N. A. Yakelis, R. G. Bergman, Organometallics 2005, 24, 3579.
- [136] S. R. Bahr, P. Boudjouk, J. Org. Chem. 1992, 57, 5545.
- [137] K. Koppe, V. Bilir, H.-J. Frohn, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 9425.
- [138] W. Voskuil, J. F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 1963, 82, 302.
- [139] W. Voskuil, J. F. Arens, Org. Synth. 1968, 48, 47.
- [140] T. N. Hooper, C. P. Butts, M. Green, M. F. Haddow, J. E. McGrady, C. A. Russell, *Chemistry* **2009**, *15*, 12196.
- [141] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler, *Inorganic Syntheses* 1989, 85.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Vorname Christopher Manfred

Nachnahme Schwarz

Geburtsdatum 05. September 1990

Geburtsort Hersbruck

Schule und Ausbildung

05/16-dato	Promotionsstudium, Julius-Maximilians-Universität Würzburg und Ruhr- Universität Bochum Arbeitskreis Gessner, Umzug zur Ruhr-Universität Bochum im Juli 2016				
10/13-03/16	M. Sc. FOKUS Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Note 1.8 Schwerpunkte: Anorganische, Organische und Physikalische Chemie Masterarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Lambert: "Synthesis of tetrathiafulvalene substituted cyclometalting ligand"				
02/15-07/15	Auslandssemster an der Umeå universitet, Schweden (Umeå) Schwerpunkt: Technische Chemie				
10/10-09/13	B. Sc. Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Note 2.0 Bachelorarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. Däschlein-Geßner: "Metallorganische Chemie silylstabilisierter Carbenoide"				
06/10-08/10	Ferienaushilfe, SKZ Süddeutsches Kunststoffzentrum, Würzburg				
09/01–06/10	Abitur, Friedrich-Koenig-Gymnasium, Würzburg, Note: 2.0 Dramatisches Gestalten, English drama group, Streitschlichter				

weitere Aktivitäten

01/18-dato	Mitglied des Promotionsausschusses an der Ruhr-Universität Bochum			
05/17-07/19	Gutachter für Research School Plus			
12/16-dato	Ersthelfer am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II			
10/16-dato	Jungchemikerforum Bochum			
10/14-03/15	gewählter Studierendenvertreter Fakultätsrat, Fachschaftenrat, Studentischer Konvent			
08/12-09/14	Hilfswissenschaftliche Kraft am Institut für Biologie, Organische und Physikalische Chemie und für das Dekanat Betreuung verschiedener Tutorien oder Praktika Erstellen des Wegeplans der Fakultät Chemie und Pharmazie			
10/11-03/16	Fachschaftsinitiative Chemie Würzburg			
06/08-09/10	Teilnahme an der int. Chemie Olympiade (2010 erreichen der dritten Runde)			

Mitgliedschaften

04/17-dato	Hippodice Spieleclub e.V. Kassenprüfer (ab 03.2019)
12/16-dato	Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
05/13–12/17	Fachschaft Chemie und Pharmazie Würzburg e.V. 1. Vorsitzender (05.2013 – 06.2015), Gründungsmitglied
03/10-12/15	Förderverein Chemie-Olympiade e.V.
06/06-dato	Naturwissenschaftliches Labor für Schüler am FKG e.V. Gründungsmitglied
01/00-01/12	Hockey- u. Tennis Club Würzburg e.V. (Bayrischer Meister 2002, 2004, 2005)

Weiterbildungen

09.2018	Leadership und Mitarbeiterführung lernen: die erste Führungsrolle professionell vorbereitet meistern.
09.2018	Projektmanagement: Grundlagen für Projekte in Wirtschaft und Wissenschaft
05.2014	Effizientes Selbstmanagement und optimierte Arbeitsabläufe

Sprachen

Englisch	Verhandlungssicher
Schwedisch	Grundkenntnisse

Veröffentlichungen

- C. Schwarz, J. Handelmann, D. M. Baier, A. Ouissa, V. H. Gessner; Mono- and Diylide-substituted Phosphines (YPhos): Impact of the Ligand Properties on the Catalytic Activity in Gold(I)-Catalysed Hydroaminations, *Catal. Sci. Technol.* 2019, accetped.
- C. Mohapatra, L. T. Scharf, T. Scherpf, B. Mallick, K.-S. Feichtner, C. Schwarz, V.
 H. Gessner, Isolation of a Diylide-Stabilized Stannylene and Germylene: Enhanced Donor Strength through Coplanar Lone Pair Alignment, Angew. Chem. Int. Ed. 2019. DOI: 10.1002/anie.201902831
- 3. **C. Schwarz**, T. Scherpf, I. Rodstein, J. Weismann, K. S. Feichtner, V. H. Gessner, Ylide-Functionalization via Metalated Ylides: Synthesis und Structural Properties, *ChemistryOpen* **2019**. DOI: 10.1002/open.201900094
- 4. **C. Schwarz**, L. T. Scharf, V. H. Gessner, Isolation of the Metalated Ylide [Ph₃P–C–CN]M (M = Li, Na, K): Influence of the Metal Ion on the Structure and Bonding Situation, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2793–2802. DOI: 10.1002/chem.201805421

- T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, "Ylide-functionalized Phosphines: Strong Donor Ligands for Homogenous Catalysis", Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 12859–12864. DOI: 10.1002/anie.201805372
- 6. N. Bukhanko, **C. Schwarz**, A. Samikannu, T. N. Pham, W. Siljebo, J. Wärnå, A. Shchukarev, A.-R. Rautio, K. Kordásf, J.-P. Mikkola, Gas phase synthesis of isopropyl chloride from isopropanol and HCl over alumina and flexible 3-D carbon foam supported catalysts, *Applied Catalysis A, General* **2017**. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.05.013
- 7. S. Molitor, **C. Schwarz**, and V. H. Gessner, Mono- and Bis-Cyclometalated Palladium Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity, *Organometallics* **2016**. DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00903

Posterbeiträge

- 1. C. Schwarz, V. H. Gessner; Design of novel cyanido-functionalized ylidesubstituted phosphines and their application in gold catalysis, GDCH Wissenschaftsforum 2019, Aachen, **2019**, Poster
- C. Schwarz, V. H. Gessner; Mono- and diylide-functionalized phosphines: Powerful ligands for gold catalysis; 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIII), Helsinki (Finnland), 2019, Poster
- C. Schwarz, V. H. Gessner; Synthesis, properties of ylide-functionalized phosphines ligands and their application in transition metal catalysis; 9th Junges Chemie Symposium Ruhr, Bochum, 2018, Poster
- 4. C. Schwarz, V. H. Gessner; Ylide-functionalized phosphines: Synthesis, properties and applications in gold catalysis; 19. Wöhler-Tagung 2018, Regensburg, **2018**, Poster
- 5. C. Schwarz, V. H. Gessner; Cyanido-functionalized yldiides: Synthesis, molecular structure and Application; 28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2018), Florenz (Italien), **2018**, Poster
- C. Schwarz, V. H. Gessner; Synthesis of a metalated ylide and its use as a unique carbon base; 22nd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXII); Amsterdam (Niederlande), 2017, Poster
- 7. C. Schwarz, V. H. Gessner; Synthesis, structure and reactivity of phosphorus-yldiides; 19. JCF Frühjahrssymposium, Mainz, **2017**, Poster
- 8. C. Schwarz, V. H. Gessner; Synthesis, structure and reactivity of phosphorus-yldiides; 15th Ferrocene Colloquium, Mainz, **2017**, Poster

Erklärung

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

Isolierung eines Cyano-funktionalisierten, metallierten Ylids und seine Anwendung in der Synthese und Katalyse

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

Es wurden keine kommerziellen Makler- oder Beratungsdienste engagiert.

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 10.10.2019	
	Christopher Schwarz

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich in meiner Dissertation

Isolierung eines Cyano-funktionalisierten, metallierten Ylids und seine Anwendung in der Synthese und Katalyse

bei	Abbildungen aus	s Journalen das	Copyright von	den Verlagen b	zw. vom Autor	eingeholt habe.

Bochum, den 10.10.2019		

Christopher Schwarz