Ylid-substituierte, niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen



Ruhr-Universität Bochum

Dissertation zur Erlangung

des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Vorgelegt von

Tobias Stalder

Bochum, 2021

Ylid-substituierte, niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen



Ruhr-Universität Bochum

Dissertation zur Erlangung

des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

Vorgelegt von

Tobias Stalder

Bochum, 2021

Eingereicht am: 25.0	Eingereicht am: 25.02.2021					
Bei der Fakultät für (Bei der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum					
Gutachter der Disse	tation					
1. Gutachteri2. Gutachteri3. Gutachteri	Prof. Dr. Nils Netzler-Nolte					
Prüfer des öffentlich	en Promotionskolloquiums:					
1. Prüferin:2. Prüfer:3. Prüfer:	Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein Gessner Prof. Dr. Nils Metzler Nolte Prof. Dr. Christian Merten					
Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:						
Doktorurkunde ausgehändigt am:						

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst

da an interessant zu werden,

wo sie aufhört.

Justus von Liebing (1803-1873)

Unter der Anleitung von Prof. Dr. Viktoria H. Däschlein-Gessner wurden die zu dieser Arbeit gehörigen Experimente im Zeitraum vom April 2018 bis Dezember 2020 an der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. In folgenden Fachzeitschriften wurden bereits Teile der Resultate publiziert:

T. Stalder, H. Steinert, F. Krischer und V. H. Gessner
 From Ylide-substituted Phosphenium Cations to Cationic Phosphine Metal Complexes
 Manuskript in Vorbereitung.

Danksagung

Als erstes möchte ich *Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner* dafür danke sagen, dass sie mir als meine Doktormutter die Möglichkeit gegeben hat in ihrer Arbeitsgruppe zu promovieren. Vielen Dank für deine immer offene Tür, deine Ratschläge und deine Unterstützung.

Auch an meinen Zweitbetreuer, *Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte*, geht ein Dankeschön. Vielen Dank für Ihr Engagement.

Ein ganz großes Dankeschön geht auch an meine ehemaligen und aktuellen Kolleginnen und Kollegen im Labor.

An *Dr. Thorsten Scherpf*, dafür, dass du mir zu Beginn alles gezeigt hast und immer helfen konntest, wenn ein NMR-Spektrum mir seine Geheimnisse mal wieder nicht offenbaren wollte.

An meinen Abzugsnachbarn Jens Handelmann für Fußballfachgespräche, für unzählige "Ich habe es dir doch gesagt" und das Bilden eines Zwei-Mann Detlef Steves Fanclubs. Dir auch noch zusammen mit *Dr. Lennart Scharf* ein großes Dankeschön dafür, dass ihr die vielleicht wichtigste Aufgabe in unserer Arbeitsgruppe übernommen habt und euch um den Kaffee gekümmert habt.

An meinen derzeitigen anderen Abzugsnachbarn, Felix Krischer, dafür, dass du meine Forschung weiterführst.

An meinen für lange Zeit anderen Abzugsnachbarn, *Dr. Christopher Schwarz*, für deine stets helfende Hand und den ein oder anderen Ratschlag zum präparativen Arbeiten.

An *Henning Steinert*, für deine theoretischen Berechnungen und viele interessante Diskussionen zum Weltgeschehen. Glück auf!

Ein Dank an *Dr. Alexander Kroll*, dafür, dass wir den Weg durch das Studium seit dem ersten Semester gemeinsam gegangen sind.

An *Dr. Kai-Stephan Feichtner* für deine Ratschläge in Synthesefragen und das Kontrolllesen dieser Arbeit.

An *Maurice Paaßen* für deine Hilfe beim Nachziehen von Edukten und deine Mithilfe bei alltäglichen Aufgaben. Außerdem vielen Dank für das Essen bestellen an Freitagen.

An *Michelle Schmidt*, für deine aufmunternde Worte, wenn im Labor mal wieder nichts geklappt hat.

An *Ilja Rodstein*, für deine trockenen Sprüche und deine Hilfe, wenn ich mal ein Paper auf Russisch gefunden habe.

An Angela Großjohann für die gemeinsamen Kaffeepausen und dass du unser aller Unterzuckerung in Zeiten geschlossener Mensen und Cafeterien verhindert hast.

An *Dagmar Müller* für deine Unterstützung im Laboralltag und dass du immer ein Auge auf unsere Sicherheit hattest.

An *Philipp Neigenfind*, dafür, dass du dich darauf eingelassen hast unter meiner Aufsicht deine Bachelorarbeit anzufertigen und trotzdem in unsere Arbeitsgruppe zurückgekehrt bist.

An *Mike Jörges* und *Leif Kelling*, dafür, dass das Betreuen des AC-Grundpraktikums damals so viel Spaß gemacht hat. Hier möchte ich auch nochmal *Dr. Bert Mallick*, *Maurice Paaßen* und *Dagmar Müller* erwähnen.

An *Heidar Darmandeh*, für die gemeinsamen langen Labortage. Das hat mir viele Male geholfen meine Experimente zu Ende führen zu können.

An *Dr. Katharina Dilchert*, für deine offene, kommunikative Art und dass du stets ein Auge auf den Zustand des Labors hattest.

An Jana-Alina Zur, dafür dass du uns immer motiviert hast das Labor sauber zu halten.

An *Jens Tappen*, dafür, dass wir zusammen das Drei-Tage-Seminar und die BWL-Vorlesung zusammen durchgestanden haben.

An *Julian Löffler*, dafür, dass du mir mit Ratschlägen bei der Darstellung von Phospheniumhydriden geholfen hast.

Thank you to *Dr. Naga Babu Chatla*, *Dr. Chandrajeet Mohapatra*, *Dr. Swamy Varre* and *Dr. Abir Sarbajna* for teaching me so much about the Indian culture.

Thank you to *Dr. Sébastien Lapointe* and *Dr. Richard Gauld*. Unfortunately, I could not get to know you better due to the covid 19 pandemic, which comes with a shift system and closed pubs.

Ein großes Dankeschön an Sabine Pankau, dafür, dass du bei jedem Problem behilflich sein konntest und immer die gute Seele in unserer Gruppe gewesen bist.

Weiterer Dank geht an *Dr. Harish Parala*, *Manuela Winter* und *Lisa Feldhaus* für das Durchführen der Elementaranalysen und eure oft hilfreichen Ratschläge, wie das gewünschte Ergebnis durch die Verwendung anderer Tiegel und anderer Probemengen doch noch erreicht werden konnte.

Danke an *Dr. Bert Mallick* für deinen Kristallkurs, in dem ich lernen durfte selbst Kristallstrukturanalysen durchzuführen. Du warst auch immer mit Rat und Tat zur Stelle, wenn eine Struktur nur schwer zu lösen war oder sich mal wieder Eis an der Maschine bildete.

Danke auch an Martin Gartmann, Hans Jochen Hauswald und Parastoo Nasrollahzadeh Masouleh aus der NMR-Abteilung.

Nochmals vielen Dank an alle für die vielen Gespräche und Diskussionen, für gemeinsame Mensapausen, Gruppenausflüge und das eine oder andere gemeinsame Bier. Hoffentlich bleiben mir viele von euch freundschaftlich verbunden. Es war mir eine Freude!

Ein großer Dank geht auch an alle meine Freunde, die mich während meines Studiums unterstützt haben und auch gelegentlich darüber hinweggesehen haben, wenn ich schlechte Laune hatte oder ich in Klausurphasen oder während der Promotion weniger Zeit für sie hatte. Danke besonders an *Lukas Drath* und *Steffen Hardt*, mit denen ich zu Beginn des Studiums für eine lange Zeit zusammen gewohnt habe, *Robin Kentsch*, den ich im Studium kennen gelernt habe und mit dem ich durch gemeinsame Lerntage so mache Klausur geschafft habe und an alle Teilnehmer*innen des "Pizzamontags", welcher als OC-Lerngruppe begann.

Genau so möchte ich mich auch bei meiner Familie bedanken. Bei meinen Eltern *Ingrid Stalder* und *Dietmar Stalder* sowie meinen Schwestern *Mandy Stalder-Thon* und *Yvonne Kannenberg*. Danke für eure Hilfe und eure Bestärkungen.

Ein letzter, besondere Dank geht an meine Freundin *Melanie*. Vielen Dank für deine unermüdliche Unterstützung, deine Aufmunterungen und deine Motivationen auch in schweren Zeiten.

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	1
	1.1	Phospheniumkationen	1
	1.1	.1 Eigenschaften	1
	1.1	.2 Darstellung von Phospheniumkationen	3
	1.1	.3 Stabilisierung von Phospheniumkationen	6
	1.1	.4 Reaktivität	10
	1.2	Metallkomplexe	18
	1.2	.1 Carben-Analogie	18
	1.2	.2 Darstellung	21
	1.2	.3 Reaktivität	22
	1.2	.4 Ylid-substituierte Phopsphenium-Metallkomplexe	25
	1.3	Phospheniumhydride	27
2	Auf	gabenstellung und Zielsetzung	31
3	Erç	ebnisse und Diskussion	33
	3.1	Silyl-substituierte Ylide	33
	3.2	Ylid-substituierte Phospheniumkationen	42
	3.3	Metallkomplexe Ylid-substituierter Phospheniumkationen	60
	3.4	Katalysen	71
	3.5	Phospheniumhydride	77
	3.6	Übertragbarkeit auf weitere Hauptgruppenelementverbindungen	81
	3.7	Aktivierung von SO ₂	84
4	Zus	sammenfassung und Ausblick	87
5	Sur	mmary and Outlook	99
6	Exp	perimenteller Teil	109
	6.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen und analytische Methoden	109
	6.2	Synthesevorschriften	112
	6.3	Kristallstrukturdaten	158

7	Literaturverzeichnis	.165
8	Anhang	.175

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent		
° / deg	Grad	DMSO	Dimethylsulfoxid
°C	Grad Celsius	dt	Dublett von Tripletts
μg	Mikrogramm	E	Hauptgruppenelement
μΙ	Mikroliter	equ	äquatorial
μmol	Mikromol	Et	Ethyl
Å	Ångström	et al.	et alii / und andere
ACN	Acetonitril	EtOAc	Essigsäureethylester
APT	Attached Proton Test	Et ₂ O	Diethylether
arom.	aromatisch	eV	Elektronenvolt
ax	axial	g	Gramm
bcp	bindungskritischer Punkt	g GC	Gaschromatographie
br	breites Signal	GmbH	Gesellschaft mit
Bz	Benzyl	Ombi i	beschränkter Haftung
bzw.	beziehungsweise	h	Stunde(n)
cis	auf der gleichen Seite	HMBC	Heteronuclear Multiple Bond
	liegend	TIIVIDO	Correlation
COD / cod	Cyclooctadien	НОМО	Highest occupied molecular
Cp*	Pentamethylcyclopentadien	TIOMO	orbital
δ	chemische Verschiebung	HSAB	Hard-Soft-Acid-Base
Δ	Delta, Differenz	HSQC	Heteronuclear Single
d	Duplett	11000	Quantum Coherence
d. h.	das heißt	Hz	Hertz
DABSO	Diazabicyclooctan-bis-	J	Kopplungskonstante
	(schwefeldioxid)-Addukt	K	Kelvin
DCM	Dichlormethan	Kat.	Katalysator
dd	Dublett von Dubletts	KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
ddd	Dublett von Dubletts von	L	beliebiger Ligand
	Dubletts	LA	Lewis-Säure
dddd	Dublett von Dubletts von	LM	Lösemittel
	Dubletts von Dubletts	LUMO	Lowest unoccupied
DEPT	Distortionless Enhancement	LOIVIO	molecular orbital
	by Polarization Transfer	m	Multiplett
DFT	Dichtefunktionaltheorie	M	mol·L ⁻¹ oder molare Masse
dipp	Diisopropylphenyl	M	Metall
		IVI	iviciali

Me Methyl

Mes Mesityl

Mes* 1,3,5-Triisopropylbenzyl

mg Milligramm

MHz Megahertz
min Minute(n)

min. mindestens

ml Milliliter

mmol Millimol

MO Molekülorbital

MS Massenspektrometrie

n Stoffmenge

NaHMDS Natriumhexamethyldisilazan

NBO Natural Bond Orbital

NHC N-Heterocyclische Carbene

NHP N-heterocyclischen

Phospheniumkationen

NMR Nuclear Magnetic

Resonance

 η^n n-hapto
o
o
ortho
p
para
Ph
Phenyl

ppm parts per million

QTAIM quantum theory of atoms in

molecule

R beliebiger Rest

RT Raumtemperatur (20 °C)

s Singulett

SPO sekundäres PhosphanoxidSPS Solvent-Purification-System

t Triplett t- / tert tertiär

THF Tetrahydrofuran
THT / tht Tetrahydrothiopen

TMS Trimethylsilyl-Tol Toluol /Tolyl

TPPO Triphenylphosphanoxid

trans auf der gegenüberliegenden

Seite liegend

u.a. unter anderem

V Volumen vgl. vergleiche

Y Ylid, Triphenylphoshonium-

benzylid

Y(pTol) Triphenylphosphonium-

(p-methyl)benzylid

1 Einleitung

1.1 Phospheniumkationen

Zu den wohl bekanntesten und bedeutendsten Verbindungsklassen in der Chemie gehört die der Carbene. Ihre Verwendung, beispielsweise in Synthesen, Metallkomplexen und Katalysen, wurde, spätestens seit der Entdeckung *N*-Heterocyclischer Carbene (NHC) als stabile, isolierbare Vertreter ihrer Art von *Arduengo et al.*,^[1] intensiv erforscht.^[2] Deutlich weniger ist über Phospheniumkationen als phosphorbasierte Carbenanaloga bekannt.

1.1.1 Eigenschaften

Phospheniumkationen weisen isolobal zu Singulett-Carbenen ein freies Elektronenpaar und ein formal leeres p-Orbital auf (Abbildung 1). Sie haben weiterhin die zweifache Koordination des zentralen Kohlenstoff- bzw. Phosphoratoms, was eine Niedervalenz bedeutet, und die sp²-Hybridisierung gemein. lm Gegensatz zu den neutralen Carbenen Phospheniumkationen jedoch eine positive Ladung auf. Diese führt zu schwächeren σ-Donorund stärkeren π-Akzeptoreigenschaften. Aufgrund dieser Ladung sind Phospheniumkationen reaktiver und weniger stabil und bedürfen daher einer Stabilisierung durch π-donierende Substituenten oder einen externen Donor in einer Komplexverbindung. Der Triplett-Zustand spielt bei Phospheniumkationen, anders als bei Carbenen, aufgrund der größeren HOMO-LUMO-Lücke keine Rolle.[3-5] Phospheniumkationen werden in dieser Einleitung der Einfachheit halber meist ohne ihr Gegenion dargestellt.



Abbildung 1: Allgemeine Struktur von Phospheniumkationen.

Phospheniumkationen werden bezüglich der Lokalisierung ihrer positiven Ladung im konjugierten π-System auf Vorschlag von *Schmidpeter* hin in zwei Typen unterteilt (**Schema** 1).^[6] Auf der einen Seite stehen Verbindungen des Typs A, in denen die kationische Ladung ausschließlich in den Substituenten lokalisiert ist. Das Phosphoratom behält ausschließlich eine nukleophile Reaktivität und kann teilweise sogar als negativ geladen beschrieben werden.^[6] Auf der anderen Seite stehen Verbindungen des Typs B, in denen die positive Ladung mindestens partiell am Phosphoratom lokalisiert ist. Es ergibt sich somit eine Reaktivität sowohl als elektrophiles als auch als nukleophiles Zentrum.

Schema 1: Einteilung der Phospheniumkationen in verschiedene Kategorien nach Schmidpeter und Gudat. [4,6]

Die Einteilung von *Schmidpeter* fand bisher jedoch nur in wenigen weiteren Publikationen Eingang.^[4,7] Kationen des Typs A werden häufig als Phospheniumkationen übergangen, da sie weder die typische Lewis-Azidität noch die charakteristischen ³¹P-NMR-Verschiebungen aufweisen.^[3] *Gudat* indes ergänzte noch eine dritte Variante zu diesem Modell, die des Hybrids aus beiden Typen, in dem das Phosphoratom sowohl positiv als auch negativ geladene Anteile aufweist (**Schema 1**, Hybrid).^[4] ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen durch eine Tieffeldverschiebung die Dominanz der Grenzstrukturen C, C', und C''. Im Vergleich zu Typ B Kationen ist die Elektrophilie jedoch aufgrund der Grenzstruktur C''', welche für ein Typ A Kation typisch ist, verringert. Die Reaktivität dieser Verbindungen ist ambiphil.^[8]

Phospheniumkationen weisen ein aus dem stark entschirmten, positiven Posphoratom resultierendes weit tieffeldverschobenes ³¹P-NMR-Signal im Bereich von 111.0 bis zu über 500.0 ppm auf.^[9,10] Extrem tieffeldverschobene Signale werden für Phospheniumkationen mit Phosphor–Metall Bindung erhalten. Die von *Gladysz et al.* und *Niecke et al.* beschriebenen Kationen **1a**, **1b** und **1c** (**Abbildung 2**) weisen ³¹P-NMR-Signale zwischen 954 und 965.1 ppm auf.^[11,12]

1a, R = NMe₂ **1b**, R = NMeMes* **1c**, R = NEtMes*

Abbildung 2: Phospheniumkationen mit P–Fe Bindung von *Gladysz et al.* und *Niecke et al.* mit extrem tieffeldverschobenen Signalen in ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen. [11,12]

Niecke et al. und auch Gudat bezeichneten solche Systeme als Metallophospheniumkationen, während in den meisten Publikationen solche Verbindungen jedoch als Metallkomplexe von Phosphinidenen betrachtet werden (Kapitel 1.2).^[4,11,13] Trends in den ³¹P-NMR-Verschiebungen können dabei häufig durch die konjugierenden Eigenschaften der Substituenten beschrieben werden.^[3,5] An das Phosphoratom gebundene Chloride führen zum Beispiel aufgrund ihrer schlechteren π-Donoreigenschaften zu stäker positiv geladenen Phosphoratomen und somit zu einer stärkeren Tieffeldverschiebung als zum Beispiel Aminogruppen. Entgegen der Erwartung und unter alleiniger Berücksichtigung konjugierender Eigenschaften, zeigt jedoch beispielsweise das chloridsubstituierte Phospheniumkation [Cl(Me₂N)P]+ 2a ^[14] eine geringere Tieffeldverschiebung als das sulfidsubstituierte [*n*-PrS(Me₂N)P]+ 2b.^[15] Dies untersuchten *Zhang* und *Zhan* und zeigten, dass auch Effekte wie die Ladungsverteilung in den Substituenten, die Bindungsordnung oder die Bindungswinkel eine Rolle in der ³¹P-NMR-Verschiebung spielen.^[16]

Die Substituenten beeinflussen neben der ³¹P-NMR-Verschiebung auch den Lewis-aziden Charakter von Phospheniumkationen. Dieser wurde in verschiedenen theoretischen Studien anhand der Fluoridionenaffinität, Wasserstofftransferreaktionen oder der übertragenen Ladungsdichte untersucht. ^[17] Dabei ergab sich, dass von den untersuchten Systemen jene mit Aminosubstituenten die schwächsten Lewis-Säuren ergeben. Wasserstoff, Alkylgruppen oder elektrophile Halogene als Substituenten führen zu sehr Lewis-sauren Verbindungen. Zwischen diesen liegen u.a. Alkoholat-, Thiolat- und Phenyl-substituierte Systeme, über deren relative Reihenfolge zwischen den einzelnen Studien jedoch Unklarheit herrscht. Weiteren Einfluss auf die Lewis-Azidität haben die Struktur (zum Beispiel zyklisch oder azyklisch), Sterik und induktive Effekte.

1.1.2 Darstellung von Phospheniumkationen

Die ersten dargestellten Phospheniumkationen - unter Berücksichtigung der Typ A Kationen (**Schema 1**) - wurden von *Dimroth* und *Hoffmann* 1964 publiziert (**Abbildung 3**).^[18] Werden nur Typ B Kationen in Betracht gezogen, wurden die ersten im Jahr 1972 zunächst von *Fleming et al.*,^[19] und etwas später, noch im gleichen Jahr, unabhängig weitere von *Hutchins* und *Maryanoff* veröffentlicht.^[20] Das von *Fleming et al.* beschriebene Kation ist dabei gleichzeitig das Erste der *N*-Heterocyclischen Phospheniumkationen (NHP), welche heute - analog zu den *N*-Heterocyclischen Carbenen (NHC) - zu den bekanntesten und am weitesten verbreiteten Vertretern ihrer Art gehören.

$$R \mapsto R' \oplus R'$$
 $R' \mapsto R' \oplus R'$

3a R = C₂H₅, R' = -S-
3b R = C₂H₅, R' = -CH=CH-

Abbildung 3: Phospheniumkationen nach Dimroth und Hoffmann (links) sowie Fleming et al. (rechts).[18,19]

Phospheniumkationen werden in der Regel durch das heterolytische Spalten einer P–X (X = F, CI, Br, I) Bindung erhalten (Schema 2).^[3,4]

Schema 2: Darstellung eines Phospheniumkations durch heterolytische Spaltung einer P–X Bindung mittels Abstraktion (rechts) oder durch spontane Dissoziation (links).^[3,4]

Zweckmäßig sind Systeme, in denen die P-X Bindung bereits durch negative Hyperkonjugation aus ihren Substituenten geschwächt ist, wie zum Beispiel in Cl-, R₂P-, RO-, RS- oder R₂N-substituierten Systemen. Dadurch ist die P-X Bindung für eine heterolytische Bindungsspaltung durch Abstraktion des Halogenids mittels einer Lewis-Säure als Halogenidakzeptor empfänglich. In den meisten Fällen wird dazu AlCl₃ bzw. Al₂Cl₆ verwendet, [3,4] doch auch weitere Lewis-Säuren, wie zum Beispiel GaCl₃, [21,22] PCl₅ [20] oder FeCl₃ [14] finden Anwendung. Halogenidabstraktionen, bei denen das Halogen nicht im Anion verbleibt, sondern durch eine Art Anionenaustausch mit Alkalisalzen (zum Beispiel NaBAr^F4, [23] NaBPh₄ [24,25]) oder (CF₃SO₃)SiMe₃ [26] aus der Verbindung entfernt wird, können als Variante der Halogenidabstraktion betrachtet werden. Die π-donierenden Substituenten, vor allem Aminosubstituenten, haben weiterhin den Vorteil, dass sie das entstehende Phospheniumkation durch Delokalisierung der positiven Ladung in einem konjugierten π-System stabilisieren (Kapitel 1.1.3). Noch besser als Amine eignen sich ylidische Liganden. Diese weisen, wie der Stickstoff in aminosubstituierten Liganden, ein freies Elektronenpaar auf, sind jedoch weniger elektronegativ und donieren daher stärker Elektronendichte zum niedervalenten Phosphoratom. Schmidpeter et al. konnten zeigen, dass in Y(R)PCI-Systemen (Y = Ylid), in denen R ein weiterer Ylid- oder ein Aminosubstituent ist, die P-X Bindung durch negative Hyperkonjugation so stark geschwächt wird und gleichzeitig eine gute Stabilisierung des entstehenden Phospheniumkations geboten wird, so dass die Verbindungen bereits ohne Lewis-Säure als Halogenidakzeptor spontan in Phospheniumkation und Halogenid dissoziieren.^[27–30] Außer den hier beschriebenen Verbindungen sind keine weiteren bekannt, in denen ein Phospheniumkation, welches nur aus seinen Substituenten stabilisiert wird, ein hartes Anion als Gegenion aufweist.^[30]

Darstellungen von Phospheniumkationen, die nicht auf der Trennung einer P–X Bindung basieren, sind selten. Zu den wenigen Alternativen gehören elektrophile Angriffe auf P=N- oder P=P-Doppelbindungen (**Schema 3**, I & II) sowie das Überführen von P≡N Dreifachbindungen (**Schema 3**, III & IV) in Phospheniumkationen durch Cycloadditionen oder durch nukleophile Addition.^[31–34]

I
$$R = R + AICI_3$$
 $R = R + AICI_3$ R

Schema 3: Darstellung von Phospheniumkationen *via* elektrophilem Angriff auf P=N [34] oder P=P [33] Doppelbindungen (I & II), Cycloaddition einer $P\equiv N$ Dreifachbindung (III)[32] oder nukleophiler Addition an eine $P\equiv N$ Dreifachbindung (IV).[31]

15

14

11

Dahl beschrieb den Angriff eines Protons auf eine P-N Einfachbindung (**Schema 4**) zur Erzeugung eines Phospheniumkations.^[35]

Schema 4: Darstellung eines Phospheniumkations nach *Dahl* durch den Angriff eines Protons auf eine P-N Einfachbindung.^[35]

Die Isolierung der Phospheniumkationen blieb in den hier erwähnten Synthesen aber häufig aus. Der Nachweis erfolgte als Zwischenprodukt in ³¹P-NMR-spektroskopischen Studien oder auf die Existenz als Zwischenprodukt einer Reaktion wurde nur aufgrund der erhaltenen geschlussfolgert.[33,35] können Produkte Phospheniumkationen durch auch Substituentenaustausch Phospheniumkationen aus anderen gewonnen werden. Verbindungen der Form [RCIP]+ (R = i-Pr₂N) (**Schema 5**) reagieren beispielsweise mit SiMe₃R' (R' = N₃, R"₃P=N, CN) unter Eliminierung von SiMe₃Cl zu [RR'P]+. [26]

Schema 5: Substituentenaustausch an einem Phospheniumkation. [26]

1.1.3 Stabilisierung von Phospheniumkationen

Im Folgenden soll näher auf die bereits mehrfach erwähnte Stabilisierung von Phospheniumkationen eingegangen werden. Nackte Phospheniumkationen, d. h. Phospheniumkationen, die nicht Teil einer Koordinationsverbindung sind, werden meist durch donierte π -Elektronendichte aus den Substituenten, zum Beispiel Aminogruppen, thermodynamisch stabilisiert. Deutlich wird dies im MO-Schema (**Abbildung 4**).[36]

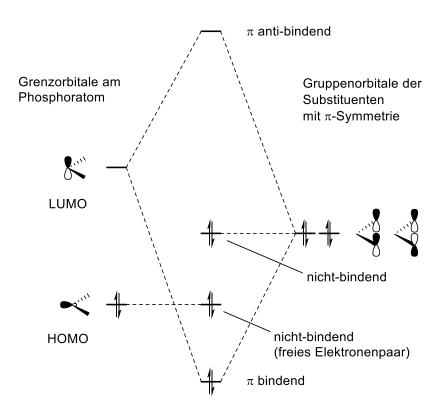


Abbildung 4: Generelles MO-Schema der thermodynamischen Stabilisierung eines Phospheniumkations durch zwei π-donierende Liganden. Die Lage der MO-Energien kann durch die Art der Liganden beeinflusst werden. [36]

Während das besetzte σ -Orbital des Phosphoratoms nicht mit den π -Orbitalen der Substituenten wechselwirkt, bildet sich aus dem unbesetzten p-Orbital des Phosphors und einem der besetzten Gruppenorbitale der Liganden ein besetztes, energetisch abgesenktes bindendes Molekülorbital. Das zugehörige energetisch erhöhte anti-bindende Molekülorbital ist nicht besetzt. Das Resultat ist ein Energiegewinn und eine daraus folgende thermodynamische Stabilisierung sowie eine Vergrößerung der HOMO-LUMO-Lücke.

Die Stabilisierung durch donierte π -Elektronendichte zeigt sich auch in der Molekülstruktur, wie am Beispiel des ersten strukturell beschrieben Phospheniumkations **20c** (**Abbildung 5**) verdeutlicht werden soll.^[37]

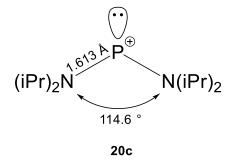


Abbildung 5: Erstes strukturell beschriebenes Phospheniukation **20c** von *Cowley et al.* mit Bindungslängen und - winkeln.^[37]

Das zentrale Phosphoratom ist planar umgeben, die Winkelsumme beträgt 360°. Entsprechend ist der Phosphor sp²-hybridisiert. Der N–P–N Winkel ist mit 114.6° etwas kleiner als die idealen 120°. Dies kann mit Abstoßungen zwischen dem freien Elektronenpaar und den P–N Bindungen erklärt werden. Die Stabilisierung des niedervalenten Phosphoratoms durch das Donieren von π-Elektronendichte aus den beiden N-Substituenten, zeigt sich anhand der Planarität des ganzen Moleküls ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome und einer im Vergleich zu neutralen Diaminophosphanen, wie beispielsweise dem (Cy₂N)₂P(CHO), verkürzten P–N Bindungslänge von 1.613 Å.^[37] In (Cy₂N)₂P(CHO) beträgt die P–N Bindungslänge durchschnittlich 1.678 Å.^[38]

Das in **Abbildung 4** gezeigte MO-Schema lässt vermuten, dass auch Phospheniumkationen mit nur einem π -donierenden Substituenten ausreichend stabilisiert werden können. In der Tat gelang *Reed et al.* 1995 die Synthese des Phospheniumkations [(i-Pr₂N)(Mes)P]⁺ **20d** (**Abbildung 6**) mit nur einem Aminosubstituenten und einer P–C σ -Bindung ohne π -Charakter, in dem die geringere π -Donorstabilisierung durch einen sterisch anspruchsvollen Mesitylenliganden ausgeglichen wurde. Es ist die erste Verbindung dieser Art, dessen Molekülstruktur röntgenstrukturanalytisch bestimmt wurde. [39]

Abbildung 6: Phospheniumkation **20d** mit nur einem Aminoliganden und einer P–C σ-Bindung ohne π -Charakter von *Reed et al.*^[39]

Entgegen der Erwartung, ist die P–N Bindungslänge identisch zu der in **20c** und nicht verkürzt. Dafür ist die P–C Bindung recht kurz, die Bindungslänge liegt zwischen der für eine Einfachbindung im neutralen Chlorphosphan und einer Doppelbindung in kationischen Phosphaalkenen. Eine π-Wechselwirkung kann dennoch ausgeschlossen werden, da der Mesitylenring um 69° gegenüber der R₂NPC Ebene verdreht ist. Die kurze P–C Bindung kann vielmehr durch die niedrige Koordinationszahl am Phosphoratom und durch elektrostatische Wechselwirkungen erklärt werden. Die geringere Elektronendichte am zentralen Phosphoratom, im Vergleich zum diaminosubstituierten Phospheniumkation, ist auch am Abstand zum Gegenion zu erkennen. Der kürzeste P–Cl Abstand im diaminosubstituerten Phospheniumkation mit dem GaCl₄- Gegenion beträgt 3.867 Å, während er im einfach aminosubstituierten Phospheniumkation mit AlCl₄- als Gegenion auf 3.296 Å verkürzt ist. Der geringere Abstand zum Gegenion wiederrum führt zu einem geringeren N–P–C Winkel von 107°. [41]

In zyklischen Systemen kann es weiter zu einer thermodynamischen Stabilisierung durch den Gewinn von Aromatizität kommen.^[42] Diese fällt hier jedoch geringer aus als in anderen aromatischen Systemen, da die Umhybridisierung am Phosphoratom von sp³ in der am Phosphoratom dreifach substituierten Vorstufe zu sp² im Phospheniumkation und die damit einhergehende Veränderung der Molekülgeometrie energetisch ungünstig sind.^[8]

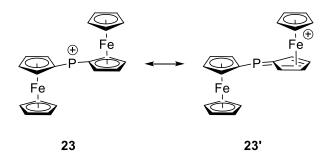
Zur Stabilisierung durch multihaptische Bindungen kommt es in Pentamethylcyclopentadienyl-¹Hsubstituierten (Cp*) Phospheniumkationen. und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen den Wechsel von einer monohaptischen Bindungssituation in den chlorierten Vorstufen Cp*RPCI (R = NMe₂ 21a, t-Bu 21b, (Me₃Si)₂CH 21c, t-BuNH 21d)^[9,43,44] zu einer multihaptischen Bindungssituation (η^5) in den korrespondierenden Phospheniumkationen [Cp*RP]+ (**Schema 6**). [9] Durch die multihaptische Bindungssituation wird die positive Ladung effektiv delokalisiert und das Phospheniumkation somit stabilisiert.[9] Dies wird in ³¹P-NMR-spektroskopischen Studien deutlich: Entgegen des Trends für alle anderen Phospheniumkationen, welche im Vergleich zur halogenierten Vorstufe deutliche Tieffeldverschiebungen erfahren, kann für R = NMe₂ 22a eine Hochfeldverschiebung von 33.8 ppm beobachtet werden. Für R = t-Bu **22b**, (Me₃Si)₂CH **22c** oder t-BuNH **22d** verbleibt zwar noch eine Verschiebung in Richtung tiefes Feld, diese ist jedoch deutlich geringer als üblich. Theoretische Berechnungen zeigen, dass nicht die in Lösung beobachtete η⁵-Koordination, sondern eine η²-Koordination des Cp* Substituenten bevorzugt sein sollte.^[44] Diese zeigte sich dann auch in Einkristallstrukturanalysen für R = t-BuNH **22d**. [43]

Schema 6: Bindungssituation des Pentamethylcyclopentadienyl-Substituenten im Chlorophosphan **21d** und im korrespondierenden Phospheniumkation, sowohl in Lösung **22d** als auch im Einkristall **22d**'.^[43]

Auch das Gegenion beeinflusst die Stabilität der Phospheniumkationen, wie Versuche mit $[(i-Pr_2N)_2P][X]$ **20c-X** (X = GaCl₄, BPh₄) zeigen. Entgegen der chemischen Intuition sind Phospheniumkationen mit dem reaktiveren Anion stabiler. Gegenüber Dichlormethan zeigt sich nur das Phospheniumkation in **20c-BPh**₄ reaktiv, es kommt zu einer C-Cl Bindungsaktivierung. Im Fall **20c-GaCl**₄ findet keine Reaktion statt. In beiden Fällen sind Anion und Kation klar getrennt, ihre Abstände sind größer als die Summe der van-der-Waals Radien. Dennoch scheint es im Falle des vergleichsweise stärker koordinierenden GaCl₄-Anions in Lösung zu Ionenpaaren oder Clustern zu kommen, in denen das Kation kinetisch stabilisiert

wird. Dies wird auch in der Kristallstruktur deutlich. Zwar liegen in beiden Fällen die Anionen klar von den Kationen getrennt vor, doch im Fall von **20c-GaCl**₄ ist immer ein Chlorid des Anions zum positiven Phosphoratom hin ausgerichtet, was eine Wechselwirkung zwischen Anion und Kation zeigt. [41] Im Fall **20c-BPh**₄, mit schwächer koordinierendem Anion, tritt dieser stabilisierende Effekt nicht auf und das Kation reagiert mit Dichlormethan. [24,41] In den weniger durch π-Elektronendichte stabilisierten Monoaminophospheniumkationen **20d-AICl**₄ und auch den Iminophospheniumkationen **11**⁴-**AICl**₄, mit dadurch erhöhten elektrophilen Eigenschaften, verstärkt sich die für **20c-GaCl**₄ beschriebene Wechselwirkung dahingehend, dass der Anionen-Kationen-Abstand im Kristall die van-der-Waals Radien unterschreitet und sich im Falle von Triflat-Anionen sogar eine P–O Bindung mit kovalentem Charakter bilden kann. [39,43,45,46] Im Fall von **11**⁴-**t-Bu**₂**PSe**₂ ist auch die Bildung eines Donor-Akzeptor Komplexes mit η²-Koordination beschrieben worden. [46]

Nackte Phospheniumkationen ohne mindestens einen stabilisierenden Liganden sind bisher nicht beschrieben worden. Das 1981 von Cowley et al. beschriebene Bis(ferrocenyl)phospheniumion 23 (Schema 7) galt lange Zeit als einzige Verbindung dieser Art.[47] Erst kürzlich konnte jedoch aufgrund von Röntgenstrukturanalysen auch für diese Verbindung gezeigt werden, dass die Grenzstruktur 23' mit P=C Doppelbindung (Phosphafulvenylkation) zulässig ist. [23] Folglich stabilisiert auch der Ferrocensubstituent das Phospheniumkation durch π -Elektronendichte.



Schema 7: Bis(ferrocenyl)phospheniumion 23 mit seiner Grenzstruktur 23' als Phosphafulvenylkation. [23]

Außerdem konnten Kontakte zwischen Phosphor und Eisen aufgezeigt werden, die für einen intramolekularen Donor sprechen. Die Koordinationszahl am Phosphoratom ist dadurch erhöht und es kann nicht mehr von einem nackten Phospheniumkation gesprochen werden.^[23]

1.1.4 Reaktivität

Die Reaktivität von Phospheniumkationen wird weitestgehend von ihren starken Lewis-sauren Eigenschaften bestimmt. Die Komplexbildungen mit Lewis-Basen und Metallen (Kapitel 1.2) sind daher erwartungsgemäß ihre bevorzugten Einsatzgebiete. Die Komplexbildung dient auch der Stabilisierung von Phospheniumkationen. Durch diese werden auch Phospheniumkationen, welche durch die in Kapitel 1.1.3 beschriebenen Effekte nicht

ausreichend stabilisiert werden, ermöglicht. Das Kation wird durch die zusätzliche Elektronendichte und durch eine erhöhte Koordinationszahl am Phosphoratom stabilisiert.^[36]

Um einen Lewis-Säure-Basen Komplex zu erhalten, wird eine Lewis-Base zum Phospheniumkation gegeben (**Schema 8**). Dabei ist zu beachten, dass es zu Konkurrenzreaktionen mit dem Anion des Phospheniumsalzes kommen kann. Nach dem HSAB-Konzept kann bei einem schwach Lewis-aziden Phospheniumkation eine starke zugegebene Base bevorzugt unter Ligandenaustausch ein Adukt mit dem Anion bilden und der austretende Ligand sich an das Kation binden. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion von **21d-AICI**₄ mit Triethylamin. Statt des **20d**←NEt₃ Komplexes bildet sich **20d-CI** und AICI₃←NEt₃. Mit der schwächeren Base PEt₃ bildet sich jedoch das gewünschte **20d**←PEt₃-Adukt.^[43]

Schema 8: Aduktbildung eines Phospheniumkations mit einer Lewis-Base [B] (links) und die Konkurrenzreaktion durch Aduktbildung mit dem Anion (rechts). [43]

Eine genauere Betrachtung ist für Verbindungen, in denen ein Phosphan als Ligand für ein Phospheniumkation fungiert (**Schema 9**), sogenannte Phosphenium-Phosphankomplexe, aufgrund ihrer P–P-Bindung interessant. Solche Komplexe wurden erstmals von *Parry et al.* beobachtet und beschrieben.^[21,22]

R, R' = Alkyl, Aryl

$$\begin{array}{ccc}
R, R' & R \oplus R' \\
R-P+P \oplus & R-P-P \\
R & R'
\end{array}$$

B

E

Schema 9: Struktur eines Phosphenium-Phosphan Komplexes wie zum Beispiel von Parry et al. beschrieben.^[21]

Obwohl Phosphane als σ -Donoren und Phospheniumkationen als π -Akzeptoren bekannt sind, drängt sich die Frage auf, ob in solchen Phosphenium-Phosphankomplexen tatsächlich eine Donor-Akzeptorwechselwirkung, wie in Struktur **D** gezeigt, vorliegt oder nicht viel eher ein Phosphonium-Phosphankation wie in **E**. Gegenüber stärkeren Lewis-Basen kommt es jedoch zu einer Substitution des PR₃ Fragments durch die stärkere Base. Zusammen mit den für Phospheniumkationen charakteristischen Tieffeldverschiebungen in ³¹P-NMR-Spektren

spricht dies für die Struktur **D**. Der genaue Bindungscharakter in solchen Verbindungen wird allerdings immer noch diskutiert.^[48]

Eine weitere Reaktivität von Phospheniumkationen ist die Insertierung in Bindungen. Ein Beispiel dafür wurde bereits im Zuge des stabilisierenden Effekts der Anionen beschrieben (Kapitel 1.1.3). Die Dichlormethan-Aktivierung durch **20c-BPh**⁴ kann als Insertierung des Phospheniumkations in eine C–CI Bindung betrachtet werden.^[24,41] Insertionen in C–H Bindungen (**Schema 10**) wurden erstmals von *Cowley et al.* am Beispiel der Reaktion zwischen **20c** und Stannocen **24a** sowie Plumbocen **24b** gezeigt.^[49]

$$i\text{-Pr}_2N$$
 $i\text{-Pr}_2N$
 $i\text{-Pr}_2N$
 $M = \text{Sn, Pb}$
 $i\text{-Pr}_2N$
 $M = \text{Pb}$
 $i\text{-Pr}_2N$
 $i\text{-Pr}_2N$

Schema 10: Insertierung von Phospheniumkationen in eine C-H Bindung von Stannocen 24a und Plumbocen 24b.^[49]

Lange wurden nur wenige weitere C–H Aktivierungen durch Phospheniumkationen beschrieben. ^[12,44,50,51] In diesen sind in den Substituenten des Phospheniumkations Methylgruppen in γ-Position zum Phosphoratom vorhanden (**Schema 11**). Durch intramolekulare Insertionen in eine der C–H Bindungen der Methylgruppe kommt es hier zur Bildung von Phosphetanen. ^[44]

Schema 11: Intramolekulare C–H Aktivierungsreaktion des Phospheniumkations **26** mit Methylgruppe in γ-Position.^[44]

Weissman und Baxter beschrieben ebenfalls die Bildung von Phosphetanen (**Schema 12**) durch Insertion eines Phospheniumkations, allerdings nicht in eine C–H Bindung, sondern in eine C–C Bindung eines Cyclopropans.^[52]

Schema 12: Insertierung eines Phospheniumkations in eine C–C Bindung.^[52]

Kurz zuvor hatten sie schon von der Insertion in eine C–C Bindung des gespannten Dreirings im Quadricyclan berichtet.^[53] *Vidović et al.* zeigten 2014 Insertionen in O–H Bindungen (**Schema 13**) und sie weiteten dieses Konzept in der Folge auf weitere E–H Bindungen aus (E = B, Si, C).^[54,55]

Ph₃P P N*i*-Pr
$$R = H, Me$$

Ph₃P P N*i*-Pr Ph_3

30

ROH
$$R = H, Me$$
Ph₃P P N*i*-Pr Ph_3

$$Ph_3$$

Schema 13: Insertierung eines Phospheniumkations in eine O–H Bindung. [44,49,55]

Insertionsreaktionen von Phospheniumkation sind weiterhin für P–P-Bindungen in Phosphorketten, -cyclen und -käfigen bekannt. Als weitere Insertion eines Phospheniumkations kann die intramolekulare Umlagerung von Phosphenium-Metallkomplexen $[R_2P-M-R']^+$ hin zu $[M-PR_2-R']^+$ betrachtet werden. Diese werden näher im Kapitel 1.2 behandelt.

Phospheniumkationen reagieren des Weiteren mit ungesättigten organischen Molekülen. Ähnlich zur *McCormack* Reaktion,^[57] in der 1,3-Butadien mit einem Dichlorophosphan zu einem Phosphol reagiert, können auch Phospheniumkationen mit 1,3- ^[58], 1,4- ^[53,59] und 1,5-Dienen^[60] sowie mit Azadienen^[51] Ringschlussreaktionen eingehen. Die Addition von 1,3-Dienen an zyklische Phospheniumkationen (**Schema 14**) bildet regiospezifisch spirozyklische Bizyklen und nicht, wie bei den ihnen ähnelnden Arseniumkationen, anelliert bizyklische Verbindungen durch eine *Diels-Alder* Reaktion.^[61]

Schema 14: Regioselektive Reaktivität von Phospheniumkationen und 1,3-Dienen. [61]

Der Grund für die unterschiedliche Reaktivität von Phosphenium- und Arseniumkationen liegt in den favorisierten Oxidationsstufen der Pniktogene begründet. Phosphor bevorzugt die Oxidationsstufe +V, wie im spirozyklischen Produkt **34a**, Arsen bevorzugt die Oxidationsstufe +III, wie in dem anelliert bizyklischen Produkt **32b** einer *Diels-Alder* Reaktion.^[61] 1,4-Diene gehen regiospezifisch 1,5-Cycloadditionen ein (**Schema 15**), wie eine Analyse der Reaktion von **20a** mit 1,4-Pentadien zeigt.^[62] Als Produkte dieser Reaktion konnten nur die beiden möglichen Isomere der 1,5-Cycloaddition beobachtet werden, das Produkt der möglichen 2,4-Cycloaddition entsteht nicht.^[62]

Schema 15: Regioselektive Reaktivität von Phospheniumkationen und 1,4-Dienen. [62]

Interessante stereospezifische Reaktivitäten ergeben sich aus der Umsetzung der Phospheniumkationen 20a und 20c mit 2,4-Hexadien (Schema 16), da aus diesen Umsetzungen auf den Reaktionsmechanismus geschlussfolgert werden kann. [62] Der erste mögliche Mechanismus beinhaltet eine diradikalische Zwischenstufe, aus der sich ein Zyklus bildet. Dieser Mechanismus wird zwar hauptsächlich mit einem energetisch ungünstigen Triplettzustand des Phospheniumkations assoziiert, kann aber auch für den vorliegenden Singulettzustand nicht von vorneherein ausgeschlossen werden. [62] Ein weiterer potentieller Mechanismus ist die für Carbene bekannte [2+2]-Cycloaddition, [63] bei der sich zunächst aus einer der Doppelbindungen des Diens und dem Phospheniumkation ein Phosphireniumkation bildet. Dieses lagert sich in der Folge mit der verbleibenden Doppelbindung des Diens zum Phospholeniumkation um. Diese beiden Mechanismen haben gemein, dass sie keinerlei stereospezifische Information beinhalten. Aus ihnen sollten daher die unterschiedlichen Stereoisomere 37, 37' und 37" hervorgehen, in denen die außenstehenden Methylgruppen des 2,4-Hexadiens sowohl auf einer als auch auf unterschiedlichen Seiten des entstehenden Fünfrings stehen. Da die Methylgruppen jedoch nur auf der gleichen Seite beobachtet werden (37' und 37"), können diese beiden Mechanismen ausgeschlossen werden. [62] Die beobachtete Stereospezifität kann nur mit einer [2+4]-Cycloaddition und den ihr zugrunde liegenden Orbitalwechselwirkungen erklärt werden. Folglich ist dies auch der Mechanismus der Reaktion.[62]

Schema 16: Stereospezifische Reaktion von Phospheniumkationen und 1,4-substituierten Dienen aus denen die [2,4] Cycloaddition als Mechanismus gefolgert werden kann.^[62]

Einen weitereren Aspekt der Reaktivität von Phospheniumkationen gegenüber Dienen beschreiben *Jones et al.* in der Reaktion von mesitylensubstituiertem NHP und ebenfalls mesitylensubstituiertem Diazadien zum spirozyklischen Tetraazaphospholeniumkation (**Schema 17**).^[64] Es liegt eine Gleichgewichtsreaktion vor, dessen Gleichgewicht bei Raumtemperatur stark auf der Seite des spirozyklischen Diazaphospholeniumkations liegt.^[64] Bei 55 °C kann das Diazadien in 90 Minuten durch ein 2,4-Hexadien ausgetauscht werden.^[64] Liegt im NHP statt des Mesityl-Substituenten ein Phenylsubstituent vor, ist die Reaktion mit dem Diazadien irreversibel.^[64]

Schema 17: Gleichgewichtsreaktion zwischen Phospheniumkation und Diazadien mit Substitution durch 2,4-Hexadien.^[64]

Das Phospheniumkation Y_2P^+ **41** (Y = Triphenylphosphanbenzylid, Kapitel 1.1.2) fällt durch eine mangelnde Reaktivität gegenüber Dienen auf (**Schema 18**). Dies liegt in seiner außerordentlich guten Stabilisierung begründet. Mit den gegenüber den Dienen deutlich reaktiveren Orthoquinonen geht es jedoch 1,4-Cycloadditionen ein.^[30]

Schema 18: Reaktivität von Y₂P⁺ gegenüber Dienen und Orthoquinonen.^[30]

Zu diskutieren ist auch die Reaktivität von Phospheniumkationen gegenüber Alkinen. Cowley et al. berichteten zwar von vielversprechenden Ergebnissen, die zur Veröffentlichung eingereicht werden sollten und die Bildung von Phosphireniumkationen aus Alkinen und Phospheniumkationen zeigen, [3] eine ausführliche Publikation dieser Ergebnisse steht allerdings auch nach über 35 Jahren immer noch aus. Es bleibt somit bei Reaktionen, in denen angenommen wird, dass Phospheniumkationen als Zwischenprodukte mit Alkinen reagieren. Ein Nachweis einer solchen Zwischenstufe gelang aber nicht. Fongers et al. zeigten, dass aus Reaktion von PhPCl₂·AlCl₃ oder MePCl₂·AlCl₃ Komplexen der mit Alkinen Phosphireniumkationen hervorgehen, [65] Breslow und Deuring weiteten dies Monochlorophosphane aus. [66] Wild et al. beschrieben zur Erklärung beobachteter Austauschreaktionen (Schema 19), dass Phosphireniumkationen aufgrund der großen Ringspannung und unterstützt durch eine Koordination des Anions, langsam in ein Phospheniumkation und ein Alkin übergehen, dann aber aufgrund der hohen Instabilität und Reaktivität des Phospheniumkations wieder eine schnelle Addition stattfindet. Im getrennten Zustand kann das Alkin gegen ein anderes substituiert werden.^[67]

Schema 19: Austauschreaktionen in Phosphireniumkationen wie von *Wild et al.* beschrieben. Als Zwischenstufen werden Phospheniumkationen vermutet, ein Nachweis dieser gelang jedoch noch nicht.

Miura et al. schließlich vermuten ein Phospheniumkation als Zwischenstufe in Zykloadditionen und Zyklisierungen von Alkinen.^[68]

1.2 Metallkomplexe

Bei einem Phosphenium-Metallkomplex (**Abbildung 7**) handelt es sich, wie schon die Bezeichnung vermuten lässt, um eine Verbindung, in der ein Phospheniumkation an ein Metallzentrum koordiniert. Erstmalig wurde ein solcher Komplex 1978 von *Parry et al.* beschrieben, noch im selben Jahr ein weiterer von *Muetterties et al.* [69,70]

Abbildung 7: Phosphenium-Metallkomplexe nach Parry et al. (links) und Muetterties et al. (rechts). [69,70]

1.2.1 Carben-Analogie

Aufgrund der Analogie zu Carbenen sind Phospheniumkationen sehr gut als Liganden in Metallkomplexen geeignet. Die Bindungssituation entspricht der in Fischer-Carben-Komplexen (**Abbildung 8**, **F**). Das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms geht eine σ -Hinbindung mit dem Metallzentrum ein, welches π -Elektronendichte zurück in das freie p-Orbital doniert (**G**).

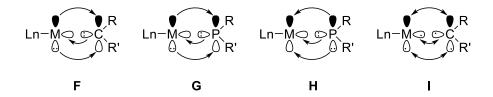


Abbildung 8: Orbitalwechselwirkungen in Fischer-Carben-Komplexen (**F**), Phosphenium-Metallkomplexen (**G**), planaren Phosphido-Metallkomplexen (**H**) und Schrock-Carben-Komplexen (**I**).

Ein RR'P-M Komplex ist dabei nicht zwangsläufig ein Phosphenium-Metallkomplex, es kann sich auch um einen Phosphido-Metallkomplex handeln (H). In der Carbenanalogie ähneln diese den Schrock-Carbenen (I), auch wenn sich ihr Donor-Akzeptor Verhalten unterscheidet.[71] Komplexe mit pyramidal umgebenem Phosphor können Phospheniumkomplexe weitestgehend ausgeschlossen werden, da in diesen Fällen in der Regel noch ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom vorhanden sein muss und es sich damit, bis auf wenige Spezialfälle, immer um Phosphido-Metallkomplexe handelt.^[74] Es sind jedoch auch Phosphido-Komplexe mit planar umgebenem Phosphoratom bekannt. [75] Ähnlich zu Fischer- und Schrock-Carbenen können noch weitere strukturelle Merkmale zur Unterscheidung zwischen Phosphenium- und Phosphidokomplexen herangezogen werden. [71]

Faktoren, die für einen Phospheniumkomplex sprechen, sind:

Eine kationische Gesamtladung: Eine kationische Gesamtladung spricht tendenziell für einen Phosphenium-Metallkomplex, doch es gibt auch kationische Phosphido-Metallkomplexe. ^[76] Umgekehrt muss ein neutraler oder gar anionischer Komplex nicht als Phosphenium-Metallkomplex ausgeschlossen werden, für beide Fälle gibt es Beispiele. ^[77,78]

Ein Metall einer mittleren bis späten Nebengruppe: Phosphenium-Metallkomplexe enthalten ein Metall einer mittleren bis späten Nebengruppe, hauptsächlich aus den Gruppen 6 und 8. Mit einem Metall der Gruppen 3 bis 5 sind solche Komplexe bisher nicht literaturbekannt.

Substituenten mit Heteroatom: Heteroatome am Phosphor, wie zum Beispiel Aminooder Alkoxysubstituenten, werden mit Phospheniumkomplexen in Verbindung gebracht, Protonen, Alkyl-, oder Arylliganden mit Phosphidokomplexen. Verbrückt ein RR'P-Ligand mehrere Metallzentren, spricht dies eher für einen Phosphido-Metall-Komplex, auch wenn Fälle verbrückender Phospheniumkationen bekannt sind.^[79]

Diese allein aus der Struktur eines Metallkomplexes ableitbaren Hinweise reichen manchmal zur Einordnung eines Komplexes nicht aus. In Komplex 47 beispielsweise spricht einiges für einen Phospheniumkomplex. Er enthält ein Metall der Gruppe 6 und am Phosphoratom ist ein Methoxysubstituent vorhanden. Allerdings ist er neutral, was nicht unbedingt für einen Phospheniumkomplex spricht. In solchen Fällen helfen Reaktivitätsstudien weiter. Mit deuteriertem Methanol reagiert das Phosphoratom in dem betrachteten, an den Phosphorsubstituenten ebenfalls deuteriertem Komplex, elektrophil (Schema 20). Methanolat wird als weiterer Substituent an das Phosphoratom addiert, während das Proton auf das Metallzentrum übertragen wird. [78]

$$\begin{array}{c|c} CD(SiMe_3)_2 & CD_3OD & OC, Mo., PCD(SiMe_3)_2 \\ OC & OCD_3 & OCD_3 \\ \end{array}$$

Schema 20: Reaktivität des neutralen Phosphenium-Molybdänkomplexes **47** mit deuteriertem Methanol. Die nukleophile OMe-Gruppe des Methanols addiert an das elektrophile Phosphoratom.^[78]

Diese Reaktivität spricht für einen Phospheniumkomplex. In Phosphidokomplexen wäre die Regioselektivität andersherum. Auch die Kenntnis über die Darstellungsform eines Komplexes kann helfen, ihn richtig einzuordnen. Der Nickelkomplex **50** (**Schema 21**) würde beispielsweise aufgrund der kationischen Ladung und des Gruppe 10 Metalls eher als Nickel(0)-

Phospheniumkomplex eingestuft werden, die *tert*-Butan-Substituenten sprechen für einen Nickel(II)-Phosphidokomplex.^[76] Mit dem Wissen, dass dieser Komplex nicht nach einer für Phosphenium-Metallkomplexen typischen Darstellungsform gewonnen wurde, sondern durch Oxidation des Nickelatoms von Ni(I) im neutralen Komplex **49** zu Ni(II) in der Zielverbindung, kann er eindeutig als Phosphidokomplex klassifiziert werden.^[76]

Schema 21: Darstellung des kationischen Phosphido-Nickelkomplexes durch Oxidation eines neutralen Phosphidokomplexes.^[76]

Doch auch unter Beachtung aller beschriebenen Gesichtspunkte kann es zu Verbindungen kommen, welche nicht eindeutig als Phosphenium- oder Phosphido-Metallkomplex eingestuft werden können. In **Schema 22** ist die Darstellung des Molybdän-Komplexes **52** nach einer für Phosphenium-Metallkomplexen typischen Verfahrensweise beschrieben. Seine Reaktivität gegenüber der Lewis-Säure Boran entspricht jedoch der eines Phosphido-Metallkomplexes.^[80]

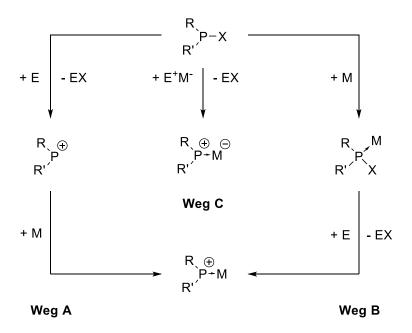
Schema 22: Darstellung des Molybdänkomplexes **52** nach für Phosphenium-Metallkomplexen typischer Art und seine für Phosphido-Metallkomplexe typische Reaktivität gegenüber Boran.^[80]

Der Wolframkomplex **54** in **Schema 23** erweist sich als ambiphil und kann am besten mit den angegebenen Grenzstrukturen beschrieben werden.^[81] Sowohl das Metallzentrum als auch das Phosphoratom weisen elektrophile und nukleophile Eigenschaften auf. Gegenüber Nukleophilen verhält er sich entsprechend unterschiedlich. Während das nukleophile PMe₃ an das Metallzentrum koordiniert, wird die nukleophile OH⁻ Gruppe aus Wasser an das Phosphoratom und das elektrophile Proton an das Metallzentrum addiert.^[82] Solch ambiphiles Verhalten ist auch für Carbene bekannt, zum Beispiel in *Caseys* Rhenium-Carben.^[83]

Schema 23: Grenzstrukturen eines Wolfram-Komplexes mit RR'P-Ligand und seine ambiphile Reaktivität gegenüber Nukleophilen.^[81]

1.2.2 Darstellung

Zur Darstellung von Metallkomplexen mit einem Phospheniumkation als Ligand kommen hauptsächlich zwei Ansätze zur Anwendung (**Schema 24**).^[72] Im ersten Fall wird ein zunächst mit den bereits beschriebenen Methoden erzeugtes Phospheniumkation (Kapitel 1.1.2) mit einem Metallkomplex zur Reaktion gebracht (**Schema 24**, Weg A).^[43,69,84,85] Das Phospheniumkation verdrängt in der Folge einen Liganden aus dem Komplex oder koordiniert an eine freie Bindungsstelle. Dies ist die simpelste Darstellungsform solcher Komplexe, limitiert wird sie jedoch dadurch, dass ein stabiles Phospheniumkation als Edukt benötigt wird.



Schema 24: Ansätze zur Darstellung von Phosphenium-Metallkomplexen.

Die Alternative verfolgt den entgegengesetzten Weg (**Schema 24**, Weg B): Zunächst wird ein Metallkomplex mit einem Phosphanliganden gebildet. Von diesem Liganden wird dann entweder ein Substituent abstrahiert oder es kommt zu einer spontanen Dissoziation. Als Substituenten kommen Halide, [69,86,87] Alkoxide, [70,88,89-91] Amide [92] oder Hydrid [87] in Frage. Der Substituent kann auch intramolekular auf das Metall übertragen werden. [93] In diesem Fall liegt eine formale Insertion des Metalls in eine P–R Bindung vor. Da das Phospheniumkation erst in der Koordinationsumgebung des Metalls gebildet wird, können auch Phospheniumliganden erzeugt werden, die ohne die Koordination an das Metallzentrum nicht stabil wären. Als nachteilig erweisen sich Nebenreaktionen des Abstraktionsmittels mit den anderen Liganden oder dem Metallzentrum. [72] Ein Mittelweg beider Darstellungsformen ergibt sich für neutrale Phosphenium-Metallkomplexe (**Schema 24**, Weg C). [94] Ein als Edukt verwendeter, anionischer Metallkomplex enthält auch ein Kation, welches als Abstraktionsreagenz für den Substituenten X des Phosphans fungiert.

1.2.3 Reaktivität

Wie bereits in Kapitel 1.2.1 erwähnt, addieren Phosphenium-Metallkomplexe nukleophile, anionische Verbindungen an das Phosphoratom. Exemplarisch ist der Phosphenium-Rutheniumkomplex **57** in **Schema 25** zu nennen, in welchem ein Carbanion aus einem Grignardreagenz an das Phosphoratom addiert.^[95] Diesem Schritt können Isomerisierungen folgen, wie beispielsweise im Molybdän-Komplex **59** in **Schema 25**, welcher sich nach der Addition eines zusätzlichen Substituenten an das Phosphoratom von einem Komplex mit meridionaler zu einem mit facialer Ligandenanordnung umlagert.^[96]

Schema 25: Addition anionischer Nukleophile an Metall-Phospheniumkomplexe, unten einschließlich einer Isomerisierung von meridionaler zu facialer Ligandenanordnung. [95,96]

Die anionische, nukleophile Addition kann neben den gezeigten intermolekularen Reaktionen auch intramolekular ablaufen (**Schema 26**).^[89,97] Eine nukleophile Gruppe eines weiteren Phosphanliganden kann beispielsweise auf den Phospheniumliganden übertragen werden. Der ursprüngliche Phosphanligand wird zum Phospheniumliganden und umgekehrt. Eine solche Reaktion, die auch als Migration betrachtet werden kann, läuft in Richtung des stabilsten Phospheniumliganden ab. Der übertragene Substituent muss dabei ein Heteroatom mit einem freien Elektronenpaar besitzen, welches zwei Phosphoratome verbrücken kann. Diese verbrückte Form ist eine Zwischenstufe in der Übertragungsreaktion.^[89,97]

Schema 26: Intramolekulare Übertragung des Substituenten X von einem Phosphan- zu einem Phospheniumliganden.^[97]

Als weiterer Fall einer intramolekularen, anionischen nukleophilen Addition kann die Migration einer der anderen Liganden des Metallkomplexes auf den Phosphenium-Liganden gesehen werden, wie zum Beispiel im Phosphenium-Eisenkomplex 66 in Schema 27. [90,98] Zunächst wird durch Abstraktion des Methanolatsubstituenten das Phospheniumkation in der Koordinationssphäre des Eisens erzeugt, dann findet die Migration des Benzyl-Liganden auf den Phosphenium-Liganden statt. Schlussendlich wird die freie Koordinationsstelle am Eisen durch ein Phosphan abgesättigt. [90]

Schema 27: Intramolekulare Insertion des Phosphenium-Liganden in eine Fe-C Bindung. [90]

In Reaktionen mit neutralen Nukleophilen wird meistens ein zusätzlicher Ligand, oft Carbonyl, am Metallzentrum ausgetauscht (**Schema 28 I**). [85,90,91,97] Eine Substitution des Phosphenium-Liganden selbst findet in der Regel nicht statt. Es sind jedoch Fälle bekannt, in denen ein Phosphan als neutrales Nukleophil mit dem Phosphenium-Liganden zunächst einen an das Metall koordinierten Phosphenium-Phosphan-Komplex bildet, welcher dann durch ein zweites Äquivalent Phosphan am Metallzentrum substituiert wird (**Schema 28 II**). [99,100]

Schema 28: Reaktionen von Phosphenium-Metallkomplexen mit neutralen Nukleophilen. [85,99,100]

Auf diese Weise können auch C–H Bindungen aktiviert werden, wenn statt eines Phosphans eine aromatische oder heteroaromatisch Verbindung, Alkene oder Alkine verwendet werden (**Schema 29**). Die Abspaltung des Produkts vom Metallkomplex erfolgt hier photolytisch.^[100]

$$(OC)_{5}W-P-Ph OTf + O$$

Schema 29: C-H Aktivierung durch Phosphenium-Metallkomplex. [100]

Im Gegensatz zu den freien Phospheniumkationen sind keine Cycloadditionen mit ungesättigten organischen Verbindungen und Phosphenium-Metallkomplexen bekannt. Hingegen sind einige katalytische Anwendungen beschrieben. Diese betreffen Hydrierungsreaktionen mit an den Phosphenium-Liganden gebundenem Wasserstoff. Ihre Betrachtung findet daher bei den Phospheniumhydriden (Kapitel 1.3) statt.

1.2.4 Ylid-substituierte Phopsphenium-Metallkomplexe

In der überwiegenden Zahl der dargestellten Phosphenium-Metallkomplexe Aminosubstituenten am Phosphoratom vorhanden. Nur wenige Fälle von Phosphenium-Metallkomplexen mit ylidischen Substituenten am Phosphoratom sind bekannt. Am besten untersucht ist das System 79 mit einem Bis-Phosphonio-Isophosphinolid als Kation (Schema 30 I).[101] Im Gegensatz zu Amino-substituierten Phospheniumkationen, bilden Ylidsubstituierte keine Koordinationsverbindungen mit Carbonyl-Metall-Komplexen von Molybdän, Wolfram, Eisen oder Nickel, dafür jedoch mit Silberkationen und anderen einwertigen Münzmetallen (Au, Cu).[102-105] Mit dem Gruppe 12 Metall Quecksilber gehen die Phospheniumkationen keine Komplexbildung ein. [106] Das inerte Verhalten gegenüber Carbonyl-Komplexen ist dabei der Sterik und nicht der Elektronik geschuldet.[104] Die tetraoder oktaedrisch angeordneten Carbonyl-Liganden der Metallkomplexe treten mit den Triphenylphosphangruppen des Phospheniumkations in repulsive Wechselwirkungen. Durch den formalen Austausch eines Phenylrests in den Triphenylphosphangruppen, durch einen koordinierenden Substituenten, kann diese sterische Hinderung überwunden werden und es bilden sich die erwarteten Phosphenium-Metallkomplexe (Schema 30 II). [107] Weitere Komplexe mit Palladium, Platin, Chrom und Rhodium konnten auf diese Weise gewonnen werden.[107,108] Bei Cobaltkomplexen schien zunächst die gleiche Reaktivität aufgetreten zu

sein. Das Metall geht aber keine Koordination mit dem Phosphoratom, sondern mit der π -Elektronendichte der P–C-Bindung mit Doppelbindungscharakter ein (side-on-Koordination). [109] Ylid-substituierte Phospheniumkationen bilden mit Silber- und Kupfer-Verbindungen Komplexe im Verhältnis 1:1 oder 1:2 (**Schema 30 III**). [102,103,105] Letztere gehören zu den wenigen Fällen, in denen ein Phospheniumkation mehrere Metallfragmente verbrückt. [102,103,105] Die Bindungssituation in solchen Komplexen kann als eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung analog zu Kupfer- und Silberarylen und Arylcupraten beschrieben werden, bei der weitere Stabilisierung durch Interaktionen der Metalle untereinander und mit dem π -System erreicht wird. [4,110]

Schema 30: Reaktivität Ylid-substituierter Phopspheniumkationen gegenüber Metallkomplexen. [102,104,109]

1.3 Phospheniumhydride

Durch Reaktionen von Phospheniumkationen oder ihren halogenierten Vorstufen (**Schema 31**) mit Metallhydriden, kann ein Wasserstoffatom an das Phosphoratom gebunden werden.^[111,112]

Schema 31: Reaktion eines Phospheniumkations (oben) oder einer halogenierten Vorstufe (unten) mit Metallhydriden.^[111,112]

Weitere Möglichkeiten zur Darstellung solcher Verbindungen sind die radikalische Spaltung sterisch anspruchsvoller Bi-Diazaphospholidine oder Bi-Diazaphosphole in Gegenwart einer Base oder die Reduktion sekundärer Phosphanoxide (SPOs).^[113]

In sekundären Phosphanen ist die P–H Bindung in der Regel in einer solchen Weise polarisiert, dass das Phosphoratom nukleophil und das Wasserstoffatom als Proton reagiert. Bei sekundären Phosphanen basierend auf stabilen Phospheniumkationen ist die Reaktivität jedoch umgepolt, wie in der Regioselektivität der Addition an Carbonyle deutlich wird (**Schema 32**). Während ein klassisches sekundäres Phosphan mit Benzaldehyd eine P–C Bindung ausbildet und das Wasserstoffatom auf den Sauerstoff übertragen wird, reagieren die hier betrachteten umgepolten Phosphane unter Bildung einer P–O Bindung und Übertragung des Wasserstoffs auf das Kohlenstoffatom.^[112,114]

Schema 32: Unterschiedliche Regioselektivität von klassischen sekundären Phosphanen (**89**) und umgepolten Phosphanen (**91**) in der Reaktion mit Benzaldehyd. [112,114]

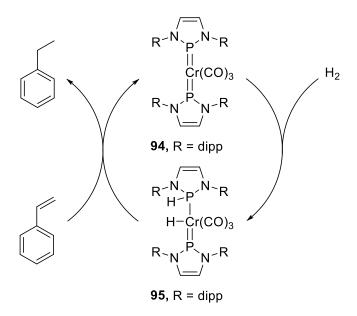
Aufgrund dieser Reaktivität und ihrer Darstellbarkeit, wie in **Schema 31** gezeigt, können umgepolte sekundäre Phosphane als Phospheniumhydride betrachtet werden.^[112] Die Nukleophilie von NHP–H Verbindungen wurde in kinetischen Studien mittels Hydridtransfer auf Referenzelektrophile untersucht.^[115] Es zeigte sich, dass die untersuchten Verbindungen starke hydridische Eigenschaften aufweisen, stärker als beispielsweise NaBH₄ oder Hydride von Silizium, Zinn, Ruthenium oder Eisen. Das an den Stickstoffatomen *t*-Bu-substituierte NHP–H weist sogar die stärkste je nach dieser Methode beobachtete Nukleophilie auf und wird daher auch als super-hydridisch bezeichnet.^[115]

Anwendung finden solche Phospheniumhydride in stöchiometrischen Reduktionen.^[112,116] *Kinjo et al.* gelang so beispielsweise die Reduktion von Hydrazinen mit anschließender Regeneration des Phospheniumhydrids durch Zugabe von Aminboran (**Schema 33**).^[117] In der Folge entwickelten sie damit katalytische Anwendungen und weiteten das Konzept auf Hydroborierungen von Carbonylen, Hydrosilylierungen von Kohlenstoffdioxid und N-Formylierungen von primären und sekundären Aminen mit CO₂ aus.^[117,118]

Schema 33: Katalytische Hydrierung von Diphenylhydrazin mit Phospheniumhydrid 88 als Katalysator.[117]

Weitere katalytische Anwendungen von Phospheniumhydriden wurden in der Hydroborierung von Pyridinen und Iminen,^[119] enantioselektiven Hydrierungen von Iminen und Alkenen mit chiralem Katalysator^[120] sowie in *Claisen*-Umlagerungen^[121] beschrieben.^[122]

Phospheniumhydride können sich auch in der Koordinationssphäre eines Metalls bilden. Aminboran kann mit einem neutralen Phosphenium-Mangankomplex (CO)₄Mn=PR₂ zum Phospheniumhydrid-Hydridometallkomplex (CO)₄MH—PR₂H reagieren. Der Mechanismus dieser Addition ist ein schrittweiser Protonen/Hydrid-Transfer. Der erhaltene Komplex ist jedoch nicht inert. Aus dem beschriebenen System entstehen in einer katalytischen Dehydrierung mit weiterem Aminboran Wasserstoff und H₂NBH₂.^[123] *Thomas et al.* beschrieben die kooperative Addition von elementarem Wasserstoff an eine P–Co Bindung in einem Cobaltkomplex mit einem PPP Pincer-Ligand, der eine zentrale NHP+/NHP- Einheit enthält.^[124] In weiteren Studien gelang *Gudat et al.* bemerkenswerterweise die reversible, kooperative Aktivierung von Wasserstoff durch Phosphenium-Chromkomplexe und ihre katalytische Anwendung in der Hydrierung von Styrol (**Schema 34**). Dabei findet zunächst eine oxidative Addition von Wasserstoff an den Phosphenium-Chromkomplex **94** statt und es bildet sich der entsprechende Phospheniumhydrid-Hydridochromkomplex **95**. Von diesem Komplex aus findet eine Hydrierung der Doppelbindung im Styrol statt und es bildet sich der ursprüngliche Phosphenium-Chromkomplex **94** zurück.^[125]



Schema 34: Katalytische Hydrierung der Styrol-Doppelbindung mit elementarem Wasserstoff. Als Katalysator fungiert ein Phosphenium-Chrom/Phospheniumhydrid-Hydridochrom System.^[125]

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Aufgrund des großen Potentials ylidischer Substituenten zur Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenverbindungen, sollte ihre Verwendung als Substituenten in Phospheniumkationen dieser Arbeit untersucht werden. Gegensatz in zu N-Heterocyclischen Phospheniumkationen war die Substanzklasse Ylid-substituierter Phospheniumkationen sowie die ihrer Metallkomplexe nur unzureichend erforscht.

Das erste Ziel dieser Arbeit war daher, Ylid-substituierte Phospheniumkationen durch Synthesen aus Basischemikalien leichter zugänglich zu machen. In einem ersten Schritt sollte dazu die Darstellung Silyl-substituierter Ylide optimiert werden, aus welchen in einem zweiten Schritt die ylidischen Substituenten durch Halosilaneliminierung in ein Phosphan eingeführt werden sollten. Die oftmals nur unzureichend vorhandenen Beschreibungen der Produkte und Zwischenprodukte durch analytische und spektroskopische Methoden sollte vervollständigt werden. Sofern es im Anschluss an die Halosilaneliminierung nicht zu einer spontanen Abspaltung eines weiteren, anionischen Substituenten kam, sollten durch die Abstraktion eines solchen mittels einer Lewis-Säure die Phospheniumkationen gewonnen werden (Schema 35).

Schema 35: Geplante Darstellung der Phospheniumkationen.

Die Phospheniumkationen sollten in Bisylid-substituierter Form und in Monoylid-substituierter Form, mit einem weiteren arylischen oder alkylischen Substituenten am Phosphoratom, isoliert und charakterisiert werden. Der Einfluss unterschiedlicher Substitutionsmuster auf die elektronische Struktur sowie das Donor-Akzeptor-Verhalten von Ylid-substituierten Phospheniumkationen sollte untersucht werden.

Im Anschluss sollten aus den Phospheniumkationen Metallkomplexe mit späten Übergangsmetallen wie Gold, Palladium und Rhodium gewonnen werden (**Schema 36**).

Schema 36: Geplante Darstellung von Metallkomplexen Ylid-substituierter Phospheniumkationen.

Aufgrund der Überlegenheit von Gold(I)-Komplexen mit Ylid-substituierten Phosphanliganden in der Katalyse, sollten auch die Ylid-substituierten Phosphenium-Gold(I)-Komplexe in der Goldkatalyse angewendet werden. Auch die Phospheniumkationen selbst schienen interessante, Lewis-azide Katalysatoren zu sein. Das Potential sowohl der Goldkomplexe als auch der Phospheniumkationen sollte in verschiedenen Referenzkatalysen untersucht werden.

Neben der Anwendung in Metallkomplexen finden Phospheniumkationen vor allem in Form ihrer Hydride Anwendung. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Frage nachgegangen werden, ob das phosphorgebundene Wasserstoffatom Ylid-substituierter Phospheniumhydride (**Abbildung 9**) eine klassische Reaktivität als Proton aufweist, oder ob es, wie in *N*-Heterocyclischen Phospheniumkationen, in umgepolter Weise als Nukleophil fungiert.

Abbildung 9: Ylid-substituiertes Phospheniumhydrid mit unklarer Reaktivität des phosphorgebundenen Wasserstoffatoms.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Übertragbarkeit des Konzepts zur Einführung ylidischer Substituenten *via* Halosilaneliminierung in Phosphane auf weitere Hauptgruppenverbindungen (**Schema 37**).

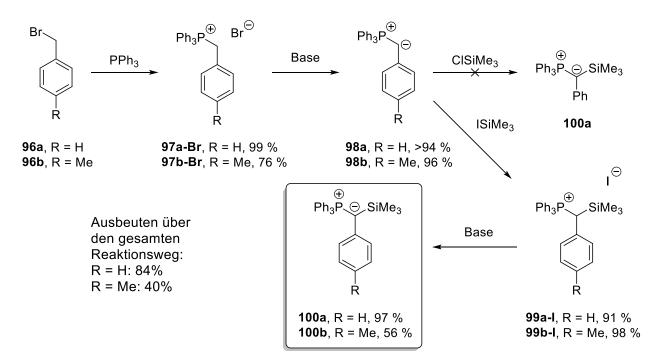
Schema 37: Geplante Einführung ylidischer Substituenten in weitere Hauptgruppenverbindungen.

Im letzten Teil dieser Arbeit sollte die Verwendung Silyl-substituierter Ylide zur Aktivierung kleiner Moleküle, welche sich derzeit auf Kohlenstoffdioxid beschränkt, ausgeweitet werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Silyl-substituierte Ylide

Die Synthese Silyl-substituierter Ylide wurde bereits von *Bestmann et al.* beschrieben. Yerfügung: Erstens generelle Wege zur Darstellung eines Silyl-substituierten Ylids stehen zur Verfügung: Erstens eine nukleophile Substitution am Chlorotrimethylsilan durch ein Ylid, direkt gefolgt von einer Umylidierung durch einen Überschuss des Ylids. Zweitens eine nukleophile Substitution an lodotrimethylsilan durch ein Ylid gefolgt von einer anschließenden Deprotonierung durch eine externe Base in einem seperaten Reaktionsschritt. *Bestmann et al.* gehen nicht genauer darauf ein, welcher Weg zur Darstellung von Verbindungen wie **100a** und **100b**, welche am ylidischen Kohlenstoffatom einen arylischen Substituenten tragen, zu bevorzugen ist (**Schema 38**). Solche Ylide sollen im Rahmen dieser Arbeit jedoch verwendet werden, da auch *Schmidpeter et al.* diese in ihren Studien zu Ylid-substituierten Phosphanen und Phospheniumkationen präferierten. Des Weiteren ist von solchen Verbindungen keine Koordination an niedervalente Hauptgruppenverbindungen zu erwarten, wie sie sich beispielsweise in der Darstellung von Ylid-substituierten Borkationen durch *Gessner et al.* zeigten. Des Weiteren ist von solchen Verbindungen keine koordination an niedervalente Hauptgruppenverbindungen zu erwarten, wie sie sich beispielsweise in der Darstellung von Ylid-substituierten Borkationen durch *Gessner et al.* zeigten.



Schema 38: Synthese der Silyl-substituierten Ylide 100a und 100b.

Zunächst wurde in einer nukleophilen Substitutionsreaktion aus Triphenylphosphan und Benzylbromid **96a** bei erhöhter Temperatur in Toluol das Phosphoniumsalz **97a-Br** gebildet. Das Phosphoniumsalz **97a-Br** konnte in Ansatzgrößen bis 21.0 g dargestellt und in Ausbeuten von 99 % als farbloser Feststoff isoliert werden. Eine Identifizierung des Produkts gelang durch

den Vergleich charakteristischer Verschiebungen der ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie mit Literaturdaten.^[128]

Nach dem gleichen Prinzip wurde aus *para*-Methylbenzylbromid **96b** und Triphenylphosphan das Phosphoniumsalz **97b-Br** in Ausbeuten von 76 % als farbloser Feststoff gewonnen. Für die Darstellung eines Phosphoniumsalzes ist dies eine geringe Ausbeute. Die dem zugrunde liegenden Ursachen wurden nicht untersucht und eine Optimierung der Darstellung von **97b-Br**, um die Ausbeute zu erhöhen, fand nicht statt, da die erzielte Menge an Phosphoniumsalz **97b-Br** für alle weiteren Studien ausreichend gewesen ist.

NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die erfolgreiche Darstellung von **97b-Br** durch den Vergleich mit Literaturdaten.^[129]

Aus den Phosphoniumsalzen wurden im zweiten Schritt durch Deprotonierung die Ylide 98a und 98b gewonnen. Für Deprotonierungen des Phosphoniumsalzes 97a-Br erwiesen sich für unterschiedliche Ansatzgrößen verschiedene Basen als am besten geeignet. Bei geringen Mengen von bis zu 2.00 g des Phosphoniumsalzes 97a-Br ist Kaliumhydrid die bevorzugte Base. Als Nebenprodukte bildeten sich ausschließlich das, im Gegensatz zum Ylid, in unpolaren, organischen Lösemitteln nur schwer lösliche bis unlösliche Kaliumbromid sowie ausgasender Wasserstoff. Das Produkt konnte folglich ohne Probleme in Ausbeuten von 94 % in Form eines orangen Feststoffs isoliert werden. In Ansätzen, in denen mehr als 2.00 g des Phosphoniumsalzes 97a-Br als Edukt verwendet wurde, zeigte sich jedoch die geringe Löslichkeit von Kaliumhydrid als problematisch. Diese Schwierigkeit wurde durch die Verwendung der gut löslichen Basen NaHMDS oder KHMDS überwunden. Die Ausbeuten betrugen hier bis zu 96 %. Eine Deprotonierung mit KOtBu war ebenfalls erfolgreich, hier war eine Isolierung des Produkts aufgrund der schwierigen Trennung vom Nebenprodukt tert-Butanol jedoch nicht möglich. Auch durch langes Trocknen im Vakuum gelang es nicht, das tert-Butanol vollständig zu entfernen. In späteren Reaktionen mit Halosilanverbindungen erwies sich das tert-Butanol darüber hinaus als störend, so dass auch nicht mit der verunreinigten Verbindung fortgefahren werden konnte.

Das Ylid **98a** ist bereits literaturbekannt und die erhaltenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein. $^{[130]}$ Für die ^1H -NMR-Spektroskopie konnten keine Vergleichsdaten von **98a** in der Literatur gefunden werden. Als charakteristisch für Verbindung **98a** erwies sich in ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen das Signal des Protons, welches an das ylidische Kohlenstoffatom gebunden ist. In C_6D_6 ist dies ein Dublett mit einer Verschiebung von $\delta = 2.86$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^2\text{J}_{\text{PC}} = 18.8$ Hz. In THF-d $_8$ beträgt die Verschiebung des Dubletts bei gleicher Kopplungskonstante $\delta = 2.44$ ppm.

Ylid **98b** wurde ausschließlich durch die Verwendung von Kaliumhydrid als Base gewonnen. Es konnte in Ausbeuten von 96 % als oranger Feststoff isoliert werden. Erneut zeigen 1 H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in C_6D_6 zwei typische Signale, ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PH}=18.7$ Hz bei einer Verschiebung von $\delta=2.81$ ppm für das Proton am ylidischen Kohlenstoffatom sowie ein Singulett bei einer Verschiebung von $\delta=2.21$ ppm für die Methylgruppe in *para*-Position. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum kann ein Singulett bei einer Verschiebung von $\delta=7.34$ ppm in C_6D_6 beobachtet werden. Das Ylid **98b** ist bereits in der Literatur beschrieben, $^{[131]}$ Daten der 1 H- und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie konnten jedoch nicht gefunden werden und werden hier erstmals diskutiert.

Im nächsten Schritt sollte in einem nukleophilen Angriff an die TMS-Gruppe aus Chlorotrimethylsilan durch das Ylid 98a und einer folgenden Umylidierung durch einen Überschuss 98a das Silyl-substituierte Ylid 100a gewonnen werden. Dies scheiterte jedoch sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer erhöhten Temperatur von 80 °C. Da ein Chlorid, wie es im Zwischenprodukt 99a-Cl als Gegenion vorläge, die TMS-Gruppe aufgrund des hohen Bindungsbestrebens von Chlor und Silizium auch wieder eliminieren kann, wird ein Gleichgewicht der Reaktion als Erklärung vermutet. Dieses liegt stark auf der Seite des Edukts 98a. Die Umylidierung durch den Überschuss des Ylids 98a bleibt aus und somit wird das Zwischenprodukt 99a-CI nicht dem Gleichgewicht entzogen. Es verbleibt das Edukt 98a. Am ylidischen Kohlenstoffatom Phenyl- oder Cyclohexylsubstitiuerten Verbindungen fungieren nicht als Base für ihre eigenen Derivate. Dies konnte auch in vorherigen, unpublizierten Studien innerhalb der Gruppe um Gessner beobachtet werden. Zusätze externer Basen, um das Salz 99a-CI durch Deprotonierung aus dem Gleichgewicht zu entfernen, scheiterten daran, dass diese bevorzugt mit Chlorotrimethylsilan reagierten. Die Verwendung von lodotrimethylsilan anstelle von Chlorotrimethylsilan verlief hingegen ohne Schwierigkeiten. Hier wurde die deutlich geringere Bindungstendenz von Iod zu Silizium im Vergleich zu der von Chlor und Silizium ausgenutzt. Die Substitution des Halogens durch das Ylid 98a ist daher bei der Verwendung von Iodotrimethylsilan bevorzugt. Das Produkt 99a-I bildete sich bei Raumtemperatur unter leichter Wärmeentwicklung und konnte als farbloser Feststoff in Ausbeuten von über 90 % in Bezug auf das eingesetzte Ylid **98a** isoliert werden.

Das Produkt **99a-I** wurde erstmals in Multikern-NMR-spektroskopischen Untersuchungen charakterisiert. Literaturbekannt waren bisher nur die 1 H-NMR-spektroskopischen Resultate, welche mit denen, die im Rahmen dieser Studie erzielt wurden, übereinstimmen. $^{[126]}$ Das Phosphoratom zeigt in 31 P{ 1 H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ein Singulett bei δ = 25.1 ppm in CD₂Cl₂ und bei δ = 25.1 ppm in CDCl₃. Das 13 C{ 1 H}-NMR-Spektrum weist ein typisches Dublett bei δ = 31.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von 1 *J*_{PC} = 37.7 Hz sowie ein Singulett der Kohlenstoffatome der TMS-Gruppe bei δ = 0.50 ppm auf. Die Verschiebung eines Singuletts im 29 Si{ 1 H}-NMR-Spektrum beträgt δ = 7.36 ppm und wurde aus einem 29 Si{ 1 H}- 1 H-

Korrelationsspektrum entnommen. Thermische Untersuchungen zeigten eine Zersetzung von **99a-I** bei 146-147 °C.

Das bisher nicht literaturbekannte Phosphoniumsalz **99b-I** konnte ebenfalls durch die Umsetzung mit lodotrimethylsilan dargestellt werden. Das farblose Produkt **99b-I** wurde in Ausbeuten von 98 % gewonnen. Auch dieses Produkt wird hier erstmals vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert. 1 H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in CD_2Cl_2 ergeben neben dem bereits für das Phosphoniumsalz **99a-I** beobachteten Signalmuster mit einem Dublett des Protons der CH Einheit (δ = 5.07 ppm, $^2J_{PH}$ = 20.8 Hz) und eines Dubletts für die Protonen der *para*-Methyl Gruppe (δ = 2.30 ppm, $^7J_{PH}$ = 2.1 Hz) noch ein Singulett für die Protonen der TMS-Gruppe (δ = 0.03 ppm). Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ergibt sich ein Singulett bei einer Verschiebung von δ = 24.7 ppm und im $^{13}C\{^1H\}$ Spektrum können zwei charakteristische Signale beobachtet werden, zum einen ein Dublett bei einer Verschiebung von δ = 31.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{PC}$ = 37.4 Hz für das zentrale Kohlenstoffatom und zum anderen ein Dublett bei einer Verschiebung von δ = 0.53 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{PC}$ = 2.1 Hz für die Kohlenstoffatome der TMS-Gruppe. Die Verschiebung des Singuletts im $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurde auch hier aus einem $^{29}Si\{^1H\}$ -1H-Korrelationsspektrum entnommen und beträgt δ = 7.08 ppm.

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung von **99a-I** in Chloroform konnten analysierbare Kristalle gewonnen und die bisher unbekannte Molekülstruktur von **99a-I** im Einkristall durch röntgenstrukturanalytische Studien bestimmt werden (**Abbildung 10**).

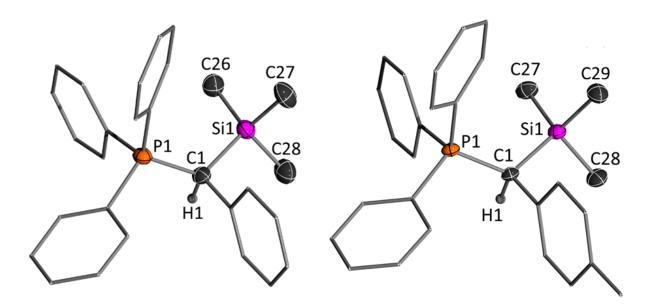


Abbildung 10: Links: Molekülstruktur der Verbindung 99a-I im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht wird hier nur das Kation gezeigt. Das Gegenion, Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome, mit Ausnahme des Protons am C1 Atom, sind nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): P1–C1 1.806(10), Si1–C1 1.935(10), Si1–C26 1.869(11), Si1–C27 1.854(12), Si1–C28 1.866(12), P1–C1–Si1 121.9(5). Rechts: Molekülstruktur der Verbindung 99b-I im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht wird hier nur das Kation gezeigt. Das Gegenion und Wasserstoffatome, mit Ausnahme des Protons am C1 Atom, sind nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): P1–C1 1.813(3), Si1–C1 1.942(3), Si1–C27 1.859(4), Si1–C28 1.863(3), Si1–C29 1.877(3), P1–C1–Si1 120.96(14).

Die Verbindung **99a-I** kristallisierte als Zwilling im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe *P*-1 und bildete farblose Kristalle. Die C1–P1 Bindung ist mit 1.806(10) Å exakt so lang, wie es für die Bindung eines sp³-hybridisierten Kohlenstoffatoms zu einem vierfach substituierten, positiv geladenen Phosphoratom typisch ist.^[132] Die C1–Si1 Bindung ist mit 1.935(10) Å sowohl im Vergleich zu Literaturdaten als auch im Vergleich zu den anderen Si1–C Bindungen im Molekül, deren Bindungslänge im Schnitt 1.863(12) Å beträgt, verlängert.^[132] Ursächlich dafür werden der β-Silizium-Effekt sowie sterische Abstoßungen zwischen der TMS-Gruppe und den Phenylringen im Molekül sein, obwohl sich die Phenylringe in der Art angeordnet haben, dass sterische Effekte minimiert werden. Der P1–C1–Si1 Bindungswinkel beträgt 121.9(5)° und ist somit größer als in einem idealen Tetraeder, auch hier kann dies wieder mit sterischen Effekten erklärt werden.

Durch das langsame Abdampfen des Lösemittels einer Lösung von **99b-I** in DCM konnten auch von der Verbindung **99b-I** Kristalle gewonnen und analysiert werden. Verbindung **99b-I** kristallisierte, im Gegensatz zur Verbindung **98a-I**, im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Verbindung **99b-I** bildete ebenfalls farblose Kristalle. Die Bindungslängen wurden von der zusätzlichen Methylgruppe in *para-*Position nicht beeinflusst und weisen die

gleichen Werte auf wie in Verbindung **99a-I**. Der P1–C1–Si1 Bindungswinkel war mit 120.96(14) jedoch etwas verkleinert. Dies ist auf Packungseffekte zurückzuführen.

Durch eine erneute Deprotonierung des Silyl-substituierten Phosphoniumsalzes **99a-I** konnte die Zielverbindung, das Silyl-substituierte Ylid **100a**, gewonnen werden. Als Base erwies sich zunächst KO*t*Bu als praktikabel, das Produkt **100a** konnte in Ausbeuten von 82 % als oranger Feststoff isoliert werden. Zu Problemen kam es hier aufgrund der Bildung von Triphenylphosphanoxid als Verunreinigung, vermutlich aufgrund einer Nebenreaktion des entstehenden *tert*-Butanols mit dem Edukt **99a-I** oder dem Produkt **100a**, beispielsweise durch eine Alkoholyse des Ylids.^[133] Es gelang nicht das Triphenylphosphanoxid mit Standardverfahren wie Auswaschen, Ausfällen oder Umkristallisieren aus dem Produkt zu entfernen. Daher wurde die von *Batesky et al.* beschriebene Methode verwendet, Triphenylphosphanoxid-Verunreinigungen durch Komplexierung mit der Lewis-Säure Zinkchlorid zu entfernen (**Schema 39**).^[134]

Schema 39: Komplexbildung von Triphenylphosphanoxid und Zinkchlorid.

Die Reaktion fand als Zwei-Phasen-Reaktion in Toluol statt. Durch die geringe Löslichkeit des Zinkchlorids konnte ausgeschlossen werden, dass die Chloride zu einer Eliminierung der TMS-Gruppe führen. Da auch der gebildete Komplex in Toluol unlöslich ist, konnten alle Verunreinigungen durch Filtration abgetrennt werden.

Durch die Vermeidung einer Alkoholat-Base wurde die Bildung von Triphenylphosphanoxid verhindert und auf den zusätzlichen Aufreinigungsschritt konnte verzichtet werden. Als alternative Base wurde NaHMDS gewählt. Alle entstandenen Nebenprodukte konnten durch Filtration abgetrennt werden. Beim Verdampfen des Lösemittels erwies sich gegen Ende die Verwendung eines Ultraschallbads als notwendig, damit letzte Lösemittelrückstände entfernt wurden und sich der immer viskoser werdende Rückstand zuverlässig verfestigte. Nach dieser Methode betrug die Ausbeute herausragende 97 % und lag nochmals deutlich über der ebenfalls schon guten Ausbeute bei der Verwendung von KOtBu als Base.

Das Produkt **100a** war zwar bereits literaturbekannt, [135] konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch erstmals in der $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Verschiebung beträgt δ = 13.4 ppm und ist damit im Vergleich zu der im Ylid **98a** in Richtung tieferes Feld verschoben, was eine geringere Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte des freien Elektronenpaares am ylidischen Kohlenstoffatom und dem kationischen Phosphoratom zeigt. Diese verringerte Wechselwirkung wiederrum ergibt sich

aus einer Wechselwirkung zwischen dem ylidischen Kohlenstoffatom und der TMS-Gruppe. Es handelt sich dabei um negative Hyperkonjugation. In 29 Si 1 H $^{-}$ NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann ein Signal bei δ = -7.45 ppm beobachtet werden.

Das noch nicht in der Literatur beschriebene Toly-substituierte Ylid **100b** wurde ebenfalls durch Deprotonierung des vorrausgehenden Silyl-substituierten Phosphoniumsalzes **99b-l** durch KO*t*Bu gewonnen. Die Ausbeute an orangem Feststoff betrug hier nur 56 %, vermutlich aufgrund stärkerer Verluste durch die Triphenylphosphanoxid bildende Nebenreaktion. Das Triphenylphosphanoxid wurde auch hier durch die Verwendung von Zinkchlorid abgetrennt. Da die erzielte Menge an **100b** ausreichend für alle weiteren Studien war, fand keine weitere Optimierung der Darstellung von **100b** statt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen geringere Unterschiede. In der 1 H-NMR-Spektroskopie ergibt sich erwartungsgemäß ein zusätzliches Signal für die Methylgruppe in *para*-Position, erneut ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^7J_{PH}=1.7$ Hz, bei einer Verschiebung von $\delta=2.10$ ppm in C_6D_6 . Im 13 C-NMR-Spektrum zeigt sich ein Signal dieser Methylgruppe Gruppe (s, $\delta=21.1$ ppm), ein Signal des ylidischen Kohlenstoffatoms (d, $\delta=22.0$ ppm, $^1J_{PC}=95.8$ Hz) und ein Signal der TMS Gruppe (s, $\delta=3.79$ ppm). Das Phosphoratom ergibt in 31 P{ 1 H}-NMR-spektroskopischen Studien ein Singulett bei $\delta=13.4$ ppm. Hier ist erneut eine, im Vergleich zum nicht Silyl-substituierten Ylid **98b**, Verschiebung in Richtung tieferem Feld aufgrund negativer Hyperkonjugation zu beobachten. Die Verschiebung in 29 Si{ 1 H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen beträgt $\delta=-7.71$ ppm.

Die Verbindungen **100a** und **100b** konnten durch das langsame Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung des jeweiligen Ylids **100a** oder **100b** in Pentan auf -80 °C kristallisiert und ihre bisher nicht bekannten Molekülstrukturen im Einkristall röntgenkristallstrukturanalytisch untersucht werden (**Abbildung 11**). Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/c und bilden orange (**100a**) oder gelbe (**100b**) Kristalle.

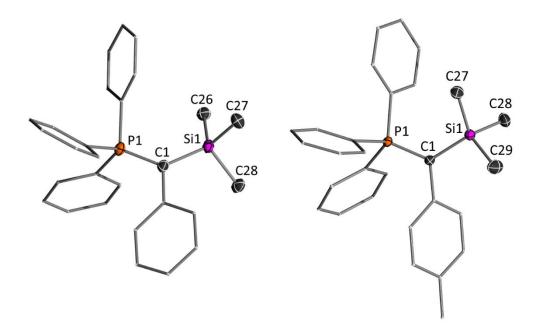


Abbildung 11: Molekülstrukturen im Einkristall der Verbindungen **100a** (links) und **100b** (rechts) im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht werden Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): **100a:** P1–C1 1.6992(19), Si1–C1 1.871(2), Si1–C26 1.879(2), Si1–C27 1.884(2), Si–C28 1.881(2), P1–C1–Si1 123.77(11), C2–C1–P1 116.38(14), C2–C1–Si1 118.51(13). **100b:** P1–C1 1.6904(12), Si1–C1 1.8383(12), Si1–C27 1.8751(14), Si1–C28 1.8832(15), Si–C29 1.8740(15), P1–C1–Si1 125.36(7), C(2)–C(1)–P(1) 116.16(9), C(2)–C(1)–Si(1) 118.38(8).

Die Summe der Bindungswinkel um das zentrale Kohlenstoffatom C1 beträgt in beiden Fällen mit 358.7(4)° (100a) und 359.9(2)° (100b) nahezu 360° und zeigt somit in beiden Fällen, übereinstimmend mit den Erwartungen für ein sp²-hybridisiertes, ylidisches Kohlenstoffatom, eine planare Umgebung. Aufgrund der ylidischen Bindungssituation zwischen P1 und C1 ist die P1-C1 Bindung im Vergleich zu den Phosphoniumsalzen 99a-I und 99b-I in beiden betrachteten Verbindungen verkürzt. In Verbindung 100a beträgt sie 1.6992(19) Å, in der para-Methyl-substituierten Verbindung 100b ist die Bindung mit 1.6904(12) Å noch etwas kürzer. Die P1-C1 Bindungslängen sind länger als in unstabilisierten Yliden, aber dennoch kürzer als in mesomeriestabilisierten Yliden, wie beispielsweise in Sulfonyl-substituierten Systemen. [136] Die beobachteten Bindungslängen sind mittels Stabilisierung durch negative Hyperkonjugation zu erklären. Elektronendichte des ylidischen Kohlenstoffatoms wird in ein antibindendes Molekülorbital einer Si-Me Bindung doniert. Die dadurch zu erwartende Verkürzung der C1-Si1 Bindung im Vergleich zu den Phosphoniumsalzen 99a-I und 99b-I tritt ebenfalls auf. In 100a beträgt diese Bindungslänge 1.871(2) Å, in Verbindung 100b 1.8383(12) Å. Zur Optimierung der negativen Hyperkonjugation wäre eine rechtwinklig zur P1-C1-Si1 Ebene ausgerichtete Si1-Me Bindung zu erwarten, welche über dies hinaus verlängert sein sollte. In Verbindung 100a kann jedoch lediglich die Si1-C27 Bindung mit einem Winkel von 70.5(1)° zur P1-C1-Si1 Ebene und einer Bindungslänge von 1.884(2) Å beobachtet werden. Diese ist zwar geringfügig länger als im Silyl-substituierten Phosphoniumsalz **99a-I**, jedoch nicht länger als die anderen Si1–C Bindungen in der TMS-Gruppe der gleichen Verbindung. Deutlicher zeigt sich der Effekt der negativen Hyperkonjugation auf die TMS-Gruppe in Verbindung **100b**. Der Winkel zwischen der Si1–C28 Bindung und der P1–C1–Si1 Ebene ist mit 79.4(1)° wesentlich näher als an den idealen 90° als in Verbindung **100a**. Die Bindungslänge von 1.8832(15) Å ist dabei sowohl eindeutig gegenüber den anderen Si1–C Bindung in der TMS-Gruppe als auch gegenüber der entsprechenden Bindung in Verbindung **99b-I** verlängert.

Die Ausbeuten der Darstellung Silyl-substituierter Ylide über den gesamten Reaktionsweg betrugen, in Bezug auf das eingesetzte PPh₃, bemerkenswerte 84 % für **100a** und deutlich geringere 40 % für **100b**. Es ist jedoch zu vermuten, dass eine Optimierung der Darstellung von **100b**, analog zu der von **100a**, ebenfalls zu sehr guten Ausbeuten führen wird. Eine Darstellung von **100a** ist auch ohne die Isolierung aller Zwischenstufen möglich. In diesem Fall konnte das Silyl-substituierte Ylid **100a** in einer Ausbeute von 80 % gewonnen werden.

3.2 Ylid-substituierte Phospheniumkationen

Aus dem Silyl-substituierten Ylid **100a** und Phosphortrichlorid oder einem Dichlorphosphan wurde nach der von *Schmidpeter et al.*^[29] beschriebenen Verfahrensweise, in einer Kondensationsreaktion das Bisylid-substituierte Phospheniumkation **41-CI** oder eines der Silyl-substituierten Monochlorophosphane **102a** oder **102b** gewonnen (**Schema 40**). Letztere wurden im Anschluss in die korrespondierenden Phospheniumkationen **103a** oder **103b** überführt. DFT-Berechnungen der Wiberg-Bindungs-Indizes sowie NBO-Analysen zeigen, dass die Phospheniumkationen am besten mit den in **Schema 40** gezeigten Resonanzstrukturen zu beschreiben sind. Im Folgenden werden in der Regel jedoch nur die Darstellungsformen mit einer am zweifach koordinierten Phosphoratom lokalisierten positiven Ladung verwendet, um ihren kationischen Charakter und ihre Reaktivitäten zu repräsentieren. Berechnungen der natürlichen Ladungen bestätigen die positiven Ladungen an den Phosphoratomen und die negativen an den ylidischen Kohlenstoffatomen. Die geringste positive Ladung von 0.76 weist dabei aufgrund der beiden donierenden Substituenten erwartungsgemäß Verbindung **41** auf, während sie sich Verbindung **103a** und **103b** mit 0.83 und 0.84 nur marginal unterscheiden.

$$\begin{array}{c} PCl_{3} \\ Ph_{3}P \oplus P \oplus PPh_{3} \\ Ph_{3}P \oplus P \oplus PPh_{3} \\ Ph_{3}P \oplus Ph_{3}P \oplus Ph_{3} \\ Ph_{4}Ph \end{array}$$

$$\begin{array}{c} 41\text{-}CI \times = Cl \\ 41\text{-}BF_{4} \times = BF_{4} \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} NaBF_{4} \\ NaBF_{4} \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} PCl_{2} \\ Ph_{3}P \oplus P \\ Ph \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} Ph_{3}P \oplus P \\ Ph \\ \end{array}$$

Schema 40: Darstellung der Phospheniumkationen.

Verbindung **102b** wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben, die Verbindung **102a** ist zwar erwähnt worden, ihre spektroskopischen und analytischen Daten wurden allerdings nicht ausreichend erfasst.^[29] Es gelang im Rahmen dieser Arbeit beide Verbindungen in Ausbeuten von über 80 % als gelben (**102a**) oder farblosen (**102b**) Feststoff zu isolieren. Kristalle konnten in beiden Fällen durch das Überschichten gesättigter DCM-Lösungen mit Hexan erhalten werden. Verbindung **102a** bildet intensiv gelbe Kristalle im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁, Verbindung **102b** bildet farblose Kristalle im

monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Beide Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels Multikern-NMR-Spektroskopie sowie der Elementar- und Röntgenstrukturanalyse (**Abbildung 12**) charakterisiert.

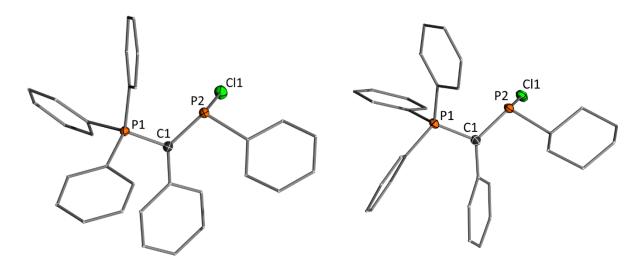


Abbildung 12: Links: Molekülstrukturen der Verbindungen **102a** und **102b** im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht werden Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): **102a:** P1–C1 1.7426(19), C1–P2 1.7424(19), P2–Cl1 2.1914(6), P1–C1–C2 119.91(14), P1–C1–P2 114.00(8), C2–C1–P2 111.73(10), C1–P2–Cl1 107.13(7), Cl1–P2–C26 97.79(6), C1–P2–C26 106.60(9). **102b:** P1–C1 1.7359(14), C1–P2 1.7382(14), P2–Cl1 2.2560(5), P1–C1–C2 117.54(10), P1–C1–P2 114.00(8), C2–C1–P2 126.93(10), C1–P2–Cl1 108.57(5), Cl1–P2–C26 94.18(5), C1–P2–C26 104.20(7).

Die Verbindungen **102a** und **102b** sind anhand ihres charakteristischen Signalmusters in $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektren leicht zu erkennen. Dieses wird von einer Kopplung zwischen den beiden Phosphoratomen geprägt und bildete in beiden Fällen zwei Dubletts. In Verbindung **102a** betragen die Verschiebungen in $CD_{2}CI_{2}$ δ = 131.8 ppm und δ = 24.2 ppm, die Kopplungskonstante betragen für beide Dubletts $^{2}J_{PP}$ = 191.3 Hz. Die Verbindung **102b** weist, besonders für das nicht-ylidische Phosphoratom, Verschiebungen bei tieferem Feld von δ = 160.3 ppm und δ = 23.5 ppm in $CD_{2}CI_{2}$ mit Kopplungskonstanten von $^{2}J_{PP}$ = 166.1 Hz auf. In $^{13}C\{^{1}H\}$ -NMR-spektroskopischen Studien erweisen sich die Signale der ylidischen Kohlenstoffatome als typisch für die betrachteten Ylid-substituierten Chlorophosphane. Durch Kopplungen mit den beiden Phosphoratomen werden diese sowohl in **102a** als auch in **102b** in ein Dublett von Dubletts aufgespalten. In Verbindung **102a** beträgt die Verschiebung δ = 51.4 ppm mit Kopplungskonstanten von $^{1}J_{PC}$ = 103.4 Hz und $^{1}J_{PC}$ = 58.5 Hz, für Verbindung **102b** sind es $^{1}J_{PC}$ = 104.6 Hz und $^{1}J_{PC}$ = 57.8 Hz bei einer Verschiebung von δ = 50.7 ppm.

¹H-NMR-Spektren zeigen nur die unauffälligen Signale der Phenylgruppen im aromatischen Bereich und für Verbindung **102b** auch noch die des Cyclohexylsubstituenten im Bereich zwischen 2.23 ppm und 0.95 ppm. Dies ist auch in vielen der im Folgenden beschriebenen

Verbindungen der Fall. ¹H-NMR-spektroskopische Daten werden daher nur noch diskutiert, wenn in ihnen Auffälligkeiten oder charakteristische Signale vorhanden sind.

Auffällig ist, dass sich die P1–C1 und die C1–P2 Bindungslängen in den Verbindungen **102a** und **102b** nicht voneinander unterscheiden. Obwohl zwischen P1 und C1 ebenfalls ylidische Wechselwirkungen bestehen, sind die P1–C1 Bindungslängen mit 1.7426(19) Å (**102a**) bzw. 1.7359(14) Å (**102b**) gegenüber der entsprechenden Bindung in Verbindung **100a** deutlich verlängert. Da gleichzeitig die C1–P2 Bindungen, deren Längen 1.7424(19) Å (**102a**) und 1.7382(14) Å (**102b**) betragen, länger erwartet wurden, zeigt dies eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen C1 und P2, welche die ylidische Wechselwirkung zwischen P1 und C1 schwächt. Dabei handelt es sich erneut um negative Hyperkonjugationen, welche deutlich ausgeprägter auftritt, als in den Verbindungen **100a** und **100b**. Dies zeigt sich auch in den langen P2–Cl1 Bindungen von 2.1914(6) Å (**102a**) bzw. 2.2650(6) Å (**102b**), welche schon als Momentaufnahme auf dem Weg zur Dissoziation gesehen werden können.^[27]

Die kürzere C1–P2 Bindung, die längere P2–Cl1 Bindung sowie die tieferen NMR-Verschiebungen sprechen dafür, dass in Verbindung **102b** bereits ein größerer kationischer Anteil am Phosphoratom vorhanden ist als in Verbindung **102a**. Dies ist durchaus überraschend, da der Cyclohexylsubstituent einen positiven induktiven Effekt auf das Phosphoratom ausübt, im Gegensatz zum negativen induktiven Effekt des Phenylsubstituenten. Der nur für den Phenylsubstituenten auftretende, positive mesomere Effekt scheint dies mehr als auszugleichen.

In Verbindung **41-CI** liegt bereits ein vom Anion getrenntes Phospheniumkation vor, das Chlorid-Anion wurde dennoch durch das schwächer koordinierende und weniger reaktive BF₄-Anion ausgetauscht. Dies schloß auch geringe Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation aus und umging Nebenreaktionen in späteren Umsetzungen. Der Austausch wurde in einer einfachen Salzmetathese mit Natriumtetrafluoroborat in Acetonitril erreicht. Verbindung **41-BF**₄ konnte in Ausbeuten von 79 % als oranger Feststoff gewonnen werden.

Phospheniumkation 41 konnte, aufgrund des fehlenden heterocyclischen Strukturmotivs, im Gegensatz zu Verbindung 79, nicht mit einer Grenzstruktur beschrieben werden, in der eine negative Ladung am niedervalenten Phosphoratom lokalisiert ist. Es wurde daher angenommen, dass Verbindung 41 stärkere Elektronenakzeptoreigenschaften aufweisen sollte und reaktiver sein sollte als Verbindung 79. Diese Eigenschaften sollten in den einfach Ylid-substituierten Phospheniumkationen 103a und 103b mit einem noch größeren Elektronendefizit noch stärker ausgeprägt sein. Der unterschiedliche Einfluss eines aromatischen oder aliphatischen Substituenten, im Gegensatz zu einem zweiten ylidischen Substituenten am niedervalenten Phosphoratom, sollte untersucht werden.

Die Synthese der Monoylid-substituierten Phospheniumkationen **103a** und **103b** gelang durch die Abstraktion des Chlorides aus den Monochlorophosphanen **102a** und **102b**. Erfolgreiche Abstraktionen konnten in ³¹P{¹H}-NMR-Studien durch die Verwendung von NaBAr^F₄ oder Aluminiumchlorid als Reagenz nachgewiesen werden. NaBAr^{Cl}₄, Natriumtetrafluoroborat, Silbertetrafluoroborat oder Kaliumhexafluorophosphat erwiesen sich für diesen Zweck als ungeeignet. Eine Isolierung der Produkte gelang nur für die Verbindungen **103a-AICI**₄ und **103b-AICI**₄ nach einer Chloridabstraktion bei -78 °C in DCM. Die betrachteten Phospheniumsalze **41-BF**₄, **103a-AICI**₄ und **103b-AICI**₄ konnten alle mittels Multikern-NMR-Spektroskopie sowie der Elementar- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Wie für Phospheniumkationen üblich, [3] zeichnen sich auch die Verbindungen **41-BF**₄, **103a-AlCl**₄ und **103b-AlCl**₄ durch ihre sehr weit tieffeldverschobenen ³¹P{¹H}-NMR-Signale aus. Es zeigt sich ein deutlicher Einfluss des, neben dem ylidischen Substituenten, zweiten Substituenten auf das niedervalente Phosphoratom. Aufgrund der symmetrischen Substitution mit zwei ylidischen Liganden weist Verbindung **41-BF**₄ in CD_2Cl_2 ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP}=165.3$ Hz bei der geringsten Tieffeldverschiebung von $\delta=290.4$ ppm innerhalb der hier betrachteten Reihe auf. Die Verbindungen **103a-AlCl**₄ und **103b-AlCl**₄ zeigen in CD_2Cl_2 Dubletts bei deutlich tieferen Verschiebungen von $\delta=350.9$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP}=123.7$ Hz (**103a-AlCl**₄) und von $\delta=403.1$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP}=100.4$ Hz (**103b-AlCl**₄). Die Verschiebungen der Signale der ylidischen Phosphoratome unterschieden sich mit $\delta=24.7$ ppm (**41-BF**₄), $\delta=25.7$ ppm (**103a-BF**₄) und $\delta=24.8$ ppm (**103b-BF**₄) nur geringfügig. Ihre Kopplungskonstanten entsprachen denen der entsprechenden niedervalenten Phosphoratome.

 13 C{ 1 H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben charakteristische Signale für die ylidischen Kohlenstoffatome. Für Verbindung **41-BF**₄ kann in CD₂Cl₂ ein Dublett von Dubletts von Dubletts bei einer Verschiebung von δ = 97.7 ppm mit Kopplungskonstanten von $^{1}J_{PC}$ = 91.5 Hz, $^{1}J_{PC}$ = 72.0 Hz und $^{3}J_{PC}$ = 20.2 Hz beobachtet werden. Die vergleichsweise geringe Tieffeldverschiebung ergibt sich daraus, dass die stabilisierende Interaktion mit dem niedervalenten Phosphoratom auf zwei ylidische Kohlenstoffatome aufgeteilt ist. Die Verbindungen **103a-AICI**₄ und **103b-AICI**₄ zeigen in CD₂Cl₂ beide ein Dublett von Dubletts. Die Verschiebung beträgt in Verbindung **103a-AICI**₄ δ = 165 ppm mit Kopplungskonstanten von $^{1}J_{PC}$ = 66.8 Hz und $^{1}J_{PC}$ = 62.9 Hz, **103b-AICI**₄ zeige das entsprechende Signal bei einer Verschiebung von δ = 169.0 ppm mit Kopplungskonstanten von $^{1}J_{PC}$ = 69.6 Hz und $^{1}J_{PC}$ = 62.7 Hz.

Das Vorliegen eines BF₄⁻-Anions in **41-BF₄** wird durch charakteristische Verschiebungen von $\delta = -1.10$ ppm in 11 B{ 1 H}-NMR-Spektren und $\delta = -153.5$ ppm in 19 F{ 1 H}-NMR-Spektren bestätigt. In den Verbindungen **103a-AICI**₄ und **103b-AICI**₄ können die Anionen durch Signale

bei δ = 104.0 ppm (**103a-AICI₄**) bzw. δ = 103.8 ppm (**103b-AICI₄**) in ²⁷AI{¹H}-NMR-Spektren beobachtet werden.

Aus den NMR-Daten lässt sich, aufgrund der vergleichsweise hohen Verschiebung in ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, ableiten, dass Verbindung **41-BF**₄, wie erwartet, die höchste Elektronendichte am niedervalenten Phosphoratom aufweist. Gleichzeitig verbleibt, aufgrund der bisylidischen Substitution, auch noch die höchste Elektronendichte an den ylidischen Kohlenstoffatomen, wie an der vergleichsweise niedrigen Verschiebung im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum deutlich wird. Für die Verbindungen **103a** und **103b** ergeben sich die gleichen Trends wie schon in ihren chlorierten Vorstufen 102a und 102b. Das elektronenämste Phosphoratom ist in Verbindung 103b zu beobachten, was an dem nochmals um über 50 ppm in Richtung des tieferen Feldes verschobenen Signals im Vergleich zu Verbindung 103a deutlich wird. Auch hier ist wieder das schon für die Verbindungen 102a und 102b beschriebene Wechselspiel von induktiven und mesomeren Effekten ursächlich. Die unterschiedliche elektronische Situation am niedervalenten Phosphoratom wirkt sich allerdings kaum auf das ylidische Kohlenstoffatom aus, eine verstärkte Übertragung der Elektronendichte vom Kohlenstoff- zum Phosphoratom bleibt aus, wie an den ähnlichen ¹³C{¹H}-NMR-Daten der ylidischen Kohlenstoffatome in Verbindung **103a** und **103b** erkannt werden kann.

Diese Erkenntnisse wurden in der Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt. Verbindung **41-BF**₄ bildete orange Kristalle im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1 (**Abbildung 13**).

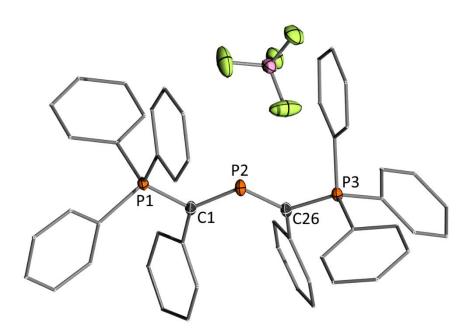


Abbildung 13: Molekülstruktur im Einkristall von Verbindung **41-BF**₄. Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): P1–C1 1.7523(14), P2–C1 1.7216(14), C26–P2 1.7141(14), C26–P3 1.7566(14), P1–C1–P2 113.34(8), P1–C1–C2 116.15(10), C2–C1–P2 130.51(10), C1–P2–C26 111.91(7), P3–C26–P2 112.36(8), P3–C26–C27 116.70(10), C27–C26–P2 130.93(10).

Die Phospheniumkationen aus den Salzen 103a-AlCl₄ und 103b-AlCl₄ konnten auch als 103a-BAr^F₄ und 103b-BAr^F₄ kristallisiert und ihre Molekülstruktur im Einkristall durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abbildung 14). Die Kristallisation erfolgte in beiden Fällen durch das Überschichten gesättigter DCM-Lösungen mit Cyclohexan und es bildeten sich sowohl für 103a-BAr^F₄ als auch für 103b-BAr^F₄ farblose Kristalle. Da unabhängig vom AlCl₄-- oder BAr^F₄-Anion eine klare Trennung vom Phospheniumkation vorlag und somit dessen Struktur nicht beeinflusst worden ist, sollen im Folgenden nur die qualitativ hochwertigeren Strukturen mit den BAr^F₄--Anionen gezeigt und diskutiert werden.

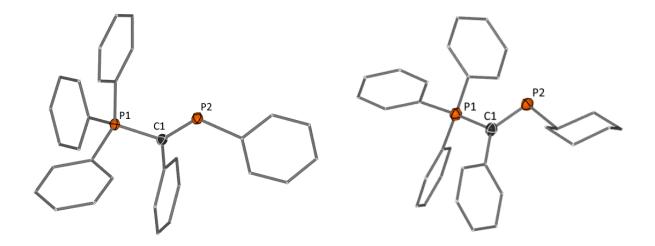


Abbildung 14: Links: Molekülstrukturen der Verbindungen 103a-AICI₄ (links) und 103b-AICI₄ (recht) im Einkristall. Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): 103a-AICI₄: P1-C1 1.7973(17), P2-C1 1.6822(17), C2-C1-P2 129.12(12), C2-C1-P1 114.55(12), P2-C1-P1 116.30(9), C1-P2-C26 108.97(8). 103b-AICI₄: P1-C1 1.799(2), P2-C1 1.681(2), C2-C1-P2 127.59(15), C2-C1-P1 114.21(15), P2-C1-P1 118.18(12), C1-P2-C26 105.08(10).

Aufgrund der Erkenntnisse der NMR-Spektroskopie sowie der Aufteilung der stabilisierenden Wechselwirkung auf zwei ylidische Substituenten wurde erwartet, dass die C1-P2 Bindungslänge der drei hier betrachteten Verbindungen in Verbindung 41-BF4 am längsten ist, während sie sich zwischen 103a-AICI4 und 103b-AICI4 aufgrund der ähnlichen ¹³C{¹H}-NMR-Signale nur geringfügig unterscheidet. Diese Überlegungen können durch die hier dargestellten Resultate bestätigt werden. Die durchschnittliche C1-P2 / C26-P2 Bindungslänge von 1.7179(14) Å in Verbindung 41-BF₄ ist deutlich länger als die innerhalb ihrer Fehler identischen Bindungslängen von 1.6822(17) Å für Verbindung 103a-AICI4 und 1.681(2) Å für Verbindung 103b-AlCl₄. Die letzteren beiden Bindungslängen sind im Vergleich zu ihren chlorierten Vorstufen verkürzt, dies ist aufgrund des höheren Elektronenmangels am niedervalenten Phosphoratom in den Phospheniumkationen jedoch ebenfalls erwartbar gewesen. Aus der Aufteilung der Wechselwirkung in Verbindung 41-BF4 resultiert auch eine höhere verbleibende Elektronendichte an den ylidischen Kohlenstoffatomen. Dies wiederrum ergab die Erwartung einer kürzeren C1-P1 Bindungslänge in Verbindung 41-BF4 als in den beiden anderen betrachteten Verbindungen 103a-AICI4 und 103b-AICI4. Mit einer durchschnittlichen C1-P1 / C26-P3 Bindungslänge von 1.7545(14) Å ist diese Bindung in Verbindung 41-BF4 auch tatsächlich am kürzesten. In 103a-AICI4 ist die Bindungslänge auf 1.7973(17) Å und in 103b-AlCl₄ auf 1.799(2) Å ausgedehnt. 103a-AlCl₄ und 103b-AlCl₄ weisen erneut innerhalb ihrer Fehler eine identische Bindungslänge auf, welche sowohl gegenüber 102a als auch gegenüber 102b deutlich verlängert ist. Begründet ist dies in der stärkeren Wechselwirkung zwischen C1 und P2, welche die Wechselwirkung zwischen C1 und P1 verringert. Entsprechend der ³¹P{¹H}-NMR-Verschiebungen wurde eine stärkere positive

Wechselwirkung zwischen dem niedervalenten Phosphoratom und dem Phenyl-Substituenten in 103b-AlCl₄ als mit dem Cyclohexyl-Substituenten in 103a-AlCl₄ erwartet. Dem folgend kann ein P2-Ph Abstand von 1.8079(22) Å in 103b-AlCl₄ beobachtet werden, während der P2-Cy Abstand in 103a-AlCl₄ mit 1.8507(26) Å deutlich größer ist. Beide Abstände sind jedoch aufgrund verstärkter Wechselwirkungen mit dem benachbarten Phosphoratom deutlich kürzer als in ihren chlorierten Vorstufen 102a und 102b.

Durch den Wechsel von einer dreifachen Koordination und einer sp³-Hybridisierung des Phosphoratoms P2 in den Verbindungen 102a und 102b zu einem nur zweifach koordinierten niedervalentem Phosphoratom mit sp²-Hybridisierung in den Verbindungen 103a-AlCl₄ und 103b-AlCl₄, wurde eine Aufweitung des C1–P2–R Winkels erwartet. Diese fällt jedoch nur sehr gering aus, zwischen 102a und 103a-AlCl₄ findet eine Aufweitung von 106.6(1)° zu 109.0(1)° statt, zwischen 102b und 103b-AlCl₄ eine von 104.2(1)° auf 105.1(1)°. Die geringe Aufweitung liegt an den bereits sehr großen Bindungswinkeln in den Verbindungen 102a und 102b aufgrund sterischer Effekte. Das nicht die für ein sp²-hybridisiertes System idealen Winkel von 120° erreicht werden, liegt an Abstoßungen zwischen dem freien Elektronenpaar und den Bindungen. In Verbindung 41-BF₄ wird aufgrund der beiden sterisch anspruchsvollen Ylid-Substituenten ein größerer Winkel von 111.9(1)° beobachtet.

Die in Verbindung **103a-AICI**⁴ gegenüber **103b-AICI**⁴ leicht verringerten Akzeptoreigenschaften wurden mit mesomeren Effekten des Phenylrings in **103a-AICI**⁴ erklärt. Dieser sollte folglich in der P–C–P-Ebene liegen, um eine Wechselwirkung der Molekülorbitale zu ermöglichen. In der Molekülstruktur zeigt er sich jedoch um 20.7(2)° gegenüber der Ebene verdreht. Dies schließt eine mesomere Wechselwirkung, besonders in Lösung, nicht vollständig aus, zeigt jedoch, dass diese nur schwach gewesen sein konnte.

Die spektroskopischen Befunde zeigen deutlich, dass der nicht-ylidische Substituent in Monoylid-substituierten Phospheniumkationen die Wechselwirkung zwischen niedervalentem Phosphoratom und ylidischem Liganden nicht beeinflusst hat. Die Unterschiede am Phosphoratom liegen allein im zweiten Liganden begründet. Bezüglich des Akzeptorverhaltens sollte Kation 41-BF $_4$ der deutlich schwächste π -Akzeptor sein, da sein Elektronendefizit am geringsten ist, gefolgt von Kation 103a-AlCl $_4$. Kation 103b-AlCl $_4$ sollte aufgrund der spektroskopischen Befunde der stärkste π -Akzeptor sein.

Um diese Befunde zu untermauern und weitere Einblicke in die elektronischen Eigenschaften von Phospheniumkationen zu erhalten, wurden von H. Steinert in unserer Arbeitsgruppe Berechnungen zu den Molekülorbitalen der Verbindungen 41-BF₄, 103a-AlCl₄, 103b-AlCl₄ sowie als Referenz zu einem NHP durchgeführt (Abbildung 15).

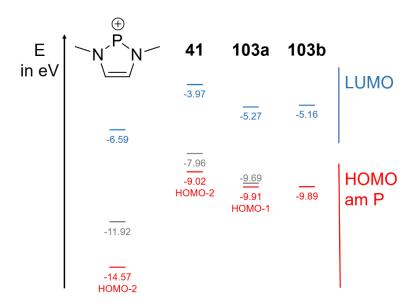


Abbildung 15: Berechnete HOMO- und LUMO-Orbitalenergien der Phospheniumkationen **41**, **103a** und **103b** sowie eines NHPs als Referenz.

Bei den LUMOs handelt es sich in allen betrachteten Verbindungen um die unbesetzten p-Orbitale, die am niedervalenten Phosphoratom lokalisiert sind. Die HOMOs sind hingegen häufig über die Substituenten delokalisierte Orbitale mit π-Symmetrie, welche zu einem erheblichen Anteil am ylidischen Kohlenstoffatom lokalisiert sind. Einzig in Kation 103b ist das HOMO am niedervalenten Phosphoratom lokalisiert. Die am Phosphoratom lokalisierten HOMOs wurden für die anderen Verbindungen ebenfalls ermittelt, da dies die relevanten Orbitale zur Betrachtung der elektronischen Eigenschaften von Phospheniumkationen sind. Aufgrund der stärkeren π-Donoreigenschaften von Yliden, im Vergleich zu stickstoffbasierten Substituenten, liegt das LUMO im NHP am niedrigsten und weist somit die stärksten π-Akzeptoreigenschaften auf, obwohl das niedervalente Phosphoratom an zwei donierende Atome gebunden ist. Innerhalb der Serie der Ylid-substituierten Phospheniumkationen fällt das bisylidische Kation aus Verbindung 41-BF4 durch sein energetisch hoch liegendes LUMO und somit schwachen π-Akzeptoreigenschaften auf. Diese Resultate sind im Einklang mit dem spektroskopischen und analytischen Befunden. Die Kationen der Verbindungen 103a-AICI4 103b-AlCl₄ unterscheiden sich nur geringfügig, und mit den etwas stärkeren π-Akzeptoreigenschaften für 103a. Dieses Ergebnis spiegelt nicht die Erkenntnisse aus den analytischen und spektroskopischen Untersuchungen wider. Aufgrund des geringen Unterschiedes kann dies durch Ungenauigkeiten in den Rechnungen erklärt werden.

Die Darstellungen der Phospheniumkationen sind zu Beginn des Kapitels kurz beschrieben worden, doch es ist lohnenswert, sich diese nochmal im Detail anzuschauen, da sich daraus weitere Erkenntnisse zu Phospheniumkationen ableiten lassen. Im Gegensatz zu den Monoylid-substituierten Phospheniumkationen 103a-AICI₄ und 103b-AICI₄, wurde das Phospheniumsalz 41-CI direkt aus der Reaktion von 100a mit PCI₃ gewonnen. Dabei bildete

sich zunächst ebenfalls das Monoylid-substituiertes Zwischenprodukt **104** (**Schema 41**), welches als gelber Feststoff aus der Toluol-Lösung ausfiel und erst in einer Zweiphasenreaktion, einer zweiten Chlorosilaneliminierung, über das weitere Zwischenprodukt **105** zum Produkt **41-CI** reagierte.

Schema 41: Reaktionsweg der Darstellung von 41-CI.

Beide Zwischenprodukte konnten während der Reaktion in $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR Studien beobachtet werden, es konnte jedoch keines davon isoliert werden. Verbindung **104** zeigt sich durch zwei Dubletts in CD_2CI_2 mit Verschiebungen von $\delta=170.1$ ppm und $\delta=20.2$ ppm, beide Dubletts weisen dabei eine Kopplungskonstante von $^2J_{PP}=229.3$ Hz auf. War nach Beendigung der Reaktion noch **104** als Verunreinigung im Produkt **41-CI** vorhanden, so konnte dieses durch Zugabe von weiterem **100a** vollständig umgesetzt werden. Verbindung **105** zeigt sich in $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektren in CD_2CI_2 , durch ein erstes Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta=110.1$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{PP}=201.1$ Hz und $^2J_{PP}=40.3$ Hz, einem zweiten Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta=28.3$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{PP}=40.3$ Hz und $^4J_{PP}=5.8$ Hz sowie einem dritten Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung $\delta=24.2$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{PP}=201.1$ Hz und $^4J_{PP}=5.8$ Hz. **105** zerfiel unter Abspaltung von CISiMe₃ langsam in Verbindung **41-CI**. Wurde Verbindung **105** als Verunreinigung in Verbindung **41-CI** beobachtet, so lag eine zu kurze Reaktionsdauer vor. Durch eine längere Reaktionszeit konnte das Gemisch in sauberes **41-CI** überführt werden.

Auch die Abstraktion der Chloride aus den Verbindungen **102a** und **102b** in DCM erschien auf den ersten Blick trivial, es war jedoch fundamental wichtig, auf die Konzentration der Reaktionslösung, die Temperatur und die Reinheit der verwendeten Stoffe zu achten. Aufgrund der hohen Reaktivitäten der Verbindungen **103a** und **103b** waren Aufreinigungen der Verbindungen nahezu unmöglich, diese mussten daher bereits sehr sauber aus den Reaktionen hervorgehen. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, fanden die Abstraktionen daher

bei -78 °C statt. Bei diesen Temperaturen lösten sich die Edukte 102a und 102b nur noch schlecht in DCM, daher sollten diese nicht, in der noch schlechter löslichen, kristallinen Form verwendet werden. Kristalline Edukte verlängerten die Reaktionszeiten unverhältnismäßig. In ausreichend großer Verdünnung waren die Verbindungen 103a-AICI4 und 103b-AICI4 in DCM-Lösungen bei Raumtemperatur für mehrere Tage stabil. In höheren Konzentrationen waren die Phospheniumkationen bei Raumtemperatur jedoch zu reaktiv. Dies stellte insbesondere beim Verdampfen des Lösemittels zur Isolierung der Phospheniumkationen ein Problem dar, da mit sinkender Lösemittelmenge die Konzentration der Phospheniumkationen selbstverständlich kontinuierlich anstieg. Das Lösemittel wurde daher bei -78 °C verdampft. Auch beim erneuten Lösen der als Feststoff vorliegenden Phospheniumkationen kam es während des Lösevorgangs zu lokal sehr hohen Konzentrationen. Um Zerfallsreaktionen der Phospheniumkationen zu vermeiden, wurde zum erneuten Lösen stets auf mindestens -20 °C gekühltes Lösemittel verwendet und die Lösung rasch durchmischt. Solch eine konzentrationsabhängige Stabilität wurde für Phospheniumkationen auch schon vorher beobachtet und in der Literatur beschrieben. [137] Im Feststoff waren die Phospheniumkationen ebenfalls nicht stabil und zerfielen langsam. Sie wurden daher bei -20 °C gelagert. Neben der Temperatur und der Konzentration war darauf zu achten, dass im verwendeten Aluminiumchlorid keine typischen Eisen(III)chlorid Verunreinigungen, erkennbar an einer gelblichen Verfärbung, vorhanden waren. Eine Abstraktion des Chlorids in Reaktionen mit bewusst zugefügten Eisen(III)chlorid, um dessen Einfluss zu untersuchen, scheiterten.

Fand die Abstraktion der Chloride bei Raumtemperatur statt, ergaben sich verschiedene Nebenreaktionen, welche, um weitere Einsicht in die Reaktivitäten der Phospheniumkationen zu erhalten, genauer untersucht wurden.

Als eine erste mögliche Nebenreaktion kam die Bildung von Phosphenium-Chlorophosphan-Adukten in Frage, welche entweder über eine koordinative P–P oder P–Cl Bindung verbrückt waren (**Schema 42**). In dieser Reaktion reagierten die Phospheniumkationen im Verhältnis 2:1 mit AlCl₃. Bewusst in dieser Stöchiometrie durchgeführte Reaktionen bestätigten durch 31 P{ 1 H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung der vermuteten Adukte. Die Verbindung **103b-AlCl**₄ ergab, im Gegensatz zu Verbindung **103a-AlCl**₄, das klarere Bild in diesen Umsetzungen. Das in CD₂Cl₂ erhaltene Signalmuster in 31 P{ 1 H}-NMR-Spektren mit einem breiten Signal bei einer Verschiebung von δ = 227.2 ppm und einem Dublett bei einer Verschiebung von δ = 23.9 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2 J_{PP} = 148.7 Hz spricht für die Bildung des über eine P–Cl Bindung verbrückten Adukts **106b**. Aufgrund schneller Übertragungen (relativ zur NMR Zeitskala) des Chlorosubstituenten zwischen den beiden zentralen Phosphoratomen, konnte nur ein breites Signal statt eines klar definierten Dubletts beobachtet werden. Das Signal der außen liegenden Phosphoratome spaltete sich in das beschriebene Dublett auf.

Der Umsatz von **102a-AICI**₄, mit einem halben Äquivalent AICI₃, ergab ein komplexeres ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum, welches das Vorliegen von drei unterschiedlichen Verbindungen zeigt. Zwei davon ähnelten sich in ihrem Signalmuster sehr stark, so dass davon ausgegangen wurde, dass diese beiden beobachteten Verbindungen Diastereoisomere sind. Das Signalmuster der dritten Verbindung ähnelte dem von Verbindung **106b**. Die Beobachtungen wurden durch das Vorliegen der Verbindungen **106a**, *R*,*R*-107 und *R*,*S*-107 sowie deren Enantiomeren (nicht dargestellt) im Gleichgewicht erklärt.

Schema 42: Reaktion der Monoylid-substituierten Chlorophosphane **102a** und **102b** mit nur einem halben Äquivalent AlCl₃.

Der Verbindung **106a** kann in CD_2Cl_2 ein Dublett bei einer Verschiebung von δ = 150.1 ppm sowie ein Dublett bei einer Verschiebung von δ = 24.3 ppm, beide mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{PP}$ = 185.2 ppm, zugeordnet werden (**Abbildung 16**).

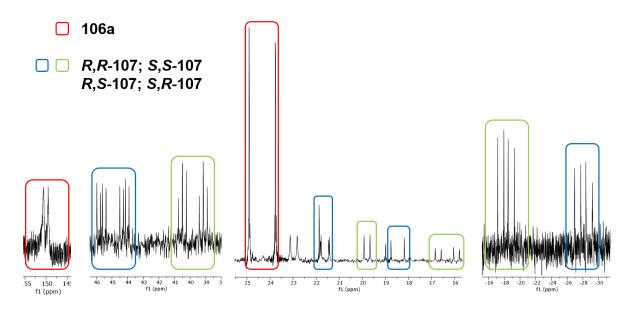


Abbildung 16: Auszüge aus dem ³¹P-NMR-Spektrum, welches die Verbindungen **106a** (rot umrandet), *R*,*R*-107 bzw. *S*,*S*-107 und *R*,*S*-107 bzw. *S*,*R*-107 (grün bzw. blau umrandet) zeigt.

Eine weitere Verbindung ergibt ein Dublett von Dubletts von Dubletts mit Kopplungskonstanten von ${}^{1}J_{PP} = 238.8 \text{ Hz}$, ${}^{2}J_{PP} = 58.2 \text{ Hz}$ sowie ${}^{3}J_{PP} = 37.5 \text{ Hz}$ bei einer Verschiebung von δ = 44.9 ppm. Zu der gleichen Verbindung gehört weiterhin ein Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta = 21.6$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{PP} = 58.2$ Hz und $^3J_{PP} = 5.3$ Hz sowie ein zweites Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von δ = 18.5 ppm mit Kopplungskonstanten von ${}^{2}J_{PP} = 131.7$ Hz und ${}^{3}J_{PP} = 37.5$ Hz. Abschließend gehört zu dieser Verbindung noch ein viertes Signal, wie das erste ein Dublett von Dubletts von Dubletts, bei einer Verschiebung von $\delta = -28.1$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^{1}J_{PP} = 238.8$ Hz, $^2J_{PP} = 131.7$ ppm und $^3J_{PP} = 5.3$ Hz. Bei dieser Verbindung handelte es sich um ein Diastereoisomer der Verbindung 107. Welches Diastereoisomer diesem Signalsatz zuzuordnen ist, war jedoch nicht genau bestimmbar. Zu dem anderen Diastereoisomer gehörte der letzte, leicht unterschiedliche Signalsatz. Die Verschiebung des ersten Dublett von Dubletts von Dubletts beträgt δ = 39.8 ppm mit Kopplungskonstanten von ${}^{1}J_{PP}$ = 217.0 Hz, $^2J_{PP}$ = 41.1 Hz und $^3J_{PP}$ = 40.4 Hz. Das zweite Signal weist den größten Unterschied zum vorherigen Signalsatz auf, es handelte sich nur noch um ein einfaches Dublett und nicht mehr um ein Dublett von Dubletts. Im vorherigen Signalsatz weist das entsprechende Signal bereits eine geringe Kopplungskonstante von ${}^{3}J_{PP} = 5.3$ Hz auf. Hier scheint diese nun so gering zu sein, dass sie nicht mehr aufgelöst werden kann. Die Verschiebung des Dubletts beträgt δ = 19.8 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{PP}$ = 41.1 Hz. Als drittes Signal ergibt sich, wie im vorherigen Signalsatz, ein Dublett von Dubletts. Die Verschiebung beträgt δ = 16.3 Hz mit Kopplungskonstanten von ${}^{2}J_{PP} = 128.2 \text{ Hz}$ und ${}^{3}J_{PP} = 40.4 \text{ Hz}$. Schlussendlich ist das letzte beobachtete Signal ein Dublett von Dubletts, hier wird erneut eine Aufspaltung weniger als im vorherigen Signalsatz beobachtet. Es handelt sich um das Gegenstück der vorherigen fehlenden Aufspaltung in diesem Signalmuster. Die Verschiebung beträgt δ = -18.2 ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J_{PP}$ = 217.0 Hz und $^2J_{PP}$ = 128.1 Hz.

Wurde zu dem Gemisch aus **106a** und **107** weiteres Aluminiumchlorid zugegeben, so reagierte es weiter zu Phospheniumsalz **103a-AICI**4. Die beschriebenen Verbindungen gaben ein Bild davon, welche vielfältigen Prozesse auch bei der vermeintlich einfachen Chloridabstraktion durch Aluminiumchlorid erfolgen. Als Verunreinigung konnte eine der beschriebenen Verbindungen jedoch nur beobachtet werden, wenn Aluminiumchlorid im Unterschuss verwendet wurde. Um dies sicher zu vermeiden, wurde mit einem leichten Überschuss Aluminiumchlorid gearbeitet. In -78 °C kaltem DCM löste sich das Aluminiumchlorid so schlecht, dass der Überschuss am Ende der Reaktion durch Filtration wieder entfernt werden konnte.

Die am häufigsten in ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen in CD₂Cl₂ beobachteten Nebenprodukte (**Abbildung 17**) konnten nicht alleine durch die Aduktbildungen erklärt werden, daher wurden weitere Nebenreaktionen betrachtet.

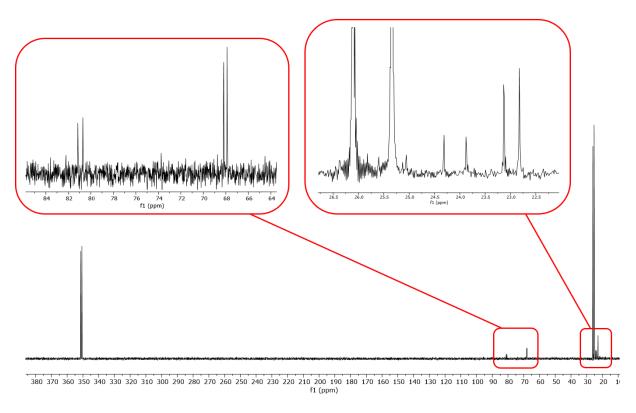


Abbildung 17: ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung **103a-AICI4** mit den beiden am häufigsten beobachteten Verunreinigungen in CD₂Cl₂.

Sowohl in Verbindung 103a-AlCl₄ als auch in Verbindung 103b-AlCl₄ konnten häufig die gleichen zwei Nebenprodukte beobachtet werden. Die Signale dieser Nebenprodukte in

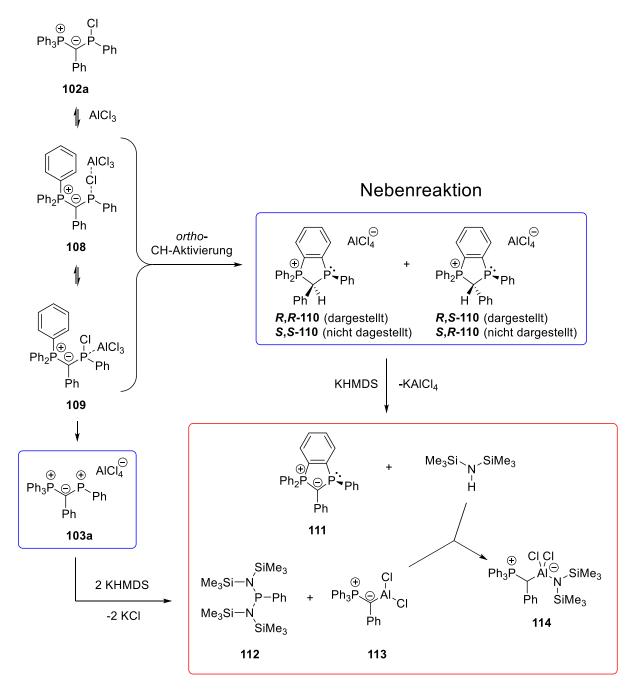
Verbindung 103a bestehen aus je zwei Dubletts von Dubletts. Der erste Signalsatz weist Verschiebungen von δ = 80.9 ppm und δ = 24.1 ppm, jeweils mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP} = 71.8$ Hz, auf. Der zweite Signalsatz weist Verschiebungen von $\delta = 68.1$ ppm und $\delta = 23.0$ ppm, jeweils mit Kopplungskonstanten von $^2J_{PP} = 49.1$ Hz, auf. In **103b-AICI**₄ betragen die Verschiebungen der Signalsätze δ = 98.8 ppm und δ = 25.8 ppm, jeweils mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{PP}$ = 69.1 Hz sowie δ = 97.5 ppm und δ = 24.3 ppm, jeweils mit einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{PP} = 39.9 \text{ Hz}$. In 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen können außerdem je zwei unbekannte Dubletts von Dubletts beobachtet werden, welche für Phosphoniumsalze mit aliphatischem Proton in α-Position typisch sind (in **103a-AICI**₄: $\delta = 4.92$ ppm, ${}^{2}J_{PH} = 11.71$ Hz, ${}^{2}J_{PH} = 5.51$ Hz und $\delta = 4.70$ ppm, ${}^{2}J_{PH} = 16.57$ Hz, $^{2}J_{PH} = 5.91 \text{ Hz}$; in **103b-AICI**₄: $\delta = 4.98 \text{ ppm}$, $^{2}J_{PH} = 12.57 \text{ Hz}$, $^{2}J_{PH} = 5.66 \text{ Hz}$ und $\delta = 4.73 \text{ ppm}$, $^{2}J_{PH} = 19.17 \text{ Hz}, ^{2}J_{PH} = 5.23 \text{ Hz};$). Die Aufspaltungsmuster lassen auf eine Kopplung mit einem zweiten Phosphoratom schließen. Die Nebenprodukte von 103a-AICI4 und 103b-AICI4 sollten folglich ähnlich, aber nicht identisch sein, was dafürsprach, dass diese sich nur durch den Phenyl- bzw. Cyclohexylsubstituenten unterschieden, welcher folglich in der Struktur des Nebenprodukts enthalten sein musste. Aufgrund bekannter Reaktivitäten Phospheniumkationen, dem stark Lewis-aziden Charakter sowie dem Einsatz in zum Beispiel Friedel-Crafts-Alkylierungen[138] von Aluminiumchlorid und den beschriebenen NMRspektroskopischen Befunden, wurden als nächste Nebenreaktionen ortho-CH-Aktivierungen angenommen (Schema 43). Die als Zwischenprodukte in den Chloridabstraktionen aufgetretenen Verbindungen 108, 109 und ihre Cyclohexyl-substituierten Analoga sollten für die ortho-CH-Aktivierung deutlich empfänglicher gewesen sein als das Produkt 103a-AICI4. Dies diente als Erklärung dafür, dass die Nebenprodukte zwar aus den Reaktionen hervorgegangen sind, die Verbindungen 103a-AICI4 und 103b-AICI4 jedoch unter den beschriebenen Bedingungen stabil waren. Die Annahme von ortho-CH-Aktivierungen lieferte des Weiteren eine Erklärung dafür, warum die Nebenprodukte nicht aus den Reaktionen bei -78 °C hervorgingen. In den ortho-CH-Aktivierung wurde in einem Übergangszustand die Aromatizität des aktivierten Phenysubstituenten aufgehoben. Dieser Schritt benötigte eine hohe Aktivierungsenergie, welche bei -78 °C nicht vorhanden war.

Da die beobachteten Nebenprodukte in Verbindung **103a-AICI**⁴ deutlich ausgeprägter waren, wurden hier weitere Studien vorgenommen. Da es nicht gelang die Nebenprodukte gezielt darzustellen oder zu isolieren, um mittels ihrer analytischen und spektroskopischen Daten die Nebenprodukte zweifelsfrei zu identifizieren, wurden folgende Überlegungen angestellt:

Sollte es sich, wie angenommen, bei der Nebenreaktion um eine *ortho*-CH-Aktivierung gehandelt haben, so müsste es sich bei den beobachteten Nebenprodukten um die unterschiedlichen Stereoisomere der diastereoisomeren Verbindungen **110** gehandelt haben. Die Zugabe einer Base zu dem Gemisch aus **103a-AICI**4 und seinen Nebenprodukten, sollte

zu einer Abstraktion der Protonen an den Kohlenstoffatomen zwischen den beiden Phosphoratomen in den unterschiedlichen Stereoisomeren der Verbindung **110** geführt haben. Bei allen in dem Gemisch vorliegenden, phosphorhaltigen Verbindungen, mit Ausnahme des resultierenden Ylids **111**, handelte es sich um ionische Verbindungen. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektren in einem Alkan sollten daher nur das resultierende Ylid **111** als einzige lösliche Verbindung zeigen. Gleichzeitig wäre das resultierende Ylid **111** keine diastereoisomere Verbindung mehr und sollte nur noch einen Signalsatz, bestehend aus zwei Dubletts, zeigen. Genau dies konnte nach einer Deprotonierung mittels KHMDS auch beobachtet werden. In einem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektrum in Hexan konnte ein Dublett bei einer Verschiebung von δ = 41.5 ppm und ein Dublett bei einer Verschiebung von δ = 23.6 ppm beobachtet werden, beide mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP}$ = 239.3 Hz.

Dies schien die Ausgangsüberlegung zu bestätigen.



Schema 43: Nebenreaktion der Chloridabstraktion und folgender Umsatz mit KHMDS. In den blau umrandeten Feldern sind die nach der Reaktion von **102a** mit Aluminiumchlorid vorliegenden Substanzen gezeigt, während im rot umrandeten Feld die Situation nach Zugabe der Base KHMDS dargestellt wird.

Es wurde versucht das Produkt 111 zu kristallisieren, um seine Entstehung zweifelsfrei zu beweisen. Es gelang auch Kristalle zu erhalten, röntgenstrukturanalytische Verbindungen zeigten jedoch, dass es sich dabei nicht um Verbindung 111, sondern um die unerwartete Verbindung 114 handelte (Abbildung 18). Dessen Entstehung war dadurch zu erklären, dass sich in dem Reaktionsgemisch, welches noch immer das Phospheniumsalz 103a-AICI4 enthielt, neben dem Ylid 111 und HMDS als korrespondierende Säure zu KHMDS, die Verbindungen 112 und 113 bildete. HMDS wurde anschließend an Verbindung 113 addiert.

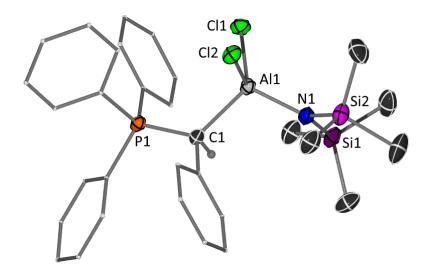


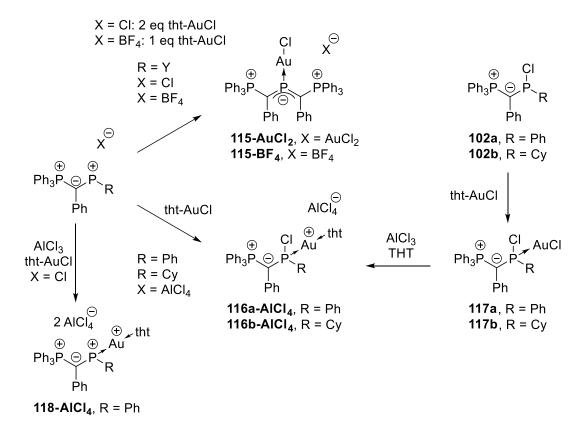
Abbildung 18: Molekülstruktur der Verbindung **114** im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht werden Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome, mit Ausnahme des Protons am C1 Kohlenstoffatom, nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): P1–C1 1.7931(13), Al1–C1 2.0514(14), Cl1–Al1 2.1684(5), Cl2–Al1 2.1784(5), Al1–N1 1.8319(12), N1–Al1–C1 108.56(5), N1–Al1–Cl1 115.16(4), C1–Al1–Cl1 109.44(4), N1–Al1–Cl2 112.15(4), C2–C1–P1 114.39(9), C2–C1–Al1 107.04(9), P1–C1–Al1 125.16(7).

Verbindung **114** bildete farblose Kristalle im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1. Von Interesse war in dieser Verbindung die Frage, ob die C1–Al1 Bindung eine kovalente Bindung ist oder ob es sich um ein Ylid-Aluminium-Addukt handelte. In einer ylidischen Verbindung wäre das Kohlenstoffatom planar umgeben, die P1-C1-Al1 und C2-C1-Al1 Winkel sollten entsprechend 90° betragen. Durch die Koordination an das Aluminiumatom könnten sich diese Winkel zwar leicht vergrößern, doch besonders der große P1-C1-Al1 Winkel schließt elektrostatische Wechselwirkungen ylidischer Art zwischen P1 und C1 aus. Dies zeigt sich auch in der für Ylide zu langen P1–C1 Bindung von 1.7931(13) Å. Die Al1–C1 Bindung ist mit einer Länge von 2.0514(14) Å im Vergleich zu anderen kovalenten Al–C Bindungen verlängert (vgl. 1.97 Å in Al₂Me₆^[139]), dies kann auf sterische Effekte zurückgeführt werden. Die strukturanalytischen Daten lassen folglich eine kovalente Bindungssituation vermuten.

3.3 Metallkomplexe Ylid-substituierter Phospheniumkationen

Nachdem die elektronischen Eigenschaften der Phospheniumkationen **41**, **103a** und **103b** auf gute Donor- und Akzeptoreigenschaften schließen ließen, sollten diese durch die Bildung von Metallkomplexen weiter untersucht werden. Das Interesse lag dabei auf den späten Übergangsmetallen, da diese elektronenreich sind und von der Gruppe um *Gessner* bereits erfolgreiche Katalysen mit Ylid-substituierten Gold- und Palladiumkomplexen beschrieben wurden. [140,141,142] Da die drei betrachteten Phospheniumkationen isolierbar waren, wurde zur Darstellung der Metallkomplexe der in Kapitel 1.2.2 beschriebene Weg A gewählt (zuerst wurde das Phospheniumkation gebildet, dann fand die Komplexbildung statt).

Zunächst wurde die Bildung von Gold(I)-Komplexen untersucht (**Schema 44**).



Schema 44: Bildung von Goldkomplexen.

Die Resultate der Bildung von Goldkomplexen mit den bisylidischen Phospheniumsalzen 41-CI und 41-BF₄ spiegelten die Beobachtungen von *Gudat et al.* bezüglich der Darstellung des Phosphenium-Goldkomplexes 84, der einzigen bisher beschrieben Verbindung dieser Art, aus dem Ylid-substituierten Kation 79, wider (Kapitel 1.2.4).^[104] Aus der Verbindung 41-CI bildete sich mit (tht)AuCl der gewünschte Goldkomplex 115-AuCl₂, mit einer koordinativen Bindung zwischen dem niedervalentem Phosphor- und dem Goldatom. Das (tht)AuCl bildete weiterhin in einer unerwünschten Nebenreaktion mit dem Chlorid-Anion ein Dichloroaurat-Anion. Um in der Reaktion einen vollständigen Umsatz zu erhalten, mussten folglich zwei Äquivalente

(tht)AuCl eingesetzt werden. Ein zweites Goldatom in der Verbindung war jedoch unerwünscht, da es in späteren katalytischen Studien nicht eindeutig wäre, welches Goldatom die katalytisch aktive Spezies darstellt. Außerdem sollte der kostspielige Einsatz goldhaltiger Chemikalien gering gehalten werden. Daher sollte die Nebenreaktion vermieden werden. Dies gelang, indem die gleiche Komplexbildungsreaktion mit Verbindung **41-BF**₄ durchgeführt wurde. Das BF₄⁻-Anion zeigte sich gegenüber einer Reaktion mit (tht)AuCl inert. Aus Verbindung **41-BF**₄ konnte ohne Schwierigkeiten in einer Komplexbildungsreaktion mit (tht)AuCl der Phosphenium-Goldkomplex **115-BF**₄ gewonnen werden. Er zeichnet sich durch ein 31 P{ 1 H}-NMR Signal bei δ = 229.2 ppm aus, was eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta$ = 61.2 ppm gegenüber **41-BF**₄ bedeutet. Da *Gudat et al.* eine ähnliche Differenz zwischen Verbindung **79** und **84** beobachteten, $^{[104]}$ scheint diese Hochfeldverschiebung ein guter Indikator für die Koordination eines Phospheniumkations an ein Goldatom zu sein.

Der Umsatz der Verbindungen 103a und 103b mit (tht)AuCl sollte ebenfalls in Komplexbildungsreaktionen zu den entsprechenden Phosphenium-Goldkomplexen führen. ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen in CD₂Cl₂ zeigen mit Verschiebungen von δ = 83.6 ppm und einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{PP}$ = 92.6 ppm (Reaktion von **103a**) sowie δ = 106.6 ppm und einer Kopplungskonstante von ${}^2J_{PP}$ = 73.2 Hz (Reaktion von **103b**) jedoch um über 200 ppm größere Hochfeldverschiebungen als erwartet. Dies impliziert weitergehende Veränderungen an den niedervalenten Phosphoratomen als eine alleinige Komplexbildung. Es gelang eine Molekülstruktur im Einkristall des Produktes aus der Reaktion von 103a durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung in DCM zu erhalten (Abbildung 19). Diese zeigt das Vorliegen der Verbindung 116a-AICI4, in der zusätzlich zum Goldatom ein Chlorid an das Phosphoratom gebunden war. Dafür fand sich als zweiter Ligand am Goldatom ein tht-Molekül statt des Chlorids wieder. Im Anschluss an die Komplexbildung fand eine Übertragung des Chlorids auf das Phosphoratom statt, die freie Koordinationsstelle am Goldatom wurde durch den THT-Liganden des (tht)AuCl abgesättigt. Die Verbindung 116a-AICI₄ steht nun im Einklang mit den beobachteten ³¹P{¹H}-NMR Verschiebungen. Für den Umsatz von Verbindung 103b mit (tht)AuCl lässt sich aufgrund der vergleichbaren NMR-Daten eine analoge Reaktivität hin zu Produkt 116b-AlCl₄ annehmen.

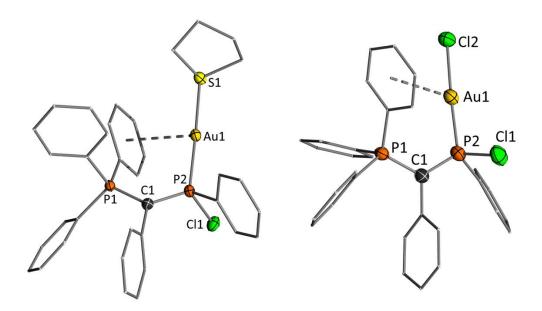


Abbildung 19: Molekülstrukturen der Verbindungen **116a-AICI**₄ (links) und **117a** (rechts) im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht wird nur das Kation gezeigt. Das Gegenion und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): **116a-AICI**₄: P1-C1 1.734(7), P2-C1 1.700(7), Cl1-P2 2.111(2), Au1-P2 2.2601(16), Au1-S1 2.3182(15), C2-C1-P2 120.5(5), C2-C1-P1 115.4(5), P2-C1-P1 123.9(4), P2-Au1-S1 177.90(6). **117a**: P1-C1 1.728(4), P2-C1 1.713(5), Cl1-P2 2.1111(16), Au1-P2 2.2273(11), Au1-Cl2 2.2873(11), C2-C1-P2 121.6(3), C2-C1-P1 117.9(3), P2-C1-P1 120.1(3), P2-Au1-Cl2 176.72(4).

Denkbar wäre auch ein Reaktionsweg gewesen, indem das Phospheniumkation zuerst ein Chlorid vom (tht)AuCl abstrahierte und sich die Verbindung **102a** oder **102b** zurückbildete, an welche in einem zweiten Reaktionsschritt erst das Goldatom koordinierte. Dass die Koordination eines Goldatoms an die Verbindungen **102a** und **102b** möglich ist, zeigten gezielte Umsetzungen dieser Verbindungen mit (tht)AuCl. Aus diesen Reaktionen bildeten sich die Produkte **117a** und **117b**, welche sich in 31 P{ 1 H}-NMR spektroskopischen Untersuchungen in CD₂Cl₂ mit Verschiebungen von δ = 83.5 ppm und einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 98.5 Hz sowie einer Verschiebung von δ = 107.5 ppm und einer Kopplungskonstante von $^{2}J_{PP}$ = 77.0 Hz nur geringfügig von den Verbindungen **116a** und **116b** unterscheiden. Zur eindeutigen Unterscheidung fand die 27 Al{ 1 H}-NMR-Spektroskopie Anwendung, welche nur für die Verbindungen **116a-AlCl**₄ und **116b-AlCl**₄, jeweils ein Signal bei δ = 103.8 ppm zeigt. Aus den Verbindungen **117a** und **117b** konnten, in Anwesenheit von THT, durch Abstraktion eines Chlorids mit Aluminiumchlorid, wieder die jeweils entsprechende Verbindungen **116a** und **116b** gewonnen werden.

Neben der Verbindung 116a konnten zusätzlich die Verbindungen 115-AuCl₂, 115-BF₄ (Abbildung 20) und 117a kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Unabhängig vom Anion, geschah dies, für 115-AuCl₂ und 115-BF₄, durch das Überschichten gesättigter DCM-Lösungen mit Hexan. Verbindung 117a wurde durch die Diffusion von Pentan

in eine gesättigte DCM-Lösung in kristalliner Form gewonnen. Von den Verbindungen **116b** und **117b** konnten keine Kristalle in für die Röntgenstrukturanalyse ausreichender Qualität gewonnen werden. **116a** kristallisiert im orthorombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, **115-AuCl₂** sowie **117a** im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1$ /c und **115-BF₄** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1.

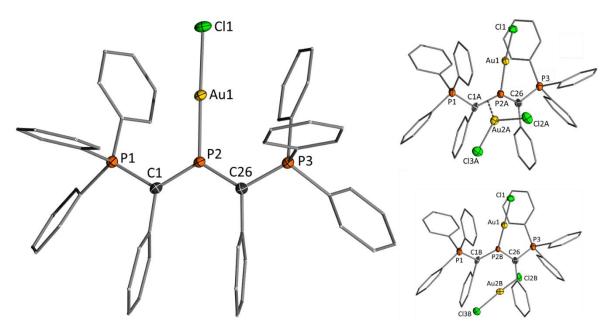


Abbildung 20: Groß: Molekülstrukturen der Verbindung **115-BF**₄ (links) und **115-AuCl**₂ (rechts, oben mit koordiniertem Anion, unten mit freiem Anion) im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht wird nur das Kation gezeigt. Das Gegenion, Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): **115-BF**₄: P1-C1 1.769(3), P3-C26 1.758(3), P2-C1 1.690(3), P2-C26 1.692(3), Au1-P2 2.2129(6), Au1-Cl1 2.2784(7), C2-C1-P2 128.05(19), C2-C1-P1 113.00(19), P2-C1-P1 118.91(15), CC27-C26-P2 123.4(2), C27-C26-P3 116.60(19), P2-C26-P3 119.81(15), C1-P2-C26 117.92(13), C1-P2-Au1 121.54(9), C26-P2-Au1 120.50(9), P2-Au1-Cl1 178.78(2). **115-AuCl**₂, **koordiniert**: P1-C1A 1.813(12), C1A-P2A 1.787(13), C26-P2A 1.694(8), C26-P3 1.745(7), Au1-P2A 2.241(5), Au1-Cl1 2.2781(16), C1A-Au2A 2.189(9), Au2A-P2A 2.348(4), C2-C1A-P2A 122.4(8), C2-C1A-P1 111.0(7), P2A-C1A-P1 117.7(7), C27-C26-P2A 122.7(5), C27-C26-P3 115.35, P2A-C26-P3 119.9(4), C26-P2A-C1A 115.5(5), C26-P2A-Au1 118.6(3), C1A-P2A-Au1 122.1(5). **115-AuCl**₂, **frei**: P1-C1B 1.77(4), C1B-P2B 1.73(5), C26-P2B 1.746(16), C26-P3 1.745(7), Au1-P2B 2.161(14), Au1-Cl1 2.2781(16), C2-C1B-P2B 127(3), C2-C1B-P1 115(3), P2B-C1B-P1 119(3), C27-C26-P2B 130.9(7), C27-C26-P3 115.3(5), P3-C26-P2B 113.8(6), C1B-P2B-C26 113.8(17), C1B-P2B-Au1 125.4(16), C26-P2B-Au1 120.4(8).

Ungewöhnlicherweise zeigt Verbindung 115-AuCl₂ zwei wesentlich unterschiedliche Strukturen als Fehlordnung in einem Kristall auf (Abbildung 20). In der ersten Struktur wird eine side-on-Koordination des Dichloroaurat-Anions an eine der Bindungen zwischen niedervalentem Phosphoratom und einem der ylidischen Kohlenstoffatome vorgefunden. Diese Struktur macht einen Anteil von 74.5 % aus. Die zweite Struktur zeigt ein freies Anion und weist einen Anteil von 25.5 % auf. Dies zeigt eine schwache Wechselwirkung des Dichloroaurat-Anions mit dem Phospheniumkation. Die Verbindung 115-BF₄ lieferte die

hochwertigeren Strukturdaten und zeigte vom Einfluss des Anions freie Kationen. Im Folgenden sollen aufgrund dessen die Bindungslängen und -winkel für Verbindung 115-BF₄ diskutiert werden. Eine Übersicht NMR-spektroskopischer und röntgenstrukturanalytischer Daten der hier betrachteten Verbindungen sowie einiger literaturbekannter Vergleichssubstanzen ist in **Tabelle 1** zusammengestellt.

Tabelle 1: Vergleich der Bindungslängen und -winkel sowie der NMR-Daten der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Phosphenium-Gold(I)-Komplexe untereinander sowie mit Literaturdaten ähnlicher Verbindungen.

Verbindung	δ _{P2} [ppm] ² J _{PP} [Hz]	P1–C1 [Å]	C1-P2 [Å]	P2–Au1 [Å]	Au1–Cl [Å]	P-C-P [°]	P-Au-Cl [°]
84 ^[104]	188.5 65.2	1.755(6) 1.744(6)	1.707(6) 1.721(7)	2.207(2)	2.280(2)		176.5(1)
119 ^[140]	-	1.730(3) 1.734(3)	1,795(3) 1.786(3)	2.2382(8)	2.2953(7)	127.9(2) 122.1(2)	170.76(3)
120[140]	56.1 45.5	1.726(2)	1.779(2)	2.2333(6)	2.3004(7)	120.7(1)	174.69(2)
115-BF ₄	229.2 98.9	1.769(3) 1.758(3)	1.690(3) 1.692(3)	2.2129(6)	2.2784(7)	118.9(2) 119.8(2)	178.78(2)
116a	83.6 92.6	1.734(7)	1.700(7)	2.2601(16)	-	123.9(4)	177.90(6)*
116b	106.6 73.2	-	-	-	-	-	-
117a	83.5 98.5	1.728(4)	1.713(5)	2.2273(11)	2.2873(11)	120.1(3)	176.72 (4)
117b	107.5 77.0	-	-	-	-	-	-

^{*} P-Au-S

Für die Verbindungen 115-BF₄ und 84 (Abbildung 21) wurden die kürzesten P2-Au1 Bindungen erwartet, da aufgrund des kationischen Charakters die π-Rückbindung als deutlich stärker anzunehmen war als in den weiteren Verbindungen. Mit 2.207(2) Å (84) und 2.2129(6) Å (115-BF₄) können für diese Verbindungen auch tatsächlich die kürzesten P2-Au1 Bindungen gefunden werden. Dass Verbindung 84 eine kürzere P2-Au1 Bindung aufweist, ist nicht mit der π -Rückbindung des Goldatoms, sondern dem σ -Donorverhalten des Phospheniumkations zu begründen. Die schwächste π-Rückbindung des Goldatoms zum Phosphoratom wurde in den Verbindungen 116a und 116, aufgrund des fehlenden kationischen Charakters des Liganden erwartet, wobei die π-Rückbindung in Verbindung 116a aufgrund des etwas geringeren Elektronenmangels am Phosphoratom noch leicht schwächer als in Verbindung 116b sein sollte. Von den bekannten, hier betrachteten P2-Au1 Bindungen weist Verbindung 116a mit 2.2601(6) Å auch tatsächlich die deutlich längste dieser Bindungen auf. Verbindung 116b kann aufgrund der fehlenden Strukturdaten nicht verglichen werden. Bei den Verbindungen 117a und 117b handelt es sich um Goldkomplexe Ylid-substituierter Phosphane, welche sich durch ihre hohe Elektronendichte am Phosphor- und Goldatom auszeichnen. Der Vergleich mit den Verbindungen 119 und 120[140] (Abbildung 21) zeigt einen etwas geringeren P2-Au1 Abstand von 2.2273(11) Å in der Verbindung 117a und somit ein

etwas elektronenärmeres Phosphoratom. Dies liegt in den elektronenziehenden Eigenschaften des Chlorsubstituenten am Phosphoratom begründet.

Abbildung 21: Verbindung 84 (links) sowie Neutrale YPhos-Goldkomplexe. [104,140]

In den Verbindungen **116a** und **117a** kann ein geringer Au1-Aren Abstand beobachtet werden. Die Distanz zwischen dem Goldatom und dem *ipso*-Kohlenstoffatom des dem Goldatom nächsten Phenylrings beträgt in Verbindung **116a** lediglich 3.1596(0) Å und in **117a** 3.2172(35) Å und liegt somit innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Eine solche Interaktion wurde im Rahmen von Goldkatalysen bereits diskutiert und schien relevant zur Stabilisierung der katalytisch aktiven Spezies gewesen zu sein. Ein bekanntes Beispiel sind *Echavarrens* Katalysatoren, In denen eine Gold-Arene Wechselwirkung mit dem JohnPhos-Liganden besteht. Die dort beschriebenen Abstände betrugen zwischen 3.03 Å und 3.22 Å. Die hier beobachteten Gold-Aren Abstände weisen vergleichbare Längen auf. Verbindung **116a** ist der erste kationische Goldkomplex mit Ylid-substituiertem Phosphanliganden, in dem eine solche Interaktion zu beobachten ist.

Aufgrund dieser Befunde wurde die Interaktion zwischen dem Goldatom und dem zu ihm nächsten Aren in den Verbindungen 116a-AICI₄ und 117a zusätzlich mittels DFT Rechnungen untersucht. Dabei deuten das HOMO-12 (116a-AICI₄) bzw. das HOMO-16 (117a) ebenfalls auf eine Interaktion hin (Abbildung 22). Eine QTAIM-Analyse zeigt zusätzlich für beide Verbindungen einen bindungskritischen Punkt (bcp) auf der Au–C_{ipso}-Achse. In der kationischen Verbindung 116a-AICI₄ ist diese Interaktion deutlich ausgeprägter als in Verbindung 117a, wie ein Vergleich der Elektronendichten am bindungskritischen Punkt zeigte. In 116a-AICI₄ beträgt diese 1.63·10⁻², während sie in 117a nur einen Wert von 1.37·10⁻² aufweist. Die Eliptizität war in beiden Fällen sehr gering (116a-AICI₄: 0.22; 117a: 0.25), was einen sehr geringen π-Charakter der Interaktion aufzeigt.

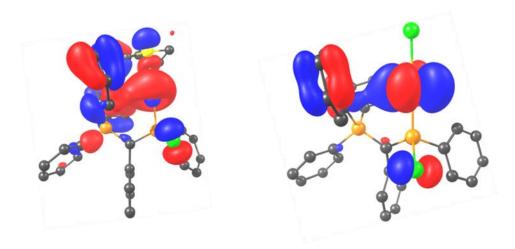


Abbildung 22: Gold-Aren Orbitalwechselwirkungen in den Verbindungen **116a-AICI**⁴ (links: HOMO-12) und **117a** (rechts, HOMO-16).

Neben den Verbindungen 115-AuCl₂ und 115-BF₄ sollten noch weitere Metallkomplexe mit intakten Phospheniumliganden dargestellt werden. Versuche, das verbleibende Chlorid aus den Verbindungen 116a-AICI4 oder 116b-AICI4 zu abstrahieren, blieben erfolglos. Wurde das (tht)AuCl jedoch in Gegenwart eines Überschusses Aluminiumchlorid zu dem Phospheniumsalz **103a** gegeben, kann in *in situ* ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ein breites Signal bei einer Verbindung von δ = 276.3 ppm beobachtet werden. Ein zweites Signal bei einer Verschiebung von δ = 25.5 ppm spaltet in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ${}^{2}J_{PP}$ = 58.6 Hz auf. Dieses zweite Signal lässt auf eine intakte Ylid-substituierte Phosphorverbindung schließen, die hohe Verschiebung des ersten Signals zusätzlich auf ein Phospheniumkation. Als mögliche beobachtete Verbindung verbleibt daher nur der Phosphenium-Goldkomplex 118. Aufgrund der beiden benachbarten positiven Ladungen ist er jedoch zu instabil, um weitere Studien vorzunehmen. Für Verbindung 103b konnte keine äquivalente Beobachtung gemacht werden.

Um eine erneute Übertragung eines anionischen Liganden auf das Phospheniumkation zu vermeiden, sollten, im Vergleich zu Gold, elektronenärmere Metalle der späten Nebengruppen verwendet werden.

Umsätze von **103a** mit Nickel- und Palladiumsalzen (**Schema 45**) scheiterten an der Löslichkeit der Metallsalze in DCM. Die Komplexbildung mit **103a** fand in einer Zwei-Phasen-Reaktion nicht statt und somit verblieben die Edukte. Wurde zur Komplexbildung mit **103a** oder **103b** jedoch der in Dichlormethan deutlich besser lösliche Cyclooctadien-Palladiumdichlorid-Komplex verwendet, zeigte eine unmittelbare Verfärbung zu dunklem Rot eine Reaktion an. $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen sowohl für die Reaktion von **103a** als auch von **103b** dass kein Phospheniumsalz mehr vorliegt. Aus **103a** hatte sich eine Verbindung gebildet, die eine Verschiebung von δ = **78.4** ppm mit einer Kopplungskonstante

von ${}^2J_{PP}$ = 9.2 Hz sowie eine Verschiebung von δ = 17.4 Hz mit derselben Kopplungskonstante aufweist. Ein ähnliches Bild ergab sich für den Umsatz von Verbindung **103b**. Hier zeigt das Produkt eine ${}^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Verschiebung von δ = 110.8 ppm mit einer Kopplung von ${}^2J_{PP}$ = 5.6 Hz und eine Verschiebung von δ = 18.1 ppm, ebenfalls mit derselben Kopplungskonstante.

$$\begin{array}{c} \text{AlCl}_{4}^{\bigodot}\\ \text{a) NiBr}_{2}\\ \text{b) NiCp}_{2}\\ \text{c) PdCl}_{2} \end{array} \begin{array}{c} \text{Ph}_{3}P \overset{\bigodot}{\bigcirc} P\\ \text{Ph}\\ \text{Ph} \end{array} \begin{array}{c} \text{Pd}(\text{PPh}_{3})_{4} \end{array}$$

Schema 45: Reaktionen der Monoylid-substituierten Phospheniumsalze mit Gruppe 10 Metallen.

Aufgrund der Erfahrungen in dieser Arbeit bezüglich der Bildung von Goldkomplexen und der großen Verschiebung in Richtung des höheren Felds war erneut davon auszugehen, dass ein Chlorid vom Metall auf das niedervalente Phosphoratom migrierte und sich die Produkte 122a bzw. 122b gebildet hatten. Dies konnte jedoch nicht durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden, da es nicht gelang, die Produkte zu isolieren und zu kristallisieren. In der Reaktion von 103b mit dem neutralen Pd(0)-Komplex Pd(PPh₃)₄ wurde, wie ³¹P{¹H}-NMRspektroskopische Untersuchungen zeigen, PPh3 freigesetzt, was zunächst für eine erfolgreiche Verdrängung eines PPh₃-Liganden durch das Phospheniumkation sprach. Es konnten noch weitere nicht zuzuordnende Verbindungen beobachtet werden. Aus der Reaktionslösung wurden durch langsames Verdampfen des Lösemittels analysierbare Kristalle gewonnen. Röntgenstrukturanalysen zeigten das Entstehen des [(PPh₃)₂PdCl₂] Komplexes. Dies war ein unerwartetes Ergebnis, da das Palladiumatom oxidiert vorlag und auch die Chlorid-Quelle nicht identifiziert werden konnte. Am plausibelsten erscheint eine Aktivierung des Lösemittels DCM, eine solche Reaktivität ist für Palladiumkomplexe bisher jedoch völlig unbekannt. Als Alternative verblieb eine Reaktion mit dem AlCl₄-Anion, es könnte ein Chlorid des AlCl₄--Anions durch einen PPh₃ Liganden substituiert worden sein. Dem gegenüber steht jedoch das hohe Bindungsbestreben von Chlor zu Aluminium. Es konnten außerdem keine vergleichbaren Reaktionen in der Literatur gefunden werden.

Nachdem weder mit einem Gruppe 10 noch einem Gruppe 11 Metall ein Monoylidsubstituierter Metallkomplex gewonnen werden konnte, sollte als nächstes das Verhalten gegenüber einem Gruppe 9 Metall untersucht werden (**Schema 46**). Die Wahl fiel auf das häufig in Katalysen verwendete Metall Rhodium. Erneut wurden Komplexbildungsreaktionen in Dichlormethan durchgeführt.

Schema 46: Reaktionen der Monoylid-substituierten Phospheniumkationen mit Rhodiumkomplexen.

In ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionen von **103a** und **103b** mit Rhodiumkomplexen fällt sofort auf, dass ein sehr weit tieffeldverschobenes Signal verbleibt, bei dem es sich allerdings nicht mehr um das Signal des freien Phospheniumkations handelt. Anhand dessen konnten die Verbindungen **123a** und **123b** als die entsprechenden Produkte der Reaktion von **103a** oder **103b** mit Cyclooctadien-Rhodiumchlorid-Dimer und **124** als jenes der Reaktion von **103b** mit (PPh₃)₃RhCl angenommen werden. In diesen Rhodiumkomplexen lagen nun, wie angestrebt, intakte Phospheniumkationen als Liganden vor.

Verbindung **123a** zeichnet sich durch ein Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von ${}^1J_{\text{RhP}} = 188.7$ ppm und ${}^2J_{\text{PP}} = 188.7$ ppm bei einer Verschiebung von $\delta = 323.1$ ppm aus. Das beobachtete Kopplungsmuster deutet aufgrund der Phosphor-Rhodium-Kopplung ebenfalls auf eine erfolgreiche Komplexbildung hin. Ein ähnliches Bild kann für Verbindung **123b** gewonnen werden. Hier liegt eine Verschiebung bei $\delta = 371.5$ ppm mit Kopplungskonstanten von ${}^1J_{\text{RhP}} = 163.5$ ppm und ${}^2J_{\text{PP}} = 52.5$ ppm vor. Neben der großen Tieffeldverschiebung zeigt die charakteristische Phosphor-Rhodium-Kopplung das Vorliegen der Verbindungen **123a** und **123b**. Letzte Zweifel an der Bildung dieser Komplexe konnten ausgeräumt werden, als es gelang die Verbindung **123b** durch langsames Verdampfen des Lösemittels zu kristallisieren und röntgenstrukturanalytisch zu analysieren. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁ und kann anhand der gewonnenen Molekülstruktur im Einkristall eindeutig als Verbindung **123b** identifiziert werden (**Abbildung 23**). Gleichzeitig bestätigt dies aufgrund der ähnlichen NMR-Daten auch die Bildung von **123a**, auch wenn es nicht gelang Kristalle dieser Verbindung zu gewinnen.

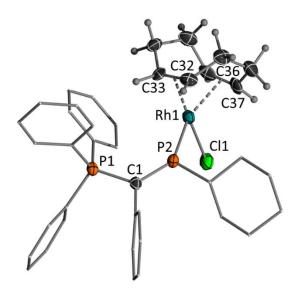


Abbildung 23: Molekülstruktur der Verbindung **123b** im Einkristall. Aus Gründen der Übersicht werden das Gegenion und Wasserstoffatome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome des COD-Liganden, nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): C1–P1 1.797(6), C1–P2 1.676(6), Rh1–P2 2.2165(14), Rh1–Cl1 2.3737(14), C2–C1–P2 123.2(4), C2–C1–P1 114.2(4), P2–C1–P1 122.4(3), C1–P2–C26 107.0(3), C1–P2–Rh1 137.4(2), C26–P2–Rh1 115.4(2), P2–Rh1–Cl1 86.83(6).

Die Rh1–P2 Bindung in Verbindung **123b** ist mit 2.2165(14) Å länger als in bekannten NHP-Rhodiumkomplexen, [146] jedoch kürzer als in Rhodiumkomplexen Donor-stabilisierter Phospheniumkationen. [147] Da diese jedoch Phosphane anstelle von COD als weiteren Liganden aufwiesen, kann ein elektronischer Einfluss nicht eindeutig auf das Phospheniumkation zurückgeführt werden. COD-substituierte Phosphenium-Rhodiumkomplexe waren zuvor noch nicht bekannt.

Verbindung **124** zeigt, in einem aufgrund der vier untereinander koppelnden Phosphoratome sowie einer zusätzlichen Kopplung mit dem Rhodiumatom anspruchsvollen $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Spektrum, die tiefste Verschiebung innerhalb der hier beschriebenen Serie der Rhodiumkomplexe. Sie beträgt $\delta = 382.5$ ppm. Eine vollständige Übersicht über die $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-Daten der Verbindung **124** ist in **Tabelle 2** gegeben. Eine Kopplung mit der Konstante von $^{2}J_{PP} = 35.6$ Hz zwischen den beiden PPh₃-Gruppen am Rhodiumatom sowie fehlende Aufspaltungen in Tripletts ließen dabei unterschiedliche magnetische Eigenschaften dieser PPh₃-Gruppen annehmen, woraus sich ihre Anordnung in *cis*-Position zueinander ergab.

Tabelle 2: ³¹P{¹H}-NMR Daten der Verbindung 124.

	δ [ppm]	ⁿ J _{X1X2}									
X2		Rh		P1		P2		P3		P4	
X1		n	J [Hz]	n	J [Hz]	n	J [Hz]	n	J [Hz]	n	J [Hz]
P1	15.8	3	8.4			2	27.4	4	•	4	17.5
P2	382.5	1	171.7	2	27.4			2	41.9	2	380.3
P3	46.2	1	177.9	2	-	2	41.9			2	35.6
P4	28.2	1	140.4	2	17.5	2	380.3	2	35.6		

3.4 Katalysen

Eine innerhalb der Gruppe um *Gessner* ausführlich erforschte katalytische Anwendung elektronenreicher Gold(I)komplexe Ylid-substituierter Phosphane ist die Verwendung in Hydroaminierungsreaktionen (**Schema 47**).^[140,142,148]

Schema 47: Katalysezyklen der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung von Anilin und Phenylacetylen (links) sowie der Gold(I)-katalysierten Hydroarylierung von Mesitylen und Phenylacetylen (rechts).

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen YPhos-Verbindungen 117a und 117b waren gegenüber den für diese Reaktionen optimierten YPhos-Liganden elektronenärmer. Sie wiesen jedoch ein bisher nicht erforschtes Substitutionsmuster mit einem Chlorid am Phosphan auf. Aufgrund der besseren Performance von am Phosphoratom Cyclohexylsubstituierter Phosphane gegenüber am Phosphoratom Phenyl-substituierter Phosphane sollte Verbindung 117b als Vertreter dieser neuen Art auf sein Potential in der goldkatalysierten Hydroaminierung hin untersucht werden.

Als genereller, initialer Schritt in Gold(I)-katalysierten Hydroaminierungen findet die Bildung eines kationischen Goldkomplexes, durch die Abstraktion des Chlorides am Goldatom mittels einer zugefügten Lewis-Säure, statt.^[149] Neben der Verbindung **117b** wurde daher ebenso der bereits dechloriert vorliegende Goldkomplexe **116b** als Katalysator in solchen Reaktionen verwendet.

Als Substrate der Hydroaminierung wurden Phenylacetylen und Anilin verwendet. Dies ermöglichte die Beobachtung des Reaktionsfortschritts mittels ¹H-NMR Spektroskopie, da die Edukte und das Produkt **125** klar voneinander getrennte Signale ergaben. Umsätze wurden anhand der Integrale der Signale zueinander bestimmt (**Abbildung 24**).

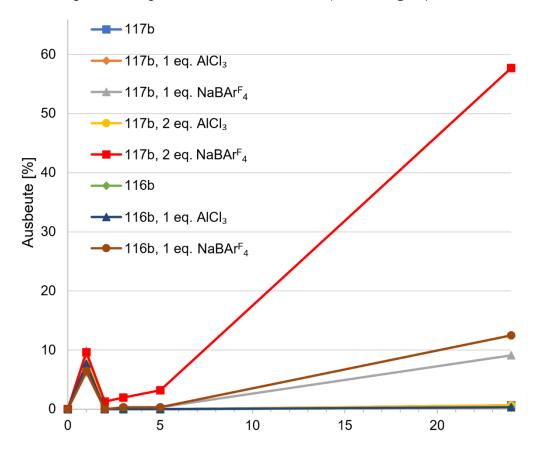


Abbildung 24: Vergleich verschiedener Gold(I)komplexe in der Hydroaminierung von Phenylacetylen und Anilin, in den ersten 5 h bei RT, anschließend bei 60 °C. Es wurden 0,1 mol% Katalysator verwendet, die Angaben der Äquivalente von AlCl₃ und NaBAr^F₄ beziehen sich auf die Katalysatormenge.

Auf einen zusätzlichen Standard und eine Aufarbeitung der Proben konnte daher verzichtet werden. Für die Katalysen wurden 5.00 mmol Phenylacetylen und ein leichter Überschuss von 5.05 mmol Anilin verwendet. Da beide Edukte bei Raumtemperatur flüssig waren, konnte auf ein Lösemittel verzichtet werden. Es wurden, wie in typischen von *Gessner et al.* beschriebenen Katalysen dieser Art, Katalysatorbeladungen von 0.1 mol% verwendet. [140,142,148] Die Katalysen wurden je einmal ohne den Zusatz eines Chloridakzeptors durchgeführt, Verbindung **117a** wurde zusätzlich in Katalysen mit einem oder zwei

Äquivalenten Aluminiumchlorid oder NaBAr^F₄ verwendet. Verbindung **116a** wurde außerdem mit Zusätzen von einem Äquivalent Aluminiumchlorid oder NaBAr^F₄ versetzt. Bei der Verwendung von Zusätzen wurden diese vorgelegt und im Anschluss mit einem Gemisch der benötigten Mengen Anilin und Phenylacetylen versetzt. Der Katalysator wurde als 0.12 M Lösung in Dichlormethan zugegeben. Die Reaktion fand fünf Stunden lang bei Raumtemperatur statt, mit Probenentnahmen nach 1h, 2h, 3h und 5h. Im Anschluss wurden die Reaktionen auf 60 °C erwärmt und eine letzte Probe nach insgesamt 24 h entnommen.

Nach 1h Reaktionszeit konnte in allen Reaktionen die Bildung des Produktes 125 beobachtet werden. Die Umsätze betrugen zwischen 6 % und 10 %. Überraschenderweise konnte nach einer weiteren Stunde kein Produkt 125 mehr beobachtet werden. Einzig die Katalyse von **117b** mit 2 Äquivalenten NaBAr^F₄ zeigte noch einen Gesamtumsatz von 1 %, dies bedeutete allerdings auch einen drastischen Rückgang zur vorherigen Probenentnahme. Die Ursachen dafür konnten nicht ermittelt werden, die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten keine Neben- oder Zerfallsprodukte. Daher wurde angenommen, dass aus unbekannten Gründen wieder eine Rückreaktion stattgefunden hat. Der gezielte Versuch, aus dem sauberen Produkt 125 in Anwesenheit der Verbindung 116a wieder die Edukte Phenylacetylen und Anilin zu gewinnen, zeigte jedoch keinen Umsatz. Im weiteren Verlauf der Reaktionen zeigten die Katalysen, denen NaBAr^F₄ zugesetzt wurde, wieder einen Umsatz zu Verbindung 125. Diese blieben mit maximal 3 % nach insgesamt 5 h Reaktionszeit jedoch noch immer weit hinter den Umsätzen, welche nach einer Stunde erzielt wurden. Eine Erwärmung der Reaktionen auf 60 °C führte nach weiteren 19 h zu einem maximalen Umsatz von 58 % für die Katalyse mit **117b** und zwei Äquivalenten NaBAr^F₄. Weitere relevante Umsätze (> 1 %) konnten ausschließlich in den Reaktionen von 117b mit einem Zusatz von einem Äquivalent NaBAr^F₄ (Gesamtumsatz: 9 %) sowie von **116b** mit 1 Äguivalent NaBAr^F₄ beobachtet werden (Gesamtumsatz 13 %).

Die hier betrachteten Chlorid-substituierten YPhos-Liganden zeigten, im Vergleich zu rein Aryloder Alkyl-substituierten YPhos-Liganden, eine deutlich schlechtere katalytische Aktivität. Dies war, aufgrund der eingangs erwähnten elektronenärmeren Phosphoratome, so auch zu erwarten gewesen; ein positiver Effekt der Chlorid-Substitution blieb aus. Das ausschließlich Katalysen mit zugesetztem NaBAr^F4 katalytisch relevante Aktivitäten zeigten, deutete auf einen unterschiedlichen Einfluss des BAr^F4-Anions, im Vergleich zu den entstehenden AlCl4-Anionen in Katalysen mit zugesetztem Aluminiumchlorid, auf die Katalyse hin. Besonders im Vergleich der Katalysen von 117b mit je einem Äquivalent der Lewis-Säuren zeigte sich, dass die Unterschiede zwischen Aluminiumchlorid und NaBAr^F4 nicht in der Chloridabstraktion begründet lagen, da, wie in Kapitel 3.3 gezeigt, Aluminiumchlorid ein Chlorid vom Goldkomplex abstrahiert. Eine Abstraktion des Chlorides muss ebenfalls in der Katalyse von 117b, der ein Äquivalent NaBAr^F4 zugesetzt wurde, stattgefunden haben, da

ansonsten, analog zu der Katalyse von **117b** ohne einen Zusatz, kein Umsatz zu erwarten gewesen wäre. Das für das BAr^F₄-Anion nochmals schwächer ausgeprägte Koordinationsverhalten gegenüber dem AlCl₄-Anion wäre solch ein möglicher Einfluss. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

Neben der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung finden Gold(I)komplexe auch in katalytischen Hydroarylierungen Anwendung.^[150,151] Diese verliefen besonders effizient, wenn sich in Phosphanliganden in direkt benachbarter Position zum Phosphoratom eine positive Ladung befunden hat, da sich der Elektronenmangel über das Phosphoratom bis zum Goldatom übertrug. Dieser Elektronenmangel begünstigte die side-on-Koordination an ein Alkin und beschleunigte die Reaktion durch eine verringerte Aktivierungsbarriere.^[152] Dieser Effekt sollte sich noch weiter verstärken, wenn die positive Ladung nicht in α-Position, sondern direkt am Phosphoratom lokalisiert ist. Die Verbindung 115-BF₄, welche diese Bedingung erfüllte, wurde daher als Katalysator in einer Hydroarylierung verwendet. *Alcarazo et al.* verwendeten als Referenzreaktion die Kupplung von Mesitylen und Phenylacetylen.^[151] Diese wurde daher auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt (Schema 48).

Schema 48: Phosphenium-Goldkomplex-katalysierte Reaktion von Mesitylen und Phenylacetylen.

Für die Katalyse wurden 1.50 mmol Mesitylen und ein Überschuss von 6.00 mmol Phenylacetylen verwendet. Zur Abstraktion des Chlorids am Goldatom des Katalysators 115-BF4 wurde, bezogen auf die Katalysatormenge, ein Äquivalent NaBArF4 zuvor mit dem Katalysator vermischt. Die Katalyse wurde mit einer Katalysatorbeladung von 4.8 mol% bei 60 °C durchgeführt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels GC-MS Analysen überwacht. Dazu wurde eine Probe aus der Reaktionslösung entnommen, diese über Silica-Gel filtriert und mit Essigsäureethylester stark verdünnt. Nach 10 Minuten zeigte eine erste Probe bereits einen Umsatz, neben dem erwarteten Produkt 126 konnte jedoch auch die doppelt arylierte Verbindung 127 beobachtet werden. Der Umsatz zu Verbindung 126 betrug 0.75 %, der zu Verbindung 127 1.51 %. Später entnommene Proben zeigten, dass sich der Umsatz nicht weiter erhöhte. Die selektive Aktivierung der Alkineinheit konnte somit zwar gezeigt werden, die beobachteten Umsätze deuteten aber auf einen stöchiometrischen Umsatz mit dem Goldkomplex statt eines katalytischen Umsatzes hin. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die starke Koordination des elektronenarmen Goldatoms gewesen sein. Erwies sie sich für die side-on-Koordination an das Alkin noch als vorteilhaft, schien die Au-C-Protonolyse nicht

stattzufinden. Das Goldatom verblieb zunächst in der Verbindung und die beobachteten Produkte bildeten sich erst, als die Proben zur Vorbereitung der GC-MS-Proben aufgearbeitet wurden. Eine Regenerierung des Katalysators und somit eine katalytische Umsetzung fand folglich nicht statt.

Neben den Goldkomplexen von Ylid-substituierten Phospheniumkationen sollten auch die Kationen selbst als Katalysator verwendet werden. Nitreniumkationen, bei denen es sich um die stickstoffbasierten Analoga von NHPs handelt, sowie elektrophile Phosphoniumkationen wurden aufgrund ihrer Lewis-aziden Eigenschaften bereits erfolgreich als Katalysatoren verwendet. Diese Eigenschaften weisen Phospheniumkationen ebenfalls auf (Kapitel 1.1.1), Verwendungen dieser als Lewis-azide Katalysatoren wurden bisher jedoch noch nicht beschrieben.

Drei typische Katalysen mit Lewis-azidem Katalysator wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Phospheniumkationen als Katalysator durchgeführt (**Schema 49**).

A) Friedel-Crafts Dimerisierung von 1,1-Diphenylethylen

B) Dehydrokupplung von Phenol und Triethylsilan

C) Deoxygenierung von Benzophenon

$$\begin{array}{c} & & [Y_2\mathsf{P}(\mathsf{BF}_4)] \\ \mathsf{DCM} \\ \mathsf{50^\circ\mathsf{C}} \\ & & \\$$

Schema 49: Katalysen mit Phospheniumkationen als Lewis-azidem Katalysator.

Zunächst wurde eine Friedel-Crafts Dimerisierung von 1,1-Diphenylethylen mit den Phospheniumkationen **41-BF**₄, **103a** und **103b** als Katalysator versucht. Zum Vergleich wurde die Reaktion ebenfalls mit Aluminiumchlorid als Katalysator durchgeführt. Die Verbindungen **103a** und **103b** wurden in einer Beladung von 2 % verwendet, **41-BF**₄ in einer Beladung von 1 % und Aluminiumchlorid in einer Beladung von 1.67 %. Der Fortschritt der Reaktion wurde

mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überwacht. Während für die Vergleichskatalyse mit Aluminiumchlorid bereits nach einer Stunde ein vollständiger Umsatz beobachtet werden konnte, zeigten die Phospheniumkationen **41-BF**₄, **103a** und **103b** auch nach 24 Stunden keine katalytische Aktivität.

Verbindung **41-BF**⁴ wurde außerdem in der Dehydrokupplung von Phenol und Triethylsilan sowie der Deoxygenierung von Benzophenon durch Triethylsilan als Katalysator verwendet. Beide Reaktionen fanden bei 50 °C in DCM statt. Die Dehydrokupplung von Phenol und Triethylsilan fand mit einer Katalysatorbeladung von 4.9 % statt, die Deoxygenierung von Benzophenon mit einer Katalysatorbeladung von 5.2 %. Die Fortschritte der Reaktion wurden mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnte in beiden Fällen keine katalytische Aktivität festgestellt werden.

Im Gegensatz zu Nitreniumkationen und elektrophilen Phosphoniumkationen zeigten sich Ylidsubstituierte Phospheniumkationen als Lewis-azide Katalysatoren ungeeignet.

3.5 Phospheniumhydride

Neben der Verwendung als Liganden in Metallkomplexen, finden Phospheniumkationen in Form ihrer Hydride Anwendung (Kapitel 1.3). Erste Ylid-substituierte Phospheniumhydride wurden bereits von *Schmidpeter et al.* beschrieben,^[154] eine umgepolte Reaktivität analog zu NHP-H Verbindungen^[112] wurde bisher jedoch nicht erforscht.

Die Verbindungen 128a und 128c wurden entsprechend ihrer Literaturvorschriften aus 41-CI bzw. 102a und Lithiumaluminiumhydrid dargestellt (Schema 50).^[154] Auf die gleiche Weise konnten auch die bisher unbekannten Verbindungen 128b aus 102b und Lithiumaluminiumhydrid gewonnen werden.

Schema 50: Darstellung der Phospheniumhydride. Die Darstellung der Verbindungen **128a** und **128c** sind bereits literaturbekannt.^[154]

Obgleich Verbindung **128c** schon in der Literatur bekannt gewesen ist, waren ihre dort beschriebenen analytischen und spektroskopischen Daten unvollständig. ^[154] Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals ihre Molekülstruktur im Einkristall bestimmt (**Abbildung 25**), sowie fehlende NMR-spektroskopische Daten gewonnen werden. Gemeinsam mit den literaturbekannten Daten gelang es Verbindung **128c** nun erstmals vollständig zu charakterisieren. Kristalle der Verbindung **128c** wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung gewonnen. Verbindung **128c** kristallisierte in Form roter Kristalle im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1.

Die bisher unbekannte Verbindung **128b** konnte durch Röntgenstrukturanalyse sowie Multikern-NMR-spektroskopischen Untersuchungen beschrieben werden. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität konnte keine erfolgreiche Elementaranalyse durchgeführt werden. Verbindung **128b** kristallisierte durch langsames Verdampfen des Lösemittels aus einer gesättigten THF-Lösung in Form gelber Kristalle im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁/n.

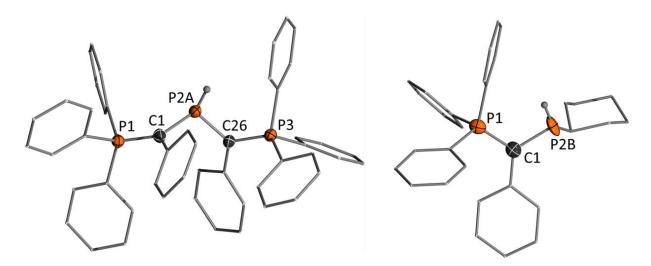


Abbildung 25: Links: Molekülstruktur der Verbindungen **128c** (links) und **128b** (rechts). Aus Gründen der Übersicht werden Wasserstoffatome, mit Ausnahme der phosphorgebundenen Wasserstoffatome, und Lösemittelmoleküle nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): **128c:** C1–P1 1.7007(13), P3–C26 1.7058(13), P2A–C1 1.794(5), P2B-C1 1.811(5), P2A–C26 1.794(5), P2B-C26 1.828(5), C1–P2A–C26 110.4(3), C2–C1–P1 119.48(10), C2–C1–P2A 116.4(3), P1–C1–P2A 124.0(3), C27–C26–P3 118.76(9), C27–C26–P2A 126.3(3), P3–C26–P2A 114.9(3). **128b:** P1–C1 1.7134(17), C1–P2A 1.777(4), C1–P2B 1.812(5), C1–P2C 1.851(7), C2–C1–P1 118.89(12), C2–C1–P2A 126.45(19), P1–C1–P2A 114.62(17), C2–C1–P2B 125.3(3), P1–C1–P2B 115.7(3), C2–C1–P2C 107.2(3), P1–C1–P2C 133.7(3).

Die durchschnittliche P2–C1 Bindungslänge beträgt in **128c** 1.807(5) Å. Der Durchschnitt ergab sich aus der P2A–C1 und der P2B–C1 sowie der P2A–C26 und der P2B–C26 Bindungslänge. Analog wurden auch weitere durchschnittliche Bindungslängen berechnet. Die P2–C1 Bindung ist somit länger als in Verbindung **41-BF**₄. Aufgrund des neutralen P2 Atoms in Verbindung **128c**, welches, im Gegensatz zu dem entsprechenden Phosphoratom in Verbindung **41-BF**₄, deutlich weniger mit der Elektronendichte der benachbarten Kohlenstoffatome wechselwirkt, war dies auch erwartet worden. Im Gegenzug verbleibt eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem C1 Atom und dem P1 Atom. Eine Verkürzung der P1–C1 Bindung auf durchschnittlich 1.7033(13) Å liegt entsprechend ebenfalls vor.

Die gleichen Trends wurden auch für Verbindung **128b** im Vergleich zu Verbindung **103b** erwartet. In Verbindung **102b** liegt zwar ebenfalls ein formal neutrales Phosphoratom vor, doch, wie im Kapitel 3.2 dargelegt wurde, weist auch Verbindung **102b** bereits einen Elektronenmangel am entsprechenden Phosphoratom auf. Auch im Vergleich zu Verbindung **102b** wurde für Verbindung **128b** daher eine verkürzte P1–C1 und eine verlängerte P2–C1 Bindung erwartet. Mit Bindungslängen von 1.7134(17) Å für die P1–C1 Bindung und 1.813(5) Å für die durchschnittliche P2–C1 Bindungslänge sind diese Erwartungen erfüllt.

In ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindung **128b** erwies sich das Signal des Protons am P2 Atom als charakteristisch. Während das entsprechende Signal der Verbindung **128a** in ein Dublett von Dubletts aufspaltet, ist für Verbindung **128b** noch eine

Aufspaltung in ein weiteres Dublett zu beobachten. Der Grund dafür ist eine Kopplung mit dem Wasserstoffatom in α-Position des Cyclohexylsubstituenten. Die Kopplungskonstanten des Signals in Verbindung **128b** betragen ${}^{1}J_{PH} = 205.5$ Hz, ${}^{3}J_{PH} = 21.1$ Hz und ${}^{3}J_{HH} = 2.8$ Hz. Das Signal weist in THF- d_{8} eine Verschiebung von δ = 4.15 ppm auf. Im Vergleich zu NHP-H Verbindungen ist dies ein in Richtung höheres Feld verschobenes Signal.[112] Dies lässt einen stärker hydridischen Charakter vermuten. In ${}^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigt sich ein charakteristisches Dublett bei einer Verschiebung von δ = -55.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^{2}J_{PP} = 141.1$ Hz.

Das Phospheniumhydrid **128b** wurde zur Untersuchung seiner Reaktivität mit diversen Substraten umgesetzt. Gegenüber Paraformaldehyd, Benzophenon, Imin **125**, Acetonitril sowie den Alkenen Cyclohexen oder Cyclooctadien konnte keine Reaktivität festgestellt werden. Mit Kohlenstoffdioxid hingegen ging Verbindung **128b** eine Reaktion ein. Als Hauptprodukt konnte neben Triphenylphosphan das Phosphoniumkation **97a** mit einem unbekannten Gegenion gewonnen werden. Es misslang die Verbindung zur eindeutigen Bestimmung des Anions zu kristallisieren.

Daher wurde der weitere Fokus auf die Reaktion von **128b** und Benzaldehyd gelegt. Anhand des Produktes sollte die Frage beantwortet werden, ob das phosphorgebundene Wasserstoffatom in Verbindung **128b** als Proton oder, in umgepolter Weise, als Nukleophil reagiert. Statt einer der erwarteten regioselektiven Additionen der P–H Bindung des Phospheniumhydrids an die Carbonylgruppe des Benzaldehyds, kam es bei Raumtemperatur zu einer Reaktion, wie sie für die thermische Zersetzung von **128a** bei erhöhter Temperatur bekannt ist (**Schema 51**).^[154] Die Produkte **129a** und **130a** bzw. **129b** und **130b** konnten ieweils in NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden.

Schema 51: Reaktion der Phospheniumhydride 128a und 128b mit Benzaldehyd.

Benzaldehyd scheint folglich die Aktivierungsbarriere für diese Zersetzungsreaktion zu verringern. Da zur Bildung des Produktes **129b** das Wasserstoffatom am Phosphoratom entfernt werden musste, könnte eine Koordination der Carbonylgruppe an dieses ursächlich für die Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen gewesen sein.

Es konnten außerdem die Nebenprodukte 98a und 97a mit unbekanntem Gegenion identifiziert werden. Außerdem bildete sich eine Verbindung, welche zunächst für

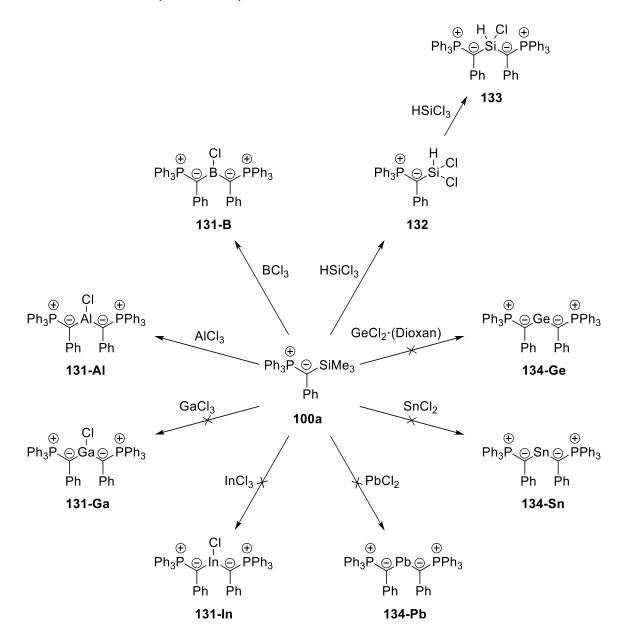
Triphenylphosphanoxid gehalten wurde. Eine Zugabe von Triphenylphosphanoxid zu einer ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchung zeigte jedoch, dass die beobachtete Verbindung von Triphenylphosphanoxid verschieden ist. Eine *Wittig*-Reaktion^[155] konnte als Nebenreaktion daher ausgeschlossen werden. Weiterhin bildete sich ein unbekannter Feststoff, welcher sich in Benzol, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Dichlormethan, Chloroform und DMSO unlöslich zeigte. Auch gegenüber einer Hydrolyse war er unempfindlich. Die Verbindung **128a** reagierte in gleicher Weise mit Benzaldehyd. Wurden große Überschüsse an Benzaldehyd verwendet, konnte in der ¹H-NMR-Spektroskopie sowohl für die Reaktion mit **128a** als auch für die Reaktion von **128b** ein azides Proton nachgewiesen werden. Nach der Zugabe von Wasser konnte dies nicht mehr beobachtet werden.

Verbindung **128c** bildete in der Reaktion mit Benzaldehyd ebenfalls einen unlöslichen Feststoff. Zu **129a** oder **129b** sowie **130a** oder **130b** analoge Produkte konnten nicht beobachtet werden. Es zeigte sich jedoch ebenfalls ein azides Proton in ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Worum es sich bei den in allen Umsetzungen mit Benzaldehyd erhaltenen Feststoffen handelte, konnte nicht aufgeklärt werden. Auch die Frage in welcher Weise das phosphorgebundene Proton in den Verbindungen 128a, 128b und 128c reagierte blieb unbeantwortet.

3.6 Übertragbarkeit auf weitere Hauptgruppenelementverbindungen

Ylide zeigten sich in der Vergangenheit neben der Stabilisierung der Phospheniumkationen auch zur Stabilisierung anderer niedervalenter Hauptgruppenverbindungen geeignet. Zur Einführung der Liganden in Verbindungen der Gruppe 13 oder Gruppe 14 wurden α-metallierte Ylide, sogenannte Yldiide, mit entsprechenden Hauptgruppenhalogeniden umgesetzt. Zur Erschließung alternativer Synthesewege sollte die Möglichkeit zur Einführung ylidischer Liganden durch eine Chlorosilaneliminierung, analog zur Darstellung der Gruppe 15 Verbindungen 41-CI, 102a und 102b (Kapitel 3.2), auch für Verbindungen der Gruppen 13 und 14 untersucht werden (Schema 52).



Schema 52: Reaktionen von 100a mit diversen Hauptgruppenchloriden.

Zunächst wurden Verbindungen der Gruppe 13 untersucht. Galliumchlorid und Indiumchlorid zeigten sich gegenüber einer Reaktion mit 100a inert. Bortrichlorid hingegen zeigte, neben einer Vielzahl von Neben- und Zersetzungsprodukten, eine bisher unbekannte Borverbindung, bei der es sich um Verbindung 131-B gehandelt haben könnte. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität konnte diese jedoch nicht isoliert oder näher erforscht werden. Auch gegenüber Aluminiumchlorid konnte eine Reaktivität beobachtet werden. Als Produkt wurde die doppelt Ylid-substituierte Verbindung 131-Al erwartet. NMR-spektroskopische Untersuchungen ließen jedoch eine einfache Substitution vermuten. Das in der Reaktion entstandene Chlorotrimethylsilan addierte in der Folge an ein weiteres Äquivalent des Silyl-substituierten Ylids 100a. Dabei wurde ein Chlorid-Anion frei, welches wiederum mit Aluminiumchlorid zum Aluminiumtetrachlorid-Anion reagierte. Diese Abfangreaktion verhinderte eine Eliminierung einer Silyl-Gruppe durch das Chlorid-Anion als Rückreaktion der Addition, wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Eine Isolierung eines Produktes oder eine eindeutige Bestätigung dieser Annahmen durch spektroskopische oder analytische Befunde blieb aus.

Der Fokus wurde daher zunächst auf die Verbindungen der Gruppe 14 gelegt. Gegenüber Trichlorsilan konnte ein Austausch der Silylgruppe am Ylid beobachtet werden. Charakteristische Signale in 1 H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen anhand des Aufspaltungsmusters sowohl die Verbindung **132** als auch die Verbindung **133**. Für Verbindung **132** kann in C_6D_6 ein Dublett bei einer Verschiebung von 5.37 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{PH} = 1.49$ Hz beobachtet werden. Es gelang die Verbindung **132** in Ausbeuten von 25 % zu isolieren und in der Multikern-NMR-Spektroskopie sowie der Elementar- und Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.

Kristalle der Verbindung **132** (**Abbildung 26**) konnten durch langsames Verdampfen des Lösemittels einer gesättigten Benzollösung gewonnen werden. Verbindung **132** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc.

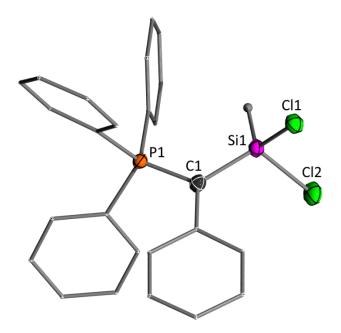


Abbildung 26: Molekülstruktur im Einkristall der Verbindung **132.** Aus Gründen der Übersicht werden Wasserstoffatome, mit Ausnahme des siliziumgebundenem Wasserstoffatoms, nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): P1–C1 1.721(3), C1–Si1 1.790(3), C11–Si1 2.0579(10), Si1–Cl2 2.0978(10), P1–C1–Si1 118.72(15).

Die Verbindung **132** weist im Vergleich zur Verbindung **100a** eine deutlich verlängerte P1–C1 Bindung von 1.721(3) auf. Im Gegenzug ist die C1–Si1 Bindung mit einer Länge von 1.790(3) Å beträchtlich kürzer. Die Si1–Cl2 Bindung wiederrum ist mit 2.0978(10) Å sowohl gegenüber der Si1-Cl1 Bindung mit 2.0579 Å als auch gegenüber typischen Si–Cl Bindungen aus der Literatur (2.020 Å)^[132] verlängert. Die Summe der Strukturdaten zeigt, wie schon in Verbindung **100a**, eine negative Hyperkonjugation, welche in Verbindung **132** jedoch deutlich ausgeprägter ist.

Verbindung **133** konnte nicht isoliert werden. Ein Triplett in ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei einer Verschiebung von 5.36 ppm mit einer Kopplungskonstante von ³*J*_{PH} 1.08 Hz in CD₂Cl₂ zeigt jedoch die Bildung der Verbindung **133**.

Gegenüber weiteren Gruppe 14 Verbindungen, wie dem Germaniumdichlorid-Dioxankomplex, Zinnchlorid oder Bleichlorid, konnte keine Reaktivität festgestellt werden, weder in polaren oder apolaren Lösemitteln, noch in koordinierenden Lösemitteln. Auch der Zusatz externer Nukleophile, um eine initiale Silaneliminierung zu erreichen, zeigte keinen Erfolg.

3.7 Aktivierung von SO₂

Die Verbindung **100a** wurde von *Bestmann et al.* erfolgreich zur Aktivierung von Kohlestoffdioxid verwendet (**Schema 53**).^[135]

Schema 53: Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Verbindung **100a** nach *Bestmann et al.* (links).^[135] Gegenüber Schwefeldioxid ist eine analoge Reaktivität erwartet worden (rechts).

Das Potential zur Aktivierung weiterer kleiner Moleküle ist unerforscht. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid sollte die Aktivierung von Schwefeldioxid durch Verbindung **100a** untersucht werden. Es wurde eine zu Kohlenstoffdioxid analoge Reaktivität erwartet. Statt des gasförmigen Schwefeldioxids wurde aufgrund der besseren Handhabung der Triethylendiamin-Schwefeldioxidkomplex **136** verwendet (**Schema 54**).

Schema 54: Reaktionen der Verbindungen 100a und 100b mit dem Triethylendiamin-Schwefeldioxidkomplex.

³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten eine Vielzahl entstandener Produkte. Es konnten Triphenylphosphanoxid, Triphenylphosphansulfid und Triphenylphosphan identifiziert, sowie weitere nicht näher bestimmbare Produkte beobachtet werden. Die Isolierung eines dieser Produkte gelang, auch nach chromatographischer Auftrennung des Gemisches, nicht. Aus den Fraktionen säulenchromatographischer Auftrennung kristallisierten

jedoch einige Verbindungen aus. Dabei konnten die bereits in der ³¹P{¹H}-Spektroskopie beobachteten Produkte sowie Hexamethyldisilyloxan und die Verbindung **137** identifiziert werden.

Die Reaktion wurde ebenfalls mit der Verbindung **100b** durchgeführt. Die zusätzliche Methylgruppe in Verbindung **100b** im Gegensatz zu Verbindung **100a**, sollte in ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen als Indikator dienen, um weitere Einsicht in die Reaktion zwischen Silyl-substituierten Yliden und Schwefeldioxid zu erhalten. Doch auch hier blieb das Ergebnis unklar. Eine Auftrennung des erhaltenen Produktgemischs mit chromatographischen Methoden schlug ebenfalls fehl, beim langsamen Verdampfen der Lösemittel aus den einzelnen Fraktionen konnte Verbindung **138** kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden (**Abbildung 27**). Verbindung **138** bildete gelbe Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁/n.

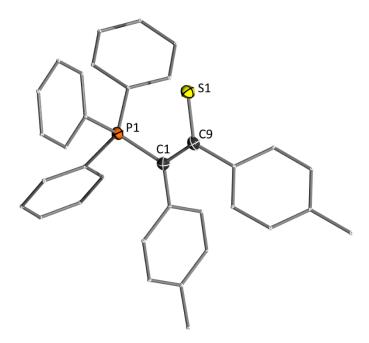


Abbildung 27: Molekülstruktur im Einkristall von **138**. Aus Gründen der Übersicht werden Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg): P1–C1 1.7724(15), C1–C9 1.385(2), S1–C9 1.7108(15), C9–C1–P1 116.77(11), C1–C9–S1 122.44(11).

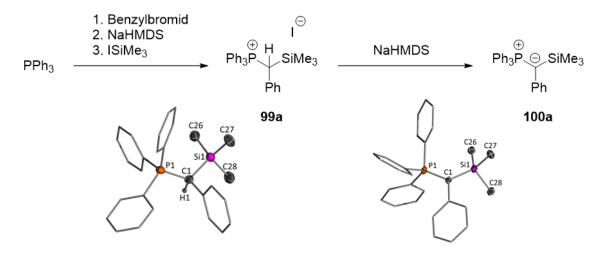
Die lange S1–C9 Bindung von 1.7108(15) Å spricht zusammen mit der kurzen C1–C9 Bindung von 1.385(2) Å und einem C9–C1–P1 Winkel von 116.8(1)° sowie einem C1–C9–S1 Winkel von 122.4(1)° für das Vorliegen einer C1=C9 Doppelbindung. Gleichzeitig deutet die P1–C1 Bindung von 1.7724(15) Å weiterhin auf eine ylidische Wechselwirkung hin. Die Struktur kann somit am besten, wie in **Schema 54** gezeigt, mit einer über die C1–C9–S1 Einheit delokalisierten Doppelbindung beschrieben werden.

Es ist anzunehmen, dass sich ein zu Verbindung **138** analoges Zwischenprodukt auch in der Reaktion von **100a** zu Verbindung **137** gebildet hat. Ausgehend von Thiobenzaldehyd ist die Darstellung von **137** bereits in der Literatur beschrieben worden. [157] Eine entscheidende Rolle in den dort beschriebenen Synthesen nahm die Aktivierung von Schwefel durch eine Stickstoffkoordination ein. Es ist folglich anzunehmend, dass in der hier erfolgten Reaktion das verwendete Triethylendiamin aus dem Triethylendiamin-Schwefeldioxidkomplex ebenfalls einen Einfluss hatte. Der genaue Reaktionsmechanismus zur Bildung der Produkte **137** oder **138** konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Zunächst sollten im Rahmen dieser Arbeit die Darstellung der benötigten Silyl-substituierten Ylide mit einem arylischen Substituenten am ylidischen Kohlenstoffatom optimiert, sowie fehlende spektroskopische und analytische Daten erfasst werden.

So konnte zunächst die Darstellung für Verbindung 100a optimiert werden (Schema 55).



Schema 55: Zusammenfassung der Darstellung des Silyl-substituierten Ylids 100a.

Durch eine Addition von Benzylbromid an Triphenylphosphan wurde ein Phosphouniumsalz gewonnen, welches im Anschluss mit NaHMDS oder KHMDS zum korrespondierenden Ylid deprotoniert wurde. Das erhaltene Ylid ging wiederrum eine nukleophile Substitution mit lodotrimethylsilan, nicht jedoch mit Chlorotrimethylsilan ein. Durch erneute Deprotonierung konnte das Silyl-substituierte Ylid 100a in hervorragenden Ausbeuten von 84 % in Bezug auf die anfangs eingesetzte Menge an Triphenylphosphan gewonnen werden. Die Ansatzgrößen betrugen dabei bis zu 21.0 g. Es gelang von den Verbindungen 99a und 100a die Molekülstruktur im Einkristall zu bestimmen. In Verbindung 100a konnte aufgrund der Molekülstrukturdaten auf eine schwache Stabilisierung der ylidischen Funktion durch negative Hyperkonjugation geschlossen werden. Weiterhin konnten zuvor nicht literaturbekannte ³¹P{¹H}- sowie ¹³C{¹H}-NMR Daten beider Verbindungen gewonnen werden. Es konnte auf einem ähnlichen Syntheseweg wie Verbindung 100a auch die p-Tolyl-substituierte Verbindung 100b sowie die Zwischenprodukte ihrer Synthese gewonnen werden. In diesem Fall fand keine Optimierung statt, da in den durchgeführten Synthesen eine, für die Studien im Rahmen dieser Arbeit, ausreichende Produktmenge gewonnen werden konnte. Auch die Verbindungen 100b und 99b konnten kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. In der Molekülstruktur der Verbindung 100b zeigte sich die negative Hyperkonjugation wesentlich ausgeprägter als in Verbindung 100a.

Aus dem Silyl-substituierten Ylid **100a** konnte entsprechend der Arbeiten von *Schmidpeter et al.* durch die Umsetzung mit Phosphortrichlorid in Chlorosilaneliminierungen das zweifach Ylidsubstituierte Phospheniumkation **41-Cl** gewonnen werden (**Schema 56**).

Schema 56: Zusammenfassung der Darstellung der Phospheniumkationen.

Es fand eine spontane Dissoziation der P–Cl Bindung statt, so dass im Produkt voneinander getrennte Ionen vorlagen. Verbindung **41-Cl** wurde zum Austausch des Chloridanions gegen das schwächer koordinierende und weniger reaktive BF₄-Anion einer Salzmetathese mit Natriumtetrafluoroborat unterzogen. Die Ausbeute dieser Reaktion betrug 79 %. Verbindung **41-BF**₄ konnte NMR-spektroskopisch sowie mittels Röntgenstruktur- und Elementaranalyse charakterisiert werden. Wiberg-Bindungs-Indizes legten zusammen mit NBO-Analysen nahe, dass das Phospheniumkation **41** mit einer über die zentrale C–P–C Einheit delokalisierten negativen Ladung beschrieben werden kann. Dies sollte nicht mit einem anionischen Anteil des niedervalenten Phosphoratom im Phospheniumkation verwechselt werden.

Berechnungen der natürlichen Ladung zeigen eine positive Ladung von 0.76. Aufgrund des bisylidischen Substitutionsmusters ist dies die geringste beobachtete Ladung am niedervalenten Phosphoratom.

Der Umsatz von Alkyl- oder Aryldichlorophosphanen mit 100a in Chlorosilaneliminierungsreaktionen ergab die entsprechenden Ylid-substituierten Alkyloder Arylchlorophosphane, welche nicht spontan dissoziierten. Die Verbindungen 102a und 102b wurden nach diesem Verfahren in Ausbeuten von über 80 % gewonnen. Beide Verbindungen mittels Multikern-NMR-Spektroskopie sowie der Röntgenstruktur-Elementaranalyse charakterisiert werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen 102a und 102b zeigen gegenüber 100a eine verlängerte C1-P1 Bindung und eine verkürzte C1-P2 Bindung sowie einen großen P2-Cl1 Abstand. Aus den erhaltenen Strukturdaten konnte bereits ein positiver Charakter des nicht-vlidischen Phosphoratoms geschlussfolgert werden. welcher in Verbindung 102b stärker ausgeprägt ist. Es konnte weiterhin beobachtet werden, dass auch in den Verbindungen 102a und 102b eine Stabilisierung des Ylids durch negative Hyperkonjugation vorliegt, diese ist dabei deutlich ausgeprägter als in den Silyl-substituierten Yliden 100a und 100b. Die vorliegende Molekülstruktur deutet bereits in die Richtung eines dissoziierenden Chlorids.

Mittels NaBAr^F₄ oder Aluminiumchlorid konnte das Chlorid abstrahiert werden. Für den Fall der Abstraktion mit Aluminiumchlorid bei niedrigen Temperaturen konnten die resultierenden Phospheniumsalze 103a-AICI₄ und 103b-AICI₄ isoliert sowie mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und Röntgenstruktur- sowie Elementaranalyse charakterisiert werden. Theoretische Untersuchungen der C1–P2 Bindungssituation, analog zu denen für Verbindung 41-CI bzw. 41-BF₄, zeigen, dass die vorliegenden Phospheniumkationen durch zwei Resonanzstrukturen am besten beschrieben werden. In der einen liegt eine Doppelbindung zwischen C1 und P2 vor, in der anderen liegen eine Einfachbindung und getrennte Ladungen vor. Molekülstrukturen im Einkristall konnten ebenfalls für die Verbindungen 103a-BAr^F₄ und 103b-BAr^F₄ gewonnen werden. Es zeigte sich, dass Unterschiede in der elektronischen Struktur am niedervalenten Phosphoratom nicht vom ylidischen Substituenten ausgingen oder beeinflusst wurden.

In ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigt sich die höchste Tieffeldverschiebung für das niedervalente Phosphoratom des Cyclohexyl-substituierten Phospheniumkations aus den Verbindungen 103b-AlCl₄ und 103b-BAr^F₄, gefolgt von den Phenyl-substituierten Strukturen aus 103a-AlCl₄ und 103a-BAr^F₄. Für Verbindung 41-BF₄ ist diese Verschiebung am geringsten.

In der gleichen Reihenfolge sollte das π -Akzeptorpotential steigen. Diese Befunde wurden durch theoretische Berechnungen der HOMO- und LUMO-Energien untermauert und mit

einem NHP verglichen. Die energetisch am tiefsten liegenden, am niedervalenten Phosphoratom lokalisierten Grenzorbitale, sind im NHP zu finden, welches damit auch die schwächsten σ -Donor- und stärksten π -Akzeptoreigenschaften innerhalb der betrachteten Reihe aufweist. Am geringsten, aufgrund der energetisch am höchsten liegenden Grenzorbitale, sind diese Eigenschaften für das Phospheniumkation **41** ausgeprägt. Die Phospheniumkationen **103a** und **103b** unterscheiden sich nur geringfügig, mit den leicht besseren Donor- und Akzeptoreigenschaften für das Phospheniumkation **103a**. Der Widerspruch zu den analytischen und spektroskopischen Befunden kann aufgrund der Geringfügigkeit durch Näherungen in den Rechnungen erklärt werden.

Die bei der Darstellung der Phospheniumkationen auftretenden Zwischen- und Nebenprodukte (**Abbildung 28**) wurden untersucht, um ihre Entstehung zu verstehen und in der Folge zu vermeiden.

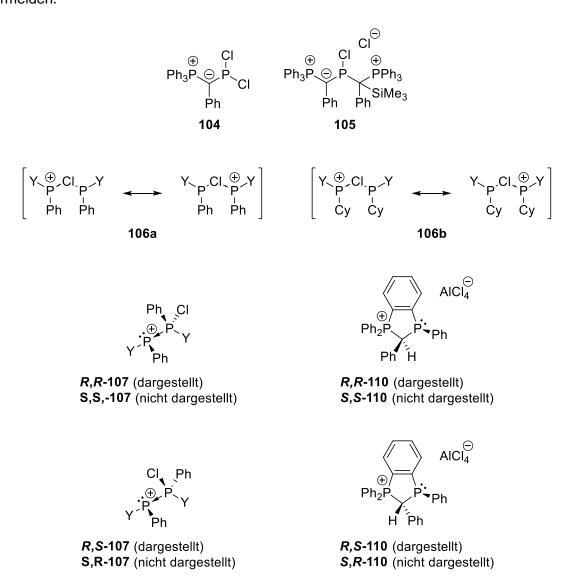
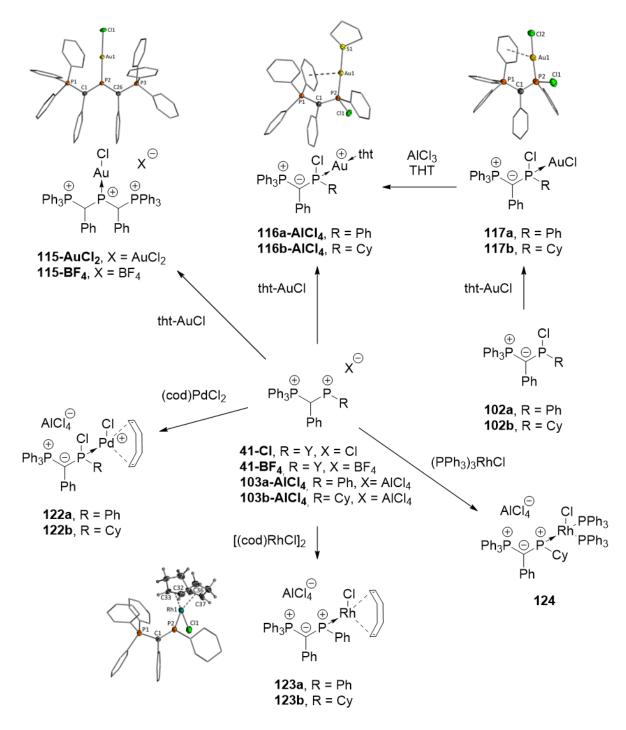


Abbildung 28: Zwischen- und Nebenprodukte der Darstellung von Phospheniumkationen.

Phospheniumsalz **41-Cl** zeigte als Verunreinigungen, die nicht vollständig umgesetzten Zwischenprodukte **104** und **105**. Durch eine längere Reaktionszeit kann, bei korrekter Stöchiometrie, der Verbleib der beiden Zwischenprodukte vermieden werden.

Bei der Darstellung der Monoylid-substituierten Phospheniumkationen 103a-AICI4 und 103b-AICI4 kam es zur Bildung von Phosphenium-Chlorophosphan-Adukten, welche über eine dative CI–P Bindung verbrückt sind (106a und 106b). Im Falle des Phospheniumsalzes 103a-AICI4 traten ebenfalls die P–P verbrückten Stereoisomere von 107 auf. Im Phospheniumsalz 103b-AICI4 konnten keine entsprechenden Verbindungen beobachtet werden. Die Entstehung dieser Adukte kann durch die Verwendung eines leichten Überschusses des Chloridabstraktionsmittels Aluminiumchlorid verhindert werden. Bei der Darstellung der Phospheniumkationen 103a und 103b kam es außerdem häufig zu einer *ortho*-CH-Aktivierung als Nebenreaktion, welche in den Nebenprodukten der Stereoisomere von 110 resultierte. Diese konnte durch niedrige Temperaturen oder durch eine große Verdünnung vermieden werden.



Schema 57: Darstellung von Metallkomplexen aus Phospheniumkationen.

Aus den Phospheniumkationen **41-BF**₄, **103a-AlCl**₄ und **103b-AlCl**₄ wurden, nachdem ihre saubere Darstellung gelang, Metallkomplexe mit Gold, Palladium und Rhodium synthetisiert (**Schema 57**).

Die Umsetzung des Phospheniumkations **41-CI** mit (tht)AuCl resultierte in dem erwarteten Goldkomplex **115-AuCl₂**. Das Chloridanion bildete in einer ungewünschten Nebenreaktion mit (tht)AuCl jedoch ein Dichloroauratanion. Die Umsetzung von **41-BF₄** ergab solche Probleme nicht. Zwischen dem Tetrafluoroboratanion und dem Goldchlorid kam es zu keiner Reaktion und der Gold(I)-Komplex **115-BF₄** wurde ohne Schwierigkeiten erhalten. Der Gold(I)-Komplex

115 konnte mit beiden Anionen kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. In 115-AuCl₂ ist in der Kristallstruktur eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Anion und der C1–P2 Bindung sichtbar, während das Anion in 115-BF₄ keine Wechselwirkung mit dem Kation zeigt.

³¹P{¹H}-NMR-spektoskopische Untersuchungen des Umsatzes der Phospheniumsalze **103a-**AICI4 und 103b-AICI4 mit (tht)AuCI ließen auf weitergehende Veränderungen als eine einfache Komplexbildung schließen. Von dem Produkt des Umsatzes von 103a-AICI4 mit (tht)AuCI konnten Kristalle gewonnen werden, anhand derer in röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen die Molekülstruktur im Einkristall bestimmt wurde. Diese zeigten, dass der Umsatz der Verbindungen 103a-AICI4 und 103b-AICI4 mit (tht)AuCl nicht in einem Phosphenium-Gold(I)-Komplex resultierte, sondern die Ylid-substituierten Chlorophosphane 102a bzw. 102b gebildet wurden. Das Chlorid wurde vom Goldatom abstrahiert, welches in der Folge als Kation vorliegt. Bei den erhaltenen Komplexen handelte es sich entsprechend um die Verbindungen 116a-AICI4 und 116b-AICI4. Zwischen dem Goldatom und dem ihm am nächsten stehenden Phenylring der Triphenylphosphangruppe kam es zu einer Gold-Aren Wechselwirkung. Dies ist der erste Fall, in dem eine solche Wechselwirkung für einen kationischen Goldkomplex eines Ylid-substituierten Phosphans beobachtet werden konnte. Theoretische Studien (Molekülorbitalanalysen, QTAIM-Analyse) bestätigten Wechselwirkung. Ein alternativer Weg zur Darstellung der Verbindungen 116a-AICI₄ und 116b-AlCl₄ geht von den Ylid-substituierten Chlorophosphanen 102a und 102b aus, aus welchen zunächst die Gold(I)-Komplexe 117a oder 117b gebildet wurden. In Anwesenheit von THT konnte das Chlorid am Goldatom mittels Aluminiumchlorid zu den erwähnten Gold(I)-Komplexen 116a-AICI4 und 116b-AICI4 abstrahiert werden.

um einen Metallkomplex mit intakten Monoylid-substituiertem Phospheniumliganden zu erhalten, wurden weitere Metalle als Zentralatom untersucht. In Palladium(II)-Komplexen kam es zum gleichen Verhalten wie in den Gold(I)-Komplexen, ein Chlorid wurde vom Metall auf den Phospheniumliganden übertragen. Aus dem Umsatz der Phospheniumkationen 103a-AICI4 und 103b-AICI4 ergaben sich die Palladium(II)-Komplexe 122a und 122b. Der Umsatz mit Palladium(0)-Komplexen führte zu unerwünschten Redox-Reaktionen, aufgrund derer kein Phosphenium- oder Chlorophosphan-Palladium-Komplex gefunden werden konnte. Bei der Verwendung von Rhodium(I)-Komplexen konnten schließlich die erwünschten Metallkomplexe mit intaktem Phospheniumliganden dargestellt werden. Dies wurde in ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen aufgrund der verbliebenen Signale bei sehr tiefem Feld für die Verbindungen 123a, 123b und 124 ersichtlich. Des Weiteren gelang es Verbindung 123b zu kristallisieren und in röntgenstrukturanalytischen Studien den Verbleib des Chlorids am Rhodiumatom zu bestätigen. Es handelt sich bei den Verbindungen 123a, 123b und 124

um die ersten beschriebenen Metallkomplexe von Phospheniumkationen mit monoylidischer Substitution.

Die erhaltenen Gold(I)-Komplexen wurden weiterhin in Bezug auf ihr katalytisches Potential untersucht (**Schema 58**).

Schema 58: Durchgeführte Gold(I)-Katalysen.

Die Gold(I)-Komplexe der Monoylid-substituierten Chlorophosphane 116b-AICI₄ und 117b wurden in Hydroaminierungen als Katalysator eingesetzt. Im Vergleich zu anderen YPhos-Liganden, zeigte sich das hier untersuchte System als klar unterlegen, es konnte nur für 0.1 mol% 116b-AICI₄ mit einem Zusatz von zwei Äquivalenten NaBAr^F₄, bezogen auf die Katalysatormenge, ein Umsatz von 58 % nach 24 h beobachtet werden. Alle weiteren Katalysen zeigten deutlich geringere oder fast keine Umsätze. Auch Verbindung 115-BF₄ mit elektronenarmem Goldatom zeigte in Hydroarylierungen nicht die gewünschte katalytische Aktivität, stattdessen fand ein stöchiometrischer Umsatz zu den Produkten 126 und 127 statt. Als Ursache wurde eine zu starke Koordination des Gold(I)-Komplexes an das Substrat vermutet, so dass eine reduktive Eliminierung ausblieb und sich kein Katalysezyklus bilden konnte.

Die Phospheniumkationen **41-BF**₄, **103a-AICI**₄ und **103b-AICI**₄ selbst zeigten sich in klassischen Lewis-Säure katalysierten Reaktionen, wie der Friedel-Crafts Dimerisierung von 1,1.Diphenylethen, ebenfalls katalytisch inaktiv.

Ein weiterer Aspekt von Phospheniumkationen, welcher in dieser Arbeit untersucht wurde, ist ihre Verwendung in Phospheniumhydriden. Es gelang eine Serie von Phospheniumhydriden darzustellen, darunter auch die zuvor noch nicht beschriebene Verbindung **128c** (**Schema 59**).

Ph₃P
$$\stackrel{\bigcirc}{\rightarrow}$$
 PPh₃P $\stackrel{\bigcirc}{\rightarrow}$ Ph₄P $\stackrel{\bigcirc}{\rightarrow}$ Ph₃P $\stackrel{\bigcirc}{\rightarrow}$ Ph₄P $\stackrel{\bigcirc}{\rightarrow}$ Ph₅P $\stackrel{\bigcirc}{\rightarrow}$ Ph₅P $\stackrel{\bigcirc}{\rightarrow}$ Ph₇P $\stackrel{\rightarrow}{\rightarrow}$ Ph₇

Schema 59: Erhaltene Phospheniumhydride und ihre Darstellung.

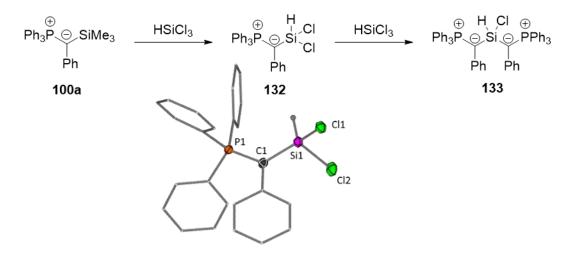
Es gelang erstmalig die Molekülstrukturen der Verbindungen 128b und 128c zu bestimmen. Es konnten ebenfalls die NMR-spektroskopischen Daten beider Verbindungen vervollständigt werden. Reaktivitätsstudien der Verbindung 128b zeigten ein inertes Verhalten gegenüber Alkenen, Ketonen, Iminen und Nitrilen. Gegenüber Kohlenstoffdioxid und Benzaldehyd konnte jedoch eine Reaktivität festgestellt werden. Aus den identifizierten Produkten konnte nicht geschlussfolgert werden, ob das phosphorgebundene Wasserstoffatom in Verbindung 128b als Proton oder in umgepolter Reaktivität als Nukleophil reagierte (Schema 60). Dies gelang auch nicht durch Umsetzungen der Verbindungen 128a und 128c mit Benzaldehyd.

Schema 60: Reaktion der Phospheniumhydride mit Benzaldehyd zum Nachweis der Reaktivität des phosphorgebundenem Wasserstoffatoms.

Stattdessen wurden für die Verbindungen **128a** und **128b** nach einer Reaktion bei Raumtemperatur ihre thermischen Zersetzungsprodukte beobachtet. Eine Wittig-Reaktion konnte als Nebenreaktion ausgeschlossen werden. In allen Umsetzungen wurde weiterhin ein nicht analysierbarer Feststoff erhalten.

Die Frage nach dem Charakter des phosphorgebundenen Wasserstoffatoms kann erst in zukünftigen Studien, beispielsweise durch die Verwendung anderer Aldehyde, Lösemittel oder Temperaturen, beantwortet werden.

Das Konzept zur Einführung ylidischer Liganden via Halosilaneliminierungen sollte auf weitere Hauptgruppenverbindungen übertragen werden. Erfolgreich war dies für die Reaktion mit Trichlorsilan, die Silyl-Gruppe am Ylid konnte ausgetauscht werden (**Schema 61**). Das einfach Ylid-substituierte Produkt **132** konnte in Ausbeuten von 25 % isoliert und charakterisiert werden, das doppelt Ylid-substituierte Produkt **133** konnte in NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden.



Schema 61: Reaktion von Silyl-substituiertem Ylid mit weiteren Hauptgruppenverbindungen.

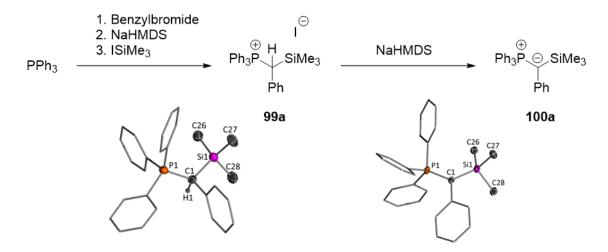
Als letzter Aspekt wurde im Rahmen dieser Arbeit die Aktivierung von Schwefeldioxid durch die Silyl-substituierten Ylide **100a** und **100b** untersucht. Statt des gasförmigen Schwefeldioxids wurde der feste Triethylendiamin-Schwefeldioxidkomplex als Substrat verwendet. Dabei zeigte sich das Amin nicht wie erwartet inaktiv, sondern schien die Reaktion zu beeinflussen. Neben einigen Zersetzungs- und Oxidationsprodukten konnten daher auch die Produkte **137** und **138** in Röntgenstrukturanalysen beobachtet werden (**Abbildung 29**).

Abbildung 29: Produkte der Umsetzung Silyl-substituierter Ylide mit dem Triethylendiamin-Schwefeldioxidkomplex.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen das große Potential von Ylid-substituierten Phospheniumkationen und bieten viele Ansätze für zukünftige Studien. Das Repertoire an Ylid-substituierten Phospheniumkationen sollte durch die beschriebenen Darstellungswege zukünftig erweitert werden können. Auch die Darstellung weiterer Metallkomplexe und ihre Anwendung in katalytischen Studien erscheint plausibel. Die Ylid-substituierten Phospheniumhydride bieten ebenfalls weitere interessanten Forschungsmöglichkeiten, da ihre Reaktivität noch nicht ausreichend verstanden wurde. Gleiches gilt für die Aktivierung kleiner Moleküle durch die Silyl-substituierten Ylide. Die Übertragbarkeit der Halosilaneliminierung zur Einführung ylidischer Substituenten in weitere Hauptgruppenverbindungen, erscheint für Verbindungen der Elemente niedriger Perioden vielversprechend, die Isolierung eines solchen Produktes steht jedoch noch aus.

5 Summary and Outlook

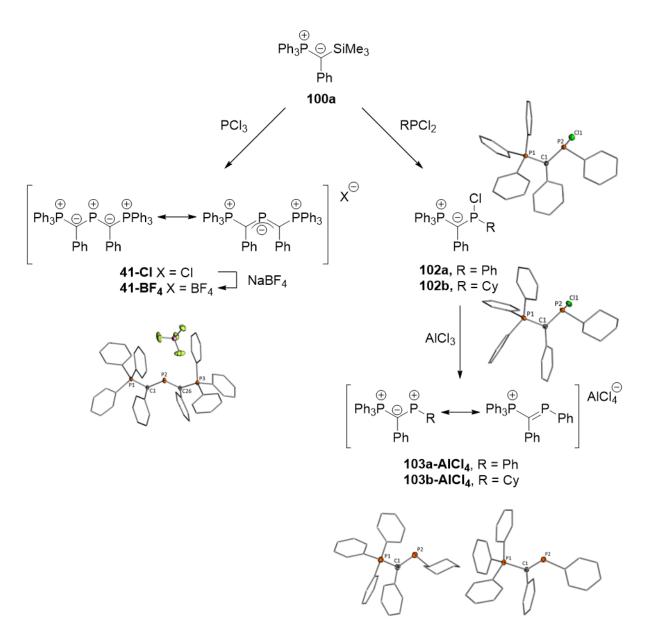
The initial aim of this work was to optimize the synthesis of silyl-substituted ylides with an aryl substituent at the ylidic carbon atom, and to collect missing spectroscopic and analytical data. **Scheme 1** shows the optimized synthesis of the compound **100a**.



Scheme 1: Preparation of the silyl-substituted ylide 100a.

Addition of benzyl bromide to PPh₃ yielded the phosphonium salt **99a**, which was subsequently deprotonated using NaHMDS or KHMDS to give the corresponding ylide **100a**. The resulting ylide was able to react with iodotrimethylsilane through nucleophilic substitution to form **99a**, while the chloride-substituted chloromethylsilane did not undergo nucleophilic substitution. The silyl-substituted ylide **100a** was obtained in 84% yield with respect to the PPh₃ used, and was able to be obtained in multi-gram scale of up to 21g. X-ray diffraction analysis of complexes **99a** and **100a** led to the determination of their structure in the solid state. In compound **100a**, a weak stabilization of the ylidic function through negative hyperconjugation could be concluded based on the molecular structure. Furthermore, these compounds were fully characterized by NMR spectroscopy. It was also possible to obtain the *p*-tolyl substituted compound **100b** and the intermediates of its synthesis by a similar synthetic route as compound **100a**, without the need for further optimizations. The structure of compounds **100b** and **99b** were also studied by X-ray diffraction, which showed that the negative hyperconjugation is much more pronounced in the molecular structure of compound **100b** than in compound **100a**.

Furthermore, the doubly ylide-substituted phosphenium cation **41-Cl** could be obtained from the silyl-substituted ylide **100a** by reaction with PCl₃ and by the elimination of chlorosilane, as was shown in the work of *Schmidpeter et al.* (**Scheme 2**).



Scheme 2: Preparation of the phosphenium cations 41, 102 and 103.

In the presence of AlCl₃, compound **102a-b** suffered the spontaneous dissociation of the P-Cl bond, resulting in separate ions in the product. Salt methathesis of compound **41-Cl** using sodium tetrafluoroborate to exchange the chloride anion for the weaker coordinating and less reactive BF₄⁻ anion gave the corresponding compound **41-BF₄** in 79% yield. Compound **41-BF₄** has been characterized by NMR spectroscopy, X-ray diffraction studies, and elemental analysis. Wiberg bond index, together with NBO analyses, suggests that the phosphenium cation **41** can be described as having a negative charge delocalized via the central C-P-C unit, not to be confused with an anionic moiety of the low-valent phosphorus atom in the phosphenium cation. Calculations of the natural charge show a positive charge of 0.76 at the phosphenium site. Due to the bis-ylidic substitution pattern, this is the lowest observed charge on the low-valent phosphorus atom observed of all the complexes studied here.

Reaction of alkyl or aryl dichlorophosphines with **100a** in chlorosilane elimination reactions gave the corresponding ylide-substituted alkyl or aryl chlorophosphines **102a** or **102b** in yields above 80%, and which did not dissociate spontaneously. Both compounds were characterized by multinuclear NMR spectroscopy as well as X-ray diffraction studies, and elemental analysis. Compared to **100a**, the molecular structures of compounds **102a** and **102b** show a prolonged C1-P1 bond and a shortened C1-P2 bond, as well as a large P2-Cl1 distance. From the obtained structural data, the positive character of the non-ylidic phosphorus atom was shown, which is more pronounced in compound **102b**. It was further observed that stabilization of the ylide through negative hyperconjugation is also present in compounds **102a** and **102b** which is much more pronounced than in the silyl-substituted ylides **100a** and **100b**. The present molecular structure already points in the direction of a dissociating chloride atom.

Using NaBAr^F₄ or AlCl₃, the chloride atom was abstracted. For the case of abstraction with aluminum chloride at low temperatures, the resulting phosphenium salts **103a-AlCl**₄ and **103b-AlCl**₄ were isolated and characterized by multinuclear NMR spectroscopy, as well as X-ray diffraction studies and elemental analysis. Theoretical studies of the C1-P2 bonding situation is analogous to those for compound **41-Cl** and **41-BF**₄, and show that the present phosphenium cations are best described through two resonance structures. In one, a double bond is present between C1 and P2 while in the other, a single bond and separated charges are present. Molecular structures in the solid state was also obtained for compounds **103a-BAr**^F₄ and **103b-BAr**^F₄. The differences in the electronic structure at the low-valent phosphorus atom do not appear to originate from or be influenced by the ylidic substituent.

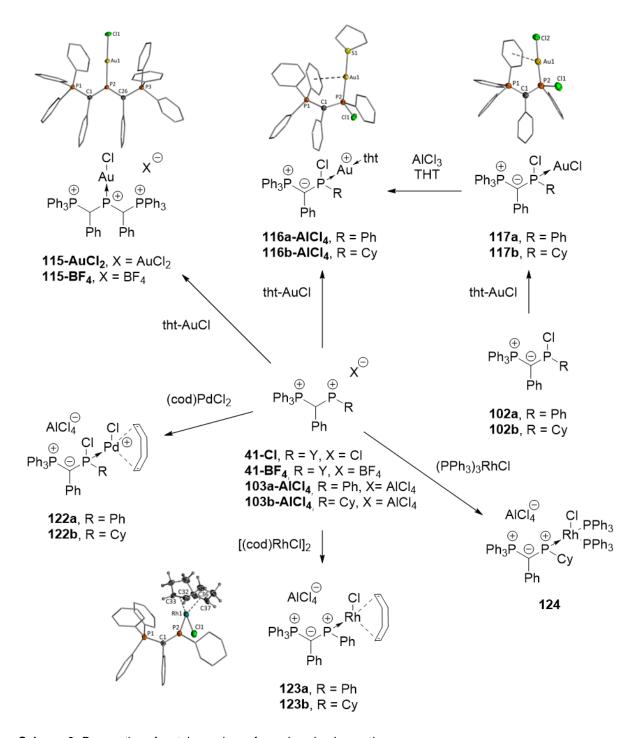
In $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spectroscopic studies, the highest deep field shift is found for the low valent phosphorus atom of the cyclohexyl-substituted phosphenium cation from compounds $^{103b-AlCl_4}$ and $^{103b-BAr^F_4}$, followed by the phenyl-substituted structures from $^{103a-AlCl_4}$ and $^{103a-BAr^F_4}$. This shift is smallest for compound $^{41-BF_4}$. The π -acceptor potential should also increase in the same order. These findings were supported by theoretical calculations of the HOMO and LUMO energies and compared with an NHP. The lowest-energy frontier orbitals, localized at the low-valence phosphorus atom, are found in the NHP, which also has the weakest σ -donor and strongest π -acceptor properties within the series considered. These properties are the least pronounced for the phosphenium cation 41 due to the energetically highest boundary orbitals. The phosphenium cations 103a and 103b differ only slightly, with the slightly better donor and acceptor properties for the phosphenium cation 103a . The disagreement with the analytical and spectroscopic findings can be explained by approximations in the calculations due to the insignificance of the difference.

The intermediates and by-products occurring in the preparation of the phosphenium cations (**Figure 1**) were investigated to understand their formation and to further avoid their formations.

Figure 1: Intermediates and by-products of the preparation of phosphenium cations.

The preparation of the phosphenium salt **41-CI** included the formation of **104** and **105** as impurities, which can be avoided by a longer reaction time by careful consideration of the stoichiometry.

The preparation of the monoylide-substituted phosphenium cations 103a-AlCl₄ and 103b-AlCl₄ resulted in the formation of phosphenium-chlorophosphine adducts bridged by a dative Cl-P bond (106a and 106b). In the case of the phosphenium salt 103a-AlCl₄, the P-P bridged stereoisomers of 107 were also observed. No corresponding compounds were observed in the phosphenium salt 103b-AlCl₄. The formation of these adducts can be prevented by using a slight excess of the chloride abstracting agent AlCl₃. In addition, during the preparation of the phosphenium cations 103a and 103b, *ortho*-CH activation frequently occurred as a side reaction, resulting in the side product 110 and its stereoisomers. This could be avoided by using low temperatures or through significant dilutions.



Scheme 3: Preparation of metal complexes from phosphenium cations.

Metal complexes with gold, palladium and rhodium were synthesized from the phosphenium cations 41-BF₄, 103a-AICI₄ and 103b-AICI₄ (Scheme 3). Reaction of phosphenium cation 41-CI with tht-gold chloride resulted in the expected gold complex 115-AuCI₂. However, the chloride anion formed a dichloroaurate anion in an undesired side reaction with tht-gold chloride precursor. In contrast, the reaction of 41-BF₄ did not show the formation of a side product. No reaction occurred between the tetrafluoroborate anion and the gold chloride, which gave the gold(I) complex 115-BF₄ without further difficulties. The gold(I) complex 115 was crystallized for both anions and they were examined by X-ray diffraction studies. In 115-AuCI₂,

a weak interaction between the anion and the C1-P2 bond is visible in the crystal structure, while the anion in **115-BF**₄ shows no interaction with the cation.

³¹P{¹H} NMR spectroscopic studies of the reaction of the phosphenium salts **103a-AICI**₄ and 103b-AICI4 with tht-gold chloride suggests more complex reactivity than the simple complex formation. Crystals were obtained from the product of the conversion of 103a-AICI4 with thtgold chloride, which were used in X-ray diffraction studies to determine the structure of the complexes formed. These showed that the reaction of compounds 103a-AlCl₄ and 103b-AlCl₄ with tht-gold chloride did not result in a phosphenium gold(I) complex, but instead in the ylidesubstituted chlorophosphines 102a and 102b as ligands, respectively. The chloride was abstracted from the gold atom, which was subsequently present as a cation. The complexes obtained were accordingly the compounds 116a-AlCl4 and 116b-AlCl4. A gold-arene interaction occurred between the gold atom and the phenyl ring of the PPh₃ group closest to it. This is the first case in which such an interaction has been observed for a cationic gold complex of an ylide-substituted phosphine. Theoretical studies (molecular orbital analysis and QTAIM analysis) confirmed the interaction. An alternative route to prepare the compounds 116a-AICI₄ and 116b-AICI₄ starts from the ylide-substituted chlorophosphines 102a and 102b, from which the gold(I) complexes 117a or 117b were first formed. The chloride at the gold atom could be abstracted by aluminum chloride in the presence of tht to give the gold(I) complexes 116a-AICI4 and 116b-AICI4.

Other metals were also investigated as the central atom to obtain a metal complex with an intact monoylide-substituted phosphenium ligand. In palladium(II) complexes, the same behavior occurred as in the gold(I) complexes where a chloride was transferred from the metal to the phosphenium ligand. The reaction of the phosphenium cations 103a-AICI₄ and 103b-AICI₄ gave the palladium(II) complexes 122a and 122b. The reaction with palladium(0) complexes led to an undesired redox reaction, where no phosphenium or chlorophosphine-palladium complex could be found. When rhodium(I) complexes were used, the desired metal complexes with intact phosphenium ligand could finally be prepared. This was shown in ³¹P{¹H} NMR spectroscopic studies due to the remaining signals at very low field for compounds 123a, 123b and 124. Furthermore, compound 123b was successfully crystallized and X-ray diffraction studies confirmed the remaining chloride at the rhodium center. Compounds 123a, 123b and 124 are the first described metal complexes of phosphenium cations with monoylidic substitution.

The obtained gold(I) complexes were further investigated with respect to their catalytic potential (**Scheme 4**).

Scheme 4: Catalytic tests using gold(I) complexes.

The gold(I) complexes of the monoylide-substituted chlorophosphines 116b-AlCI₄ and 117b were used as catalysts in hydroaminations. Compared to other YPhos ligands, the system studied here was clearly inferior; only a conversion of 58% after 24 h could be observed when using 0.1 mol% 116b-AlCI₄ with an addition of two equivalents of NaBAr^F₄, based on the amount of catalyst. All other catalysts showed significantly lower or close to no conversion. Compound 115-BF₄ with an electron-deficient gold atom also did not show the desired catalytic activity in hydroarylations; instead, a stoichiometric conversion to products 126 and 127 occurred. We propose that the excessively strong coordination of the gold(I) complex to the substrate causes the reductive elimination to not be possible, which prevented the catalytic cycle to close.

The phosphenium cations **41-BF**₄, **103a-AICI**₄, and **103b-AICI**₄ themselves were also found to be catalytically inactive in classical Lewis acid catalyzed reactions, such as the Friedel-Crafts dimerization of 1,1-diphenylethene.

Another aspect of phosphenium cations which has been studied in this work is their use to prepare phosphenium hydrides. A series of phosphenium hydrides were successfully prepared, including the previously undescribed compound **128c** (**Scheme 5**).

Scheme 5: Preparation of phosphenium hydrides 128a-c.

The molecular structures of compounds **128b** and **128c** were determined for the first time. The NMR spectroscopic data of both compounds were also obtained. Reactivity studies of compound **128b** showed no reactivity towards alkenes, ketones, imines and nitriles. However, reactivity was detected towards carbon dioxide and benzaldehyde. From the identified products, it was not possible to conclude whether the phosphorus-bonded hydrogen atom in compound **128b** reacted as a proton or in reversed reactivity as a nucleophile (**Scheme 6**). No reaction were also obtained between **128a** and **128c** and benzaldehyde.

Scheme 6: Reaction of phosphenium hydrides **128a-c** with benzaldehyde to demonstrate the reactivity of the phosphorus-bonded hydrogen atom.

Instead, for compounds **128a** and **128b**, their thermal decomposition products were observed at room temperature. A Wittig reaction could be excluded as a side reaction. Moreover, an unidentifiable solid was obtained in all reactions.

The question of the character of the phosphorus-bonded hydrogen atom can only be answered in future studies through the screening of different aldehydes, solvents, or temperatures.

The concept of introducing ylidic ligands via halosilane eliminations should be transferred to other main group compounds. This was successful for the reaction with trichlorosilane where the silyl group on the ylide could be exchanged (**Scheme 7**). The single ylide-substituted product **132** could be isolated in 25% yield and fully characterized. The double ylide-substituted product **133** could be detected in NMR spectroscopic studies.

Scheme 7: Reaction of silyl-substituted ylide with other main group compounds.

As a final aspect, the activation of SO₂ by the silyl-substituted ylides **100a** and **100b** was investigated in this work. Instead of the gaseous SO₂, the solid triethylenediamine-sulfur dioxide complex was used as substrate. Here, the amine was not found to be inactive as expected, but instead appeared to have an effect in the reaction. Therefore, in addition to some decomposition and oxidation products, the products **137** and **138** could also be observed in X-ray diffraction studies (**Figure 2**).

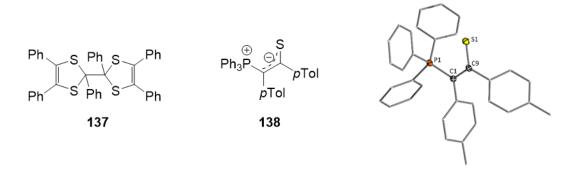


Figure 2: Products of the reaction of silyl-substituted ylides with the triethylenediamine-sulfur dioxide complex.

The results of this work show the great potential of ylide substituted phosphenium cations and offer many approaches for future studies. The family of ylide substituted phosphenium cations could be expanded in the future by substitution using similar synthetic pathways. The synthesis of other metal complexes and their application in catalytic studies is also of interest. The ylide-substituted phosphenium hydrides also offer further interesting research opportunities, as their reactivity is not yet well understood. The same is true for the activation of small molecules by

the silyl-substituted ylides. The transferability of halosilane elimination to introduce ylide substituents into other main group compounds, appears promising for compounds of the lower period elements, but the isolation of such a product is still undergoing.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen und analytische Methoden

Reaktionsbedingungen: Alle Synthesen wurden unter Anwendung von Standard Schleck-Techniken unter einer Inertgasatmosphäre von 99,999 % reinem Argon durchgeführt. Das Edelgas war ein Produkt der Firma Air Liquide und wurde ohne weitere Trocknung oder Aufreinigung verwendet.

Lösemittel: Die Lösemittel *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, THF, Et₂O, DCM und Acetonitril wurden nach vorheriger Destillation durch die Verwendung eines MBraun Solvent-Purification-Systems *SPS 800* absolutiert. Alle anderen verwendeten Lösemittel wurden nach Standardverfahren aufgearbeitet und getrocknet. Die Lagerung erfolgte für alle Lösemittel auf Molsieb 3 Å oder 4 Å sowie unter Argonatmosphäre.

Reagenzien: Sofern nicht anders angegeben, wurden alle genutzten Reagenzien als Handelsprodukte ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Diese wurden von einer der folgenden Firmen bezogen: *ABCR*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Chemetall GmbH*, *Heraeus*, *Rockwood Lithium*, *Sigma-Aldrich GmbH* oder *Umicore*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel C₆D₆, CDCl₃, CD₂Cl₂, CD₃CN, DMF-*d*₇, THF-*d*₈, DMSO-*d*₆ und Toluol-*d*₈ wurden als Handelsprodukte von den Firmen Euroisotop, Sigma-Aldrich oder Deutero GmbH erhalten.

NMR-Spektroskopie: Spektrometer: Avance-III-400 (400.3 MHz), DRX-400 (400.1 MHz) DPX-250 (250.1 MHz), Magritek Spinsolve 80 Phosphorus (80 MHz) Messtemperatur = 25 °C (wenn nicht anders angegeben). Locksubstanzen (interner Standard): 1 H-NMR: C_6D_6 (δ = 7.16 ppm), CDCl₃ (δ = 7.26 ppm), CD₂Cl₂ (δ = 5.32 ppm), CD₃CN (δ = 1.94 ppm), THF- d_8 (δ = 1.72), Toluol- d_8 (δ = 2.08), DMSO- d_6 (δ = 2.50); 13 C{ 1 H}-NMR: C_6D_6 (δ = 128.06 ppm), CDCl₃ (δ = 77.16 ppm), CD₂Cl₂ (δ = 53.84 ppm), CD₃CN (δ = 1.32 ppm), THF- d_8 (δ = 25.31 ppm), Toluol- d_8 (δ = 20.43 ppm) DMSO- d_6 (δ = 39.5); 11 B{ 1 H}-NMR: Externer Standard: BF₃·OEt₂ in CDCl₃ 15% v/v; 29 Si{ 1 H}-NMR: Externer Standard: Tetramethylsilan; 19 F{ 1 H}-NMR: Externer Standard: CFCl₃; 31 P{ 1 H}-NMR: Externer Standard: 85% H₃PO₄; 27 AI{ 1 H}-NMR: Externer Standard: 1.1 M Al(NO₃)₃ in D₂O. Die Messungen aller Kerne außer 1 H wurden, sofern nicht anders aufgeführt, 1 H-breitbandentkoppelt ({ 1 H}) aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und werden in ppm angegeben. Die Spin-Spin Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz (Hz) aufgeführt. Die unterschiedlichen Multiplizitäten und Signalformen werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, d = Dublett von Dubletts, dd = Dublett von Dubletts von Dubletts, ddd = Dublett von Dubletts von Dubletts, m = Multiplett, m = Buttiplett, m = Buttiplett,

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem SMP30 Gerät der Firma *Stuart* bestimmt. Die verwendeten Kapillaren wurden mir Schlifffett verschlossen.

Elementaranalysen

Für die Elementaranalysen wurde das Gerät Elementar vario MICRO-cube der Firma *Elementar* verwendet und die Messungen von Frau M. Winter, Frau L. Feldhaus oder Herr Dr. H. Parala durchgeführt. Die Elementanteile sind in Prozent angegeben.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die im Rahmen dieser Arbeit erfassten Kristallstrukturen wurden mit Hilfe der Geräte Oxford SuperNova (Cu-microsource, Atlas detector) oder Oxford Synergy (Cu-microsource, CCD plate detector) analysiert. Zur Auswertung der Messdaten wurden die Programme SHELXL14/SHELXL18/3^[158] (Strukturverfeinerung) und CrysAlisPro (Agilent Technologies, Version 1.171.40.20a; Datensammlung, Zellbestimmung, Absorptionskorrektur) verwendet. Die Strukturdaten der Verbindung YSiMe₃ 100a wurden von Herr Dr. Christopher Schwarz erfasst und ausgewertet, alle weiteren vom Verfasser dieser Arbeit selbst.

Grafische Darstellungen fanden mit der Software *Diamond* statt. [159]

DFT-Rechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen dieser Arbeit wurden von Herr H. Steinert durchgeführt. Es wurden keine Symmetriebeschränkungen verwendet. Sofern es nicht möglich war Ausgangskoordinaten aus Kristallstrukturen zu erhalten, wurden diese mit *GaussView 6.0* erstellt.^[160] Für die Berechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) fanden

die Programmpakete *Gaussian16 Revision B.01* oder *Gaussian16 Revision C.01* Anwendung.^[161] Energieoptimierungen wurden mit dem PW6B95D3 Funktional und dem def2svp Basissatz durchgeführt, zusammen mit der GRIMMES D3 Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung.^[162,163,164] Um die Natur einer Struktur zu bestimmen, wurden die harmonischen Schwingungsfrequenzen auf demselben Level der Theorie analysiert.^[165] Im Grundzustand wurden keine imaginären Frequenzen beobachtet. "Single point energies" wurden auf dem PW6B95D3/def2tzvp Level der Theorie berechnet.^[162,163]

Grafische Darstellungen fanden mittels Chemcraft 3D statt. [166]

6.2 Synthesevorschriften

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

NaBAr^{Cl}₄[167]

 $NaBAr^{F_4[168]}$

(tht)AuCI^[169]

CyPCI₂[170]

(Et₂O)AICI₃[171]

6.2.1 Darstellung von 97a-Br

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[172]

Triphenylphosphan (21.0 g, 80.1 mmol) wurde in 200 ml Toluol gelöst und anschließend rasch mit Benzylbromid **96a** (14.4 g, 84.2 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 18 h auf 80 °C erwärmt und ein farbloser Feststoff fiel aus. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, der erhaltene Feststoff zweimal mit 50 ml Toluol gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 34.3 g (79.1 mmol, 99 %) von 97a-Br als farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400.3 MHz, CDCl₃) δ = 7.80-7.66 (m, 9 H; C $H_{PPh_3,ortho+para}$), 7.66-7.56 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.24-7.16 (m, 1 H; C $H_{CPh,para}$), 7.15-7.05 (m, 4 H; C $H_{CPh,ortho+meta}$), 5.39 (d, $^2J_{PH}$ = 14.4 Hz, 2 H; PC H_2).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CDCl₃) δ = 23.2.

Weitere analytische und physische Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein.^[173]

6.2.2 Darstellung von 97b-Br

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[174]

Triphenylphosphan (5.25 g, 20.0 mmol) wurde in 20 ml Toluol gelöst und mit 4-Methylbenzylbromid **96b** (3.50 g,18.9 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 h auf 60 °C erwärmt. Der farblose Niederschlag wurde durch Filtration vom Lösemittel getrennt, dreimal mit 20 ml Toluol gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 6.42 g (14.4 mmol, 76 %) von 97b-Br als farbloser Feststoff.

¹H-NMR (400.3 MHz, CDCl₃) δ = 7.78-7.64 (m, 9 H; C $H_{Phenyl,ortho+para}$), 7.64-7.55 (m, 6 H; C $H_{Phenyl,meta}$), 6.96-6.84 (m, 4 H; C $H_{Methylbenzyl,aromatisch}$), 5.23 (d, $^2J_{PH}$ = 14.1 Hz, 2 H; PC H_2), 2.21 (d, $^7J_{PH}$ = 2.6 Hz, 3 H; C H_3).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CDCl₃) δ = 22.6.

Weitere analytische und physische Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein.^[174]

6.2.3 Darstellung von 98a

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[175]

Vorschrift A (für kleine Ansätze bis zu 2.00 g 97a-Br): 20 ml THF wurden zu einer Mischung von 97a-Br (2.00 g, 4.62 mmol) und KH (280 mg, 6.98 mmol) gegeben. Eine Gasentwicklung setzte ein und die Lösung wurde orange. 18 h später, nach Beendigung der Gasentwicklung, wurde die Lösung vom verbliebenden Feststoff getrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde in 15.0 ml 110 °C heißem Toluol extrahiert und anschließend bei 40 °C und unter reduziertem Druck vom Lösemittel befreit und getrocknet.

Ausbeute: 1.53 g (4.34 mmol, 94 %) von 98a als oranger Feststoff.

Vorschrift B (für Ansätze größer als 2.00 g 97a-Br): 97a-Br (15.0 g, 34.6 mmol) und NaHMDS (6.35 g, 34.6 mmol) oder KHMDS (6.91 g, 34.6 mmol) wurden vermischt. 200 ml THF wurden langsam bei 0 °C zugegeben. Die Mischung wurde orange und über Nacht auf RT erwärmt. Anschließend wurde die Lösung durch Filtration vom ausgefallenen Salz getrennt. Der Rückstand wurde mit 20 ml THF gewaschen. Unter vermindertem Druck wurden die vereinigten THF-Lösungen vom Lösemittel befreit und der verbliebene orange Rückstand bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 11.7 g (33.2 mmol, 96 %) von 98a als oranger Feststoff.

¹H-NMR (400.3 MHz, C_6D_6) δ = 7.72-7.63 (m, 6 H; $CH_{PPh3,ortho}$), 7.14-6.99 (m, 7 H; $CH_{PPh3,para+Benzyl,meta+Benzyl,ortho}$), 6.99-6.91 (m, 6 H; $CH_{PPh3,meta}$), 6.74-6.63 (m, 1 H; $CH_{Benzyl,para}$), 2.86 (d, $^2J_{PH}$ = 18.8 Hz, 1 H; PPh_3CH).

¹**H-NMR** (400.3 MHz, THF- d_8) δ = 7.75-7.66 (m, 6 H; C $H_{PPh3,ortho}$), 7.56-7.48 (m, 3 H; C $H_{PPh3,para}$), 7.48-7.40 (m, 6 H; C $H_{PPh3,meta}$), 6.74-6.58 (m, 2 H; C $H_{Benzyl,ortho}$), 6.31-6.16 (m, 1 H; C $H_{Benzyl,para}$), 2.44 (d, $^2J_{PH}$ = 18.8 Hz, 1 H; PPh₃CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, C_6D_6) δ = 147.3 (d, $^2J_{PC}$ = 7.7 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 133.3 (d, $^2J_{PC}$ = 9.8 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 131.4 (d, $^4J_{PC}$ = 2.8 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 130.5 (d, $^1J_{PC}$ = 86.7 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 128.9 (d, $^3J_{PC}$ = 11.6 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 128.8 (s; $C_{CPh,meta}$), 121.8 (d, $^3J_{PC}$ = 13.9 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 115.7 (s; $C_{CPh,para}$), 28.2 (d, $^1J_{PC}$ = 129.2 Hz; PCPh).

³¹**P**{¹**H**}**-NMR** (162.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.79$.

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, THF- d_8) δ = 7.61.

Weitere analytische und physische Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein.^[130,176]

6.2.4 Darstellung von 98b

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[177]

80 ml THF wurden zu einem Gemisch aus Y(pTol)HBr **97b-Br** (6.50 g,14.5 mmol) und KH (933 mg, 23.3 mmol) gegeben. Eine Gasentwicklung setzte ein und die Lösung wurde orange. Nach 18 h konnte keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden und die Lösung wurde durch Filtration vom verbliebenen Feststoff getrennt. Weitere 100 ml THF wurden zum Rückstand gegeben und die Gasentwicklung setzte wieder ein. Nach 20 h wurde der Rückstand erneut abfiltriert. Dies wurde fünfmal wiederholt. Die THF-Lösungen wurden vereinigt und das Produkt unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit.

Ausbeute: 5.11 g (13.9 mmol, 96 %) von 98b als oranger Feststoff.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆) δ = 7.76-7.63 (m, 6 H; CH_{PPh3,ortho}), 7.05-7.00 (m, 5 H; CH_{PPh3,para+Methylbenzyl,ortho}), 7.00-6.94 (m, 6 H; CH_{PPh3,meta}), 6.94-6.89 (m, 2 H; CH_{Methylbenzyl,meta}), 2.81 (d, ²J_{PH} = 18.7 Hz, 1 H; PCH), 2.21 (s, 3 H; CH₃).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, C₆D₆) δ = 7.34 (s).

Obgleich die Verbindung **98b** literaturbekannt ist, konnten keine Vergleichsdaten gefunden werden.

6.2.5 Darstellung von 99a-l

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[126]

Ph₃P
$$\stackrel{\bigoplus}{\ominus}$$
 + ISiMe₃ + ISiMe₃ Ph₃P $\stackrel{\bigoplus}{\ominus}$ SiMe₃ Ph₃P $\stackrel{\bigoplus}{\bigcirc}$ SiMe₃ Ph₃P $\stackrel{\bigoplus}{\bigcirc}$

98a (8.59 g, 24.4 mmol) wurde bei RT in 150 ml Toluol aufgeschlämmt. ISiMe₃ (5.15 g, 24.7 mmol) wurde innerhalb von 5 min langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung erwärmte sich leicht. Das Gemisch wurde für 21 h gerührt, bis sich der Feststoff vollständig entfärbt hatte. Der nun farblose Feststoff wurde durch Filtration vom Toluol getrennt und mit jeweils 75 ml Toluol und Pentan gewaschen. Das Produkt wurde unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 12.7 g (21.2 mmol, 91%) von 99a-I als farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: Zersetzung bei 146-147 °C.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.85-7.70 (m, 9 H; C $H_{PPh_3,ortho+para}$), 7.69-7.59 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.34-7.20 (m, 4 H; C $H_{CPh,ortho+meta}$), 7.20-7.10 (m, 1 H; C $H_{CPh,para}$), 5.19 (d, $^2J_{PH}$ = 20.7 Hz, 1 H; PC H_{Ph}), 0.04 (s, 9 H; Si(C H_3)₃).

¹**H-NMR** (250.1 MHz, CDCl₃) δ = 7.93-7.81 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,ortho}$), 7.81-7.72 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.71-7.59 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.32-7.12 (m, 5 H; C H_{CPh}), 5.71 (d, ${}^2J_{PH}$ = 20.7 Hz, 1 H; PCHSi), 0.09 (s, 9 H; Si(C H_3)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 135.4 (d, ⁴ J_{PC} = 3.1 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 135.0 (d, ² J_{PC} = 9.8 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 131.8 (d, ³ J_{PC} = 7.36 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 130.6 (d, ³ J_{PC} = 12.4 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 129.7 (s; $C_{CPh,meta}$), 129.1 (d, ¹ J_{PC} = 81.6 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 128.4 (d, ⁵ J_{PC} = 3.0 Hz; $C_{CPh,para}$), 120.5 (d, ² J_{PC} = 85.1 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 31.7 (d, ¹ J_{PC} = 37.7 Hz; PCHSi), 0.50 (d, ³ J_{PC} = 2.1 Hz; Si(CH₃)₃).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 25.1.

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (101.3 MHz, CDCl₃) δ = 25.0.

²⁹Si $\{^1$ H $\}$ -NMR (79.5 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.36.

Die ²⁹Si{¹H}-NMR-Verschiebung wurde einem ²⁹Si{¹H}-¹H-Korrelationsspektrum entnommen.

Elementaranalyse für C₂₈H₃₀IPSi: Berechnet: C, 60.67; H, 5.47. Gefunden C, 60.48; H, 5.16.

Weitere analytische und physische Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein.^[126]

6.2.6 Darstellung von 99b-l

98b (5.32 g, 14.5 mmol) wurde in 150 ml Toluol gelöst und langsam mit Iodotrimethylsilan (2.94 g, 14.7 mmol) versetzt. Nach 18 h rühren bei RT wurde der erhaltene Feststoff durch Filtration von der Lösung getrennt, mit 100 ml Toluol gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Ein farbloser Feststoff wurde als Produkt erhalten.

Ausbeute: Farbloser Feststoffs in 97 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.83-7.77 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.77-7.68 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,ortho}$), 7.68-7.60 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.28-6.88 (m, 4 H; C $H_{pTol,ortho+meta}$), 5.07 (d, ² J_{PH} = 20.8 Hz, 1 H; PCHSi), 2.30 (d, 3 H; ⁷ J_{PH} = 2.1 Hz, C $H_{3,pTol}$), 0.03 (s, 9 H; Si(C H_3)₃).

¹³C{¹H}-NMR (101.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 138.6 (d, ${}^{5}J_{CP}$ = 3.1 Hz; $C_{pTol,para}$), 135.3 (d, ${}^{4}J_{CP}$ = 3.0 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 135.0 (d, ${}^{2}J_{CP}$ = 9.7 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 131.7 (s, br; $C_{pTol,ortho}$), 130.6 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 12.2 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 130.4 (s; $C_{pTol,meta}$), 128.2 (d, ${}^{2}J_{PC}$ = 7.4 Hz; $C_{pTol,ipso}$), 120.6 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 85.0 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 31.4 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 37.4 Hz; PCSi), 21.3 (s; $C_{H_3,pTol}$), 0.53 (d, ${}^{3}J_{CP}$ = 2.1 Hz; Si(C_{H_3})₃).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD_2CI_2) $\delta = 24.7$.

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.08$.

Die ²⁹Si{¹H}-NMR Verschiebung wurde einem ²⁹Si{¹H}-¹H-Korrelationsspektrum entnommen.

6.2.7 Darstellung von 100a

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[126]

98a (1.00 g, 2.84 mmol) wurde in 20 ml THF gelöst. ClSiMe₃ (1.80 ml 10 % Lösung in THF, 1.42 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde trüb. Nach 18 h rühren bei RT zeigte sich kein Produkt in NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die Lösung wurde daraufhin für 6 h auf Rückflusstemperatur erhitzt. Es konnte weiterhin keine Produktbildung beobachtet werden.

Die gleiche Reaktion wurde in halber Ansatzgröße mit gleichem Ergebnis auch in Toluol durchgeführt.

Vorschrift A: 99a-I (12.7 g, 23.0 mmol) und KO*t*Bu (2.92 g, 25.2 mmol) wurden in 200 ml Toluol gelöst. Nach 16 h wurde die Lösung durch Filtration vom Feststoff befreit. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus heißem Toluol umkristallisiert. Die Kristalle wurden isoliert und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt enthielt noch Verunreinigungen von Triphenylphosphanoxid. Um diese zu entfernen, wurde das Rohprodukt gewogen und in ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen durch das Verhältnis der Signale von Produkt und Verunreinigung die Menge an Triphenylphosphanoxid ermittelt (298 mg, 1.07 mmol). Es wurde ZnCl₂ zugegeben (150 mg, 1,10 mmol) und in 100 ml Toluol für 18 h gerührt. Die Lösung wurde erneut durch Filtration vom Feststoff befreit und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der hochviskose Rückstand wurde innerhalb von 16 h langsam fest.

Ausbeute: 7.80 g (18.4 mmol; 82 %) von 100a als oranger Feststoff.

Vorschrift B: YHSiMe₃I **99a-I** (15.7 g, 28.4 mmol) und NaHMDS (5.21 g, 28.4 mmol) wurden vermischt und in 200 ml Toluol aufgeschlämmt. Nach 16-stündigem Rühren wurde die rote Lösung durch Filtration vom ausgefallenen Nal getrennt. Das Salz wurde zweimal mit 50 ml Toluol bis zur Farblosigkeit gewaschen. Die vereinigten Toluol-Lösungen wurden unter reduziertem Druck eingeengt, bis ein rotes Öl verblieb. Dieses wurde unter vermindertem Druck im Ultraschallbad getrocknet, bis es zu einem orangen Feststoff wurde.

Ausbeute: 11.7 g (27.5 mmol, 97 %) von 100a als oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 121-122 °C.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆) δ = 7.76-7.68 (m, 6 H; CH_{PPh,ortho}), 7.34-7.28 (m, 2 H; CH_{CPh,ortho}), 7.07-6.95 (m, 11 H; CH_{PPh,para}+ CH_{PPh,meta}+CH_{CPh,meta}), 6.88-6.81 (m, 1 H; CH_{CPh,para}), 0.22 (s, 9 H; CH_{SiMe}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, C₆D₆) δ = 147.0 (d, ²*J*_{PC} = 1.5 Hz; *C*_{CPh,ipso}), 134.3 (d, ³*J*_{PC} = 9.1 Hz; *C*_{PPh₃,meta}), 133.5 (d, ³*J*_{PC} = 10.6 Hz; *C*_{CPh,ortho}), 132.5 (d, ¹*J*_{PC} = 83.4 Hz; *C*_{PPh₃,ipso}), 131.1 (d, ⁴*J* = 2.8 Hz; *C*_{PPh₃,para}), 128.3 (d, ²*J*_{PC} = 11.2 Hz; *C*_{PPh₃,ortho}), 127.7 (d, ⁴*J*_{PC} = 0.72 Hz; *C*_{CPh,meta}) 121.7 (d, ⁵*J*_{PC} = 2.3 Hz; *C*_{CPh,para}), 23.3 (d, ¹*J*_{PC} = 94.9 Hz; PCSi), 3.82 (s; Si(*C*H₃)₃).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 13.4$.

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C_6D_6) $\delta = -7.45$.

Die ²⁹Si{¹H}-NMR-Verschiebung wurde einem ²⁹Si{¹H}-¹H Korrelationsspektrum entnommen.

Weitere analytische und physische Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein.^[126]

6.2.8 Darstellung von 100b

Ph₃P
$$^{\oplus}$$
 SiMe₃ I $^{\ominus}$ + $^{\ominus}$ Toluol RT RT 18 h Ph₃P $^{\ominus}$ SiMe₄ 99b-I 100b

C₂₉H₃₂ IPSi 566.5 g/mol C₂₉H₃₁PSi 438.2 g/mol

99b-I (5.00 g, 8.83 mmol) und KO*t*Bu (916 mg, 8.16 mmol) wurden in 100 ml Toluol gelöst. Nach 18 h wurde die Lösung durch Filtration vom ausgefallenen KI getrennt. Verunreinigungen mit Triphenylphosphanoxid wurden durch Zugabe von ZnCl₂ (200 mg, 1,47 mmol) ausgefällt. Die Lösung wurde erneut durch Filtration vom Feststoff befreit und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Das Produkt wurde aus siedendem Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: Oranger Feststoff in 96 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

Schmelzpunkt: 140-141 °C

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆) δ = 7.80-7.66 (m, 6 H; C $H_{PPh_3, ortho}$), 7.31-7.21 (m, 2 H; C $H_{pTol, ortho}$), 7.09-6.93 (m, 9 H; C $H_{PPh_3, para+meta}$), 6.93-6.82 (m, 2 H; C $H_{pTol, meta}$), 2.10 (d, ${}^{7}J_{PH}$ = 1.7 Hz, 3 H; C H_3), 0.22 (s, 9 H; Si(C H_3)₃).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, C₆D₆) δ = 143.3 ($C_{pTol,para}$), 134.3 (d, ${}^{2}J_{PC}$ = 9.1 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 133.9 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 9.9 Hz; $C_{pTol,ortho}$), 132.8 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 83.4 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 131.0 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 2.8 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 130.8 (d, ${}^{2}J_{PC}$ = 2.7 Hz; $C_{pTol,ipso}$), 128.6 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 1.6 Hz; $C_{pTol,meta}$), 128.2-127.9 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 11.0 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 22.0 (d, ${}^{1}J_{PC}$ = 95.8 Hz; PCSi), 21.1 (s; $CH_{3,pTol}$), 3.79 (s; $Si(CH_3)_3$).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 13.4$.

²⁹Si $\{^1$ H $\}$ -NMR (79.5 MHz, C₆D₆) δ = -7.71.

Die ²⁹Si{¹H}-NMR-Daten wurden aus einem ²⁹Si{¹H}-¹H Korrelationsspektrum erhalten.

6.2.9 Darstellung von 41-Cl

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[30]

YSiMe₃ **100a** (2.10 g, 4.95 mmol) wurde in 20 ml Toluol gelöst und tropfenweise mit PCl₃ (345 μg, 2.52 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für drei Tage gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde durch Filtration von der Lösung getrennt und zweimal mit 20 ml Toluol und einmal mit 20 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 1.68 g (2.19 mmol, 87 %) von 41-Cl als gelber Feststoff.

¹**H-NMR** (250.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.72-7.63 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.54-7.36 (m, 24 H; C $H_{PPh_3,ortho+meta}$), 6.76 (m, 2 H; C $H_{CPh,para}$), 6.65 (m, 4 H; C $H_{CPh,ortho/meta}$), 6.51 (m, 4 H; C $H_{CPh,ortho/meta}$).

³¹P{¹H}-NMR (101.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 290.6 (t, ²J_{PP} = 165.2 Hz; Y*P*Y), 24.7 (d, ²J_{PP} = 165.0 Hz; *P*Ph₃).

Weitere analytische und physische Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein.^[30]

6.2.10 Darstellung von 41-BF₄

41-CI (593 mg, 771 μmol) und Natriumtetrafluoroborat (306 mg, 2,79 mmol) wurden in 30 ml Acetonitril vermischt. Die orange Suspension wurde 18 h lang bei RT gerührt. Die Lösung

wurde durch Filtration vom Feststoff getrennt und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde zweimal mit 10 ml THF gewaschen, flüchtige Substanzen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus heißem Acetonitril umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden in DCM erneut gelöst und alle flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck entfernt, um in den Kristallen eingelagertes Acetonitril abzutrennen.

Ausbeute: 498 mg (607 µmol, 79 %) von 41-BF₄ als oranger Feststoff.

Schmelzpunkt: 274-275 °C.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.59-7.49 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.42-7.24 (m, 24 H; C $H_{PPh_3,ortho+meta}$), 6.68-6.61 (m, 2 H; C $H_{CPh,para}$), 6.56-6.48 (m, 4 H; C $H_{CPh,ortho\ or\ meta}$), 6.43-6.34 (m, 4 H; C $H_{CPh,ortho\ or\ meta}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 136.3 (d, ${}^{2}J_{PC} = 6.4$ Hz; $C_{CPh,ipso}$), 135.4-134.6 (m; $C_{PPh_3,ortho}$), 133.8 (s, $C_{PPh_3,para}$), 132.3 (d, ${}^{3}J_{PC} = 3.0$ Hz; $C_{CPh,ortho}$), 130.0-129.2 (m; $C_{PPh_3,meta}$), 128.4 (s; $C_{CPh,meta}$), 126.4 (s, $C_{CPh,para}$), 124.2 (ddd, ${}^{1}J_{PC} = 90.3$ Hz, ${}^{3}J_{PC} = 4.4$ Hz, ${}^{5}J_{PC} = 1.5$ Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 97.7 (ddd, ${}^{1}J_{PC} = 91.5$, ${}^{1}J_{PC} = 72.0$, ${}^{3}J_{PC} = 20.2$ Hz; PCP).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 290.4 (t, ² J_{PP} = 165.3 Hz; Y*P*Y), 24.7 (d, ² J_{PP} = 165.3 Hz; *P*Ph₃).

¹¹**B**{¹**H**}-**NMR** (128.4 MHz, CD_2CI_2) $\delta = -1.10$.

¹⁹**F**{¹**H**}-**NMR** (235.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = -153.5.

Elementaranalyse für C₅₀H₄₀BF₄P₃: Berechnet: C, 73.18; H, 4.91. Gefunden C,72.89; H, 5.03.

6.2.11 Darstellung von 102a

100a (4.00 g, 9.42 mmol) wurde in 100 ml Pentan suspensiert. Dichlorophenylphosphan (1.71 g, 9.52 mmol) wurde rasch zugetropft. Das Gemisch wurde drei Tage lang gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff durch Filtration von der Lösung getrennt und zweimal mit 20 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde mittels 150 ml heißem Toluol

(100 °C) extrahiert. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck bei 40 °C entfernt. Gelbe Kristalle wurden durch das Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung mit Hexan nach drei Tagen erhalten.

Ausbeute: 3.97 g (8.03 mmol, 85 %) von **102a** in Form gelber Kristalle.

Schmelzpunkt: 203-204 °C.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.75-7.66 (m, 6 H; CH_{PPh₃,ortho}), 7.66-7.58 (m, 5 H; CH_{PPh₃,para+PPh,meta}), 7.56-7.47 (m, 6 H; CH_{PPh₃,meta}), 7.23-7.11 (m, 3 H; CH_{PPh,ortho+para}), 7.02-6.95 (m, 2 H; CH_{CPh,ortho}), 6.88-6.81 (m, 2 H; CH_{CPh,meta}), 6.81-6.75 (m, 1 H; CH_{CPh,para}).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.6 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 34.0 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 19.1 Hz; $C_{PPh,ipso}$), 140.2 (dd, ${}^{2}J_{PC}$ = 8.3 Hz, ${}^{2}J_{PC}$ = 3.1 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 134.93 (dd, ${}^{2}J_{PC}$ = 9.3 Hz, ${}^{4}J_{PC}$ = 2.4 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 132.92 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 2.9 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 131.8 (d, ${}^{2}J_{PC}$ = 20.0 Hz; $C_{PPh,ortho}$), 131.6 (dd, ${}^{3}J_{PC}$ = 7.0 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 4.8 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 129.3 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 12.1 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 128.0 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 3.8 Hz; $C_{CPh,meta}$), 127.9 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 1.6 Hz; $C_{PPh,meta}$), 127.74 (s; $C_{PPh,para}$), 127.70 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 88.1 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 8.4 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 123.6 (d, ${}^{5}J_{PC}$ = 1.8 Hz; $C_{CPh,para}$), 51.4 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 103.4 Hz, ${}^{1}J_{PC}$ = 58.5 Hz; PCP).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 131.8 (d, ² J_{PP} = 191.3 Hz; Y*P*PhCl), 24.2 (d, ² J_{PP} = 191.7 Hz; *P*Ph₃).

Elementaranalyse für $C_{31}H_{25}CIP_2$: Berechnet: C, 75.23; H, 5.09. Gefunden C, 75.12; H, 5.08.

6.2.12 Darstellung von 102b

100a (4.01 g, 9.44 mmol) wurde in 100 ml Pentan suspensiert. Dichlorocyclohexylphosphan (1.75 g, 9.40 mmol) wurde zugetropft. Das Gemisch wurde drei Tage lang gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration von der Lösung getrennt und zweimal mit 20 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde in 150 ml heißem Toluol (100 °C) extrahiert. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck bei 40 °C entfernt. Farblose Kristalle wurden durch das Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung mit Hexan nach sieben Tagen erhalten.

Ausbeute: 3.83 g (7.65 mmol, 81 %) von **102b** in Form farbloser Kristalle.

Schmelzpunkt: 184-185 °C.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.64-7.54 (m, 9 H; C $H_{PPh_3,ortho+para}$), 7.50-7.41 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.26-7.19 (m, 2 H; C $H_{Benzyl,meta}$), 7.10-7.02 (m, 2 H; C $H_{Benzyl,ortho}$), 7.02-6.95 (m, 1 H; C $H_{Benzyl,para}$), 2.23-2.10 (m, 1 H; C H_{Cy1}), 2.10-1.86 (m, 2 H; C $H_{Cy2,ax}$), 1.73-1.60 (m, 2 H; C $H_{Cy3,ax}$), 1.60-1.48 (m, 1 H; C $H_{Cy4,ax}$), 1.22-0.95 (m, 5 H; C $H_{Cy,equ}$).

¹³C{¹H}-NMR (101.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 140.7 (dd, ¹*J*_{PC} = 8.4 Hz, ³*J*_{PC} = 4.2 Hz; *C*H_{PPh₃,ipso}), 134.9 (dd, ²*J*_{PC} = 9.3 Hz, ⁴*J*_{PC} = 2.1 Hz; *C*H_{PPh₃,ortho}), 132.7 (d, ⁴*J*_{PC} = 2.9 Hz; *C*H_{PPh₃,para}), 132.3 (dd, ⁴*J*_{PC} = 5.8 Hz, ⁴*J*_{PC} = 5.1 Hz; *C*H_{Benzyl,meta}), 129.0 (d, ³*J*_{PC} = 11.9 Hz; *C*H_{PPh₃,meta}), 128.4 (dd, ²*J*_{PC} = 87.7 Hz, ²*J*_{PC} = 7.3 Hz; *C*H_{Benzyl,ipso}), 128.1 (d, ³*J*_{PC} = 1.5 Hz; *C*H_{Benzyl,orto}), 124.7 (d, ⁵*J*_{PC} = 2.2 Hz; *C*H_{Benzyl,para}), 50.7 (dd, ¹*J*_{PC} = 104.6 Hz, ¹*J*_{PC} = 57.8 Hz; *PCP*), 42.8 (dd, ¹*J*_{PC} = 26.0, ³*J*_{PC} = 13.9 Hz; *C*H_{Cy1}), 30.2 (d, ²*J* = 18.3 Hz; *C*H_{Cy2}), 27.4 (d, ³*J*_{PC} = 11.1 Hz; *C*H_{Cy3}), 27.0 (s; *C*H_{Cy4}).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 160.3 (d, ²J_{PP} = 166.1 Hz; Cy*P*Cl), 23.5 (d, ²J_{PP} = 166.1 Hz; *P*Ph₃).

Elementaranalyse für C₃₁H₃₁CIP₂: Berechnet: C, 74.32; H, 6.24. Gefunden C, 74.19; H, 6.08.

6.2.13 Darstellung von 103a-AlCl₄

Amorphes 102a (200 mg, 404 μmol) und frisch sublimiertes AlCl₃ (60 mg, 450 μmol) wurden ohne Lösemittel vermischt und auf -78 °C gekühlt. 4 ml, ebenfalls auf diese Temperatur gekühltes, DCM wurden unter starkem Rühren zugegeben. Die zuvor gelbe Lösung wurde farblos. Nach 3 h wurde überschüssiges AlCl₃ durch Filtration abgetrennt, wobei die Temperatur weiterhin auf -78 °C gehalten wurde. Das Lösemittel wurde bei -78 °C unter reduziertem Druck in 4 h entfernt. Das Produkt wurde unter langsamem Erwärmen auf RT unter reduziertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde bei -20 °C gelagert. Zum erneuten Lösen wurde stets gekühltes Lösemittel (min. -20 °C) verwendet.

Ausbeute: 182 mg (290 mmol, 72 %) von 103a-AlCl₄ als bronzefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: Langsame Zersetzung bei RT.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.93-7.85 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.74-7.65 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.62-7.52 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,ortho}$), 7.45-7.38 (m, 1 H; C $H_{CPh,para}$), 7.38-7.32 (m, 1 H; C $H_{PPh,para}$), 7.30-7.19 (m, 6 H; C $H_{CPh,ortho+meta}$ + C $H_{PPh,ortho}$), 6.79-6.71 (m, 2 H; C $H_{PPh,meta}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 165.1 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 66.8, ${}^{1}J_{PC}$ = 62.9 Hz; PCP), 139.2 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 53.2, ${}^{3}J_{PC}$ = 20.7 Hz; $C_{PPh,ipso}$), 136.1 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 3.0 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 135.5 (dd, ${}^{2}J_{PC}$ = 9.7 Hz, ${}^{4}J_{PC}$ = 2.1 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 133.7 (s; $C_{CPh,para}$), 133.5 (s; $C_{CPh,meta}$), 131.1 (dd, ${}^{2}J_{PC}$ = 14.9, ${}^{2}J_{PC}$ = 12.7 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 130.8 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 12.8 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 130.3 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 3.0 Hz; $C_{PPh,para}$), 130.2 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 2.3 Hz; $C_{PPh,meta}$), 130.0 (dd, ${}^{3}J_{PC}$ = 6.0 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$).

³¹**P{**¹**H}-NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 350.9 (d, ² J_{PP} = 123.7 Hz; PPh), 25.7 (d, ² J_{PP} = 123.7 Hz; PPh₃).

²⁷AI{¹H}-NMR (104.3 MHz, CD_2CI_2) $\delta = 104.0$.

Elementaranalyse für $C_{31}H_{25}AlCl_4P_2$: Berechnet: C, 59.26; H, 4.01. Gefunden C, 59.29; H, 4.20.

6.2.14 Umsatz von 102a mit 0.5 Eq. AICI₃

102a (30.3 mg, 61.2 μmol) und AlCl₃ (4.1 mg, 30.8 μmol) wurden in CD₂Cl₂ gelöst und 90 min lang geschwenkt. Das Reaktionsgemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht und zeigte die Bildung von **106a** sowie **107** und seine Stereoisomere. Im Anschluss wurde eine zweite

Portion AlCl₃ (12 mg, 90 μmol) zugegeben und NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten die Bildung von **103a**.

106a: ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ -NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.1 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 185.2 Hz; PPh), 24.3 (d, ${}^{2}J_{PP}$ = 185.2 Hz; PPh).

107*: 31 P{ 1 H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 44.9 (ddd, 1 J_{PP} = 238.8 Hz, 2 J_{PP} = 58.2 Hz, 3 J_{PP} = 37.5 Hz; *P*Ph), 21.6 (dd, 2 J_{PP} = 58.2, 3 J_{PP} = 5.3 Hz; Ph₃*P*CPPh), 18.5 (dd, 2 J_{PP} = 131.7 Hz, 3 J_{PP} = 37.5 Hz; Ph₃*P*CPPhCl), -28.1 (ddd, 1 J_{PP} = 238.8 Hz, 2 J_{PP} = 131.7, 3 J_{PP} = 5.3 Hz; *P*PhCl).

107*: ³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 39.8 (ddd, ¹J_{PP} = 217.0 Hz, ²J_{PP} = 41.1 Hz, ³J_{PP} = 40.4 Hz; *P*Ph), 19.8 (d, ²J_{PP} = 41.1 Hz; Ph₃*P*CPPh), 16.3 (dd, ²J_{PP} = 128.2 Hz, ³J_{PP} = 40.4 Hz; Ph₃*P*CPPhCl), -18.2 (dd, ¹J_{PP} = 217.0 Hz, ²J_{PP} = 128.1 Hz; *P*PhPh).

*: Jeweils ein paar von Diastereoisomeren.

6.2.15 Darstellung von 103a-BArF4

102a (300 mg, 606 µmol) wurde mit NaBAr F_4 (510 mg, 575 µmol) vermischt und in 10 ml DCM gelöst. Nachdem die Lösung 90 min lang gerührt wurde, fand eine Trennung von Lösung und Feststoff durch Filtration statt. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff zweimal mit 10 ml Toluol und fünfmal mit 10 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Kristalle wurden durch das Überschichten einer Lösung von 103a-BAr F_4 in DCM mit Cyclohexan erhalten.

Ausbeute: Farbloser Feststoff in 98 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.87-7.79 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.77-7.68 (m, 8 H; C $H_{Ar^F_4,ortho}$), 7.67-7.59 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.57-7.47 (m, 10 H; C $H_{PPh_3,ortho}$ + C $H_{Ar^F_4,para}$), 7.46-7.29 (m, 2 H; C $H_{CPh,ortho}$), 7.28-7.16 (m, 6 H; C $H_{CPh,meta+CPh,para+PPh,para+PPh,ortho}$), 6.75-6.68 (m, 2 H; C $H_{PPh,meta}$).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 350.4 (d, ² J_{PP} = 124.3 Hz; YPPh), 25.7 (d, ² J_{PP} = 124.4 Hz; PPh₃).

6.2.16 Darstellung von 103b-AICI4

Amorphes 102b (201 mg, 402 μmol) und frisch sublimiertes AlCl₃ (63.8 mg, 479 μmol) wurden ohne Lösemittel vermischt und auf -78 °C gekühlt. 4 ml, ebenfalls auf diese Temperatur gekühltes, DCM wurde unter starkem Rühren zugegeben. Die Lösung behielt ihre gelbe Farbe. Nach 3 h wurde überschüssiges AlCl₃ durch Filtration abgetrennt, wobei die Temperatur weiterhin auf -78 °C gehalten wurde. Das Lösemittel wurde bei -78 °C unter reduziertem Druck in 4 h entfernt. Das Produkt wurde unter langsamem Erwärmen auf RT unter reduziertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde bei -20 °C gelagert. Zum erneuten Lösen wurde stets gekühltes Lösemittel (min. -20 °C) verwendet.

Ausbeute: 185 mg (292 mmol, 73 %) von 103b-AlCl₄ als farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: Langsame Zersetzung bei RT.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.92-7.80 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.70-7.61 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.50-7.37 (m, 7 H; C $H_{PPh_3,ortho}$ +C $H_{CPh,para}$), 7.37-7.29 (m, 2 H; C $H_{CPh,meta}$), 6.78-6.70 (m, 2 H; C $H_{CPh,ortho}$), 2.47-2.31 (m, 1 H; C $H_{Cy1,ax}$), 1.78-1.65 (m, 2 H; C $H_{Cy2,ax}$), 1.65-1.45 (m, 5 H; C $H_{Cy,equ}$), 1.32-1.15 (m, 1 H; C $H_{Cy4,ax}$), 1.15-1.00 (m, 2 H; C $H_{Cy3,ax}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 169.0 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 69.6 Hz, ${}^{1}J_{PC}$ = 62.7 Hz; PCP), 136.0 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 3.1 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 135.4 (dd, ${}^{2}J_{PC}$ = 9.9 Hz, ${}^{4}J_{PC}$ = 1.7 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 135,3 (dd, ${}^{2}J_{PC}$ = 13.7 Hz, ${}^{2}J_{PC}$ = 3.2 Hz; $C_{CPh,ipso}$) 130.7 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 12.7 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 130.1 (d, ${}^{5}J_{PC}$ = 2.9 Hz; $C_{CPh,para}$), 130.0 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 2.2 Hz; $C_{CPh,meta}$), 129.2 (dd, ${}^{3}J_{PC}$ = 6.7 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 5.1 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 118.0 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 88.7 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 4.3 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 44.9 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 43.0 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 12.8 Hz; $C_{Cy,ipso}$), 29.7 (d, ${}^{2}J_{PC}$ = 12.8 Hz; $C_{Cy,ortho}$), 26.2 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 9.3 Hz; $C_{Cy,meta}$), 25.7 (s; $C_{Cy,para}$).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 403.1 (d, ² J_{PP} = 100.4 Hz; PCy), 24.8 (d, ² J_{PP} = 100.4 Hz; PPh₃).

²⁷AI{¹H}-NMR (104.3 MHz, CD_2CI_2) $\delta = 103.8$.

Elementaranalyse: für $C_{31}H_{31}AlCl_4P_2$: Berechnet: C, 58.70; H, 4.93. Gefunden C, 58.46; H, 5.07.

6.2.17 Umsatz von 102b mit 0.5 Eq. AICI₃

102b (31.8 mg, 63.5 μ mol) und AlCl₃ (4.3mg, 32.3 μ mol) wurden in CD₂Cl₂ gelöst und 90 min lang geschwenkt. Das Reaktionsgemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ =227.2 (br), 23.9 (d, ² J_{PP} = 148.7 Hz).

6.2.18 Umsatz von 102b mit (Et₂O)AlCl₃ in Gegenwart von FeCl₃

 $(Et_2O)AlCl_3$ (12.4 mg, 59.8 µmol) und FeCl₃ (12.5 mg, 77.1 µmol) wurden in DCM gelöst. Nach 20 h wurde **102b** (29.8 mg, 59.5 µmol) zugegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht und diese zeigte das Scheitern der Bildung von YPCy(AlCl₄) **103b-AlCl₄**.

6.2.19 Darstellung von 103-BArF4

DCM
RT
90 min
Ph₃P
$$\stackrel{\bigoplus}{\ominus}$$
P + NaBAr^F₄
102b
103-BAr^F₄
 $C_{31}H_{31}CIP_2$
501.0 g/mol
DCM
RT
90 min
Ph₃P $\stackrel{\bigoplus}{\ominus}$ P + $\stackrel{\bigoplus}{\downarrow}$ BAr^F₄

$$C_{63}H_{43}BF_{24}P_2$$

1328.3 g/mol

102b (300 mg, 599 μmol) und NaBAr^F₄ (530 mg, 599 μmol) wurden vermischt und in 10 ml DCM suspensiert. Das Gemisch wurde 90 min lang gerührt und die Lösung anschließend durch Filtration vom Feststoff befreit. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck verdampft und der zurückgebliebene Feststoff zweimal mit 10 ml Toluol und fünfmal mit 10 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Kristalle wurden durch das Überschichten einer DCM-Lösung mit Cyclohexan erhalten.

Ausbeute: Farbloser Feststoff in 99 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.73-7.64 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.64-7.57 (m, 8 H; C $H_{Ar^F_4,ortho}$), 7.52-7.44 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.44-7.40 (m, 4 H; C $H_{Ar^F_4,para}$), 7.33-7.23 (m, 7 H; C $H_{PPh_3,ortho+CPh,para}$), 7.21-7.14 (m, 2 H; C $H_{CPh,meta}$), 6.61-6.53 (m, 2 H; C $H_{CPh,ortho}$), 2.31-2.17 (m, 1 H; C $H_{Cy1,ax}$), 1.64-1.49 (m, 2 H; C $H_{Cy2,ax}$), 1.49-1.32 (m, 5 H; C $H_{Cy,equ}$), 1.16-1.01 (m, 1 H; C $H_{Cy4,ax}$), 1.01-0.85 (m, 2 H; C $H_{Cy3,ax}$).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 403.0 (d, ² J_{PP} = 100.3 Hz; Y*P*Cy), 24.7 (d, J = 100.3 Hz; *P*Ph₃).

6.2.20 Umsatz zu 114

102a (214 mg, 432 μmol) wurde mit AlCl₃ (84.6 mg, 635 μmol) vermischt und in 4 ml DCM gelöst. Innerhalb von 15 min wurde die gelbe Lösung orange. Das DCM wurde unter reduziertem Druck entfernt. Es verblieb ein orange-roter Feststoff, zu dem KHMDS (127 mg,

635 μmol) gegeben wurde. Das Gemisch wurde in 5 ml Pentan aufgenommen und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht. Beim langsamen Abdampfen des Lösemittels bildeten sich farblose Kristalle, bei denen es sich um Y(Al(HMDS)Cl₂) **114** handelte.

6.2.21 Darstellung von 115-AuCl₂

41-CI (250 mg, 325 μmol) und (tht)AuCl (220 mg, 686 μmol) wurden in 20 ml Toluol für 18 h gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration vom Lösemittel getrennt und zweimal mit je 15 ml Toluol gewaschen. Das Produkt wurde in 5 ml DCM extrahiert. Die DCM-Lösung wurde mit 40 ml Pentan überschichtet. Nach drei Tagen wurden die erhaltenen gelben Kristalle isoliert, mit 15 ml Pentan gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Im getrockneten Zustand zerfiel die Verbindung, obwohl kein Lösemittel im Kristall eingelagert war.

Ausbeute: Gelber Feststoff in 95 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.72$ -7.66 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.58-7.49 (m, 24 H; C $H_{PPh_3,ortho+meta}$), 6.77-6.69 (m, 2 H; C $H_{CPh,para}$), 6.64-6.52 (m, 8 H; C $H_{CPh,ortho+meta}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂CI₂) δ = 135.4-134.9 (m; $C_{PPh_3,ortho}$), 134.6 (s; $C_{PPh_3,para}$), 134.4-133.9 (m; $C_{CPh,meta}$), 133.0 (d, ${}^2J_{PC}$ = 7.3 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 130.3-129.8 (m; $C_{PPh_3,meta}$), 128.8 (s; $C_{CPh,ortho}$), 127.9 (s; $C_{CPh,para}$), 123.3-121.6 (m; $C_{PPh_3,ipso}$), 86.0 (ddd, ${}^1J_{PC}$ = 93.4 Hz, ${}^1J_{PC}$ = 50.3 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 12.3 Hz; PCP).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 228.5 (t, ² J_{PP} = 99.5 Hz; PhC*P*CPh), 26.0 (d, ² J_{PP} = 99.5 Hz; *P*Ph₃).

6.2.22 Darstellung von 115-BF₄

41-BF₄ (161 mg, 196 μmol) und (tht)AuCl (70.1 mg, 219 μmol) wurden 18 h lang in 10 ml Toluol gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration von der Lösung getrennt und zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen. Das Produkt wurde in 5 ml DCM extrahiert. Die resultierende Lösung wurde mit 40 ml Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen wurden die erhaltenen, gelben, nadelförmigen Kristalle isoliert. In diesen war DCM eingelagert, welches nur unter Zerfall der Verbindung **115-BF**₄ entfernt werden konnte.

Ausbeute: Gelber Feststoff in 96 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.72-7.64 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.59-7.39 (m, 24 H; C $H_{PPh_3,ortho+meta}$), 6.76-6.68 (m, 2 H; C $H_{CPh,para}$), 6.62-6.54 (m, 4 H; C $H_{CPh,ortho}$), 6.50-6.44 (m, 4 H; C $H_{CPh,meta}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 135.3-134.9 (m; $C_{PPh_3,ortho}$), 134.7 (s; $C_{PPh_3,para}$), 134.4-133.5 (m; $C_{CPh,meta}$), 133.1 (d, ${}^2J_{PC}$ = 6.8 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 130.4-129.7 (m; $C_{PPh_3,meta}$), 128.9 (s; $C_{CPh,ortho}$), 128.0 (s; $C_{CPh,para}$), 122.5 (m; $C_{PPh_3,ipso}$), 86.1 (ddd, ${}^1J_{PC}$ = 93.6 Hz, ${}^1J_{PC}$ = 50.4 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 12.7 Hz; PCP).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 229.2 (t, ²J_{PP} = 98.9 Hz; PhC*P*CPh), 26.0 (d, ²J_{PP} = 98.9 Hz; *P*Ph₃).

¹⁹**F**{¹**H**}**-NMR** (75.4 MHz, CD_2CI_2) $\delta = -150.7$.

¹¹**B**{¹**H**}-**NMR** (128.4 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = -0.97$.

6.2.23 Darstellung von 117a

102a (30.3 mg, 61.2 μmol) und (tht)AuCl (19.6 mg, 61.2 μmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 μl DCM wurden zugefügt. Das Röhrchen wurde geschwenkt, bis kein Feststoff mehr verblieb. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Es verblieb ein farbloser Feststoff. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

Ausbeute: Farbloser Feststoff in 96 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.70-7.55 (m, 11 H; C $H_{PPh_3,ortho+para}$ + C $H_{PPh,ortho}$), 7.55-7.46 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.34-7.28 (m, 1 H; C $H_{CPh,para}$), 7.28-7.20 (m, 2 H; C $H_{PPh,meta}$), 7.03-6.95 (m, 1 H; C $H_{PPh,para}$), 6.95-6.87 (m, 2 H; C $H_{CPh,meta}$), 6.86-6.77 (m, 2 H; C $H_{CPh,ortho}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 138.2 (dd, ² J_{PC} = 80.3 Hz, ² J_{PC} = 7.3 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 136.4 (s; $C_{CPh,meta}$), 136.0 (d, ¹ J_{PC} = 68.0 Hz; $C_{PPh,ipso}$), 134.8 (d, ² J_{PC} = 9.5 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 133.5 (d, ⁴ J_{PC} = 2.9 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 132.1 (d, ² J_{PC} = 16.3 Hz; $C_{PPh,ortho}$), 131.0 (s; $C_{CPh,para}$), 129.5 (d, ³ J_{PC} = 12.4 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 128.40 (d, ³ J_{PC} = 13.4 Hz; $C_{PPh,meta}$), 128.38 (d, ³ J_{PC} = 2.3 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 127.0 (s; $C_{PPh,para}$), 126.4 (dd, ¹ J_{PC} = 91.0, ³ J_{PC} = 3.6 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 44.9 (dd, ¹ J_{PC} = 112.4 Hz, ¹ J_{PC} = 67.8 Hz; C_{CPh}).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 83.5 (d, ² J_{PP} = 98.5 Hz; ClPPh), 25.0 (d, ² J_{PP} = 98.5 Hz; PPh₃).

6.2.24 Darstellung von 116a-AICI4

Vorschrift A: Amorphes **102a** (30.0 mg, 60.6 μmol) und frisch sublimiertes AlCl₃ (8.1 mg, 60.6 μmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 μl DCM wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch unverzüglich stark durchmischt, bis sich aller Feststoff gelöst hatte. Zu dem *in situ* erzeugten Phospheniumkation **103a-AlCl**₄ wurde (tht)AuCl (19.4 mg, 60.5 μmol) zugegeben. Die Lösung entfärbte sich rasch. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

Ausbeute: Farbloser Feststoff in 97 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

Vorschrift B: *In situ* generiertes **117a** aus **102a** (30 mg, 60.6 μmol) und (tht)AuCl (19.4 mg, 60.6 μmol) in DCM (500 μl) wurde ohne vorheriges Entfernen des THTs mit (Et₂O)AlCl₃ (12.6 mg, 60.7 μmol) vermischt. Das Lösemittel wurde bei Normaldruck verdampft. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

Ausbeute: Farbloser Feststoff in 93 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹H-NMR (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.75-7.67 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.66-7.53 (m, 12 H; C $H_{PPh_3,ortho+meta}$), 7.52-7.40 (m, 1 H; C $H_{PPh,para}$), 7.40-7.27 (m, 4 H; C $H_{PPh,ortho+meta}$), 7.05-6.98 (m, 1 H; C $H_{CPh,para}$), 6.97-6.90 (m, 2 H; C $H_{CPh,meta}$), 6.85-6.78 (m, 2 H; C $H_{CPh,ortho}$), 3.28-3.11 (m, 4 H; S(C H_2 CH₂)₂), 2.18-1.98 (m, 4 H; S(C H_2 C H_2)₂).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 136.2 (dd, ${}^{3}J_{PC}$ = 8.1 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 4.1 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 135.0 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 88.7 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 9.5 Hz; $C_{PPh,ipso}$), 134.8 (dd, ${}^{2}J_{PC}$ = 9.6 Hz, ${}^{4}J_{PC}$ = 1.1 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 134.1 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 2.9 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 132.0 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 15.9 Hz; $C_{PPh,meta}$), 131.8 (d, ${}^{4}J_{PC}$ = 3.0 Hz; $C_{PPh,para}$), 129.9 (d, ${}^{3}J_{PC}$ = 12.3 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 129.5 (dd, ${}^{2}J_{PC}$ = 12.2 Hz, ${}^{2}J_{PC}$ = 6.6 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 129.0 (d, ${}^{2}J_{PC}$ = 14.2 Hz; $C_{PPh,ortho}$), 128.7 (dd, ${}^{4}J_{PC}$ = 1.8 Hz, ${}^{4}J_{PC}$ = 1.8 Hz; $C_{CPh,meta}$), 127.5 (d, ${}^{5}J_{PC}$ = 2.7 Hz; $C_{CPh,para}$), 125.7 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 90.9 Hz, ${}^{3}J_{PC}$ = 4.7 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 44.8 (dd, ${}^{1}J_{PC}$ = 111.5 Hz, ${}^{1}J_{PC}$ = 62.8 Hz; PCP), 40.0 (s; S(CH₂CH₂)₂), 31.4 (s; S(CH₂CH₂)₂).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 83.6 (d, ² J_{PP} = 92.6 Hz; Cl*P*Ph), 25.1 (d, ² J_{PP} = 92.6 Hz; *P*Ph₃).

²⁷**AI**{¹**H**}-**NMR** (104.3 MHz, CD_2CI_2) $\delta = 103.8$.

6.2.25 Darstellung von 117b

102b (30.0 mg, 59.9 μmol) und (tht)AuCl (19.2 mg, 59.9 μmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 μl DCM wurden zugefügt. Das Röhrchen wurde geschwenkt, bis kein Feststoff mehr verblieb. Das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Es verblieb ein farbloser Feststoff. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

Ausbeute: Farbloser Feststoff in 99 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.68-7.56 (m, 9 H; C $H_{PPh_3,ortho+para}$), 7.53-7.44 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.20-7.12 (m, 2 H; C $H_{CPh,ortho}$), 7.12-7.03 (m, 3 H; C $H_{CPh,meta+para}$), 2.31-2.20 (m, 1 H; C H_{Cy1}), 2.20-2.10 (m, 1 H; C $H_{Cy2,ax}$), 2.06-1.88 (m, 1 H; C $H_{Cy2,ax}$), 1.86-1.72 (m, 2 H; C $H_{Cy3,ax}$), 1.65-1.53 (m, 1 H; C $H_{Cy4,ax}$), 1.53-1.35 (m, 2 H; C $H_{Cy2,equ}$), 1.25-1.10 (m, 2 H; C $H_{Cy3,equ}$), 1.10-0.94 (m, 1 H; C $H_{Cy4,equ}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, CD₂Cl₂) δ = 136.9 (dd, ${}^2J_{PP}$ = 5.5 Hz, ${}^2J_{PC}$ = 5.5 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 135.0 (dd, ${}^3J_{PC}$ = 8.4 Hz, ${}^3J_{PP}$ = 4.8 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 134.9 (d, ${}^2J_{PC}$ = 9.3 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 133.3 (d, ${}^4J_{PC}$ = 2.9 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 129.4 (d, ${}^3J_{PC}$ = 12.2 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 128.6 (d, ${}^4J_{PC}$ = 2.2 Hz; $C_{CPh,meta}$), 127.0 (s; $C_{CPh,para}$), 126.7 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 90.8 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 4.6 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 45.2 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 48.3 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 7.4 Hz; C_{Cy1}), 42.0 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 111.9 Hz, ${}^1J_{PC}$ = 55.1 Hz; PCP), 30.6 (d, ${}^2J_{PC}$ = 4.7 Hz; C_{Cy2}), 30.1 (d, ${}^2J_{PC}$ = 3.4 Hz; C_{Cy2}), 26.9 (d, ${}^3J_{PC}$ = 17.0 Hz; C_{Cy3}), 26.8 (d, ${}^3J_{PC}$ = 17.9 Hz; C_{Cy3}), 26.2 (d, ${}^4J_{PC}$ = 2.0 Hz; C_{Cy4}).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 107.5 (d, ² J_{PP} = 77.0 Hz; ClPCy), 24.5 (d, ² J_{PP} = 77.0 Hz; PPh₃).

6.2.26 Darstellung von 116b-AlCl₄

Vorschrift A: Amorphes **102b** (30.0 mg, 59.9 μmol) und frisch sublimiertes AlCl₃ (8.0 mg, 60.0 μmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 μl DCM wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch unverzüglich stark durchmischt, bis sich aller Feststoff gelöst und die Lösung ihre Farbe verloren hatte. Zu dem *in situ* erzeugten Phospheniumkation **103b-AlCl**₄ wurde (tht)AuCl (19.4 mg, 60.5 μmol) zugegeben. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Eine Isolierung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

Ausbeute: Farbloser Feststoff in 93 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

Vorschrift B: *In situ* generiertes **117b** aus YPCyCl **102b** (30 mg, 59.9 μ mol) und (tht)AuCl (19.2 mg, 59.9 μ mol) in DCM (500 μ l) wurde ohne vorheriges Entfernen des THTs mit (Et₂O)AlCl₃ (12.4 mg, 59.8 μ mol) vermischt. Das Lösemittel wurde bei Normaldruck verdampft. Eine Isolierung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

Ausbeute: Farbloser Feststoff in 96 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.74-7.66 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.64-7.52 (m, 12 H; C $H_{PPh_3,ortho+meta}$), 7.18-7.07 (m, 5 H; C H_{CPh}), 3.11-3.01 (m, 4 H; S(C H_2 CH₂)₂), 2.37-2.25 (m, 1 H; C H_{Cy1}), 2.25-2.08 (m, 2 H; C $H_{Cy2,ax}$), 2.08-1.97 (m, 4 H; S(C H_2 C H_2)₂), 1.93-1.75 (m, 2 H; C $H_{Cy3,ax}$), 1.64 (dd, ⁵ J_{PH} = 9.2 Hz, ⁷ J_{PH} = 4.5 Hz, 1 H; C $H_{Cy4,ax}$), 1.43-0.99 (m, 5 H; C $H_{Cy,equ}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂) δ = 135.5 (dd, ${}^2J_{PC}$ = 5.3 Hz, ${}^2J_{PC}$ = 5.3 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 134.9 (dd, ${}^3J_{PC}$ = 8.7 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 4.4 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 134.8 (d, ${}^2J_{PC}$ = 9.6 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 134.0 (d, ${}^4J_{PC}$ = 2.9 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 129.8 (d, ${}^3J_{PC}$ = 12.2 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 129.0 (d, ${}^4J_{PC}$ = 2.3 Hz; $C_{CPh,meta}$), 127.6 (d, ${}^5J_{PC}$ = 2.2 Hz; $C_{CPh,para}$), 125.9 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 90.6 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 4.6 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 45.2 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 47.0 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 7.1 Hz; C_{Cy1}), 41.8 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 110.9 Hz, ${}^1J_{PC}$ = 54.9 Hz; C_{Cy2}), 39.4 (d, ${}^3J_{PC}$ = 1.8 Hz; C_{Cy2}), 31.5 (s; $C_{CH_2}C_{H_2}$), 31.1 (d, ${}^2J_{PC}$ = 3.9 Hz; C_{Cy2}), 30.7 (d, ${}^2J_{PC}$ = 2.5 Hz; C_{Cy2}), 26.9 (d, ${}^3J_{PC}$ = 17.1 Hz; C_{Cy3}), 26.8 (d, ${}^3J_{PC}$ = 17.8 Hz; C_{Cy3}), 26.2 (d, ${}^4J_{PC}$ = 2.1 Hz; C_{Cy4}).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 106.6 (d, ² J_{PP} = 73.2 Hz; ClPCy), 24.8 (d, ² J_{PP} = 73.2 Hz; PPh₃).

²⁷AI{¹H}-NMR (104.3 MHz, CD₂Cl₂) δ = 103.8.

6.2.27 Umsatz 103b-AlCl4 mit (tht)AuCl in Gegenwart von AlCl3

Aus **102a** (30 mg, 60.6 μ mol) und einem Überschuss AlCl₃ (16.0 mg, 120 μ mol) wurde in 500 μ l CD₂Cl₂ *in situ* das Phospheniumkation **103a-AlCl₄** erzeugt. Nach 30 min wurde (tht)AuCl (20 mg, 62.4 μ mol) zugegeben. Die Lösung färbte sich grün. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 276.3 (br), 25.5 (d, ² J_{PP} = 58.6 Hz).

6.2.28 Darstellung von 122a

Amorphes **102a** (30.0 mg, 60.6 μmol) und AlCl₃ (8.1 mg, 60.6 μmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 μl DCM wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch unverzüglich stark durchmischt, bis sich aller Feststoff gelöst hatte. (cod)PdCl₂ (17.3 mg, 60.6 μmol) wurde zugefügt. Die Lösung verfärbte sich sofort dunkelrot. Ohne weitere Aufarbeitung wurde die Lösung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht und die Bildung des Metallkomplexes dort ermittelt. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 78.4 (d, ² J_{PP} = 9.2 Hz; PPh), 17.4 (d, ² J_{PP} = 9.2 Hz; PPh_3).

6.2.29 Darstellung von 122b

Amorphes **102b** (30.0 mg, 59.9 µmol) und frisch sublimiertes AlCl₃ (8.0 mg, 60.0 µmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 µl DCM wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch unverzüglich stark durchmischt, bis sich aller Feststoff gelöst und die Lösung ihre Farbe verloren hatte. (cod)PdCl₂ (17.1 mg, 59.9 µmol) wurde zugefügt. Die Lösung verfärbte sich sofort dunkelrot. Ohne weitere Aufarbeitung wurde die Lösung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht und die Bildung des Metallkomplexes dort ermittelt. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 110.8 (d, ² J_{PP} = 5.6 Hz; PCy), 18.1 (d, ² J_{PP} = 5.6 Hz; PPh₃).

6.2.30 Darstellung von 123a

Amorphes **102a** (30.0 mg, 60.6 μmol) und AlCl₃ (8.1 mg, 60.6 μmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 μl DCM wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch unverzüglich stark durchmischt, bis sich aller Feststoff gelöst hatte. [(cod)RhCl]₂ (15.0 mg, 30.4 μmol) wurde zugefügt. Die Lösung verfärbte sich sofort dunkelrot. Ohne weitere Aufarbeitung wurde die Lösung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht und die Bildung des Metallkomplexes dort ermittelt. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 323.1 (br dd, ¹ J_{PRh} = 188.7 Hz, ² J_{PP} = 73.6 Hz; PPh), 24.4 (d, ² J_{PP} = 73.6 Hz; PPh_3).

6.2.31 Darstellung von 123b

Amorphes **102a** (30.0 mg, 59.9 µmol) und frisch sublimiertes AlCl₃ (8.0 mg, 60.0 µmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 µl DCM wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch unverzüglich stark durchmischt, bis sich aller Feststoff gelöst und die Lösung ihre Farbe verloren hatte. [(cod)RhCl]₂ (14.8 mg, 30.0 µmol) wurde zugefügt. Die Lösung verfärbte sich sofort dunkelrot. Ohne weitere Aufarbeitung wurde die Lösung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht und die Bildung des Metallkomplexes dort ermittelt. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 371.5 (br dd, ¹ J_{PRh} = 163.5 Hz, ² J_{PP} = 52.5 Hz; PCy), 24.3 (d, ² J_{PP} = 52.5 Hz; PPh₃)

6.2.32 Darstellung von 124

Amorphes **102b** (30.0 mg, 59.9 μmol) und frisch sublimiertes AlCl₃ (8.0 mg, 60.0 μmol) wurden in einem Young-NMR-Röhrchen vermischt. 500 μl DCM wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch unverzüglich stark durchmischt, bis sich aller Feststoff gelöst und die Lösung ihre Farbe verloren hatte. (PPh₃)₃RhCl (55.4 mg, 59.9 μmol) wurde zugefügt. Die Lösung verfärbte sich sofort dunkelrot. Ohne weitere Aufarbeitung wurde die Lösung ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht und die Bildung des Metallkomplexes dort ermittelt. Eine weitere Aufreinigung der Verbindung war aufgrund ihrer Instabilität nicht möglich.

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, CD₂Cl₂) δ = 382.5 (dddd, ${}^{2}J_{PP}$ = 380.3 Hz, ${}^{1}J_{PRh}$ = 171.7 Hz, ${}^{2}J_{PP}$ = 41.9 Hz, ${}^{2}J_{PP}$ = 27.4 Hz; PCy), 46.2 (ddd, ${}^{1}J_{PRh}$ = 177.9 Hz, ${}^{2}J_{PP}$ = 41.9 Hz, ${}^{2}J_{PP}$ = 35.6 Hz; RhPPh₃ (trans zu Cl)), 28.2 (dddd, ${}^{2}J_{PP}$ = 380.3 Hz, ${}^{1}J_{PRh}$ = 140.4, ${}^{2}J_{PP}$ = 35.6 Hz, ${}^{2}J_{PP}$ = 17.5 Hz; RhPPh₃ (cis zu Cl)), 15.83 (ddd, ${}^{2}J_{PP}$ = 27.4 Hz, ${}^{4}J_{PP}$ = 17.5 Hz, ${}^{3}J_{PRh}$ = 8.1 Hz; PPh₃).

6.2.33 Darstellung von 128a

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[154]

102a (300 mg, 606 μmol) wurde in 5 ml THF suspensiert, auf 0 °C gekühlt und zu einer auf die gleiche Temperatur gekühlten Lösung von LiAlH₄ (25.0 mg, 659 μmol) in 3 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf RT erwärmt. Die gelbe Lösung wurde durch Filtration vom Feststoff getrennt und mit 20 ml Pentan versetzt. Bei -80 °C fiel das Produkt aus. Es wurde durch Filtration von der Lösung getrennt und bei vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 98.4 mg (214 µmol, 35 %) von 128a als gelber Feststoff.

¹H-NMR (400.3 MHz, THF- d_8) δ = 7.65-7.54 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,ortho}$), 7.45-7.38 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.36-7.29 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.25-7.17 (m, 2 H; C $H_{arom.}$), 6.97 (m, 2 H; C $H_{arom.}$), 6.92-6.84 (m, 1 H; C $H_{arom.}$), 6.81 (m, 2 H; C $H_{arom.}$), 6.56 (m, 2 H; C $H_{arom.}$), 6.34-6.26 (m, 1 H; C $H_{arom.}$), 5.10 (dd, $^1J_{PH}$ = 219.1 Hz, $^3J_{PH}$ = 21.0 Hz, 1 H; PH).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, THF- d_8) δ = 21.67 (d, $^2J_{PP}$ = 165.4 Hz; PPh_3), -52.41 (d, $^2J_{PP}$ = 165.6 Hz; PH).

Weitere analytische und physische Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein.^[154]

6.2.34 Darstellung von 128b

102b (1.00 g, 2.00 mmol) wurde in 15 ml THF suspensiert, auf 0 °C gekühlt und zu einer auf die gleiche Temperatur gekühlten Lösung von LiAlH₄ (85.8 mg, 2.26 mmol) in 10 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 90 min gerührt. Die orange Lösung wurde durch Filtration vom Feststoff getrennt und der Rückstand mit 5 ml THF gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltenen Feststoff mit 5 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: Oranger Feststoff in 98 %iger Reinheit basierend auf ¹H-NMR-Daten.

¹**H-NMR** (400.3 MHz, THF- d_8) δ = 7.68-7.58 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,ortho}$), 7.55-7.47 (m, 3 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.47-7.37 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.01-6.93 (m, 2 H; C $H_{CPh,ortho}$), 6.80-6.72 (m, 2 H; C $H_{CPh,meta}$), 6.48-6.40 (m, 1 H; C $H_{CPh,para}$), 4.15 (ddd, ¹ J_{PH} = 205.5 Hz, ³ J_{PH} = 21.1 Hz, ³ J_{HH} = 2.8 Hz, 1 H; PH), 2.02-1.87 (m, 1 H; C H_{Cy1}), 1.82-1.70 (m, 1 H; C $H_{Cy2,ax}$), 1.68-1.45 (m, 4 H; C $H_{Cy2,ax+Cy3,ax+Cy4,ax}$), 1.25-0.76 (m, 5 H; C $H_{Cy,equ}$).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, THF- d_8) δ = 147.2 (dd, ${}^2J_{PC}$ = 11.4 Hz, ${}^2J_{PC}$ = 3.3 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 135.5 (dd, ${}^2J_{PC}$ = 8.9 Hz, ${}^4J_{PC}$ = 1.8 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 132.4 (d, ${}^4J_{PC}$ = 2.9 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 130.8 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 86.2 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 4.4 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 129.3 (d, ${}^3J_{PC}$ = 11.7 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 127.9 (s; $C_{CPh,meta}$), 126.8 (dd, ${}^2J_{PC}$ = 10.8 Hz, ${}^2J_{PC}$ = 2.0 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 118.3 (s; $C_{CPh,para}$), 33.5 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 9.4 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 4.3 Hz; C_{Cy1}), 32.3 (d, ${}^2J_{PC}$ = 23.5 Hz; C_{Cy2}), 31.6 (d, ${}^2J_{PC}$ = 14.3 Hz; C_{Cy2}), 27.9 (d, ${}^3J_{PC}$ = 9.7 Hz; C_{Cy3}), 27.7 (d, ${}^3J_{PC}$ = 12.9 Hz; C_{Cy3}), 27.6 (s; C_{Cy4}) 26.1 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 116.0 Hz, ${}^1J_{PC}$ = 25.2 Hz; PCP).

³¹P{¹H}-NMR (162.1 MHz, THF- d_8) δ = 19.9 (d, ² J_{PP} = 140.9 Hz; PPh_3), -55.4 (d, ² J_{PP} = 141.1 Hz; PH).

6.2.35 Darstellung von 128c

Ähnliche Synthesevorschriften sind bereits literaturbekannt.[111]

41-CI (500 mg, 650 μmol) wurde in 5 ml THF suspensiert, auf 0 °C gekühlt und zu einer, auf die gleiche Temperatur gekühlten, Lösung von LiAlH₄ (30.8 mg, 811 μmol) in 5 ml THF zugetropft. Nach 2 h wurde die rote Lösung durch Filtration vom Feststoff getrennt. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde dreimal mit je 1 ml THF gewaschen und anschließend bei vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 193 mg (263 µmol, 40 %) eines roten Feststoffs.

¹H-NMR (400.3 MHz, THF- d_8) δ = 7.51-7.37 (m, 12 H; C $H_{PPh_3,meta}$), 7.32-7.27 (m, 6 H; C $H_{PPh_3,para}$), 7.23-7.11 (m, 12 H; C $H_{PPh_3,ortho}$), 6.81-6.71 (m, 4 H; C $H_{CPh,ortho}$), 6.54-6.46 (m, 4 H; C $H_{CPh,meta}$), 6.34-6.26 (m, 2 H; C $H_{CPh,para}$), 5.01 (dt, $^1J_{PH}$ = 236.7 Hz, $^3J_{PH}$ = 21.3 Hz, 1 H; PH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, THF- d_8) δ = 147.7 (dd, ${}^2J_{PC}$ = 11.7 Hz, ${}^2J_{PC}$ = 9.2 Hz; $C_{CPh,ipso}$), 134.6-134.2 (m; $C_{PPh_3,meta}$), 131.0 (dd, ${}^1J_{PC}$ = 84.4 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 2.1 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 130.3 (d, ${}^4J_{PC}$ = 2.0 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 128.8 (dd, ${}^3J_{PC}$ = 10.5 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 5.2 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 127.6-127.4 (m; $C_{PPh_3,ortho}$), 126.4 (s; $C_{CPh,meta}$), 118.0 ($C_{CPh,para}$), 31.6 (ddd, ${}^1J_{PC}$ = 100.8 Hz, ${}^1J_{PC}$ = 47.2 Hz, ${}^3J_{PC}$ = 2.1 Hz; PCP).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, THF- d_8) δ = 16.3 (d, $^2J_{PP}$ = 86.9 Hz; PPh_3), -56.7 (t, $^2J_{PP}$ = 86.9 Hz; PH).

Weitere analytische und physische Daten stimmen mit den bereits in der Literatur berichteten überein.[111]

6.2.36 Darstellung von 132

Eine Lösung von **100a** (299 mg, 704 µmol) in 5 ml Toluol wurde zu einer Lösung von frisch destilliertem Trichlorosilan (134 mg, 989 µmol) in 2 ml Toluol bei RT zugetropft. Nach 18 h wurde die Lösung durch Filtration vom Feststoff befreit und das Lösemittel unter reduziertem Druck verdampft. Das Produkt wurde mit zweimal 20 ml Cyclohexan extrahiert und das Lösemittel erneut unter reduziertem Druck verdampft. Der zurückgebliebene Feststoff wurde zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als leicht gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 81.4 mg (179 µmol, 25%) von 132 in Form eines leicht gelben Feststoffs.

¹H-NMR (400.3 MHz, C_6D_6) δ = 7.66-7.56 (m, 6 H; $CH_{PPh_3, ortho}$), 7.56-7.48 (m, 2 H; $CH_{CPh, ortho}$), 7.06-6.96 (m, 5 H; $CH_{PPh_3, para+CPh, meta}$), 6.95-6.87 (m, 6 H; $CH_{PPh_3, meta}$), 6.88-6.81 (m, 1 H; $CH_{CPh, para}$), 5.37 (d, $^3J_{PH}$ = 1.49 Hz, 1 H; SiH).

¹³C{¹H}-NMR (100.7 MHz, C₆D₆) δ = 141.4 (s; $C_{CPh,ipso}$), 134.3 (d, $^2J_{PC}$ = 9.6 Hz; $C_{PPh_3,ortho}$), 132.1 (d, $^4J_{PC}$ = 2.9 Hz; $C_{PPh_3,para}$), 130.7 (d, $^3J_{PC}$ = 10.6 Hz; $C_{CPh,ortho}$), 128.9 (d, $^3J_{PC}$ = 11.8 Hz; $C_{PPh_3,meta}$), 128.8 (d, $^1J_{PC}$ = 54.9 Hz; $C_{PPh_3,ipso}$), 128.2 (s; $C_{CPh,meta}$), 122.6 (s; $C_{CPh,para}$), 32.3 (d, $^1J_{PC}$ = 97.1 Hz; PCSi).

³¹**P**{¹**H**}-**NMR** (162.1 MHz, C_6D_6) $\delta = 16.3$.

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, C₆D₆) δ = -11.7 (d, ²J_{PSi} = 46.4 Hz).

Elementaranalyse für C₃₁H₃₁ClP₂: Berechnet: C, 66.52; H, 4.69. Gefunden C, 66.70; H, 4.80.

6.2.37 Umsatz von YSiMe₃ 100a mit Hauptgruppenelementverbindungen

Generelle Vorschrift zum Umsatz von YSiMe₃ **100a** mit Hauptgruppenelementverbindungen: YSiMe₃ **100a** und ECl_z wurden in wie in **Tabelle 3** bis **Tabelle 10** angegebenen Mengen zusammengegeben. Feststoffe wurden mit YSiMe₃ **100a** vermischt und anschließend mit dem angegebenen Lösemittel versetzt, Lösungen oder flüssige Edukte wurden erst zur Lösung von YSiMe₃ **100a** im angegebenen Lösemittel zugetropft. Zusätze wurden, wenn in den Tabellen angegeben, erst im Nachhinein zugefügt. Die Reaktionen wurden mittels *in situ* NMR-spektroskopischen Untersuchungen überwacht.

 $ECI_m = BCI_3$, 1 M in Hexan.

Tabelle 3: Ansatzgröße der Reaktion von 100a mit BCl₃.

×	m(YSiMe₃) [mg]	V(BCl₃) [µl]	Z	Lösemittel	Zusatz
2	180 mg	200	3	Toluol, 2 ml	-
2	103	100	3	Hexan, 5 ml	-

Bei der Reaktion bildete sich farbloser Feststoff. Dieser wurde isoliert und separat NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten in beiden Fällen als Produkte die Salze **97a** und **99a** sowie ClSiMe₃ und PPh₃ sowie nicht eindeutig identifizierbare Verbindungen.

 $ECI_m = AICI_3$.

Tabelle 4: Ansatzgröße der Reaktion von 100a mit AlCl₃.

x	m(YSiMe₃) [mg]	m(AlCl₃) [mg]	z	Lösemittel	Zusatz
1	29.9 mg	9.6	3	DCM, 0.5 ml	-
2	33.8 mg	4.6	3	DCM, 0.5 ml	-
1.33	103 mg	26.4	3	Pentan, 3 ml	-
1.33	104 mg	27.6	3	Toluol, 3 ml	-
1.33	104 mg	24.4	3	THF, 3 ml	-
1.33	100 mg	23.8	3	Et ₂ O, 3 ml	-
1.33	104 mg	23.5	3	DCM, 3 ml	-
1.33	103 mg	25.2	3	ACN, 3 ml	-

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten die Bildung eines Produktes, bei dem es sich um eine Monoylid-substituierte Aluminiumverbindung gehandelt haben könnte.

 $ECI_m = GaCI_3$.

Tabelle 5: Ansatzgröße der Reaktion von 100a mit GaCl₃.

x	m(YSiMe₃) [mg]	m(GaCl₃) [mg]	Z	Lösemittel	Zusatz
2	40.5 mg	13.2	3	DCM, 0.5 ml	-

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten keinen Umsatz.

 $ECI_m = InCI_3$.

Tabelle 6: Ansatzgröße der Reaktion von 100a mit GaCl₃.

x	m(YSiMe₃) [mg]	m(InCl₃) [mg]	Z	Lösemittel	Zusatz
2	40.2 mg	15.7	3	DCM, 0.5 ml	-

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten keinen Umsatz.

 $ECI_m = HSiCI_3$.

Tabelle 7: Ansatzgröße der Reaktion von YSiMe₃ 100a mit HSiCl₃.

X	m(YSiMe ₃)	V(HSiCl₃)	Z	Lösemittel	Zusatz
	[mg]	[µl]			
2	430 mg	50 µl	3	THF, 5 ml	-

Es fiel ein farbloser Feststoff aus, welcher abfiltriert und in CD₂Cl₂ gelöst wurde. ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen lassen die Entstehung von Y₂SiHCl vermuten.

 $ECl_m = GeCl_2(Dioxan).$

Tabelle 8: Ansatzgröße der Reaktion von 100a mit GeCl₂(Dioxan).

x	m(YSiMe₃) [mg]	m(E) [mg]	Z	Lösemittel	Zusatz	
2	163 mg	44.0	2	Toluol, 2 ml	-	
2	51.7 mg	7.5	2	DCM, 0.5 ml	-	
2	51.7 mg	7.5	2	DCM, 0.5 ml	1 Tropfen THF	
2	30.2 mg	8.3	2	THF, 0.5 ml	-	
2	30.2 mg	8.3	2	THF, 0.5 ml	KOMe, 4.7 mg	
2	50.0 mg	12.0	2	DCM, 0.5 ml	NaF, 6.0 mg	

2	50.0 mg	12.0	2	DCM, 0.5 ml	NaF, 6.0 mg; THF, 50 μl	
2	50.0 mg	12.0	2	THF, 0.5 ml	NaF, 6.0 mg	
2	50.1 mg	13.6	2	THF, 0.5 ml	NaF, 6.3 mg; 1 Tropfen 15-Krone-5	
2	49.7 mg	13.3	2	Benzol, 0.5 ml	NaF 5.2 mg; 1 Tropfen 15-Krone-5	

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten in allen Fällen keine Umsätze.

 $ECI_m = SnCI_2$.

Tabelle 9: Ansatzgröße der Reaktion von 100a mit SnCl₂

x	m(YSiMe₃) [mg]	m(E) [mg]	z	Lösemittel	Zusatz
2	35.6 mg	7.4	2	DCM, 0.5 ml	-
2	35.6 mg	7.4	2	DCM, 0.5 ml	1 Tropfen THF
2	33.3 mg	7.0	2	THF, 0.5 ml	-
2	33.3 mg	7.0	2	THF, 0.5 ml	KOMe

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten in allen Fällen keine Umsätze.

 $ECI_m = PbCI_2$.

Tabelle 10: Ansatzgröße der Reaktion von YSiMe₃ 100a mit PbCl₂.

x	m(YSiMe₃) [mg]	m(E) [mg]	Z	Lösemittel	Zusatz
2	37.5 mg	11.1	2	DCM, 0.5 ml	-
2	37.5 mg	11.1	2	DCM, 0.5 ml	1 Tropfen THF
2	44.4 mg	11.5	2	THF, 0.5 ml	-
2	44.4 mg	11.5	2	THF, 0.5 ml	KOMe

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten in allen Fällen keine Umsätze.

6.2.38 Umsatz von 100a mit 136

100a (96.8 mg, 228 μmol) und 136 (24.7 mg, 103 μmol) wurden vermischt und in 700 μl THF gelöst. Die Lösung wurde 18 h geschwenkt und verfärbte sich dabei rot. Das Gemisch wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde das Lösemittel bei Normaldruck langsam verdampft, um Kristalle zu erhalten. Bei Wiederholungen des Experiments wurde versucht das Produkt mit Pentan zu waschen und anschließend mit Toluol zu extrahieren. Es wurde auch versucht das Produktgemisch chromatografisch zu trennen. Dies blieb erfolglos. Aus einer der Fraktionen kristallisierte beim langsamen Verdampfen des Lösemittels 137 aus.

6.2.39 Umsatz von 100b mit 136

Y(*p*Tol)SiMe₃ **100b** (300 mg, 684 μmol) und **136** (82.0 mg, 341 μmol) wurden vermischt und in 3 ml DCM gelöst. Die Lösung verfärbte sich schwarz. Nach 18 Tagen wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Versuche, das Produktgemisch chromatografisch zu trennen und zu einem isolierten Produkt zu gelangen, scheiterten. Aus einer Fraktion konnten durch Verdampfen des Lösemittels analysierbare Kristalle von **138** in Form gelber Nadeln gewonnen werden.

6.2.40 Umsatz von 103b-AICI4 mit Nickelkomplexen

Aus amorphem **102b** (30.0 mg, 59.9 μmol) wurde mit (Et₂O)AlCl₃ (12.4 mg, 59.8 μmol) in 500 μl Lösemittel *in situ* das Phospheniumkation **103b-AlCl**₄ erzeugt und gemäß **Tabelle 11** mit 1 Äquivalent Nickel(II)-Salz versetzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnte in keinem Fall ein Umsatz beobachtet werden.

Tabelle 11: Umsatz von 103b-AICI4 mit Nickelkomplexen.

X	m(NiX ₂) [mg]	n(NiX₂) [µmol]	Lösemittel
Br	13.1	59.9	CD ₂ Cl ₂
Br	13.1	59.9	Et ₂ O
Ср	11.3	59.9	CD ₂ Cl ₂

6.2.41 Umsatz von 103b-AICI4 mit weiteren Palladiumkomplexen

103b-AICI₄

C₃₁H₃₁AlCl₄P₂ 634.3 g/mol

Aus amorphem **102b** (30.0 mg, 59.9 μmol) wurde mit AlCl₃(Et₂O) (12.4 mg, 59.8 μmol) in 500 μl CD₂Cl₂ *in situ* das Phospheniumkation **103b-AlCl**₄ erzeugt. Zu der Lösung wurde Pd(PPh₃)₄ (69.2 mg, 59.9 μmol) gegeben, daraufhin färbte sich diese dunkelrot. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Beim anschließenden, langsamen Verdampfen des Lösemittels bildeten sich analysierbare Kristalle. Dabei handelte es sich um Pd(PPh₃)₂Cl₂.

Aus amorphem **102b** (30.0 mg, 59.9 μmol) wurde mit AlCl₃(Et₂O) (12.4 mg, 59.8 μmol) in 500 μl CD₂Cl₂ *in situ* das Phospheniumkation **103b-AlCl**₄ erzeugt. Zu der Lösung wurde PdCl₂ (69.2 mg, 59.8 μmol) gegeben. Die Lösung färbte sich langsam rot. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

6.2.42 Umsatz von 128b mit diversen Substraten

a) In 500 µl THF gelöstes **128b** (20 mg, 42.9 mg) wurde in flüssigem Stickstoff eingefroren und die überstehende Schutzgasatmosphäre durch eine CO₂-Atmosphäre ersetzt. Die Reaktion wurde anschließend auf RT erwärmt. Es bildete sich langsam ein Feststoff und die Lösung entfärbte sich in drei Tagen. Sowohl der Feststoff als auch die überstehende Lösung wurden separiert und NMR-spektroskopisch untersucht. In der Lösung zeigte sich neben einigen nicht identifizierbaren Nebenprodukten hauptsächlich PPh₃. Bei dem Feststoff handelte es sich um Phosphoniumkation **97a** mit unbekanntem Gegenion.

b), c), d) **128b** und das entsprechende Substrat wurden gemäß **Tabelle 12** zusammengegeben. Das Gemisch wurde in 500 µl THF- d_8 gelöst. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnten keine Umsätze beobachtet werden.

Tabelle 12: Umsatz von 128b mit Aldehyd, Keton und Imin.

m(128b) [mg]	n(128b) [μmol]	Substrat	m(Substrat) [mg]	n(Substrat) [µmol]
25.0	53.6	Benzophenon	10.0 mg	54.9
25.0	53.6	Paraformaldehyd	1.6 mg	53.3
30.0	64.3	125	12.6 mg	64.5

e) **128b** (25.8 mg, 55.3 μmol) wurde in ACN-*d*₃ gelöst. Es verblieb ein Feststoff. Nachdem die Lösung für 20 h geschwenkt wurde, fand ein Tausch des Lösemittels zu THF-*d*₈ hin statt. Nach 1 h schwenken bei RT wurde das Gemisch auf 65 °C erwärmt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

f) **128b** (30.0 mg, 64.3 μmol) wurde in THF-*d*₈ gelöst und mit Cyclohexen (6.5 μl, 64.2 μmol) oder Cyclooctadien (3.0 μl, 24.4 μmol) versetzt. Nachdem die Reaktion 1 h bei RT geschwenkt wurde, fand eine Erwärmung auf 65 °C für 20 h statt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnten keine Umsätze beobachtet werden.

6.2.43 Umsatz von YPRH mit Benzaldehyd (R = Ph 128a, Cy 128b, Y 128c)

$$R = Ph, Cy, Y$$

$$Ph_{3}P \xrightarrow{\ominus} P$$

Äquimolare Reaktionen in THF:

YPRH wurde in einem Young-NMR-Röhrchen eingewogen und in einem 99:1 THF:BzO Gemisch gelöst, wie in **Tabelle 13** angegeben. Es wurden ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zur Beobachtung des Reaktionsfortschritts aufgenommen. Nach drei Tagen wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und Multikern-NMR-Spektren in C₆D₆ aufgenommen. Die Monoylid-substituierten Verbindungen **128a** und **128b** bildeten die Produkte **129a** bzw. **129b** und **130a** bzw. **130b** sowie Ylid **98a**, Phosphoniumsalz **97a** und TPPO. Für das bisylidische Phospheniumhydrid konnte Edukt und Phosphoniumsalz **97a** beobachtet werden.

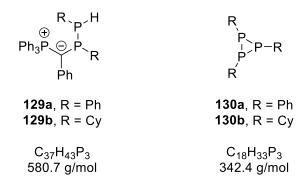


Tabelle 13: Umsatz von YPRH mit Benzaldehyd (R = Ph 128a, Cy 128b, Y 128c).

R	m(YPRH) [mg]	n(YPRH) [μmol]	V(THF:BzO 99:1) [μl]	n(BzO) [µmol]
Ph 128a	30.0	65.2	670	65.7
Cy 128b	30.0	64.3	660	64.7
Y 128c	30.0	40.8	420	41.2

Überschuss BzO:

YPRH wurde gemäß **Tabelle 14** in ein Young-NMR-Röhrchen eingewogen und in BzO gelöst. Die Gemische entfärbten sich und nahmen eine schlickartige Konsistenz an. Der Reaktionsfortschritt wurde durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie überwacht. Für **128b** wurde das überschüssige Benzaldehyd unter vermindertem Druck entfernt und es wurde nacheinander versucht den verbleibenden Feststoff in THF- d_8 , C_6D_6 , ACN- d_3 , CD_2CI_2 , CDCI₃ und DMSO- d_6 zu lösen. Zu der DMSO- d_6 -Lösung wurde eine geringe Menge Wasser zugegeben. Es gelang nicht den Feststoff oder seine Hydrolyseprodukte vollständig zu lösen. In Lösung konnten **97a** mit unbekanntem Gegenion und weitere, nicht identifizierbare Produkte beobachtet werden.

 Tabelle 14: Umsatz von Phospheniumhydriden mit Benzaldehyd.

R	m(YPRH) [mg]	n(YPRH) [μmol]	V _{BzO} [μΙ]	n _{BzO} [mmol]
Ph 128a	20.0	43.3	600	5.88
Cy 128b	19.5	41.8	600	5.88
Y 128c	20.0	27.2	600	5.88

Unterschuss BzO:

128b (30.0 mg, 64.3 μmol), gelöst in 500 μl THF-*d*₈, wurde mit einem 99:1 THF:BzO Gemisch versetzt (60.0 μl, 5.88 μmol). Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Dabei konnte kein Umsatz beobachtet werden.

6.2.44 Durchgeführte Katalysen

Hydroaminierungen

Ein Zusatz wurde gemäß **Tabelle 15** vorgelegt und mit entsprechenden Mengen Phenylacetylen und Anilin versetzt, welche zuvor in Spritzen eingewogen wurden. Der Katalysator (0.1 Mol %) wurde als 0.12 M Lösung in DCM zugegeben. Die Lösung wurde 5 h bei RT gerührt und dann Für 19 h auf 50 °C erwärmt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels NMR-Spektroskopie überwacht. Dazu wurde ein Tropfen des Reaktionsgemisches als Probe entnommen und mit 500 μ l CDCl₃ verdünnt. Aus dem Verhältnis der Integrale des aliphatischen Protons im Phenylacetylen bei δ = 3.09 ppm und der Methylgruppe des Produktes **125** bei δ = 2.18 ppm wurde der Umsatz berechnet.

Tabelle 15: Einwaagen der Hydroaminierungen.

Nr. Kat		Zusatz*	Einwaagen [mg/mmol]		Umsatz
Nr. Kat	Phenylacetylen		Anilin	[%]	
1	117b	-	503/4.92	490/5.26	<1
2	117b	AlCl ₃ , 1 Eq	510/4.99	491/5.27	<1
3	117b	NaBAr ^F ₄ , 1 Eq	519/5.08	491/5.27	9.1
4	117b	AlCl ₃ , 2 Eq	521/5.10	493/5.29	<1
5	117b	NaBAr ^F ₄ , 2 Eq	521/5.10	491/5.27	57.7
6	116b-AICI ₄	-	514/5.03	489/5.25	<1
7	116b-AICI₄	AlCl ₃ , 1 Eq	520/5.09	485/5.21	<1
8	116b-AICI₄	NaBAr ^F ₄ , 1 Eq	520/5.09	483/5.19	12.5

^{*:} Äquivalente bezogen auf die Katalysatormenge

Rückreaktion der Hydroaminierung

In situ aus YPPhCl **102a**, (Et₂O)AlCl₃ und (tht)AuCl in 0,5 ml DCM erzeugtes **103a-AlCl₄** wurde zu 120 mg des Imins **125** in 2.00 ml DCM gegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

Hydroarylierung

Ein Gemisch aus Mesitylen (142 mg, 1.50 mmol) und Phenylacetylen (777 mg, 6.00 mmol) wurde zu einem Gemisch aus 115-BF₄ (76.0 mg, 72.0 μmol) und NaBAr^F₄ (66.5 mg, 75.0 μmol) zugegeben. Die Reaktion wurde auf 60 °C erwärmt. Es wurden regelmäßig Proben entnommen, über Silica-Gel filtriert und mit EtOAc stark verdünnt. In GC-MS Analysen wurde das Verhältnis von Edukten zu Produkten bestimmt. Es konnte nur ein stöchiometrischer Umsatz in Bezug auf den Goldkomplex beobachtet werden.

Katalysen mit Lewis-azidem Katalysator

a)

YPR(AlCl₄) (R = Ph **103a-AlCl₄**, Cy **103b-AlCl₄**) wurde *in situ* durch die Zugabe von AlCl₃ (**103a-AlCl₄**: 8.1 mg, 60.8 μmol; **103b-AlCl₄**: 8.0 mg, 60.0 μmol) zur chlorierten Vorstufe YPRCl (**102a**: 30 mg, 60.6 μmol; **102b**: 30 mg, 60.0 μmol) in 500 μl CD₂Cl₂ erzeugt. 100 μl dieser Lösung wurde mit CD₂Cl₂ auf 1.00 ml aufgefüllt. **41-BF₄** und AlCl₃ wurden gemäß **Tabelle 16** eingewogen und in 1.00 ml CD₂Cl₂ gelöst. Es wurde Diphenylethen (100 μl, 566 μmol) zugegeben und der Fortschritt der Reaktion mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnte nur in der Vergleichsreaktion mit AlCl₃ eine Reaktion beobachtet werden. Hier konnte nach 10 min ein vollständiger Umsatz beobachtet werden.

Tabelle 16: Umsatz von 1,1-Diphenylethen mit Lewis-azidem Katalysator.

Kat.	Menge [mg]	Stoffmenge [µmol]	Umsatz [%]
103a-AlCl₄	7.6	12.1	0
103b-AlCl₄	7.6	12.0	0
41-BF ₄	5.0	6.1	0
AICI ₃	1.4	10.5	> 99

b)

Phenol (58.9 mg, 626 μ mol) wurde zusammen mit **41-BF**₄ (25.2 mg, 30.7 μ mol) in ein Young-NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst. Zu der Lösung wurde HSiEt₃ (72.8 mg, 626 μ mol) zugegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

c)

$$\begin{array}{c} & & & & [Y_2P(BF_4)] \\ \text{DCM} & & & \\ \text{50°C} & & & \\ & & & \\ & & & \\ \end{array}$$

Benzophenon (52.0 mg, 285 μmol) wurde zusammen mit **41-BF**₄ (12.1 mg, 14.8 μmol) in ein Young-NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.7 ml CD₂Cl₂ gelöst. Zu der Lösung wurde HSiEt₃ (72.8 mg, 626 μmol) zugegeben. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überwacht. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

6.3 Kristallstrukturdaten

Tabelle 17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 99a-I, 99b-I und 100a.

	99a-I	99b-l	100a
Summenformel	C ₂₉ H ₃₁ Cl ₃ IPSi	C ₂₉ H ₃₂ IPSi	C ₂₈ H ₂₉ PSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	671.85	566.50	424.57
Temperatur [K]	293(2)	446(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	9.5511(2)	9.25080(10)	9.1300(3)
b [Å]	9.6548(3)	17.0831(2)	27.7779(9)
c [Å]	17.7296(3)	17.6466(2)	9.1873(3)
α [°]	103.805(2)	90	90
β [°]	103.790(2)	101.5780(10)	100.627(3)
γ [°]	95.521(2)	90	90
Volumen [Å ³]	1521.48(7)	2731.99(5)	2290.06(13)
Z	2	4	4
Dichte (berechnet) Mg·m ⁻³	1.467	1.377	1.231
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	11.686	10.275	1.639
F(000)	676	1152	904
IZdatalla "O a Farasi	0.342 x 0.083 x	0.487 x 0.309 x	0.158 x 0.117 x
Kristallgröße [mm]	0.046	0.149	0.073
Messbereich θ [°]	2.666 bis 76.839	3.638 bis 76.920	4.928 bis 74.999
	-12<=h<=11	-11<=h<=11	-11<=h<=11
Indexbereich	-12<=k<=11	-21<=k<=13	-34<=k<=31
	-22<=l<=22	-19<=l<=21	-11<=l<=9
Anzahl gemessener Reflexe	6241	18561	10401
Unabhännina Daflaya	6241	5558	4543
Unabhängige Reflexe	$[R_{int} = ?]$	$[R_{int} = 0.0487]$	$[R_{int} = 0.0287]$
Data / Restraints / Parameter	6241 / 0 / 320	5558 / 0 / 293	4543 / 0 / 274
Goodness-of-fit on F ²	1.137	1.061	1.033
Endaültiga D.Warta II> 0-/1)	R1 = 0.0817	R1 = 0.0404	R1 = 0.0450
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.2393	wR2 = 0.1126	wR2 = 0.1128
P. Warta (alla Datas)	R1 = 0.0833	R1 = 0.0407	R1 = 0.0529
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.2405	wR2 = 0.1130	wR2 = 0.1198
Restelektronendichte [e·Å-3]	1.860 und -1.416	1.357 und -1.135	1.152 und -0.499

Tabelle 18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 100b, 102a und 102b.

	100b	102a	102b
Summenformel	C ₂₉ H ₃₁ PSi	C ₃₁ H ₂₅ CIP ₂	C ₃₁ H ₃₁ CIP ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	438.60	494.90	500.95
Temperatur [K]	446(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁	C2/c
a [Å]	9.27540(10)	9.84156(7)	15.7794(2)
b [Å]	9.58880(10)	14.39482(7)	10.11510(10)
c [Å]	14.75190(10)	9.94133(8)	32.7012(4)
α [°]	94.6880(10)	90	90
β [°]	97.0600(10)	119.3897(10)	90.4160(10)
γ [°]	108.4080(10)	90	90
Volumen [Å ³]	1225.29(2)	1227.108(18)	5219.31(11)
Z	2	2	8
Dichte (berechnet) Mg·m ⁻³	1.189	1.339	1.275
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.547	2.739	2.576
F(000)	468	516	2112
Kristallani O. Fransı	0.274 x 0.236 x	0.358 x 0.253 x	0.480 x 0.288 x
Kristallgröße [mm]	0.152	0.152	0.241
Messbereich θ [°]	3.044 bis 76.900	5.106 bis 77.439	2.703 bis 77.279
	-11<=h<=11	-12<=h<=12	-19<=h<=19
Indexbereich	-12<=k<=11	-17<=k<=17	-12<=k<=6
	-18<=l<=17	-12<=l<=12	-40<=l<=38
Anzahl gemessener Reflexe	14403	19208	17888
Health "maine Defless	4963	5103	5264
Unabhängige Reflexe	$[R_{int} = 0.0174]$	$[R_{int} = 0.0148]$	$[R_{int} = 0.0240]$
Data / Restraints / Parameter	4963 / 0 / 284	5103 / 1 / 307	5264 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	1.029	1.048	1.070
Endelikas DW-4- II-0-03	R1 = 0.0323	R1 = 0.0207	R1 = 0.0339
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0835	wR2 = 0.0563	wR2 = 0.0912
D.Masta (alla Datas)	R1 = 0.0329	R1 = 0.0207	R1 = 0.0343
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.0839	wR2 = 0.0563	wR2 = 0.0915
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.293 und -0.317	0.219 und -0.266	0.448 und -0.313

Tabelle 19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 41-BF₄, 103a-BArF₄ und 103b-BArF₄.

	41-BF ₄	103a-BAr ^F ₄	103b-BAr ^F ₄
Summenformel	C ₅₂ H ₄₃ BF ₄ NP ₃	C ₆₉ H ₄₉ BF ₂₄ P ₂	C ₆₉ H ₅₅ BF ₂₄ P ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	861.59	1406.83	1412.88
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
a [Å]	10.4362(2)	12.9883(2)	12.83700(10)
b [Å]	13.0753(2)	14.5507(2)	14.71650(10)
c [Å]	16.9374(2)	19.1221(2)	19.88420(10)
α [°]	81.7370(10)	77.0140(10)	75.5300(10)
β [°]	83.5180(10)	84.7020(10)	85.5510(10)
γ [°]	72.0620(10)	63.6530(10)	64.2230(10)
Volumen [ų]	2170.26(6)	3155.53(8)	3273.26(5)
Z	2	2	2
Dichte (berechnet) Mg·m ⁻³	1.318	1.481	1.434
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.709	1.647	1.588
F(000)	896	1428	1440
Kriotollarälla [mm]	0.222 x 0.217 x	0.194 x 0.096 x	0.161 x 0.085 x
Kristallgröße [mm]	0.051	0.083	0.050
Messbereich θ [°]	2.643 bis 77.410	2.371 bis 77.601	2.296 bis 76.973
	-13<=h<=12	-8<=h<=15	-13<=h<=16
Indexbereich	-16<=k<=16	-18<=k<=18	-18<=k<=18
	-20<=l<=21	-24<= <=24	-25<= <=24
Anzahl gemessener Reflexe	29253	53073	46389
Unabhänaiga Daflaya	8882	13131	13327
Unabhängige Reflexe	$[R_{int} = 0.0196]$	$[R_{int} = 0.0226]$	$[R_{int} = 0.0396]$
Data / Restraints / Parameter	8882 / 0 / 551	13131 / 354 / 977	13327 / 276 / 948
Goodness-of-fit on F ²	1.026	1.058	1.036
Foderilling D.Mt- IIs 0-/13	R1 = 0.0353	R1 = 0.0489	R1 = 0.0577
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0923	wR2 = 0.1252	wR2 = 0.1510
D. Morto (alla Deter)	R1 = 0.0364	R1 = 0.0506	R1 = 0.0619
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.0932	wR2 = 0.1266	wR2 = 0.1547
Restelektronendichte [e·Å-3]	1.000 und -0.674	1.247 und -0.571	0.977 und -0.770

Tabelle 20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 114, 116a-AlCl4 und 117a.

	114	116a-AICI₄	117a	
Summenformel	C ₃₄ H ₄₆ AlCl ₂ NPSi ₂	C ₃₅ H ₃₃ AlAuCl ₅ P ₂ S	C ₃₁ H ₂₅ AuCl ₂ P ₂	
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	653.75	948.81	727.32	
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	293(2)	
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184	
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Monoklin	
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n	
a [Å]	9.98790(10)	9.66550(10)	14.5305(2)	
b [Å]	10.58610(10)	13.3221(2)	12.19760(10)	
c [Å]	17.78720(10)	29.0521(4)	16.7287(2)	
α [°]	82.9530(10)	90	90	
β[°]	84.8780(10)	90	108.7130(10)	
γ[°]	75.5630(10)	90	90	
Volumen [Å ³]	1804.17(3)	3740.89(9)	2808.21(6)	
Z	2	4	4	
Dichte (berechnet) Mg·m ⁻³	1.203	1.685	1.720	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.072	12.427	12.811	
F(000)	694	1864	1416	
	0.323 x 0.124 x	0.226 x 0.121 x	0.155 x 0.081 x	
Kristallgröße [mm]	0.062	0.031	0.075	
Messbereich θ [°]	2.508 bis 76.954	3.042 bis 76.923	3.514 bis 77.110	
	-12<=h<=12	-11<=h<=12	-16<=h<=18	
Indexbereich	-13<=k<=12	-16<=k<=8	-15<=k<=15	
	-22<= <=22	-36<= <=35	-18<=l<=20	
Anzahl gemessener Reflexe	22924	25045	37534	
	7351	7565	5848	
Unabhängige Reflexe	$[R_{int} = 0.0236]$	$[R_{int} = 0.0397]$	$[R_{int} = 0.0288]$	
Data / Restraints / Parameter	7351 / 0 / 377	7565 / 0 / 406	5848 / 0 / 325	
Goodness-of-fit on F ²	1.087	1.047	1.095	
	R1 = 0.0318	R1 = 0.0306	R1 = 0.0372	
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0904	wR2 = 0.0821	wR2 = 0.1148	
	R1 = 0.0329	R1 = 0.0310	R1 = 0.0386	
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.0914	wR2 = 0.0822	wR2 = 0.1163	
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.351 und -0.364	0.926 und -2.367	1.945 und -1.539	

Tabelle 21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 115-BF₄, 115-AuCl₂ und 123b.

	115-BF ₄	115-AuCl ₂	123b	
Summenformel	C ₅₁ H ₄₂ AuBCl ₃ F ₄ P ₃	C ₅₀ H ₄₀ Au ₂ Cl ₃ P ₃	C ₃₉ H ₄₃ AlCl ₅ P ₂ Rh	
Formelmasse [g·mol-1]	1137.88	1234.01	880.81	
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)	
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184	
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin	
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁	
a [Å]	9.87470(10)	14.3936(2)	9.38480(10)	
b [Å]	22.00250(10)	18.4444(2)	17.5324(2)	
c [Å]	24.04700(10)	18.1201(2)	12.8617(2)	
α [°]	95.02°	90	90	
β [°]	97.0910(10)	111.261(2)	107.9000(10)	
γ [°]	94.8000(10)	90	90	
Volumen [ų]	5141.14(6)	4483.13(11)	2013.80(5)	
Z	4	4	2	
Dichte (berechnet) Mg·m ⁻³	1.470	1.828	1.453	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.084	15.050	7.649	
F(000)	2256	2376	900	
Kristallgröße [mm]	0.313 x 0.081 x 0.068	0.140 x 0.046 x 0.016	0.384 x 0.096 x 0.035	
Messbereich θ [°]	2.611 bis 78.025	3.295 bis 77.073	3.611 bis 77.843	
	-12<=h<=10	-17<=h<=18	-11<=h<=11	
Indexbereich	-27<=k<=27	-23<=k<=23	-22<=k<=21	
	-30<=l<=30	-21<=l<=22	13<= <=16	
Anzahl gemessener Reflexe	80271	60511	25287	
9	21381	9370	7199	
Unabhängige Reflexe	$[R_{int} = 0.0229]$	$[R_{int} = 0.0935]$	$[R_{int} = 0.0521]$	
Data / Restraints / Parameter	21381 / 177 / 1218	9370 / 94 / 569	7199 / 1 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	1.050	1.017	
	R1 = 0.0286	R1 = 0.0579	R1 = 0.0399	
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.0727	wR2 = 0.1496	wR2 = 0.1053	
	R1 = 0.0293	R1 = 0.0590	R1 = 0.0420	
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.0731	wR2 = 0.1504	wR2 = 0.1066	
Restelektronendichte [e·Å-3]	1.171 und -1.801	1.849 und -3.715	1.066 und -0.870	

Tabelle 22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen 128b, 128c und 132.

	128b	128c	132
Summenformel	C ₃₁ H ₃₂ P ₂	C ₁₀₈ H ₉₈ O ₂ P ₆	C ₂₅ H ₂₁ Cl ₂ PSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	466.16	1613.68	451.38
Temperatur [K]	100(2)	170(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P2₁/n	P-1	Сс
a [Å]	10.17540(10)	10.9348(2)	9.9537(3)
b [Å]	14.5076(2)	11.5925(2)	16.7898(4)
c [Å]	17.9853(2)	18.9606(2)	13.6527(3)
α [°]	90	95.4610(10)	90
β [°]	98.1700(10)	93.4820(10)	106.044(3)
γ [°]	90	115.883(2)	90
Volumen [Å ³]	2628.05(5)	2138.48(7)	2192.78(10)
Z	4	1	4
Dichte (berechnet) Mg·m ⁻³	1.178	1.253	1.367
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.607	1.574	3.946
F(000)	991	852	936
IC'	0.291 x 0.182 x	0.324 x 0.228 x	0.094 x 0.079 x
Kristallgröße [mm]	0.120	0.110	0.060
Messbereich θ [°]	3.931 bis 77.821	4.278 bis 77.557°.	5.269 bis 76.858°.
	-9<=h<=12, -	-12<=h<=13	-12<=h<=11
Indexbereich	18<=k<=18, -	-14<=k<=14	-21<=k<=21
	22<= <=22	-23<=l<=23	-17<=l<=15
Anzahl gemessener Reflexe	32363	27030	13263
	5480	8688	3151
Unabhängige Reflexe	$[R_{int} = 0.0381]$	$[R_{int} = 0.0233]$	$[R_{int} = 0.0310]$
Data / Restraints / Parameter	5480 / 487 / 437	8688 / 0 / 541	3151 / 2 / 266
Goodness-of-fit on F ²	1.049	1.066	1.081
F. L. 196 D.M. (1970. (1))	R1 = 0.0417	R1 = 0.0366	R1 = 0.0261
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	wR2 = 0.1023	wR2 = 0.1013	wR2 = 0.0731
DWG to fella Data	R1 = 0.0453	R1 = 0.0388	R1 = 0.0264
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.1049	wR2 = 0.1029	wR2 = 0.0733
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.401 und -0.455	0.378 und -0.341	0.291 und -0.229

 Tabelle 23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 138.

	138		
Summenformel	C ₃₄ H ₂₉ PS		
Formelmasse [g·mol-1]	500.60		
Temperatur [K]	100(2)		
Wellenlänge [Å]	` '		
	1.54184		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /n		
a [Å]	12.00871(16)		
b [Å]	11.11402(14)		
c [Å]	20.9207(3)		
α [°]	90		
β [°]	105.4283(15)		
γ[°]	90		
Volumen [ų]	2691.56(7)		
Z	4		
Dichte (berechnet) Mg·m ⁻³	1.235		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.772		
F(000)	1056		
Kristallgröße [mm]	0.401 x 0.090 x 0.027		
Messbereich θ [°]	3.864 to 76.914°.		
	-15<=h<=14		
Indexbereich	-13<=k<=13		
	-23<=l<=26		
Anzahl gemessener Reflexe	9686		
Unabhängige Reflexe	9686		
	[R _{int} = ?]		
Data / Restraints / Parameter	9686 / 0 / 328		
Goodness-of-fit on F ²	1.032		
Endgültige <i>R</i> -Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0348		
	wR2 = 0.0933		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0366		
	wR2 = 0.0947		
Restelektronendichte [e·Å-3]	0.381 und -0.409		

Weitere kristallographische Daten befinden sich im kristallographischen Anhang.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 361.
- [2] a) N. U. D. Reshi, J. K. Bera, Coord. Chem. Rev. 2020, 422, 213334; b) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, Nature 2014, 510, 485; c) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 862; d) G. Bertrand, R. Reed, Coord. Chem. Rev. 1994, 137, 323; e) M. F. Lappert, R. S. Rowe, Coord. Chem. Rev. 1990, 100, 267; f) U. Schubert, Coord. Chem. Rev. 1984, 55, 261; g) E. Chinoporos, Chem. Rev. 1963, 63, 235.
- [3] A. H. Cowley, R. A. Kemp, Chem. Rev. 1985, 85, 367.
- [4] D. Gudat, Coord. Chem. Rev. 1997, 163, 71.
- [5] M. Regitz, O. Scherer (Hrsg.) *Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [6] A. Schmidpeter in *Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, 149ff.
- [7] a) C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* 2013, *52*, 5214; b) C. Hering, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* 2013, *52*, 7781; c) C. Hering, M. Hertrich, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* 2014, *53*, 3880.
- [8] A. Schmidpeter, M. Thiele, Angew. Chem. 1991, 103, 333; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1991, 30, 308–310.
- [9] S. G. Baxter, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 5572.
- [10] a) A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2916; b) S. G. Baxter, A. H. Cowley, R. A. Kemp, S. K. Mehrotra, J. C. Wilburn in *ACS Symposium Series*, *Vol.* 171 (Hrsg.: L. D. Quin), American Chemical Soc, Washington, DC, 1981, 391–394.
- [11] J. Hein, E. Niecke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 48.
- [12] H. Nakazawa, W. E. Buhro, G. Bertrand, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3431.
- [13] a) B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* 2003, 22, 3927; b) K.
 K. Pandey, P. Tiwari, P. Patidar, *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 11753.
- [14] M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, Inorg. Chem. 1977, 16, 994.
- [15] T.-B. Huang, L.-F. Liu, J.-L. Zhang, X.-L. Xu, W.-F. Huang, R.-Y. Chen, K. Wang, X.-M. Yu, X.-P. Liu, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1998**, *140*, 183.
- [16] C.-J. Zhang, C.-G. Zhan, Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 1997, 126, 89.
- [17] a) J. M. Slattery, S. Hussein, *Dalton Trans.* 2012, 41, 1808; b) D. Gudat, *Chem. Ber.* 1998, 1998, 1087; c) W. W. Schoeller, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 1998, 422, 285; d)
 W. W. Schoeller, U. Tubbesing, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 1995, 343, 49.
- [18] K. Dimroth, P. Hoffmann, Angew. Chem. 1964, 76, 433; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1964, 3, 384.

- [19] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534.
- [20] B. E. Maryanoff, R. O. Hutchins, J. Org. Chem. 1972, 37, 3475.
- [21] R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3042.
- [22] C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3046.
- [23] M. Olaru, A. Mischin, L. A. Malaspina, S. Mebs, J. Beckmann, *Angew. Chem.* 2020, 132, 1597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2020, 59, 1581–1584.
- [24] N. Burford, P. Losier, C. Macdonald, V. Kyrimis, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1434.
- [25] M. Veith, W. Kruhs, V. Hugh, Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 1995, 105, 217.
- [26] M. R. Mazieres, C. Roques, M. Sanchez, J. P. Majoral, R. Wolf, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2109.
- [27] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 379.
- [28] A. Schmidpeter, G. Jochem, Tetrahedron Lett. 1992, 33, 471.
- [29] G. Jochem, F. Breitsameter, A. Schier, A. Schmidpeter, *Heteroat. Chem.* **1996**, *7*, 239.
- [30] A. Schmidpeter, G. Jochem, C. Klinger, C. Robl, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 87.
- [31] N. Burford, T. S. Cameron, J. A. C. Clyburne, K. Eichele, K. N. Robertson, S. Sereda, R. E. Wasylishen, W. A. Whitla, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 5460.
- [32] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. von der Gönna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1513.
- [33] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, J. L. Atwood, M. Pakulski, W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 4845.
- [34] E. Niecke, R. Kröher, Angew. Chem. 1976, 88, 758; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1976, 15, 692–693.
- [35] O. Dahl, Tetrahedron Lett. 1982, 23, 1493.
- [36] B. D. Ellis, P. J. Ragogna, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7857.
- [37] A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 7784.
- [38] D. Amsallem, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2201.
- [39] R. W. Reed, Z. Xie, C. A. Reed, Organometallics 1995, 14, 5002.
- [40] H. Grützmacher, H. Pritzkow, Angew. Chem. 1989, 101, 768; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989, 28, 740–741.
- [41] N. Burford, P. Losier, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 201.
- [42] a) D. Gudat, V. Bajorat, M. Nieger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1995, 132, 280; b) N. Burford,
 A. I. Dipchand, B. W. Royan, P. S. White, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4938.

- [43] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989, 693.
- [44] A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 2074.
- [45] E. Niecke, G. David, R. Detsch, B. Kramer, M. Nieger, P. Wenderoth, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1993**, *76*, 25.
- [46] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, Angew. Chem. 1988, 100, 1779; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 1713–1714.
- [47] S. G. Baxter, R. L. Collins, A. H. Cowley, F. S. Sena, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 714.
- [48] A. P. M. Robertson, P. A. Gray, N. Burford, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6162; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 6050–6069.
- [49] A. H. Cowley, R. A. Kemp, C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 3239.
- [50] C.-W. Tsang, C. A. Rohrick, T. S. Saini, B. O. Patrick, D. P. Gates, *Organometallics* 2004, 23, 5913.
- [51] A. M. Arif, A. H. Cowley, R. M. Kren, D. L. Westmoreland, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 117.
- [52] S. A. Weissman, S. G. Baxter, Tetrahedron Lett. 1988, 29, 1219.
- [53] S. A. Weissman, S. G. Baxter, Tetrahedron Lett. 1987, 28, 603.
- [54] N. Đorđević, R. Ganguly, M. Petković, D. Vidović, Inorg. Chem. 2017, 14671.
- [55] M. Q. Y. Tay, Y. Lu, R. Ganguly, D. Vidović, *Chem. Eur. J.* **2014**, 6628.
- [56] a) C. A. Dyker, S. D. Riegel, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 7464; b) C. A. Dyker, N. Burford, G. Menard, M. D. Lumsden, A. Decken, *Inorg. Chem.* 2007, 4277; c) M. H. Holthausen, D. Knackstedt, N. Burford, J. J. Weigand, *Aust. J. Chem.* 2013, 66, 1155; d) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 4475; e) C. Riesinger, L. Dütsch, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* 2020, 17165; f) N. Burford, C. A. Dyker, A. Decken, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, 44, 2364–2367; g) N. Burford, C. A. Dyker, M. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem.* 2005, 117, 6352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, 44, 6196–6199; h) J. J. Weigand, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *Angew. Chem.* 2006, 118, 6885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, 45, 6733–6737; i) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4544; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 4406; j) J. J. Weigand, M. Holthausen, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* 2009, 121, 301; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 295–298.
- [57] a) W. B. McCormack, *Org. Synth.* **1963**, *43*, 73; b) W. B. McCormack, U.S. Patents 2663736, 2663737, 1953.

- [58] a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7444; b) C. K. SooHoo, S. G. Baxter, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7443.
- [59] a) Y. Kashman, A. Rudi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 17, 2819; b) Y. Kashman, Y.
 Menachem, E. Benary, *Tetrahedron* 1973, 29, 4279; c) A. H. Cowley, C. A. Stewart, B.
 R. Whittlesey, T. C. Wright, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 815.
- [60] S. A. Weissman, S. G. Baxter, A. M. Arif, A. H. Cowley, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1081.
- [61] R. J. Boyd, N. Burford, C. L. B. Macdonald, Organometallics 1998, 17, 4014.
- [62] A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 740.
- [63] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley-Interscience, New-York, **1976**.
- [64] C. A. Caputo, J. T. Price, M. C. Jennings, R. McDonald, N. D. Jones, *Dalton Trans.* 2008, 3461.
- [65] K. S. Fongers, H. Hogeveen, R. F. Kingma, Tetrahedron Lett. 1983, 24, 643.
- [66] R. Breslow, L. A. Deuring, Tetrahedron Lett. 1984, 25, 1345.
- [67] N. E. Brasch, I. G. Hamilton, E. H. Krenske, S. B. Wild, Organometallics 2004, 23, 299.
- [68] a) K. Nishimura, Y. Unoh, K. Hirano, M. Miura, *Chem. Eur. J.* 2018, 13089; b) Y. Unoh,K. Hirano, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 6106.
- [69] R. G. Montemayor, D. T. Sauer, S. Fleming, D. W. Bennett, M. G. Thomas, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 2231.
- [70] E. L. Muetterties, J. F. Kirner, W. J. Evans, P. L. Watson, S. Abdel-Meguid, I. Tavanaiepour, V. W. Day, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, *75*, 1056.
- [71] L. Rosenberg, Coord. Chem. Rev. 2012, 256, 606.
- [72] H. Nakazawa in *Advances in Organometallic Chemistry*, v.50 (Hrsg.: A. F. Hill, R. West), Elsevier textbooks, s.l., **2004**, S. 107–143.
- [73] H. Nakazawa, J. Organomet. Chem. 2000, 611, 349.
- [74] L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, Organometallics 1982, 1, 1254.
- [75] R. T. Baker, J. c. Calabrese, T. E. Glassman, Organometallics 1988, 7, 1889.
- [76] R. Melenkivitz, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 3846.
- [77] B. Stadelmann, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*2015, 44, 6023.
- [78] A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 0, 1437.
- [79] D. Förster, J. Nickolaus, M. Nieger, Z. Benkő, A. W. Ehlers, D. Gudat, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 7699.

- [80] W. F. McNamara, E. N. Duesler, R. T. Paine, J. V. Ortiz, P. Koelle, H. Noeth, *Organometallics* **1986**, *5*, 380.
- [81] W. Malisch, U.-A. Hirth, K. Grün, M. Schmeußer, O. Fey, U. Weis, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2500–2502.
- [82] W. Malisch, U.-A. Hirth, K. Grün, M. Schmeusser, O. Fey, U. Weis, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2500; Angew. Chem., 1995, 107, 2717–2719.
- [83] C. P. Casey, P. C. Vosejpka, F. R. Askham, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 3713.
- [84] a) R. Oberdörfer, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* 1994, 127, 2397; b) M. B. Abrams,
 B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* 2000, 19, 4944.
- [85] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, J. Organomet. Chem. 2001, 617-618, 383.
- [86] a) D. W. Bennett, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 755; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, Inorg. Chem. 1981, 20; c) S. G. Baxter, R. L. Collins, A. H. Cowley, S. F. Sena, Inorg. Chem. 1983, 22, 3475.
- [87] S. S. Snow, D. X. Jiang, R. W. Parry, Inorg. Chem. 1987, 26, 1629.
- [88] a) V. W. Day, I. Tavanaiepour, S. S. Abdel-Meguid, J. F. Kirner, L. Y. Goh, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 657; b) H. Nakazawa, M. Ohta, H. Yoneda, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 973; c) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.* 1994, 465, 193; d) H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, K. Kawamura, K. Miyoshi, *Organometallics* 1997, 16, 4626; e) H. Nakazawa, M. Ohta, K. Miyoshi, H. Yoneda, *Organometallics* 1989, 8, 638.
- [89] R. F. Alex, R. K. Pomeroy, *Organometallics* **1982**, *1*, 453.
- [90] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, S. Ichimura, K. Miyoshi, *Organometallics* **1995**, *14*, 4635.
- [91] H. Nakazawa, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi, Organometallics 1995, 14, 4173.
- [92] Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, T. Itoh, K. Miyoshi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996, 69, 983.
- [93] T. Mizuta, T. Yamasaki, H. Nakazawa, K. Miyoshi, Organometallics 1996, 15, 1093.
- [94] a) A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 5007; b) R.
 W. Light, R. T. Paine, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 2230.
- [95] K. Kawamura, H. Nakazawa, K. Miyoshi, Organometallics 1999, 18, 4785.
- [96] H. Nakazawa, M. Ohta, K. Miyoshi, H. Yoneda, Organometallics 1989, 638.
- [97] Y. Yamaguchi, H. Nakazawa, M. Kishishita, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, *15*, 4383.
- [98] H. Nakazawa, M. Kishishita, S. Yoshinaga, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 423.
- [99] R. W. Parry, J. M. Higashi, J. Fluorine Chem. 1995, 71, 221.
- [100] A. Jayaraman, B. T. Sterenberg, Organometallics 2016, 35, 2367.
- [101] H.-P. Schrödel, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 1997, 130, 1519.

- [102] D. Gudat, M. Schrott, M. Nieger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1541.
- [103] D. Gudat, M. Schrott, V. Bajorat, M. Nieger, S. Kotila, R. Fleischer, D. Stalke, *Chem. Ber.* 1996, 129, 337.
- [104] D. Gudat, M. Nieger, M. Schrott, Chem. Ber. 1995, 128, 259.
- [105] D. Gudat, A. W. Holderberg, N. Korber, M. Nieger, M. Schrott, Z. Naturforsch. B 1999, 54, 1244.
- [106] D. Gudat, M. Nieger, M. Schrott, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1476.
- [107] D. Gudat, S. Häp, V. Bajorat, M. Nieger, Z. anorg. allg. Chem. 2001, 627, 1119.
- [108] a) Z. Bajko, D. Gudat, F. Lissner, M. Nieger, T. Schleid, Z. anorg. allg. Chem. 2004, 630, 1969; b) S. Häp, M. Nieger, D. Gudat, M. Betke-Hornfeck, D. Schramm, Organometallics 2001, 20, 2679.
- [109] D. Gudat, S. Häp, M. Nieger, Z. anorg. allg. Chem. 2001, 627, 2269.
- [110] G. van Koten, J. Organomet. Chem. 1990, 283.
- [111] G. Jochem, A. Schmidpeter, H. Nöth, Z. Naturforsch. B 1996, 51, 267.
- [112] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, Angew. Chem. 2000, 112, 3211; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2000, 39, 3084–3086.
- [113] a) O. Puntigam, D. Förster, N. A. Giffin, S. Burck, J. Bender, F. Ehret, A. D. Hendsbee, M. Nieger, J. D. Masuda, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 2013, 2041; b) T. Lundrigan, C.-H. Tien, K. N. Robertson, A. W. H. Speed, *Chem. Comm.* 2020, 56, 8027.
- [114] D. V. Moiseev, P. Marcazzan, B. R. James, Can. J. Chem. 2009, 87, 582.
- [115] J. Zhang, J.-D. Yang, J.-P. Cheng, Angew. Chem. 2019, 131, 6044; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2019, 58, 5983–5987.
- [116] a) S. Burck, D. Gudat, M. Nieger, W.-W. Du Mont, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 3946;
 b) D. Gudat, Dalton Trans. 2016, 45, 5896;
 c) D. Gudat in Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry (Hrsg.: R. A. Scott), Wiley, Chichester, 2018, 1–23.
- [117] C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, Angew. Chem. 2014, 126, 3410; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2014, 53, 3342–3346.
- [118] a) C. C. Chong, R. Kinjo, Angew. Chem. 2015, 127, 12284; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2015, 54, 12116–12120; b) C. C. Chong, H. Hirao, R. Kinjo, Angew. Chem. 2015, 127, 192; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2015, 54, 190–194.
- [119] a) B. Rao, C. C. Chong, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 652; b) T. Hynes, E. N. Welsh, R. McDonald, M. J. Ferguson, A. W. H. Speed, *Organometallics* 2018, 37, 841; c) Y.-C. Lin, E. Hatzakis, S. M. McCarthy, K. D. Reichl, T.-Y. Lai, H. P. Yennawar, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 6008; d) M. R. Adams, C.-H. Tien, B. S. N. Huchenski, M. J. Ferguson, A. W. H. Speed, *Angew. Chem.* 2017, 129, 6364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2017, 56, 6268–6271.

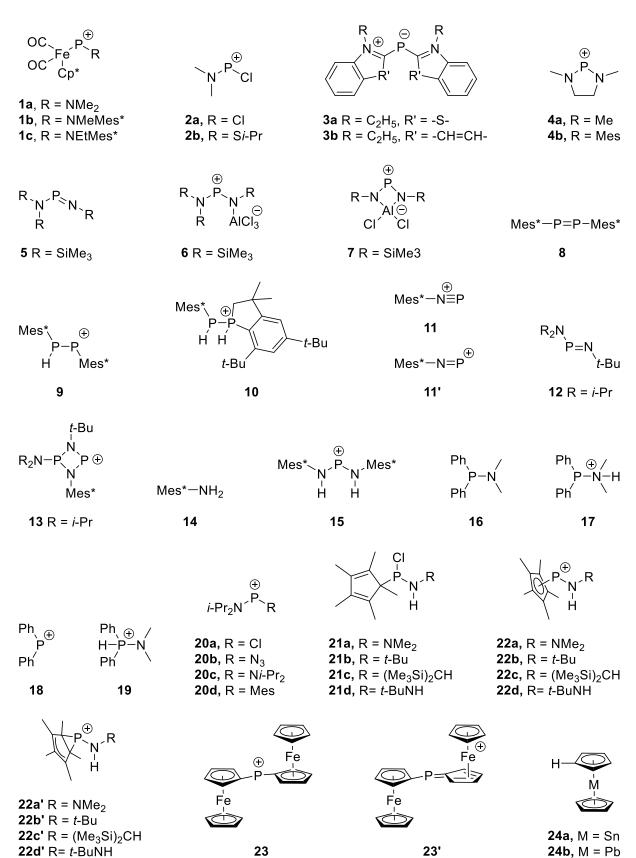
- [120] a) S. Miaskiewicz, J. H. Reed, P. A. Donets, C. C. Oliveira, N. Cramer, *Angew. Chem.*2018, 130, 4103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, 57, 4039–4042; b) M. R. Adams,
 C.-H. Tien, R. McDonald, A. W. H. Speed, *Angew. Chem.* 2017, 129, 16887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2017, 56, 16660–16663.
- [121] J. H. Reed, P. A. Donets, S. Miaskiewicz, N. Cramer, Angew. Chem. 2019, 131, 8985;
 Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2019, 58, 8893–8897.
- [122] D. M. C. Ould, R. L. Melen, Chem. Eur. J. 2020, 26, 9835.
- [123] M. Gediga, C. M. Feil, S. H. Schlindwein, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 11560.
- [124] A. M. Poitras, S. E. Knight, M. W. Bezpalko, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, *57*, 1497; *Angew. Chem.*, 2018, *130*, 1513–1516.
- [125] N. Birchall, C. M. Feil, M. Gediga, M. Nieger, D. Gudat, Chem. Sci. 2020, 11, 9571.
- [126] H. J. Bestmann, A. Bomhard, R. Dostalek, R. Pichl, R. Riemer, R. Zimmermann, *Synthesis* **1992**, *1992*, 787.
- [127] T. Scherpf, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, Angew. Chem. 2017, 129, 3323.
- [128] K. Coetzee, C. E. Strasser, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, Z. Naturforsch. B 2009, 64, 1449.
- [129] M. S. M. Pearson, D. R. Carbery, J. Org. Chem. 2009, 74, 5320.
- [130] T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6249.
- [131] R. S. Tewari, K. C. Gupta, J. Chem. Eng. Data 1978, 23, 93.
- [132] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 **1987**, 1-19.
- [133] P. A. Byrne, D. G. Gilheany, Chem. Eur. J. 2016, 22, 9140.
- [134] D. C. Batesky, M. J. Goldfogel, D. J. Weix, J. Org. Chem. 2017, 82, 9931.
- [135] H. J. Bestmann, R. Dostalek, R. Zimmermann, Chem. Ber. 1992, 125, 2081.
- [136] T. Scherpf, R. Wirth, S. Molitor, K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8542; *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 8662–8666.
- [137] N. Burford, B. W. Royan, A. Linden, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 144.
- [138] C. C. Price in *Organic reactions 2004*, S. 1–82.
- [139] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [140] J. Handelmann, C. N. Babu, H. Steinert, C. Schwarz, T. Scherpf, A. Kroll, V. H. Gessner, *Chem. Sci.* **2021**.
- [141] a) I. Rodstein, D. S. Prendes, L. Wickert, M. Paaßen, V. H. Gessner, J. Org. Chem.
 2020, 85, 14674; b) T. Scherpf, H. Steinert, A. Großjohann, K. Dilchert, J. Tappen, I. Rodstein, V. H. Gessner, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 20596; c) J. Tappen, I.

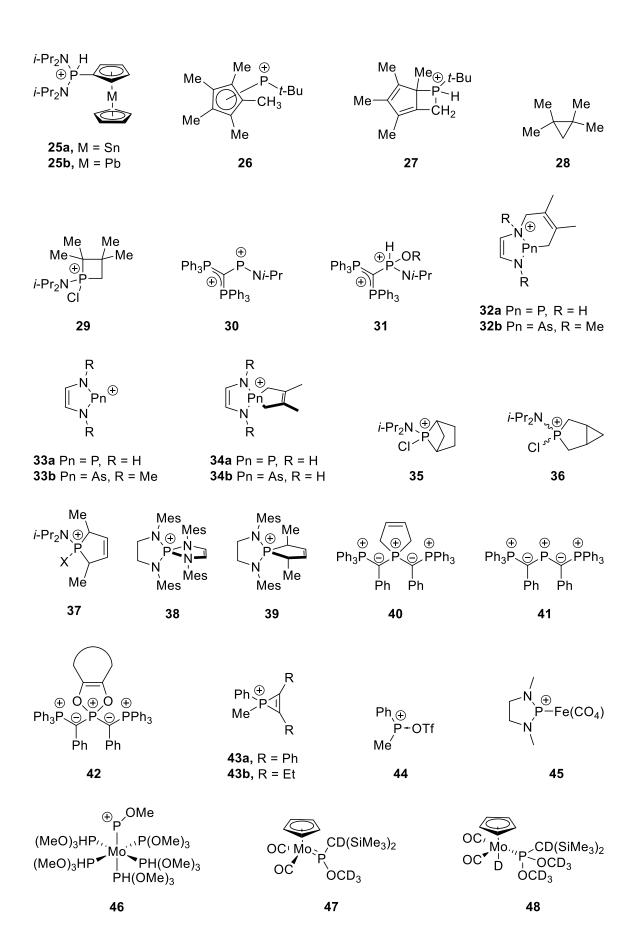
- Rodstein, K. McGuire, A. Großjohann, J. Löffler, T. Scherpf, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4281; d) P. Weber, T. Scherpf, I. Rodstein, D. Lichte, L. T. Scharf, L. J. Gooßen, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3203; e) V. H. Däschlein-Gessner (Hrsg.) *Structure and Bonding, Vol. 177*, Springer, Cham, **2018**; f) V. H. Gessner in *Structure and Bonding, Vol. 177* (Hrsg.: V. H. Däschlein-Gessner), Springer, Cham, **2018**, 117–155.
- [142] T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 12859; *Angew. Chem.*, **2018**, *130*, 13041–13046.
- [143] A. Bondi, J. Phys. Chem. 1964, 68, 441.
- [144] a) P. Pérez-Galán, N. Delpont, E. Herrero-Gómez, F. Maseras, A. M. Echavarren, Chem. Eur. J. 2010, 16, 5324; b) Q.-L. Ni, X.-F. Jiang, T.-H. Huang, X.-J. Wang, L.-C. Gui, K.-G. Yang, Organometallics 2012, 31, 2343; c) Q.-S. Li, C.-Q. Wan, R.-Y. Zou, F.-B. Xu, H.-B. Song, X.-J. Wan, Z.-Z. Zhang, Inorg. Chem. 2006, 45, 1888.
- [145] E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5581.
- [146] H. A. Spinney, G. P. A. Yap, I. Korobkov, G. DiLabio, D. S. Richeson, *Organometallics* **2006**, *25*, 3541.
- [147] J. Andrieu, M. Azouri, P. Richard, *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 1401
- [148] C. Schwarz, J. Handelmann, D. M. Baier, A. Ouissa, V. H. Gessner, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6808.
- [149] a) R. A. Widenhoefer, X. Han, Eur. J. Org. Chem. 2006, 2006, 4555; b) R. Dorel, A. M. Echavarren, Chem. Rev. 2015, 115, 9028; c) A. Zhdanko, M. E. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 7760.
- [150] L. D. M. Nicholls, M. Alcarazo, Chem. Lett. 2019, 48, 1.
- [151] H. Tinnermann, C. Wille, M. Alcarazo, Angew. Chem. 2014, 126, 8877; Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 8732–8736.
- [152] Y. García-Rodeja, I. Fernández, Organometallics 2017, 36, 460.
- [153] a) M. Mehta, J. M. Goicoechea, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 2715; b) J. H. W. LaFortune, T. C. Johnstone, M. Pérez, D. Winkelhaus, V. Podgorny, D. W. Stephan, Dalton Trans. 2016, 45, 18156.
- [154] F. Breitsameter, A. Schmidpeter, A. Schier, Chem. Ber. 1998, 1998, 381.
- [155] G. Wittig, G. Geissler, Justus Liebigs Ann. Chem. 1953, 580, 44.
- [156] A. Sarbajna, V. S. V. S. N. Swamy, V. H. Gessner, *Chem. Sci.* **2021**.
- [157] a) H. Gan, ChemistrySelect 2020, 5, 717; b) T. B. Nguyen, P. A. Le Nguyen, T. T. T. Nguyen, Adv. Synth. Catal. 2019, 361, 1787; c) T. B. Nguyen, P. Retailleau, Organic letters 2019, 21, 279.

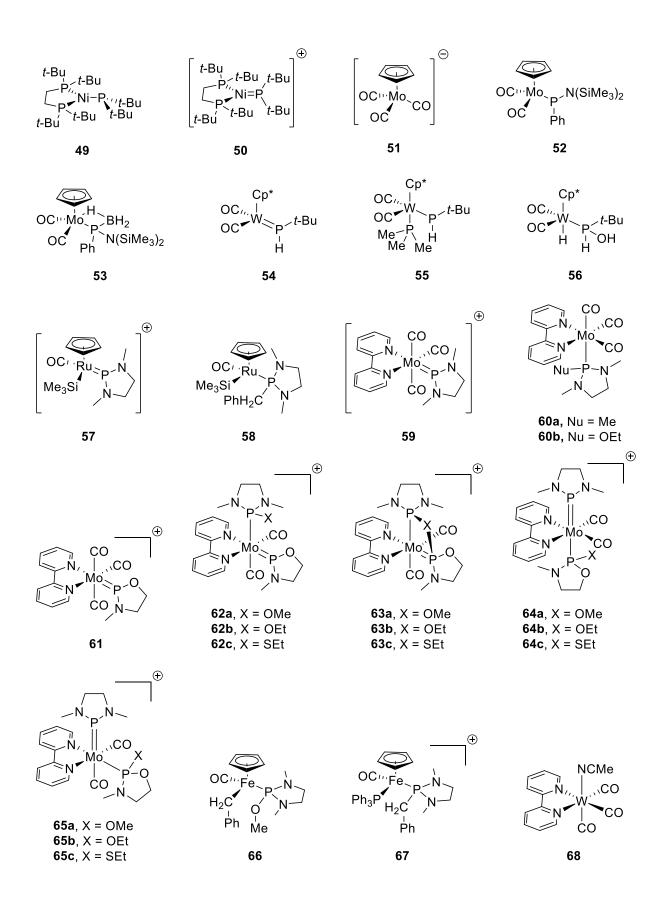
- [158] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, J. Appl. Crystallogr. 2011, 44, 1281.
- [159] K. Brandenburg, *Diamond*, Crystal Impact GbR, Bonn.
- [160] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView*, Semichem Inc, Shawnee Mission, **2016**.
- [161] a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji et al., *Gaussian16, Revision B.01*, Gaussian Inc, Wallingford CA, **2016**; b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji et al., *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian Inc, Wallingford CA, **2016**; c) W. K. P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **1964**, B864-B871; d) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 1133-1138.
- [162] F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297.
- [163] Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 5656.
- [164] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* 2011, 32, 1456; c) D. G. A. Smith, L. A. Burns, K. Patkowski, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 2197.
- [165] P. Deglmann, F. Furche, J. Chem. Phys. 2002, 117, 9535.
- [166] Chemcraft graphical software for visualization of quantum chemistry computations.
- [167] A. B. Chaplin, A. S. Weller, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 2010, 5124.
- [168] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, Organometallics 2005, 24, 3579.
- [169] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: H. D. Kaesz), Wiley, New York, **1989**, S. 85–91.
- [170] T. Scherpf, C. Schwarz, L. T. Scharf, J.-A. Zur, A. Helbig, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* 2018, 130, 13041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, 57, 12859–12864.
- [171] P. Hagenmuller, J. Rouxel, Compt. rend. 1958, 247, 1623.
- [172] M. Shi, B. Xu, J. Org. Chem. 2002, 67, 294.
- [173] K. Coetzee, C. E. Strasser, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Z. Naturforsch.* **2009**, 1449.
- [174] S. E. Denmark, L. R. Cullen, J. Org. Chem. 2015, 80, 11818.
- [175] a) P. C. Choi, J. H. Morris, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 2119; b) G. Silveira-Dorta, S. J. Álvarez-Méndez, V. S. Martín, J. M. Padrón, Beilstein journal of organic chemistry 2016, 12, 957.
- [176] a) A. S. Batsanov, M. G. Davidson, J. A. K. Howard, S. Lamb, C. Lustig, *Chem. Commun.* 1996, 1791; b) A. A. Skatova, I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, M. Hummert, H. Schumann, *Russ. Chem. Bull.* 2007, *56*, 2284.
- [177] K. Tatsuteru, JP2009263485A, 2009.

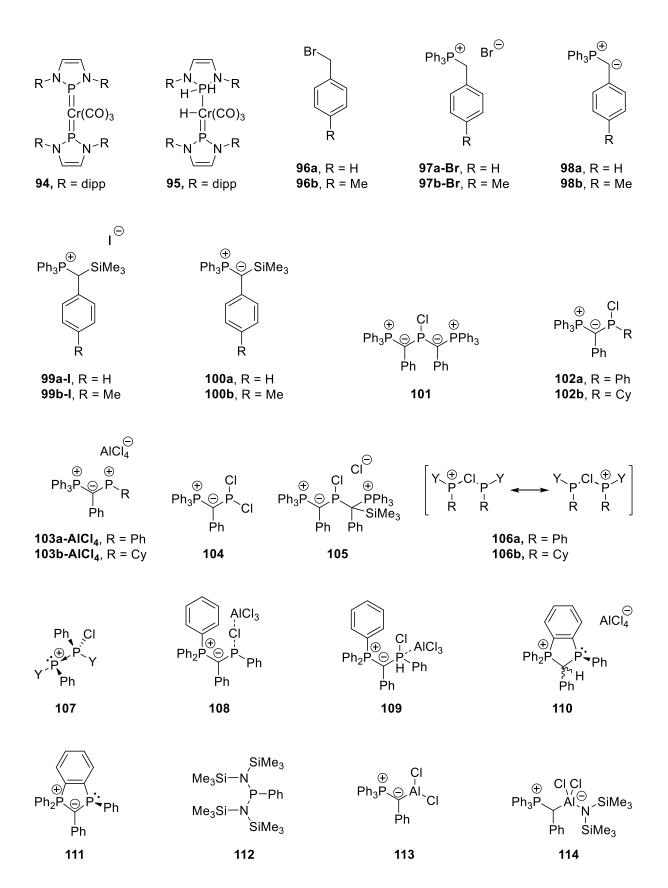
8 Anhang

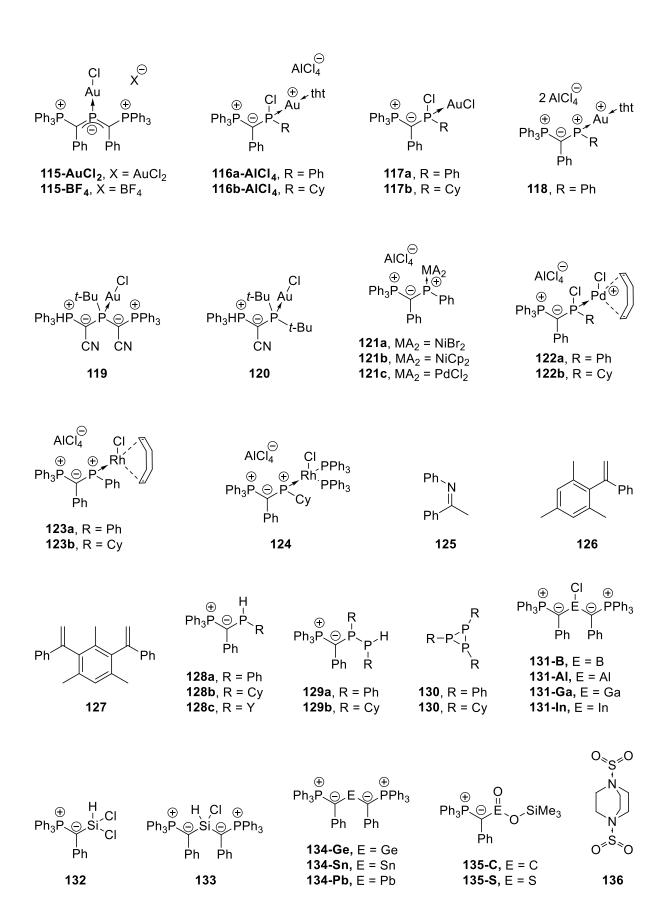
Stoffverzeichnis











Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name	Tobias Stalder	
Geburtsdatum/-ort	23.04.1992 in Goch	

Schule und Ausbildung

08/2002 - 07/2011	Städt. Gymnasium Goch, Abschluss Abitur (Note: 2.1)
10/2011 - 09/2015	Studium Chemie (Bachelor), Ruhr-Universität Bochum
06/2015 - 09/2015	Bachelorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Fischer Thema: "Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-Olefinkomplexen" Abschluss: Chemie Bachelor (Note: 2.6)
10/2015 - 03/2018	Studium Chemie (Master), Ruhr-Universität Bochum
08/2017 - 03/2018	Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Däschlein-Gessner Thema: Darstellung und Reaktivität Silyl-substituierter, metallierter Ylide Abschluss: Chemie Master (Note: 1.8)
seit 2018	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Viktoria Däschlein- Gessner, Ruhr-Universität Bochum

Mitgliedschaften

seit 2011 Gesellschaft Deutscher Chemiker

Vorträge und Posterbeiträge

1. T. Stalder, V. H. Gessner

"Synthesis of Ylide-Substituted Phosphenium Cations and their Gold(I) Complexes"

GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2019, Aachen, 2019, Poster

2. T. Stalder, V. H. Gessner

"Ylide-Substituted Phosphenium Cations: Improved Synthesis and their Gold(I) Complexes"

Online-Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie & Materialforschung, **2020**, Poster

Eidesstattliche Erklärung

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

Ylid-substituierte, niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen

selbstständig angefertigt habe 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 bisher, außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden, keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Bochum, den 25.02.2021

Tobias Stalder

T. Stalder

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich in meiner Dissertation

Ylid-substituierte, niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen

bei Abbildungen aus Journalen das Copyright von den Verlagen bzw. vom Autor eingeholt habe.

Bochum, den 25.02.2021

Tobias Stalder

T. Stalder

9 Röntgenstrukturanalytische Daten

9.1 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 99a-I

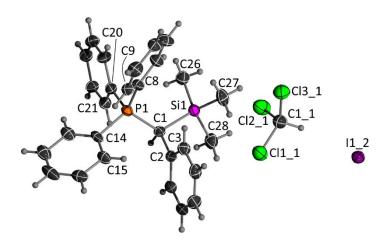


Abbildung 30: ORTEP-Darstellung von Verbindung **99a-I**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 24: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **99a-I**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	Х	У	Z	U(eq)
P(1)	4432(2)	4946(3)	1697(2)	26(1)
Si(1)	5174(3)	3044(3)	3000(2)	30(1)
C(1)	4099(10)	4393(10)	2551(6)	27(2)
C(2)	4007(11)	5664(11)	3231(6)	29(2)
C(3)	5233(12)	6740(11)	3653(7)	34(2)
C(4)	5141(13)	7836(12)	4283(7)	39(2)
C(5)	3845(14)	7915(14)	4507(7)	45(3)
C(6)	2645(12)	6836(14)	4097(7)	41(3)
C(7)	2729(12)	5735(12)	3470(7)	34(2)
C(8)	6290(10)	5823(11)	1908(6)	29(2)
C(9)	6604(11)	7296(11)	1925(6)	29(2)
C(10)	8005(14)	7972(13)	2066(8)	43(3)
C(11)	9148(12)	7190(13)	2218(7)	39(2)
C(12)	8857(12)	5714(14)	2201(8)	43(3)
C(13)	7422(11)	5068(12)	2040(7)	35(2)
C(14)	3167(10)	6132(11)	1374(7)	32(2)

C(15)	3160(12)	7463(11)	1917(7)	36(2)
C(16)	2214(13)	8352(13)	1626(9)	43(3)
C(17)	1389(13)	7970(14)	838(10)	52(4)
C(18)	1407(12)	6721(14)	313(8)	43(3)
C(19)	2333(11)	5754(12)	583(8)	37(2)
C(20)	4118(11)	3348(11)	876(6)	28(2)
C(21)	2826(11)	2371(11)	689(6)	31(2)
C(22)	2542(11)	1141(11)	52(6)	31(2)
C(23)	3576(12)	863(12)	-385(7)	37(2)
C(24)	4842(13)	1816(13)	-190(7)	40(2)
C(25)	5123(12)	3060(11)	418(6)	33(2)
C(26)	5451(13)	1494(11)	2218(7)	37(2)
C(27)	6950(14)	3945(14)	3729(8)	46(3)
C(28)	3932(14)	2328(14)	3536(8)	44(3)
CI11	8766(3)	10057(3)	6054(2)	50(1)
Cl21	9267(4)	7205(4)	5280(2)	58(1)
Cl31	11698(3)	9590(4)	6023(2)	51(1)
C11	9976(13)	8794(14)	6088(8)	44(3)
l12	10113(1)	8100(1)	8133(1)	32(1)

Tabelle 25: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **99a-I**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	N ₃₃	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(1)	20(1)	28(1)	30(1)	9(1)	7(1)	4(1)
Si(1)	28(1)	31(1)	28(1)	8(1)	4(1)	6(1)
C(1)	25(4)	30(5)	30(5)	12(4)	11(4)	5(4)
C(2)	26(5)	35(5)	24(5)	5(4)	6(4)	6(4)
C(3)	30(5)	35(5)	33(5)	5(4)	5(4)	4(4)
C(4)	46(6)	34(5)	30(5)	2(4)	0(5)	7(5)
C(5)	53(7)	45(6)	31(6)	-3(5)	8(5)	16(6)
C(6)	34(5)	58(7)	35(6)	17(5)	10(5)	22(5)
C(7)	29(5)	42(6)	33(5)	14(5)	6(4)	9(4)
C(8)	23(4)	31(5)	35(5)	10(4)	9(4)	6(4)
C(9)	32(5)	27(5)	32(5)	11(4)	11(4)	5(4)
C(10)	46(6)	37(6)	48(7)	13(5)	15(5)	-5(5)
C(11)	27(5)	47(6)	39(6)	8(5)	8(4)	-6(4)
C(12)	23(5)	48(7)	55(7)	7(6)	11(5)	4(5)
C(13)	27(5)	35(5)	40(6)	9(4)	6(4)	5(4)
C(14)	19(4)	35(5)	48(6)	22(5)	10(4)	9(4)

C(15)	36(5)	31(5)	44(6)	15(5)	10(5)	14(4)
C(16)	39(6)	39(6)	65(8)	23(6)	27(6)	14(5)
C(17)	27(5)	48(7)	98(11)	48(8)	21(6)	13(5)
C(18)	25(5)	50(7)	58(8)	25(6)	6(5)	1(5)
C(19)	26(5)	36(5)	51(7)	16(5)	8(5)	0(4)
C(20)	28(5)	31(5)	29(5)	10(4)	9(4)	5(4)
C(21)	25(5)	35(5)	30(5)	7(4)	5(4)	1(4)
C(22)	30(5)	33(5)	31(5)	7(4)	11(4)	3(4)
C(23)	40(6)	36(5)	32(5)	4(4)	9(5)	9(5)
C(24)	37(6)	48(6)	35(6)	6(5)	15(5)	11(5)
C(25)	32(5)	34(5)	34(5)	5(4)	14(4)	1(4)
C(26)	45(6)	31(5)	34(6)	6(4)	10(5)	8(5)
C(27)	43(6)	43(6)	39(6)	6(5)	-7(5)	5(5)
C(28)	43(6)	51(7)	45(7)	25(6)	11(5)	7(5)
CI11	46(2)	52(2)	53(2)	15(1)	11(1)	13(1)
Cl21	49(2)	55(2)	57(2)	-2(2)	7(1)	11(1)
Cl31	44(2)	59(2)	54(2)	18(1)	18(1)	7(1)
C11	38(6)	49(7)	43(7)	11(5)	12(5)	9(5)
l12	29(1)	34(1)	33(1)	8(1)	7(1)	1(1)

9.2 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 99b-l

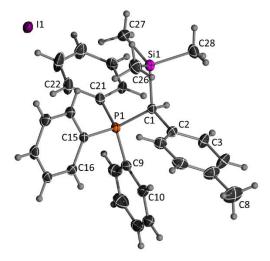


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung von Verbindung **99b-I**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 26: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\mathring{A}^2 x 10³) für Verbindung **99b-I.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	Х	у	Z	U(eq)
I(1)	10878(1)	8702(1)	3658(1)	22(1)
P(1)	7060(1)	6089(1)	2297(1)	18(1)
Si(1)	10208(1)	5666(1)	3434(1)	22(1)
C(1)	8264(3)	5373(2)	2864(2)	18(1)
C(2)	7512(3)	4853(2)	3366(2)	22(1)
C(3)	7362(4)	4056(2)	3201(2)	28(1)
C(4)	6698(4)	3561(2)	3661(2)	36(1)
C(6)	6369(3)	4638(2)	4467(2)	33(1)
C(7)	7013(3)	5143(2)	4009(2)	28(1)
C(26)	10182(4)	6093(2)	4411(2)	34(1)
C(9)	5426(3)	5628(2)	1746(2)	23(1)
C(8)	5500(5)	3308(3)	4803(3)	55(1)
C(12)	2791(4)	5032(2)	916(2)	38(1)
C(11)	3204(3)	4868(2)	1693(2)	34(1)
C(10)	4517(3)	5164(2)	2116(2)	29(1)
C(13)	3672(4)	5485(2)	545(2)	41(1)
C(14)	5002(3)	5791(2)	960(2)	32(1)
C(15)	6447(3)	6848(2)	2866(2)	20(1)
C(16)	4942(3)	6984(2)	2818(2)	23(1)
C(17)	4482(3)	7576(2)	3256(2)	25(1)
C(18)	5518(4)	8032(2)	3740(2)	27(1)
C(19)	7013(3)	7913(2)	3779(2)	28(1)
C(20)	7484(3)	7324(2)	3341(2)	25(1)
C(21)	8089(3)	6508(2)	1633(2)	22(1)
C(22)	8362(4)	7313(2)	1604(2)	35(1)
C(23)	9262(5)	7581(2)	1118(3)	48(1)
C(24)	9848(4)	7074(2)	651(2)	36(1)
C(25)	9555(4)	6281(2)	671(2)	25(1)
C(29)	8690(3)	5994(2)	1160(2)	22(1)
C(28)	11206(4)	4713(2)	3568(2)	31(1)
C(27)	11217(4)	6340(2)	2896(2)	31(1)
C(5)	6188(4)	3848(2)	4297(2)	37(1)

Tabelle 27: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **99b-I**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U^{23}	U ¹³	U ¹²
I(1)	26(1)	17(1)	28(1)	-1(1)	13(1)	-1(1)
P(1)	18(1)	14(1)	23(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
Si(1)	21(1)	17(1)	27(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(1)	20(1)	14(1)	23(1)	-1(1)	8(1)	1(1)

C(2)	22(1)	19(1)	26(1)	2(1)	8(1)	-1(1)
C(3)	39(2)	21(1)	28(1)	0(1)	13(1)	-6(1)
C(4)	47(2)	28(2)	34(2)	3(1)	11(2)	-14(2)
C(6)	26(1)	47(2)	30(1)	4(1)	14(1)	2(1)
C(7)	26(1)	30(2)	31(1)	0(1)	13(1)	1(1)
C(26)	38(2)	30(2)	31(2)	-8(1)	4(1)	5(2)
C(9)	18(1)	18(1)	32(1)	-7(1)	6(1)	0(1)
C(8)	57(2)	65(3)	50(2)	18(2)	23(2)	-17(2)
C(12)	24(1)	29(2)	58(2)	-15(2)	-1(1)	2(1)
C(11)	25(1)	23(2)	55(2)	-10(1)	6(1)	-2(1)
C(10)	25(1)	22(1)	40(2)	-5(1)	8(1)	-1(1)
C(13)	35(2)	46(2)	38(2)	-9(2)	-1(1)	7(2)
C(14)	27(1)	35(2)	32(2)	-4(1)	4(1)	1(1)
C(15)	20(1)	14(1)	28(1)	1(1)	8(1)	1(1)
C(16)	22(1)	18(1)	32(1)	1(1)	10(1)	-2(1)
C(17)	24(1)	17(1)	38(2)	2(1)	16(1)	3(1)
C(18)	36(2)	15(1)	34(1)	-4(1)	18(1)	2(1)
C(19)	29(1)	21(1)	35(2)	-7(1)	9(1)	-3(1)
C(20)	23(1)	18(1)	34(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
C(21)	27(1)	16(1)	23(1)	2(1)	8(1)	3(1)
C(22)	52(2)	17(1)	43(2)	1(1)	27(2)	6(1)
C(23)	77(3)	18(2)	59(2)	4(2)	41(2)	-2(2)
C(24)	50(2)	25(2)	40(2)	5(1)	27(2)	-2(1)
C(25)	28(2)	24(2)	25(2)	0(1)	11(1)	3(1)
C(29)	28(1)	13(1)	26(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(28)	32(1)	23(2)	37(2)	-3(1)	7(1)	7(1)
C(27)	24(2)	25(2)	43(2)	2(1)	7(1)	-4(1)
C(5)	35(2)	44(2)	35(2)	10(2)	14(1)	-10(2)

9.3 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 100a

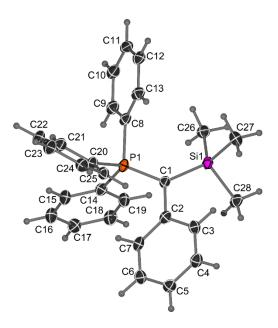


Abbildung 32: ORTEP-Darstellung von Verbindung **100a**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 28: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **100a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	X	у	Z	U(eq)
P(1)	3207(1)	6042(1)	3102(1)	19(1)
Si(1)	183(1)	6568(1)	1839(1)	19(1)
C(1)	2223(2)	6456(1)	1960(2)	20(1)
C(2)	2965(2)	6659(1)	793(2)	21(1)
C(3)	2575(2)	7118(1)	194(2)	23(1)
C(4)	3222(2)	7314(1)	-925(2)	25(1)
C(5)	4305(2)	7064(1)	-1500(2)	24(1)
C(6)	4738(2)	6614(1)	-919(2)	24(1)
C(7)	4080(2)	6414(1)	195(2)	23(1)
C(8)	2339(2)	5896(1)	4674(2)	22(1)
C(9)	1933(2)	5430(1)	4980(2)	26(1)
C(10)	1325(2)	5342(1)	6233(2)	29(1)
C(11)	1135(2)	5715(1)	7181(2)	28(1)
C(12)	1555(2)	6182(1)	6898(2)	27(1)
C(13)	2163(2)	6270(1)	5651(2)	25(1)
C(14)	3435(2)	5459(1)	2214(2)	22(1)
C(15)	4711(2)	5171(1)	2449(2)	25(1)
C(16)	4722(2)	4736(1)	1695(3)	29(1)
C(17)	3464(2)	4585(1)	711(2)	26(1)
C(18)	2193(2)	4869(1)	473(2)	28(1)

C(19)	2187(2)	5307(1)	1205(2)	24(1)
C(20)	5041(2)	6243(1)	4027(2)	20(1)
C(21)	5525(2)	6709(1)	3804(2)	21(1)
C(22)	6796(2)	6893(1)	4714(2)	25(1)
C(23)	7591(2)	6611(1)	5826(2)	29(1)
C(24)	7132(2)	6146(1)	6044(2)	29(1)
C(25)	5850(2)	5963(1)	5167(2)	26(1)
C(26)	-860(2)	6095(1)	2698(2)	24(1)
C(27)	-300(2)	7159(1)	2636(3)	27(1)
C(28)	-733(2)	6578(1)	-171(2)	26(1)

Tabelle 29: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **100a**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	N ₃₃	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(1)	16(1)	21(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
Si(1)	17(1)	21(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(1)	19(1)	22(1)	18(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(2)	19(1)	23(1)	19(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(3)	20(1)	22(1)	26(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(4)	24(1)	22(1)	27(1)	4(1)	3(1)	-1(1)
C(5)	22(1)	25(1)	24(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
C(6)	19(1)	25(1)	28(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(7)	21(1)	23(1)	23(1)	3(1)	-3(1)	0(1)
C(8)	17(1)	27(1)	19(1)	4(1)	-2(1)	-3(1)
C(9)	22(1)	29(1)	24(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(10)	25(1)	34(1)	27(1)	8(1)	0(1)	-3(1)
C(11)	23(1)	42(1)	19(1)	7(1)	3(1)	0(1)
C(12)	21(1)	37(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(13)	23(1)	29(1)	21(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)
C(14)	21(1)	21(1)	21(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(15)	22(1)	25(1)	26(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
C(16)	27(1)	24(1)	33(1)	1(1)	1(1)	6(1)
C(17)	32(1)	19(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
C(18)	26(1)	27(1)	28(1)	-6(1)	-2(1)	-2(1)
C(19)	21(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
C(20)	15(1)	25(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(21)	17(1)	23(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(22)	21(1)	27(1)	26(1)	-4(1)	3(1)	-3(1)
C(23)	20(1)	41(1)	23(1)	-5(1)	-2(1)	-3(1)
C(24)	23(1)	40(1)	21(1)	3(1)	-3(1)	3(1)

C(25)	24(1)	29(1)	24(1)	3(1)	1(1)	0(1)
C(26)	23(1)	28(1)	23(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
C(27)	22(1)	25(1)	35(1)	-4(1)	7(1)	1(1)
C(28)	20(1)	36(1)	22(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)

9.4 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 100b

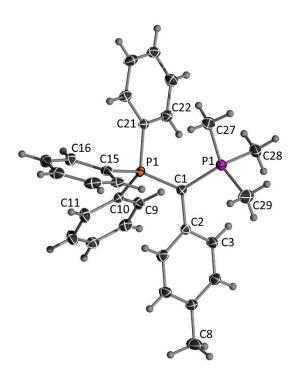


Abbildung 33: ORTEP-Darstellung von Verbindung **100b**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 30: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\mathring{A}^2 x 10³) für Verbindung **100b.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	х	у	Z	U(eq)
P(1)	3307(1)	6902(1)	2706(1)	13(1)
Si(1)	1409(1)	3988(1)	3417(1)	18(1)
C(1)	2872(1)	5069(1)	2782(1)	16(1)
C(2)	3696(1)	4273(1)	2239(1)	15(1)
C(3)	4545(2)	3466(2)	2670(1)	22(1)
C(5)	5443(2)	2865(2)	1262(1)	22(1)
C(4)	5398(2)	2786(2)	2194(1)	24(1)
C(6)	4583(2)	3636(2)	819(1)	24(1)
C(7)	3730(2)	4319(2)	1296(1)	20(1)
C(27)	-103(2)	4846(2)	3614(1)	26(1)

C(9)	6392(1)	7271(1)	3103(1)	19(1)
C(8)	6398(2)	2152(2)	756(1)	36(1)
C(29)	425(2)	2126(2)	2723(1)	36(1)
C(12)	7282(2)	8706(2)	1611(1)	26(1)
C(10)	5299(1)	7616(1)	2507(1)	15(1)
C(13)	8353(2)	8363(1)	2207(1)	21(1)
C(11)	5761(2)	8337(2)	1758(1)	22(1)
C(14)	7910(2)	7652(2)	2959(1)	21(1)
C(15)	2215(1)	7529(1)	1799(1)	16(1)
C(20)	958(2)	6471(2)	1244(1)	20(1)
C(19)	121(2)	6883(2)	527(1)	26(1)
C(18)	544(2)	8345(2)	353(1)	27(1)
C(17)	1776(2)	9412(2)	910(1)	25(1)
C(16)	2602(2)	9014(2)	1635(1)	20(1)
C(21)	3099(1)	7894(1)	3765(1)	15(1)
C(26)	2185(2)	8801(1)	3786(1)	21(1)
C(25)	2013(2)	9465(2)	4622(1)	25(1)
C(24)	2768(2)	9253(2)	5441(1)	24(1)
C(23)	3698(2)	8374(2)	5424(1)	25(1)
C(22)	3856(2)	7691(2)	4596(1)	21(1)
C(28)	2203(2)	3621(2)	4577(1)	31(1)

Tabelle 31: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **100b**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	П ₃₃	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(1)	12(1)	14(1)	13(1)	2(1)	1(1)	6(1)
Si(1)	19(1)	15(1)	21(1)	4(1)	8(1)	6(1)
C(1)	17(1)	15(1)	17(1)	3(1)	4(1)	7(1)
C(2)	15(1)	13(1)	17(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(3)	32(1)	26(1)	17(1)	7(1)	8(1)	17(1)
C(5)	26(1)	22(1)	21(1)	3(1)	7(1)	13(1)
C(4)	31(1)	26(1)	22(1)	8(1)	7(1)	19(1)
C(6)	34(1)	29(1)	16(1)	4(1)	6(1)	18(1)
C(7)	23(1)	22(1)	17(1)	2(1)	1(1)	13(1)
C(27)	22(1)	27(1)	34(1)	7(1)	12(1)	10(1)
C(9)	18(1)	22(1)	17(1)	4(1)	3(1)	8(1)
C(8)	51(1)	49(1)	27(1)	12(1)	17(1)	37(1)
C(29)	34(1)	21(1)	47(1)	-3(1)	18(1)	-1(1)
C(12)	22(1)	32(1)	28(1)	14(1)	10(1)	10(1)
C(10)	14(1)	13(1)	17(1)	1(1)	2(1)	5(1)
C(13)	14(1)	21(1)	27(1)	1(1)	5(1)	6(1)
C(11)	18(1)	28(1)	24(1)	11(1)	3(1)	10(1)
C(14)	17(1)	24(1)	22(1)	2(1)	0(1)	10(1)

C(15)	16(1)	20(1)	15(1)	3(1)	3(1)	10(1)
C(20)	19(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	11(1)
C(19)	24(1)	36(1)	20(1)	-6(1)	-4(1)	18(1)
C(18)	32(1)	44(1)	18(1)	7(1)	3(1)	29(1)
C(17)	27(1)	31(1)	27(1)	13(1)	10(1)	20(1)
C(16)	18(1)	21(1)	24(1)	7(1)	4(1)	9(1)
C(21)	14(1)	14(1)	16(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(26)	19(1)	21(1)	22(1)	0(1)	1(1)	9(1)
C(25)	24(1)	22(1)	30(1)	-2(1)	7(1)	11(1)
C(24)	28(1)	20(1)	22(1)	-3(1)	9(1)	5(1)
C(23)	31(1)	27(1)	17(1)	3(1)	4(1)	10(1)
C(22)	24(1)	22(1)	19(1)	4(1)	4(1)	11(1)
C(28)	39(1)	34(1)	28(1)	16(1)	15(1)	19(1)

9.5 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 102a

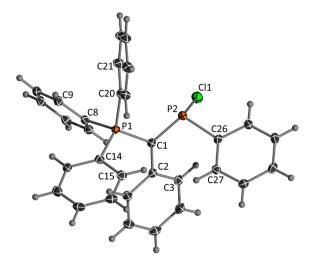


Abbildung 34: ORTEP-Darstellung von Verbindung **102a**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 32: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **102a.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	Х	У	Z	U(eq)
CI(1)	1939(1)	4076(1)	-222(1)	23(1)
P(1)	4024(1)	5826(1)	3895(1)	12(1)
P(2)	2856(1)	4091(1)	2280(1)	14(1)
C(1)	2372(2)	5164(1)	2742(2)	15(1)

C(2)	797(2)	5558(1)	2216(2)	15(1)
C(3)	-527(2)	5138(1)	996(2)	16(1)
C(4)	-2018(2)	5500(1)	486(2)	18(1)
C(5)	-2240(2)	6284(2)	1165(2)	20(1)
C(6)	-951(2)	6713(1)	2354(2)	20(1)
C(7)	535(2)	6361(1)	2867(2)	18(1)
C(8)	4219(2)	6865(1)	2967(2)	14(1)
C(9)	5658(2)	7324(1)	3565(2)	17(1)
C(10)	5822(2)	8062(1)	2757(2)	20(1)
C(11)	4556(2)	8369(1)	1387(2)	20(1)
C(12)	3118(2)	7935(1)	815(2)	19(1)
C(13)	2949(2)	7177(1)	1586(2)	17(1)
C(14)	4028(2)	6174(1)	5652(2)	15(1)
C(15)	3528(2)	5512(1)	6339(2)	18(1)
C(16)	3480(2)	5723(2)	7678(2)	20(1)
C(17)	3895(2)	6606(2)	8305(2)	22(1)
C(18)	4376(2)	7273(2)	7617(2)	22(1)
C(19)	4457(2)	7060(1)	6293(2)	17(1)
C(20)	5819(2)	5183(1)	4506(2)	15(1)
C(21)	6514(2)	5166(1)	3575(2)	19(1)
C(22)	7927(2)	4711(2)	4075(3)	23(1)
C(23)	8641(2)	4267(1)	5496(2)	22(1)
C(24)	7938(2)	4263(1)	6416(2)	21(1)
C(25)	6535(2)	4725(1)	5930(2)	18(1)
C(26)	1508(2)	3239(1)	2353(2)	14(1)
C(27)	874(2)	3361(1)	3334(2)	16(1)
C(28)	152(2)	2624(1)	3639(2)	18(1)
C(29)	78(2)	1751(1)	3004(2)	19(1)
C(30)	684(2)	1628(1)	2015(2)	20(1)
C(31)	1384(2)	2365(1)	1688(2)	18(1)

Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **102a**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
CI(1)	31(1)	24(1)	18(1)	-3(1)	15(1)	-5(1)
P(1)	11(1)	11(1)	14(1)	0(1)	6(1)	0(1)
P(2)	14(1)	12(1)	17(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
C(1)	14(1)	14(1)	16(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(2)	14(1)	15(1)	15(1)	3(1)	7(1)	1(1)
C(3)	17(1)	14(1)	18(1)	2(1)	8(1)	-1(1)
C(4)	14(1)	20(1)	18(1)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(5)	14(1)	26(1)	22(1)	8(1)	9(1)	4(1)
C(6)	19(1)	20(1)	21(1)	2(1)	10(1)	5(1)
C(7)	15(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	7(1)	1(1)

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

9.6 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 102b

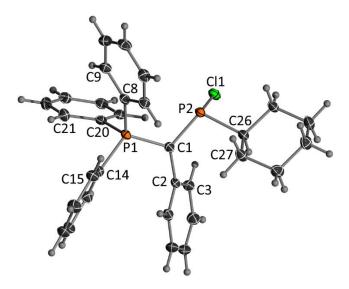


Abbildung 35: ORTEP-Darstellung von Verbindung **102b**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 34: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **102b.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	X	у	Z	U(eq)
CI(1)	5083(1)	3664(1)	3682(1)	20(1)
P(1)	3545(1)	6900(1)	4105(1)	14(1)
P(2)	3826(1)	4660(1)	3563(1)	16(1)
C(1)	3946(1)	6348(1)	3643(1)	16(1)
C(2)	4506(1)	7272(1)	3410(1)	16(1)
C(3)	5368(1)	6990(1)	3358(1)	20(1)
C(4)	5901(1)	7860(2)	3157(1)	24(1)
C(5)	5590(1)	9039(2)	3002(1)	26(1)
C(6)	4736(1)	9327(2)	3042(1)	26(1)
C(7)	4196(1)	8450(2)	3240(1)	20(1)
C(8)	2637(1)	5917(1)	4250(1)	16(1)
C(9)	2581(1)	5352(1)	4638(1)	20(1)
C(10)	1883(1)	4580(2)	4739(1)	24(1)
C(11)	1235(1)	4389(2)	4456(1)	24(1)
C(12)	1286(1)	4954(2)	4070(1)	23(1)
C(13)	1984(1)	5709(2)	3964(1)	21(1)
C(14)	3217(1)	8620(1)	4088(1)	16(1)
C(15)	2377(1)	8991(2)	4025(1)	20(1)
C(16)	2170(1)	10321(2)	3977(1)	26(1)
C(17)	2797(1)	11283(2)	3986(1)	25(1)
C(18)	3636(1)	10920(2)	4049(1)	22(1)
C(19)	3845(1)	9601(1)	4105(1)	19(1)

C(20)	4302(1)	6865(1)	4526(1)	17(1)
C(21)	4144(1)	7482(2)	4902(1)	21(1)
C(22)	4741(1)	7418(2)	5216(1)	24(1)
C(23)	5506(1)	6770(2)	5154(1)	22(1)
C(24)	5674(1)	6185(1)	4780(1)	20(1)
C(25)	5070(1)	6216(1)	4467(1)	18(1)
C(26)	3887(1)	4467(1)	3000(1)	17(1)
C(27)	3143(1)	5234(2)	2807(1)	22(1)
C(28)	3086(1)	4997(2)	2345(1)	26(1)
C(29)	3011(1)	3534(2)	2245(1)	26(1)
C(30)	3757(1)	2774(2)	2429(1)	26(1)
C(31)	3822(1)	2992(1)	2891(1)	21(1)

Tabelle 35: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **102b**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²	
CI(1)	22(1)	15(1)	23(1)	1(1)	-3(1)	2(1)	
P(1)	13(1)	13(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)	
P(2)	17(1)	12(1)	19(1)	0(1)	1(1)	-1(1)	
C(1)	16(1)	14(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	0(1)	
C(2)	19(1)	13(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)	
C(3)	20(1)	16(1)	22(1)	1(1)	1(1)	0(1)	
C(4)	22(1)	23(1)	28(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)	
C(5)	35(1)	19(1)	24(1)	2(1)	6(1)	-9(1)	
C(6)	39(1)	16(1)	22(1)	4(1)	1(1)	1(1)	
C(7)	24(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)	
C(8)	14(1)	13(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)	
C(9)	19(1)	16(1)	23(1)	1(1)	0(1)	1(1)	
C(10)	24(1)	20(1)	28(1)	7(1)	3(1)	0(1)	
C(11)	19(1)	18(1)	36(1)	1(1)	5(1)	-4(1)	
C(12)	18(1)	23(1)	28(1)	-4(1)	0(1)	-4(1)	
C(13)	20(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)	
C(14)	18(1)	15(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	1(1)	
C(15)	17(1)	19(1)	25(1)	1(1)	0(1)	-1(1)	
C(16)	20(1)	25(1)	32(1)	2(1)	0(1)	6(1)	
C(17)	32(1)	16(1)	26(1)	2(1)	2(1)	5(1)	
C(18)	27(1)	16(1)	23(1)	-2(1)	1(1)	-4(1)	
C(19)	17(1)	19(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)	
C(20)	17(1)	14(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)	
C(21)	21(1)	20(1)	23(1)	-3(1)	0(1)	2(1)	
C(22)	30(1)	22(1)	19(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)	

C(23)	24(1)	18(1)	22(1)	1(1)	-7(1)	-3(1)
C(24)	18(1)	18(1)	26(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(25)	18(1)	15(1)	20(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(26)	18(1)	13(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(27)	25(1)	16(1)	26(1)	-2(1)	-6(1)	3(1)
C(28)	32(1)	22(1)	24(1)	2(1)	-7(1)	1(1)
C(29)	28(1)	26(1)	24(1)	-5(1)	-6(1)	-2(1)
C(30)	30(1)	20(1)	26(1)	-7(1)	-3(1)	2(1)
C(31)	25(1)	14(1)	24(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)

9.7 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 41-BF₄

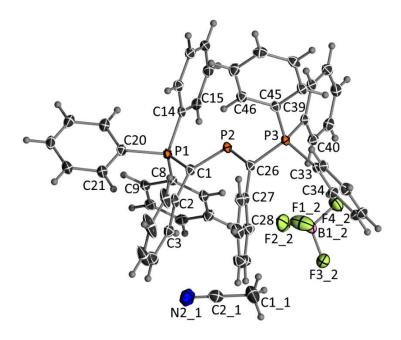


Abbildung 36: ORTEP-Darstellung von Verbindung **41-BF**₄. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 36: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **41-BF**₄. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	X	У	Z	U(eq)
P(1)	4442(1)	1816(1)	3355(1)	14(1)
P(2)	3265(1)	4092(1)	2814(1)	17(1)
C(1)	3940(1)	2803(1)	2543(1)	17(1)
C(2)	4148(1)	2407(1)	1741(1)	19(1)
C(3)	3565(2)	1641(1)	1575(1)	21(1)
P(3)	2174(1)	6356(1)	2257(1)	14(1)

C(4)	3854(2)	1221(1)	843(1)	30(1)
C(5)	4697(2)	1581(1)	259(1)	42(1)
C(6)	5257(2)	2360(1)	409(1)	47(1)
C(7)	5000(2)	2762(1)	1144(1)	32(1)
C(8)	3270(1)	1027(1)	3639(1)	16(1)
C(9)	3717(1)	-73(1)	3916(1)	18(1)
C(10)	2788(2)	-646(1)	4148(1)	20(1)
C(11)	1418(2)	-129(1)	4099(1)	22(1)
C(12)	964(2)	967(1)	3819(1)	21(1)
C(13)	1886(1)	1545(1)	3588(1)	18(1)
C(14)	4556(1)	2440(1)	4218(1)	17(1)
C(15)	3748(1)	2357(1)	4922(1)	20(1)
C(16)	3856(2)	2875(1)	5564(1)	24(1)
C(17)	4756(2)	3477(1)	5499(1)	26(1)
C(18)	5572(2)	3554(1)	4799(1)	24(1)
C(19)	5486(1)	3030(1)	4158(1)	20(1)
C(20)	6090(1)	832(1)	3193(1)	17(1)
C(21)	6643(2)	493(1)	2450(1)	23(1)
C(22)	7885(2)	-297(1)	2394(1)	27(1)
C(23)	8576(2)	-771(1)	3071(1)	26(1)
C(24)	8029(2)	-448(1)	3809(1)	25(1)
C(25)	6798(1)	357(1)	3871(1)	21(1)
C(26)	2681(1)	5020(1)	2015(1)	17(1)
C(27)	2528(1)	4874(1)	1178(1)	17(1)
C(28)	3197(2)	5316(1)	520(1)	22(1)
C(28)	2991(2)	5201(1)	-253(1)	27(1)
			-233(1) -384(1)	
C(30)	2124(2)	4633(1)		28(1)
C(31)	1470(2)	4178(1)	268(1)	26(1)
C(32)	1662(2)	4302(1)	1041(1)	20(1)
C(33)	976(1)	7188(1)	1550(1)	17(1)
C(34)	1324(2)	7942(1)	966(1)	21(1)
C(35)	417(2)	8523(1)	402(1)	25(1)
C(36)	-829(2)	8356(1)	416(1)	25(1)
C(37)	-1175(2)	7597(1)	992(1)	24(1)
C(38)	-277(2)	7009(1)	1555(1)	21(1)
C(39)	3522(1)	6968(1)	2209(1)	17(1)
C(40)	4860(1)	6318(1)	2186(1)	20(1)
C(41)	5894(2)	6777(1)	2194(1)	24(1)
C(42)	5598(2)	7883(1)	2218(1)	24(1)
C(43)	4263(2)	8537(1)	2238(1)	23(1)
C(44)	3225(2)	8088(1)	2240(1)	20(1)
C(45)	1368(1)	6434(1)	3261(1)	16(1)
C(46)	330(1)	5955(1)	3487(1)	19(1)
C(47)	-329(2)	6037(1)	4243(1)	22(1)
C(48)	50(2)	6576(1)	4786(1)	24(1)
C(49)	1090(2)	7032(1)	4571(1)	23(1)
C(50)	1746(2)	6970(1)	3810(1)	20(1)
C11	-967(2)	2235(2)	1656(2)	53(1)
N11	980(2)	443(1)	1624(1)	40(1)

C21	124(2)	1225(1)	1643(1)	30(1)
B12	-1823(2)	4180(1)	3006(1)	23(1)
F22	-1167(1)	3188(1)	3382(1)	55(1)
F32	-2860(1)	4077(1)	2594(1)	34(1)
F42	-2360(1)	4904(1)	3565(1)	38(1)
F12	-974(1)	4585(1)	2447(1)	54(1)

Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **41-BF**₄. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π2[h2a·2U11+...+2hka·b·U12].

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(1)	14(1)	10(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
P(2)	19(1)	10(1)	21(1)	-1(1)	-5(1)	-2(1)
C(1)	17(1)	12(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)
C(2)	20(1)	12(1)	20(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(3)	22(1)	18(1)	20(1)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
P(3)	15(1)	10(1)	18(1)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
C(4)	39(1)	21(1)	24(1)	-6(1)	-9(1)	3(1)
C(5)	68(1)	23(1)	22(1)	-4(1)	7(1)	5(1)
C(6)	66(1)	22(1)	38(1)	-1(1)	30(1)	-3(1)
C(7)	37(1)	15(1)	37(1)	-1(1)	15(1)	-4(1)
C(8)	18(1)	14(1)	15(1)	-3(1)	-1(1)	-5(1)
C(9)	18(1)	15(1)	21(1)	-2(1)	-3(1)	-3(1)
C(10)	24(1)	14(1)	24(1)	-1(1)	-4(1)	-7(1)
C(11)	21(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	-1(1)	-12(1)
C(12)	17(1)	22(1)	25(1)	-2(1)	-2(1)	-5(1)
C(13)	18(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
C(14)	17(1)	11(1)	22(1)	-3(1)	-4(1)	-1(1)
C(15)	17(1)	18(1)	24(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
C(16)	20(1)	26(1)	24(1)	-7(1)	-3(1)	1(1)
C(17)	25(1)	20(1)	30(1)	-10(1)	-11(1)	2(1)
C(18)	23(1)	15(1)	33(1)	-3(1)	-11(1)	-4(1)
C(19)	20(1)	16(1)	24(1)	-1(1)	-5(1)	-4(1)
C(20)	14(1)	12(1)	25(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
C(21)	22(1)	20(1)	25(1)	-6(1)	-3(1)	-2(1)
C(22)	23(1)	24(1)	31(1)	-12(1)	0(1)	-1(1)
C(23)	16(1)	19(1)	40(1)	-6(1)	-2(1)	0(1)
C(24)	18(1)	22(1)	31(1)	1(1)	-6(1)	-3(1)
C(25)	17(1)	21(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C(26)	17(1)	11(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
C(27)	16(1)	11(1)	21(1)	-3(1)	-1(1)	0(1)

C(28)	24(1)	15(1)	28(1)	-2(1)	2(1)	-6(1)
C(29)	34(1)	21(1)	23(1)	0(1)	6(1)	-7(1)
C(30)	36(1)	26(1)	20(1)	-6(1)	-2(1)	-5(1)
C(31)	27(1)	26(1)	26(1)	-8(1)	-2(1)	-9(1)
C(32)	20(1)	19(1)	22(1)	-4(1)	1(1)	-6(1)
C(33)	18(1)	12(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)	-1(1)
C(34)	22(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	-3(1)	-4(1)
C(35)	33(1)	19(1)	22(1)	1(1)	-5(1)	-5(1)
C(36)	27(1)	23(1)	21(1)	-3(1)	-9(1)	0(1)
C(37)	20(1)	27(1)	23(1)	-7(1)	-5(1)	-3(1)
C(38)	21(1)	20(1)	20(1)	-2(1)	-3(1)	-5(1)
C(39)	19(1)	15(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	-6(1)
C(40)	20(1)	16(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	-5(1)
C(41)	18(1)	24(1)	28(1)	-2(1)	-1(1)	-6(1)
C(42)	26(1)	27(1)	25(1)	-3(1)	0(1)	-16(1)
C(43)	31(1)	17(1)	22(1)	-3(1)	0(1)	-10(1)
C(44)	22(1)	15(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(45)	17(1)	12(1)	19(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
C(46)	19(1)	16(1)	22(1)	0(1)	-5(1)	-5(1)
C(47)	20(1)	20(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	-5(1)
C(48)	25(1)	21(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(49)	27(1)	19(1)	22(1)	-5(1)	-4(1)	-4(1)
C(50)	20(1)	16(1)	22(1)	-2(1)	-5(1)	-4(1)
C11	54(1)	40(1)	58(1)	-23(1)	-2(1)	3(1)
N11	39(1)	32(1)	48(1)	3(1)	-10(1)	-7(1)
C21	36(1)	30(1)	26(1)	-4(1)	-4(1)	-12(1)
B12	22(1)	22(1)	23(1)	-6(1)	2(1)	-5(1)
F22	67(1)	32(1)	53(1)	-6(1)	-31(1)	13(1)
F32	27(1)	32(1)	42(1)	-8(1)	-9(1)	-3(1)
F42	42(1)	35(1)	35(1)	-16(1)	3(1)	-4(1)
F12	59(1)	80(1)	44(1)	-28(1)	21(1)	-50(1)

9.8 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 103a-BAr^F₄

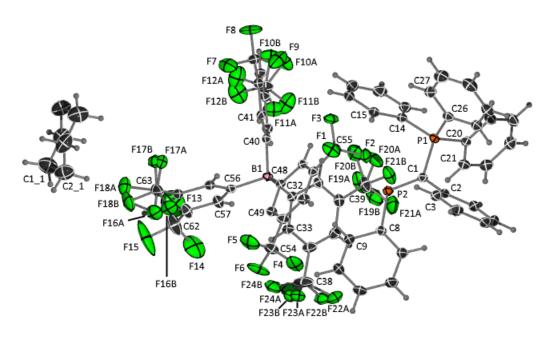


Abbildung 37: ORTEP-Darstellung von Verbindung **103a-BAr**^F₄. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 38: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **103a-BAr**^F₄. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	Х	у	Z	U(eq)
P(1)	3542(1)	6779(1)	7530(1)	17(1)
P(2)	4150(1)	8555(1)	7077(1)	19(1)
F(1)	3841(1)	-889(1)	9842(1)	36(1)
F(2)	3992(1)	-1610(1)	8949(1)	35(1)
F(3)	2326(1)	-697(1)	9336(1)	29(1)
F(4)	6063(1)	1062(1)	8448(1)	56(1)
F(5)	4817(1)	2282(1)	8926(1)	50(1)
F(6)	5026(1)	2548(1)	7790(1)	48(1)
F(7)	-1564(1)	2578(1)	9331(1)	50(1)
F(8)	-2607(1)	1916(1)	9071(1)	47(1)
C(8)	3740(2)	5916(1)	8396(1)	20(1)
F(9)	-818(1)	964(1)	9320(1)	58(1)
C(9)	2968(2)	6210(2)	8954(1)	25(1)
F(13)	-935(2)	6325(2)	5355(1)	87(1)
C(13)	4705(2)	4942(1)	8512(1)	24(1)
F(14)	799(2)	5816(2)	5093(1)	75(1)
F(15)	-20(3)	7123(1)	5604(1)	108(1)
C(1)	4614(1)	7264(1)	7412(1)	18(1)
C(2)	5796(1)	6455(1)	7648(1)	18(1)

C(3)	6234(2)	6448(1)	8288(1)	22(1)
C(4)	7334(2)	5706(2)	8519(1)	27(1)
C(5)	7997(2)	4968(1)	8113(1)	28(1)
C(6)	7573(2)	4983(1)	7471(1)	28(1)
C(7)	6471(2)	5718(1)	7237(1)	23(1)
C(26)	5362(1)	8869(1)	6990(1)	19(1)
C(27)	5001(2)	9943(2)	6916(1)	28(1)
C(28)	5786(2)	10366(2)	6834(1)	34(1)
C(10)	3171(2)	5535(2)	9621(1)	33(1)
C(29)	6946(2)	9716(2)	6814(1)	32(1)
C(11)	4123(2)	4578(2)	9731(1)	33(1)
C(30)	7317(2)	8650(2)	6869(1)	33(1)
C(12)	4890(2)	4278(2)	9180(1)	29(1)
C(31)	6540(2)	8224(2)	6952(1)	28(1)
C(14)	2116(1)	7842(1)	7445(1)	21(1)
C(15)	1760(2)	8543(2)	7911(1)	27(1)
C(16)	658(2)	9350(2)	7852(1)	34(1)
C(17)	-79(2)	9475(2)	7322(1)	36(1)
C(18)	268(2)	8791(2)	6857(1)	33(1)
C(19)	1366(2)	7966(2)	6918(1)	25(1)
C(20)	3699(1)	6062(1)	6845(1)	18(1)
C(21)	3923(2)	6469(1)	6144(1)	22(1)
C(22)	3927(2)	5994(2)	5589(1)	26(1)
C(23)	3706(2)	5122(2)	5730(1)	28(1)
C(24)	3492(2)	4716(2)	6424(1)	30(1)
C(25)	3482(2)	5181(1)	6986(1)	24(1)
C(32)	1929(1)	1997(1)	6381(1)	17(1)
C(33)	2710(2)	2326(1)	5983(1)	22(1)
C(34)	3275(2)	1927(2)	5387(1)	27(1)
C(35)	3068(2)	1191(2)	5150(1)	27(1)
C(36)	2300(2)	852(1)	5536(1)	24(1)
C(37)	1757(1)	1234(1)	6142(1)	19(1)
C(38)	4068(2)	2348(2)	4983(1)	45(1)
C(39)	2022(2)	85(2)	5278(1)	33(1)
C(40)	149(1)	2329(1)	7321(1)	16(1)
C(41)	-217(1)	2153(1)	8029(1)	17(1)
C(42)	-1274(1)	2125(1)	8198(1)	20(1)
C(43)	-2021(1)	2288(1)	7662(1)	22(1)
C(44)	-1691(2)	2496(1)	6953(1)	22(1)
C(45)	-636(1)	2519(1)	6788(1)	18(1)
C(46)	-1574(2)	1894(2)	8972(1)	25(1)
C(47)	-2506(2)	2728(2)	6361(1)	30(1)
C(48)	2358(1)	1735(1)	7735(1)	15(1)
C(49)	3223(1)	2040(1)	7803(1)	19(1)
C(50)	4120(1)	1458(1)	8296(1)	21(1)
C(51)	4183(1)	552(1)	8760(1)	21(1)
C(52)	3341(1)	232(1)	8702(1)	18(1)
C(53)	2463(1)	798(1)	8191(1)	16(1)
C(54)	5002(2)	1837(2)	8361(1)	28(1)

C(55)	3372(2)	-730(1)	9209(1)	21(1)
C(56)	1011(1)	3678(1)	7027(1)	17(1)
C(57)	691(2)	4397(1)	6375(1)	23(1)
C(58)	363(2)	5463(2)	6323(1)	29(1)
C(59)	328(2)	5855(1)	6924(1)	26(1)
C(60)	622(2)	5163(1)	7577(1)	24(1)
C(61)	956(1)	4098(1)	7630(1)	20(1)
C(62)	46(3)	6187(2)	5606(1)	50(1)
C(63)	629(2)	5539(2)	8243(1)	36(1)
B(1)	1355(2)	2426(1)	7114(1)	15(1)
F(10A)	-2940(6)	2031(4)	6466(3)	47(1)
F(11A)	-2072(4)	2778(6)	5719(2)	50(1)
F(12A)	-3413(5)	3650(4)	6336(4)	60(1)
F(16A)	1457(5)	5592(6)	8346(4)	44(2)
F(17A)	173(9)	5091(7)	8822(6)	26(2)
F(18A)	-269(7)	6660(4)	8075(3)	45(2)
F(19A)	1393(3)	504(2)	4725(2)	49(1)
F(20A)	1733(4)	-479(3)	5779(2)	50(1)
F(21A)	3061(3)	-642(2)	5017(2)	57(1)
F(22A)	4982(4)	1483(4)	4694(2)	48(1)
F(23A)	4825(4)	2351(4)	5442(3)	31(1)
F(24A)	3674(4)	3022(5)	4473(2)	61(1)
F(10B)	-3327(4)	2435(5)	6552(2)	55(1)
F(11B)	-1959(3)	2302(4)	5797(2)	53(1)
F(12B)	-3051(4)	3755(3)	6081(3)	57(1)
F(16B)	1748(2)	5014(2)	8560(1)	38(1)
F(17B)	-18(3)	5327(3)	8759(2)	34(1)
F(18B)	406(3)	6525(2)	8154(1)	52(1)
F(19B)	2076(4)	118(3)	4596(2)	54(1)
F(20B)	786(3)	338(3)	5391(2)	51(1)
F(21B)	2443(3)	-866(2)	5638(2)	44(1)
F(22B)	4571(3)	1995(4)	4437(2)	43(1)
F(23B)	4607(4)	2637(4)	5355(3)	33(1)
F(24B)	3371(3)	3489(3)	4637(2)	47(1)
C11	8265(3)	-1293(2)	8998(2)	56(1)
C21	9242(2)	-2052(2)	9517(2)	52(1)
C31	8797(2)	-2404(2)	10236(1)	48(1)
C41	7970(2)	-2852(3)	10156(2)	56(1)
C51	6981(2)	-2075(2)	9639(1)	48(1)
C61	7431(2)	-1736(2)	8920(1)	43(1)
	` '	` '	` '	` '

Tabelle 39: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **103a-BAr**^F₄. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π2[h2a·2U11+...+2hka·b·U12].

-						
	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(1)	16(1)	17(1)	19(1)	-5(1)	1(1)	-9(1)
P(2)	15(1)	17(1)	25(1)	-3(1)	-1(1)	-8(1)

F(1)	48(1)	42(1)	20(1)	10(1)	-13(1)	-27(1)
F(2)	40(1)	18(1)	40(1)	-4(1)	7(1)	-7(1)
F(3)	26(1)	31(1)	28(1)	5(1)	2(1)	-16(1)
F(4)	22(1)	40(1)	106(1)	-4(1)	-20(1)	-15(1)
F(5)	60(1)	68(1)	49(1)	-19(1)	-4(1)	-48(1)
F(6)	46(1)	64(1)	45(1)	20(1)	-19(1)	-45(1)
F(7)	73(1)	71(1)	29(1)	-23(1)	19(1)	-50(1)
F(8)	34(1)	88(1)	33(1)	-9(1)	11(1)	-41(1)
C(8)	22(1)	23(1)	20(1)	-6(1)	1(1)	-14(1)
F(9)	50(1)	49(1)	33(1)	13(1)	13(1)	3(1)
C(9)	27(1)	30(1)	24(1)	-10(1)	4(1)	-16(1)
F(13)	82(1)	80(1)	76(1)	22(1)	-58(1)	-22(1)
C(13)	26(1)	24(1)	24(1)	-5(1)	1(1)	-13(1)
F(14)	112(2)	63(1)	38(1)	24(1)	-14(1)	-41(1)
F(15)	231(3)	34(1)	65(1)	22(1)	-66(2)	-65(1)
C(1)	16(1)	20(1)	19(1)	-6(1)	2(1)	-10(1)
C(2)	16(1)	16(1)	24(1)	-3(1)	2(1)	-8(1)
C(3)	19(1)	24(1)	24(1)	-6(1)	1(1)	-9(1)
C(4)	21(1)	30(1)	29(1)	-2(1)	-3(1)	-11(1)
C(5)	16(1)	21(1)	44(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)
C(6)	20(1)	20(1)	43(1)	-12(1)	6(1)	-8(1)
C(7)	21(1)	21(1)	28(1)	-9(1)	3(1)	-10(1)
C(26)	18(1)	20(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	-10(1)
C(27)	20(1)	22(1)	41(1)	-8(1)	6(1)	-9(1)
C(28)	30(1)	24(1)	55(1)	-13(1)	10(1)	-16(1)
C(10)	42(1)	44(1)	21(1)	-10(1)	7(1)	-26(1)
C(29)	26(1)	34(1)	44(1)	-9(1)	4(1)	-21(1)
C(11)	48(1)	38(1)	20(1)	0(1)	-3(1)	-27(1)
C(30)	18(1)	30(1)	49(1)	-4(1)	3(1)	-11(1)
C(12)	34(1)	26(1)	28(1)	-1(1)	-5(1)	-16(1)
C(31)	21(1)	22(1)	40(1)	-3(1)	4(1)	-10(1)
C(14)	17(1)	19(1)	28(1)	-4(1)	2(1)	-10(1)
C(15)	20(1)	26(1)	41(1)	-14(1)	5(1)	-13(1)
C(16)	22(1)	24(1)	61(1)	-18(1)	10(1)	-12(1)
C(17)	18(1)	24(1)	62(1)	-5(1)	2(1)	-7(1)
C(18)	20(1)	33(1)	43(1)	1(1)	-5(1)	-12(1)
C(19)	20(1)	26(1)	29(1)	-3(1)	0(1)	-12(1)
C(20)	17(1)	20(1)	20(1)	-6(1)	-1(1)	-9(1)
C(21)	23(1)	24(1)	22(1)	-4(1)	0(1)	-13(1)

C(22)	26(1)	33(1)	19(1)	-6(1)	0(1)	-14(1)
C(23)	30(1)	34(1)	26(1)	-14(1)	0(1)	-15(1)
C(24)	39(1)	29(1)	31(1)	-11(1)	1(1)	-22(1)
C(25)	28(1)	25(1)	22(1)	-6(1)	1(1)	-16(1)
C(32)	15(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	-3(1)	-5(1)
C(33)	21(1)	29(1)	19(1)	-7(1)	2(1)	-14(1)
C(34)	26(1)	40(1)	21(1)	-10(1)	6(1)	-18(1)
C(35)	29(1)	32(1)	19(1)	-10(1)	5(1)	-11(1)
C(36)	31(1)	20(1)	18(1)	-3(1)	-1(1)	-9(1)
C(37)	21(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	-8(1)
C(38)	49(1)	82(2)	27(1)	-22(1)	18(1)	-48(1)
C(39)	56(1)	27(1)	21(1)	-6(1)	1(1)	-21(1)
C(40)	15(1)	13(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	-5(1)
C(41)	15(1)	16(1)	19(1)	-4(1)	0(1)	-6(1)
C(42)	18(1)	18(1)	23(1)	-4(1)	3(1)	-8(1)
C(43)	15(1)	22(1)	30(1)	-4(1)	1(1)	-10(1)
C(44)	18(1)	21(1)	27(1)	-4(1)	-3(1)	-9(1)
C(45)	17(1)	19(1)	19(1)	-3(1)	-2(1)	-8(1)
C(46)	19(1)	30(1)	26(1)	-5(1)	5(1)	-12(1)
C(47)	22(1)	41(1)	31(1)	-4(1)	-6(1)	-16(1)
C(48)	14(1)	18(1)	14(1)	-4(1)	1(1)	-7(1)
C(49)	18(1)	20(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	-10(1)
C(50)	18(1)	25(1)	22(1)	-3(1)	-3(1)	-11(1)
C(51)	18(1)	24(1)	19(1)	-1(1)	-4(1)	-8(1)
C(52)	18(1)	18(1)	16(1)	-3(1)	2(1)	-7(1)
C(53)	14(1)	18(1)	17(1)	-5(1)	2(1)	-8(1)
C(54)	24(1)	30(1)	32(1)	4(1)	-10(1)	-16(1)
C(55)	22(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	-9(1)
C(56)	12(1)	19(1)	20(1)	-4(1)	0(1)	-8(1)
C(57)	26(1)	20(1)	25(1)	-1(1)	-9(1)	-10(1)
C(58)	30(1)	19(1)	36(1)	2(1)	-14(1)	-10(1)
C(59)	20(1)	17(1)	42(1)	-6(1)	-3(1)	-7(1)
C(60)	20(1)	24(1)	32(1)	-12(1)	8(1)	-13(1)
C(61)	19(1)	21(1)	22(1)	-6(1)	4(1)	-11(1)
C(62)	76(2)	25(1)	44(1)	9(1)	-30(1)	-21(1)
C(63)	46(1)	38(1)	41(1)	-22(1)	18(1)	-29(1)
B(1)	14(1)	16(1)	15(1)	-2(1)	-1(1)	-7(1)
F(10A)	52(2)	49(2)	55(2)	-9(1)	-19(1)	-34(2)
F(11A)	41(2)	70(2)	40(2)	-2(2)	-9(1)	-29(2)

F(12A)	48(2)	59(2)	60(2)	-17(2)	-19(2)	-6(1)
F(16A)	43(2)	53(2)	47(2)	-19(2)	1(2)	-27(2)
F(17A)	27(2)	24(2)	24(2)	-6(2)	0(2)	-7(2)
F(18A)	55(2)	35(2)	42(2)	-17(2)	3(2)	-11(2)
F(19A)	59(2)	38(1)	56(1)	-7(1)	-34(1)	-22(1)
F(20A)	83(2)	50(1)	42(1)	-14(1)	12(1)	-51(1)
F(21A)	56(2)	48(1)	80(2)	-42(1)	15(1)	-22(1)
F(22A)	43(2)	51(2)	54(2)	-24(1)	27(1)	-24(1)
F(23A)	27(2)	36(2)	34(2)	-6(1)	2(1)	-18(1)
F(24A)	59(2)	64(2)	58(2)	8(1)	11(1)	-36(2)
F(10B)	42(2)	83(2)	54(2)	-5(1)	-10(1)	-41(1)
F(11B)	43(1)	68(2)	44(1)	-31(1)	-12(1)	-11(1)
F(12B)	61(2)	52(1)	53(2)	6(1)	-35(1)	-21(1)
F(16B)	34(1)	56(1)	38(1)	-23(1)	-1(1)	-25(1)
F(17B)	34(1)	41(2)	30(1)	-12(1)	6(1)	-19(1)
F(18B)	88(2)	35(1)	47(1)	-21(1)	6(1)	-33(1)
F(19B)	85(2)	59(2)	39(1)	-16(1)	6(1)	-49(1)
F(20B)	44(1)	55(2)	73(2)	-33(1)	-2(1)	-28(1)
F(21B)	52(2)	29(1)	56(2)	-4(1)	-16(1)	-21(1)
F(22B)	47(2)	59(2)	38(1)	-22(1)	20(1)	-34(1)
F(23B)	34(2)	34(2)	36(2)	-7(1)	4(1)	-21(1)
F(24B)	51(2)	46(2)	46(1)	4(1)	10(1)	-31(1)
C11	60(2)	63(2)	47(2)	3(1)	-7(1)	-34(1)
C21	43(1)	71(2)	50(2)	-14(1)	-3(1)	-30(1)
C31	41(1)	61(2)	35(1)	-20(1)	-7(1)	-9(1)
C41	50(2)	71(2)	38(1)	5(1)	-5(1)	-24(1)
C51	38(1)	66(2)	36(1)	-6(1)	-3(1)	-20(1)
C61	43(1)	51(1)	31(1)	-10(1)	-5(1)	-16(1)

9.9 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 103b-BAr^F₄

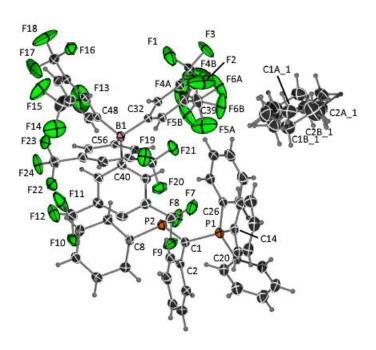


Abbildung 38: ORTEP-Darstellung von Verbindung **103b-BAr**^F₄. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 40: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **103b-BAr**^F₄. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	X	у	Z	U(eq)
P(1)	8373(1)	6942(1)	2574(1)	24(1)
F(1)	3522(2)	2530(2)	4314(1)	70(1)
C(1)	9460(2)	7423(2)	2481(1)	25(1)
B(1)	6256(2)	2580(2)	2191(1)	20(1)
P(2)	9035(1)	8712(1)	2200(1)	26(1)
F(2)	3861(3)	1028(2)	4246(1)	115(1)
C(2)	10662(2)	6597(2)	2691(1)	26(1)
F(3)	2181(2)	2249(2)	4022(1)	71(1)
C(3)	11148(2)	6480(2)	3328(1)	29(1)
C(4)	12250(2)	5703(2)	3543(1)	35(1)
C(5)	12865(2)	5033(2)	3124(2)	38(1)
C(6)	12405(2)	5151(2)	2489(2)	40(1)
F(7)	6616(2)	-287(1)	973(1)	55(1)
C(7)	11300(2)	5931(2)	2265(1)	33(1)
F(8)	6530(2)	548(1)	-94(1)	50(1)
C(8)	6936(2)	7986(2)	2480(1)	29(1)
C(26)	10377(2)	8891(2)	2190(1)	25(1)
F(9)	8144(2)	-591(1)	392(1)	57(1)
C(9)	6150(2)	8069(2)	1997(1)	32(1)

C(27)	10003(2)	10050(2)	2142(1)	29(1)
F(10)	9676(2)	2066(2)	-242(1)	71(1)
C(10)	5030(2)	8862(2)	1933(2)	40(1)
C(28)	11035(2)	10317(2)	2087(1)	33(1)
F(11)	8419(2)	3569(2)	-173(1)	78(1)
C(11)	4697(2)	9560(2)	2346(2)	45(1)
C(29)	11779(2)	9971(2)	1482(1)	33(1)
F(12)	9707(2)	2661(2)	612(1)	58(1)
C(12)	5472(2)	9482(2)	2830(2)	43(1)
C(30)	12169(2)	8814(2)	1551(1)	36(1)
F(13)	4047(3)	6271(2)	286(1)	108(1)
C(13)	6596(2)	8697(2)	2899(1)	35(1)
C(31)	11126(2)	8560(2)	1579(1)	32(1)
F(14)	5772(2)	5905(2)	146(1)	86(1)
C(14)	8582(2)	6062(2)	3416(1)	27(1)
F(15)	4758(3)	7215(2)	548(1)	96(1)
C(15)	9554(2)	5101(2)	3551(1)	30(1)
F(16)	4961(1)	5322(1)	3713(1)	42(1)
C(16)	9747(2)	4437(2)	4206(1)	37(1)
F(17)	6301(2)	5733(3)	3312(2)	123(1)
C(17)	8980(2)	4725(2)	4728(1)	41(1)
F(18)	4543(3)	6793(2)	3027(1)	107(1)
C(18)	8019(2)	5673(2)	4598(1)	42(1)
F(19)	8767(2)	-828(1)	4856(1)	50(1)
C(19)	7811(2)	6345(2)	3944(1)	34(1)
F(20)	8980(2)	-1445(1)	3962(1)	50(1)
C(20)	8534(2)	6264(2)	1907(1)	25(1)
F(21)	7288(1)	-658(1)	4317(1)	43(1)
C(21)	8388(2)	5350(2)	2043(1)	31(1)
F(22)	10960(1)	1228(1)	3581(1)	
				45(1)
C(22)	8442(2)	4894(2)	1505(1)	40(1)
F(23)	9716(1)	2412(1)	4035(1)	47(1)
C(23)	8625(2)	5344(2)	831(1)	40(1)
F(24)	9916(1)	2727(1)	2934(1)	52(1)
C(24)	8760(2)	6258(2)	695(1)	37(1)
C(25)	8718(2)	6718(2)	1230(1)	32(1)
C(32)	5040(2)	2470(2)	2369(1)	22(1)
C(33)	4666(2)	2286(2)	3047(1)	23(1)
C(34)	3596(2)	2260(2)	3194(1)	27(1)
C(35)	2844(2)	2434(2)	2662(1)	30(1)
C(36)	3184(2)	2642(2)	1984(1)	29(1)
C(37)	4255(2)	2661(2)	1839(1)	25(1)
C(38)	3287(2)	2020(2)	3937(1)	35(1)
C(39)	2378(2)	2871(2)	1391(1)	41(1)
C(40)	6864(2)	2156(2)	1508(1)	21(1)
C(41)	6731(2)	1373(2)	1295(1)	24(1)
C(42)	7319(2)	988(2)	735(1)	27(1)
C(43)	8077(2)	1363(2)	370(1)	28(1)
C(44)	8228(2)	2132(2)	574(1)	27(1)

C(45)	7635(2)	2514(2)	1132(1)	24(1)
C(46)	7124(2)	178(2)	506(1)	34(1)
C(47)	9003(2)	2596(2)	189(1)	34(1)
C(48)	5884(2)	3829(2)	2068(1)	23(1)
C(49)	5569(2)	4518(2)	1411(1)	28(1)
C(50)	5204(2)	5584(2)	1313(1)	34(1)
C(51)	5097(2)	6015(2)	1873(1)	33(1)
C(52)	5382(2)	5355(2)	2531(1)	30(1)
C(53)	5775(2)	4284(2)	2625(1)	26(1)
C(54)	4927(3)	6257(2)	586(2)	52(1)
C(55)	5299(2)	5794(2)	3140(2)	42(1)
C(56)	7240(2)	1902(2)	2821(1)	21(1)
C(57)	8102(2)	2216(2)	2913(1)	22(1)
C(58)	8997(2)	1633(2)	3408(1)	25(1)
C(59)	9071(2)	710(2)	3850(1)	26(1)
C(60)	8241(2)	377(2)	3768(1)	24(1)
C(61)	7358(2)	953(2)	3255(1)	22(1)
C(62)	9889(2)	2003(2)	3487(1)	31(1)
C(63)	8316(2)	-627(2)	4228(1)	29(1)
C1A1	6110(5)	2597(4)	4767(2)	49(1)
C2A1	6943(7)	3046(7)	4855(4)	51(2)
C3A1	8002(5)	2231(5)	5303(3)	45(1)
C4A1	7667(4)	1763(4)	6005(2)	46(1)
C5A1	6817(9)	1325(11)	5926(6)	56(2)
C6A1	5757(5)	2139(5)	5471(3)	55(1)
C1B1	5636(10)	2887(8)	5007(7)	53(3)
C2B1	6724(17)	3030(20)	4830(12)	71(7)
C3B1	7582(11)	2527(9)	5442(7)	48(3)
C4B1	7854(8)	1397(8)	5719(6)	48(3)
C5B1	6775(19)	1220(20)	5889(15)	63(7)
C6B1	5897(11)	1755(9)	5280(9)	64(4)
F(4A)	2030(4)	3816(3)	1004(2)	86(2)
F(5A)	2887(3)	2260(5)	952(3)	109(2)
F(6A)	1448(3)	2734(5)	1580(2)	86(2)
F(4B)	1401(11)	3717(14)	1438(9)	105(6)
F(5B)	2717(10)	3085(16)	814(5)	78(5)
F(6B)	2088(17)	2175(11)	1430(8)	84(5)

Tabelle 41: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **103b-BAr**^F₄. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π2[h2a·2U11+...+2hka·b·U12].

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(1)	21(1)	25(1)	29(1)	-8(1)	1(1)	-12(1)
F(1)	86(1)	135(2)	38(1)	-35(1)	22(1)	-87(1)
C(1)	22(1)	27(1)	30(1)	-10(1)	3(1)	-12(1)
B(1)	17(1)	22(1)	22(1)	-5(1)	0(1)	-10(1)
P(2)	21(1)	25(1)	34(1)	-6(1)	-1(1)	-11(1)

F(2)	150(2)	51(1)	70(1)	10(1)	68(2)	0(1)
C(2)	20(1)	23(1)	36(1)	-8(1)	4(1)	-11(1)
F(3)	43(1)	145(2)	57(1)	-47(1)	28(1)	-61(1)
C(3)	23(1)	28(1)	36(1)	-6(1)	2(1)	-12(1)
C(4)	24(1)	35(1)	44(1)	-2(1)	-3(1)	-14(1)
C(5)	20(1)	29(1)	63(2)	-8(1)	4(1)	-10(1)
C(6)	28(1)	30(1)	64(2)	-22(1)	14(1)	-13(1)
F(7)	93(1)	55(1)	44(1)	-22(1)	24(1)	-55(1)
C(7)	27(1)	32(1)	45(1)	-17(1)	6(1)	-14(1)
F(8)	72(1)	44(1)	45(1)	-4(1)	-17(1)	-35(1)
C(8)	23(1)	28(1)	39(1)	-7(1)	3(1)	-14(1)
C(26)	22(1)	26(1)	28(1)	-5(1)	0(1)	-13(1)
F(9)	58(1)	41(1)	74(1)	-33(1)	6(1)	-13(1)
C(9)	24(1)	31(1)	41(1)	-5(1)	0(1)	-14(1)
C(27)	27(1)	28(1)	35(1)	-11(1)	8(1)	-14(1)
F(10)	76(1)	106(2)	83(1)	-68(1)	58(1)	-70(1)
C(10)	25(1)	39(1)	54(2)	-3(1)	-4(1)	-14(1)
C(28)	36(1)	32(1)	40(1)	-12(1)	5(1)	-21(1)
F(11)	48(1)	65(1)	96(2)	31(1)	5(1)	-30(1)
C(11)	22(1)	33(1)	74(2)	-8(1)	5(1)	-10(1)
C(29)	27(1)	36(1)	40(1)	-7(1)	6(1)	-17(1)
F(12)	61(1)	101(2)	44(1)	-19(1)	11(1)	-63(1)
C(12)	29(1)	34(1)	73(2)	-23(1)	14(1)	-16(1)
C(30)	26(1)	36(1)	46(1)	-13(1)	10(1)	-14(1)
F(13)	107(2)	120(2)	84(2)	39(2)	-61(2)	-61(2)
C(13)	26(1)	33(1)	54(2)	-18(1)	7(1)	-17(1)
C(31)	31(1)	34(1)	39(1)	-16(1)	9(1)	-16(1)
F(14)	112(2)	63(1)	45(1)	11(1)	5(1)	-16(1)
C(14)	27(1)	31(1)	29(1)	-8(1)	0(1)	-18(1)
F(15)	182(3)	31(1)	61(1)	4(1)	-15(2)	-38(1)
C(15)	30(1)	31(1)	34(1)	-9(1)	0(1)	-16(1)
F(16)	49(1)	49(1)	39(1)	-17(1)	5(1)	-27(1)
C(16)	40(1)	34(1)	38(1)	-4(1)	-6(1)	-20(1)
F(17)	100(2)	262(4)	129(2)	-156(3)	73(2)	-142(2)
C(17)	55(2)	48(2)	28(1)	-4(1)	-4(1)	-31(1)
F(18)	196(3)	36(1)	62(1)	-26(1)	35(2)	-22(1)
C(18)	50(2)	56(2)	30(1)	-14(1)	6(1)	-30(1)
F(19)	72(1)	51(1)	28(1)	10(1)	-16(1)	-36(1)
C(19)	33(1)	40(1)	34(1)	-14(1)	3(1)	-20(1)

F(20)	60(1)	27(1)	52(1)	-7(1)	13(1)	-11(1)
C(20)	21(1)	28(1)	29(1)	-8(1)	0(1)	-12(1)
F(21)	38(1)	42(1)	46(1)	8(1)	1(1)	-24(1)
C(21)	37(1)	33(1)	31(1)	-8(1)	2(1)	-22(1)
F(22)	22(1)	48(1)	68(1)	-18(1)	-6(1)	-14(1)
C(22)	57(2)	39(1)	38(1)	-13(1)	2(1)	-31(1)
F(23)	44(1)	60(1)	57(1)	-31(1)	4(1)	-32(1)
C(23)	51(2)	46(1)	34(1)	-17(1)	2(1)	-28(1)
F(24)	45(1)	69(1)	51(1)	15(1)	-16(1)	-44(1)
C(24)	43(1)	46(1)	28(1)	-9(1)	1(1)	-27(1)
C(25)	35(1)	34(1)	32(1)	-6(1)	0(1)	-21(1)
C(32)	18(1)	21(1)	27(1)	-7(1)	2(1)	-9(1)
C(33)	19(1)	25(1)	28(1)	-9(1)	2(1)	-10(1)
C(34)	21(1)	28(1)	36(1)	-12(1)	6(1)	-12(1)
C(35)	18(1)	33(1)	43(1)	-11(1)	3(1)	-14(1)
C(36)	22(1)	30(1)	39(1)	-8(1)	-4(1)	-13(1)
C(37)	21(1)	27(1)	28(1)	-7(1)	-1(1)	-11(1)
C(38)	27(1)	43(1)	40(1)	-13(1)	12(1)	-19(1)
C(39)	31(1)	53(1)	46(1)	-8(1)	-8(1)	-25(1)
C(40)	18(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	-2(1)	-7(1)
C(41)	25(1)	23(1)	23(1)	-4(1)	2(1)	-10(1)
C(42)	31(1)	22(1)	24(1)	-4(1)	1(1)	-10(1)
C(43)	28(1)	30(1)	23(1)	-7(1)	5(1)	-9(1)
C(44)	23(1)	33(1)	23(1)	-6(1)	2(1)	-11(1)
C(45)	20(1)	28(1)	23(1)	-5(1)	0(1)	-11(1)
C(46)	48(1)	28(1)	26(1)	-9(1)	7(1)	-17(1)
C(47)	31(1)	46(1)	29(1)	-10(1)	7(1)	-20(1)
C(48)	14(1)	25(1)	30(1)	-6(1)	0(1)	-9(1)
C(49)	24(1)	25(1)	32(1)	-6(1)	-5(1)	-10(1)
C(50)	30(1)	26(1)	41(1)	-3(1)	-9(1)	-10(1)
C(51)	26(1)	22(1)	51(1)	-10(1)	0(1)	-10(1)
C(52)	22(1)	32(1)	43(1)	-16(1)	8(1)	-15(1)
C(53)	21(1)	27(1)	31(1)	-9(1)	5(1)	-13(1)
C(54)	62(2)	30(1)	52(2)	6(1)	-19(1)	-14(1)
C(55)	49(2)	41(1)	53(2)	-28(1)	23(1)	-30(1)
C(56)	16(1)	25(1)	21(1)	-8(1)	4(1)	-9(1)
C(57)	21(1)	25(1)	23(1)	-6(1)	3(1)	-11(1)
C(58)	22(1)	32(1)	24(1)	-9(1)	2(1)	-14(1)
C(59)	23(1)	32(1)	22(1)	-5(1)	-2(1)	-10(1)

C(60)	23(1)	26(1)	21(1)	-6(1)	3(1)	-10(1)
C(61)	18(1)	26(1)	22(1)	-8(1)	3(1)	-10(1)
C(62)	25(1)	36(1)	32(1)	-6(1)	-4(1)	-15(1)
C(63)	30(1)	31(1)	26(1)	-4(1)	0(1)	-13(1)
C1A1	43(3)	62(3)	40(2)	-20(2)	-6(2)	-16(2)
C2A1	52(3)	60(4)	42(3)	-7(3)	-1(3)	-26(3)
C3A1	33(3)	63(3)	40(2)	-16(2)	3(2)	-20(2)
C4A1	44(2)	58(3)	35(2)	-15(2)	-2(2)	-19(2)
C5A1	64(5)	63(5)	47(4)	-3(3)	-4(3)	-37(4)
C6A1	48(3)	76(4)	54(3)	-23(3)	1(2)	-35(3)
C1B1	40(6)	58(6)	55(7)	-14(5)	-10(5)	-14(5)
C2B1	52(8)	75(12)	61(10)	21(8)	-21(7)	-21(7)
C3B1	31(6)	60(6)	54(7)	-17(5)	6(5)	-20(5)
C4B1	37(5)	55(5)	47(6)	-17(5)	-5(4)	-11(4)
C5B1	43(9)	64(11)	81(14)	-10(9)	-4(8)	-24(8)
C6B1	52(7)	63(7)	87(10)	-27(6)	-13(6)	-27(6)
F(4A)	101(3)	78(2)	80(3)	30(2)	-61(3)	-55(2)
F(5A)	63(2)	152(4)	104(3)	-89(3)	-35(2)	-4(2)
F(6A)	55(2)	161(4)	64(2)	4(2)	-18(2)	-79(3)
F(4B)	51(5)	115(8)	110(10)	-51(8)	-47(5)	22(5)
F(5B)	45(6)	160(14)	42(2)	-1(4)	-15(2)	-66(8)
F(6B)	101(10)	81(5)	96(9)	6(5)	-54(8)	-68(6)

9.10 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 114

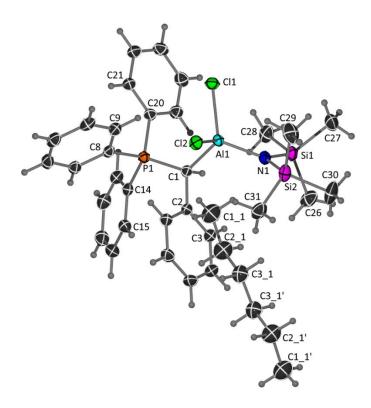


Abbildung 39: ORTEP-Darstellung von Verbindung **114**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 42: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **114.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	х	у	Z	U(eq)
CI(1)	7308(1)	4409(1)	6444(1)	26(1)
CI(2)	10426(1)	5075(1)	6558(1)	26(1)
P(1)	6638(1)	8284(1)	6331(1)	19(1)
Si(1)	7025(1)	4438(1)	8716(1)	27(1)
Si(2)	10105(1)	3843(1)	8481(1)	29(1)
AI(1)	8387(1)	5313(1)	7150(1)	20(1)
N(1)	8483(1)	4601(1)	8141(1)	23(1)
C(1)	7456(1)	7276(1)	7127(1)	20(1)
C(2)	8383(1)	7893(1)	7518(1)	21(1)
C(3)	8054(2)	8157(1)	8272(1)	24(1)
C(4)	8899(2)	8689(2)	8655(1)	29(1)
C(5)	10090(2)	8976(2)	8290(1)	30(1)
C(6)	10429(2)	8724(2)	7540(1)	28(1)
C(7)	9596(2)	8175(1)	7155(1)	24(1)
C(8)	7810(1)	8506(1)	5524(1)	21(1)
C(9)	8700(2)	7404(2)	5235(1)	26(1)

C(10)	9579(2)	7563(2)	4600(1)	29(1)
C(11)	9562(2)	8813(2)	4246(1)	31(1)
C(12)	8677(2)	9901(2)	4524(1)	29(1)
C(13)	7799(1)	9760(1)	5165(1)	24(1)
C(14)	5736(2)	9901(1)	6579(1)	22(1)
C(15)	6410(2)	10663(1)	6931(1)	27(1)
C(16)	5695(2)	11897(2)	7119(1)	32(1)
C(17)	4318(2)	12392(2)	6952(1)	33(1)
C(18)	3654(2)	11655(2)	6595(1)	31(1)
C(19)	4354(2)	10415(1)	6408(1)	26(1)
C(20)	5346(1)	7549(1)	6038(1)	22(1)
C(21)	5360(2)	7261(1)	5294(1)	24(1)
C(22)	4355(2)	6690(2)	5083(1)	28(1)
C(23)	3343(2)	6401(2)	5616(1)	30(1)
C(24)	3317(2)	6696(2)	6358(1)	28(1)
C(25)	4307(2)	7278(1)	6570(1)	25(1)
C(26)	6868(2)	5277(2)	9606(1)	40(1)
C(27)	6977(2)	2673(2)	8986(1)	46(1)
C(28)	5380(2)	5214(2)	8237(1)	35(1)
C(29)	10858(2)	2350(2)	7977(1)	45(1)
C(30)	10075(2)	3243(2)	9520(1)	52(1)
C(31)	11298(2)	4975(2)	8392(1)	38(1)
C21	3785(2)	9995(2)	9204(1)	46(1)
C31	5073(2)	9661(2)	9643(1)	38(1)
C11	3930(2)	9253(2)	8517(1)	50(1)

Tabelle 43: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **114.** Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U^{23}	U ¹³	U ¹²
CI(1)	28(1)	29(1)	26(1)	-7(1)	-2(1)	-13(1)
CI(2)	22(1)	32(1)	24(1)	-3(1)	1(1)	-10(1)
P(1)	20(1)	22(1)	17(1)	-1(1)	-2(1)	-8(1)
Si(1)	30(1)	34(1)	20(1)	2(1)	0(1)	-16(1)
Si(2)	28(1)	32(1)	25(1)	5(1)	-4(1)	-5(1)
AI(1)	22(1)	22(1)	18(1)	-1(1)	-1(1)	-9(1)
N(1)	26(1)	24(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	-8(1)
C(1)	22(1)	23(1)	16(1)	0(1)	-2(1)	-8(1)
C(2)	24(1)	20(1)	20(1)	0(1)	-5(1)	-6(1)
C(3)	29(1)	25(1)	20(1)	-3(1)	-1(1)	-9(1)
C(4)	39(1)	30(1)	22(1)	-3(1)	-6(1)	-11(1)
C(5)	37(1)	29(1)	31(1)	-2(1)	-12(1)	-14(1)
C(6)	28(1)	28(1)	31(1)	0(1)	-5(1)	-13(1)
C(7)	26(1)	26(1)	21(1)	-1(1)	-2(1)	-9(1)

C(8)	21(1)	28(1)	17(1)	-1(1)	-3(1)	-10(1)
C(9)	29(1)	29(1)	21(1)	-2(1)	-3(1)	-8(1)
C(10)	27(1)	39(1)	22(1)	-8(1)	-1(1)	-6(1)
C(11)	27(1)	47(1)	21(1)	-3(1)	1(1)	-16(1)
C(12)	30(1)	36(1)	24(1)	4(1)	-2(1)	-16(1)
C(13)	23(1)	29(1)	22(1)	0(1)	-3(1)	-10(1)
C(14)	26(1)	23(1)	18(1)	0(1)	1(1)	-8(1)
C(15)	30(1)	26(1)	27(1)	0(1)	-4(1)	-10(1)
C(16)	44(1)	25(1)	30(1)	-3(1)	-4(1)	-13(1)
C(17)	43(1)	25(1)	29(1)	-4(1)	3(1)	-3(1)
C(18)	30(1)	33(1)	26(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(19)	27(1)	29(1)	21(1)	-3(1)	-2(1)	-6(1)
C(20)	21(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	-5(1)	-7(1)
C(21)	25(1)	25(1)	23(1)	-1(1)	-4(1)	-8(1)
C(22)	32(1)	29(1)	27(1)	-4(1)	-8(1)	-10(1)
C(23)	26(1)	28(1)	38(1)	-3(1)	-9(1)	-11(1)
C(24)	23(1)	30(1)	34(1)	0(1)	-2(1)	-10(1)
C(25)	24(1)	29(1)	24(1)	-2(1)	-2(1)	-9(1)
C(26)	39(1)	60(1)	25(1)	-9(1)	6(1)	-18(1)
C(27)	59(1)	44(1)	41(1)	12(1)	-12(1)	-31(1)
C(28)	27(1)	50(1)	30(1)	3(1)	2(1)	-16(1)
C(29)	43(1)	32(1)	53(1)	3(1)	3(1)	2(1)
C(30)	46(1)	70(1)	31(1)	18(1)	-8(1)	-10(1)
C(31)	32(1)	53(1)	32(1)	1(1)	-10(1)	-15(1)
C21	40(1)	51(1)	45(1)	-8(1)	-3(1)	-4(1)
C31	36(1)	40(1)	37(1)	-5(1)	3(1)	-6(1)
C11	45(1)	59(1)	45(1)	-8(1)	-1(1)	-7(1)

9.11 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 116a-AlCl₄

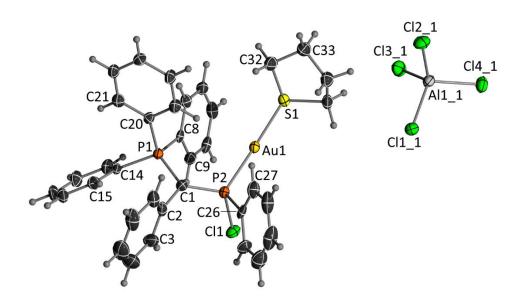


Abbildung 40: ORTEP-Darstellung von Verbindung **116a-AICI**₄. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 44: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\mathring{A}^2 x 10³) für Verbindung **116a-AICI**₄. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	X	у	Z	U(eq)
Au(1)	6464(1)	5823(1)	5676(1)	22(1)
CI(1)	5605(2)	7761(1)	6422(1)	31(1)
S(1)	6275(2)	5272(1)	4922(1)	25(1)
P(1)	9790(2)	6671(1)	6249(1)	19(1)
P(2)	6713(2)	6396(1)	6404(1)	21(1)
C(1)	8360(7)	6513(5)	6602(2)	24(1)
C(2)	8644(7)	6559(6)	7108(2)	30(1)
C(3)	8437(9)	7443(7)	7351(3)	44(2)
C(4)	8780(11)	7492(10)	7817(3)	59(3)
C(5)	9375(11)	6676(10)	8036(3)	64(3)
C(6)	9564(10)	5800(9)	7799(3)	52(2)
C(7)	9190(8)	5724(7)	7337(2)	37(2)
C(26)	5757(6)	5677(5)	6827(2)	26(1)
C(8)	9293(6)	7011(4)	5669(2)	20(1)
C(27)	5780(8)	4637(6)	6788(3)	34(2)
C(9)	8481(7)	7873(5)	5601(2)	25(1)
C(28)	5058(9)	4049(7)	7095(3)	46(2)
C(10)	8131(7)	8150(5)	5159(3)	28(1)
C(29)	4302(10)	4493(9)	7444(3)	55(3)
C(11)	8568(8)	7600(5)	4784(2)	32(1)
C(30)	4265(10)	5516(9)	7486(3)	52(2)

C(12)	9378(7)	6751(6)	4849(2)	28(1)
C(31)	4991(8)	6124(7)	7180(3)	36(2)
C(13)	9746(7)	6453(5)	5290(2)	25(1)
C(14)	10970(6)	7621(5)	6462(2)	22(1)
C(15)	11549(8)	7530(5)	6901(2)	29(1)
C(16)	12413(8)	8279(5)	7067(3)	31(2)
C(17)	12729(7)	9105(6)	6796(3)	34(2)
C(18)	12172(7)	9183(6)	6358(3)	34(2)
C(19)	11301(8)	8455(5)	6192(2)	29(1)
C(20)	10828(7)	5541(5)	6198(2)	21(1)
C(21)	12251(8)	5583(5)	6163(2)	27(1)
C(22)	12997(7)	4706(5)	6081(2)	26(1)
C(23)	12314(8)	3795(5)	6030(2)	27(1)
C(24)	10889(7)	3761(5)	6062(3)	29(1)
C(25)	10132(8)	4626(5)	6147(2)	28(1)
C(32)	7468(8)	4193(6)	4872(3)	33(1)
C(33)	6572(9)	3334(6)	4701(3)	36(2)
C(34)	5180(8)	3429(5)	4943(3)	33(2)
C(35)	4714(7)	4501(5)	4880(3)	30(1)
CI11	1172(2)	4205(2)	4720(1)	33(1)
Cl21	2476(2)	2308(1)	4020(1)	39(1)
Cl31	2705(2)	4802(1)	3670(1)	39(1)
Cl41	-526(2)	3570(1)	3702(1)	36(1)
Al11	1449(2)	3734(1)	4020(1)	26(1)

Tabelle 45: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **116a-AICI**₄. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π2[h2a·2U11+...+2hka·b·U12].

	U ¹¹	U ²²	D_{33}	U ²³	U ¹³	U ¹²
Au(1)	17(1)	25(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
CI(1)	26(1)	30(1)	37(1)	-1(1)	4(1)	7(1)
S(1)	26(1)	26(1)	24(1)	-2(1)	-3(1)	-4(1)
P(1)	15(1)	19(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
P(2)	17(1)	24(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
C(1)	21(3)	29(3)	24(3)	-3(2)	1(2)	0(3)
C(2)	20(3)	48(4)	21(3)	-1(3)	-1(3)	-11(3)
C(3)	37(4)	61(5)	34(4)	-16(4)	-4(3)	14(4)
C(4)	55(6)	83(7)	39(4)	-23(5)	-2(4)	5(6)
C(5)	53(6)	108(9)	29(4)	-4(5)	-3(4)	-15(6)
C(6)	46(5)	76(6)	32(4)	20(4)	-12(3)	-20(5)
C(7)	32(4)	48(4)	30(3)	5(3)	-6(3)	-12(4)
C(26)	10(3)	35(4)	31(3)	4(3)	-3(2)	2(3)
C(8)	12(2)	23(3)	26(3)	2(2)	-2(2)	-5(2)
C(27)	29(4)	35(4)	39(4)	9(3)	-9(3)	-3(3)

C(9)	21(3)	23(3)	32(3)	0(2)	1(3)	-1(3)
C(28)	38(4)	46(5)	54(5)	22(4)	-19(4)	-16(4)
C(10)	15(3)	26(3)	43(4)	12(3)	-6(3)	-3(2)
C(29)	37(5)	84(8)	46(5)	37(5)	-6(4)	-20(5)
C(11)	31(3)	37(4)	28(3)	10(3)	-7(3)	-10(3)
C(30)	36(5)	82(8)	36(4)	9(4)	5(4)	-6(4)
C(12)	23(3)	38(4)	25(3)	-3(3)	-1(3)	-1(3)
C(31)	27(4)	53(5)	28(3)	1(3)	11(3)	-5(3)
C(13)	25(3)	24(3)	26(3)	1(2)	-1(3)	-4(3)
C(14)	13(3)	20(3)	31(3)	-7(2)	-2(2)	0(2)
C(15)	28(3)	28(3)	30(3)	0(3)	1(3)	-1(3)
C(16)	26(3)	31(3)	36(4)	-5(3)	-8(3)	0(3)
C(17)	28(4)	26(3)	49(4)	-6(3)	-10(3)	-9(3)
C(18)	28(3)	25(3)	50(4)	0(3)	-5(3)	-7(3)
C(19)	25(3)	29(3)	34(3)	3(3)	-2(3)	-3(3)
C(20)	18(3)	22(3)	21(3)	1(2)	-2(2)	2(2)
C(21)	28(3)	29(4)	25(3)	2(2)	-1(2)	-1(3)
C(22)	22(3)	25(3)	32(3)	0(3)	-1(3)	-3(3)
C(23)	25(3)	21(3)	33(3)	0(3)	-4(3)	9(3)
C(24)	22(3)	23(3)	41(4)	1(3)	-2(3)	-3(3)
C(25)	25(3)	23(3)	35(4)	3(3)	-3(3)	0(3)
C(32)	28(3)	32(3)	39(4)	-3(3)	4(3)	-3(3)
C(33)	32(4)	33(4)	42(4)	-5(3)	2(3)	-1(3)
C(34)	28(4)	27(3)	43(4)	0(3)	-4(3)	-1(3)
C(35)	22(3)	32(4)	36(4)	-3(3)	-6(3)	-3(3)
CI11	27(1)	36(1)	35(1)	-8(1)	4(1)	1(1)
Cl21	38(1)	33(1)	46(1)	-4(1)	1(1)	13(1)
Cl31	40(1)	39(1)	40(1)	-3(1)	6(1)	-11(1)
Cl41	25(1)	34(1)	48(1)	-1(1)	-9(1)	1(1)
Al11	19(1)	26(1)	32(1)	-2(1)	1(1)	2(1)

9.12 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 117a

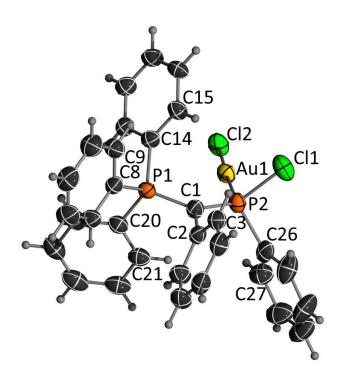


Abbildung 41: ORTEP-Darstellung von Verbindung **117a**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 46: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **117a.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	х	у	Z	U(eq)
Au(1)	6364(1)	2503(1)	4628(1)	39(1)
CI(1)	7555(1)	3165(1)	3170(1)	57(1)
CI(2)	6600(1)	1957(1)	5988(1)	49(1)
P(1)	4797(1)	1277(1)	2676(1)	32(1)
P(2)	6174(1)	3126(1)	3334(1)	37(1)
C(1)	5374(4)	2449(3)	2501(3)	37(1)
C(2)	5064(3)	2912(3)	1633(3)	37(1)
C(3)	5667(3)	2869(4)	1139(3)	40(1)
C(4)	5383(4)	3298(4)	326(3)	47(1)
C(5)	4462(4)	3752(4)	-17(3)	50(1)
C(6)	3841(4)	3793(5)	465(3)	54(1)
C(7)	4151(4)	3388(4)	1285(3)	47(1)
C(8)	4351(3)	506(3)	1703(3)	36(1)
C(9)	4948(3)	-273(4)	1496(3)	44(1)
C(10)	4625(4)	-809(4)	728(3)	55(1)
C(11)	3718(4)	-586(4)	168(3)	54(1)
C(12)	3134(4)	174(4)	363(3)	52(1)
C(13)	3438(3)	729(4)	1129(3)	43(1)

C(14)	5621(3)	391(3)	3445(2)	36(1)
C(15)	6558(3)	244(4)	3397(3)	39(1)
C(16)	7176(3)	-514(4)	3911(3)	42(1)
C(17)	6872(3)	-1123(4)	4480(3)	45(1)
C(18)	5954(3)	-970(4)	4533(3)	43(1)
C(19)	5323(3)	-226(3)	4020(3)	37(1)
C(20)	3735(3)	1543(4)	2987(3)	38(1)
C(21)	3585(4)	2588(4)	3245(3)	44(1)
C(22)	2751(4)	2836(5)	3450(3)	51(1)
C(23)	2065(4)	2015(6)	3395(3)	58(1)
C(24)	2217(4)	971(5)	3148(3)	56(1)
C(25)	3047(3)	730(4)	2947(3)	45(1)
C(26)	5913(4)	4583(4)	3222(3)	46(1)
C(27)	5464(4)	5048(5)	3759(4)	55(1)
C(28)	5178(5)	6152(5)	3687(4)	70(2)
C(29)	5353(5)	6786(5)	3064(4)	74(2)
C(30)	5779(6)	6333(5)	2532(4)	78(2)
C(31)	6075(5)	5229(5)	2618(4)	66(2)

Tabelle 47: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **117a**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π2[h2a·2U11+...+2hka·b·U12].

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Au(1)	37(1)	43(1)	32(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
CI(1)	38(1)	79(1)	52(1)	-6(1)	12(1)	-8(1)
CI(2)	46(1)	61(1)	35(1)	5(1)	7(1)	-6(1)
P(1)	33(1)	33(1)	27(1)	1(1)	4(1)	1(1)
P(2)	35(1)	42(1)	31(1)	-2(1)	5(1)	-5(1)
C(1)	38(2)	36(2)	32(2)	1(1)	5(2)	-3(1)
C(2)	39(2)	31(2)	33(2)	0(2)	2(2)	-4(2)
C(3)	41(2)	39(2)	34(2)	-8(2)	5(2)	-1(2)
C(4)	57(3)	47(2)	36(2)	-5(2)	14(2)	-11(2)
C(5)	59(3)	45(2)	36(2)	5(2)	3(2)	-12(2)
C(6)	43(2)	58(3)	50(3)	18(2)	0(2)	-1(2)
C(7)	46(2)	50(3)	44(2)	10(2)	11(2)	4(2)
C(8)	41(2)	30(2)	33(2)	0(2)	8(2)	-2(2)
C(9)	41(2)	48(2)	40(2)	-8(2)	9(2)	3(2)
C(10)	61(3)	51(3)	51(3)	-16(2)	15(2)	0(2)
C(11)	70(3)	52(3)	34(2)	-12(2)	9(2)	-6(2)
C(12)	58(3)	51(3)	35(2)	0(2)	-4(2)	5(2)
C(13)	45(2)	41(2)	34(2)	0(2)	1(2)	6(2)
C(14)	39(2)	36(2)	28(2)	0(2)	4(2)	3(2)
C(15)	35(2)	49(2)	30(2)	7(2)	6(2)	1(2)

C(16)	33(2)	51(2)	38(2)	0(2)	5(2)	7(2)
C(17)	47(2)	43(2)	36(2)	6(2)	0(2)	7(2)
C(18)	50(2)	41(2)	33(2)	4(2)	7(2)	3(2)
C(19)	42(2)	36(2)	32(2)	-3(2)	8(2)	-2(2)
C(20)	35(2)	44(2)	33(2)	2(2)	8(2)	3(2)
C(21)	42(3)	47(3)	38(2)	1(2)	8(2)	7(2)
C(22)	51(3)	62(3)	39(2)	5(2)	13(2)	18(2)
C(23)	46(3)	85(4)	46(3)	15(3)	18(2)	15(3)
C(24)	37(2)	79(4)	50(3)	9(3)	12(2)	-1(2)
C(25)	39(2)	52(3)	40(2)	3(2)	9(2)	1(2)
C(26)	49(3)	41(2)	36(2)	-6(2)	-2(2)	-10(2)
C(27)	59(3)	54(3)	50(3)	0(2)	13(2)	7(2)
C(28)	77(4)	55(3)	65(4)	-14(3)	6(3)	12(3)
C(29)	98(5)	41(3)	64(4)	-8(3)	-2(3)	-2(3)
C(30)	119(6)	43(3)	71(4)	5(3)	28(4)	-17(3)
C(31)	89(4)	57(3)	58(3)	-18(3)	32(3)	-26(3)

9.13 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 115-BF₄

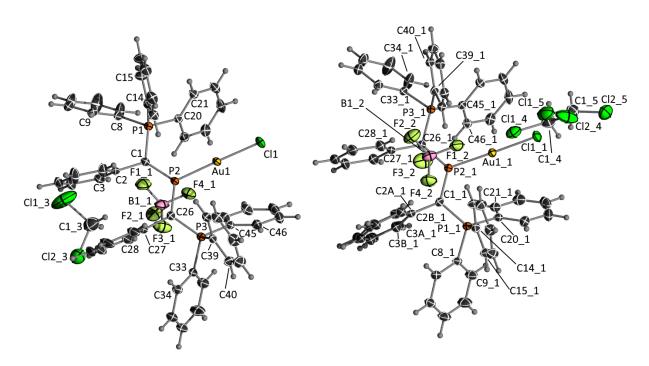


Abbildung 42: ORTEP-Darstellung von Verbindung **115-BF**₄. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 48: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **115-BF**₄. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	х	у	Z	U(eq)
Au(1)	5739(1)	7447(1)	7301(1)	20(1)
CI(1)	5718(1)	8050(1)	6577(1)	33(1)
P(1)	6048(1)	7937(1)	8836(1)	16(1)
P(2)	5743(1)	6844(1)	7991(1)	17(1)
C(1)	5971(3)	7134(1)	8674(1)	19(1)
C(2)	6176(3)	6795(1)	9186(1)	22(1)
C(3)	5070(3)	6658(1)	9480(1)	30(1)
P(3)	5274(1)	5747(1)	7145(1)	16(1)
C(4)	5269(4)	6400(2)	9987(1)	36(1)
C(5)	6571(4)	6276(1)	10202(1)	37(1)
C(6)	7662(4)	6403(2)	9914(1)	42(1)
C(7)	7470(4)	6664(2)	9405(1)	32(1)
C(8)	5413(3)	8101(1)	9503(1)	20(1)
C(9)	6218(3)	8003(1)	10000(1)	24(1)
C(10)	5724(3)	8100(1)	10514(1)	28(1)
C(11)	4448(4)	8308(2)	10534(1)	40(1)
C(12)	3656(4)	8417(2)	10045(2)	54(1)
C(13)	4138(3)	8313(2)	9529(1)	38(1)
C(14)	7792(3)	8291(1)	8938(1)	21(1)
C(15)	8101(3)	8871(1)	9231(1)	29(1)
C(16)	9448(3)	9137(2)	9315(2)	36(1)
C(17)	10475(3)	8820(2)	9120(1)	33(1)
C(18)	10172(3)	8240(2)	8829(1)	31(1)
C(19)	8825(3)	7978(1)	8732(1)	25(1)
C(20)	5001(3)	8308(1)	8328(1)	19(1)
C(21)	5424(3)	8886(1)	8178(1)	22(1)
C(22)	4523(3)	9183(1)	7831(1)	29(1)
C(23)	3210(3)	8910(2)	7639(1)	30(1)
C(24)	2789(3)	8336(1)	7787(1)	27(1)
C(25)	3679(3)	8030(1)	8134(1)	22(1)
C(26)	5578(3)	6073(1)	7848(1)	19(1)
C(27)	5779(3)	5638(1)	8291(1)	24(1)
C(28)	4692(4)	5447(1)	8571(1)	38(1)
C(29)	4942(6)	5084(2)	9018(2)	60(1)
C(30)	6238(6)	4902(2)	9164(2)	66(2)
C(31)	7282(5)	5070(2)	8870(2)	60(1)
C(32)	7065(4)	5442(1)	8436(2)	38(1)
C(33)	4323(3)	5000(1)	7099(1)	19(1)
C(34)	4981(3)	4503(1)	7282(1)	25(1)
C(35)	4270(3)	3925(1)	7231(1)	30(1)
C(36)	2907(3)	3839(1)	7004(1)	32(1)
C(37)	2245(3)	4332(2)	6829(2)	38(1)
C(38)	2942(3)	4914(1)	6872(1)	30(1)
C(39)	6848(3)	5622(1)	6858(1)	20(1)

C(41)	8051(3)	5120(2)	6162(1)	32(1)
C(42)	9245(3)	5486(2)	6382(1)	33(1)
C(43)	9250(3)	5910(1)	6840(1)	30(1)
C(44)	8050(3)	5986(1)	7079(1)	24(1)
C(45)	4295(3)	6205(1)	6686(1)	19(1)
C(46)	4640(3)	6287(1)	6151(1)	26(1)
C(47)	3824(4)	6616(2)	5795(1)	34(1)
C(48)	2681(3)	6855(2)	5970(2)	35(1)
C(49)	2336(3)	6778(1)	6501(1)	30(1)
C(50)	3135(3)	6449(1)	6864(1)	24(1)
Au11	2446(1)	9006(1)	2110(1)	20(1)
Cl11	2653(1)	9533(1)	1340(1)	37(1)
P11	1857(1)	7322(1)	2151(1)	17(1)
P21	2306(1)	8504(1)	2869(1)	17(1)
F11	1861(2)	6961(1)	8688(1)	48(1)
F21	-279(2)	6518(1)	8358(1)	48(1)
F31	1573(3)	6112(1)	8060(1)	56(1)
P31	2807(1)	9699(1)	3558(1)	15(1)
F41	970(3)	7010(1)	7775(1)	51(1)
C11	2082(3)	7731(1)	2826(1)	20(1)
C81	947(3)	6575(1)	2149(1)	20(1)
C91	-323(3)	6430(1)	1823(1)	30(1)
C101	-980(4)	5840(2)	1796(2)	39(1)
C111	-378(3)	5400(1)	2089(2)	34(1)
C121	880(3)	5544(1)	2417(1)	28(1)
C131	1545(3)	6129(1)	2451(1)	23(1)
C141	3490(3)	7183(1)	1923(1)	20(1)
C151	3638(3)	6652(1)	1581(1)	24(1)
C161	4899(3)	6564(1)	1410(1)	30(1)
C171	6007(3)	6996(1)	1569(1)	29(1)
C181	5868(3)	7522(1)	1908(1)	29(1)
C191	4616(3)	7617(1)	2088(1)	24(1)
C201	910(3)	7717(1)	1628(1)	20(1)
C211	-203(3)	8024(1)	1776(1)	24(1)
C221	-921(3)	8341(1)	1380(2)	33(1)
C231	-554(4)	8343(2)	845(2)	38(1)
C241	499(4)	8015(2)	690(1)	38(1)
C251	1250(3)	7705(1)	1084(1)	27(1)
C261	2606(3)	8891(1)	3518(1)	19(1)
C271	2938(3)	8619(1)	4064(1)	22(1)
C281	4302(3)	8560(1)	4267(1)	30(1)
C291	4638(4)	8325(2)	4780(1)	37(1)
C301	3605(4)	8136(1)	5085(1)	38(1)
C311	2252(4)	8188(2)	4883(1)	39(1)
C321	1910(3)	8435(1)	4376(1)	29(1)
C331	2326(3)	10038(1)	4208(1)	18(1)
C341	1192(4)	10330(1)	4202(1)	38(1)
C351	871(4)	10657(2)	4700(2)	51(1)
C361	1692(4)	10624(2)	5204(1)	34(1)
0001	1032(4)	10027(2)	020 1 (1)	J 1 (1)

C371	2827(3)	10299(1)	5211(1)	25(1)
C391	4578(3)	9976(1)	3550(1)	18(1)
C401	5098(3)	10559(1)	3798(1)	20(1)
C411	6466(3)	10760(1)	3786(1)	24(1)
C421	7321(3)	10378(1)	3540(1)	24(1)
C431	6810(3)	9795(1)	3291(1)	23(1)
C441	5441(3)	9595(1)	3292(1)	20(1)
C451	1745(3)	10000(1)	3003(1)	18(1)
C461	409(3)	9725(1)	2833(1)	21(1)
C471	-438(3)	9981(1)	2429(1)	25(1)
C481	35(3)	10508(2)	2203(1)	30(1)
C491	1342(3)	10787(1)	2383(1)	28(1)
C501	2213(3)	10535(1)	2783(1)	21(1)
C381	3143(3)	10002(1)	4718(1)	23(1)
B11	1038(4)	6648(2)	8223(2)	36(1)
F12	7931(2)	8584(1)	2690(1)	46(1)
F22	8793(3)	8542(1)	3595(1)	56(1)
F32	6551(2)	8223(1)	3288(1)	62(1)
F42	8227(3)	7663(1)	3007(1)	54(1)
B22	7871(4)	8244(2)	3159(2)	36(1)
C2A1	2082(16)	7350(11)	3320(10)	22(2)
C3A1	854(13)	7138(8)	3501(7)	31(2)
C4A1	888(15)	6767(5)	3932(5)	44(2)
C5A1	2134(16)	6599(4)	4191(5)	44(2)
C6A1	3373(15)	6798(6)	4014(5)	42(2)
C7A1	3334(13)	7180(7)	3580(6)	28(2)
C2B1	2375(15)	7335(11)	3296(9)	23(2)
C3B1	1280(12)	7067(7)	3535(6)	29(2)
C4B1	1528(14)	6667(4)	3953(4)	42(2)
C5B1	2861(14)	6545(4)	4118(4)	41(2)
C6B1	3942(13)	6824(4)	3885(4)	44(2)
C7B1	3710(12)	7220(7)	3475(6)	30(2)
CI13	1486(1)	6328(1)	10134(1)	92(1)
Cl23	1322(2)	5138(1)	9519(1)	76(1)
C13	1175(5)	5918(2)	9460(2)	55(1)
CI14	6165(2)	9247(1)	1723(1)	42(1)
Cl24	7320(3)	9714(1)	758(2)	70(1)
C14	5846(7)	9651(3)	1118(3)	41(2)
CI15	7127(3)	9717(1)	1191(1)	68(1)
Cl25	6409(3)	10037(1)	60(1)	59(1)
C15	5856(7)	9973(4)	722(3)	41(2)

Tabelle 49: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **115-BF**₄. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Au(1)	29(1)	13(1)	18(1)	4(1)	5(1)	1(1)
CI(1)	52(1)	22(1)	26(1)	12(1)	5(1)	-1(1)

P(1)	19(1)	14(1)	17(1)	2(1)	3(1)	1(1)
P(2)	23(1)	13(1)	16(1)	3(1)	4(1)	1(1)
C(1)	23(1)	14(1)	20(1)	3(1)	2(1)	2(1)
C(2)	37(2)	12(1)	17(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(3)	38(2)	24(1)	25(1)	5(1)	2(1)	-9(1)
P(3)	18(1)	14(1)	17(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(4)	55(2)	28(2)	25(2)	7(1)	7(1)	-9(1)
C(5)	69(2)	24(2)	23(2)	10(1)	11(2)	14(2)
C(6)	57(2)	48(2)	29(2)	13(2)	9(2)	34(2)
C(7)	42(2)	36(2)	23(2)	7(1)	11(1)	20(1)
C(8)	23(1)	18(1)	19(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(9)	29(1)	18(1)	23(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(10)	35(2)	27(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(11)	40(2)	61(2)	22(2)	0(2)	12(1)	7(2)
C(12)	33(2)	104(4)	32(2)	6(2)	12(2)	30(2)
C(13)	30(2)	64(2)	22(2)	8(1)	6(1)	18(2)
C(14)	21(1)	22(1)	21(1)	6(1)	3(1)	0(1)
C(15)	27(2)	24(1)	36(2)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(16)	33(2)	29(2)	41(2)	1(1)	-1(1)	-11(1)
C(17)	20(1)	39(2)	40(2)	14(1)	-1(1)	-6(1)
C(18)	21(1)	37(2)	37(2)	12(1)	5(1)	4(1)
C(19)	23(1)	25(1)	29(2)	6(1)	6(1)	3(1)
C(20)	22(1)	16(1)	18(1)	2(1)	6(1)	3(1)
C(21)	26(1)	18(1)	24(1)	4(1)	8(1)	3(1)
C(22)	37(2)	23(1)	32(2)	12(1)	13(1)	8(1)
C(23)	31(2)	37(2)	29(2)	17(1)	9(1)	15(1)
C(24)	21(1)	34(2)	26(1)	6(1)	3(1)	7(1)
C(25)	23(1)	23(1)	21(1)	4(1)	3(1)	1(1)
C(26)	22(1)	17(1)	18(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(27)	38(2)	14(1)	18(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(28)	66(2)	18(1)	34(2)	4(1)	23(2)	1(1)
C(29)	132(5)	19(2)	34(2)	3(1)	37(2)	-9(2)
C(30)	134(5)	21(2)	32(2)	14(2)	-29(2)	-12(2)
C(31)	82(3)	23(2)	62(3)	19(2)	-44(2)	-15(2)
C(32)	43(2)	20(1)	44(2)	10(1)	-17(2)	-4(1)
C(33)	23(1)	15(1)	20(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
C(34)	26(1)	20(1)	28(1)	3(1)	-2(1)	1(1)
C(35)	39(2)	18(1)	32(2)	6(1)	4(1)	1(1)
C(36)	37(2)	22(1)	34(2)	3(1)	6(1)	-9(1)

C(37)	26(2)	30(2)	55(2)	5(2)	-2(1)	-8(1)
C(38)	26(1)	22(1)	39(2)	6(1)	-1(1)	1(1)
C(39)	23(1)	18(1)	20(1)	5(1)	5(1)	1(1)
C(40)	28(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(41)	36(2)	30(2)	32(2)	-2(1)	12(1)	5(1)
C(42)	28(2)	36(2)	39(2)	7(1)	16(1)	7(1)
C(43)	22(1)	31(2)	38(2)	6(1)	7(1)	-2(1)
C(44)	26(1)	20(1)	24(1)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(45)	22(1)	15(1)	20(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(46)	30(1)	24(1)	23(1)	5(1)	3(1)	4(1)
C(47)	41(2)	36(2)	26(2)	14(1)	2(1)	3(1)
C(48)	34(2)	31(2)	40(2)	19(1)	-4(1)	3(1)
C(49)	22(1)	26(1)	42(2)	11(1)	0(1)	2(1)
C(50)	23(1)	21(1)	29(2)	7(1)	4(1)	1(1)
Au11	28(1)	15(1)	16(1)	2(1)	6(1)	0(1)
CI11	66(1)	25(1)	24(1)	8(1)	17(1)	2(1)
P11	19(1)	13(1)	18(1)	0(1)	2(1)	1(1)
P21	22(1)	14(1)	14(1)	1(1)	3(1)	0(1)
F11	44(1)	38(1)	56(1)	1(1)	-2(1)	-12(1)
F21	32(1)	60(1)	49(1)	-3(1)	13(1)	-10(1)
F31	58(1)	34(1)	78(2)	-2(1)	23(1)	7(1)
P31	18(1)	14(1)	14(1)	1(1)	2(1)	1(1)
F41	66(2)	35(1)	50(1)	5(1)	9(1)	-13(1)
C11	23(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
C81	22(1)	14(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C91	27(2)	21(1)	38(2)	2(1)	-3(1)	-2(1)
C101	35(2)	28(2)	49(2)	2(1)	-6(2)	-9(1)
C111	38(2)	20(1)	42(2)	1(1)	9(1)	-7(1)
C121	35(2)	18(1)	31(2)	4(1)	8(1)	2(1)
C131	26(1)	18(1)	24(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C141	21(1)	20(1)	19(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C151	26(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C161	35(2)	23(1)	33(2)	-2(1)	14(1)	6(1)
C171	27(1)	31(2)	33(2)	3(1)	11(1)	7(1)
C181	25(1)	30(2)	31(2)	1(1)	5(1)	-3(1)
C191	23(1)	20(1)	28(1)	-3(1)	5(1)	3(1)
C201	25(1)	14(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C211	22(1)	19(1)	29(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C221	27(2)	26(2)	44(2)	2(1)	-9(1)	4(1)
	• •					

C231	38(2)	33(2)	38(2)	14(1)	-12(1)	-1(1)
C241	46(2)	42(2)	23(2)	10(1)	-3(1)	-1(2)
C251	32(2)	27(1)	22(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C261	24(1)	16(1)	18(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C271	36(2)	13(1)	17(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C281	36(2)	25(1)	27(2)	6(1)	-1(1)	4(1)
C291	50(2)	26(2)	31(2)	5(1)	-10(1)	5(1)
C301	70(2)	20(1)	22(2)	4(1)	-3(2)	5(2)
C311	68(2)	26(2)	24(2)	7(1)	13(2)	0(2)
C321	39(2)	24(1)	24(1)	4(1)	7(1)	-1(1)
C331	21(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C341	37(2)	60(2)	20(2)	-4(1)	-1(1)	25(2)
C351	49(2)	80(3)	29(2)	-7(2)	3(2)	42(2)
C361	45(2)	39(2)	20(1)	-4(1)	9(1)	13(1)
C371	31(2)	26(1)	18(1)	2(1)	2(1)	1(1)
C391	21(1)	17(1)	17(1)	4(1)	2(1)	4(1)
C401	21(1)	18(1)	20(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C411	22(1)	23(1)	26(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C421	18(1)	30(1)	24(1)	5(1)	3(1)	1(1)
C431	22(1)	26(1)	22(1)	5(1)	6(1)	8(1)
C441	22(1)	21(1)	16(1)	2(1)	2(1)	1(1)
C451	21(1)	17(1)	16(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C461	21(1)	21(1)	21(1)	2(1)	5(1)	1(1)
C471	16(1)	35(2)	23(1)	3(1)	2(1)	4(1)
C481	27(1)	43(2)	22(1)	13(1)	4(1)	13(1)
C491	31(2)	30(2)	26(2)	13(1)	9(1)	6(1)
C501	21(1)	21(1)	22(1)	4(1)	5(1)	1(1)
C381	24(1)	23(1)	20(1)	2(1)	1(1)	4(1)
B11	36(2)	26(2)	45(2)	-2(2)	13(2)	-9(2)
F12	61(1)	30(1)	47(1)	-6(1)	13(1)	-2(1)
F22	54(1)	58(1)	50(1)	-16(1)	-7(1)	7(1)
F32	43(1)	63(2)	80(2)	-11(1)	32(1)	-7(1)
F42	75(2)	30(1)	58(1)	-2(1)	14(1)	13(1)
B22	36(2)	30(2)	39(2)	-8(2)	6(2)	2(2)
C2A1	37(5)	8(3)	21(4)	-1(3)	2(4)	2(4)
C3A1	41(5)	25(5)	25(3)	3(3)	3(4)	-8(4)
C4A1	70(6)	27(4)	30(3)	6(3)	-1(4)	-17(4)
C5A1	78(6)	26(4)	25(4)	5(3)	-4(4)	-7(4)
C6A1	72(6)	24(4)	27(4)	8(3)	-10(4)	-3(4)

C7A1	41(5)	20(4)	23(5)	2(3)	0(4)	6(4)
C2B1	38(5)	14(3)	17(3)	-2(2)	4(4)	0(4)
C3B1	41(5)	24(4)	24(3)	5(2)	5(4)	0(4)
C4B1	71(5)	28(3)	25(3)	9(3)	-4(4)	-7(4)
C5B1	74(5)	20(3)	24(3)	6(2)	-10(3)	-6(4)
C6B1	70(5)	24(3)	33(4)	10(3)	-11(4)	-5(4)
C7B1	41(5)	20(3)	26(5)	4(3)	-3(3)	1(4)
CI13	63(1)	91(1)	104(1)	-58(1)	-22(1)	24(1)
Cl23	113(1)	56(1)	53(1)	1(1)	-6(1)	13(1)
C13	56(2)	51(2)	54(2)	-5(2)	-6(2)	7(2)
CI14	38(1)	42(1)	43(1)	-8(1)	-6(1)	9(1)
Cl24	60(1)	43(1)	113(3)	7(1)	45(2)	-5(1)
C14	33(3)	42(4)	46(4)	-4(3)	3(3)	2(3)
CI15	82(2)	45(1)	65(2)	-4(1)	-31(1)	13(1)
Cl25	85(2)	53(1)	42(1)	0(1)	16(1)	11(1)
C15	40(4)	44(4)	39(4)	3(3)	8(3)	3(3)

9.14 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 115-AuCl₂

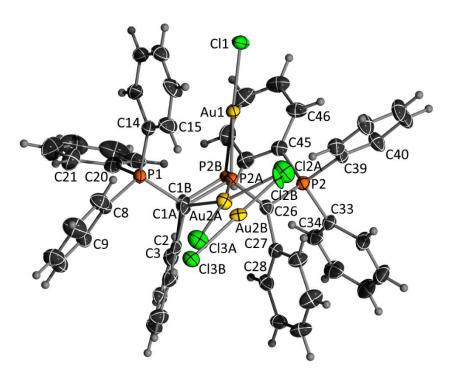


Abbildung 43: ORTEP-Darstellung von Verbindung **115-AuCl₂**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 50: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **115-AuCl₂**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	Х	У	Z	U(eq)
Au(1)	2547(1)	6206(1)	2087(1)	24(1)
P(1')	4929(1)	6766(1)	3582(1)	22(1)
P(1)	688(1)	7632(1)	2234(1)	26(1)
CI(1)	2257(1)	5124(1)	1436(1)	31(1)
C(2)	2134(5)	8486(4)	3277(4)	26(1)
C(3)	2349(5)	8299(4)	4066(4)	30(2)
C(4)	2434(6)	8830(4)	4626(4)	29(2)
C(5)	2320(6)	9554(5)	4409(5)	37(2)
C(6)	2098(7)	9743(4)	3638(5)	38(2)
C(7)	2013(6)	9214(5)	3066(4)	32(2)
C(8)	-75(5)	8429(4)	2008(4)	27(1)
C(9)	-227(6)	8800(5)	2642(5)	35(2)
C(10)	-759(6)	9426(5)	2512(5)	40(2)
C(11)	-1179(8)	9701(5)	1746(6)	47(2)
C(12)	-1043(8)	9357(5)	1118(5)	48(2)
C(13)	-511(7)	8713(5)	1248(5)	37(2)
C(14)	410(5)	7075(4)	1363(4)	28(1)
C(15)	582(7)	7307(5)	693(5)	42(2)
C(16)	325(8)	6876(5)	21(6)	44(2)
C(17)	-72(7)	6203(4)	16(5)	37(2)
C(18)	-258(6)	5955(4)	675(5)	33(2)
C(19)	-16(5)	6381(4)	1348(4)	29(1)
C(20)	323(6)	7124(4)	2938(4)	32(2)
C(21)	-671(7)	7131(6)	2888(5)	42(2)
C(22)	-936(9)	6706(6)	3390(6)	57(3)
C(23)	-244(12)	6300(6)	3976(7)	64(3)
C(24)	732(12)	6302(6)	4036(6)	65(3)
C(25)	1026(8)	6703(5)	3512(5)	43(2)
C(26)	4065(5)	7472(4)	3289(4)	24(1)
C(27)	4492(5)	8220(4)	3499(4)	24(1)
C(28)	4655(5)	8523(4)	4236(4)	28(1)
C(29)	5146(6)	9178(4)	4457(5)	32(2)
C(30)	5484(7)	9546(4)	3937(5)	39(2)
C(30)	5322(7)	9268(5)	3189(5)	43(2)
C(31)	4816(6)	8610(5)	2964(5)	35(2)
C(32)	5966(5)	7092(4)	4420(4)	26(1)
	5980(6)	7092(4) 7041(4)	5186(4)	
C(34)				31(2)
C(35)	6754(7)	7350(5)	5807(5)	40(2)
C(36)	7490(6)	7729(6)	5671(5)	47(2)
C(37)	7498(6)	7790(6)	4912(6)	47(2)
C(38)	6738(6)	7465(5)	4276(5)	38(2)
C(39)	5451(5)	6476(4)	2863(4)	26(1)
C(40)	6282(6)	6017(5)	3086(5)	35(2)
C(41)	6635(6)	5780(5)	2502(5)	43(2)
C(42)	6188(7)	6003(6)	1735(5)	46(2)

C(43)	5378(7)	6465(5)	1517(5)	39(2)
C(44)	4997(6)	6703(4)	2080(4)	32(2)
C(45)	4400(5)	5974(4)	3870(4)	28(1)
C(46)	4580(6)	5280(4)	3642(4)	34(2)
C(47)	4176(8)	4683(5)	3885(5)	45(2)
C(48)	3628(7)	4776(5)	4370(5)	43(2)
C(49)	3455(6)	5460(5)	4602(5)	38(2)
C(50)	3843(6)	6060(4)	4338(4)	32(2)
C(1A)	1970(9)	7943(7)	2619(6)	25(2)
Au(2A)	2464(1)	8243(1)	1651(1)	29(1)
P(2A)	2914(3)	7319(2)	2607(2)	25(1)
CI(2A)	3408(6)	7930(4)	815(5)	41(2)
CI(3A)	1746(2)	9392(2)	1006(2)	40(1)
C(1B)	1950(30)	7800(20)	2820(20)	25(3)
Au(2B)	2549(1)	8840(1)	928(1)	19(1)
P(2B)	2842(10)	7183(7)	2792(7)	19(2)
CI(2B)	3270(14)	8105(10)	754(12)	26(3)
CI(3B)	1628(5)	9817(5)	953(4)	27(1)

Tabelle 51: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **115-AuCl₂**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: -2π2[h2a·2U11+...+2hka·b·U12].

	U ¹¹	U ²²	П ₃₃	U ²³	U ¹³	U ¹²	
Au(1)	21(1)	27(1)	22(1)	-5(1)	6(1)	1(1)	
P(1')	20(1)	27(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	1(1)	
P(1)	18(1)	33(1)	26(1)	-8(1)	7(1)	0(1)	
CI(1)	39(1)	25(1)	34(1)	-7(1)	17(1)	-3(1)	
C(2)	17(3)	37(4)	27(3)	-6(3)	12(2)	-6(3)	
C(3)	24(3)	38(4)	27(3)	1(3)	6(3)	2(3)	
C(4)	29(4)	40(4)	22(3)	-2(3)	15(3)	-2(3)	
C(5)	33(4)	48(5)	32(4)	-16(3)	14(3)	0(3)	
C(6)	44(4)	29(4)	43(4)	-1(3)	17(4)	-6(3)	
C(7)	29(4)	44(4)	26(3)	-2(3)	12(3)	-8(3)	
C(8)	22(3)	30(3)	30(3)	-4(3)	11(3)	-3(3)	
C(9)	28(4)	49(5)	27(4)	-6(3)	8(3)	4(3)	
C(10)	37(4)	45(5)	36(4)	-8(4)	12(3)	6(4)	
C(11)	53(5)	35(4)	50(5)	-1(4)	15(4)	6(4)	
C(12)	65(6)	42(5)	35(4)	7(4)	16(4)	8(4)	
C(13)	46(5)	35(4)	34(4)	-2(3)	19(4)	1(3)	
C(14)	21(3)	32(4)	31(3)	-6(3)	9(3)	-1(3)	
C(15)	53(5)	37(4)	49(5)	-13(4)	33(4)	-8(4)	
C(16)	62(6)	41(4)	46(5)	-4(4)	41(5)	4(4)	
C(17)	37(4)	39(4)	31(4)	-10(3)	8(3)	7(3)	

C(18)	26(3)	32(4)	37(4)	-9(3)	6(3)	-1(3)
C(19)	26(3)	28(3)	28(3)	-2(3)	5(3)	1(3)
C(20)	32(4)	36(4)	21(3)	-2(3)	2(3)	-1(3)
C(21)	35(4)	63(6)	26(4)	0(4)	9(3)	-8(4)
C(22)	65(7)	69(7)	48(5)	0(5)	33(5)	-14(5)
C(23)	113(11)	48(6)	49(6)	1(5)	50(7)	-11(6)
C(24)	112(11)	42(5)	36(5)	5(4)	23(6)	13(6)
C(25)	52(5)	32(4)	36(4)	-8(3)	6(4)	4(4)
C(26)	24(3)	28(3)	22(3)	-1(2)	9(2)	2(3)
C(27)	20(3)	28(3)	17(3)	0(2)	-2(2)	5(2)
C(28)	27(3)	31(4)	25(3)	-1(3)	8(3)	4(3)
C(29)	32(4)	28(4)	32(4)	-7(3)	7(3)	1(3)
C(30)	47(5)	25(4)	35(4)	-1(3)	3(3)	-5(3)
C(31)	51(5)	38(4)	34(4)	13(3)	7(4)	-9(4)
C(32)	38(4)	36(4)	27(4)	-3(3)	7(3)	-6(3)
C(33)	18(3)	29(3)	26(3)	-2(3)	2(2)	0(3)
C(34)	28(3)	34(4)	24(3)	-2(3)	3(3)	-1(3)
C(35)	39(4)	45(5)	27(4)	-3(3)	1(3)	1(4)
C(36)	25(4)	61(6)	42(5)	-13(4)	-4(3)	-3(4)
C(37)	24(4)	64(6)	47(5)	-12(4)	6(3)	-12(4)
C(38)	23(3)	54(5)	36(4)	-9(4)	10(3)	-6(3)
C(39)	21(3)	34(4)	26(3)	-4(3)	11(3)	1(3)
C(40)	36(4)	43(4)	28(4)	-2(3)	13(3)	11(3)
C(41)	34(4)	54(5)	43(4)	-13(4)	17(4)	11(4)
C(42)	36(4)	70(6)	37(4)	-9(4)	20(4)	6(4)
C(43)	40(4)	55(5)	28(4)	-3(4)	18(3)	7(4)
C(44)	31(4)	41(4)	23(3)	-2(3)	8(3)	1(3)
C(45)	29(3)	27(3)	23(3)	1(3)	4(3)	2(3)
C(46)	43(4)	29(4)	26(3)	-3(3)	6(3)	-1(3)
C(47)	57(6)	30(4)	41(5)	-2(3)	9(4)	-4(4)
C(48)	44(5)	36(4)	42(4)	15(4)	7(4)	-5(4)
C(49)	33(4)	44(4)	39(4)	11(4)	15(3)	1(3)
C(50)	30(4)	33(4)	27(3)	5(3)	3(3)	1(3)
C(1A)	20(3)	42(6)	18(6)	0(4)	13(4)	-5(4)
Au(2A)	30(1)	34(1)	24(1)	0(1)	11(1)	-1(1)
P(2A)	18(1)	26(2)	27(2)	-8(1)	5(1)	0(1)
CI(2A)	49(3)	47(3)	25(2)	10(2)	11(2)	16(2)
CI(3A)	51(2)	37(2)	33(1)	4(1)	18(1)	5(1)
C(1B)	20(4)	41(6)	17(6)	0(4)	13(5)	-5(4)

Au(2B)	26(1)	20(1)	6(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
P(2B)	13(2)	21(3)	23(3)	-8(2)	5(2)	-1(2)
CI(2B)	29(5)	34(7)	26(5)	13(4)	23(4)	15(4)
CI(3B)	28(3)	31(4)	19(3)	0(3)	5(2)	4(3)

9.15 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 123b

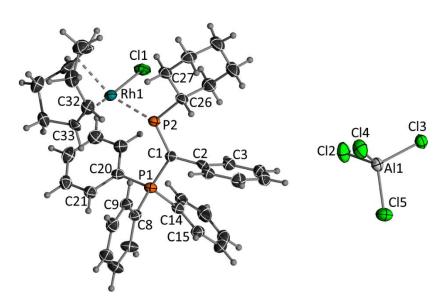


Abbildung 44: ORTEP-Darstellung von Verbindung **123b**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 52: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\mathring{A}^2 x 10³) für Verbindung **123b.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	х	у	Z	U(eq)
Rh(1)	3704(1)	3813(1)	8761(1)	26(1)
CI(1)	6039(2)	3219(1)	9633(1)	39(1)
AI(1)	11381(2)	4689(1)	3100(1)	30(1)
C(1)	5599(6)	5102(3)	7410(4)	24(1)
P(1)	5539(1)	5949(1)	8181(1)	24(1)
P(2)	4764(2)	4288(1)	7581(1)	25(1)
CI(2)	11360(2)	4571(1)	4752(1)	50(1)
C(2)	6348(6)	5205(3)	6550(4)	25(1)
C(4)	8608(7)	5238(4)	6019(5)	33(1)
CI(4)	9353(2)	4252(1)	2028(2)	50(1)
C(3)	7907(6)	5173(4)	6822(4)	31(1)
CI(3)	13265(2)	4063(1)	2941(1)	36(1)
C(5)	7767(8)	5324(4)	4937(5)	38(1)
CI(5)	11631(2)	5865(1)	2769(2)	56(1)

C(6)	6223(7)	5368(4)	4664(4)	36(1)
C(7)	5511(7)	5308(4)	5454(5)	29(1)
C(8)	4083(6)	6566(4)	7369(4)	28(1)
C(9)	2814(6)	6249(4)	6613(5)	32(1)
C(10)	1652(7)	6723(4)	6050(5)	36(1)
C(11)	1710(7)	7495(4)	6249(5)	39(1)
C(12)	2969(8)	7816(4)	6992(6)	43(2)
C(13)	4155(8)	7347(4)	7547(5)	38(1)
C(15)	7586(7)	6913(4)	7691(5)	33(1)
C(14)	7303(7)	6435(3)	8469(4)	29(1)
C(16)	8992(8)	7255(4)	7906(6)	41(2)
C(17)	10106(7)	7114(4)	8881(6)	44(2)
C(18)	9836(7)	6629(5)	9648(6)	42(2)
C(19)	8433(7)	6295(4)	9455(5)	32(1)
C(20)	5170(6)	5762(3)	9445(4)	26(1)
C(21)	4254(7)	6263(4)	9795(5)	31(1)
C(22)	4030(7)	6145(4)	10800(5)	34(1)
C(23)	4669(7)	5522(5)	11429(5)	38(2)
C(24)	5564(7)	5026(4)	11089(5)	39(1)
C(25)	5848(6)	5139(4)	10104(4)	30(1)
C(26)	4917(7)	3622(3)	6509(5)	31(1)
C(27)	3746(7)	2994(4)	6291(5)	33(1)
C(28)	3846(8)	2507(4)	5330(5)	38(1)
C(29)	5408(8)	2169(5)	5553(7)	45(2)
C(30)	6602(9)	2795(5)	5852(7)	50(2)
C(31)	6485(7)	3276(4)	6796(6)	42(2)
C(33)	1829(6)	4561(4)	8510(5)	30(1)
C(34)	1263(7)	4545(4)	9479(5)	35(1)
C(35)	1270(7)	3737(5)	9949(5)	42(2)
C(36)	2603(7)	3275(4)	9895(5)	37(1)
C(37)	2589(8)	2759(4)	9070(6)	38(1)
C(38)	1261(8)	2620(5)	8067(6)	45(2)
C(39)	471(7)	3354(5)	7532(5)	41(2)
C(32)	1501(6)	4032(4)	7646(5)	34(1)

Tabelle 53: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **123b**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	П ₃₃	U ²³	U ¹³	U ¹²	
Rh(1)	26(1)	22(1)	30(1)	4(1)	6(1)	0(1)	
CI(1)	31(1)	25(1)	54(1)	5(1)	3(1)	4(1)	
AI(1)	27(1)	33(1)	31(1)	-1(1)	9(1)	2(1)	
C(1)	22(2)	20(3)	28(2)	1(2)	5(2)	0(2)	
P(1)	26(1)	18(1)	25(1)	0(1)	6(1)	0(1)	
P(2)	27(1)	19(1)	30(1)	-2(1)	9(1)	0(1)	
CI(2)	44(1)	74(1)	34(1)	4(1)	16(1)	14(1)	

C(2)	28(2)	19(3)	27(2)	-3(2)	7(2)	6(2)
C(4)	31(3)	34(3)	37(3)	6(2)	13(2)	5(3)
CI(4)	29(1)	60(1)	56(1)	-14(1)	6(1)	-2(1)
C(3)	30(3)	29(3)	32(3)	-1(2)	9(2)	2(2)
CI(3)	30(1)	37(1)	43(1)	-2(1)	14(1)	4(1)
C(5)	43(3)	39(4)	39(3)	2(3)	20(3)	6(3)
CI(5)	61(1)	31(1)	84(1)	6(1)	32(1)	4(1)
C(6)	40(3)	43(4)	24(2)	7(2)	7(2)	3(3)
C(7)	29(3)	27(3)	30(3)	0(2)	7(2)	2(2)
C(8)	32(3)	24(3)	28(2)	-1(2)	10(2)	-4(2)
C(9)	29(3)	25(3)	42(3)	3(2)	12(2)	-1(2)
C(10)	26(3)	41(4)	42(3)	9(3)	9(2)	3(3)
C(11)	33(3)	38(4)	46(3)	16(3)	11(2)	13(3)
C(12)	50(4)	27(3)	51(4)	3(3)	13(3)	14(3)
C(13)	45(3)	22(3)	38(3)	1(2)	0(3)	2(3)
C(15)	35(3)	27(3)	38(3)	1(2)	11(2)	-1(2)
C(14)	32(3)	21(3)	32(3)	-3(2)	9(2)	0(2)
C(16)	37(3)	32(4)	59(4)	-2(3)	23(3)	-6(3)
C(17)	29(3)	37(4)	69(4)	-12(3)	22(3)	-7(3)
C(18)	27(3)	48(4)	49(3)	-9(3)	6(3)	2(3)
C(19)	33(3)	27(3)	36(3)	-4(2)	11(2)	3(2)
C(20)	26(2)	21(3)	28(2)	-1(2)	5(2)	-2(2)
C(21)	31(3)	27(3)	33(3)	-2(2)	8(2)	0(2)
C(22)	33(3)	37(4)	34(3)	-8(2)	14(2)	-3(3)
C(23)	38(3)	52(4)	26(3)	2(2)	10(2)	-6(3)
C(24)	38(3)	42(4)	33(3)	7(3)	6(2)	2(3)
C(25)	29(3)	29(3)	30(3)	1(2)	4(2)	-1(2)
C(26)	31(3)	21(3)	42(3)	-7(2)	13(2)	-1(2)
C(27)	27(3)	24(3)	47(3)	-7(2)	10(2)	-2(2)
C(28)	44(3)	29(3)	40(3)	-9(2)	10(3)	-8(3)
C(29)	44(4)	34(4)	59(4)	-17(3)	19(3)	0(3)
C(30)	43(4)	37(4)	78(5)	-22(4)	29(3)	-6(3)
C(31)	30(3)	32(4)	64(4)	-11(3)	14(3)	-7(3)
C(33)	23(2)	24(3)	40(3)	4(2)	8(2)	12(2)
C(34)	29(3)	40(4)	39(3)	-9(2)	13(2)	5(3)
C(35)	40(3)	54(5)	36(3)	2(3)	17(2)	-8(3)
C(36)	40(3)	38(4)	35(3)	18(3)	15(2)	-8(3)
C(37)	40(3)	19(3)	53(3)	10(2)	14(3)	-7(3)
C(38)	43(4)	39(4)	56(4)	-5(3)	18(3)	-15(3)

C(39)	28(3)	53(5)	37(3)	-7(3)	1(2)	-5(3)
C(32)	24(2)	45(4)	30(2)	9(2)	2(2)	3(2)

9.16 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 128b

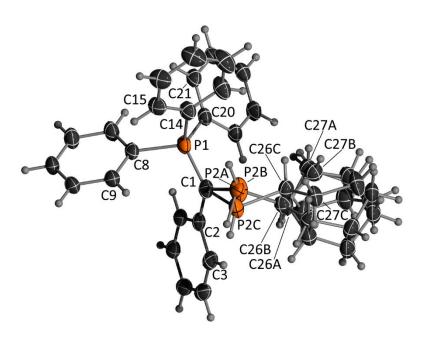


Abbildung 45: ORTEP-Darstellung von Verbindung **128b**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 54: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **128b.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	х	у	Z	U(eq)
P(1)	4808(1)	3522(1)	3564(1)	34(1)
C(1)	3374(2)	3354(1)	3943(1)	36(1)
C(2)	2096(2)	3508(1)	3471(1)	34(1)
C(3)	898(2)	3542(1)	3781(1)	38(1)
C(4)	-310(2)	3708(1)	3346(1)	42(1)
C(5)	-405(2)	3839(1)	2578(1)	41(1)
C(6)	751(2)	3798(1)	2249(1)	38(1)
C(7)	1968(2)	3633(1)	2684(1)	35(1)
C(8)	4770(2)	4626(1)	3079(1)	34(1)
C(9)	4223(2)	5369(1)	3425(1)	39(1)
C(10)	4159(2)	6234(1)	3089(1)	41(1)
C(11)	4610(2)	6359(1)	2409(1)	42(1)
C(12)	5146(2)	5625(1)	2060(1)	46(1)
C(13)	5229(2)	4758(1)	2397(1)	42(1)
C(14)	6277(2)	3529(1)	4263(1)	38(1)

C(15)	6837(2)	4352(1)	4551(1)	41(1)
C(16)	7978(2)	4339(1)	5073(1)	50(1)
C(17)	8565(2)	3515(2)	5309(1)	55(1)
C(18)	8003(2)	2692(2)	5033(1)	58(1)
C(19)	6868(2)	2694(1)	4508(1)	50(1)
C(20)	5204(2)	2634(1)	2912(1)	34(1)
C(21)	6431(2)	2610(1)	2654(1)	38(1)
C(22)	6763(2)	1884(1)	2217(1)	40(1)
C(23)	5868(2)	1171(1)	2037(1)	40(1)
C(24)	4644(2)	1188(1)	2285(1)	39(1)
C(25)	4304(2)	1915(1)	2723(1)	35(1)
P(2A)	3616(4)	2964(3)	4889(2)	38(1)
C(26A)	2620(19)	1799(9)	4841(11)	31(2)
C(27A)	1821(6)	1706(3)	5501(3)	42(1)
C(28A)	1055(5)	798(3)	5433(3)	49(1)
C(29A)	1965(8)	-17(5)	5390(5)	48(1)
C(30A)	2755(17)	93(14)	4718(13)	45(2)
C(31A)	3590(14)	1071(9)	4646(6)	42(2)
P(2B)	3584(9)	2930(5)	4900(2)	41(2)
C(26B)	2720(30)	1933(13)	4869(15)	36(3)
C(27B)	2442(9)	1686(5)	5663(4)	39(2)
C(28B)	1836(7)	733(4)	5741(4)	47(2)
C(29B)	2710(9)	-30(5)	5495(5)	44(2)
C(30B)	2980(30)	150(20)	4700(20)	51(3)
C(31B)	3490(19)	994(14)	4811(7)	41(2)
P(2C)	3017(11)	3081(5)	4900(4)	40(2)
C(26C)	3221(19)	1785(16)	4904(11)	35(3)
C(27C)	3195(19)	1456(10)	5751(8)	42(3)
C(28C)	3292(17)	398(10)	5809(9)	54(3)
C(29C)	2270(40)	-40(20)	5222(16)	50(4)
C(30C)	2106(14)	1316(9)	4412(8)	43(3)
C(31C)	2180(20)	258(12)	4464(10)	49(3)

Tabelle 55: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **128b**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(1)	37(1)	21(1)	41(1)	0(1)	-1(1)	-4(1)
C(1)	42(1)	25(1)	42(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C(2)	39(1)	19(1)	45(1)	-3(1)	6(1)	-6(1)
C(3)	44(1)	25(1)	47(1)	-9(1)	12(1)	-8(1)
C(4)	38(1)	28(1)	62(1)	-12(1)	14(1)	-7(1)
C(5)	34(1)	28(1)	61(1)	-5(1)	3(1)	-4(1)
C(6)	38(1)	26(1)	50(1)	2(1)	3(1)	-4(1)
C(7)	35(1)	24(1)	47(1)	1(1)	8(1)	-4(1)
C(8)	32(1)	23(1)	46(1)	0(1)	1(1)	-4(1)

C(9)	36(1)	29(1)	53(1)	2(1)	9(1)	1(1)
C(10)	39(1)	25(1)	60(1)	1(1)	9(1)	4(1)
C(11)	43(1)	23(1)	59(1)	6(1)	9(1)	1(1)
C(12)	60(1)	29(1)	52(1)	5(1)	14(1)	1(1)
C(13)	52(1)	24(1)	50(1)	0(1)	9(1)	2(1)
C(14)	41(1)	29(1)	43(1)	-4(1)	0(1)	-2(1)
C(15)	40(1)	32(1)	51(1)	-12(1)	3(1)	0(1)
C(16)	45(1)	48(1)	55(1)	-23(1)	-2(1)	-1(1)
C(17)	51(1)	62(1)	48(1)	-18(1)	-11(1)	10(1)
C(18)	68(1)	46(1)	54(1)	-6(1)	-16(1)	14(1)
C(19)	60(1)	31(1)	53(1)	-4(1)	-11(1)	2(1)
C(20)	36(1)	22(1)	41(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
C(21)	35(1)	27(1)	49(1)	1(1)	-3(1)	-4(1)
C(22)	36(1)	31(1)	51(1)	4(1)	3(1)	4(1)
C(23)	47(1)	26(1)	46(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
C(24)	43(1)	25(1)	47(1)	-2(1)	-2(1)	-5(1)
C(25)	37(1)	25(1)	41(1)	2(1)	1(1)	-4(1)
P(2A)	32(2)	28(2)	54(2)	-3(1)	1(1)	-7(1)
C(26A)	45(4)	12(2)	35(3)	0(2)	8(2)	-9(2)
C(27A)	55(3)	33(2)	40(2)	2(2)	15(2)	3(2)
C(28A)	64(3)	34(2)	56(2)	9(2)	25(2)	1(2)
C(29A)	63(4)	31(2)	53(3)	12(2)	19(3)	1(2)
C(30A)	56(5)	25(3)	55(4)	-3(3)	11(4)	3(3)
C(31A)	51(3)	31(3)	47(4)	1(3)	19(3)	2(2)
P(2B)	73(5)	36(3)	14(1)	-3(1)	3(1)	-5(2)
C(26B)	44(5)	31(6)	35(4)	-4(4)	10(4)	4(5)
C(27B)	47(4)	31(3)	42(3)	-4(2)	16(3)	-7(3)
C(28B)	57(4)	37(3)	53(3)	1(2)	24(3)	-10(2)
C(29B)	52(4)	27(2)	55(4)	7(3)	13(3)	-4(3)
C(30B)	62(6)	35(5)	59(5)	-1(4)	14(5)	7(5)
C(31B)	47(4)	39(4)	40(4)	3(4)	14(4)	2(3)
P(2C)	57(5)	27(2)	39(3)	5(2)	11(3)	4(2)
C(26C)	45(6)	30(5)	34(5)	1(5)	13(5)	1(5)
C(27C)	54(6)	29(5)	42(5)	3(4)	1(5)	-1(5)
C(28C)	72(7)	30(5)	55(6)	10(5)	-9(6)	1(5)
C(29C)	68(7)	26(6)	58(7)	2(7)	15(7)	1(7)
C(30C)	57(5)	31(5)	41(5)	1(4)	12(5)	-7(5)
C(31C)	63(6)	31(5)	51(6)	-5(5)	9(5)	0(5)

9.17 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 128c

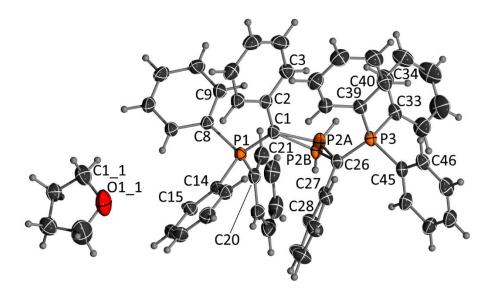


Abbildung 46: ORTEP-Darstellung von Verbindung **128c.** Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 56: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **128c.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	Х	у	Z	U(eq)
P(2A)	2559(5)	5270(9)	1725(3)	32(1)
P(2B)	2643(6)	5008(6)	1738(3)	27(1)
C(1)	2397(1)	5303(1)	2662(1)	28(1)
P(1)	2140(1)	4037(1)	3119(1)	25(1)
P(1')	4489(1)	7537(1)	1120(1)	26(1)
C(2)	2443(1)	6502(1)	3038(1)	29(1)
C(3)	1801(2)	7160(2)	2707(1)	38(1)
C(4)	1820(2)	8281(2)	3047(1)	48(1)
C(5)	2477(2)	8799(2)	3727(1)	48(1)
C(6)	3118(2)	8176(2)	4067(1)	43(1)
C(7)	3102(2)	7047(1)	3729(1)	35(1)
C(8)	892(1)	3893(1)	3741(1)	28(1)
C(9)	-201(2)	4132(1)	3499(1)	34(1)
C(10)	-1274(2)	3920(2)	3902(1)	42(1)
C(11)	-1254(2)	3487(2)	4560(1)	45(1)
C(12)	-164(2)	3289(2)	4814(1)	40(1)
C(13)	908(2)	3485(1)	4408(1)	32(1)
C(14)	3596(1)	4023(1)	3635(1)	30(1)
C(15)	3501(2)	2997(2)	3999(1)	35(1)
C(16)	4631(2)	3099(2)	4421(1)	42(1)
C(17)	5858(2)	4219(2)	4483(1)	43(1)

C(18)	5975(2)	5212(2)	4107(1)	41(1)
C(19)	4850(1)	5116(2)	3679(1)	34(1)
C(20)	1373(1)	2495(1)	2535(1)	31(1)
C(21)	8(2)	1991(2)	2254(1)	41(1)
C(22)	-608(2)	812(2)	1815(1)	51(1)
C(23)	125(2)	139(2)	1645(1)	53(1)
C(24)	1479(2)	632(2)	1915(1)	49(1)
C(25)	2111(2)	1810(2)	2361(1)	38(1)
C(26)	4290(1)	6284(1)	1581(1)	27(1)
C(27)	5515(1)	6171(1)	1855(1)	27(1)
C(28)	5478(2)	4958(1)	1922(1)	37(1)
C(29)	6637(2)	4845(2)	2155(1)	49(1)
C(30)	7889(2)	5920(2)	2336(1)	46(1)
C(31)	7951(2)	7122(2)	2277(1)	38(1)
C(32)	6794(1)	7246(1)	2047(1)	31(1)
C(33)	2976(1)	7203(1)	522(1)	33(1)
C(34)	1983(2)	7554(2)	752(1)	40(1)
C(35)	802(2)	7250(2)	304(1)	53(1)
C(36)	621(2)	6622(2)	-373(1)	67(1)
C(37)	1593(2)	6267(2)	-607(1)	70(1)
C(38)	2775(2)	6552(2)	-161(1)	49(1)
C(39)	4870(1)	9101(1)	1628(1)	29(1)
C(40)	4842(2)	10132(1)	1310(1)	38(1)
C(41)	5085(2)	11273(2)	1728(1)	47(1)
C(42)	5348(2)	11396(2)	2464(1)	46(1)
C(43)	5364(2)	10382(2)	2782(1)	40(1)
C(44)	5115(1)	9231(1)	2368(1)	32(1)
C(45)	5861(1)	7822(1)	557(1)	29(1)
C(46)	6710(2)	9025(1)	368(1)	35(1)
C(47)	7708(2)	9133(2)	-77(1)	44(1)
C(48)	7873(2)	8064(2)	-335(1)	44(1)
C(49)	7037(2)	6865(2)	-151(1)	42(1)
C(50)	6044(2)	6749(1)	294(1)	37(1)
O11	1921(2)	1269(2)	5435(1)	68(1)
C11	803(2)	1170(2)	5810(1)	51(1)
C21	443(2)	7(2)	6195(1)	42(1)
C31	1793(2)	-32(2)	6345(1)	50(1)
C41	2633(3)	703(3)	5804(2)	92(1)

Tabelle 57: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **128c**. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²	
P(2A)	27(1)	31(2)	24(1)	4(1)	2(1)	1(1)	
P(2B)	26(1)	24(1)	23(1)	4(1)	4(1)	3(1)	
C(1)	28(1)	31(1)	27(1)	8(1)	6(1)	12(1)	
P(1)	24(1)	28(1)	25(1)	7(1)	5(1)	11(1)	

P(1')	26(1)	22(1)	24(1)	5(1)	1(1)	6(1)
C(2)	27(1)	30(1)	32(1)	12(1)	12(1)	12(1)
C(3)	37(1)	41(1)	43(1)	14(1)	10(1)	21(1)
C(4)	51(1)	44(1)	63(1)	20(1)	19(1)	30(1)
C(5)	55(1)	35(1)	61(1)	9(1)	24(1)	23(1)
C(6)	50(1)	36(1)	41(1)	4(1)	15(1)	15(1)
C(7)	40(1)	32(1)	33(1)	8(1)	9(1)	15(1)
C(8)	27(1)	27(1)	29(1)	6(1)	7(1)	11(1)
C(9)	33(1)	38(1)	34(1)	12(1)	9(1)	18(1)
C(10)	38(1)	49(1)	49(1)	16(1)	16(1)	25(1)
C(11)	48(1)	49(1)	51(1)	20(1)	29(1)	28(1)
C(12)	55(1)	40(1)	35(1)	14(1)	19(1)	26(1)
C(13)	36(1)	31(1)	30(1)	8(1)	7(1)	16(1)
C(14)	26(1)	36(1)	29(1)	8(1)	5(1)	15(1)
C(15)	31(1)	40(1)	38(1)	13(1)	7(1)	18(1)
C(16)	42(1)	55(1)	40(1)	17(1)	8(1)	31(1)
C(17)	32(1)	66(1)	40(1)	9(1)	3(1)	28(1)
C(18)	26(1)	54(1)	41(1)	6(1)	6(1)	14(1)
C(19)	29(1)	40(1)	33(1)	10(1)	9(1)	14(1)
C(20)	36(1)	27(1)	27(1)	8(1)	6(1)	11(1)
C(21)	38(1)	41(1)	37(1)	4(1)	2(1)	12(1)
C(22)	49(1)	44(1)	39(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(23)	77(1)	30(1)	35(1)	3(1)	13(1)	7(1)
C(24)	79(1)	37(1)	39(1)	11(1)	20(1)	30(1)
C(25)	50(1)	36(1)	34(1)	10(1)	11(1)	22(1)
C(26)	28(1)	23(1)	25(1)	6(1)	4(1)	7(1)
C(27)	30(1)	26(1)	22(1)	5(1)	5(1)	10(1)
C(28)	35(1)	26(1)	46(1)	8(1)	2(1)	10(1)
C(29)	47(1)	32(1)	70(1)	14(1)	1(1)	20(1)
C(30)	38(1)	44(1)	60(1)	12(1)	-2(1)	21(1)
C(31)	32(1)	35(1)	43(1)	6(1)	-2(1)	10(1)
C(32)	32(1)	25(1)	32(1)	4(1)	1(1)	10(1)
C(33)	32(1)	26(1)	32(1)	7(1)	-3(1)	6(1)
C(34)	37(1)	35(1)	44(1)	7(1)	-4(1)	14(1)
C(35)	39(1)	47(1)	69(1)	6(1)	-11(1)	18(1)
C(36)	48(1)	69(1)	70(1)	-6(1)	-30(1)	20(1)
C(37)	64(1)	79(1)	48(1)	-16(1)	-24(1)	23(1)
C(38)	45(1)	52(1)	39(1)	-5(1)	-8(1)	16(1)
C(39)	28(1)	24(1)	32(1)	4(1)	2(1)	8(1)

C(40)	44(1)	29(1)	37(1)	7(1)	1(1)	14(1)
C(41)	56(1)	28(1)	56(1)	7(1)	4(1)	17(1)
C(42)	49(1)	30(1)	51(1)	-6(1)	4(1)	13(1)
C(43)	40(1)	40(1)	35(1)	-3(1)	2(1)	13(1)
C(44)	30(1)	32(1)	32(1)	5(1)	3(1)	11(1)
C(45)	29(1)	29(1)	23(1)	6(1)	2(1)	7(1)
C(46)	34(1)	32(1)	36(1)	13(1)	4(1)	10(1)
C(47)	41(1)	41(1)	48(1)	23(1)	14(1)	10(1)
C(48)	43(1)	54(1)	38(1)	18(1)	17(1)	20(1)
C(49)	50(1)	42(1)	34(1)	7(1)	15(1)	19(1)
C(50)	43(1)	30(1)	30(1)	5(1)	10(1)	9(1)
O11	58(1)	76(1)	54(1)	30(1)	11(1)	11(1)
C11	59(1)	44(1)	47(1)	11(1)	1(1)	19(1)
C21	42(1)	38(1)	41(1)	9(1)	6(1)	13(1)
C31	47(1)	50(1)	50(1)	5(1)	-3(1)	20(1)
C41	55(1)	141(3)	90(2)	50(2)	27(1)	43(2)

9.18 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 132

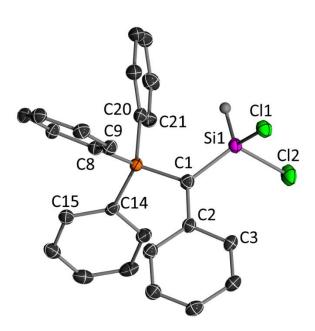


Abbildung 47: ORTEP-Darstellung von Verbindung **132**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 58: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **132.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	Х	у	Z	U(eq)
CI(1)	7610(1)	4666(1)	2914(1)	25(1)
Si(1)	7374(1)	3936(1)	4066(1)	20(1)
P(1)	4669(1)	3613(1)	4591(1)	17(1)
C(1)	6014(3)	4259(2)	4599(2)	20(1)
C(2)	5957(3)	5075(2)	5001(2)	19(1)
CI(2)	9360(1)	3955(1)	5118(1)	31(1)
C(3)	7080(3)	5606(2)	5110(2)	21(1)
C(4)	7053(3)	6372(2)	5478(2)	23(1)
C(5)	5898(3)	6646(2)	5766(2)	26(1)
C(6)	4778(3)	6136(2)	5674(2)	24(1)
C(7)	4795(3)	5367(2)	5291(2)	22(1)
C(9)	3034(3)	4519(2)	3021(2)	22(1)
C(8)	3030(3)	3874(2)	3670(2)	20(1)
C(10)	1845(3)	4700(2)	2247(2)	25(1)
C(11)	644(3)	4247(2)	2115(2)	24(1)
C(12)	637(3)	3596(2)	2743(2)	24(1)
C(13)	1826(3)	3402(2)	3510(2)	22(1)
C(14)	4423(3)	3543(1)	5860(2)	18(1)
C(15)	3146(3)	3406(2)	6066(2)	22(1)
C(16)	3096(3)	3337(2)	7072(3)	26(1)
C(17)	4290(4)	3409(2)	7871(2)	29(1)
C(18)	5567(3)	3553(2)	7671(2)	27(1)
C(19)	5636(3)	3621(2)	6677(2)	23(1)
C(20)	4987(3)	2601(2)	4241(2)	20(1)
C(21)	5678(3)	2060(2)	4984(2)	24(1)
C(22)	5891(3)	1286(2)	4707(3)	28(1)
C(23)	5420(3)	1044(2)	3705(3)	29(1)
C(24)	4736(3)	1578(2)	2961(3)	29(1)
C(25)	4511(3)	2358(2)	3222(2)	26(1)

Tabelle 59: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **132.** Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U33	U ²³	U ¹³	U ¹²
CI(1)	25(1)	30(1)	22(1)	2(1)	8(1)	2(1)
Si(1)	16(1)	20(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
P(1)	15(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	17(1)	19(1)	23(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(2)	16(1)	21(1)	18(1)	1(1)	2(1)	1(1)
CI(2)	18(1)	45(1)	28(1)	5(1)	2(1)	7(1)
C(3)	19(1)	21(1)	20(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(4)	22(2)	21(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)

C(5)	29(2)	18(1)	27(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(6)	23(1)	22(1)	28(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(7)	21(1)	20(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(9)	21(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(8)	20(1)	19(1)	22(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
C(10)	27(2)	22(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
C(11)	20(1)	26(1)	23(1)	-3(1)	0(1)	4(1)
C(12)	18(1)	26(1)	26(1)	-5(1)	3(1)	-1(1)
C(13)	19(1)	20(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(14)	18(1)	15(1)	21(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
C(15)	22(1)	20(1)	25(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
C(16)	32(2)	22(1)	30(2)	-2(1)	16(1)	-1(1)
C(17)	42(2)	22(1)	23(1)	-3(1)	12(1)	0(1)
C(18)	33(2)	24(1)	21(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
C(19)	22(1)	23(1)	23(1)	-4(1)	3(1)	-2(1)
C(20)	17(1)	21(1)	23(1)	-3(1)	6(1)	-4(1)
C(21)	25(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
C(22)	31(2)	24(1)	33(2)	2(1)	13(1)	4(1)
C(23)	28(2)	20(1)	43(2)	-9(1)	16(1)	-3(1)
C(24)	24(2)	32(1)	32(2)	-13(1)	9(1)	-4(1)
C(25)	24(1)	29(1)	25(1)	-5(1)	7(1)	-1(1)

9.19 Kristallographische Details zur Molekülstruktur von 138

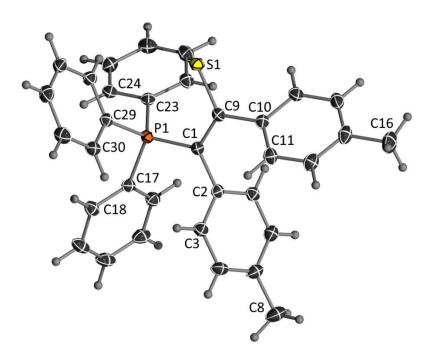


Abbildung 48: ORTEP-Darstellung von Verbindung **138**. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 60: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung **138.** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij Tensors.

	х	у	Z	U(eq)
P(1)	5838(1)	6765(1)	3432(1)	15(1)
S(1)	4303(1)	6691(1)	1981(1)	20(1)
C(1)	6503(1)	6683(1)	2772(1)	17(1)
C(2)	7780(1)	6502(1)	2936(1)	17(1)
C(3)	8560(1)	7394(1)	3240(1)	21(1)
C(5)	10181(1)	6073(2)	3273(1)	24(1)
C(4)	9743(1)	7181(2)	3403(1)	25(1)
C(6)	9403(1)	5178(1)	2975(1)	23(1)
C(7)	8221(1)	5397(1)	2805(1)	20(1)
C(8)	11463(1)	5839(2)	3435(1)	34(1)
C(9)	5774(1)	6645(1)	2135(1)	18(1)
C(10)	6277(1)	6551(1)	1555(1)	18(1)
C(11)	7140(1)	7332(1)	1476(1)	22(1)
C(12)	7594(1)	7234(2)	931(1)	26(1)
C(13)	7218(1)	6330(2)	460(1)	26(1)
C(14)	6363(1)	5552(2)	540(1)	26(1)
C(15)	5883(1)	5667(1)	1075(1)	22(1)

C(16)	7738(2)	6202(2)	-121(1)	38(1)
C(17)	6981(1)	6716(1)	4203(1)	18(1)
C(18)	7231(1)	7649(1)	4665(1)	22(1)
C(19)	8136(1)	7528(2)	5237(1)	28(1)
C(20)	8786(1)	6482(2)	5353(1)	30(1)
C(21)	8525(1)	5535(2)	4904(1)	27(1)
C(22)	7625(1)	5650(1)	4332(1)	22(1)
C(23)	5004(1)	5449(1)	3523(1)	18(1)
C(24)	4542(1)	5391(1)	4070(1)	20(1)
C(25)	3954(1)	4371(1)	4178(1)	22(1)
C(26)	3825(1)	3406(1)	3746(1)	26(1)
C(27)	4304(1)	3448(1)	3208(1)	25(1)
C(28)	4896(1)	4464(1)	3095(1)	21(1)
C(30)	5508(1)	9228(1)	3511(1)	21(1)
C(29)	4980(1)	8099(1)	3433(1)	18(1)
C(31)	4840(1)	10257(1)	3490(1)	27(1)
C(32)	3653(1)	10166(2)	3380(1)	26(1)
C(33)	3122(1)	9048(1)	3295(1)	23(1)
C(34)	3782(1)	8014(1)	3322(1)	20(1)

Tabelle 61: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å2 x 103) für Verbindung **138.** Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi 2[h2a\cdot 2U11+...+2hka\cdot b\cdot U12]$.

	U ¹¹	U ²²	U33	U ²³	U ¹³	U12
P(1)	15(1)	17(1)	13(1)	0(1)	3(1)	0(1)
S(1)	16(1)	28(1)	16(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(1)	17(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(2)	18(1)	22(1)	13(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(3)	21(1)	20(1)	21(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(5)	18(1)	32(1)	23(1)	7(1)	6(1)	2(1)
C(4)	20(1)	28(1)	25(1)	1(1)	3(1)	-6(1)
C(6)	24(1)	24(1)	22(1)	3(1)	9(1)	4(1)
C(7)	21(1)	20(1)	17(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(8)	19(1)	44(1)	38(1)	9(1)	7(1)	2(1)
C(9)	20(1)	16(1)	17(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(10)	20(1)	20(1)	15(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(11)	28(1)	20(1)	21(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C(12)	29(1)	26(1)	26(1)	6(1)	12(1)	3(1)
C(13)	30(1)	32(1)	18(1)	4(1)	9(1)	10(1)
C(14)	27(1)	31(1)	19(1)	-5(1)	3(1)	7(1)
C(15)	20(1)	25(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(16)	43(1)	51(1)	26(1)	1(1)	18(1)	9(1)
C(17)	17(1)	23(1)	15(1)	2(1)	4(1)	-2(1)

		17(1)	0(1)	6(1)	-4(1)
32(1)	32(1)	17(1)	0(1)	3(1)	-11(1)
23(1)	43(1)	19(1)	6(1)	-1(1)	-7(1)
20(1)	35(1)	24(1)	8(1)	4(1)	3(1)
20(1)	26(1)	19(1)	1(1)	4(1)	0(1)
16(1)	18(1)	17(1)	2(1)	2(1)	1(1)
19(1)	21(1)	18(1)	0(1)	4(1)	0(1)
21(1)	25(1)	22(1)	5(1)	6(1)	1(1)
26(1)	19(1)	30(1)	4(1)	6(1)	-3(1)
31(1)	19(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
22(1)	20(1)	18(1)	0(1)	4(1)	2(1)
20(1)	22(1)	21(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
19(1)	19(1)	14(1)	1(1)	4(1)	2(1)
29(1)	18(1)	30(1)	0(1)	5(1)	0(1)
28(1)	23(1)	27(1)	-1(1)	6(1)	7(1)
20(1)	28(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
20(1)	22(1)	20(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
	23(1) 20(1) 20(1) 16(1) 19(1) 21(1) 26(1) 31(1) 22(1) 20(1) 19(1) 29(1) 28(1) 20(1)	23(1) 43(1) 20(1) 35(1) 20(1) 26(1) 16(1) 18(1) 19(1) 21(1) 21(1) 25(1) 26(1) 19(1) 31(1) 19(1) 22(1) 20(1) 20(1) 22(1) 19(1) 19(1) 29(1) 18(1) 28(1) 23(1) 20(1) 28(1)	23(1) 43(1) 19(1) 20(1) 35(1) 24(1) 20(1) 26(1) 19(1) 16(1) 18(1) 17(1) 19(1) 21(1) 18(1) 21(1) 25(1) 22(1) 26(1) 19(1) 30(1) 31(1) 19(1) 24(1) 22(1) 20(1) 18(1) 20(1) 22(1) 21(1) 19(1) 19(1) 14(1) 29(1) 18(1) 30(1) 28(1) 23(1) 27(1) 20(1) 28(1) 22(1)	23(1) 43(1) 19(1) 6(1) 20(1) 35(1) 24(1) 8(1) 20(1) 26(1) 19(1) 1(1) 16(1) 18(1) 17(1) 2(1) 19(1) 21(1) 18(1) 0(1) 21(1) 25(1) 22(1) 5(1) 26(1) 19(1) 30(1) 4(1) 31(1) 19(1) 24(1) -1(1) 22(1) 20(1) 18(1) 0(1) 22(1) 22(1) 1(1) 1(1) 19(1) 19(1) 14(1) 1(1) 29(1) 18(1) 30(1) 0(1) 28(1) 23(1) 27(1) -1(1) 20(1) 28(1) 22(1) -1(1)	23(1) 43(1) 19(1) 6(1) -1(1) 20(1) 35(1) 24(1) 8(1) 4(1) 20(1) 26(1) 19(1) 1(1) 4(1) 16(1) 18(1) 17(1) 2(1) 2(1) 19(1) 21(1) 18(1) 0(1) 4(1) 21(1) 25(1) 22(1) 5(1) 6(1) 26(1) 19(1) 30(1) 4(1) 6(1) 31(1) 19(1) 24(1) -1(1) 4(1) 22(1) 20(1) 18(1) 0(1) 4(1) 20(1) 22(1) 21(1) 1(1) 4(1) 19(1) 19(1) 14(1) 1(1) 4(1) 29(1) 18(1) 30(1) 0(1) 5(1) 28(1) 23(1) 27(1) -1(1) 6(1) 20(1) 28(1) 22(1) -1(1) 6(1)