

Stabilisierung und Reaktivität carbenoider Verbindungen



Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von
Sebastian Molitor
aus Zimmern

Würzburg, 2016

Eingereicht am: 07.06.2016

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner
2. Gutachter: Prof. Dr. Dietmar Stalke

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Viktoria Däschlein-Gessner
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
4. Prüfer: Prof. Dr. Bernd Engels
5. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Lehmann

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 19.08.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für meine Familie

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von April 2013 bis April 2016 unter Anleitung von *PD Dr. Viktoria Däschlein-Gessner* am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt. Einige Ergebnisse der vorliegenden Facharbeit wurden bereits in folgenden naturwissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlicht:

- 1) S. Molitor, V. H. Gessner*
Reactivity of Silyl-substituted Li/Cl-Carbenoids towards Lewis-Base Adducts of BH₃
Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 11858–11862.
- 2) S. Molitor, K.-S. Feichtner, C. Kupper, V. H. Gessner*
Substitution Effects on the Formation of T-Shaped Palladium Carbene and Thioketone Complexes from Li/Cl-Carbenoids
Chem. Eur. J. **2014**, *20*, 10752–10762.
- 3) S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner*
Selective Dehydrocoupling of Phosphines by Lithium Chloride Carbenoids
J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 15517–15520.
- 4) S. Molitor, V. H. Gessner*
Lithium Chloride Carbenoids in Bond Activation Reactions
Synlett **2015**, *26*, 861–865.
- 5) S. Molitor, C. Schwarz, V. H. Gessner*
Mono- and Bis-Cyclometalated Palladium Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity
Organometallics **2016**, *35*, 159–167.
- 6) S. Molitor, V. H. Gessner*
Alkali Metal Halide Carbenoids: A Case of Higher Stability of Heavier Congeners
Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, DOI: 10.1002/anie.201601356.
- 7) S. Molitor, C. Mahler, V. H. Gessner*
Synthesis and Solid State Structures of Gold(I)Complexes of Diphosphines
New J. Chem. **2016**, DOI: 10.1039/c6nj00786d.
- 8) S. Molitor, V. H. Gessner*
Taming metal fluoride carbenoids
Manuskript in Erstellung
- 9) S. Molitor, V. H. Gessner*
Alkali metal chloride and bromide carbenoids: A structural survey
Manuskript in Erstellung

DANKSAGUNG:

Zunächst möchte ich mich bei meiner Doktormutter *Dr. Viktoria Däschlein-Gessner* bedanken, dass ich nach einem Forschungspraktikum und der Masterarbeit die Möglichkeit hatte meine Promotion in deinem Arbeitskreis durchzuführen. Vielen Dank für deine stets offene Art und Tür, um die Chemie der Carbenoide und deren Spektren zu entschlüsseln. Ich möchte mich zudem für das Anfertigen der theoretischen Rechnungen und die Einführung in die Welt der Kristallographie bei Dir bedanken und hier besonders für die Hilfestellung bei auftretenden Problemen. Vielen Dank auch für alles was über den Laboralltag hinausgeht, die lustigen Ausflüge auf den Weihnachtsmarkt, die Möglichkeit an zahlreichen nationalen sowie internationalen Tagungen teilzunehmen und nicht zuletzt die gesunde Rivalität zwischen einem Fan des FC Bayern München und einem Fan von Borussia Dortmund, die nicht unbedingt immer auf legale Weise ausgetragen wurde.

Ein herzliches Dankeschön gilt dem gesamten AK Gessner, den aktuellen Mitgliedern *Kai-Stephan Feichtner*, *Thorsten Scherpf* und *Lennart Scharf* für Anregungen und Diskussionen. Gleichzeitig möchte ich mich auch noch bei meinem Praktikanten und Bachelor-Studenten *Christopher Schwarz* bedanken, der auch einen nicht unerheblichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Mein Dank geht auch an die ehemaligen Mitglieder *Felix Lindl* für die montäglichen Fußballdiskussionsrunden, egal ob über den FC Bayern München oder den SV Zimmern und *Regina Wirth*, deren lustige Sprüche (Regina Classics) doch immer ein Lächeln hervorgerufen haben und den Laboralltag sehr angenehm gemacht haben. Nicht zu vergessen ist *Dr. Julia Weismann (geb. Becker)*, die immer ein offenes Ohr hatte und mit der man sowohl über chemische Probleme als auch über ganz alltägliche Dinge reden konnte. Ich hoffe zudem, dass ich Dir in ein paar Jahren die besten Eisdieleen Deutschlands aufzählen kann und du mich im Gegenzug zu einem leckeren Eisbecher einladen wirst.

Herzlichen Dank auch an *Prof. Dr. Holger Braunschweig*, sowie an den gesamten AK Braunschweig für das Bereitstellen von Chemikalien. Ich möchte mich zudem beim Sekretariat mit *Birgit Vogel-Zepke*, *Sabine Timmroth* und *Cornelia Walter* und unserem X-Ray Gott *Dr. Krzysztof Radacki* für die Hilfe bei der ein oder anderen Kristallstruktur bedanken.

Ein großes Dankeschön geht an die Elementaranalyse an *Sabine Timmroth & Lieselotte Michels*, die doch die ein oder andere Probe mehr messen mussten. Desweiteren gilt ein großes Dankeschön sowohl *Christoph Mahler* für die Messungen der hochaufgelösten Massenspektren

als auch an die NMR-Abteilung um *Dr. Rüdiger Bertermann* und speziell *Marie-Luise Schäfer*, die großes Durchhaltevermögen und Ehrgeiz bei den unzähligen VT-NMR Messungen gezeigt hat.

Ich möchte mich zudem noch bei der Zentralwerkstatt bei *Wolfgang Obert, Alois Ruf & Manfred Reinhart* als auch bei unserem Glasbläser *Berthold Fertig* für Reparaturarbeiten jeglicher Art und die kleinen Plaudereien zwischendurch bedanken.

Vielen Dank auch an meine Familie & Verwandten, speziell meinen Eltern *Dieter & Rita* und meinem Bruder *Benedikt*, die mich zu diesem Studium ermutigt und immer unterstützt haben, auch wenn man etwas geknickt von Klausuren oder dem Laboralltag nach Hause gekommen ist.

Zuletzt möchte ich der wichtigsten Person in meinem Leben Danke sagen, DANKE für die letzten Jahre mit dir, für deine unermüdliche Unterstützung in allen Lebenslagen, für manche schlechte Laune nach Feierabend, die du ertragen musstest, für deine Aufmunterungen, einfach nur DANKE dass es dich gibt und du meine Frau bist, liebe *Milena*.

INHALTSVERZEICHNIS:

1	Einleitung	1
1.1	Entwicklung der Chemie der Carbenoide	1
1.2	Darstellung, Stabilität und Eigenschaften von Carbenoiden	3
1.3	Reaktivität von Carbenoiden	13
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	20
3	Ergebnisse und Diskussion	22
3.1	Thermische Stabilität und Eigenschaften von Carbenoiden	22
3.1.1	<i>Silyl-substituierte Carbenoide</i>	22
3.1.2	<i>Bis(thiophosphoryl)-substituierte Carbenoide</i>	46
3.2	Reaktivität gegenüber elementorganischen Verbindungen	63
3.2.1	<i>Aktivierung der B–H-Bindung</i>	63
3.2.2	<i>Carbenoid-vermittelte Dehydrokupplung von sekundären Phosphanen</i>	69
3.2.3	<i>Versuchte Umsetzungen der Carbenoide mit anderen elementorganischen Verbindungen</i>	79
3.2.4	<i>Reaktivität der Tetraaryldiphosphane</i>	81
3.3	Reaktivität Silyl-substituierter Carbenoide gegenüber Übergangsmetallverbindungen	91
3.3.1	<i>Substituenteneinflüsse in Carbenoiden bei der Synthese von Carbenkomplexen</i>	91
3.3.2	<i>Reaktivität der Palladium-Carbenkomplexe</i>	100
3.3.3	<i>Alternativer Syntheseweg zu Carbenkomplexen via oxidativer Addition</i>	102
4	Zusammenfassung und Ausblick	117
4	Summary and Outlook	128
5	Experimenteller Teil	138
5.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen und analytische Methoden	138
5.2	Synthesevorschriften	140
6	Literaturverzeichnis	201
7	Anhang	213

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS:

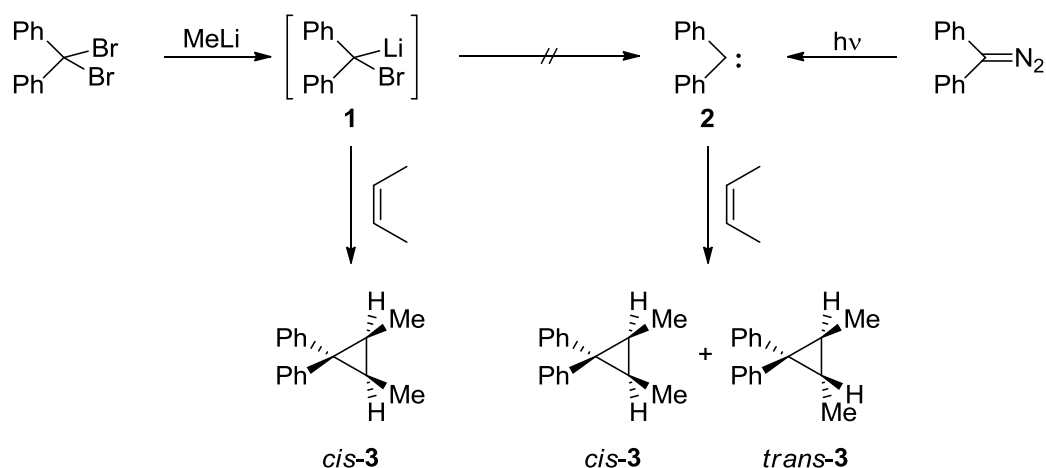
Å	Ångström	Hz	Hertz
Abb.	Abbildung	IGLO	Individual Gauge for Localized Orbitals
Ac	Acetyl	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> Propyl
APCI	atmospheric pressure chemical ionization	J	Joule
Äq.	Äquivalent	k	Kilo
Ar	Arylrest	K	Kelvin
ber.	berechnet	Kat.	Katalysator
br	breit	KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl	L	beliebiger Ligand
bzw.	beziehungsweise	LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazan
cal	Kalorien	<i>m</i>	meta
<i>cis</i>	auf der gleichen Seite liegend	M	mol·L ⁻¹
COD	1,5-Cyclooctadien	MAI	metal assisted ionization
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	Me	Methyl
<i>p</i> -Cymol	4-Isopropyltoluol	min	Minuten
δ	chemische Verschiebung	MHz	Megahertz
Δ	Delta, Differenz	mmol	Millimol
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)/ Abstand	μmol	Mikromol
dipp	Diisopropylphenyl	<i>m/z</i>	Massenspektrometrie: Verhältnis Masse zu Ladung
dd	Dublett von Dubletts	HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
dt	Dublett von Triplets	NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazan
DCM	Dichlormethan	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>o</i>	ortho
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid	<i>p</i>	para
ESI	Elektronenspray-Ionisation	Pent	<i>n</i> -Pentan
Et	Ethyl	Ph	Phenyl
Et ₂ O	Diethylether	pm	Pikometer
exp.	experimentell	PMDTA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentamethyldiethylentriamin
g	Gramm	ppm	parts per million
°C	Grad Celsius	pt	Pseudotriplett
ggf.	gegebenenfalls	Py	Pyridin
h	Stunden	q	Quartett
Hal	Halogen	quant.	quantitativ
Hex	<i>n</i> -Hexan	R	beliebiger Rest
HSAB	hard and soft (Lewis) acids and bases	RT	Raumtemperatur (20 °C)
HV	Hochvakuum	s.o.	siehe oben
		s.u.	siehe unten
		t	Triplett

T _D	Zersetzungstemperatur
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> Butyl
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TMEDA	<i>N,N</i> -Tetramethyl- ethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl-
Tol	Toluol
TON	Turn-Over-Number
<i>trans</i>	auf der gegenüberliegenden Seite
UHV	Ultrahochvakuum
vgl.	vergleiche
VT-NMR	variable temperature NMR
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

1 Einleitung

1.1 Entwicklung der Chemie der Carbenoide

Die Substanzklasse der Carbenoide ist innerhalb der Chemie ein noch relativ junges Forschungsfeld. So erwarteten *G. L. Closs* und *L. E. Closs* sicherlich nicht, dass sie 1962 mit ihren Arbeiten auf dem Gebiet der Carbene den Weg zu dieser neuen Substanzklasse ebneten würden. Als sie auf der Suche nach einer Syntheseroute zu Diphenylcarben **2** waren, zeigte sich, dass durch die Umsetzung von Diphenyldibrommethan mit Methyllithium die intermediär gebildete Spezies **1** stereoselektiv mit (*Z*)-2-Buten zum entsprechenden *cis*-Cyclopropan **3** reagiert (Schema 1.1.1).^[1] Im Gegensatz dazu ergab die photolytische Erzeugung von Carben **2** aus der entsprechenden Diazomethanverbindung eine Mischung aus *cis*- und *trans*-**3**. Dies zeigte, dass es sich bei der intermediär gebildeten Spezies nicht um ein freies Carben handeln kann. *Closs et al.* postulierten daraufhin, dass diese Reaktivität auf die Komplexbildung des Carbens durch Lithiumbromid und der Bildung eines energieärmeren "carbenoiden" Moleküls zurückzuführen sei. Closs selbst sprach 1964 zum ersten Mal von Carbenoiden, als er die Synthese von Cyclopropanen aus Benzylidibromid untersuchte.^[2]



Schema 1.1.1. Vergleich der Cyclopropanierung von (*Z*)-2-Buten über eine Carbenoid- und Carbenroute.

Im Allgemeinen sind Carbenoide Moleküle, die eine Carben-artige Reaktivität aufweisen (s.o.), jedoch nicht unbedingt als solche vorliegen. Diese Arbeit befasst sich mit s-Block-Metallcarbenoiden, d.h. Molekülen, die am metallierten Kohlenstoffatom auch eine Abgangsgruppe tragen und durch die entsprechende Salzeliminierung das freie Carben erzeugen können (Abb. 1.1.1). Durch ihre ambiphile Eigenschaft gelangte die Substanzklasse der Carbenoide immer mehr in den Fokus der Wissenschaft, da ihre elektrophile Reaktivität bislang nur den freien Carbenen vorbehalten war. Diese Verbindungen galten aufgrund ihres Elektronensextetts lange Zeit als hochreaktive Reaktionsintermediate. Doch als es schließlich der Gruppe um *Bertrand* gelang, das erste Carben zu isolieren^[3] und *Arduengo* 1991 N-heterocyclische Carbene (NHC's) erzeugte, die sogar in Flaschen abgefüllt werden können,^[4] eröffnete sich der Weg zu neuen Forschungsgebieten. So war es beispielsweise nun möglich

Carbene gezielt als Liganden in der Übergangsmetallchemie oder in Katalysatoren in der Organokatalyse^[5] oder gar zur Stabilisierung hochreaktiver Verbindungen^[6] und Aktivierung kleine Moleküle wie CO, P₄, NH₃ oder H₂ einzusetzen.^[7]

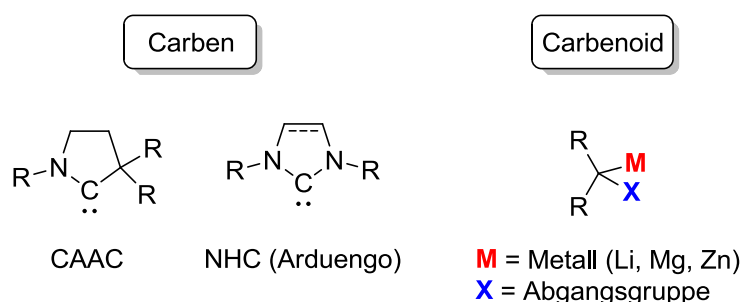
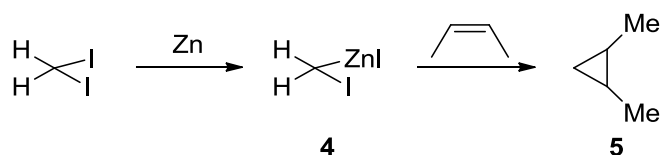


Abb. 1.1.1. Vergleich von Carbenen und Carbenoiden.

Den Grundstein der Carbenoidchemie legten – noch vor der Einführung des Begriffs Carbenoid – Arbeiten von *Simmons* und *Smith* im Jahr 1959. Sie entdeckten, dass die Umsetzung von Diiodmethan mit elementarem Zink und (*Z*)-2-Buten selektiv zum entsprechenden Cyclopropan führte (Schema 1.1.2).^[8] Derartige Cyclopropanierungsreaktionen stellen bis heute die häufigste Anwendung von Carbenoiden dar. Die Fähigkeit von Carbenoiden stereoselektiv Cyclopropanierungsreaktionen einzugehen, belegte, in Analogie zu Carbenen, den ambiphilen Charakter dieser Verbindungsklasse. Zwar gab es in der Folgezeit auch Reaktivitätsstudien, die sich den carbanionischen Charakter zunutze machten, doch das Faszinierendste für die Forscher stellte die weitaus interessantere elektrophile Natur dar, die sie von einfachen Metallorganyleen unterscheidet. Obwohl sich die meisten Untersuchungen mit der Cyclopropanierung beschäftigten, konnten auch C–H-Aktivierungsreaktionen oder 1,2-Alkyl/Aryl-Wanderungen in β -Aryl-substituierten Vinylhalogeniden in der sogenannten Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung den elektrophilen Charakter bestätigen.^[9] Eine breitere Anwendung von Carbenoiden blieb jedoch bis ins 21. Jahrhundert stark eingeschränkt, da diese Verbindungen, abhängig vom Metall und der Abgangsgruppe, häufig thermisch instabil sind und sich meistens bei Temperaturen über $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzen.



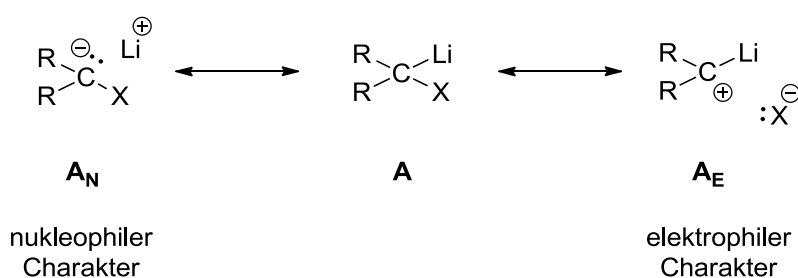
Schema 1.1.2. Cyclopropanierungsreaktion nach Simmons und Smith.

Mit der Struktur der Carbenoide beschäftigten sich verschiedene Arbeitsgruppen ab den späten 70er Jahren, insbesondere mit *in situ* generierten Carbenoiden und mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen. Hierbei gelang es vor allem *Schleyer et al.* mit ihren Ergebnissen bezüglich der Struktur und Reaktivität der simplen und hochreaktiven Carbenoide

LiCH_2X ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SH}$) einen wichtigen Beitrag auf diesem Forschungsfeld zu leisten.^[10] *Seebach et al.* trugen mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung entscheidend zu einem besseren Verständnis dieser Verbindungen bei.^[11] Die erste Isolierung und kristallographische Strukturaufklärung eines Carbenoids wurde 1989 von *Harder et al.* anhand eines Li/OR-Systems realisiert,^[12] die eines Li/Cl-Carbenoids 1993 von *Boche et al.*^[13] Diese Verbindungen erwiesen sich jedoch ebenfalls als sehr temperaturempfindlich, weshalb weiterhin die Anwendung von isolierten Carbenoiden verschlossen blieb. Erst 2007 gelang es *Le Floch et al.* das erste bei Raumtemperatur stabile Li/Cl-Carbenoid zu synthetisieren.^[14] Die vorliegende Arbeit konzentriert sich vor allem auf die Eigenschaften und Reaktivität von Alkalimetall-Carbenoiden. Während analog zu den Lithium-Systemen auch weiterhin Fortschritte im Bereich der stabileren Magnesium- und Zinkcarbenoide gemacht wurden, wird daher im Folgenden verstärkt auf die Chemie der Lithiumverbindungen eingegangen.

1.2 Darstellung, Stabilität und Eigenschaften von Carbenoiden

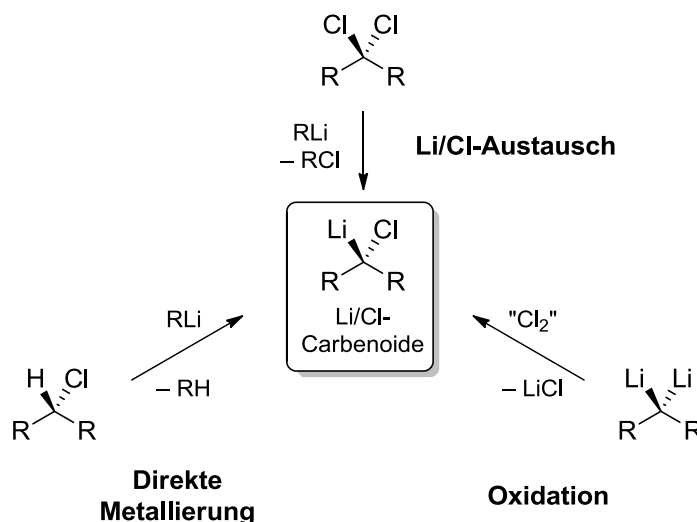
Bei Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen eines Lithiumcarbenoids (Schema 1.2.1) fällt der besondere amphiphile Charakter der Substanzklasse sofort auf. Sowohl das metallierte Kohlenstoffatom als auch die Abgangsgruppe X sorgen dafür, dass Carbenoide als Elektrophile und Nucleophile reagieren und deshalb eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsmuster aufweisen können. Hierbei wird die Nucleophilie der Carbenoide maßgeblich durch das Metall und den Charakter der Kohlenstoff-Metall-Bindung bestimmt. Je härter das Metallkation bzw. je ionischer die Bindung ist, desto reaktiver die Carbenoide. In der Reihe $\text{Zn} < \text{Mg} < \text{Li}$ stellen die Lithiumcarbenoide im Allgemeinen die reaktivsten Vertreter dar. Während auf der Metallseite typischerweise Li, Mg und Zn zum Einsatz kommen, dienen insbesondere Halogenide und Alkoxygruppen als Abgangsgruppen X zur Realisierung des carbenoiden Charakters.



Schema 1.2.1. Nucleophiler und elektrophiler Charakter eines Carbenoids **A**.

Generell gibt es drei Möglichkeiten zur Darstellung von Carbenoiden: 1) Durch Deprotonierung der einfach halogenierten Ausgangsverbindung; 2) durch Li/Cl-Austauschreaktion oder 3) durch milde Oxidation einer zweifach metallierten Vorstufe (Schema 1.2.2). Letztere wurde erst 2007 von *Le Floch* mittels der Umsetzung eines Methandiids mit Hexachlorethan realisiert. Aufgrund der limitierten Anzahl an gut zugänglichen Methandiiden ist dieser Syntheseweg jedoch stark

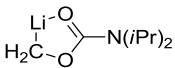
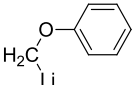
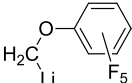
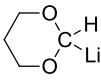
eingeschränkt. Deshalb bleibt bis heute die direkte Metallierung bzw. der Li/Cl-Austausch das Mittel der Wahl um Carbenoide zu erzeugen.



Schema 1.2.2. Darstellungsmöglichkeiten der Li/Cl-Carbenoide.

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität und der damit einhergehenden hohen Reaktivität von Carbenoiden beschränkten sich erste Untersuchungen zu deren Eigenschaften und Struktur auf *in situ* erzeugte Lithium-Carbenoide. Mithilfe der NMR-Spektroskopie und der Unterstützung durch quantenchemische Rechnungen wurde der carbenoide Charakter solcher Verbindungen untersucht. Die Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten *Seebach et al.* zu Beginn der 1980er Jahre.^[11] Sie fanden heraus, dass das ¹³C-NMR-Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms relativ zur protonierten Vorstufe im Falle von Li/Hal-Carbenoiden stark entschirmt ist, was zu einer Verschiebung des Signals um bis zu $\Delta\delta_{\text{C}} = 280$ ppm Richtung Tieffeld – analog zu Carbenen – führt. Bei der Betrachtung von Li/OR-Carbenoiden lässt sich der gleiche Trend beobachten, jedoch ist dieser im Vergleich zu den Li/Hal-Carbenoiden bei weitem nicht so stark ausgeprägt. Die Verschiebungen einiger Lithium-Carbenoide sind in Tabelle 1.2.1 gezeigt. Während bspw. bei Chloroform ($\Delta\delta_{\text{C}} = 65.9$ ppm), Bromoform ($\Delta\delta_{\text{C}} = 142.5$ ppm) oder Iodoform ($\Delta\delta_{\text{C}} = 280$ ppm) eine sehr große Tieffeldverschiebung auftritt, liegt der Effekt im Falle der Li/OR-Carbenoide im Bereich von $\Delta\delta_{\text{C}} = 7 - 40$ ppm,^[15] was den höheren carbenoiden Charakter der Li/Hal-Vertreter unterstreicht. In Analogie zum lithiierten Dichlormethan (Eintrag 2) wird der Effekt der Tieffeldverschiebung auch bei Acetalen (Eintrag 9) größer.

Tabelle 1.2.1. Übersicht über die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des carbenoiden Kohlenstoffs in Lithium-Carbenoiden und ihr Vergleich ($\Delta\delta$) mit den jeweiligen protonierten Vorstufen.

Eintrag	Carbenoid	δ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
1	LiCH_2Cl	57.9	32.3
2	LiCHCl_2	105.5	50.0
3	LiCCl_3	145.9	65.9
4	LiCBr_3	152.2	142.5
5	LiCl_3	142.0	280.0
6		67.3	7.0
7		74.5	19.7
8		92.2	29.9
9		134.8	40.0

Durch quantenchemische Berechnungen mithilfe der IGLO-Methode,^[16] die die Möglichkeit gibt Molekülorbitale einer Verbindung zu lokalisieren, konnten die experimentell gefundenen ^{13}C -NMR-Verschiebungen sehr gut wiedergegeben werden.^[11,17,18,19] Doch was ist der Grund für eine Entschirmung des ^{13}C -NMR-Signals? Es steht ohne Zweifel fest, dass das carbenoide Kohlenstoffatom eine negative Partialladung trägt, was für eine Abschirmung sprechen würde.^[20] Quantenchemische Rechnungen konnten jedoch zeigen, dass die Polarisierung der C–X-Bindung infolge der Metallierung zur Entschirmung führt. Dadurch besitzen die Moleküle ein niedrig liegendes $\sigma^*_{\text{C-X}}$ und ein hoch liegendes $\sigma_{\text{C-Li}}$ -Orbital.

Ein weiterer Indikator für den carbenoiden Charakter ist neben der ^{13}C -NMR-Verschiebung die $^{13}\text{C}^6\text{Li}$ -Kopplungskonstante. Während die $^1J_{\text{CH}}$ und $^1J_{\text{CC}}$ -Kopplungskonstanten zu den Atomen, die an das Carbenoid-Kohlenstoffatom gebunden sind, durch die Lithiierung kleiner werden, bleibt die $^{13}\text{C}^6\text{Li}$ -Kopplungskonstante strukturunabhängig mit etwa 17 Hz gleich groß.^[11] Das lässt sich durch die Eigenschaft der Metall-Kohlenstoff-Bindung erklären, die einen erhöhten s-Charakter besitzt, was zu einer Erniedrigung des s-Charakters der restlichen Bindungen und der 1J -Kopplungskonstanten zu den Nachbaratomen führt (Abb. 1.2.1). Bei der Lithiierung von Dichlormethan lässt sich beispielsweise eine Erniedrigung der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante von 178 Hz auf 110 Hz feststellen. Bei Zink- bzw. Magnesiumcarbenoiden konnten keine analogen Beobachtungen gemacht werden. Durch deren kovalenteren Charakter und des damit einhergehenden höheren p-Charakters der Metall-Kohlenstoff-Bindung sind die ^{13}C -NMR-Signale der carbenoiden Kohlenstoffatome dieser Verbindungen häufig auch gegenüber der protonierten Vorstufe hochfeldverschoben.^[21]

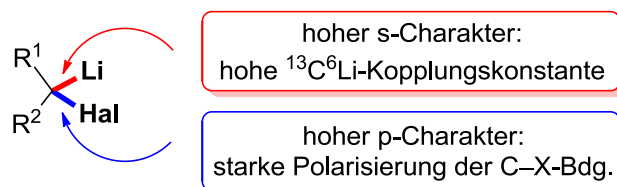
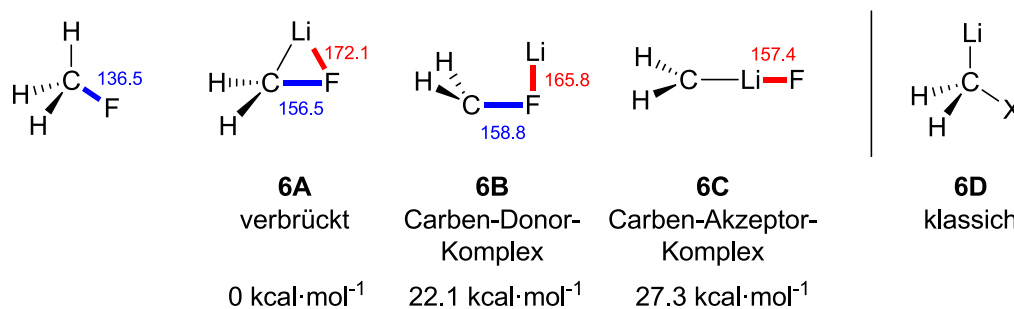


Abb. 1.2.1. NMR-Eigenschaften von Carbenoiden.

Zeitgleich zur Untersuchung von Carbenoiden mittels NMR-Spektroskopie fanden die ersten strukturellen Untersuchungen auf Basis quantenchemischer Berechnungen statt. Die Arbeitsgruppe um *Schleyer* befasste sich hier insbesondere mit den einfachen Carbenoiden LiCH_2X bzw. LiCHX_2 .^[10] Durch die Berechnung der verschiedenen Isomere des einfachen LiCH_2F -Carbenoids konnten sie zeigen, dass das verbrückte Lithium-Isomer **6A**, bei dem das Lithium sowohl an das Kohlenstoff- als auch an das Fluoratom gebunden ist, die stabilste Struktur im Vergleich zu alternativen Anordnungen wie dem Carben-Donor-Komplex **6B** und dem Carben-Akzeptor-Komplex **6C** ist (Abb. 1.2.2). Eine klassische Struktur mit $\text{Li}-\text{C}$ -, aber ohne $\text{Li}-\text{X}$ -Kontakt wurde für Fluorcarbenoide aufgrund der starken $\text{Li}-\text{F}$ -Wechselwirkung nicht gefunden, jedoch für andere M/X -Kombinationen beobachtet. Das auffälligste Strukturmerkmal in Carbenoiden ist die Verlängerung der $\text{C}-\text{X}$ -Bindung, z.B. um $\Delta d = 20$ pm von 136.5 pm im Fluormethan auf 156.5 pm in **6A**. Diese Beobachtung wurde später meistens auch experimentell bestätigt (s.u.) und ist charakteristisch für Carbenoide. Bei der Berechnung von LiCHF_2 bzw. LiCH_2OH , was ein gutes Modell für Li/OR -Carbenoide ist, zeigt sich in Analogie zu Isomer **6A** ein ähnliches Bild. Im Falle von LiCH_2NH_2 konnte das verbrückende Isomer ebenfalls als das energetisch günstigste gefunden werden, jedoch fällt die $\text{C}-\text{X}$ -Bindungsverlängerung um $\Delta d = 11.4$ pm im Vergleich zur protonierten Vorstufe hier weit weniger stark aus.^[10h] Eine gewisse Ausnahmestellung hat das LiCH_2SH -System inne, das im Vergleich zur protonierten Vorstufe eine $\text{C}-\text{X}$ -Bindungsverkürzung aufweist. Die Tatsache, dass aber für LiCH_2NH_2 -Systeme (Ausnahme: Aziridine^[22]) keine elektrophile Reaktivität und der carbenoide Charakter für Thioether nachgewiesen werden konnten zeigt, dass eine $\text{C}-\text{X}$ -Bindungsverlängerung nicht allein ausschlaggebend für ein carbenoides Verhalten ist.^[23] So wurden auch Carbenoide isoliert, die sowohl eine $\text{C}-\text{X}$ -Bindungsverkürzung als auch ein carbenoides Verhalten an den Tag legen.^[24]

Abb. 1.2.2. Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der verschiedenen LiCH_2F -Isomere.

Es ist erwähnenswert, dass bei diesen Berechnungen lediglich monomere Strukturen und keine Solvenzeffekte berücksichtigt wurden. Spätere Arbeiten vor allem durch *Rohde, Clark, Kaufmann* und *Schleyer* zeigten schließlich, dass Carbenoide, analog zu einfachen Organolithiumverbindungen,^[25] als Aggregate auftreten.^[10b,26] So konnten sie im Falle von LiCH_2F ein um $56.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabileres Dimer **[6A]₂** finden (Abb. 1.2.3), bei dem ein größerer Li^1F^1 -Kontakt ($\Delta d = 26.6 \text{ pm}$) und eine weitere C^1F^1 -Bindungsverlängerung um $\Delta d = 7.1 \text{ pm}$ verglichen mit dem Monomer **6A** berechnet wurde.^[10b] Interessanterweise wird außerdem für die Bildung des Carbens H_2C : ($^1\text{A}_1$) aus dem Dimer eine um $21.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedrigere Bildungsenthalpie als aus dem Monomer gefunden.

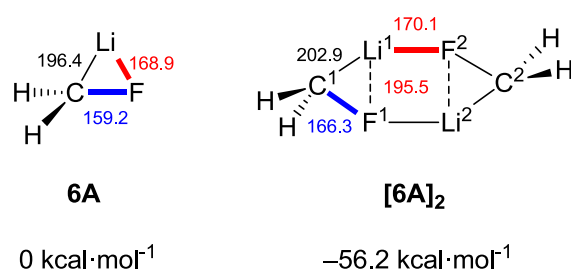


Abb. 1.2.3. Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen zur Aggregation von LiCH_2F .

Zusammenfassend stellt sich nun die Frage nach der geeignetsten Abgangsgruppe für Carbenoide. Berechnungen hierfür zeigten, dass in der Serie $\text{LiCH}_2\text{F} > \text{LiCH}_2\text{Cl} > \text{LiCH}_2\text{Br} > \text{LiCH}_2\text{I}$ ein abnehmender carbenoider Charakter feststellbar ist.^[9c] Die verbrückende Struktur **6A** ist bei Carbenoiden der Spezies LiCH_2X mit Abgangsgruppen aus der zweiten Periode ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}$) besser stabilisiert als ihre höheren Homologe ($\text{PH}_2, \text{SH}, \text{Cl}$). Diese erhöhte Stabilisierung führt zu einem höheren carbenoiden Charakter der leichteren Homologen. Gründe hierfür sind die abnehmende Elektronegativität und die zunehmende Anionen-stabilisierende Wirkung durch eine höhere Polarisierbarkeit und negative Hyperkonjugation innerhalb einer Gruppe.^[10c] Systematische experimentelle Studien waren hierzu aber vor diesen Arbeiten nicht bekannt.

Die erste Röntgenstrukturanalyse eines Lithiumcarbenoids gelang erstmals *Harder et al.* 1989.^[12] Bei dem lithiierten Ether **7** stellten sie eine Verlängerung der C–O-Bindung auf 145 pm fest, was laut den vorher genannten theoretischen Berechnungen einem carbenoiden Charakter entsprechen würde. Allerdings wurde Verbindung **7** nicht weiter auf sein carbenoides Verhalten untersucht. Aus der Struktur von Carbenoid **7** wird ersichtlich, dass beide C–O-Bindungen von Lithiumatomen verbrückt sind und das Carbenoid selbst eine dimere Struktur, in Übereinstimmung mit der Theorie, ausbildet (Abb. 1.2.4). Vergleicht man Carbenoid **7** mit dem α -lithiierten Amin **8**^[27] zeigt sich, dass die Verlängerung der C–X-Bindung im Fall von **8** weniger stark ausgeprägt ist, jedoch die allgemeinen theoretischen Befunde (s.o.) einer Verlängerung der C–N-Bindung in Carbenoiden bestätigt. Jedoch findet in Verbindung **8** auch keine Verbrückung der C–N-Bindung statt. Die moderate Verlängerung der C–N-Bindung steht in

Übereinstimmung mit der nur leichten Entschirmung des anionischen ^{13}C -NMR-Signals in Verbindungen des Typs $\text{LiCR}^1\text{R}^2(\text{NR}_2)$. Da bislang keine Reaktionen mit Nukleophilen bekannt sind spricht man bei α -lithiierten Aminen,^[28] im Gegensatz zu ihren Ether-Analoga, nicht von Carbenoiden, sondern betrachtet sie als einfache Carbanionen.^[9c]

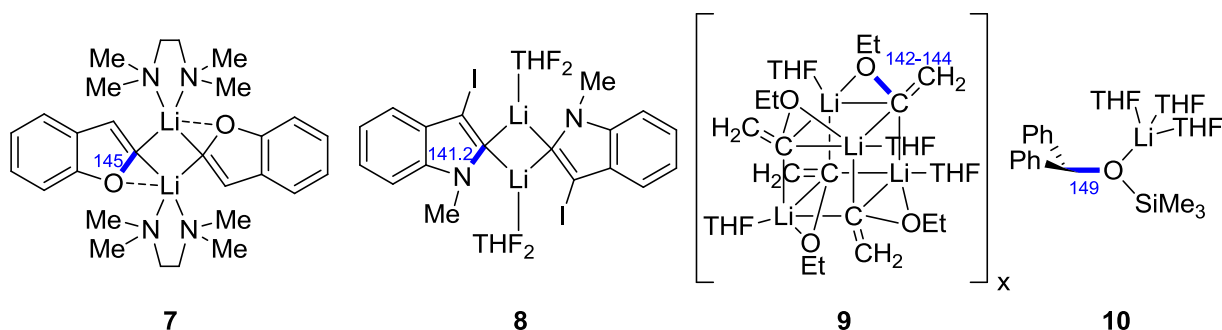


Abb. 1.2.4. Isolierte und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisierte α -lithiierte Ether und Amine.

Bei α -Ethoxyvinylolithium (**9**), das eine tetramere Struktur ausbildet, ist ebenfalls eine Bindungsverlängerung auf durchschnittlich 142.8 pm zu beobachten, was ähnlich zu Carbenoid **7** ist. Alle carbenoiden C–O-Bindungen sind hierbei von einem Lithiumatom verbrückt. Auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte der carbenoide Charakter nachgewiesen werden, was sich in einer Entschirmung des ^{13}C -NMR-Signals des carbenoiden Kohlenstoffatoms in Lösung von $\Delta\delta_{\text{C}} = 60.7$ ppm äußert.^[29] Das von *Boche et al.* 1993 synthetisierte Carbenoid **10** erfüllt die strukturellen Kriterien des bereits theoretisch vorhergesagten Strukturmotivs **6A** (Abb. 1.2.3), einem Carben-Donor-Komplex.^[30] Hierbei weist das carbenoide Kohlenstoffatom keinen Kontakt zum Lithium auf, zeigt aber im ^{13}C -NMR-Spektrum ein deutlich entschirmtes Signal. Die Stabilisierung des Moleküls erfolgt durch die Delokalisierung der negativen Ladung des zentralen Kohlenstoffatoms in die beiden Phenylringe. Dabei ist es erwähnenswert, dass die beiden Phenylringe – analog zu Strukturmotiv **6A** – nicht mit der C–O-Bindung in einer Ebene liegen, sondern etwas Richtung Lithium abgewinkelt sind. Die starke Verlängerung der C–O-Bindung auf 148.8 pm und der Vergleich mit durchschnittlichen Bindungslängen unterschiedlich hybridisierter $\text{C}_{\text{sp}2/3}\text{-OSiMe}_3$ -Gruppen zeigt, dass das carbenoide Kohlenstoffatom in Verbindung **10** eher sp^3 statt sp^2 hybridisiert ist.

Bei der Betrachtung von Abb. 1.2.4 fällt auf, dass Li/OR-Carbenoide analog zu Organolithiumverbindungen viele verschiedene Struktur motive (Monomere, Dimere, Tetramere, Oligomere) ausbilden können, abhängig vom Hybridisierungsgrad des carbenoiden Kohlenstoffatoms, den Substituenten (sterische und elektronische Effekte), zusätzlichen Donorfunktionen im Molekül oder der Koordination von Lewis-Basen (Additive oder Lösungsmittel). Trotz der großen Variationsmöglichkeiten sind bislang nur wenige Li/OR-Carbenoide strukturell charakterisiert. Ähnlich verhält es sich mit den Li/Hal-Vertretern, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität erst nach den ersten Li/OR-Carbenoiden isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten. Hier war es *Boche et al.*, dem 1993 die Isolierung

und strukturelle Aufklärung des vinylichen Li/Cl-Carbenoids **11** gelang (Abb. 1.2.5).^[13] Dieses zeigte sich als thermisch labil bei Temperaturen über $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei sich das entsprechende Diarylalkin nach dem Mechanismus der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung bildete. In Übereinstimmung mit der charakteristischen C–X-Bindungsverlängerung bei Carbenoiden wird auch hier eine Verlängerung der C–Cl-Bindung um $\Delta d = 12.4\text{ pm}$ auf 185.5 pm beobachtet. Durch die Koordination des Lithiumatoms durch sowohl TMEDA als auch THF tritt keine Li–C–Cl-Wechselwirkung auf. Die erste Synthese eines Carbenoids mit einem tetraedrischen Kohlenstoffatom wurde 1996 durch Verbindung **12** realisiert.^[31] Diese Verbindung zeigte bereits bei Temperaturen von über $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erste Zersetzungsreaktionen, was durch die fehlende elektronische und sterische Stabilisierung nicht verwunderlich ist. Das Lithiumatom in Carbenoid **12** ist durch drei zusätzliche Pyridin-Liganden koordinativ abgesättigt, was eine Isolierung erst überhaupt möglich machte. Bei der Betrachtung der C–Cl-Bindungen fällt eine Bindungsverlängerung um $\Delta d = 10\text{ pm}$ auf 183.2 pm bzw. 185.7 pm auf, was den carbenoiden Charakter bestätigt. Die Summe der Winkel um das carbenoide Kohlenstoffatom fällt mit 308° geringer aus, wie es für normale tetraedrische Kohlenstoffatome (328°) üblich ist. Diese beiden Strukturmerkmale zusammen stimmen mit dem Sachverhalt eines höheren p-Charakters in der C–H- und den C–Cl-Bindungen überein, der aus dem erhöhten s-Charakter der C–Li-Bindung resultiert.

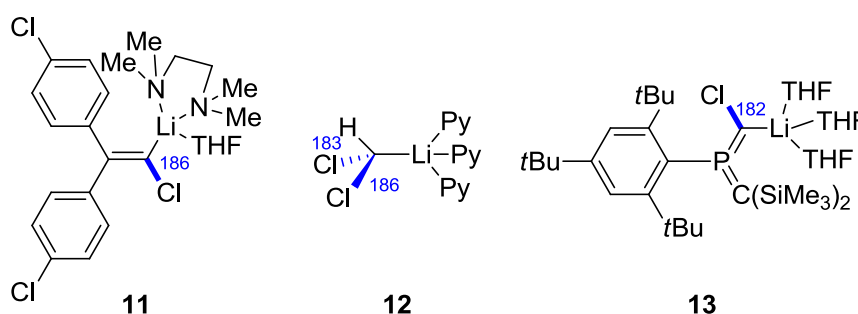


Abb. 1.2.5. Isolierte und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Li/Cl-Carbenoide.

Das für lange Zeit thermisch stabilste Carbenoid stellte das von *Niecke et al.* synthetisierte Methylen-Phosphoranyliden-Carbenoid **13** dar.^[32] Verbindung **13** zeigte neben der für Carbenoide charakteristische C–Cl-Bindungsverlängerung von $\Delta d = 10.4\text{ pm}$ auf 181.6 pm eine Entschirmung und damit verbundene Tieffeldverschiebung des carbenoiden Kohlenstoffatoms von $\Delta\delta_{\text{C}} = 67.5\text{ ppm}$. Durch die sp^2 -Hybridisierung des carbenoiden Kohlenstoffatoms und Hyperkonjugations- sowie elektrostatische Effekte ist Verbindung **13** bis $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur in einer Cyclisierung zu einem Phosphacyclopropan.

Le *Floch et al.* gelang es 2007 das erste bei Raumtemperatur stabile Li/Cl-Carbenoid zu synthetisieren. Die Darstellung des Bis(thiophosphoryl)-substituierten Systems **14** gelang durch die milde Oxidation des entsprechenden Methandiids mittels Hexachlorethan (Abb. 1.2.6).^[14] Durch negative Hyperkonjugation in die antibindenden Orbitale der P–C- und P–S-Bindungen und elektrostatische Wechselwirkungen zeigt Carbenoid **14** eine thermische Stabilität bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Koordination des Lithiumatoms durch zwei Schwefelatome erschwert zudem die Salzeliminierung. Verglichen mit der protonierten Vorstufe konnte eine nahezu unveränderte C–Cl-Bindung beobachtet werden. Nichtsdestotrotz konnte der carbenoide Charakter dieser Verbindung durch die Synthese des Carbenkomplexes **51** (Schema 1.3.9) nachgewiesen werden. Der Arbeitsgruppe um *Gessner* gelang es in den letzten Jahren durch die Einführung unterschiedlicher Substituenten eine Reihe bei Raumtemperatur stabiler Li/Cl-Carbenoide herzustellen. Während die Strukturen von Verbindungen **16**^[33] und **17**^[34] keinen Li/Cl-Kontakt aufweisen, ist bei dem Iminophosphoryl-substituierten Vertreter **15** eine leichte Li/Cl-Wechselwirkung erkennbar.^[35] Alle Verbindungen zeigten im Festkörper keine oder nur eine geringe C–Cl-Bindungsverlängerung.

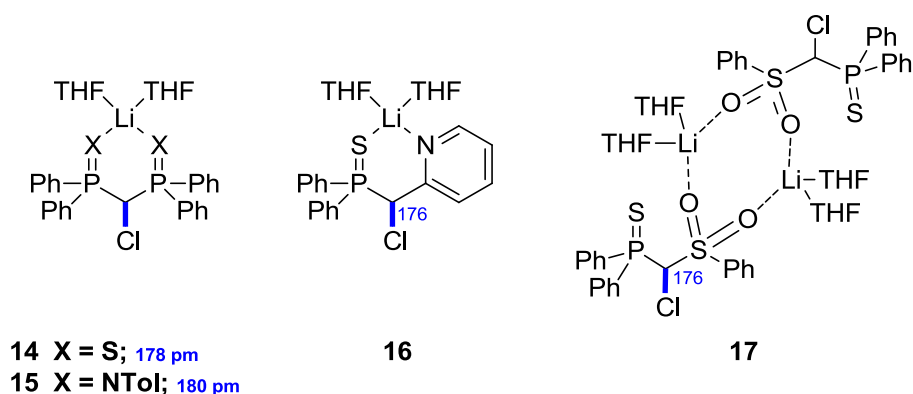


Abb. 1.2.6. Isolierte und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisierte RT-stabile Li/Cl-Carbenoide.

Im Falle von Li/Cl-Carbenoiden sind mittlerweile einige Verbindungen bekannt und auch strukturell charakterisiert (s.o.). Isolierte Vertreter von Lithiumcarbenoiden mit anderen Halogenatomen sind jedoch stark limitiert. Für Iod gibt es nur das zu Verbindung **14** analoge Carbenoid, das sich allerdings nicht als sonderlich temperaturstabil erwies. Die dimere Struktur im Festkörper führte zu einer räumlichen Nähe der Lithium- und Iodatome und damit zu einer erleichterten LiI-Eliminierung.^[36] Das einzige bekannte Li/Br-Carbenoid ist die durch *Niecke et al.* synthetisierte, zu **13** analoge Verbindung, die ähnliche Eigenschaften wie das Chlor-substituierte Carbenoid aufwies.^[37] Der gleichen Arbeitsgruppe gelang es auch im Jahr 2002 das erste Li/F-Carbenoid zu synthetisieren.^[38] Das wiederum zu Verbindung **13** analoge Carbenoid zersetzte sich bereits bei Temperaturen über $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, jedoch nicht unter LiF-Eliminierung, sondern durch Zersetzung des Lösungsmittels. Erst kürzlich gelang es *Hoge, Mittel* und Mitarbeitern das erste am carbenoiden Kohlenstoff sp^3 -hybridisierte Li/F-Carbenoid **18** zu synthetisieren (Abb. 1.2.7).^[39] $\text{F}_3\text{CCF}_2\text{Li}$ zeigte sich als sehr temperaturinstabil und zersetzte sich bereits bei Temperaturen von über $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die dimere Struktur zeigte verglichen mit der protonierten Vorstufe eine deutliche Verlängerung der C–F-Bindung um $\Delta d = 6.6\text{ pm}$ auf 141.6 pm . Im Fall von α -lithiierten Thioethern gibt es im Vergleich zu Li/Hal- bzw. Li/OR-Carbenoiden eine Vielzahl an isolierten und strukturell charakterisierten Vertretern.^[40] In vielen Fällen konnte hier allerdings kein carbenoide Charakter beobachtet werden, bzw. wurde dieser nicht untersucht. Es gibt aber auch Beispiele, bei denen dies gelang. $\text{LiC}(\text{SPh})_3$ und LiCH_2SPh (**19**)

beispielsweise zeigten im Festkörper eine Verlängerung der C–S-Bindung und reagierten unter LiSPh-Abspaltung in einer Dimerisierungsreaktion zu den entsprechenden Olefinen.^[23]

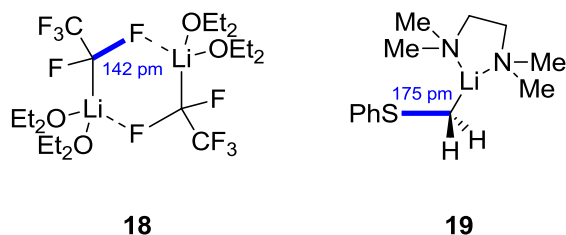


Abb. 1.2.7. Li/F-Carbenoid **18** und Li/SR-Carbenoid **19**.

Obwohl Lithium-Carbenoide routinemäßig eingesetzt werden und einige Vertreter strukturell charakterisiert wurden (s.o.), sind bis heute keine Carbenoide mit den schweren Alkalimetallen isoliert oder strukturell charakterisiert worden. Der Einsatz von Magnesium- und Zink-Carbenoiden hingegen ist wohlbekannt und findet auch häufig Anwendung in einer Vielzahl von Reaktionen. Allerdings ist die Zahl der isolierten Vertreter dieser Carbenoide ebenso beschränkt. Im Falle des Magnesium ist nur das von *Boche et al.* synthetisierte Carbenoid **20** isoliert und strukturell charakterisiert worden (Abb. 1.2.8).^[41] Bei diesem System fällt wieder eine deutliche C–Br-Bindungsverlängerung verglichen mit der protonierten Vorstufe von $\Delta d = 10$ pm auf 200.6 pm auf. Der Arbeitsgruppe um *Mulvey* gelang es zudem einige Mg/OR-Carbenoide durch die direkte Metallierung von Furan mittels bimetallischer Basen zu synthetisieren, die jedoch keinen carbenoiden Charakter aufwiesen.^[42]

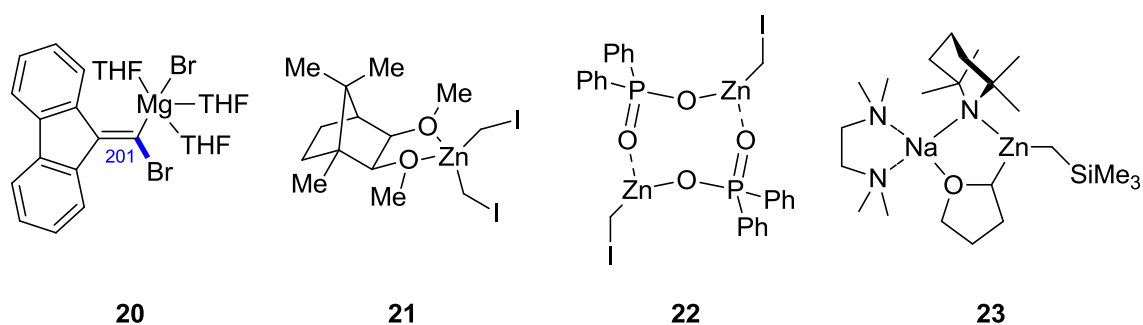


Abb. 1.2.8. Isolierte und strukturell charakterisierte Mg- und Zn-Carbenoide.

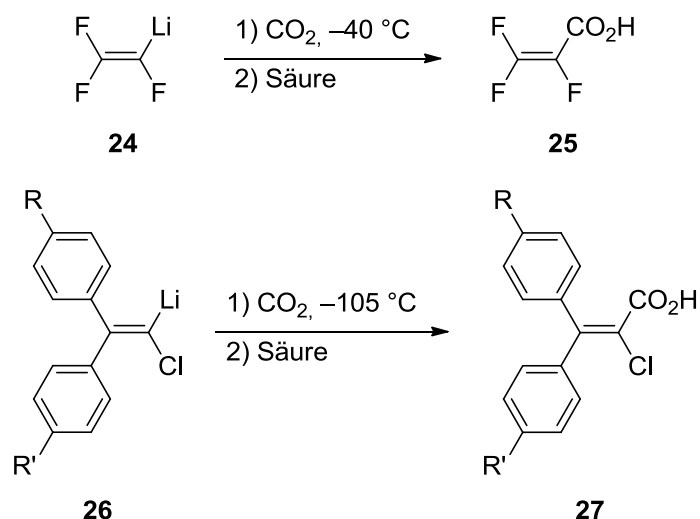
Die bislang am meisten untersuchte Substanzklasse der Carbenoide stellt die der Zink-Vertreter dar. Aufgrund ihres kovalenteren Charakters und der damit wesentlich höheren thermischen Stabilität bieten sich dadurch selektivere Anwendungen, z.B. in Homologisierungs- bzw. Cyclopropanierungsreaktionen. Diese thermische Stabilität führte auch dazu, dass zahlreiche Zn/Hal- Zn/OR- und Zn/SR-Carbenoide isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten.^[43] *Denmark et al.* gelang es 1991, auf der ursprünglichen Synthese von *Simmons* und *Smith* aufbauend, das erste Zn/I-Carbenoid durch das Ether-Addukt **21** strukturell zu charakterisieren (Abb. 1.2.8).^[44] Bedingt durch den kovalenteren Charakter der Zn/I-Carbenoide

wies dieses keine C–I-Bindungsverlängerung und auch keine Entschirmung des carbenoiden Kohlenstoffatoms ($\delta_c = -18.5$ ppm) auf. Der carbenoide Charakter konnte jedoch bei dem raumtemperaturstabilen Carbenoid z.B. durch Cyclopropanierungsreaktionen nachgewiesen werden. Bemerkenswerterweise gelang es der Arbeitsgruppe um *Charette* eine Iodomethyl-Gruppe durch ein Phosphonat zu ersetzen. So gelang es ihnen, analog zu *Arduengo* und seinen Carbenen, lagerbare Carbenoide erzeugen.^[45] Für die im Festkörper dimere Verbindung **22** konnten keine entscheidenden Änderungen verglichen mit den protonierten Vorstufen nachgewiesen werden. Ein sehr spezielles und interessantes Zn/OR-Carbenoid synthetisierte *Mulvey et al.* 2009.^[46] Die metallierte THF-Verbindung **23** konnte bei Raumtemperatur isoliert und für weitere Funktionalisierungen verwendet werden, ohne die typischen Zersetzungsreaktionen von Lithiumbasen wie z.B. eine Etherspaltung zu zeigen.^[47] Ein carbenoide Charakter konnte für **23** nicht nachgewiesen werden.

1.3 Reaktivität von Carbenoiden

Einsatz in der organischen Synthese

Da Carbenoide einen ambiphilen Charakter aufweisen (siehe Schema 1.2.1) können sie sowohl als Elektrophil als auch als Nukleophil reagieren. Neben den bereits beschriebenen Cyclopropanierungsreaktionen, in denen sich der elektrophile Charakter der Carbenoide zeigt, konnte der nukleophile Charakter ebenfalls schon früh experimentell bestätigt werden. Dabei konzentrierten sich erste Studien auf Lithium-Carbenoide, da diese im Allgemeinen die reaktivsten Vertreter darstellen. Die Umsetzung des vinyllischen Li/F-Carbenoids **24** mit CO₂ und anschließender saurer Aufarbeitung (durch *Seyferth*) führte so zur entsprechenden Carbonsäure **25**.^[48] Verbindung **24** zeigte dabei eine bis dahin nicht gekannte Stabilität aufgrund der elektronischen Stabilisierung der negativen Ladung durch die β-Fluorsubstituenten wie ein Vergleich mit dem vinyllischen Li/Cl-Carbenoid von *Köbrich* und *Trapp* zeigt, dessen analoge Reaktion bei –105 °C durchgeführt werden muss.^[49] Weitere Reaktionen mit typischen Elektrophilen waren beispielsweise die Umsetzungen mit Carbonylverbindungen,^[50] Säurechloriden oder Alkylhalogeniden.

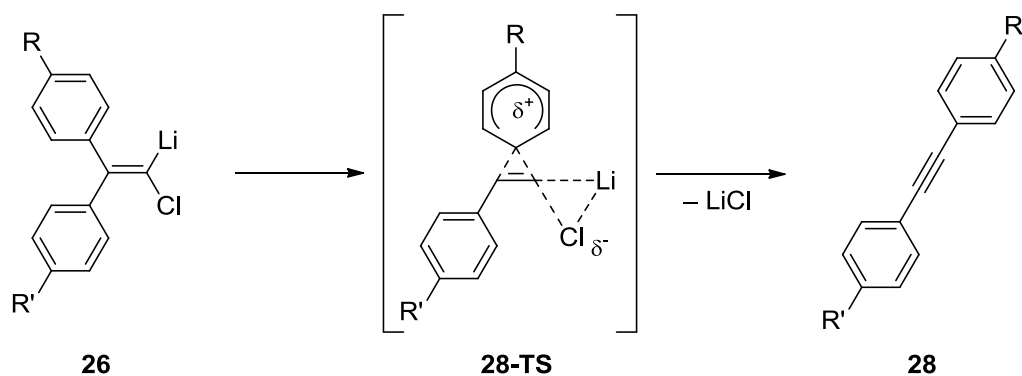


Schema 1.3.1. Umsetzung der Carbenoide **24** und **26** mit CO₂.

Der elektrophile Charakter von Carbenoiden stellt jedoch die interessantere Reaktivität dar, da er sie von einfachen Metallorganen unterscheidet. Dieser beruht auf dem Vorhandensein einer Abgangsgruppe, die mit dem Metall in einer Salzeliminierung das entsprechende Carben erzeugen kann. Da diese Salzeliminierungen häufig bei sehr tiefen Temperaturen erfolgen, erfordern die Reaktionen häufig eine Durchführung bei Temperaturen von unter –78 °C.

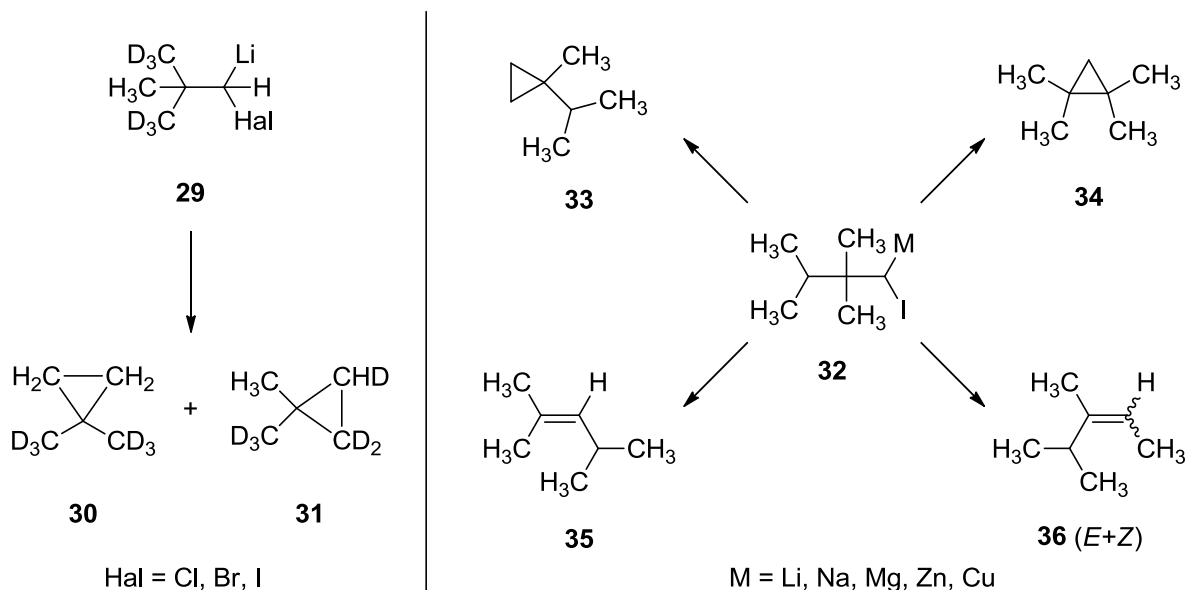
Die Arbeitsgruppe um *Köbrich* konzentrierte sich bei ihren Untersuchungen zur Elektrophilie der Carbenoide auf die 1,2-Aryl- bzw. Alkylwanderungen, dessen bekanntester Vertreter die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung von Vinylidencarbenoiden zu Alkinen ist (Schema 1.3.2).^[51] Diese Reaktion war bereits seit 1894 bekannt und stellte die erste seiner Art dar, die

die elektrophile Natur eines Carbenoids nutzt. Bei der Erwärmung des Vinylcarbenoids **26** stellte *Köbrich* fest, dass nicht das freie Vinyliden reagiert, sondern das Metall und das Halogen sehr wohl am Übergangszustand beteiligt sind, wie in der Struktur von **28-TS** angedeutet ist. Der *trans* zum Halogen stehende Arylrest substituiert das vinylische Chloratom, um schließlich das Diarylalkin **28** zu formen.^[49] Diese Stereoselektivität wäre mit einem freien Vinyliden als Intermediat nicht erreicht worden.



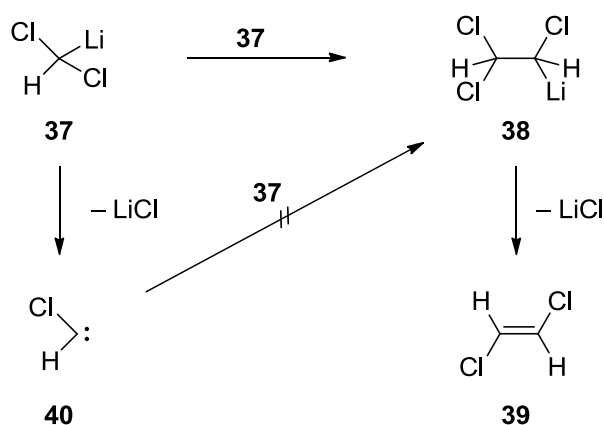
Schema 1.3.2. Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung von Vinylcarbenoid **26**.

Neben Cyclopropanierungs- und Umlagerungsreaktionen wurde die Elektrophilie von Carbenoiden auch durch Insertionsreaktionen – wie sie für freie Carbene bereits bekannt waren – nachgewiesen. Die Frage, ob das Carbenoid selbst oder das durch eine α -Eliminierung gebildete freie Carben C–H(D)-Insertionsreaktionen eingeht, beschäftigte *Goldstein* und *Dolbier* bereits kurze Zeit nach den Erkenntnissen von *Köbrich*. Durch die Untersuchungen mit den teilweise deuterierten Carbenoiden **29** konnten sie zeigen, dass das entstehende Produktgemisch vom Halogenatom abhängt (Schema 1.3.3, links).^[52] Die Schlussfolgerung daraus war, dass das Halogenid im Übergangszustand noch vorhanden und in irgendeiner Weise an das Kohlenstoffatom gebunden sein muss. Dies belegte dass Carbenoide selbst auch C–H-Insertionsreaktionen eingehen können. Zur Erkenntnis, dass diese Reaktionen nicht notwendigerweise nur von Carbenen ermöglicht werden können, kamen auch *Krimse* und *Wächtershäuser* ein Jahr später. Sie untersuchten die Konkurrenz zwischen der Reaktion von Carbenoiden und den aus den entsprechenden Diazoverbindungen hergestellten Carbenen im Hinblick auf C–H-Insertionsreaktionen.^[53] Sie kamen zu dem Schluss, dass das Produktverhältnis bei der Erwärmung der Neoalkyl-artigen Carbenoide **32** stark vom Metall abhängt. Während Lithium, Natrium und Magnesium zu einem großen Teil die Cyclopropane **33** und **34** ergeben, kommt es im Fall von Zink und Kupfer zu einer 1,2-Alkylwanderung und der Ausbildung der Olefine **35** und **36** (Schema 1.3.3, rechts). Da dieses Reaktionsverhalten klar vom Metall abhängig ist, postulierten die Autoren ein metallhaltiges Intermediat. Diese 1,2-Alkylwanderung ist zudem ähnlich der 1,2-Arylwanderung der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (s.o.).



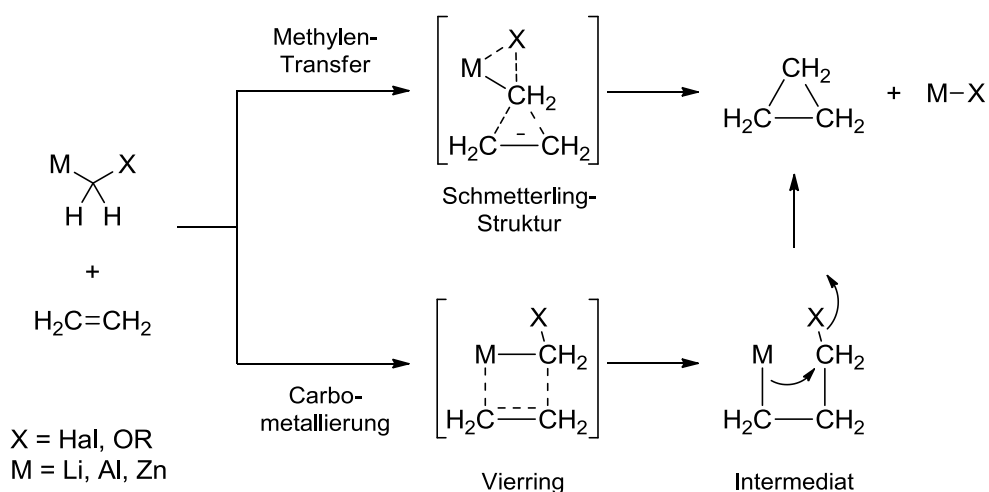
Schema 1.3.3. (links) C–H/D-Insertionsreaktionen ausgehend von Li/Hal-Carbenoiden; (rechts) Produktgemisch in Abhängigkeit des Metalls.

Eine eher seltenere, jedoch nicht weniger spannendere Reaktion von Carbenoiden stellt die sogenannte "Eliminative Dimerisierung" zu Olefinen dar. Während solche Dimerisierungsreaktionen für Carbene wohl bekannt sind,^[54] ist es schwierig, diese für Carbenoide nachzuweisen. *Köbrich* und *Merkle* gelang das 1966 anhand der Reaktion von Dichlormethylithium **37** zu 1,2-Dichlorethan **39** (Schema 1.3.4).^[55] Bei dieser Reaktion ist das Intermediat **38** nicht nachweisbar, da die 1,2-Eliminierung von LiCl zu schnell verläuft. Bei Anwendung von vinyllischen Kupfer- oder Zink-Carbenoiden ist es jedoch möglich das Intermediat aus der Reaktion des Carbenoids mit sich selbst, bei dem dieses sowohl als Elektrophil als auch als Nukleophil reagiert, zu isolieren.^[56] *Steinborn* und Mitarbeiter verwendeten analoge Dimerisierungsreaktionen in neueren Arbeiten, um den carbenoiden Charakter von lithiierten Thioethern nachzuweisen.^[23b]



Schema 1.3.4. "Eliminative Dimerisierung" von Carbenoid **37**.

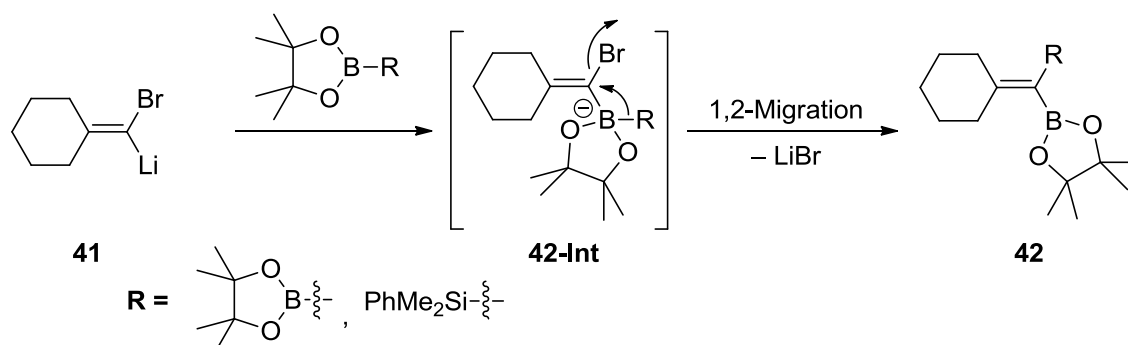
Die bis heute häufigste Anwendung von Carbenoiden ist neben Homologisierungsreaktionen die bereits erwähnte, von Simmons und Smith entdeckte Cyclopropanierung von Olefinen.^[57] Letztere findet durch ihre diastereo- bzw. enantioselektiven Varianten noch heute reges Forschungsinteresse. Dabei hat sich aufgrund des kovalenteren Charakters und der damit höheren Selektivität gegenüber ihren Lithium-Analoga der Einsatz von Zink-Carbenoiden bewährt.^[21a-c] Durch deren stereoselektive Reaktion mit (*Z*)- bzw. (*E*)-Olefinen zu den entsprechenden *cis*- bzw. *trans*-Isomeren stellten sich viele Forscher die Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktion. *Nakamura* berichtete auf der Basis von theoretischen Rechnungen am Modellsystem des metallierten Dichlormethans, dass im Fall von Lithium die beiden Übergangszustände des Methylene-Transfers und der Carbometallierung ähnliche Energiebarrieren haben, während im Fall von Zink der Methylene-Transfer klar bevorzugt wird (Schema 1.3.5).^[58] Diese Ergebnisse heben erneut den höheren carbenoiden Charakter von Li/Hal-Carbenoiden gegenüber deren ClZn/Cl-Analoga hervor. In neueren Untersuchungen von *Zhao et al.* mit verschiedensten Carbenoiden wurden zudem unterschiedliche Aggregationsformen und Solvenzeffekte berücksichtigt.^[59] Durch diese Einflüsse wird die Energiebarriere des Übergangszustands des konzertierten Methylene-Transfers gegenüber dem schrittweisen Mechanismus der Carbometallierung um ein Vielfaches verringert, sodass dieser nicht mehr mit dem Methylene-Transfer konkurrieren kann. *Boche et al.* haben sich zudem mit dem Einfluss der Abgangsgruppe bei Cyclopropanierungsreaktionen beschäftigt und stellten fest, dass es keinen signifikanten Halogenid-Effekt gibt.^[60] Sie konnten zeigen, dass die freiwerdende Energie der Li-X-Bindungsbildung den höheren Energieaufwand für den C-X-Bindungsbruch überkompensiert. Darüber hinaus machten sie deutlich, dass sich Li/OR-Carbenoide nicht für Cyclopropanierungsreaktionen eignen, was die Arbeitsgruppe um *Schöllkopf* bereits einige Jahrzehnte zuvor experimentell bewiesen hatte.^[61]



Schema 1.3.5. Verschiedene Reaktionsmechanismen der Cyclopropanierung.

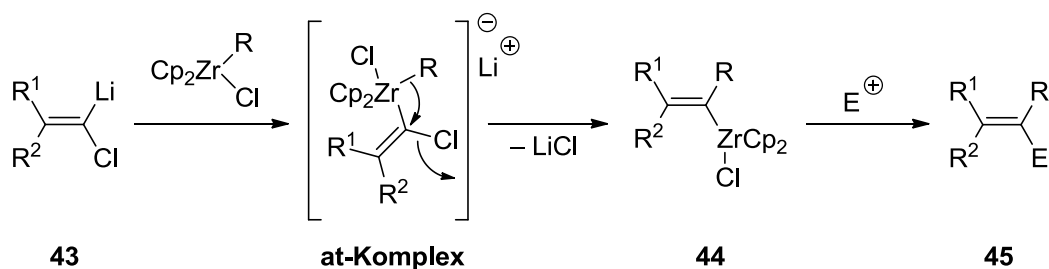
Hauptgruppenelement- und Übergangsmetallchemie von Carbenoiden

Die ersten Reaktivitätsstudien der Carbenoide beschäftigten sich alle mit organischen Substraten während die Hauptgruppen- bzw. Übergangsmetallchemie in dieser Hinsicht weit weniger erforscht ist. *Shimizu*, *Hiyama* und Mitarbeiter konnten im Jahr 2001 von einer interessanten Reaktivität von Carbenoiden gegenüber elementorganischen Verbindungen berichten.^[62] Durch die Umsetzung des Vinylcarbenoids **41** mit $B_{pin}-B_{pin}$ bzw. $B_{pin}-SiMe_2Ph$ konnten sie eine B–B- bzw. B–Si-Bindungsspaltung und die geminale Addition der Fragmente an das ehemalige carbenoide Kohlenstoffatom beobachten (Schema 1.3.6). Diese Reaktion verläuft über das nicht langlebige Borat-Intermediat **42-Int**, das in einer stereoselektiven 1,2-Migration das Boryl- bzw. Silylfragment unter LiBr-Eliminierung überträgt. *Köbrich* beobachtete bereits 1967 eine ähnliche Reaktivität bei der Umsetzung mit Triphenylboran, bei der es zu einem Transfer einer Aryl-Einheit kommt.^[63] In den vergangenen Jahren konnten vor allem *Aggarwal* und *Blakemoore* diese Lithiierungs-Borylierungs-Reaktion in der organischen Synthese anwenden. Ihnen ist es beispielsweise gelungen stereoselektive Reaktionsprotokolle zu etablieren oder Moleküle mit langen Alkylketten durch einen iterativen Mechanismus zu synthetisieren.^[64] Dabei zeigt sich, dass Lithium-Carbamate und Benzoate stabiler als Li/Cl-Carbenoide sind und deshalb auch bis heute öfter zur Anwendung kamen.^[65,66] Dadurch konnte diese Reaktion beispielsweise in der Totalsynthese von Naturstoffen genutzt werden.^[67]



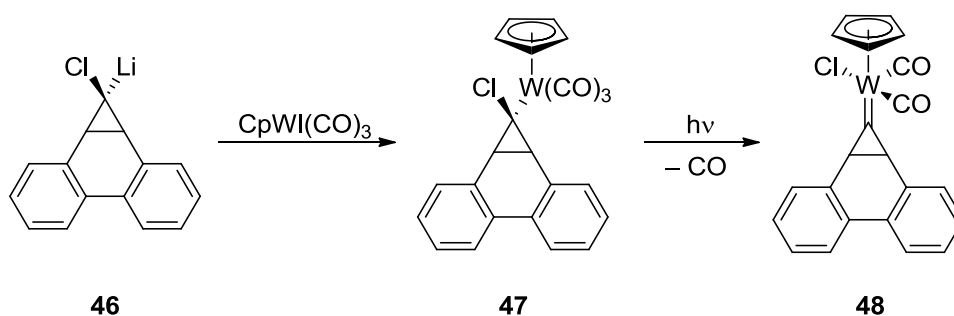
Schema 1.3.6. B–B- und B–Si-Bindungsspaltung durch Vinylcarbenoid **41**.

Bei der Suche nach neuen C–C-Knüpfungsreaktionen stießen *Negishi* und *Whitby* auf eine interessante Reaktivität. Die Umsetzung von Organozirkonocen-Verbindungen mit Lithiumcarbenoiden wie **43** führte via der Ausbildung eines "at"-Komplexes und nach wässriger Aufarbeitung zu den ungesättigten Verbindungen **45**.^[68] Dabei insertiert das Carbenoid-Fragment in die Zr–C-Bindung. Durch genauere Untersuchungen zur Stereochemie konnte gezeigt werden, dass nur β -monoalkylsubstituierte Li/Cl-Vinylcarbenoide stereospezifische ungesättigte Verbindungen ergeben, wohingegen es bei β,β' -dialkylsubstituierten Li/Cl-Vinylcarbenoide zu einem Verlust der Stereoinformation kommt, da Carbenoid **43** sehr schnell mittels einer MAI (Metall-unterstützten Ionisierung) isomerisiert.



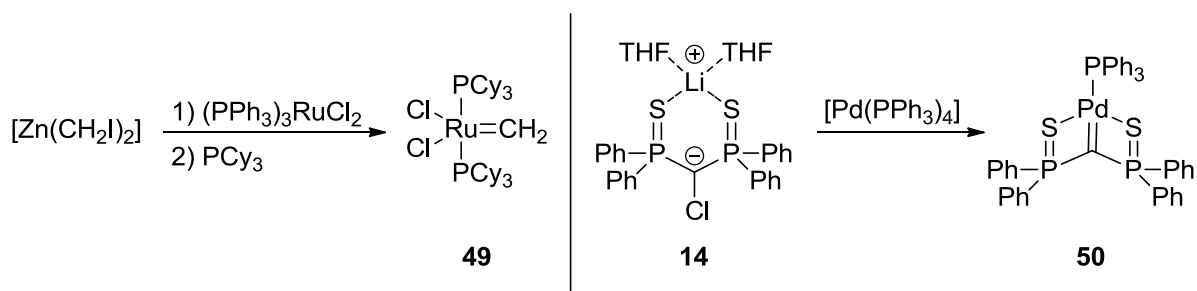
Schema 1.3.7. Reaktion von Carbenoiden mit Organozirconium-Verbindungen.

Obwohl der elektrophile Charakter von Carbenoiden schon früh nachgewiesen wurde, konnten diese Verbindungen nur selten in der direkten Synthese von Carbenkomplexen eingesetzt werden. Basierend auf diesen Überlegungen gelang es *Feher et al.* im Jahr 1993 Carbenoid **46** auf ein Wolfram-Fragment zu übertragen, wobei sich nach anschließender Bestrahlung und Freisetzung von CO der Carbenkomplex **48** bildete (Schema 1.3.8).^[69] Dieser Komplex zersetzt sich jedoch bei Temperaturen von über 25 °C, konnte aber durch die zwei Carbonylbanden im IR-Spektrum bei 2038 und 1969 cm⁻¹ eindeutig identifiziert werden.



Schema 1.3.8. Synthese des Carbenkomplexes **48**.

Milstein et al. berichtete im Jahr 2007 erstmals vom Einsatz eines Zink-Carbenoids als Carben-transferreagenz für Übergangsmetalle. Durch die Umsetzung des Simmons-Smith-Reagenz mit einem Ruthenium-Komplex gelang es ihnen in hohen Ausbeuten Carbenkomplex **49** zu synthetisieren (Schema 1.3.9). Diese Reaktivität lässt sich auch auf Iridium erweitern.^[70] Die Autoren nahmen dabei an, dass der Carben-transfer über einen konzertierten Mechanismus analog zum Methylentransfer der Cyclopropanierung verläuft. Im gleichen Jahr beobachteten *Le Floch et al.* ein ähnliches Reaktionsverhalten ihres bei Raumtemperatur stabilen Li/Cl-Carbenoids **14** gegenüber der Pd(0)-Vorstufe [Pd(PPh₃)₄]. Diese Reaktion verläuft jedoch über einen zweistufigen Mechanismus, bei dem es zuerst zum nukleophilen Angriff des Carbenoids am Palladium-Fragment kommt.^[14] Eine alternative Synthese von **50** wurde von *Le Floch* bereits 2004 publiziert, als sie das entsprechende geminale Dianion mit der Pd(II)-Vorstufe umsetzten.^[71]



Schema 1.3.9. Synthese der Carbenkomplexe **49** und **50** ausgehend von Carbenoiden.

Durch Analyse mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass **50** keine planare Carben-Einheit aufweist, sondern die Ebene um das Palladiumatom quasi senkrecht auf der Ebene des Carben-Fragments steht. Diese Anordnung wurde mittels der besonderen Orbitalwechselwirkungen in **50** erklärt.

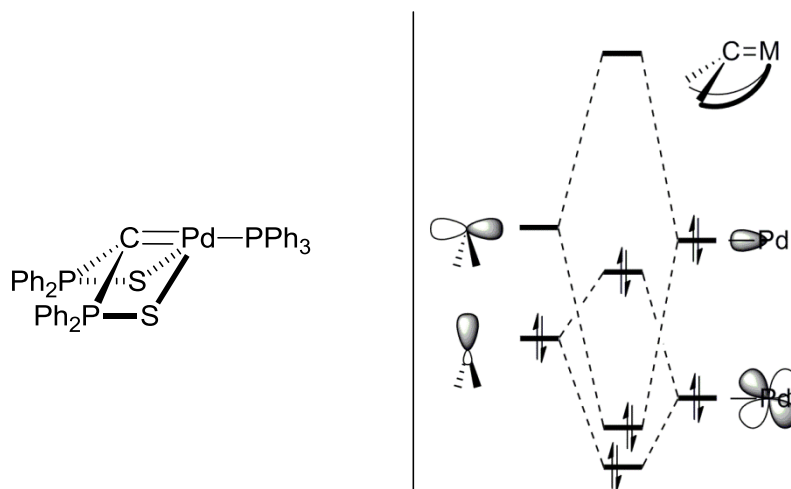


Abb. 1.3.1. Palladium-Carbenkomplex **50** und das zugehörige Orbitalchema.

Das Orbitalchema von **50** in Abbildung 1.3.1 zeigt die Wechselwirkung des d^{10} -konfigurierten Palladium-Fragments mit dem Carben-Fragment. Die σ -Bindung erfolgt durch die Wechselwirkung des n_p -Orbitals und einem Metallorbital entlang der C–M-Achse. Die π -Wechselwirkung zwischen dem d_{xy} -Orbital des Metallfragments und dem n -Orbital besitzt keinen wesentlichen Bindungscharakter, da sowohl das π - als auch das π^* -Orbital voll besetzt sind. Komplex **50** besitzt demnach zwei nichtbindende Elektronenpaare, die am Palladium- und am Kohlenstoffatom lokalisiert sind. Der damit verbundene nukleophile Charakter ließ sich durch die Umsetzung mit Methyljodid als Elektrophil bestätigen. Durch quantenchemische Berechnungen wurde ferner postuliert, dass sich diese Art von Carbenkomplex aufgrund ihrer besonderen elektronischen Struktur für die Aktivierung von E–H-Bindungen (E = N, P, O, S) sehr gut eignet.^[72]

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Aufgrund der häufig sehr einfachen Metallsalzeliminierung sind Carbenoide zumeist hochreaktive und z.T. extrem thermisch labile Moleküle. Ihre Isolierung, strukturelle Charakterisierung und gezielte Handhabung stellt daher eine besondere Herausforderung dar. Ziel dieser Arbeit sollte insbesondere die Stabilisierung carbenoider Verbindungen sein, um dadurch eine Kontrolle über ihre Reaktivität zu erhalten. Dies sollte neue Anwendungsgebiete im Bereich der element- und metallorganischen Chemie eröffnen. Zur Stabilisierung von Carbenoiden können folgende Ansätze verfolgt werden. Zum Einen können die unterschiedlichen Substituenten **R** so variiert werden, dass das Molekül durch sterische und elektronische Effekte stabilisiert wird. Zum Anderen kann durch das Einführen einer oder mehrerer Donorfunktionen **D** oder durch die Koordination verschiedener Liganden **L** (Lewis-Basen oder Lösungsmittel) die MX-Bildung und damit die Stabilität beeinflusst werden. Zuletzt eröffnet sich durch die Variation des Halogens **X** bzw. des Metalls **M** selbst die Möglichkeit die Stabilität des Carbenoids bzw. die Bildung des MX-Salzes zu kontrollieren.

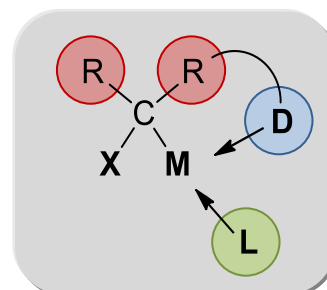
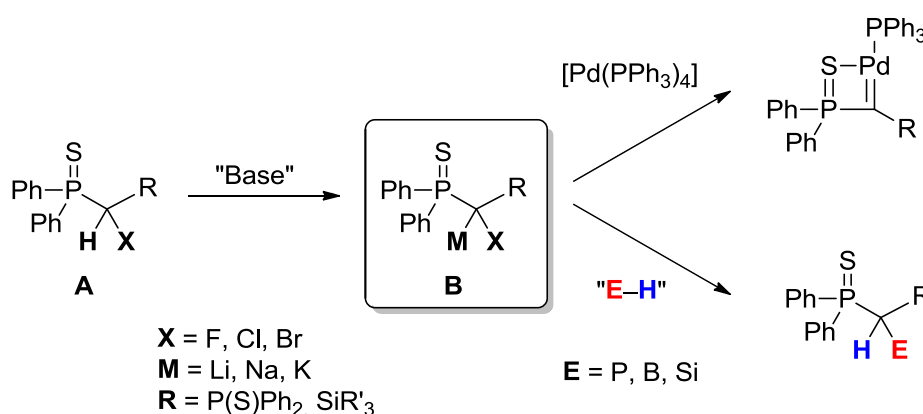


Abb. 2.1. Stabilisierungsmöglichkeiten eines Carbenoids

Vorarbeiten unserer Gruppe konnten zeigen, dass sich α -Silyl-substituierte Phosphansulfide **A** ($X = \text{Cl}$, $R = \text{SiR}'_3$) sehr gut als Carbenoid-Vorstufen eignen.^[73] Durch die Stabilisierung der negativen Ladung am zentralen Kohlenstoffatom durch elektrostatische Wechselwirkungen und negative Hyperkonjugation in die energetisch niedrig liegenden $\sigma^*_{\text{PS/SiR}}$ -Orbitale stellen diese Art von Verbindungen einen vielversprechenden Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen dar.



Schema 2.1. Erzeugung der Carbenoide **B** und deren Umsetzung mit verschiedenen Substraten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es die thermische Stabilität der bislang reaktiven Carbenoide **B** durch die Wahl unterschiedlicher Substituenten **R** zu erhöhen, um diese dann zu

isolieren und strukturell zu charakterisieren. Im Zuge dieser Arbeit sollten hierbei besonders die sterischen und elektronischen Effekte einer Silyl- und einer zweiten Thiophosphoryl-Gruppe untersucht werden. Darüber hinaus sollte der Einfluss des Metalls genauer studiert werden. Bisher waren keine Carbenoide mit den schweren Alkalimetallen isoliert und ihre elektronischen und strukturellen Eigenschaften untersucht worden. Durch den Austausch des Metalls **M** von Lithium zu Natrium oder Kalium sollten die synthetisierten Carbenoide in ihren strukturellen und NMR-spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden.

Wie in der Vergangenheit durch theoretische und experimentelle Methoden gezeigt werden konnte (s.o.), trägt die Abgangsgruppe in Carbenoiden einen entscheidenden Teil zu deren Verhalten, vor allem deren elektrophilen Charakter, bei. Deshalb war es auch ein Ziel mittels Variation der Abgangsgruppe **X** durch die verschiedenen Halogene den möglicherweise unterschiedlichen carbenoiden Charakter der erhaltenen Verbindungen zu untersuchen.

Ein weiteres Ziel sollte es sein die synthetisierten Carbenoide im Hinblick auf Anwendungen im Bereich der element- und metallorganischen Chemie zu untersuchen. Das Hauptaugenmerk sollte dabei auf der bislang noch sehr wenig erforschten Reaktivität gegenüber E–H-Bindungen (E = P, B, Si) liegen. Im letzten Teil der Untersuchungen sollte die Reaktivität der verschiedenen Carbenoide gegenüber späten Übergangsmetallkomplexen, hier exemplarisch $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, und damit ihre Eignung als Carben-transferreagenzien untersucht werden. Die so erhaltenen Carbenkomplexe stellen aussichtsreiche Kandidaten für weitere Reaktivitätsstudien im Hinblick auf Bindungsaktivierungsreaktionen dar.

Insgesamt sollten die Studien zeigen, inwieweit die Reaktivität der Carbenoide durch ihre Stabilisierung beeinflusst und kontrolliert werden kann.

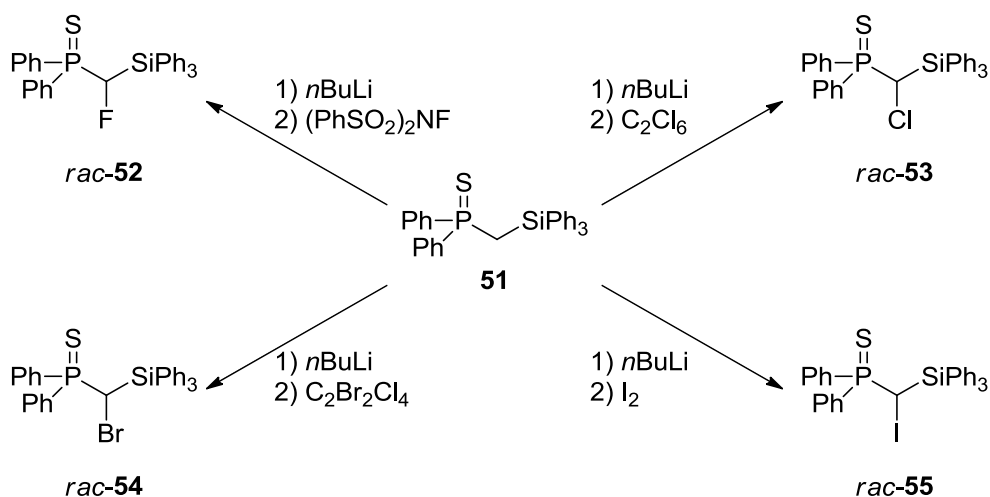
Im folgenden Diskussionsteil dieser Arbeit werden die Ergebnisse im Bereich der element- und metallorganischen Chemie der Carbenoide diskutiert. Da Carbenoide im Allgemeinen thermisch labile Verbindungen sind, beschäftigt sich Kapitel 3.1 zunächst mit deren Stabilität und Eigenschaften in Abhängigkeit unterschiedlicher **M/X**-Kombinationen und verschiedener Substituenten **R**. In Kapitel 3.2 werden die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien sowohl gegenüber element- und metallorganischen Verbindungen vorgestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Thermische Stabilität und Eigenschaften von Carbenoiden

3.1.1 Silyl-substituierte Carbenoide

Die Synthese eines Thiophosphoryl- und Silyl-substituierten Carbenoids gelang erstmals 2011 in Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe um Gessner.^[73] Analog hierzu wurde ausgehend von Diphenylmethylphosphansulfid durch Deprotonierung mit *n*BuLi und Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorsilan die zweifach protonierte Vorstufe **51** in einer Ausbeute von 66% erhalten.^[74] Durch die anschließende Deprotonierung mit *n*BuLi und Umsetzung mit Hexachlorethan konnte die Carbenoid-Vorstufe **53** nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 55% als farbloser Feststoff erhalten werden (Schema 3.1.1). Verbindung **53** zeichnet sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch ein Singulett bei $\delta_p = 46.3$ ppm und im ¹H-NMR-Spektrum durch ein charakteristisches Dublett für das Brückenwasserstoffatom bei $\delta_H = 5.13$ ppm ($^2J_{HP} = 11.1$ Hz) aus. Wie in der Einleitung dieser Arbeit beschrieben, hängt der carbenoide Charakter einer Verbindung stark mit der Abgangsgruppe zusammen. Da die am besten untersuchten Vertreter bislang Li/Cl-Carbenoide sind, wurde der Abgangsgruppen-Effekt anhand der unterschiedlichen Halogene untersucht. Hierzu wurde ausgehend der zweifach protonierten Verbindung **51** durch Lithiierung mit *n*BuLi und anschließender Umsetzung mit *N*-Fluorophenylsulfonimid Verbindung **52** nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 66% erhalten. Verbindung **52** weist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch die zusätzliche Kopplung mit dem Fluoratom ein Dublett bei $\delta_p = 38.5$ ppm ($^2J_{pF} = 45.2$ Hz) auf. Das Brückenwasserstoffatom weist im ¹H-NMR-Spektrum nun ein Dublett von Dubletts bei $\delta_H = 6.36$ ppm ($^2J_{HF} = 46.2$ Hz, $^2J_{HP} = 11.0$ Hz) und im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta_F = -214.8$ ppm ($^2J_{FP} = 45.2$ Hz) auf. Die Synthese der bromierten bzw. iodierten Verbindungen **54** und **55** gelang durch die Umsetzung der zuvor lithiierten Verbindung mit Dibromtetrachlorethan bzw. elementarem Iod (Schema 3.1.1). Diese zeigten ähnliche NMR-spektroskopische Eigenschaften wie **53**. Lediglich das Signal des Brückenwasserstoffatoms war aufgrund der geringeren Elektronegativität von Brom und Iod weniger tieffeldverschoben (**54**: $\delta_H = 4.96$ ppm, $^2J_{HP} = 10.4$ Hz; **55**: $\delta_H = 4.84$ ppm, $^2J_{HP} = 10.5$ Hz). Aufgrund der Syntheseroute wurden die Verbindungen **52-55** jeweils als racemische Gemische erhalten.



Schema 3.1.1. Synthese der Silyl-substituierten Carbenoid-Vorstufen **52-55**.

Durch diffusionskontrollierte Kristallisation mit THF und *n*-Pentan konnten Einkristalle der Verbindungen **52-55** gezüchtet und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Abbildung 3.1.1 zeigt exemplarisch die Molekülstruktur der Fluor-Verbindung **52**, weitere Angaben sind in Tabelle 3.1.1 aufgeführt. Alle Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bindungslängen und -winkel liegen alle im erwarteten Bereich. Erwähnenswert für spätere Untersuchungen ist hierbei der C1–F-Abstand von 1.400(2) Å in **52**, der C1–Cl-Abstand von 1.800(2) Å in **53**, der C1–Br-Abstand von 1.961(2) Å in **54** und der C1–I-Abstand von 2.159(2) Å in **55**. Die P–S-Bindungslänge beträgt bei allen Verbindungen etwa 1.95 Å und der P–C1–Si-Winkel liegt im Bereich von 119.4° bis 119.9°.

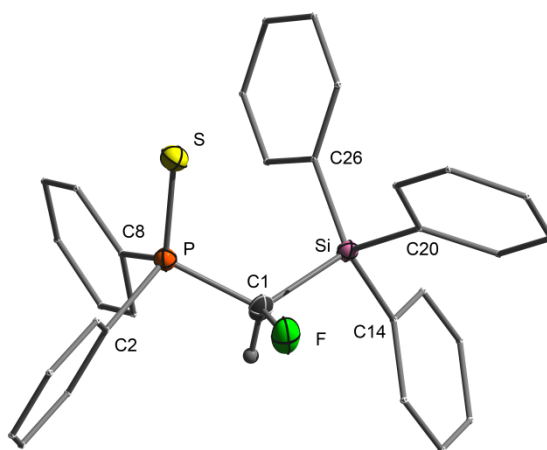


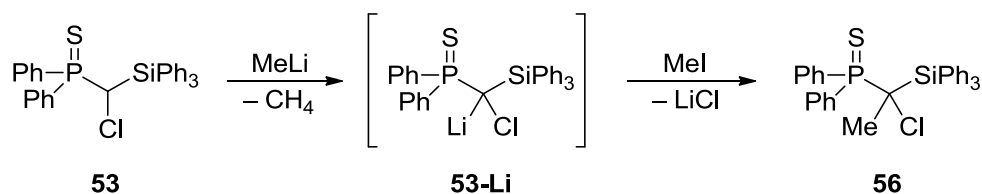
Abb. 3.1.1. Molekülstruktur von **52** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **52**: P–S 1.953(1), P–C1 1.843(2), Si–C1 1.937(2), C1–Cl 1.800(2), P–C1–Si 119.6(1). **53**: P–S 1.949(1), P–C1 1.832(4), Si–C1 1.944(4), C1–F 1.400(4), P–C1–Si 119.9(2). **54**: P–S 1.951(1), P–C1 1.839(2), Si–C1 1.939(2), C1–Br 1.961(2), P–C1–Si 119.9(1). **55**: P–S 1.953(1), P–C1 1.840(2), Si–C1 1.938(2), C1–I 2.159(2), P–C1–Si 119.4(1).

Tabelle 3.1.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **52**, **53**, **54** und **55**.

Parameter	Verbindung 52	Verbindung 53	Verbindung 54	Verbindung 55
Summenformel	C ₃₁ H ₂₆ FPSSi	C ₃₁ H ₂₆ ClPSSi	C ₃₁ H ₂₆ BrPSSi	C ₃₁ H ₂₆ IPSSi
Formelmass	508.64 g·mol ⁻¹	525.09 g·mol ⁻¹	569.55 g·mol ⁻¹	616.54 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>
Zelldimension	a = 9.317(1) Å b = 23.717(1) Å c = 12.303(1) Å β = 108.64(1)°	a = 9.614(1) Å b = 23.566(2) Å c = 12.252(1) Å β = 110.22(1)°	a = 9.775(1) Å b = 23.507(1) Å c = 12.318(1) Å β = 110.96(1)°	a = 10.067(1) Å b = 23.412(1) Å c = 12.490(1) Å β = 112.13(1)°
Zellvolumen	2575.9(2) Å ³	2604.7(4) Å ³	2643.1(2) Å ³	2726.8(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4	Z = 4	Z = 4
Berechnete Dichte	1.312 Mg·m ⁻³	1.339 Mg·m ⁻³	1.431 Mg·m ⁻³	1.502 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.260 mm ⁻¹	0.354 mm ⁻¹	1.759 mm ⁻¹	1.372 mm ⁻¹
F(000)	1064	1096	1168	1240
Kristallgröße	0.38 x 0.11 x 0.08 mm ³	0.26 x 0.21 x 0.15 mm ³	0.16 x 0.14 x 0.10 mm ³	0.408 x 0.30 x 0.18 mm ³
Messbereich θ	1.72 bis 25.00°	1.73 bis 26.41°	1.73 bis 26.41°	1.96 bis 26.39°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -28 ≤ k ≤ 28 -14 ≤ l ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 12 -29 ≤ k ≤ 29 -15 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12 -29 ≤ k ≤ 24 -15 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12 -29 ≤ k ≤ 25 -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	27966	41234	22847	24625
Unabhängige Reflexe	4540 [<i>R</i> _{int} = 0.0656]	5335 [<i>R</i> _{int} = 0.0399]	5427 [<i>R</i> _{int} = 0.0422]	5584 [<i>R</i> _{int} = 0.0265]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4540 / 0 / 316	5335 / 0 / 316	5427 / 0 / 316	5584 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F ²	1.046	1.014	1.029	1.038
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0575, w <i>R</i> 2 = 0.1267	<i>R</i> 1 = 0.0339, w <i>R</i> 2 = 0.0863	<i>R</i> 1 = 0.0306, w <i>R</i> 2 = 0.0619	<i>R</i> 1 = 0.0222, w <i>R</i> 2 = 0.0456
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0830, w <i>R</i> 2 = 0.1387	<i>R</i> 1 = 0.0432, w <i>R</i> 2 = 0.0911	<i>R</i> 1 = 0.0441, w <i>R</i> 2 = 0.0662	<i>R</i> 1 = 0.0274, w <i>R</i> 2 = 0.0473
Restelektronendichte	1.457 und -0.515 e·Å ⁻³	0.463 und -0.502 e·Å ⁻³	0.417 und -0.332 e·Å ⁻³	0.460 und -0.396 e·Å ⁻³

Darstellung und Eigenschaften der Chlor-Carbenoide^a

Die bisherige Forschung auf dem Gebiet der Carbenoide hat gezeigt, dass Li/Cl-Systeme hochreaktive und zumeist thermisch labile Verbindungen sind. Erste Testreaktionen zeigten, dass bei Carbenoid **53-Li** ebenfalls Zersetzungsreaktionen bei Raumtemperatur auftraten. Daher erforderte die Synthese des Carbenoids spezielle Tieftemperaturtechniken und eine Isolierung konnte bisher nicht erreicht werden. Es war daher immer nötig eine Lösung von **53** in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch die Zugabe von 1 Äq. Methyllithium zu deprotonieren und somit das Carbenoid **53-Li** *in situ* zu erzeugen (Schema 3.1.2). Eine Strukturaufklärung mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie scheiterte, da trotz unterschiedlichster Lösungsmittelkombinationen keine Kristalle gezüchtet werden konnten. Das Vorliegen des Carbenoids konnte jedoch sowohl durch die Gelbfärbung der Reaktionslösung und der leichten Gasentwicklung als auch durch die Abfangreaktionen wie z.B. mit Methyljodid zu Verbindung **56** nachgewiesen werden. Für weitere Umsetzungen siehe Kapitel 3.2-3.4.

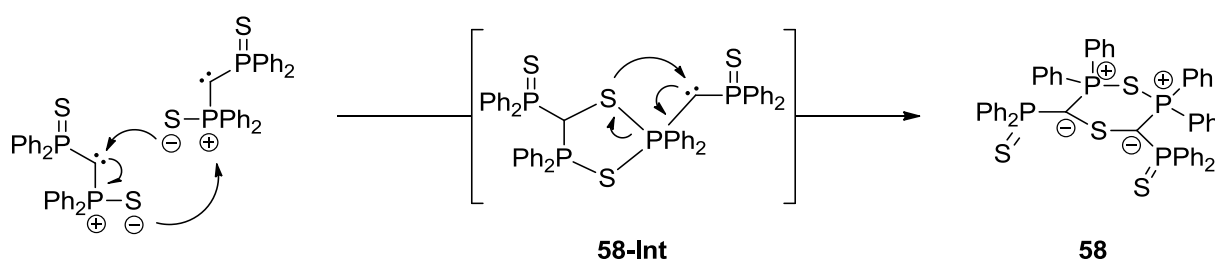


Schema 3.1.2. Synthese des Li/Cl-Carbenoids **53-Li**.

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde Carbenoid **53-Li** in einer d^8 -THF-Lösung durch Zugabe einer Methyllithium-Lösung in Diethylether bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ *in situ* generiert. Die Verbindung wird durch ein Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{P}} = 45.4\text{ ppm}$ charakterisiert, das im Vergleich zur protonierten Spezies **53** ($\delta_{\text{P}} = 46.3\text{ ppm}$) leicht hochfeldverschoben ist. Das Signal des Siliciumatoms, das im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Dublett bei $\delta_{\text{Si}} = -15.1\text{ ppm}$ erscheint, ist nahezu unverändert (**53**: $\delta_{\text{Si}} = -13.0\text{ ppm}$), währenddessen sich die Kopplungskonstante aufgrund der negativen Ladung durch die Metallierung auf $^2J_{\text{SiP}} = 32.0\text{ Hz}$ stark erhöht (**53**: $^2J_{\text{SiP}} = 1.8\text{ Hz}$). Die größte Veränderung und der eindeutige Nachweis für die erfolgreiche Erzeugung des Carbenoids liefert das ^1H -NMR- bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **53-Li**. Durch die Deprotonierung verschwindet das Signal für das Brückenwasserstoffatom im ^1H -NMR-Spektrum und die Diastereotopie der aromatischen Wasserstoffatome der Thiophosphoryl-Einheit wird aufgehoben. Das Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfährt eine leichte Hochfeldverschiebung zu $\delta_{\text{C}} = 37.6\text{ ppm}$ im Vergleich zur protonierten Vorstufe **53** ($\delta_{\text{C}} = 42.3\text{ ppm}$). Die jedoch um 37 Hz erhöhte Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} = 75.9\text{ Hz}$ weist auf einen höheren s-Charakter der P-C-Bindung und damit auf ein nahezu sp^2 -hybridisiertes carbenoides Kohlenstoffatom hin.

^a Reproduced with permission from: S. Molitor, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, DOI: 10.1002/anie.201601356. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Eine ähnliche Verbindung konnte Chivers im Jahr 2008 synthetisieren, als er versuchte das zu Verbindung **14** (Abb. 1.2.6) analoge Li/I-Carbenoid herzustellen.^[36] Dabei postulierte er den in Schema 3.1.5 gezeigten Mechanismus, bei dem im ersten Schritt ein intermolekularer nukleophiler Angriff eines Schwefelatoms des *in situ* erzeugten Carbens am elektronen-defizienten Carben-Kohlenstoffatom eines weiteren Moleküls stattfindet. Das hieraus resultierende Intermediat **58-Int** bildet durch den darauffolgenden intramolekularen Angriff des Schwefelatoms am exozyklischen Carbenzentrum durch eine Ringaufweitung Verbindung **58**. **57** und **58** besitzen die gleiche zentrale bisylidische Einheit und unterscheiden sich nur durch die Substituenten am ylidischen Kohlenstoffatom. Folglich könnte man auch für die Bildung der Silylverbindung einen analogen Mechanismus annehmen. Jedoch konnte in keiner der folgenden Studien weder das Vorliegen von freien Carben-Zwischenstufen nachgewiesen werden, noch konnten Chivers und Mitarbeiter ihren Mechanismus experimentell oder theoretisch belegen (s.u.).



Schema 3.1.5. Postulierter Mechanismus von Chivers.

Die bisherigen Studien konnten die Bildung der M/Cl-Carbenoide **53-M** durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nachweisen (s.o.), jedoch keine qualitative Aussage über genaue Zersetzungstemperaturen liefern. Diese Untersuchungen wurden mittels VT-NMR-spektroskopischen Studien der jeweiligen Carbenoide in d^8 -THF-Lösungen durchgeführt. Die schrittweise Erwärmung von **53-Li** um 10 °C zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bereits ab 0 °C das langsame Verschwinden des Carbenoid-Signals bei $\delta_p = 45.4$ ppm und das Auftreten des Signals bei $\delta_p = 37.8$ ppm, das die Zersetzung unter MCl-Eliminierung zu Verbindung **57** anzeigte. Im Falle des Lithium war die Zersetzung nicht so selektiv, wie beim Natrium- bzw. Kalium-Vertreter. Überraschenderweise erwies sich **53-Na** unter gleichen Bedingungen bis zu einer Temperatur von 30 °C stabil. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zur Stabilität von einfachen Alkalimetall-Organyle, bei denen sich die Lithium-Verbindungen als die stabilsten Vertreter erwiesen haben. Eine weitere Stabilisierung durch das noch schwerere Kalium konnte jedoch nicht beobachtet werden. Hier wurde die gleiche Zersetzungstemperatur bestimmt (Abb. 3.1.2).

Die wahre Zersetzungstemperatur der untersuchten Carbenoide **53-M** sollte etwas niedriger liegen, da die Probe bei der Aufnahme der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren nur für etwa 25 Minuten auf einer Temperaturstufe verblieb, ehe die um 10 °C höhere nächste Temperaturstufe erreicht wurde. Durch dieses vermeintliche schnelle Erwärmen der

Reaktionslösung kann die Zersetzungsreaktion, die möglicherweise schon bei niedrigeren Temperaturen eintritt, erst später und somit bei höheren Temperaturen detektiert werden. Werden sowohl **53-Na** als auch **53-K** über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert, zeigen auch sie im Festkörper und in Lösung die Anzeichen von Zersetzungsprodukten. Nichtsdestotrotz stellen die bestimmten Zersetzungstemperaturen gute Näherungen dar und geben einen guten Aufschluss über die Stabilität der Verbindungen.

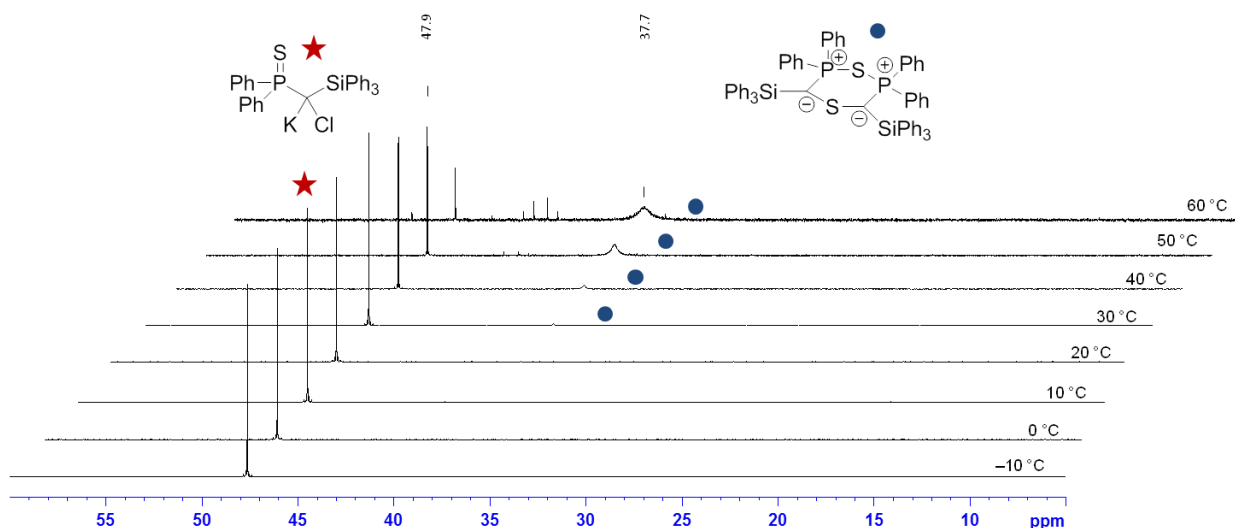


Abb. 3.1.2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **53-K** in einem Temperaturbereich zwischen $-10\text{ }^\circ\text{C}$ und $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Die erhöhte Zersetzungstemperatur im Fall von **53-Na** und **53-K** ermöglichte im Vergleich zur Lithium-Verbindung für kurze Zeit ein Arbeiten bei Raumtemperatur und ermöglichte die Isolierung der Verbindungen als gelbe Feststoffe in einer Ausbeute von 96% bzw. 91%. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ im Fall von **53-Na** und durch Kühlen einer gesättigten THF/*n*-Pentan-Lösung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ im Fall von **53-K** konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Beide Verbindungen stellen damit die ersten strukturell charakterisierten Natrium- bzw. Kalium-Carbenoide dar (siehe Abb. 3.1.3 und für weitere Informationen Tabelle 3.1.2). **53-Na** kristallisiert als Monomer im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Natriumatom wird vom Schwefel- und Chloratom sowie zur Absättigung der Koordinationssphäre von drei THF-Molekülen in einer leicht verzerrten tetragonalen Pyramide koordiniert. **53-K** hingegen kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Im Festkörper ist dabei jedes Kaliumatom vom Chlor-, beiden Schwefelatomen und zusätzlich einem THF-Molekül koordiniert. Eine interessante strukturelle Eigenschaft stellt die η^6 -Koordination des Kaliums durch eine an das Silicium gebundene Phenylgruppe dar. Derartige Kalium-Aren-Wechselwirkungen werden häufig in der Literatur beobachtet.^[75] Beide Strukturen haben ein dreifach koordiniertes Kohlenstoffatom C1 gemeinsam, das keinen direkten Kontakt zum Metall besitzt. Während C1 in **53-K** eine nahezu planare Geometrie aufweist [$\Sigma\angle = 356.3(1)^\circ$], liegt das carbenoide Kohlenstoffatom in **53-Na** leicht pyramidalisiert vor [$\Sigma\angle = 342.4(2)^\circ$]. Die NMR-spektroskopischen Daten belegen jedoch eindeutig, dass es in Lösung zu

keiner diastereotopen Aufspaltung der an das Phosphor gebundenen Phenylgruppen kommt und somit keine stabile pyramidale Geometrie in Lösung vorliegen kann. In beiden Verbindungen bestätigt die C1–P- und C1–Si-Bindungsverkürzung verglichen mit der protonierten Vorstufe **53** die negative Ladung am C1, welche zu elektrostatischen Wechselwirkungen führt. Die Vergrößerung des P–C1–Si-Winkels resultiert aus der Umhybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms von sp^3 zu sp^2 . Durch die Wechselwirkungen mit dem antibindenden σ^*_{PS} -Orbital lässt sich die Verlängerung der P–S-Bindung erklären (Übersicht später in Tabelle 3.1.3).

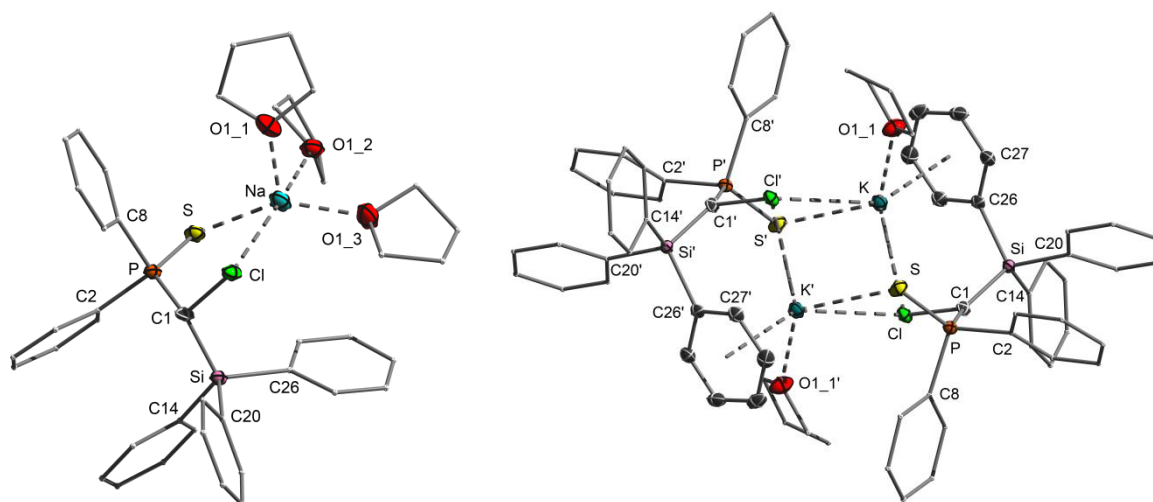


Abb. 3.1.3. Molekülstrukturen von **53-Na** und **53-K** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **53-Na**: P–S 2.005(1), P–C1 1.729(3), Si–C1 1.828(3), C1–Cl 1.845(3), Na–Cl 2.887(1), P–C1–Si 127.9(2). **53-K**: P–S 2.006(1), P–C1 1.721(2), Si–C1 1.815(2), C1–Cl 1.824(2), K–Cl 3.308(1), P–C1–Si 119.9(2).

Tabelle 3.1.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **53-Na** und **53-K**.

Parameter	Verbindung 53-Na	Verbindung 53-K
Summenformel	C ₄₃ H ₄₉ ClNaO ₃ PSSi	C ₃₅ H ₃₃ ClKOPSSi
Formelmasse	763.38 g·mol ⁻¹	635.28 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Zelldimension	a = 12.574(1) Å b = 12.665(1) Å c = 14.470(1) Å α = 99.426(2)° β = 97.052(2)° γ = 115.348(2)°	a = 12.413(1) Å b = 15.154(1) Å c = 18.180(1) Å α = 90.0° β = 109.578(1)° γ = 90.0°
Zellvolumen	2005.72(15) Å ³	3222.0(2) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4

Berechnete Dichte	1.264 Mg·m ⁻³	1.310 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.266 mm ⁻¹	0.427 mm ⁻¹
F(000)	808	1328
Kristallgröße	0.43 x 0.36 x 0.21 mm ³	0.38 x 0.22 x 0.19 mm ³
Messbereich θ	1.46 bis 25.00°	1.74 bis 25.00°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 14 -0 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14 -18 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21
Anzahl gemessener Reflexe	7039	41086
Unabhängige Reflexe	7039 [$R_{\text{int}} = 0.0487$]	5660 [$R_{\text{int}} = 0.0296$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	7039 / 0 / 480	5660 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F^2	1.045	1.025
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0449$, $wR2 = 0.1107$	$R1 = 0.0309$, $wR2 = 0.0710$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0584$, $wR2 = 0.1213$	$R1 = 0.0368$, $wR2 = 0.0750$
Restelektronendichte	0.574 und -0.366 e·Å ⁻³	0.587 und -0.786 e·Å ⁻³

Interessanterweise besitzen beide Carbenoide im Festkörper einen M–Cl-Kontakt, jedoch keine Wechselwirkung zwischen Metall und Kohlenstoffatom. Dieses Strukturmotiv wird als Carben-Donor-Komplex **C** (Abb. 3.1.4) beschrieben, wurde jedoch noch nie für ein M/Hal-Carbenoid strukturell nachgewiesen.^[9c] Boche und Steinborn gelang es lediglich Li/OR- bzw. Li/S(O)R-Carbenoide, die als Carben-Donor-Komplexe beschrieben werden können, zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.^[30,76] Das Strukturmotiv eines Carben-Akzeptor-Komplexes **D** konnte bislang indirekt durch NHC-MX-Komplexe bestätigt werden.^[77] Am thermodynamisch stabilsten erwiesen sich die verbrückende Struktur **A** und die klassische Struktur **B** mit einer M–C-Wechselwirkung, was auch durch theoretische Berechnungen und eine Reihe strukturell charakterisierter Carbenoide bestätigt wurde.^[10a,10c,10g,46] Der M–Cl-Kontakt in **53-Na** und **53-K** deutet auf eine einfache MCl-Salzeliminierung hin und spiegelt somit den carbenoiden Charakter der Verbindungen wider. Die verlängerte C1–Cl-Bindung in **53-Na** und **53-K** um $\Delta d = 0.05$ Å bzw. $\Delta d = 0.03$ Å verglichen mit der protonierten Vorstufe **53** bestätigt die erhöhte Polarisierung der C–Cl-Bindung in den beiden Carbenoiden und ist im Einklang mit ihrem Zerfall zu **57**.^[18]

Theoretische Berechnungen (durchgeführt von Dr. V. Däschlein-Gessner) auf dem M062X/6-311+G(d)-Niveau an einem Modellsystem von **53-Na**, bei dem alle Phenylgruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden, zeigten, dass nur im Fall des Modellsystems die verbrückende Struktur **A** um 2.6 kcal·mol⁻¹ begünstigt ist. Im Fall des Realsystems von **53-Na** ergibt sich eine thermodynamische Stabilisierung des Carben-Donor-Komplexes **C** um 2.2 kcal·mol⁻¹. Schwere Alkalimetall-Carbenoide bevorzugen scheinbar ähnlich zu ihren Lithium-Analoga die verbrückenden und klassischen Strukturen **A** und **B**. Sterische Effekte und

nichtkovalente, z.B. π - oder disperse Wechselwirkungen, führen jedoch zu einer erhöhten Stabilität des Carben-Donor-Komplexes **C** im Fall von **53-Na** und **53-K**.

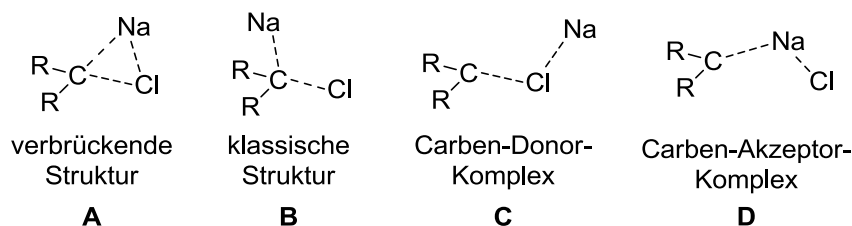


Abb. 3.1.4. Struktur motive von Li/Hal-Carbenoiden.

Tabelle 3.1.3. Übersicht über die röntgenstrukturanalytischen und NMR-spektroskopischen Daten von **53** und den unterschiedlichen M/Cl-Carbenoiden.

	53	53-Li	53-Na	53-K	53-Li · (12-Krone-4) ₂	(53-K)₂ · 18-Krone-6
T _D [°C]	-	0	30	30	20	40
δ _p [ppm]	46.3	45.4	48.0	47.6	46.1	45.4
δ _c [ppm]	42.3	37.6	42.9	42.6	39.9	37.8
¹ J _{CP} [Hz]	38.9	75.9	71.4	70.5	70.4	75.1
C1–Cl [Å]	1.798(2)	-	1.845(3)	1.824(2)	1.818(2)	1.803(2)
C1–P [Å]	1.843(2)	-	1.729(3)	1.721(2)	1.715(2)	1.710(2)
C1–Si [Å]	1.937(2)	-	1.828(3)	1.815(2)	1.810(2)	1.808(2)
M–Cl [Å]	-	-	2.887(1)	3.308(1)	-	-
P–S [Å]	1.949(1)	-	2.005(1)	2.006(1)	1.994(1)	1.987(1)
P–C1–Si [°]	119.6(1)	-	127.9(2)	137.8(1)	128.8(1)	131.1(1)
Σ∠(C1)	-	-	342.4(2)	356.3(1)	351.0(1)	360.0(1)

Die erhöhte Stabilität von **53-Na** und **53-K** liegt vermutlich an der erhöhten Polarität und dem erhöhten ionischen Charakter der M–C-Wechselwirkung. Daraus resultiert sowohl eine erhöhte Reaktivität der M–C-Bindung als auch eine geringere Polarisierung der C–Cl-Bindung und einer dadurch gehemmteren MCl-Salzeliminierung. Diese Vermutung führt zur Annahme, dass eine Manipulation der M–C-Wechselwirkung die Möglichkeit bietet, die Stabilität von Carbenoiden zu kontrollieren. Durch die Koordination geeigneter Lewis-Basen an das Metall kann dessen Umgebung und damit auch die Stärke der M–Cl- und M–C-Wechselwirkung verändert werden. Um diese Hypothese zu überprüfen wurde Carbenoid **53-Li** in Gegenwart des starken Donorliganden 12-Krone-4 synthetisiert und dessen thermische Stabilität durch VT-NMR-Experimente untersucht. Erfreulicherweise zeigte eine d⁸-THF-Lösung von **53-Li**·(12-Krone-4)₂ tatsächlich eine erhöhte thermische Stabilität (T_D = 20 °C) im Vergleich zum nichtkoordinierten

Vertreter **53-Li** ($T_D = 0\text{ °C}$). Diese Stabilisierung ermöglichte es nun **53-Li**·(12-Krone-4)₂ als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 81% zu isolieren. Im Fall von **53-K** ergab die Komplexierung durch 18-Krone-6 ebenfalls einen gelben Feststoff in einer Ausbeute von 94%, der sich durch eine leicht erhöhte thermische Stabilität ($T_D = 40\text{ °C}$) gegenüber **53-K** ($T_D = 30\text{ °C}$) auszeichnet. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindungen zeigte nur geringfügige Änderungen bei der Verschiebung und der Kopplungskonstanten für das Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms (siehe Tabelle 3.1.3).

Durch das Kühlen einer gesättigten THF/*n*-Pentan-Lösung bei -28 °C konnten Einkristalle der beiden Verbindungen gezüchtet und schließlich röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Abb. 3.1.5 zeigt die Molekülstrukturen von **53-Li**·(12-Krone-4)₂ und (**53-K**)₂·(18-Krone-6), weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.1.4 dargestellt. **53-Li**·(12-Krone-4)₂ kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$, und bildet dabei ein separiertes Ionenpaar, bei dem das Lithium nur durch den Kronenether koordiniert wird. Folglich bildet es also eine Art "metallfreies" Carbenoid. Die leichte Pyramidalisierung [$\Sigma\angle = 351.0(1)^\circ$] des zentralen Kohlenstoffatoms und die restlichen Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit den Strukturen von **53-Na** und **53-K**. Einzig die C–Cl-Bindungsverlängerung auf $d = 1.818(2)\text{ Å}$ fällt wohl aufgrund des fehlenden Li–Cl-Kontakts und der damit geringeren Polarisierung der C–Cl-Bindung geringer aus. (**53-K**)₂·(18-Krone-6) kristallisiert analog zu **53-K** als zentrosymmetrisches Dimer im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Im erhaltenen Ionenpaar wird ein Kaliumatom vom Kronenether komplexiert, während das andere Kaliumatom im anionischen Teil der Verbindung mit den zwei Carbenoid-Fragmenten verbleibt und von den Schwefelatomen der Thiophosphorylgruppen und zwei THF-Moleküle komplexiert wird. Zur Absättigung der Koordinationssphäre erfolgt zudem eine η^2 -Koordination durch einen an das Siliciumatom gebundenen Phenylring. Der in **53-K** existierende K–Cl-Kontakt wird aufgebrochen, was zu einer niedrigeren Polarisierung und somit kürzeren C1–Cl-Bindung von $d = 1.803(2)\text{ Å}$ im Vergleich zu **53-K** [$d = 1.824(2)\text{ Å}$] führt. Das carbenoide Kohlenstoffatom ist trigonal planar umgeben mit einer Winkelsumme von $\Sigma\angle = 360.0(1)^\circ$.

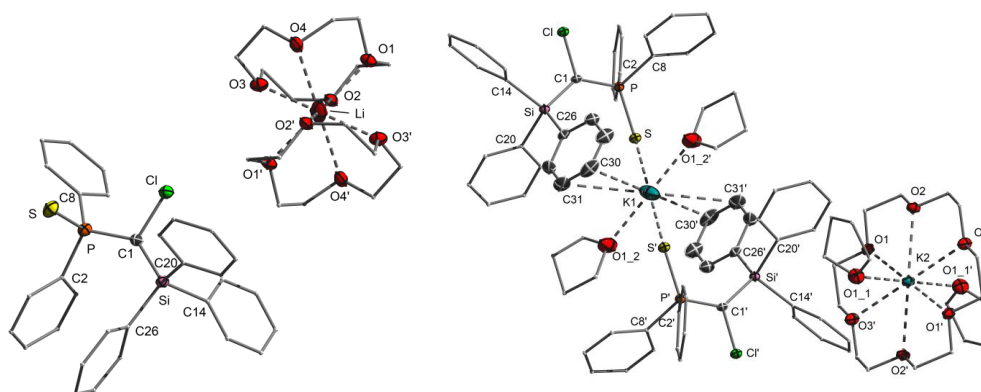


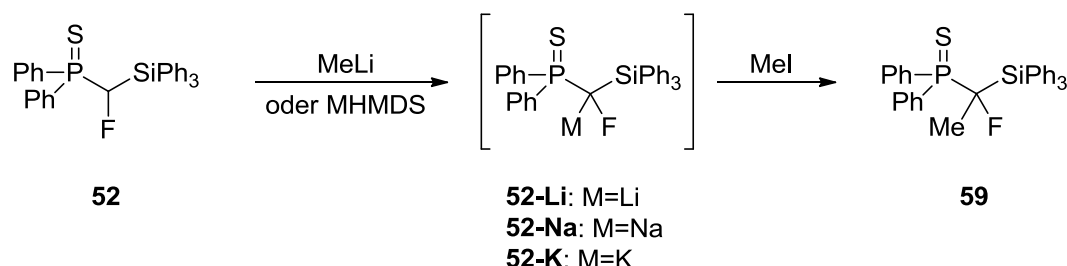
Abb. 3.1.5. Molekülstrukturen von **53-Li**·(12-Krone-4)₂ und (**53-K**)₂·(18-Krone-6) im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **53-Li**·(12-Krone-4)₂: P–S 1.994(1), P–C1 1.715(2), Si–C1 1.810(2), C1–Cl 1.818(2), P–C1–Si 128.8(1). (**53-K**)₂·(18-Krone-6): P–S 1.987(1), P–C1 1.710(2), Si–C1 1.808(2), C1–Cl 1.803(2), P–C1–Si 131.1(1).

Tabelle 3.1.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **53-Li**·(12-Krone-4)₂ und **(53-K)**₂·(18-Krone-6).

Parameter	Verbindung 53-Li ·(12-Krone-4) ₂	Verbindung (53-K) ₂ ·(18-Krone-6)
Summenformel	C _{23.5} H _{28.5} Cl _{0.5} Li _{0.5} O ₄ P _{0.5} S _{0.5} Si _{0.5}	C ₄₅ H ₅₃ ClKO ₅ PSSi
Formelmass	441.72 g·mol ⁻¹	839.54 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zelldimension	a = 11.920(1) Å b = 12.108(1) Å c = 17.514(1) Å α = 93.088(2)° β = 92.741(2)° γ = 116.488(2)°	a = 9.967(1) Å b = 11.773(1) Å c = 19.246(1) Å α = 88.339(1)° β = 80.821(1)° γ = 75.821(1)°
Zellvolumen	2251.7(3) Å ³	2161.6(1) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2
Berechnete Dichte	1.303 Mg·m ⁻³	1.290 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.246 mm ⁻¹	0.342 mm ⁻¹
F(000)	936	888
Kristallgröße	0.29 x 0.28 x 0.08 mm ³	0.39 x 0.25 x 0.14 mm ³
Messbereich θ	1.89 bis 25.00°	1.78 bis 25.00°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	26787	27373
Unabhängige Reflexe	7934 [<i>R</i> _{int} = 0.0378]	7593 [<i>R</i> _{int} = 0.0330]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	7934 / 0 / 623	7593 / 0 / 506
Goodness-of-fit on F ²	1.033	1.024
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0408, <i>wR</i> 2 = 0.0899	<i>R</i> 1 = 0.0348, <i>wR</i> 2 = 0.0742
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0621, <i>wR</i> 2 = 0.0991	<i>R</i> 1 = 0.0481, <i>wR</i> 2 = 0.0802
Restelektronendichte	0.420 und -0.293 e·Å ⁻³	0.363 und -0.324 e·Å ⁻³

Stabilisierung von Fluor-Carbenoiden

Die bisherigen Studien konnten zeigen, dass durch Variation des Metalls die thermische Stabilität und die strukturellen Eigenschaften von M/Cl-Carbenoiden stark beeinflusst werden können. Der Einfluss anderer Halogene wurde bislang auch in der Literatur nur wenig untersucht. Bis heute wurde nur von zwei strukturell charakterisierten Vertretern von Fluor-Carbenoiden berichtet (siehe Abb. 1.2.7).^[38,39] Experimentelle Studien und z.T. auch theoretische Berechnungen belegen, dass in der Reihe der Li/Hal-Carbenoide die Fluor-Vertreter den stärksten carbenoiden Charakter besitzen, was sich beispielsweise in ihrer extremen thermischen Labilität äußert.^[101] Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel der Einfluss des Fluor als Abgangsgruppe untersucht. Dazu wurde eine THF-Lösung der protonierten Vorstufe **52** mit Methyllithium bzw. NaHMDS und KHMDS versetzt, um in einer Deprotonierungsreaktion zu den entsprechenden Carbenoiden zu gelangen. Bereits bei ersten Experimenten fiel auf, dass die erhaltenen leuchtend gelben Carbenoid-Lösungen sehr temperaturempfindlich sind und schnell Zersetzungserscheinungen, was sich in einer Orangefärbung äußerte, zeigten. Deshalb war es erforderlich die Carbenoide **52-M** *in situ* bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ herzustellen. Erste Abfangreaktionen mit Methyljodid zeigten jedoch die selektive Bildung einer Verbindung, die mithilfe des Signals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{P}} = 46.3\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{PF}} = 49.3\text{ Hz}$) und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als die gewünschte methylierte Verbindung **59** charakterisiert werden konnte (Schema 3.1.6, Tabelle 3.1.8).



Schema 3.1.6. Synthese der M/F-Carbenoide **52-Li**, **52-Na** und **52-K**.

Da eine Isolierung der Carbenoide aufgrund der sehr hohen thermischen Instabilität bisher nicht möglich war, erfolgten alle NMR-spektroskopischen Untersuchungen *in situ* mit in d^8 -THF erzeugten Carbenoiden. Tabelle 3.1.5 fasst die wichtigsten Ergebnisse zusammen. Die Lithiumverbindung **52-Li** musste dazu bei einer Temperatur von $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ spektroskopiert werden um Zersetzungsreaktionen völlig ausschließen zu können. Sie zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Änderung hinsichtlich der Verschiebung des Signals ($\delta_{\text{P}} = 38.5\text{ ppm}$). Den Beweis, dass **52-Li** erzeugt wird, lieferte die Erhöhung der Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PF}} = 45.2\text{ Hz}$ in **52** auf $^2J_{\text{PF}} = 53.5\text{ Hz}$ und die Aufhebung der Diastereotopie der an den Phosphor gebundenen Phenylringe im ^1H -NMR-Spektrum. Aufgrund der tiefen Temperatur ist es nicht möglich ein ^{19}F -NMR-Spektrum bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufzunehmen, diese Messung musste daher an einem anderen Gerät bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgen. Das Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{F}} = -275.2\text{ ppm}$ zeigt sich im Vergleich zur protonierten Spezies **52** ($\delta_{\text{F}} = -214.8\text{ ppm}$) deutlich hochfeldverschoben. Im

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erfährt das Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms zudem eine deutliche Tieffeldverschiebung um $\Delta\delta_{\text{C}} = 33.0$ ppm und erscheint als verbreitertes Dublett von Dubletts bei $\delta_{\text{C}} = 122.3$ ppm. Diese Verschiebung ist, verglichen mit dem Li/Cl-Analoga **53-Li**, um ein Vielfaches größer und spiegelt auch die für Carbenoide typische Entschirmung wider. Eine Änderung der Kopplungskonstanten konnte durch die starke Verbreiterung des Signals leider nicht festgestellt werden.

Die Untersuchungen zu **52-Na** (bei -40 °C) und **52-K** (bei -40 °C) zeigten, dass diese Carbenoide ähnliche NMR-spektroskopische Eigenschaften wie **52-Li**, jedoch eine wesentlich höhere Stabilität (s.u.) besitzen. Die Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen bei $\delta_{\text{P}} = 40.2$ ppm (**52-Na**) und $\delta_{\text{P}} = 39.5$ ppm (**52-K**) mit einer jeweils deutlich erhöhten Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PF}} = 57.5$ Hz (**52-Na**) bzw. $^2J_{\text{PF}} = 58.5$ Hz (**52-K**). Im Gegensatz zu **52-Li** fällt die Entschirmung des carbenoiden Kohlenstoffatoms und die damit verbundene Tieffeldverschiebung des Signals weniger stark aus. Das Signal erscheint bei $\delta_{\text{C}} = 121.4$ ppm (**52-Na**) bzw. $\delta_{\text{C}} = 118.9$ ppm (**52-K**) als Dublett von Dubletts (Abb. 3.1.6). Die Erhöhung der $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{CP}} = 48.0$ Hz in **52** auf $^1J_{\text{CP}} = 87.6$ Hz (**52-Na**) bzw. $^1J_{\text{CP}} = 84.7$ Hz (**52-K**) weist wieder auf einen höheren s-Charakter der P–C-Bindung hin. Gleichzeitig verringert sich die $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CF}} = 198.9$ Hz in **52** auf $^1J_{\text{CF}} = 151.0$ Hz in **52-Na** bzw. $^1J_{\text{CF}} = 156.3$ Hz in **52-K**. Diese Beobachtung ist bemerkenswert, da sie den höheren p-Charakter der C–F-Bindung widerspiegelt. Die Erhöhung des p-Charakters in der C–X-Bindung ist charakteristisch für das carbenoide Verhalten und der erhöhten Abgangsgruppenfähigkeit, wurde bisher allerdings nur selten experimentell nachgewiesen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen darüber hinaus, dass die Li/Hal-Carbenoide eine gewisse Sonderstellung einnehmen, wahren deren Natrium- und Kalium-Vertreter ähnliche Eigenschaften aufweisen und sich dadurch mehr ähneln.

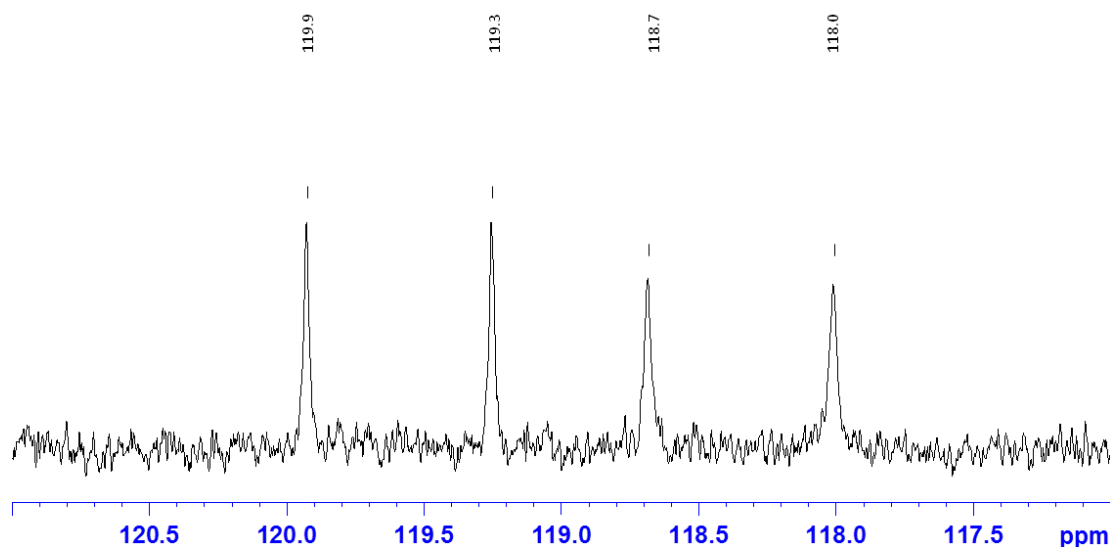


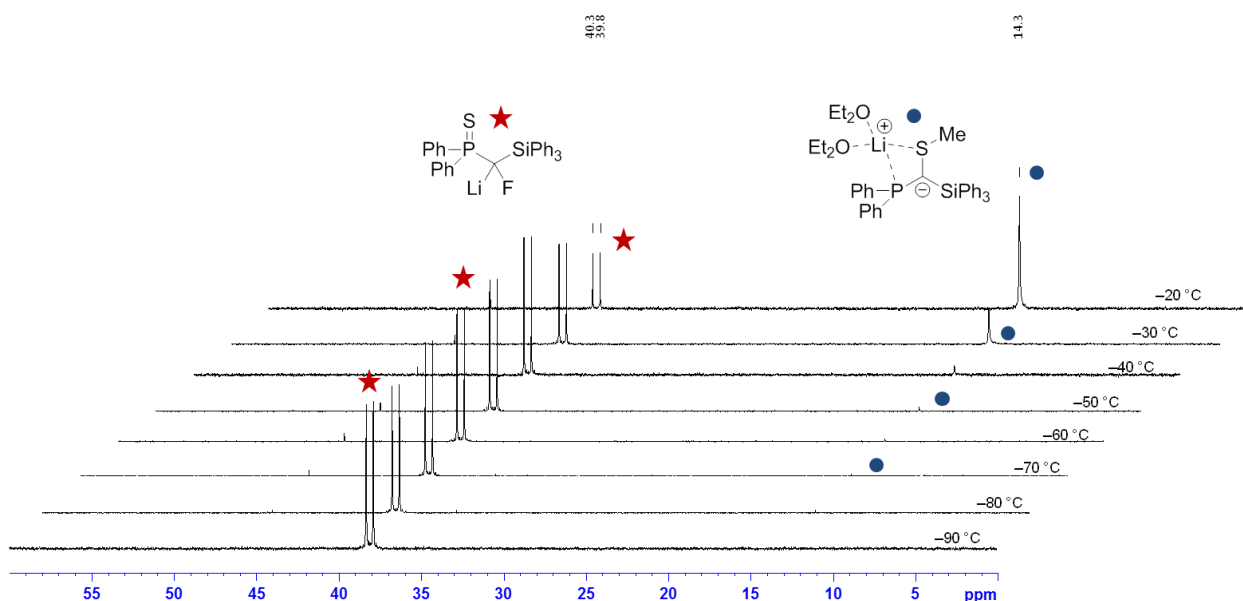
Abb. 3.1.6. Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **52-K**.

Tabelle 3.1.5. Übersicht über die NMR-spektroskopischen Daten von **52** und den unterschiedlichen M/F-Carbenoiden **52-M**.

	52	52-Li	52-Na	52-K
T [°C]	-	-70	10	30
δ_P [ppm]	38.5	38.5	40.2	39.5
$^2J_{PF}$ [Hz]	45.2	53.5	57.5	58.5
δ_F [ppm]	-214.8	-275.2 ^[a]	-279.5	-272.4
δ_C [ppm]	89.3	122.3	121.4	118.9
$^1J_{CP}, ^1J_{CF}$ [Hz]	48.0, 198.9	86.0, 156.4	87.6, 151.0	84.7, 156.3

[a] bei -90 °C war es nicht möglich ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufzunehmen, deshalb erfolgte die Aufnahme bei -40 °C.

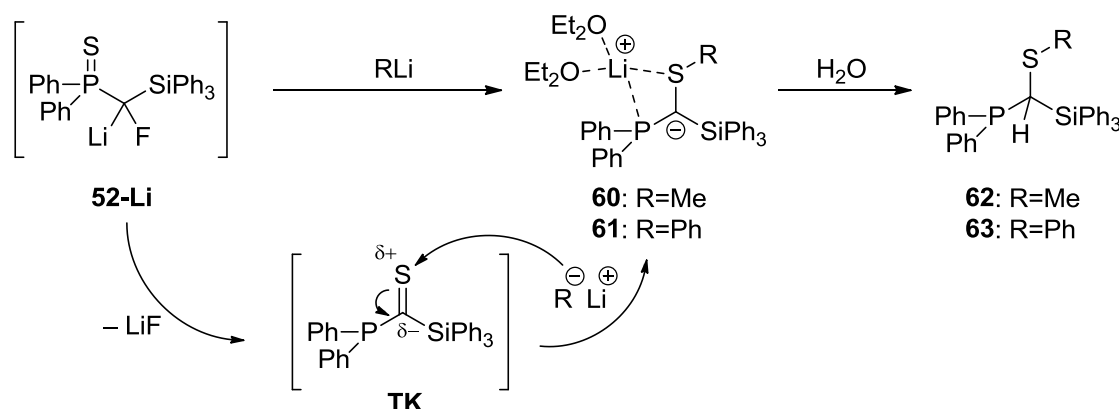
Der nächste Schritt der NMR-spektroskopischen Untersuchungen stellte die Bestimmung der Zersetzungstemperatur mittels schrittweiser Erwärmung der Probe um 10 °C dar. Im Fall von **52-Li** fällt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf, dass sich bereits bei -70 °C eine neue Verbindung mit einem Signal bei $\delta_P = 15.4$ ppm bildet (Abb. 3.1.7). Bei höheren Temperaturen zersetzte sich **52-Li** zunehmend und es kommt zur selektiven Bildung der neuen Verbindung.

**Abb. 3.1.7.** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **52-Li** in d^8 -THF im Temperaturbereich von -90 °C bis -20 °C.

Das Verschwinden der Phosphor-Fluor-Kopplung und die Hochfeldverschiebung des Signals zu $\delta_P = 15.4$ ppm lässt auf die Reduktion der Thiophosphorylgruppe und der LiF-Eliminierung schließen. Sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben dem kompletten Signalsatz für die Phenylgruppen nur noch eine neue Methylgruppe sichtbar. Diese weist im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta_H = 0.88$ ppm ($J_{HP} = 0.7$ Hz) und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein

Signal bei $\delta_C = 24.2$ ppm ($^3J_{CP} = 2.6$ Hz) auf. Außerdem ist in letzterem das Signal eines quartären Kohlenstoffs bei $\delta_C = 17.5$ ppm ($^1J_{CP} = 43.6$ Hz) zu sehen. Die gesammelten NMR-spektroskopischen Daten ließen somit auf den lithiierten Thioether **60** schließen, dessen Struktur durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt werden konnte. Durch diffusionskontrollierte Kristallisation mit THF und *n*-Pentan konnten geeignete Einkristalle erhalten werden. **60** kristallisiert dabei im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Struktur belegt, dass der Schwefel vom Phosphor an das zentrale Kohlenstoffatom gewandert ist, wobei das Phosphoratom gemeinsam mit dem Schwefelatom an das vorhandene Lithium koordiniert, das durch zwei zusätzliche Diethylether-Moleküle koordinativ abgesättigt ist. Das zentrale Kohlenstoffatom ist mit einer Winkelsumme von $\Sigma\angle = 357.9(1)^\circ$ nahezu trigonal planar koordiniert. Die C1–S-Bindungslänge von $d = 1.772(2)$ Å liegt im Bereich einer C–S-Einfachbindung, die übrigen Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

Doch wie kommt es zur Bildung des α -lithiierten Thioethers? Schema 3.1.7 zeigt einen Vorschlag zum Mechanismus. Dabei wird im ersten Schritt nach der Erzeugung des Carbenoids **52-Li** in einer Salzeliminierung und der Wanderung des Schwefels zum zentralen Kohlenstoffatom ein Thioketon-Intermediat **TK** gebildet. Dieses wird von einem zusätzlichen Methyllithium-Molekül nukleophil am Schwefel angegriffen, wobei Verbindung **60** gebildet wird. Der selektive Reaktionsverlauf zu **60** ist darauf zurückzuführen, dass immer mit einem Überschuss von Methyllithium gearbeitet wurde, um die vollständige Erzeugung von **52-Li** zu gewährleisten. Bei der Betrachtung der Polarität der zentralen C=S-Einheit von Thioketonen fällt auf, dass diese umgekehrt zu Carbonylfunktionen ist. Das Schwefelatom trägt eine positive Partialladung und wird daher von Nukleophilen (hier das Carbanion) angegriffen. Diese im Vergleich zu Carbonylen inverse Reaktivität von Thioketonen wurde erst kürzlich in neueren Untersuchungen zur Reaktivität von Adamantanthion mit Lithiumalkylen studiert.^[78]



Schema 3.1.7. Zersetzung des Li/F-Carbenoids **52-Li** zu **60** und **61**.

Die Erzeugung von **52-Li** gelingt auch mit Phenyllithium als Base und liefert in der selektiven Zersetzungsreaktion den lithiierten Thioether **61**. Verbindungen **60** und **61** selbst können formal als Li/SR-Carbenoide betrachtet werden. Bisher konnte jedoch keinerlei carbenoide Reaktivität nachgewiesen werden. Selbst das Erwärmen von **60** und **61** bis zu einer Temperatur

von 80 °C zeigte keine Eliminierung des Lithiumsalzes an. Durch die Zugabe einiger Tropfen dest. Wasser zu den orangenen THF-Lösungen von **60** bzw. **61** konnten diese protoniert und die farblosen freien Phosphane **62** und **63** erzeugt werden. Das zentrale Kohlenstoffatom in **60** ($\delta_C = 17.5$ ppm) ist im Vergleich zu **62** ($\delta_C = 29.4$ ppm) um $\Delta\delta_C = 11.9$ ppm hochfeldverschoben, was entgegen dem Trend der M/Hal-Carbenoide ist. Die freien Phosphane **62** und **63** konnten leider nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht werden, zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aber das charakteristische Signal des Brückenwasserstoffatoms bei $\delta_H = 3.29$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz) in **62** bzw. bei $\delta_H = 4.04$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 1.2$ Hz) in **63**. Darüberhinaus bestätigte hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) die Zusammensetzung der Verbindungen (**62**: berechnet für $[\text{M} + \text{H}]^+$: $m/z = 505.1570$; gefunden: $m/z = 505.1569$; **63**: berechnet für $[\text{M} + \text{H}]^+$: $m/z = 567.1726$; gefunden: $m/z = 567.1727$).

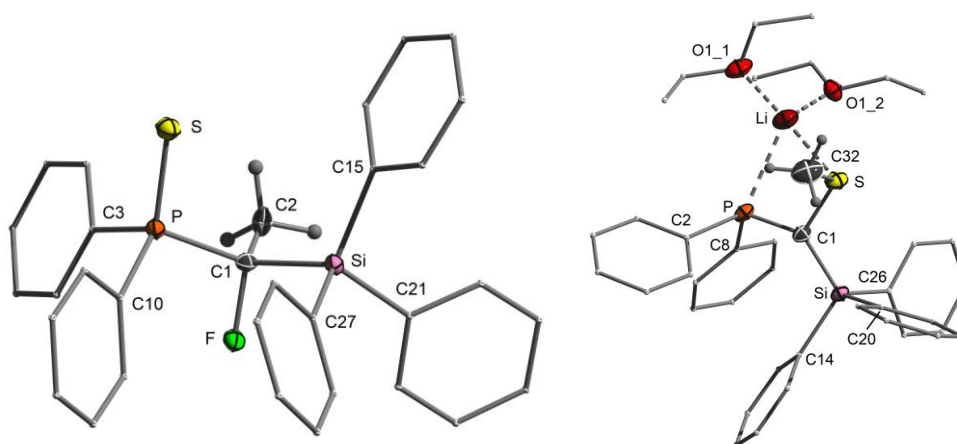


Abb. 3.1.8. Molekülstrukturen von **59** und **60** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **59**: P–S 1.951(1), P–C1 1.861(2), Si–C1 1.937(2), C1–F 1.446(2), C1–C2 1.524(3), P–C1–Si 118.6(1). **60**: C1–S 1.772(2), P–C1 1.761(2), Si–C1 1.811(2), S–C32 1.822(2), P–Li 2.608(4), S–Li 2.490(3), P–C1–Si 131.2(1), S–C1–Si 115.6(1), P–C1–S 111.1(1), C1–S–C32 105.8(1).

Tabelle 3.1.6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **59** und **60**.

Parameter	Verbindung 59	Verbindung 60
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{FPSSi}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{47.5}\text{LiO}_2\text{PSSi}$
Formelmasse	$522.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$658.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 14.266(1) \text{ Å}$ $b = 9.662(1) \text{ Å}$ $c = 20.325(1) \text{ Å}$ $\beta = 106.972(2)^\circ$	$a = 17.820(1) \text{ Å}$ $b = 10.151(1) \text{ Å}$ $c = 21.520(1) \text{ Å}$ $\beta = 106.737(1)^\circ$
Zellvolumen	$2679.4(3) \text{ Å}^3$	$3727.6(2) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$

Berechnete Dichte	1.296 Mg·m ⁻³	1.173 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.252 mm ⁻¹	0.194 mm ⁻¹
F(000)	1096	1406
Kristallgröße	0.43 x 0.31 x 0.13 mm ³	0.59 x 0.39 x 0.15 mm ³
Messbereich θ	2.58 bis 25.00°	1.31 bis 25.00°
Indexbereich	-16 $\leq h \leq$ 14	-21 $\leq h \leq$ 21
	-11 $\leq k \leq$ 11	-12 $\leq k \leq$ 12
	-24 $\leq l \leq$ 24	-25 $\leq l \leq$ 25
Anzahl gemessener Reflexe	12840	47142
Unabhängige Reflexe	4713 [$R_{\text{int}} = 0.0462$]	6561 [$R_{\text{int}} = 0.0387$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4713 / 0 / 326	6561 / 0 / 465
Goodness-of-fit on F^2	1.039	1.037
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0430$, $wR2 = 0.0975$	$R1 = 0.0380$, $wR2 = 0.0868$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0639$, $wR2 = 0.1085$	$R1 = 0.0534$, $wR2 = 0.0945$
Restelektronendichte	0.472 und -0.329 e·Å ⁻³	0.340 und -0.227 e·Å ⁻³

Die NMR-spektroskopische Bestimmung der Zersetzungstemperatur der Na/F- und K/F-Carbenoide **52-Na** und **52-K** wurde analog zu **52-Li** durchgeführt. Durch die Deprotonierung von **52** mit NaHMDS wird das entsprechende Carbenoid **52-Na** *in situ* erzeugt. Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen bei einer Temperatur von 10 °C erste Signale von Zersetzungsprodukten. Bei 50 °C ist das Carbenoid vollständig zersetzt und das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die Bildung von zwei Produkten. Dabei kann das Signal bei $\delta_p = 37.7$ ppm dem Dimerisierungsprodukt **57** (grüner Kasten in Abb. 3.1.9) zugeordnet werden.

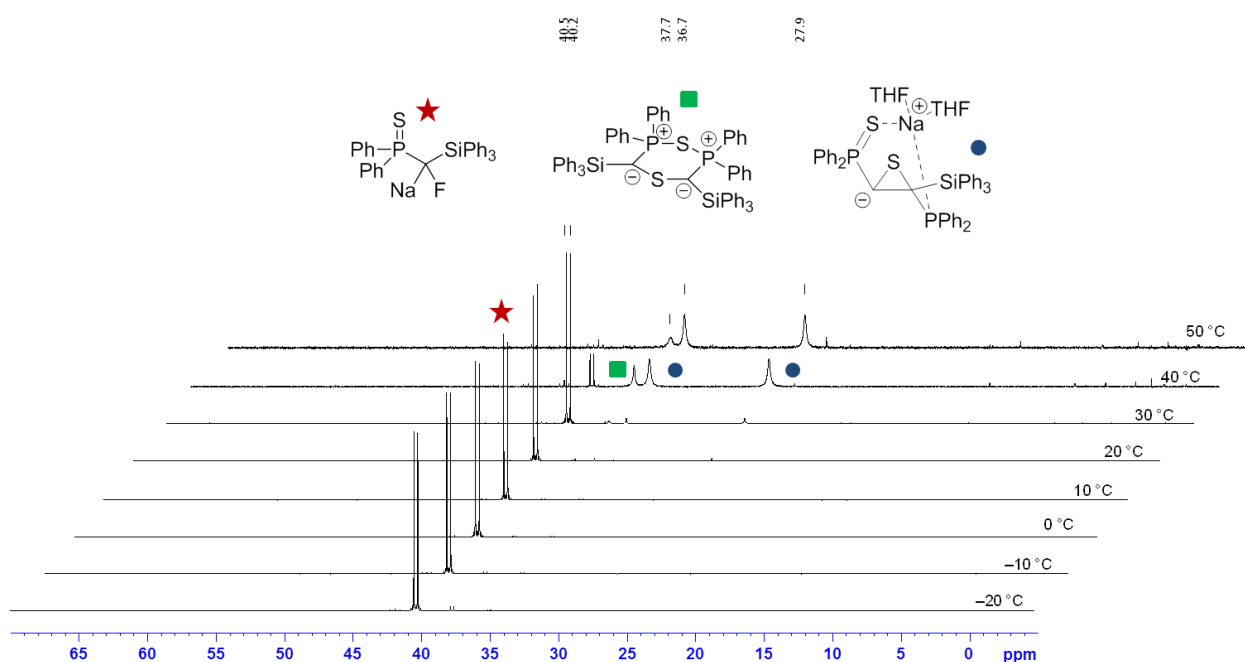


Abb. 3.1.9. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **52-Na** in d⁸-THF im Temperaturbereich von -20 °C bis 50 °C.

Die Verbindung mit verbreiterten Dublett-Signalen bei $\delta_p = 27.9$ ppm und $\delta_p = 36.7$ ppm konnte nicht identifiziert werden. Sie erwies sich als instabil und ist vermutlich ein Intermediat zur Bildung von **65**. Dies wurde weiterhin bei den Stabilitätsuntersuchungen von **52-K** studiert. Bei **52-K** treten erste Anzeichen von Zersetzungsreaktionen bei einer Temperatur von 30 °C auf (Abb. 3.1.11). Das Erwärmen der Probe bis zur vollständigen Zersetzung zeigte allerdings diesmal kein Produktgemisch, sondern die selektive Zersetzung zu einer Verbindung, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_p = 24.1$ ppm und $\delta_p = 33.2$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{pp} = 6.2$ Hz aufweist (Schema 3.1.8, **65-Int2**). Diese Verbindung ist, analog zum Zerfall von **52-Na**, nicht stabil und führt nach einer längeren Lagerung der Probe bei Raumtemperatur zum Endprodukt der Reaktion, Thioenolat **65** (Schema 3.1.8). Dieses weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_p = 14.0$ ppm und $\delta_p = 34.6$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{pp} = 34.0$ Hz auf und wurde durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen eindeutig bestätigt.

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von **65** konnten zudem Einkristalle gezüchtet und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. **65** kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Abbildung 3.1.10 zeigt die Molekülstruktur von **65**, das im Festkörper ein zentrosymmetrisches Dimer ausbildet. Das Kalium wird dabei von beiden Schwefelatomen, zwei THF-Molekülen und über eine η^2 -Koordination einer an das Siliciumatom gebundenen Phenylgruppe umgeben. Die C1–C2-Bindungslänge von 1.385(3) Å ist etwas länger als eine typische C=C-Doppelbindung (1.34 Å),^[79] die C2–S2-Bindungslänge von 1.722(2) Å etwas länger als eine durchschnittliche C=S-Doppelbindung (1.60 Å).^[80] Verbindung **65** lässt sich folglich besser als ein Thioenolat, als ein α -deprotoniertes Thioke-ton beschreiben.

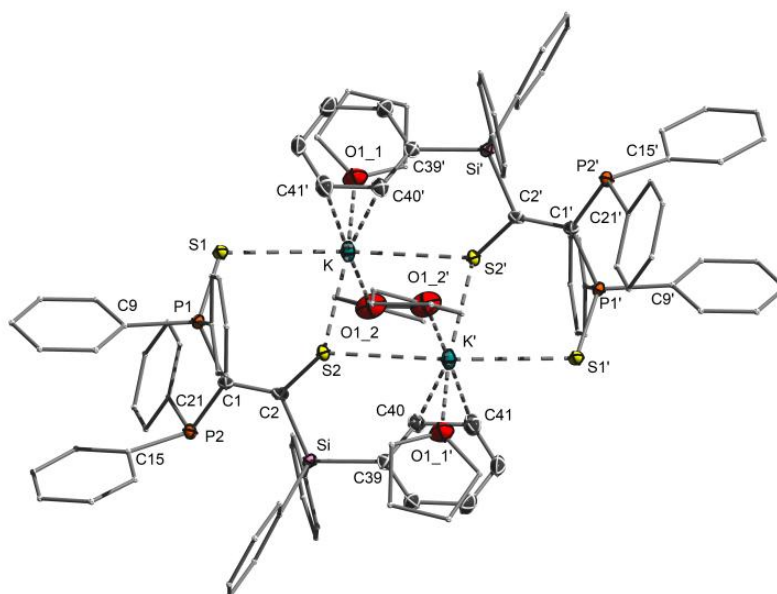


Abb. 3.1.10. Molekülstruktur von **65** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P1–S1 1.982(1), P1–C1 1.806(2), P2–C1 1.812(2), C2–S2 1.722(2), C1–C2 1.385(3), K–S1 3.235(1), K–S2 3.189(1), Si–C2 1.918(2), K–C40' 3.227(2), K–C41' 3.155(2), P1–C1–P2 127.0(1), C1–C2–S2 123.6(2), C1–C2–Si 120.4(2), S2–C2–Si 115.6(1), P2–C1–C2 114.2(2).

Tabelle 3.1.7. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **65** und **67**.

Parameter	Verbindung 65	Verbindung 67
Summenformel	$C_{112}H_{118}K_2O_6P_4S_4Si_2$	$C_{16}H_{20}FPSSi$
Formelmasse	$1946.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$322.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Zelldimension	$a = 12.294(1) \text{ Å}$ $b = 14.747(1) \text{ Å}$ $c = 16.293(1) \text{ Å}$ $\alpha = 68.561(1)^\circ$ $\beta = 78.544(1)^\circ$ $\gamma = 68.903(1)^\circ$	$a = 9.150(1) \text{ Å}$ $b = 11.080(2) \text{ Å}$ $c = 17.077(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 98.598(4)^\circ$ $\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	$2557.3(2) \text{ Å}^3$	$1711.7(3) \text{ Å}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 1$	$Z = 4$
Berechnete Dichte	$1.264 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1.251 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.315 mm^{-1}	0.351 mm^{-1}
F(000)	1028	680
Kristallgröße	$0.20 \times 0.20 \times 0.19 \text{ mm}^3$	$0.39 \times 0.13 \times 0.11 \text{ mm}^3$
Messbereich θ	1.35 bis 25.00°	2.41 bis 25.00°
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-17 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 19$	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-20 \leq l \leq 19$
Anzahl gemessener Reflexe	35591	11186
Unabhängige Reflexe	9012 [$R_{\text{int}} = 0.0380$]	3005 [$R_{\text{int}} = 0.0787$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	9012 / 0 / 600	3005 / 0 / 188
Goodness-of-fit on F^2	1.039	1.039
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0388$, $wR2 = 0.0884$	$R1 = 0.0496$, $wR2 = 0.1093$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0533$, $wR2 = 0.0965$	$R1 = 0.0841$, $wR2 = 0.1281$
Restelektronendichte	0.614 und $-0.421 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.499 und $-0.318 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$

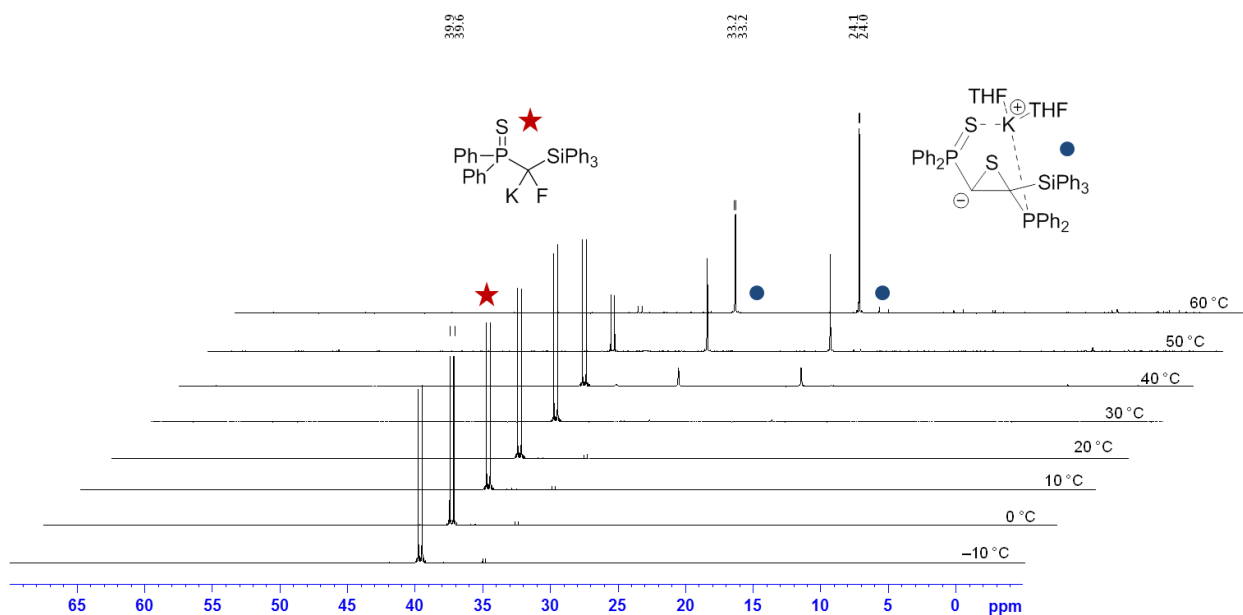
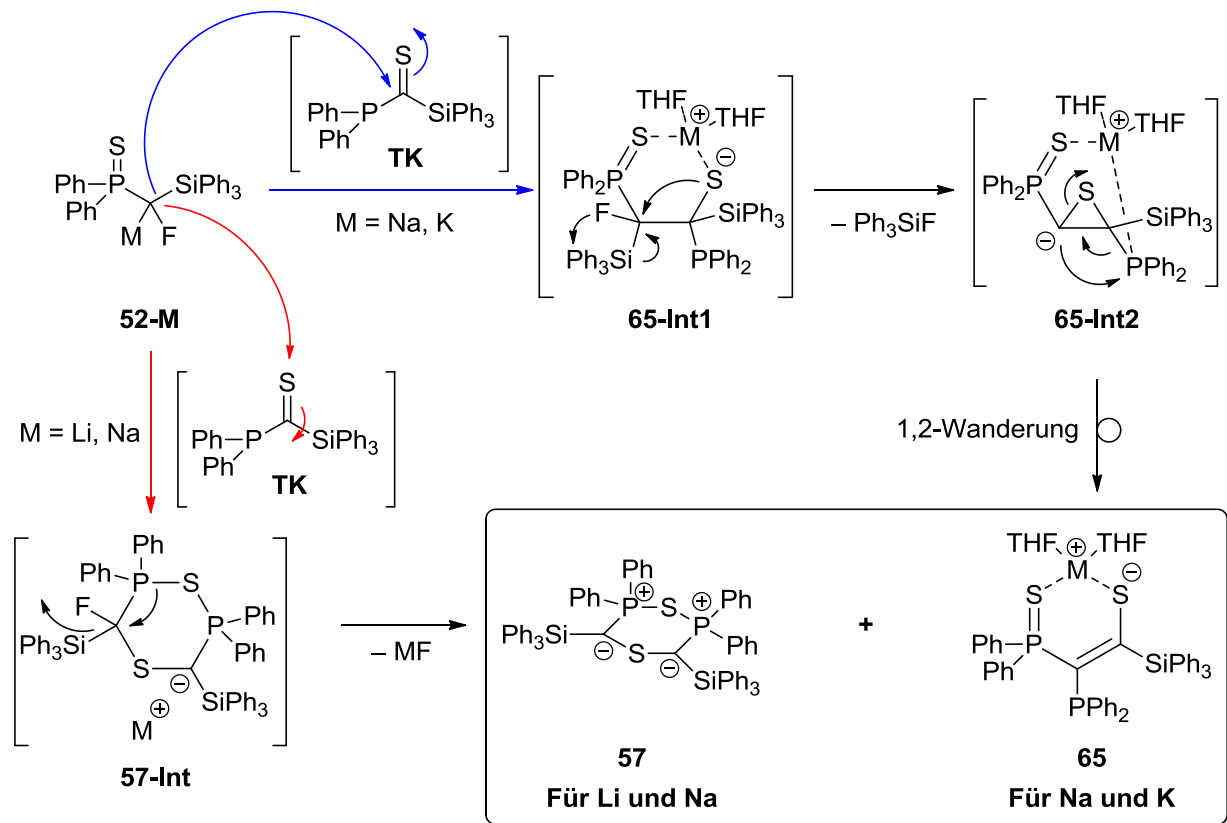


Abb. 3.1.11. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **52-K** in d^8 -THF im Temperaturbereich von -10°C bis 60°C .

Doch wie kommt es zur Bildung der unterschiedlichen Produkte bei der Zersetzung der Carbenoide **52-Li**, **52-Na** und **52-K**? Schema 3.1.8 zeigt mögliche Bildungsmechanismen der Zersetzungsprodukte. Die Zersetzungsreaktion der Carbenoide ist dabei offensichtlich abhängig vom Metall, wobei das zentrale Intermediat in allen Fällen Thioketon **TK** darstellt. Dieses bildet sich nach der Metallsalzeliminierung durch Übertragung des Schwefels vom Phosphor zum Kohlenstoff und konnte indirekt durch Komplexbildung nachgewiesen werden (s.o.). Carbenoid **52-Li** greift dann am Schwefelatom des **TK** an (analoge Reaktion, siehe Schema 3.1.7), wobei sich wahrscheinlich Intermediat **57-Int** bildet (Schema 3.1.8, roter Reaktionsweg). Verbindung **57-Int** ist nicht langlebig genug, um es NMR-spektroskopisch nachzuweisen und zersetzt sich sehr schnell zum Endprodukt **57**. Diese Zersetzungsreaktion wird bei der Erzeugung von **52-Li** mit einem Äquivalent Methyllithium beobachtet. Bei einem Überschuss von mindestens zwei Äquivalenten kommt es zur selektiven Bildung des lithiierten Thioethers **60**.

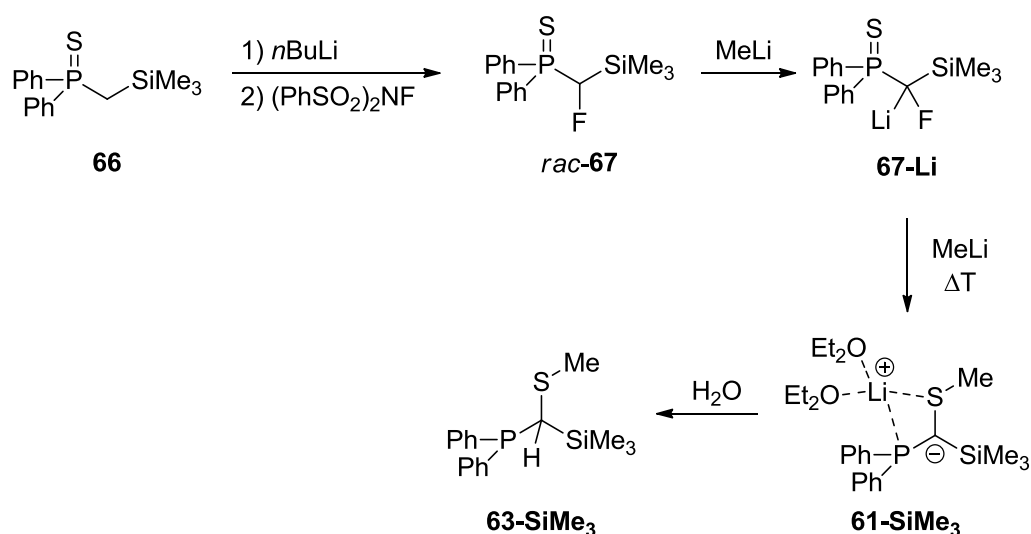


Schema 3.1.8. Zersetzungsreaktion von **52-Na** und **52-K**.

Für **52-K** ergibt sich ein leicht verändertes Bild. Hier greift entsprechend des HSAB-Konzepts das Carbanion am Kohlenstoff der C=S-Einheit an, um Thiolat **65-Int1** zu formen. Diese Verbindung ist ebenfalls nicht langlebig genug, um sie spektroskopisch nachweisen zu können und reagiert unter Ausbildung des Thiirans **65-Int2** weiter. **65-Int2** kann hingegen bei tiefen Temperaturen gehalten und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. So kann bei der Zersetzung von **65-Int1** zu **65-Int2** im ^{19}F -NMR-Spektrum und im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Eliminierung von Ph_3SiF beobachtet werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt kein weiteres Signal, während im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die bereits angesprochenen Signale bei $\delta_{\text{P}} = 24.1$ ppm und $\delta_{\text{P}} = 33.2$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{PP}} = 6.2$ Hz zu beobachten sind. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist bei $\delta_{\text{Si}} = -21.6$ ppm ein Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{SiP}} = 12.6$ Hz und $^3J_{\text{SiP}} = 8.7$ Hz zu sehen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **65-Int2** zeigt neben den Signalen für das entstandene Ph_3SiF zwei Signalsätze für Phosphor-gebundene Phenylringe. Bei $\delta_{\text{C}} = 13.1$ ppm ist ein Signal eines quartären Kohlenstoffatoms sichtbar, das aufgrund der Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{CP}} = 80.3$ Hz und $^2J_{\text{CP}} = 78.6$ Hz dem negativ geladenen Kohlenstoffatom der Thiiran-Einheit zugeordnet wird. Zusätzlich ist bei $\delta_{\text{C}} = 2.0$ ppm das Signal eines weiteren quartären Kohlenstoffatoms als Dublett von Dubletts zu sehen ($^1J_{\text{CP}} = 67.9$ Hz und $^2J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz), das dem neutralen Kohlenstoff der Thiiran-Einheit zugeordnet wird. Gibt man zu einer Lösung von **65-Int2** einen Tropfen dest. Wasser, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum das neu eingeführte Proton der Thiiran-Einheit von Verbindung **64** bei $\delta_{\text{H}} = 4.1$ ppm als breites Dublett ($^2J_{\text{HP}} = 7.3$ Hz). Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass durch die Protonierung eine

Tieffeldverschiebung des Signals zu $\delta_c = 34.7$ ppm ($^1J_{CP} = 56.0$ Hz) erfolgt.^[81] Die Umlagerung des metallierten Thiirans **65-Int2** führt schließlich zu Endprodukt **65** in quantitativen Ausbeuten. Dieses konnte vollständig sowohl durch röntgenkristallographische Untersuchungen (s.o.) als auch durch NMR-spektroskopische Methoden charakterisiert werden und weist eine charakteristische Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 34.0$ Hz auf. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zudem zwei Signalsätze für die beiden Phosphor-gebundenen Phenylgruppen. Die Verschiebung der zentralen Kohlenstoffatome der Thioenoloneinheit von $\delta_c = 111.3$ ppm (für den an das Phosphoratom gebundenen Kohlenstoff) und $\delta_c = 215.1$ ppm (für den an das Schwefelatom gebundenen Kohlenstoff) bestätigen zudem die Struktur von **65**. Die Bildung der beiden Produkte lässt sich insgesamt durch das HSAB-Konzept erklären. So bevorzugt das harte Lithium-Carbenoid die Bildung der carbanionischen Verbindung **57-Int** durch Angriff am Schwefel der Thioketoneinheit. Im Falle der Kaliumverbindung bildet sich hingegen bevorzugt das Thiolat **65-Int1** durch Angriff am Thiocarbonyl-Kohlenstoff. Da Natrium im HSAB-Konzept zwischen dem harten Lithium und dem weichen Kalium steht, ergibt sich bei der Zersetzung von **52-Na** eine Produktverteilung zu **57** und **65**. Zusammen mit den Studien von *Wiberg* zur Addition von Lithiumalkylen an Adamantanthion^[78] weisen die vorgestellten Ergebnisse darauf hin, dass die Addition von Alkalimetallorganylanen an Thioketone durch das Metall gesteuert werden kann.

Um das mögliche Intermediat **65-Int2** eventuell zu isolieren und analoge Reaktionsstudien durchzuführen, wurde die Triphenylsilylgruppe in **52** durch eine Trimethylsilylgruppe ersetzt. So konnte auf gewohntem Syntheseweg **67** in einer Ausbeute von 68% als farbloser Feststoff erhalten werden, der vollständig durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Durch die Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von **67** konnten Einkristalle gezüchtet und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Abbildung 3.1.12 zeigt die Molekülstruktur von **67**, alle Bindungslängen und -winkel liegen dabei im erwarteten Bereich. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.1.7 zu finden.



Schema 3.1.9. Synthese des Silyl-substituierten Carbenoids **67-Li**.

Das Erzeugen der Carbenoide **67-M** gelang analog zu **52** durch Umsetzung mit den entsprechenden Basen. Wird **67-Li** wieder mit einem Überschuss an Methyllithium erzeugt, reagiert das Carbenoid sehr schnell in der gleichen Reaktion wie **52-Li** und bildet den lithiierten Thioether **60-SiMe₃** (Schema 3.1.9). Dieser weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta_{\text{P}} = 19.3$ ppm auf. Die Reaktion ist allerdings nicht vergleichbar selektiv, da vermutlich durch Deprotonierung der Methylgruppen Nebenreaktionen auftreten. Wird zu der orangenen Lösung ein Tropfen dest. Wasser gegeben, kommt es wieder zur Protonierung und zur Bildung des freien Phosphans **62-SiMe₃**. Dieses konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = -9.3$ ppm und im ^1H -NMR-Spektrum durch die Signale für das Brückenwasserstoffatom bei $\delta_{\text{H}} = 2.26$ ppm und der neu eingeführten Methylgruppe bei $\delta_{\text{H}} = 1.58$ ppm ($^5J_{\text{HP}} = 0.5$ Hz) eindeutig identifiziert werden. Die Zersetzungsreaktion von **67-K** führte unselektiv zu mehreren Verbindungen, die jedoch nicht identifiziert werden können. Genauere Untersuchungen und Charakterisierungen der entstandenen Verbindungen stehen hier noch aus.

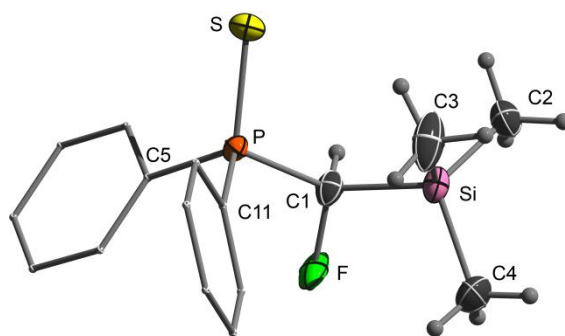


Abb. 3.1.12. Molekülstruktur von **67** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons und der Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P–S 1.954(1), P–C1 1.828(3), Si–C1 1.938(3), C1–F 1.420(4), P–C1–Si 119.1(2).

Neben der Synthese der Fluor- und Chlorcarbenoide der Silylverbindungen wurde auch die Darstellung der entsprechenden M/Br- und M/I-Systeme angestrebt. Jeglicher Versuch zu ihrer Synthese scheiterte jedoch, da sich die protonierten Vorstufen bisher nicht durch die Wahl der Basen deprotonieren ließen. *In situ* Abfangreaktionen mit Methyljodid zeigten nach wässriger Aufarbeitung nur die entsprechenden protonierten Vorstufen **54** und **55**.

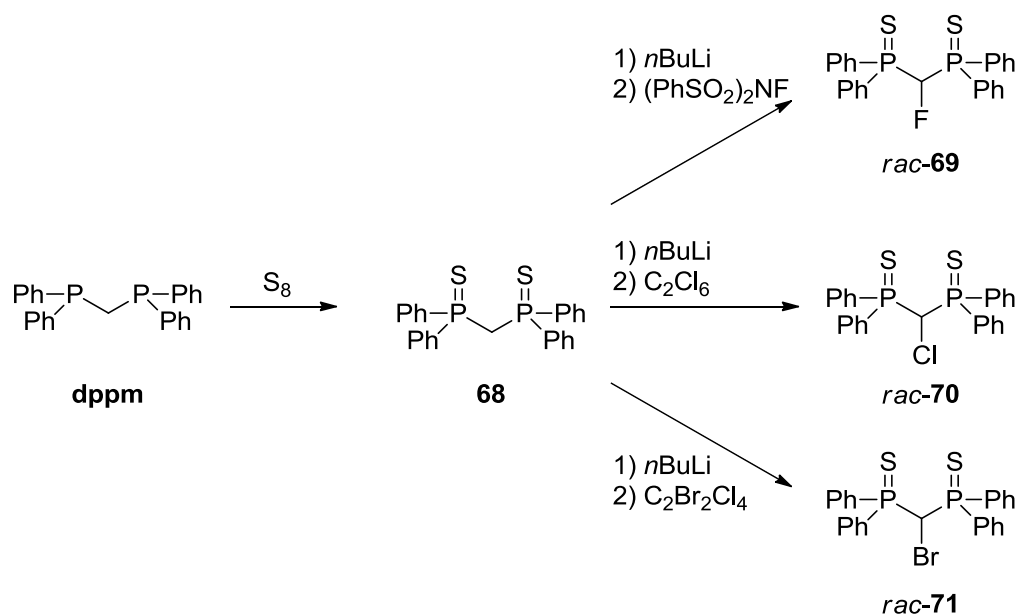
Insgesamt ist es gelungen, alle möglichen Metall-Kombinationen der Fluor- und Chlor-Carbenoide zu synthetisieren und NMR-spektroskopisch sowie z.T. kristallographisch nachzuweisen. Die Carbenoide **53-Na** und **53-K** stellen dabei die ersten Carbenoide mit schweren Alkalimetallen dar, die strukturell charakterisiert wurden. Sowohl bei den Chlor- als auch bei den Fluor-Carbenoiden zeigte sich eine Zunahme der thermischen Stabilität bei den schweren Alkalimetallen. Die Fluor-Carbenoide sind dabei im Vergleich zu den Chlor-Systemen um ein Vielfaches labiler. Während bei den Chlor-Carbenoiden die Zersetzungsreaktionen bei allen Vertretern zum Dimerisierungsprodukt **57** führten, zeigte sich im Falle der Fluor-Carbenoide eine Abhängigkeit vom Metall und dadurch eine Produktverteilung bei der

Zersetzung. Bei den Chlor-Systemen reicht die Bindungsbildungsenergie von Triphenylchlorsilan nicht aus, um eine Chlorsilan-Eliminierung hervorzurufen, weshalb es hier nur zur Zersetzung zum Dimerisierungsprodukt kommt. Diese Studien zeigen, dass die Reaktivität von Carbenoiden stark durch die Variation des Metalls und der Abgangsgruppe beeinflusst werden kann.

3.1.2 Bis(thiophosphoryl)-substituierte Carbenoide

Darstellung und Eigenschaften von Fluor-Carbenoiden

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ist die thermische Stabilität von Carbenoiden und deren strukturelle Eigenschaften sowohl vom Halogen als auch vom Alkalimetall abhängig. Die vorgestellten Silyl-substituierten Carbenoide wiesen trotz der Zersetzungsreaktionen eine hohe Stabilität auf. Durch das Austauschen der Silyl- durch eine weitere Thiophosphorylgruppe konnte *Le Floch* 2007 das erste bei Raumtemperatur stabile Li/Cl-Carbenoid **14** (Abb. 1.2.6) synthetisieren und strukturell charakterisieren.^[14] Er führte zwar Stabilitätsstudien durch und konnte zeigen, dass bis 60 °C keine Zersetzungsreaktionen eintreten, doch beschränkte er sich nur auf den Li/Cl-Vertreter. Um analog zum Silyl-substituierten System die unterschiedlichen M/Hal-Carbenoide miteinander vergleichen zu können wurde ausgehend des käuflich erwerblichen Diphenylphosphinomethan (dppm) über die Oxidation mit Schwefel die zweifach protonierte Vorstufe **68** in quantitativen Ausbeuten als farbloser Feststoff synthetisiert.^[82] Die anschließende Deprotonierung mit *n*BuLi bei tiefen Temperaturen, gefolgt von der Halogenierung mit (PhSO₂)₂NF, C₂Cl₆ bzw. C₂Br₂Cl₄ führte zur Bildung der Carbenoid-Vorstufen **69-71** als racemische Gemische (Schema 3.1.10). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten **69** (39%), **70** (47%) und **71** (86%) in moderaten bis sehr guten Ausbeuten als farblose Feststoffe erhalten werden. Die spektroskopischen Daten von **70** stimmen mit der Literatur überein.^[14] Die Brom-Verbindung **71** weist analoge Signalsätze zu **70** auf, wobei das zentrale Kohlenstoffatom im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum als Triplet bei $\delta_C = 44.9$ ppm (**70**: $\delta_C = 53.7$ ppm) mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{CP} = 32.8$ Hz (**70**: $^1J_{CP} = 38.1$ Hz) erscheint. Im Fall der Fluorverbindung **69** spaltet wie erwartet sowohl das Signal für das Brückenwasserstoffatom bei $\delta_H = 44.9$ ppm ($^2J_{HF} = 45.5$ Hz, $^2J_{HP} = 4.7$ Hz) im ¹H-NMR-Spektrum als auch das des zentralen Kohlenstoffatoms bei $\delta_C = 91.2$ ppm ($^1J_{CF} = 226.1$ Hz, $^1J_{CP} = 51.3$ Hz) im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zu einem Dublett von Triplets auf.



Schema 3.1.10. Synthese der Bis(thiophosphoryl)-substituierten Carbenoid-Vorstufen **69-71**.

Durch das langsame Abdampfen gesättigter DCM-Lösungen von **69** und **71** konnten Einkristalle gezüchtet werden, die im Anschluss röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (**69**) bzw. in der Raumgruppe $P2_1/c$ (**71**). Abbildung 3.1.13 zeigt die beiden Molekülstrukturen im Festkörper. Alle Bindungslängen- und -winkel liegen im erwarteten Bereich. Ein Strukturmerkmal, das beide Verbindungen gemeinsam haben, stellt die Torsion der beiden P=S-Einheiten innerhalb eines Moleküls um ca. 90° dar. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 3.1.8 zu finden.

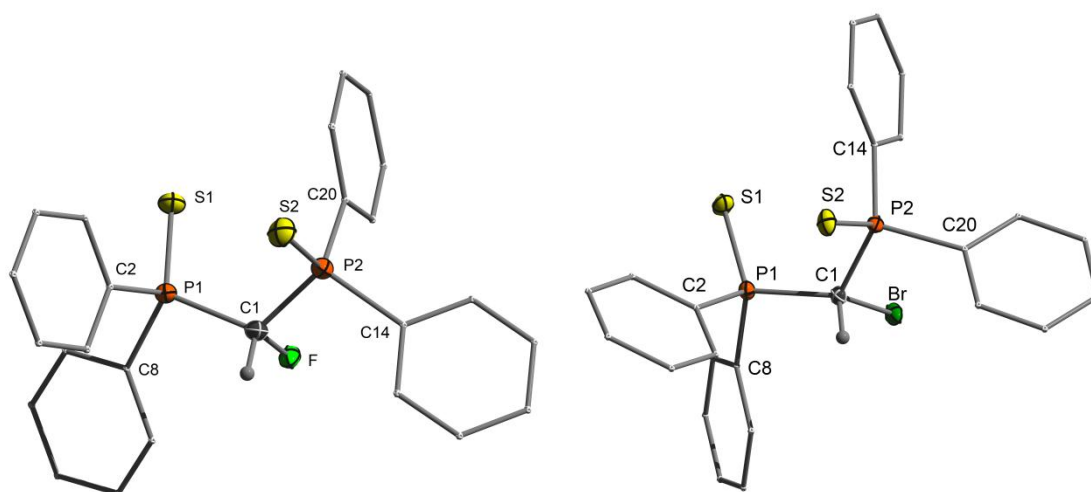


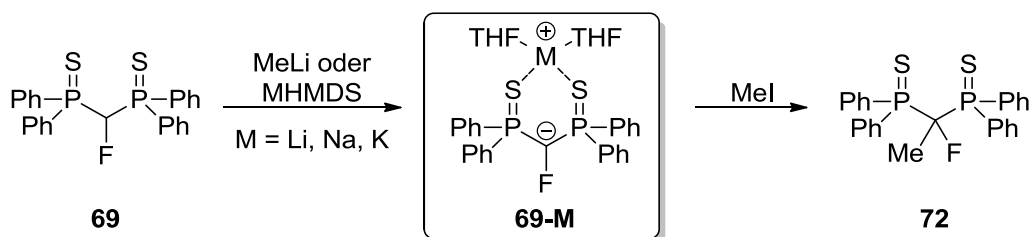
Abb. 3.1.13. Molekülstrukturen von **69** und **71** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **69**: P1–S1 1.942(1), P2–S2 1.948(1), P1–C1 1.863(2), P2–C1 1.863(3), C1–F 1.425(3), P1–C1–P2 118.3(1). **71**: P1–S1 1.947(1), P2–S2 1.953(1), P1–C1 1.863(2), P2–C1 1.854(2), C1–Br 1.964(2), P1–C1–P2 118.6(1).

Tabelle 3.1.8. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **69** und **71**.

Parameter	Verbindung 69	Verbindung 71
Summenformel	C ₂₅ H ₂₁ FP ₂ S ₂	C ₂₅ H ₂₁ BrP ₂ S ₂
Formelmasse	466.48 g·mol ⁻¹	527.39 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Zelldimension	a = 9.335(1) Å b = 10.858(1) Å c = 22.619(1) Å β = 101.491(2)°	a = 24.313(1) Å b = 9.842(1) Å c = 21.932(1) Å β = 116.404(1)°
Zellvolumen	2246.9(2) Å ³	4700.7(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 8
Berechnete Dichte	1.379 Mg·m ⁻³	1.490 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.398 mm ⁻¹	2.074 mm ⁻¹
F(000)	968	2144
Kristallgröße	0.38 x 0.30 x 0.20 mm ³	0.38 x 0.24 x 0.24 mm ³
Messbereich θ	3.18 bis 25.00°	1.86 bis 26.41°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -26 ≤ l ≤ 26	-29 ≤ h ≤ 30 -12 ≤ k ≤ 11 -27 ≤ l ≤ 27
Anzahl gemessener Reflexe	19012	35613
Unabhängige Reflexe	3938 [R _{int} = 0.0536]	9628 [R _{int} = 0.0309]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	3938 / 0 / 281	9628 / 0 / 541
Goodness-of-fit on F ²	1.056	1.027
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0834	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0648
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0546, wR2 = 0.0907	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0680
Restelektronendichte	0.406 und -0.375 e·Å ⁻³	0.752 und -0.418 e·Å ⁻³

Durch Umsetzung von **69** mit Methyllithium bzw. LiHMDS konnte durch Deprotonierung Carbenoid **69-Li** erzeugt werden. Da in analogen Versuchen mit dem Silyl-substituierten System **52** äußerst temperaturempfindliche Li/F-Carbenoide erzeugt wurden, wurde die Lithiierung einer THF-Lösung von **69** auch *in situ* bei -40 °C durchgeführt. Die gelbe Reaktionslösung von **69-Li** zeigte bei dieser Temperatur über mehrere Stunden keine Farbänderung. Durch Zugabe von Methyljodid konnte zudem quantitativ das gewünschte Abfangprodukt **72** als farbloser Feststoff isoliert werden (Schema 3.1.11). Dieses weist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein charakteristisches Dublett-Signal bei δ_p = 48.8 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ²J_{PF} = 56.3 Hz auf. Durch das langsame Abdampfen einer gesättigten DCM-Lösung von **72**

konnten Einkristalle gezüchtet werden, die nach röntgenkristallographischer Untersuchung die Zusammensetzung von **72** eindeutig bestätigte (Abb. 3.1.16).



Schema 3.1.11. Synthese von **69-M**.

Im nächsten Schritt stellte sich die Frage nach den spektroskopischen Eigenschaften und der thermischen Stabilität von **69-Li**. Dazu wurde eine d^8 -THF-Lösung von *in situ* generiertem **69-Li** NMR-spektroskopisch untersucht. Analog zum Silyl-substituierten System konnte so eine Zersetzungstemperatur im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 0 °C bestimmt werden. Die Einführung einer zweiten Thiophosphoryl-Gruppe führt folglich zu einem Gewinn an thermischer Stabilität von ungefähr 70 K (vgl. **52-Li**: -70 °C). **69-Li** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 38.4$ ppm, das im Vergleich zu **69** nur leicht verschoben ist, jedoch nur als Triplett mit einer größeren Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PF}} = 49.7$ Hz auftritt (Tabelle 3.1.9). Der markanteste Unterschied im ^1H -NMR-Spektrum ist die Abwesenheit des Signals für das Brückenwasserstoffatom und das Aufheben der Diastereotopie der Signale der Phenylgruppen. Dieses fehlende Brückenwasserstoffatom äußert sich auch im ^{19}F -NMR-Spektrum, da das Signal nur noch als Triplett bei $\delta_{\text{F}} = -244.4$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PF}} = 49.7$ Hz erscheint. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **69-Li** zeigt die für Carbenoide typische Entschirmung des zentralen Kohlenstoffatoms und die damit verbundene Tieffeldverschiebung des Signals ($\delta_{\text{C}} = 103.3$ ppm), welches als Dublett von Triplets sichtbar ist (Abb. 3.1.14). Die Verschiebung von $\Delta\delta_{\text{C}} = 12.1$ ppm fällt jedoch im Vergleich zu **52-Li** ($\Delta\delta_{\text{C}} = 33$ ppm) weniger drastisch aus, was für einen schwächer ausgeprägten carbenoiden Charakter von **69-Li** spricht. Der höhere p-Charakter der C–F-Bindung spiegelt sich in der Verringerung der Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{CF}} = 226.1$ Hz in **69** auf $^1J_{\text{CF}} = 209.7$ Hz in **69-Li** wider und ist charakteristisch für das carbenoide Verhalten und der erhöhten Abgangsgruppenfähigkeit. Gleichzeitig führt der gestiegene p-Charakter der C–P-Bindung zu der erhöhten Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} = 65.9$ Hz im Vergleich zu $^1J_{\text{CP}} = 51.3$ Hz in **69**. Das $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $\delta_{\text{Li}} = 0.8$ ppm.

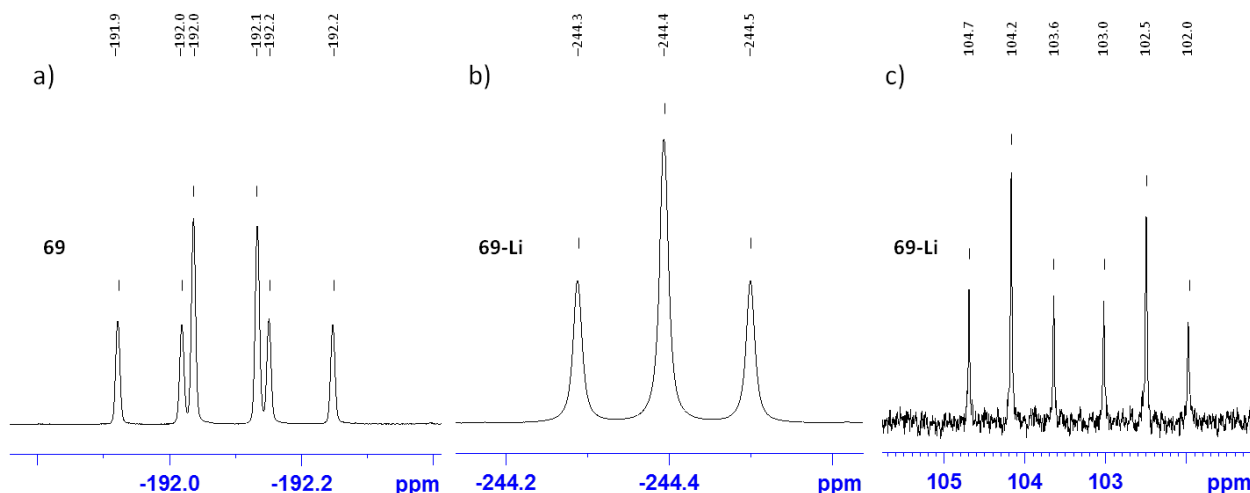


Abb. 3.1.14. a) Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum von **69**; b) Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum von **69-Li**; c) Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **69-Li**.

Eine röntgenstrukturanalytische Aufklärung von **69-Li** konnte leider nicht durchgeführt werden, da es nicht gelang Einkristalle zu züchten. Der Zusatz von koordinierenden Hilfsbasen wie TMEDA, PMDTA oder 12-Krone-4 führte leider nicht zum Erfolg.

Wie die Reihe der unterschiedlichen Fluor-Carbenoide des Silyl-substituierten Systems **52** zeigen konnte, steigt deren thermische Stabilität bei Verwendung der schweren Alkalimetalle. Da das Bis(thiophosphoryl)-substituierte System **69-Li** bereits bis zu einer Temperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ keine Zersetzungsreaktionen zeigte, wurde vermutet, dass mit dem Natrium- bzw. Kalium-Vertreter auch eine Stabilisierung bei Raumtemperatur möglich sein sollte. Tatsächlich zeigten analog durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass **69-Na** ($T_D = >60\text{ }^\circ\text{C}$) und **69-K** ($T_D = >60\text{ }^\circ\text{C}$) eine außerordentliche thermische Stabilität besitzen, die vergleichbar mit der des von *Le Floch* bereits synthetisierten Li/Cl-Carbenoids **14** ist ($T_D = 60\text{ }^\circ\text{C}$). Durch den Austausch von Li mit Na/K gewinnt man also etwa 60 K an thermischer Stabilität. **69-Na** und **69-K** stellen somit die ersten bei Raumtemperatur stabilen M/F-Vertreter dar. Sie zersetzten sich oberhalb dieser Temperaturen zu Verbindung **58**. Eine Abhängigkeit vom Metall ähnlich des Silyl-substituierten Systems konnte hier nicht festgestellt werden. Das Fehlen der Silylgruppe ließ zudem keinen alternativen Reaktionspfad zu (Schema 3.1.8. blauer Reaktionspfeil). Der carbenoide Charakter der Verbindungen konnte durch Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden. Obwohl im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur eine kleine Verschiebung des Signals verglichen mit **69** zu beobachten ist (**69-Na**: $\delta_P = 39.1\text{ ppm}$, **69-K**: $\delta_P = 38.6\text{ ppm}$), äußert sich das Vorliegen der Carbenoide sowohl durch das Fehlen des Signals für das Brückenwasserstoffatom im ^1H -NMR-Spektrum als auch durch die nun nicht mehr diastereotopen Signale für die Wasserstoffatome der Phenylgruppen (Tabelle 3.1.9). Das Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $\delta_F = -248.2\text{ ppm}$ (**69-Na**) und $\delta_F = -248.2\text{ ppm}$ (**69-K**) ist im Vergleich zu **69** hochfeldverschoben und liegt im Bereich von **69-Li** ($\delta_F = -244.2\text{ ppm}$). Im Vergleich zu **69-Li** ist das Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum bei $\delta_C = 110.7$ ppm (**69-Na**) bzw. $\delta_C = 110.6$ ppm (**69-K**) stärker tieffeldverschoben als in **69-Li** ($\delta_C = 103.3$ ppm). Die Verringerung der Kopplungskonstanten von $^1J_{CF} = 226.1$ Hz in **69** auf $^1J_{CF} = 196.9$ Hz (**69-Na**) bzw. $^1J_{CF} = 194.8$ Hz (**69-K**) zeigt den erhöhten p-Charakter der C–F-Bindung. Die Kopplungskonstante von $^1J_{CP} = 46.5$ Hz bei **69-Na** ist im Vergleich zur protonierten Vorstufe geringer, während bei **69-K** eine Vergrößerung zu beobachten ist ($^1J_{CP} = 55.6$ Hz). Das würde für eine Verringerung des p-Charakters der C–P-Bindung bei **69-Na** und eine Erhöhung bei **69-K** sprechen.

Tabelle 3.1.9. Übersicht über die NMR-spektroskopischen Daten von **69** und den unterschiedlichen M/F-Carbenoiden **69-M**.

	69	69-Li	69-Na	69-K
T [°C]	-	0	>60	>60
δ_P [ppm]	38.9	38.4	39.1	38.6
$^2J_{PF}$ [Hz]	45.7	49.7	57.6	58.3
δ_F [ppm]	-192.1	-244.4	-248.2	-246.4
δ_C [ppm]	91.2	103.3	110.7	110.6
$^1J_{CP}, ^1J_{CF}$ [Hz]	51.3, 226.1	65.9, 209.7	46.5, 196.9	55.6, 194.8

Durch die erhöhte Stabilität von **69-Na** und **69-K** ist es nun möglich die Carbenoide als gelbe Feststoffe in einer Ausbeute von 98% bzw. 96% zu isolieren. Während **69-K** in Lösung von keinem Molekül THF koordiniert wird, ist im 1H -NMR-Spektrum von **69-Na** ein koordinierendes THF-Molekül zu sehen. Unglücklicherweise war es nicht möglich Einkristalle von **69-K**, trotz geeigneter Hilfsbasen, zu züchten. Durch Zugabe von PMDTA zu einer gesättigten THF-Lösung von **69-Na** und Kühlen auf -28 °C gelang es gelbe Kristalle von **69-Na**·PMDTA in einer Ausbeute von 69% zu isolieren. **69-Na**·PMDTA kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1/c$. Abbildung 3.1.15 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Festkörper, weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.1.10 zu finden. **69-Na**·PMDTA liegt als Monomer vor, dessen zentrales Kohlenstoffatom mit einer Winkelsumme von $\Sigma\angle = 338.0(2)^\circ$ eine leichte Pyramidalisierung erfährt, jedoch keinen Kontakt zum Natrium aufweist. Das Natriumatom ist dabei von beiden Schwefelatomen koordiniert [Na–S1: 2.865(2) Å; Na–S2 2.926(2) Å] und zeigt mit 2.650 (2) Å einen Na–F-Kontakt. Zur Absättigung der Koordinations-sphäre des Natrium wird es durch die drei Stickstoffatome des PMDTA-Liganden koordiniert und ist somit verzerrt oktaedrisch von seinen Liganden umgeben. Der carbenoide Charakter von **69-Na**·PMDTA äußert sich in der C1–F-Bindungsverlängerung von 1.425(3) Å in **69** auf 1.460(3) Å, was im Bereich bereits beobachteter C1–X-Bindungsaufweitungen liegt (s.o.). Die Stabilisierung der negativen Ladung durch elektrostatische Wechselwirkungen wird durch die Verkürzung der P–C-Bindungen von 1.863(3) Å in **69** auf 1.756(3) Å deutlich. Die Vergrößerung des P1–C1–P2-Bindungswinkels von $118.6(1)^\circ$ in **69** auf $126.5(2)^\circ$ ist im Gleichklang mit der Umhybridisierung von sp^3 zu sp^2 .

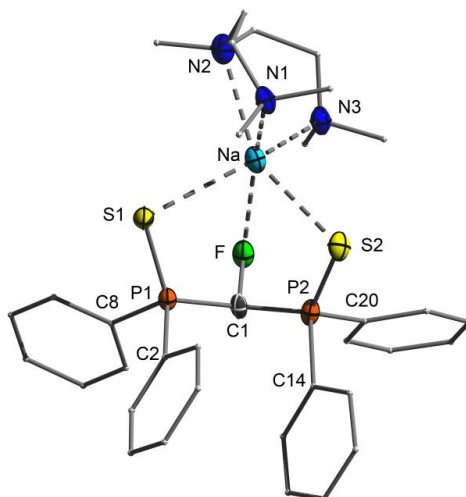


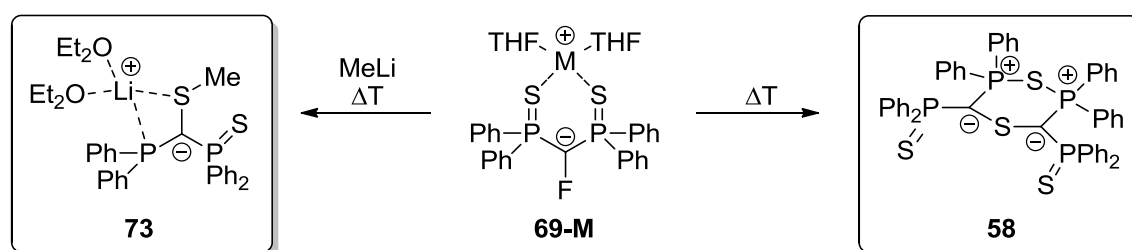
Abb. 3.1.15. Molekülstruktur von **69-Na·PMDTA** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P1–S1 1.991(1), P2–S2 1.989(1), P1–C1 1.760(3), P2–C1 1.753(3), C1–F 1.460(3), Na–F 2.650(2), S1–Na 2.865(2), S2–Na 2.926(2), N1–Na 2.548(3), P1–C1–P2 126.5(2), P1–C1–F 105.5(2), P2–C1–F 106.0(2).

Tabelle 3.1.10. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **69-Na·PMDTA**.

Parameter	69-Na·PMDTA
Summenformel	C ₃₇ H ₅₀ FN ₃ NaP ₂ S ₂
Formelmasse	704.85 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Zelldimension	a = 16.556(1) Å b = 13.896(1) Å c = 17.134(1) Å β = 105.349(3)°
Zellvolumen	3801.3(5) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Berechnete Dichte	1.232 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.270 mm ⁻¹
F(000)	1500
Kristallgröße	0.34 x 0.29 x 0.21 mm ³
Messbereich θ	1.93 bis 25.00°
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -16 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20
Anzahl gemessener Reflexe	43165
Unabhängige Reflexe	6703 [<i>R</i> _{int} = 0.0779]

Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6703 / 18 / 421
Goodness-of-fit on F^2	1.058
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0511$, $wR2 = 0.1230$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0773$, $wR2 = 0.1437$
Restelektronendichte	1.335 und $-0.594 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Da sich **69-Li** als temperaturinstabil erwies, konnte bei einer Lösung von **69-Li** beim Aufwärmen über Nacht auf Raumtemperatur eine Orangefärbung beobachtet werden, die eine Zersetzung des Carbenoids andeutete. Abhängig von der zur Deprotonierung verwendeten Base konnten dabei zwei unterschiedliche Produkte isoliert werden. Mit einem Überschuss Methyllithium kam es so zur Zersetzung von **69-Li** zum intermediären Thioketon, das anschließend von einem weiteren Methyllithium-Molekül nukleophil angegriffen wird (vgl. Schema 3.1.7). Analog zur Verbindung **61** kann der lithiierte Thioether **73** isoliert werden. **73** konnte leider nicht durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden, doch NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen eindeutig die Bildung von **73**. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta_{\text{p}} = 52.9 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{p}} = 1.5 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{pp}} = 218.0 \text{ Hz}$. Sowohl im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{H}} = 0.66 \text{ ppm}$) als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{C}} = 21.5 \text{ ppm}$) ist das Signal der neu eingeführte Methylgruppe mit den typischen Kopplungskonstanten sichtbar. Durch Hydrolyse von **73** mit einem Tropfen dest. Wasser entfärbt sich die Reaktionslösung und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei neue Signale, eines für die Thiophosphoryl-Gruppe bei $\delta_{\text{p}} = 47.8 \text{ ppm}$ und eines für die nun freie Phosphan-Einheit bei $\delta_{\text{p}} = -8.3 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{pp}} = 90.9 \text{ Hz}$. Der protonierte Thioether **74** konnte durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) charakterisiert werden (berechnet für $[\text{M} - \text{S} + \text{H}]^+$: $m/z = 431.1147$; gefunden: $m/z = 431.1147$).



Schema 3.1.12. Zersetzungsreaktionen von **69-M**.

Wird **69-Li** durch die Deprotonierung mit 1 Äq. LiHMDS durchgeführt, kann nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 70% isoliert werden. Die Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{p}} = 45.4 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{p}} = 41.1 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{pp}} = 97.2 \text{ Hz}$ lassen auf Verbindung **58** schließen, die bereits von Chivers 2008 durch Zersetzung des entsprechenden Li/I-Carbenoids synthetisiert wurde

(Schema 3.1.12).^[36] Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für ein quartäres Kohlenstoffatom bei $\delta_{\text{C}} = 19.4$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{CP}} = 100.2$ Hz und $^1J_{\text{CP}} = 87.8$ Hz. Sowohl hochaufgelöste Massenspektrometrie als auch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen bestätigten schließlich die Zusammensetzung von **58** im Festkörper. Abbildung 3.1.14 zeigt die Molekülstruktur von **58**. Obgleich **58** in einer anderen Raumgruppe als in der Literatur beschrieben kristallisiert, stimmen die Bindungslängen und -winkel mit der Literatur überein. Allerdings dürfte der Bildungsmechanismus ein anderer als der literaturbeschriebene sein (Schema 3.1.5). Die beobachtete Abfangreaktion von **69-Li** zu **73** lässt vermuten, dass auch hier intermediär ein Thioketon gebildet wird. Dieses wird von einem Nukleophil – in diesem Fall liegt durch den quantitativen Umsatz nur noch das Carbenoid selbst als Nukleophil vor – angegriffen (vgl. Schema 3.1.8 roter Pfeil). In einer Salzeliminierung kommt es schließlich zur Bildung von **58**.

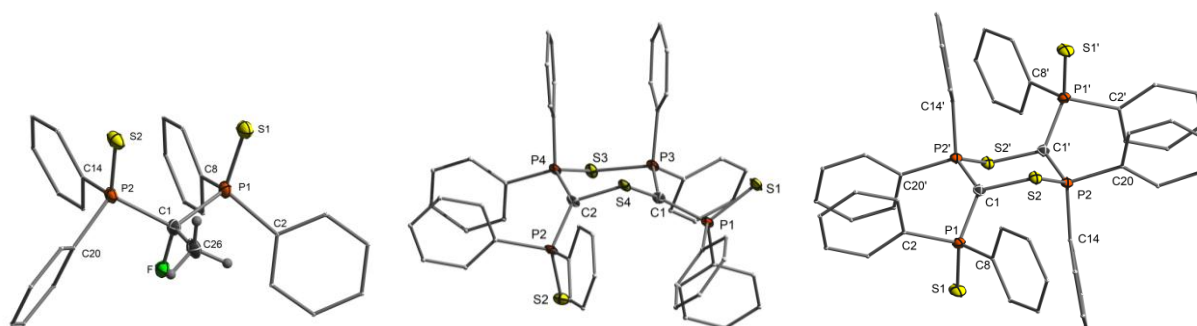


Abb. 3.1.16. Molekülstrukturen von **72**, **58** und **75** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **72**: P1–S1 1.941(1), P2–S2 1.938(1), P1–C1 1.893(3), P2–C1 1.894(3), C1–F 1.435(3), C1–C26 1.506(4), P1–C1–P2 118.0(2). **59**: P1–S1 1.972(1), P2–S2 1.964(1), P3–S3 2.128(1), P4–S3 2.154(1), C1–S4 1.784(3), C2–S4 1.769(3), P1–C1 1.759(3), P2–C2 1.769(3), C1–P3 1.693(3), C2–P4 1.692(3), P3–S3–P4 100.3(1), P3–C1–P1 119.8(2), P1–C1–S4 121.7(2), S4–C1–P3 112.9(2), P2–C2–S4 123.8(2), P2–C2–P4 124.7(2), P4–C2–S4 109.5(2). **75**: P1–S1 1.966(1), P2–S2 2.110(1), P1–C1 1.765(2), P2–C1' 1.713(2), C1–S2 1.773(2), P1–C1–P2' 122.5(1), P1–C1–S2 119.3(1), S2–C1–P2' 113.9(1), C1–S2–P2 105.1(1).

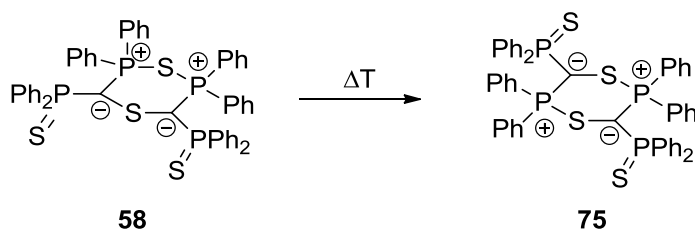
Tabelle 3.1.11. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **72**, **58** und **75**.

Parameter	Verbindung 72	Verbindung 58	Verbindung 75
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{FP}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{OP}_4\text{S}_4$	$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{OP}_2\text{S}_2$
Formelmasse	$480.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$965.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$518.57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zelldimension	$a = 9.300(1) \text{ Å}$ $b = 11.403(1) \text{ Å}$ $c = 22.438(1) \text{ Å}$ $\alpha = 76.692(2)^\circ$ $\beta = 87.839(2)^\circ$	$a = 11.586(1) \text{ Å}$ $b = 11.837(1) \text{ Å}$ $c = 20.051(2) \text{ Å}$ $\alpha = 80.675(3)^\circ$ $\beta = 79.012(3)^\circ$	$a = 11.166(1) \text{ Å}$ $b = 12.514(1) \text{ Å}$ $c = 22.215(1) \text{ Å}$ $\alpha = 80.426(2)^\circ$ $\beta = 84.087(2)^\circ$

	$\gamma = 87.704(2)^\circ$	$\gamma = 61.447(3)^\circ$	$\gamma = 64.807(2)^\circ$
Zellvolumen	2312.6(2) Å ³	2363.0(4) Å ³	2767.9(3) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 2	Z = 4
Berechnete Dichte	1.380 Mg·m ⁻³	1.356 Mg·m ⁻³	1.244 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.389 mm ⁻¹	0.377 mm ⁻¹	0.328 mm ⁻¹
F(000)	1000	1008	1088
Kristallgröße	0.24 x 0.16 x 0.10 mm ³	0.30 x 0.10 x 0.09 mm ³	0.29 x 0.17 x 0.16 mm ³
Messbereich θ	1.84 bis 26.42°	1.97 bis 26.48°	1.82 bis 25.00°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -28 ≤ l ≤ 28	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -24 ≤ l ≤ 25	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -26 ≤ l ≤ 26
Anzahl gemessener Reflexe	30472	31683	35309
Unabhängige Reflexe	9479 [$R_{\text{int}} = 0.0538$]	9709 [$R_{\text{int}} = 0.0712$]	9730 [$R_{\text{int}} = 0.0378$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	9479 / 0 / 543	9709 / 0 / 556	9730 / 0 / 614
Goodness-of-fit on F ²	1.025	1.015	1.022
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1191	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1527	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0999
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0881, wR2 = 0.1332	R1 = 0.0861, wR2 = 0.1686	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1071
Restelektronendichte	0.782 und -0.468 e·Å ⁻³	1.504 und -0.782 e·Å ⁻³	0.600 und -0.439 e·Å ⁻³

Verbindung **58** ist bei Raumtemperatur stabil. Beim Erhitzen einer Toluol-Lösung der Verbindung über zwei Tage konnte jedoch der Umsatz zu einer neuen Verbindung zu 80% beobachtet werden (Schema 3.1.13). Die Zusammensetzung konnte durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden. So handelt es sich hierbei um die zu **58** isomere Verbindung **75**, die als Dimer aus zwei Thioketoneinheiten aufgefasst werden kann. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt zwei Signale bei $\delta_p = 55.6$ ppm und $\delta_p = 44.1$ ppm. Es handelt sich um verbreiterte Signale, die im Fall des hochfeldverschobenen Signals ein Spektrum höherer Ordnung vermuten lässt. Im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind im Vergleich zu **58** ähnliche Verschiebungen der Signale zu erkennen. **75** kristallisiert im triklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei nur eines in Abbildung 3.1.16 (s.o.) dargestellt ist. Das zentrale Strukturmotiv bildet ein inversionssymmetrisch sesselartiger Sechsring. Die Bindungslängen und -winkel liegen alle im Bereich der entsprechenden Bindungen in **58**. **75** zeigt ebenfalls eine nahezu planare Umgebung des ylidischen Kohlenstoffatoms mit einer Winkelsumme von $\Sigma\angle = 355.7(1)^\circ$. Im Verlauf der thermischen Belastung von **58** muss es zum gleichzeitigen Bruch der C1–S- und Ph₂P⁺–S-Bindung und der sofortigen neuen Bindungsknüpfung gekommen sein. Der Vergleich des Silyl-substituierten Systems **57** mit dem Thiophosphoryl-substituierten System **58** zeigt,

dass **57** thermisch stabil ist. Es konnten dabei keine Zersetzungs- bzw. Isomerisierungsreaktionen beobachtet werden. Folglich könnte die freie Thiophosphorylgruppe in **58** bei der Umwandlung zu **75** eine Rolle spielen.

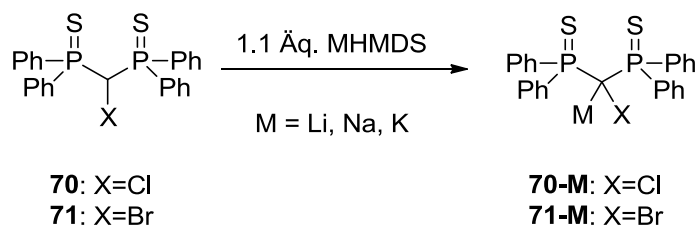


Schema 3.1.13. Umwandlung von **58** in **75**.

69-Na und **69-K** stellen die ersten M/F-Carbenoide dar, die bei Raumtemperatur stabil sind. Zudem ist **69-Na**·PMDTA das erste strukturell charakterisierte Fluor-Carbenoid mit einem schweren Alkalimetall. Die Koordination von PMDTA hat dabei keinerlei Einfluss auf die NMR-spektroskopischen Parameter von **69-Na**, lediglich die neuen Signale für PMDTA sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar.

Synthese und Eigenschaften von Chlor- und Brom-Carbenoiden

Die Synthese der unterschiedlichen Chlor- bzw. Brom-Carbenoide des Bis(thiophosphoryl)-Systems gelang durch Umsetzung der protonierten Vorstufen **70** und **71** mit 1.1 Äq. des entsprechenden Metallhexamethyldisilazans (Schema 3.1.14). Erste Testreaktionen zeigten, dass alle so erzeugten Carbenoide bei Raumtemperatur stabil und problemlos für mehrere Tage unter Inertgasatmosphäre lagerbar sind. Dieses einfache Syntheseprotokoll erlaubt es zudem die Carbenoide als gelbe Feststoffe in sehr guten Ausbeuten zu isolieren (**70-Na**: 99%, **70-K**: 99%, **71-Li**: 89%, **71-Na**: 96%, **71-K**: 99%). Im Gegensatz zum Silyl-substituierten System **54** ist es durch die zweite Thiophosphoryl-Gruppe möglich, die komplette Serie der M/Br-Carbenoide mit M = Li, Na, K zu synthetisieren.



Schema 3.1.14. Synthese von **70-M** und **71-M**.

Die erzeugten Carbenoide **70-M** wurden mittels NMR-spektroskopischer Methoden untersucht, um deren carbenoiden Charakter zu bestimmen. Hierbei fiel auf, dass sich **70-Na** und **70-K** in

ihren Eigenschaften wieder sehr ähnlich verhalten und das bereits literaturbekannte Li/Cl-Carbenoid **14** (Abb. 1.2.6) eine leichte Sonderstellung in dieser Reihe einnimmt.^[14] Die Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **70-Na** ($\delta_{\text{P}} = 47.1$ ppm) und **70-K** ($\delta_{\text{P}} = 46.6$ ppm) unterscheiden sich nur gering von dem der protonierten Ausgangsverbindung **70** ($\delta_{\text{P}} = 46.3$ ppm). Der markanteste Unterschied zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum durch die Abwesenheit des Signals für das Brückenwasserstoffatom und die nun nicht mehr diastereotopen Wasserstoffatome der Phenylgruppen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms relativ zu der protonierten Vorstufe **70** ($\delta_{\text{C}} = 53.7$ ppm) leicht hochfeldverschoben (**70-Na**: $\delta_{\text{C}} = 44.9$ ppm **70-K**: $\delta_{\text{C}} = 45.4$ ppm). Beim literaturbekannten Li/Cl-Carbenoid **14** ist der Effekt der Hochfeldverschiebung jedoch ausgeprägter ($\delta_{\text{C}} = 38.5$ ppm). Normalerweise wird für Carbenoide eine Entschirmung des carbenoiden Kohlenstoffatoms und einer damit verbundenen Tieffeldverschiebung des zugehörigen Signals im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet, allerdings konnte dieser Trend bereits für das Silyl-substituierte System **53** nachgewiesen werden. Die Erhöhung der Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{CP}} = 38.1$ Hz in **70** auf $^1J_{\text{CP}} = 54.2$ Hz in **70-Na** bzw. $^1J_{\text{CP}} = 59.7$ Hz in **70-K** zeigt den erhöhten s-Charakter der P–C-Bindung und dem damit erhöhten p-Charakter der C–Cl-Bindung. Dieser Effekt fällt bei Li-Carbenoid **14** wieder extremer aus ($^1J_{\text{CP}} = 80.0$ Hz), weshalb dieses den stärksten carbenoiden Charakter in dieser Reihe haben sollte. Für weitere NMR-spektroskopische Details siehe Tabelle 3.1.12. Die Beobachtungen und Trends der NMR-spektroskopischen Untersuchungen des chlorierten Systems **70** können ebenfalls beim bromierten System **71** festgestellt werden. Allerdings fallen die Effekte hier weniger stark aus. **71-Na** und **71-K** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ähnliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten, während **71-Li** wieder eine Sonderstellung einnimmt. Die Hochfeldverschiebung des Signals des carbenoiden Kohlenstoffatoms von **71-Li** im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf $\delta_{\text{C}} = 30.8$ ppm und die Erhöhung der Kopplungskonstanten auf $^1J_{\text{CP}} = 59.4$ Hz fällt im Vergleich zu **71-Na** und **71-K** größer aus, im Vergleich zu **14** jedoch geringer. Dieser Trend ist für Natrium und Kalium ebenfalls beobachtbar, weshalb die Brom-Carbenoide **71-M** im Allgemeinen einen weniger starken carbenoiden Charakter aufweisen wie deren Chlor-Analoga **70-M**. Innerhalb der Gruppe zeigt sich ein abnehmender carbenoider Charakter gemäß $\text{LiX} > \text{NaX} > \text{KX}$ sowie $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$.

Wie bereits erwähnt zeigten alle Chlor- bzw. Brom-Carbenoide **70-M/71-M** bei Raumtemperatur keine Zersetzungsreaktionen. Genauere Untersuchungen nach dem bereits bekannten Syntheseprotokoll (s.o.) zeigten, dass sowohl **70-Na** und **70-K** in Lösung bis zu einer Temperatur von 60 °C stabil sind und sich oberhalb dieser Temperaturen zum bereits bekannten Bisylid **58** zersetzen. Dabei kann auch eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel festgestellt werden, da **71-K** in THF bis 60 °C stabil ist, während in Toluol bei 60 °C bereits Zersetzungsreaktionen auftreten. Der Grund hierfür könnte die Koordination des THF an das Carbenoid sein, welches dadurch zusätzlich stabilisiert wird. Ein weiterer Grund für die geringere Stabilität in Toluol im Vergleich zu THF kann das Ausfallen von KCl aus der Toluol-Reaktionslösung sein. Die Brom-Vertreter **71-M** zeigten ebenfalls keine Zersetzungsreaktionen in Lösung bis 60 °C.

Tabelle 3.1.12. Übersicht über die röntgenstrukturanalytischen und NMR-spektroskopischen Daten von **70** und **71** und den unterschiedlichen M/Hal-Carbenoiden **70-M/71-M**.

	70 ^[a]	14 ^[a]	70-Na	70-K	71	71-Li	71-Na	71-K
δ_p [ppm]	46.3	45.5	47.1	46.6	47.0	45.9	46.9	46.4
δ_c [ppm]	53.7	38.5	44.9	45.5	44.9	30.8	40.4	40.9
$^1J_{CP}$ [Hz]	38.1	80.0	54.2	59.7	32.8	59.4	41.4	47.4
C1–X [Å]	1.796(4)	1.781(2)	1.811(2) 1.816(2)	1.794(2)	1.964(2) 1.965(2)	1.962(5) 1.961(5)	1.973(2) 1.972(2)	1.967(2)
C1–P [Å]	1.860(4)	1.762(2)	1.756(3) 1.750(3)	1.745(2)	1.856(2) 1.856(2)	1.752(5) 1.753(5)	1.752(3) 1.755(3)	1.756(2)
P–S [Å]	1.949(1)	1.991(1)	1.982(1) 1.983(1)	1.993(1)	1.950(1) 1.949(1)	1.995(2) 1.993(2)	1.984(2) 1.988(1)	1.989(1)
M–S [Å]	-	2.450(3)	2.897(1) 2.868(1)	3.281(1)	-	2.443(10) 2.451(10)	2.878(3) 2.904(1)	3.259(1)
M–X [Å]	-	-	3.016(1) 3.122(1)	3.159(1)	-	3.704(8) 3.630(6)	3.227(1) 3.135(1)	3.436(1)
P1–C1–P2 [°]	116.4(2)	127.7(1)	121.2(1) 126.2(2)	125.8(1)	118.3(1) 116.4(1)	122.6(3) 121.2(3)	125.2(2) 121.1(1)	121.0(1)
C1–X–M [°]	-	-	90.7(1) 87.8(1)	90.1(1)	-	71.4(3) 70.9(3)	85.0(1) 88.2(1)	91.1(1)
$\Sigma\angle(C1)$ [°]	-	360.0(1)	338.2(1) 341.1(1)	349.3(1)	-	338.1(3) 339.1(3)	339.5(1) 336.6(1)	340.4(1)

[a] spektroskopische und kristallographische Daten aus Literatur entnommen.^[14]

Durch die Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte THF-Lösung bei –28 °C konnten von den Verbindungen **70-M** und **71-M** Einkristalle gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht werden. Abbildung 3.1.17 zeigt die Molekülstrukturen von **70-Na**, **71-Li** und **71-Na** im Festkörper. Die beiden Natrium-Vertreter kristallisieren dabei im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$, während **71-Li** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.1.13 zu finden. Es befinden sich in allen Fällen zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei nur jeweils eines in Abb. 3.1.17 gezeigt ist. Alle Verbindungen liegen als Monomere vor. Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit den protonierten Vorstufen **70** und **71** ist in Tabelle 3.1.12 zu finden (s.o.). **70-Na** und **71-Na** weisen nahezu identische Molekülstrukturen auf. Das Natriumatom bildet zu beiden Schwefelatomen der Thiophosphoryl-Einheiten und dem Halogenatom einen Kontakt aus. **70-Na** und **71-Na** besitzen das gleiche Koordinationsmuster für das Natriumatom wie die Fluorverbindung **69-Na**·PMDTA. Zur Absättigung der Koordinationssphäre wird das Natriumatom zusätzlich von drei THF-Molekülen umgeben und erhält somit eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung. Die Bindungslängen und -winkel der zwei unterschiedlichen Moleküle in der asymmetrischen Einheit sind nahezu identisch, nur die Na–Cl-Abstände bei **70-Na** von 3.016(1) Å und 3.122(1) Å fallen unterschiedlich aus. Durch diesen Na–Cl-Kontakt besitzt die C–Cl-Bindung erhöhten p-Charakter und sorgt so für eine Pyramidalisierung des carbenoiden Kohlenstoffatoms. Diese fällt bei dem Molekül mit dem

kürzeren Na–Cl-Kontakt stärker [$\Sigma\angle = 338.0(2)^\circ$] als beim zweiten Molekül [$\Sigma\angle = 341.1(1)^\circ$] aus. **71-Li** weist eine tetraedrische Koordinationsumgebung des Lithiumatoms auf, wobei nur die beiden Schwefelatome der Thiophosphoryl-Einheiten und zwei THF-Moleküle an das Lithium koordinieren (analog Li/Cl-Carbenoid **14**). Der Li–Br-Abstand von 3.704(8) Å bzw. 3.630(6) Å ist vergleichsweise groß und spricht gegen eine signifikante Li–Br-Wechselwirkung. Die Verbindung weist im Gegensatz zu dessen Li/Cl-Analogon **14** [$\Sigma\angle = 360.0(1)^\circ$] ebenfalls ein pyramidalisiertes carbenoides Kohlenstoffatom auf [$\Sigma\angle = 338.6(1)^\circ$]. Während im Fall von **70-Na** noch eine leichte C–Cl-Bindungsverlängerung auf 1.814(2) Å zu beobachten ist und sich somit die erhöhte Polarisierung zeigt, ist im Fall von **71-Li** und **71-Na** keine signifikante Änderung der C–Br-Bindung infolge der Metallierung zu erkennen. Die außerordentliche thermische Stabilität dieser Verbindungen ist auf elektrostatische Wechselwirkungen innerhalb des P–C–P-Rückgrats zurückzuführen. Das äußert sich in einer P–C-Bindungsverkürzung von $\Delta d = 0.10\text{--}0.13$ Å und einer durch negative Hyperkonjugation bedingte P–S-Bindungsverlängerung von $\Delta d = 0.04$ Å.

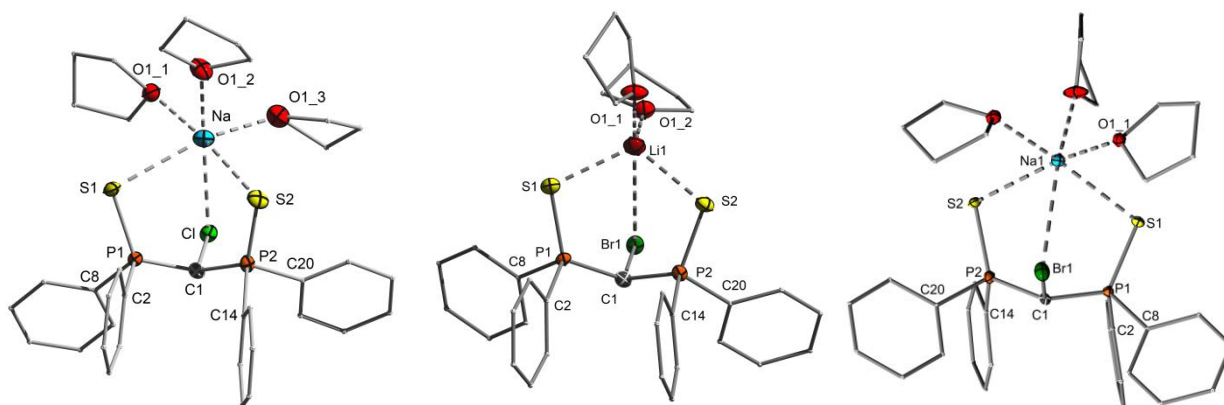


Abb. 3.1.17. Molekülstrukturen von **70-Na**, **71-Li** und **71-Na** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **70-Na**: P–S 1.983(1), P–C1 1.753(3), C1–Cl 1.814(2), Na1–Cl1 3.016(1), Na2–Cl2 3.122(1), P1–C1–P2 121.2(1), P3–C26–P4 126.2(2). **71-Li**: P–S 1.994(2), P–C1 1.753(5), C1–Br 1.962(5), Li1–Br1 3.704(8), Li2–Br2 3.630(6), P1–C1–P2 121.9(2). **71-Na**: P–S 1.986(2), P–C1 1.754(3), C1–Br 1.973(2), Na1–Br1 3.3.227(1), Na2–Br2 3.135(1), P1–C1–P2 125.2(2), P3–C26–P4 121.1(1).

Tabelle 3.1.13. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **70-Na**, **71-Li** und **71-Na**.

Parameter	Verbindung 70-Na	Verbindung 71-Li	Verbindung 71-Na
Summenformel	$C_{44}H_{88}Cl_2Na_2O_6P_4S_4$	$C_{33}H_{36}BrLiO_2P_2S_2$	$C_{37}H_{44}BrNaO_3P_2S_2$
Formelmasse	1442.44 g·mol ⁻¹	677.53 g·mol ⁻¹	765.68 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Zelldimension	a = 23.132(1) Å b = 14.337(1) Å c = 23.451(1) Å $\alpha = 90.0^\circ$	a = 9.663(1) Å b = 16.599(1) Å c = 20.818(1) Å $\alpha = 81.635(2)^\circ$	a = 23.407(2) Å b = 14.328(1) Å c = 23.438(2) Å $\alpha = 90.0^\circ$

	$\beta = 109.428(1)^\circ$	$\beta = 89.801(2)^\circ$	$\beta = 110.076(3)^\circ$
	$\gamma = 90.0^\circ$	$\gamma = 78.799(2)^\circ$	$\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	7334.7(5) Å ³	3239.4(4) Å ³	7382.6(10) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4	Z = 8
Berechnete Dichte	1.306 Mg·m ⁻³	1.389 Mg·m ⁻³	1.378 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.352 mm ⁻¹	1.525 mm ⁻¹	1.360 mm ⁻¹
F(000)	3040	1400	3184
Kristallgröße	0.44 x 0.17 x 0.12 mm ³	0.16 x 0.13 x 0.03 mm ³	0.22 x 0.22 x 0.10 mm ³
Messbereich θ	1.51 bis 25.00°	1.49 bis 25.00°	1.52 bis 25.00°
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 27$ $-17 \leq k \leq 17$ $-27 \leq l \leq 27$	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 19$ $-24 \leq l \leq 24$	$-27 \leq h \leq 27$ $-17 \leq k \leq 17$ $-27 \leq l \leq 27$
Anzahl gemessener Reflexe	86676	32499	93315
Unabhängige Reflexe	12919 [$R_{\text{int}} = 0.0663$]	11375 [$R_{\text{int}} = 0.0858$]	12992 [$R_{\text{int}} = 0.0561$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	12919 / 0 / 861	11375 / 0 / 719	12992 / 12 / 881
Goodness-of-fit on F^2	1.024	0.991	1.005
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0416$, $wR2 = 0.0868$	$R1 = 0.0590$, $wR2 = 0.1191$	$R1 = 0.0336$, $wR2 = 0.0731$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0704$, $wR2 = 0.1001$	$R1 = 0.1136$, $wR2 = 0.1396$	$R1 = 0.0565$, $wR2 = 0.0832$
Restelektronendichte	0.958 und $-0.592 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.996 und $-0.961 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.611 und $-0.526 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

70-K und **71-K** kristallisieren im Gegensatz zu den monomeren Strukturen der Lithium- und Natrium-Vertreter als zentrosymmetrische Dimere in der triklinen ($P\bar{1}$) bzw. monoklinen Raumgruppe ($C2/c$). Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.1.14 zu finden, Abbildung 3.1.18 zeigt die Strukturen der Verbindungen im Festkörper. Diese nahezu identischen dimeren Strukturen weisen wieder ein pyramidalisiertes carbenoides Kohlenstoffatom auf [**70-K**: $\Sigma\angle = 349.3(1)^\circ$, **71-K**: $\Sigma\angle = 340.4(1)^\circ$]. Der Grund dafür ist der schwache K–X-Kontakt von 3.159(1) Å in **70-K** bzw. 3.436(1) Å in **71-K**. Das Kaliumatom weist in beiden Strukturen – analog zu den Natrium-Vertretern – eine oktaedrische Koordinationsumgebung auf, wobei es hier vom Halogenatom, drei Schwefelatomen der Thiophosphoryl-Einheiten und nur zwei THF-Molekülen koordiniert wird. Die restlichen Bindungslängen und -winkel verhalten sich in ähnlicher Weise, wie sie für **70-Na** und **71-Na** bereits beschrieben wurden (eine Übersicht dazu ist in Tabelle 3.1.12 aufgeführt). Beide Strukturen haben jedoch gemeinsam, dass sie keinen Metall-Kohlenstoff- aber einen Metall-Halogen-Kontakt besitzen und können somit als Carben-Donor-Komplexe beschrieben werden.

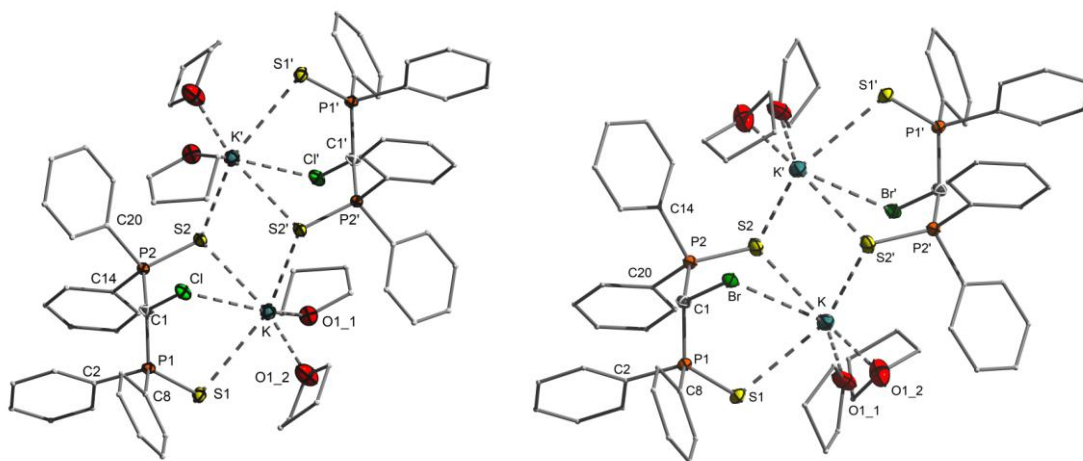


Abb. 3.1.18. Molekülstrukturen von **70-K** und **71-K** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **70-K**: P1–S1 1.989(1), P2–S2 1.997(1), P1–C1 1.745(2), P2–C1 1.744(2), C1–Cl 1.794(2), K–Cl 3.159(1), P1–C1–P2 125.8(1), P1–C1–Cl 114.0(1), P2–C1–Cl 109.6(1). **71-K**: P1–S1 1.984(1), P2–S2 1.993(1), P1–C1 1.753(2), P2–C1 1.759(2), C1–Br 1.967(2), K–Br 3.436(1), P1–C1–P2 121.0(1), P1–C1–Br 112.3(1), P2–C1–Br 107.1(1).

Tabelle 3.1.14. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **70-K** und **71-K**.

Parameter	Verbindung 70-K	Verbindung 71-K
Summenformel	$C_{18.5}H_{22}Cl_{0.5}K_{0.5}O_{1.5}PS$	$C_{37}H_{45}BrKO_3P_2S_2$
Formelmasse	368.67 g·mol ⁻¹	782.80 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
Zelldimension	a = 11.410(1) Å b = 11.612(1) Å c = 15.338(2) Å $\alpha = 70.888(1)^\circ$ $\beta = 86.135(1)^\circ$ $\gamma = 72.503(1)^\circ$	a = 13.800(1) Å b = 24.757(1) Å c = 22.112(1) Å $\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 97.534(1)^\circ$ $\gamma = 90.0^\circ$
Zellvolumen	1830.3(1) Å ³	7489.2(4) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 8
Berechnete Dichte	1.338 Mg·m ⁻³	1.389 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.455 mm ⁻¹	1.440 mm ⁻¹
F(000)	776	3256
Kristallgröße	0.72 x 0.52 x 0.32 mm ³	0.21 x 0.19 x 0.11 mm ³
Messbereich θ	1.87 bis 26.43°	1.65 bis 26.39°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -29 ≤ l ≤ 29	-17 ≤ h ≤ 17 -30 ≤ k ≤ 30 -27 ≤ l ≤ 27
Anzahl gemessener Reflexe	24776	53196

3. Ergebnisse und Diskussion

Unabhängige Reflexe	7532 [$R_{\text{int}} = 0.0191$]	7693 [$R_{\text{int}} = 0.0346$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	7532 / 0 / 426	7693 / 13 / 456
Goodness-of-fit on F^2	1.029	1.096
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0328$, $wR2 = 0.0788$	$R1 = 0.0348$, $wR2 = 0.0967$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0374$, $wR2 = 0.0817$	$R1 = 0.0448$, $wR2 = 0.1033$
Restelektronendichte	1.148 und $-1.184 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.838 und $-0.535 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Insgesamt ist es erstmalig gelungen systematische Studien über die unterschiedlichen M/X-Kombinationen der Bis(thiophosphoryl)- und Silyl-substituierten Carbenoide durchzuführen. Dabei wurde besonderer Wert auf deren NMR-spektroskopische Eigenschaften gelegt. Es zeigte sich, dass die Silyl-substituierten Vertreter trotz des stabilisierenden Effekts der Silylgruppe thermisch sehr labil sind. Erst der Austausch der Silylgruppe durch eine zweite Thiophosphorylgruppe ermöglichte es eine Reihe bei Raumtemperatur stabiler Carbenoide zu synthetisieren. Dadurch gelang es auch erstmalig einige Na/Hal- bzw. K/Hal-Carbenoide röntgenkristallographisch zu untersuchen. Systematische NMR-Studien zur thermischen Stabilität der verschiedenen Carbenoide zeigte, dass diese in der Gruppe der Halogene ($F < Cl \leq Br$) und der Alkalimetalle ($Li < Na \leq K$) zunimmt.

3.2 Reaktivität gegenüber elementorganischen Verbindungen

3.2.1 Aktivierung der B–H-Bindung^b

Bislang wurde in dieser Arbeit der carbenoide Charakter der synthetisierten Verbindungen nur durch strukturelle und spektroskopische Eigenschaften nachgewiesen. Das Ziel war es aber auch diesen durch experimentelle Methoden zu bestätigen. Dafür sollte vor allem die Reaktivität der Carbenoide gegenüber E–H-Bindungen untersucht werden, um diese zu aktivieren. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Reaktivitätsstudien gegenüber elementorganischen Verbindungen vorgestellt. Eine interessante Substanzklasse für anfängliche Studien stellten Borane dar, da diese breite Anwendung in z.B. Hydroborierungsreaktionen finden.^[83] Es gab allerdings bislang wenige Studien, die sich mit der direkten Aktivierung der B–H-Bindung beschäftigten, da diese Reaktion lange Zeit als Domäne von Übergangsmetallkomplexen galt. In den letzten Jahren gelang es *Power* auf diesem Forschungsfeld sowohl Hauptgruppenmetall- als auch -elementverbindungen in derartigen Reaktionen einzusetzen.^[84] Durch den Einsatz von Singulett-Carbenen gelang der große Durchbruch auf diesem Gebiet und so gelang es kleine Moleküle wie beispielsweise H₂, CO, P₄ oder NH₃ zu aktivieren.^[7,85] Während bereits in den 1980er Jahren übergangsmetallvermittelte B–H-Bindungsaktivierungsreaktionen vorgestellt wurden, ließen die übergangsmetallfreien Varianten länger auf sich warten.^[86] *Bertrand et al.* gelang es im Zuge dieser Forschung im Jahr 2010 zum ersten Mal unter Verwendung eines zyklischen Alkylaminocarbens (CAAC) Pinakolboran zu aktivieren, um Verbindung **76** zu erhalten (Abb. 3.2.1).^[87] Der Einsatz dieser Carbene, die im Gegensatz zu NHC's eine erhöhte σ -Donorfähigkeit besitzen, war dabei zwingend notwendig, da bei der versuchten Aktivierung von Pinakolboran mit NHC selektiv ein Spaltungsprodukt des NHC als Boran-Addukt isoliert werden konnte. Eine weitere Möglichkeit der B–H-Bindungsaktivierung zeigten *Stephan et al.* durch den Einsatz eines Frustrierten Lewis-Paares (FLP's), welches das Salz **77** lieferte.^[88] *Alcarazo et al.* berichtete 2011 von der Aktivierung von BH₃ durch Hexaphenylcarbodiphosphoran. Sie konnten dadurch das erste bekannte Dihydroboreniumkation **78** isolieren und strukturell charakterisieren.

Generell sind bei der Umsetzung eines Carbenoids mit einem Boran mehrere Reaktionswege möglich: 1) Es kann analog zu **B** zu einem einfachen Carben-Boran-Addukt nach der Salzeliminierung kommen. 2) Das Carbenoid bildet mit dem Boran analog zu einfachen Lithiumalkylen ein Lithiumborat **A** oder 3) es findet eine B–H-Aktivierung analog zur Reaktivität der CAAC's statt.

^b Reproduced with permission from: a) S. Molitor, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11858–11862. Copyright 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. b) S. Molitor, V. H. Gessner, *Synlett* **2015**, *26*, 861–865, Copyright 2015 Thieme Verlagsgruppe.

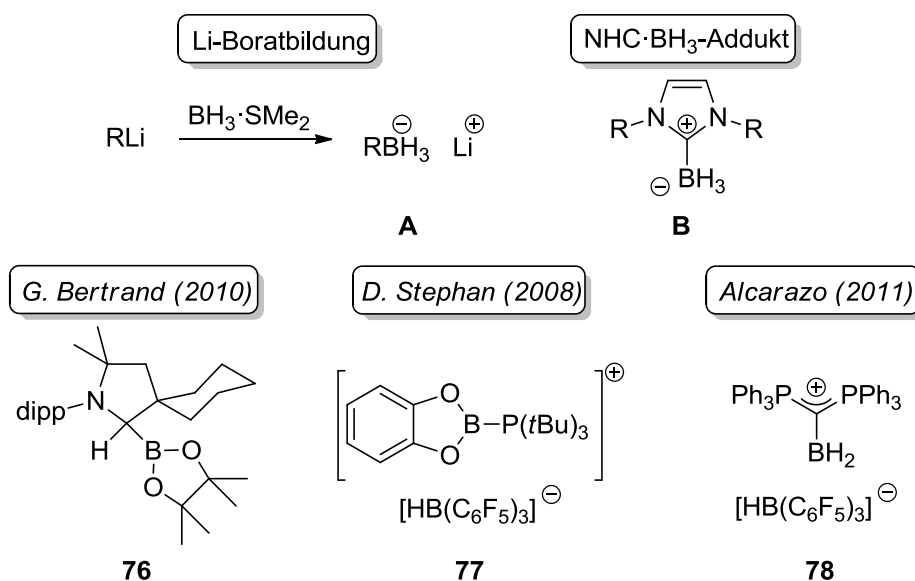
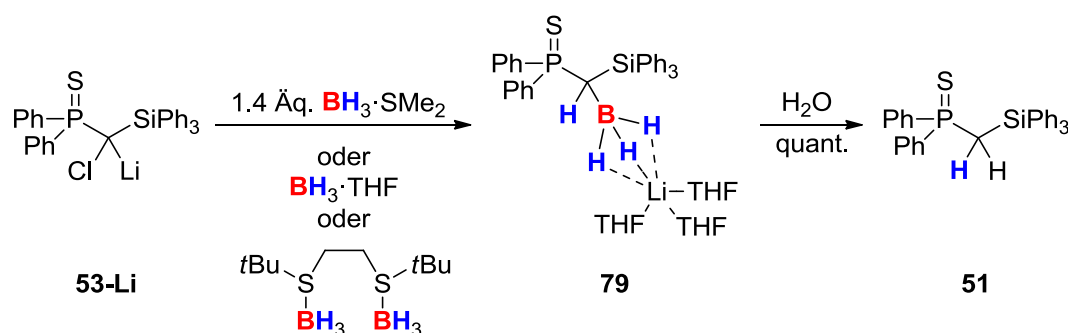


Abb. 3.2.1. Beispiele zur B-H-Bindungsaktivierung durch Hauptgruppenelementverbindungen.

Die oben genannten Studien gaben den Anlass dazu, die Reaktivität der in unserer Arbeitsgruppe erstmals synthetisierten Silyl-substituierten Carbenoide gegenüber Boranen zu untersuchen. Hierzu wurde das durch Deprotonierung mit Methyllithium *in situ* generierte Carbenoid **53-Li** bei -78°C mit einem Überschuss an $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ -Lösung umgesetzt (Schema 3.2.1). Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur erfolgte eine Entfärbung der Reaktionslösung und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte die selektive Bildung einer Spezies mit einem Signal bei $\delta_{\text{P}} = 58.3$ ppm. Nach der Trocknung im HV konnte ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 83% erhalten werden.^[74b] Dieser konnte mittels Multikern-NMR-Spektroskopie sowie röntgenstrukturanalytischer Untersuchung als Lithiumborat **79** aufgefasst werden, bei dem das Chlor durch ein Wasserstoffatom ersetzt wurde. **79** erwies sich als äußerst feuchtigkeitsempfindlich und bildete nach der Zugabe von dest. Wasser in quantitativen Ausbeuten Verbindung **51** zurück. Das Lithiumborat **79** zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Quartett bei $\delta_{\text{B}} = -28.6$ ppm ($^1J_{\text{BH}} = 81.4$ Hz), das die Bindung von drei hydridischen Wasserstoffatomen widerspiegelt. Im ^1H -NMR-Spektrum bestätigte zudem das verbreiterte Signal des Brückenwasserstoffatoms bei $\delta_{\text{H}} = 2.67$ ppm die Zusammensetzung von Verbindung **79**. Eine analoge Reaktivität gelingt auch mit anderen Boranquellen, es ist jedoch immer ein Überschuss (etwa 1.4 Äquivalente) dieser nötig.



Schema 3.2.1. Synthese des Lithiumborats **79**.

Durch die Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung konnten Einkristalle von **79** gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht werden.^[74b] Abbildung 3.2.2 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **79** im Festkörper. **79** kristallisiert als Monomer im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Lithiumatom wird dabei von allen drei hydridischen Wasserstoffatomen des Boratoms sowie zusätzlich von drei THF-Molekülen koordiniert. Solche stabilisierenden Metall-Hydrid-Wechselwirkungen sind im Fall von Lithium bekannt und wurden von *Wade et al.* das erste Mal beschrieben.^[89,90] Das Boratom wird durch die drei hydridischen Wasserstoffatome, die in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und frei verfeinert wurden, und das Kohlenstoffatom tetraedrisch koordiniert. Die B–C13-Bindungslänge von 1.660(2) Å liegt im Bereich bekannter Alkylborate,^[91] alle anderen Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich. Eine analoge Reaktion konnte mit dem SiPh₂Me-substituierten Carbenoid beobachtet werden. Allerdings kristallisiert das entstandene Lithiumborat aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Silylgruppe als Dimer.

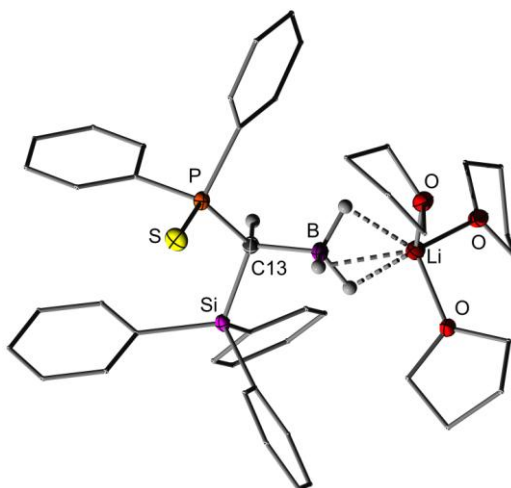
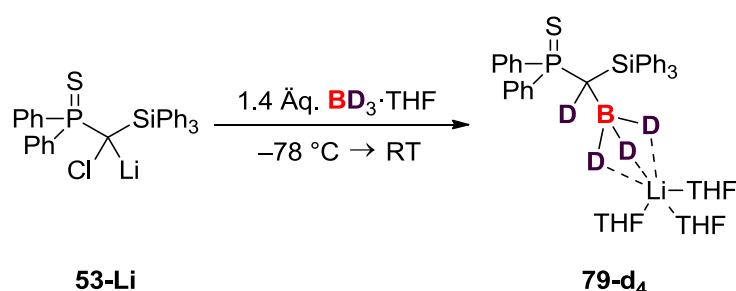


Abb. 3.2.2. Molekülstruktur von **79** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons und der Wasserstoffe am Bor wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P–S 1.962(1), P–C13 1.793(2), Si–C13 1.893(2), B–C13 1.660(2), B–Li 2.259(3), B–C13–P 111.2(1), B–C13–Si 109.3(1), P–C13–Si 117.3(1), C13–B–Li 173.8(1).

In einer analogen Reaktion von **53-Li** mit den hydridischeren Catechol- und Pinakolboran konnte keine Lithiumborat-Bildung beobachtet werden. Nach Aufarbeitung zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung zahlreicher anderer Verbindungen, u.a. die des chlorierten Edukts **53** und der zweifach protonierten Verbindung **51**. Die Beobachtung dieser beiden Verbindungen ist ein Indiz dafür, dass im Reaktionsmechanismus eine Hydrierungsreaktion stattfinden muss. Beim Lithiumborat **79** könnte ebenfalls das Proton an C13 durch das Auftreten eines Wasserstoff-Chlor-Austausches einer Boran/Borat-Spezies erklärt werden. Doch um sicherzustellen, dass dabei das Lösungsmittel keine Rolle spielt, wurde die *in situ* Erzeugung von **53-Li** durch die Zugabe von festem Methyllithium zu einer Lösung aus **53** in d⁸-THF realisiert. Nach der Zugabe von (BH₃)·*t*BuSCH₂CH₂StBu·(BH₃) konnte durch Multikern-NMR-Spektroskopie der selektive Umsatz zum Lithiumborat **79** und somit keinerlei Deuterierung

beobachtet werden. Der Wasserstoff-Chlor-Austausch musste folglich durch die Boran- bzw. Borat-Spezies selbst erfolgen. Da ein vollständiger Umsatz der Reaktion erst bei der Verwendung eines Überschusses an Boran (etwa 1.4 Äquivalente) erzielt werden konnte, wurde angenommen, dass dieser Austausch durch ein weiteres Boran-Molekül erfolgen musste. Um diese Vermutung zu bestätigen wurde analog Schema 3.2.2 Carbenoid **53-Li** mit einer frisch hergestellten $\text{BD}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (aus NaBD_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) umgesetzt. Sowohl das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - als auch das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigten erneut die selektive Bildung des Lithiumborats **79**. Das Singulett im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{B}} = -29.1$ ppm belegt das Fehlen der an das Bor gebundenen Wasserstoffe. Im ^1H -NMR-Spektrum fehlte zudem das Signal des Brückenwasserstoffatoms, weshalb eine erfolgreiche Deuterierung und Umsetzung zu **79-d₄** bestätigt werden konnte.



Schema 3.2.2. Deuterierungsexperiment zur Aufklärung des Bildungsmechanismus von **79-d₄**.

Um den Reaktionsmechanismus genauer zu untersuchen wurden von *Dr. V. Däschlein-Gessner* DFT-Studien auf dem B3LYP/6-311+g(d,p)-Niveau durchgeführt. Dafür wurde ein Modellsystem von **53-Li** verwendet, bei dem alle Phenyl- durch Methylgruppen und THF durch Dimethylether ersetzt wurden. Bei der Reaktion des Carbenoids mit $\text{BH}_3 \cdot \text{OME}_2$ sind dabei drei unterschiedliche Reaktionswege denkbar: 1) die Bildung eines Lithiumborats gefolgt von einem Cl/H-Austausch (Weg **A**), 2) der direkte Cl/H-Austausch gefolgt von der Boratbildung (Weg **B**) oder 3) die Bildung eines freien Carbens mittels Salzeliminierung und die B-H-Bindungsaktivierung des Boran-Moleküls am Carben-Kohlenstoffatom (Weg **C**). Da im Experiment keine LiCl -Bildung beobachtet wurde, konnte Reaktionsweg **C** direkt ausgeschlossen werden. Zudem sollte Reaktionsweg **A** durch die hohe Nukleophilie des Carbenoids gegenüber Reaktionsweg **B** stark bevorzugt sein. Die theoretischen Berechnungen zeigen, dass die Boratbildung nach dem Reaktionsweg **A** die geringste Energiebarriere von $48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweist, während die Carbenbildung ($144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und der Cl/H-Austausch ($211 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) wesentlich höhere Energiebarrieren besitzen. Abbildung 3.2.3 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Reaktionswege im Reaktionsprofil und den vollständigen Mechanismus von Weg **A**. Dabei zeigt sich, dass die Reaktion zum Lithiumborat **Int1** den entscheidenden Schritt der Reaktion darstellt. Durch Angriff eines zweiten BH_3 -Moleküls erfolgt im **TS2** durch die Borateinheit der Cl/H-Austausch. Das Boran-Molekül dient dabei als Chlor-Akzeptor. Das gebildete Alkylboran **Int2** eliminiert im letzten Schritt das Chlorboran H_2BCl als Ether-Addukt, um so das finale

Produkt **Pro** zu bilden. Dieses erwies sich um $282 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als die Ausgangsverbindungen, was die stark exergonische Natur der Reaktion widerspiegelt.

Insgesamt lässt sich die Reaktion von **53-Li** mit Lewis-Basen-Addukten als eine schrittweise B–H-Bindungsaktivierung zusammenfassen. Der erste Schritt besteht aus der Bildung des Lithiumborats durch den nukleophilen Angriff des Carbenoids, gefolgt von einer Cl/H-Austauschreaktion durch ein weiteres Boran-Molekül im zweiten Schritt. Interessanterweise zeigte sich bei der Reaktion eine Abhängigkeit vom Boran-Lewis-Basen-Addukt. Bei den stabileren Addukten wie $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$, $\text{BH}_3\cdot\text{NEt}_3$ oder $\text{BH}_3\cdot\text{PPh}_3$ konnte trotz des stark exergonischen Charakters der Reaktion keine Bildung des Lithiumborats beobachtet werden. Theoretische Rechnungen dazu konnten zeigen, dass die Boratbildung (**TS1**) für $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ eine wesentlich höhere Reaktionsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 122 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ besitzt. Dies konkurriert mit der LiCl-Eliminierung, was im Experiment durch die Bildung der zyklischen Verbindung **57** bestätigt wird.

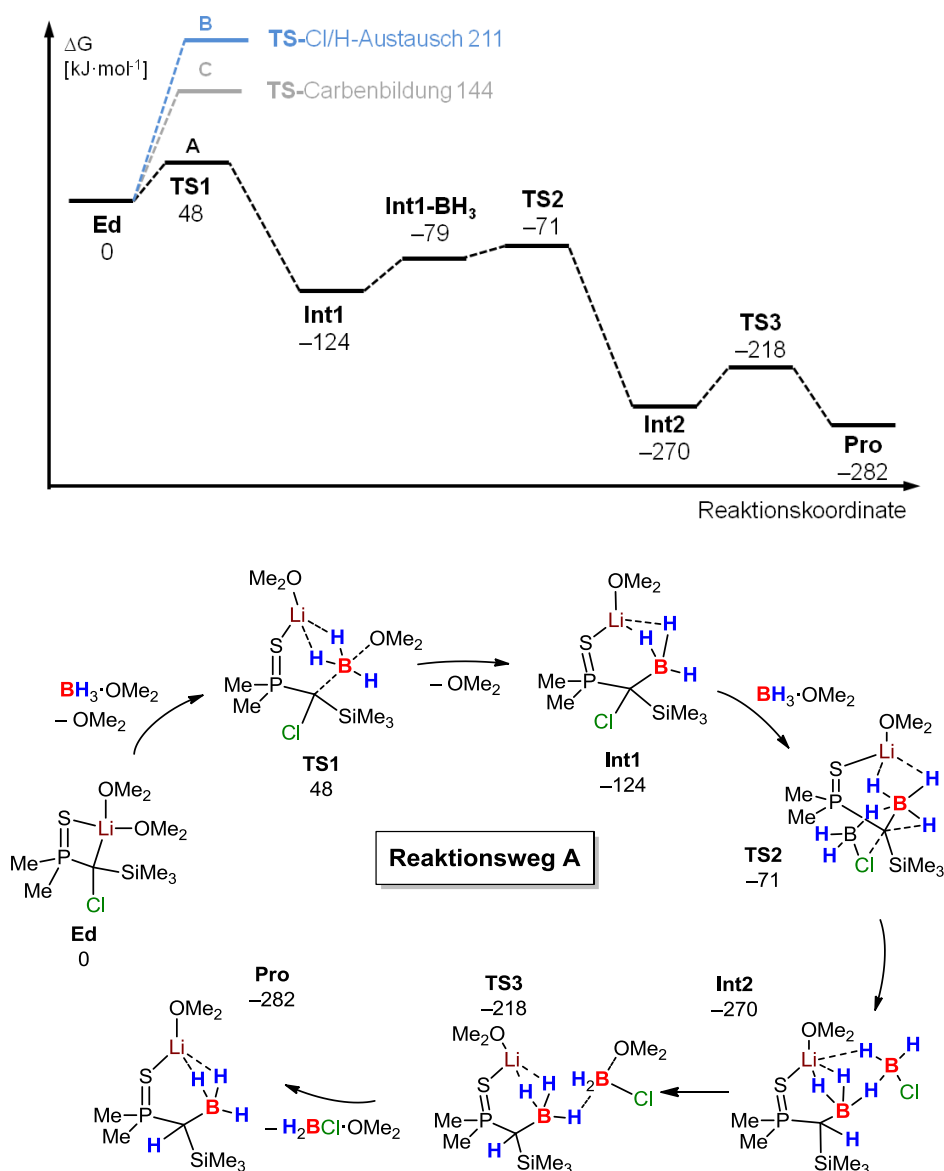
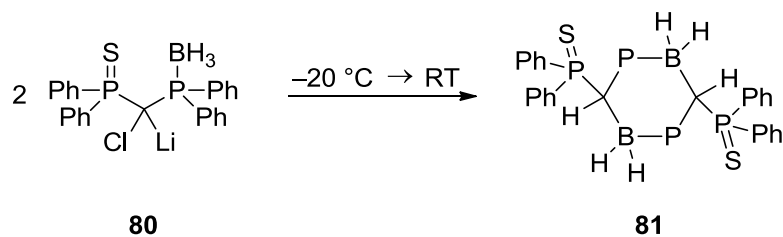


Abb. 3.2.3. Berechneter Reaktionsmechanismus zur Bildung von **79** (Energien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

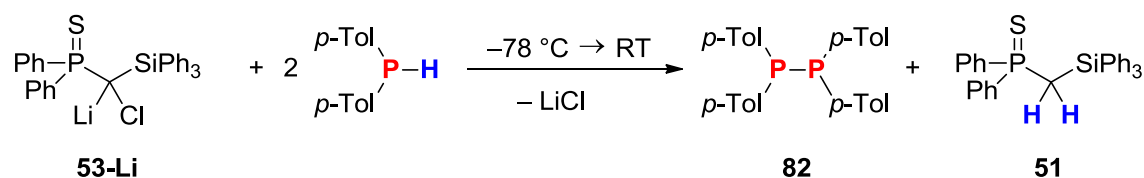
Mézailles et al. zeigte parallel zu unseren Studien, dass Carbenoid **80** unter Salzeliminierung eine intermolekulare B–H-Bindungsaktivierung eingeht, um das Dimer **81** zu bilden (Schema 3.2.3).^[92]



Schema 3.2.3. Intermolekulare B–H-Bindungsaktivierung in **80**.

3.2.2 Carbenoid-vermittelte Dehydrokupplung von sekundären Phosphanen^c

Nach der erfolgreichen Spaltung der B–H-Bindung in Boranen durch Carbenoide gelangte die Stoffklasse der Phosphane als nächstes in das Blickfeld, in denen das Wasserstoffatom gegenüber den Boranen weniger hydridisch ist. Den Arbeitsgruppen um *Bertrand* und *Driess* gelang es bereits durch den Einsatz von Carbenen^[93] bzw. Silylenen^[94] die P–H-Bindung zu spalten und in einer 1,1-Addition an das entsprechende reaktive Zentrum zu binden. Eine Lösung des *in situ* generierten Carbenoids **53-Li** wurde daraufhin bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $(p\text{-Tol})_2\text{PH}$ umgesetzt (Schema 3.2.4) und es konnte eine sofortige Entfärbung der gelben Reaktionslösung beobachtet werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach einer Stunde zeigte neben einem kleinen Rest Edukt-Phosphan ($\delta_{\text{p}} = -43.1\text{ ppm}$) die selektive Bildung von zwei neuen Verbindungen (Abb. 3.2.4). Dabei konnte das Signal bei $\delta_{\text{p}} = 37.7\text{ ppm}$ der zweifach protonierten Verbindung **51** und das Signal bei $\delta_{\text{p}} = -19.6\text{ ppm}$ dem Tetraaryldiphosphan **82** zugeordnet werden. Insgesamt findet folglich keine P–H-Bindungsaktivierung, sondern eine Carbenoid-vermittelte Dehydrokupplung des sekundären Phosphans zu einem Tetraaryldiphosphan unter Protonierung des Carbenoids statt. Diese Beobachtung ist in der Carbenoid-Chemie völlig unbekannt und stellt auch aufgrund ihrer hohen Selektivität und schnellen Umsetzung eine bemerkenswerte Reaktivität dar. Normalerweise reagieren Lithiumbasen gegenüber Phosphanen in einer Deprotonierung des Phosphans und einer anschließenden P–C-Bindungsknüpfung durch die Reaktion mit Alkylchloriden. Diese Art von Reaktion konnte jedoch bei der vorgestellten Umsetzung nicht beobachtet werden.



Schema 3.2.4. Carbenoid-vermittelte Dehydrokupplung von $(p\text{-Tol})_2\text{PH}$.

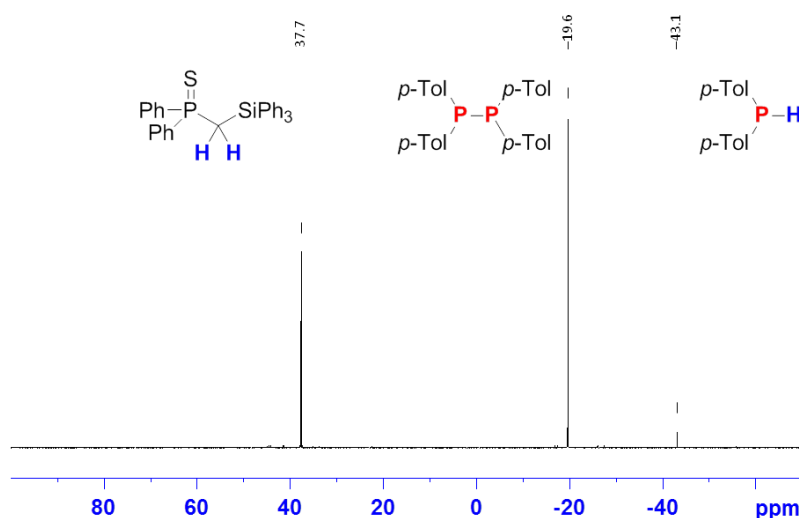


Abb. 3.2.4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **53-Li** mit $(p\text{-Tol})_2\text{PH}$.

^c Reprinted with permission from: S. Molitor, J. Becker, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15517–15520. Copyright 2014 American Chemical Society.

Dehydrokupplungsreaktionen stellen eine der wichtigsten Reaktionen zur Bildung von homo- und heteroatomaren Element-Element-Bindungen dar. Ihre Entwicklung wurde nicht zuletzt durch mögliche Anwendungen der Produkte als polymere oder molekulare Materialien vorangetrieben.^[95] Allerdings mussten die meisten Dehydrokupplungsreaktionen mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt werden. Eine der ersten Erfolge auf diesem Gebiet konnte die Arbeitsgruppe um *Sneddon* in den 1980er Jahren erzielen, der für B–B-Bindungsknüpfungen aus Boran-Clustern einen Pt-Katalysator benutzte.^[96] Im Anschluss daran wurden eine Reihe von E–E-Kupplungsreaktionen mit frühen bzw. späten Übergangsmetall-Komplexen als Katalysatoren realisiert.^[97,98] Die ersten Untersuchungen zu P–P-Kupplungsreaktionen wurde von der Arbeitsgruppe um *Stephan* mit Hilfe des anionischen Zirconocen-Komplexes **I** (Abb. 3.2.5) durchgeführt.^[99,100] Weitere Studien befassten sich sowohl mit der Anwendung anderer Gruppe-4-Metall- als auch mit späten Übergangsmetallkomplexen (**II** und **III**, Gruppen um *Brookhart*, *Tilley* und *Waterman*).^[101] Die einzige Hauptgruppenverbindung, die sich als Katalysator in P–P-Kupplungsreaktionen eignet,^[102] stellt die von *Wright* vorgestellte Zinn-Verbindung **IV** dar.^[103,104] Diese Reaktion läuft zwar katalytisch ab (10 mol% Katalysatorladung), erfordert allerdings sehr lange Reaktionsdauern und hohe Temperaturen.

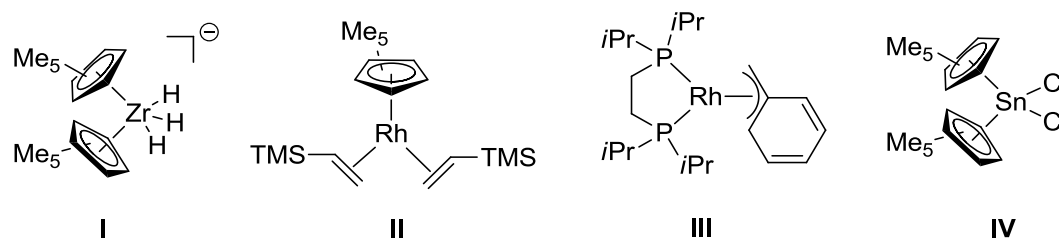
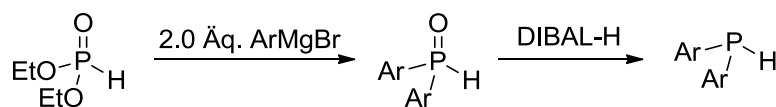
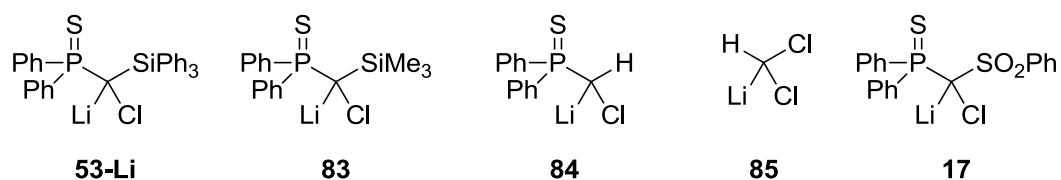


Abb. 3.2.5. Bekannte Katalysatoren zur Dehydrokupplung von Phosphanen.

Da die in Schema 3.2.4 gezeigte Reaktion eine sehr effiziente Methode zur Synthese von Diphosphanen darstellt, sollte der Einfluss der stabilisierenden Silyl-Gruppe auf die Anwendbarkeit der Carbenoide in der Kupplungsreaktion untersucht werden. Dazu wurden die hochreaktiven Carbenoide **84** und **85** (Schema 3.2.5 oben) durch *in situ* Deprotonierung aus den entsprechenden Vorstufen hergestellt und mit zwei Äquivalenten Ph_2PH umgesetzt. Während die Reaktionen mit den stabilisierten Silyl-Carbenoiden **53-Li** und **83**^[73] sehr selektiv zum Diphosphan und der protonierten Vorstufe verliefen, zeigten die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Umsetzungen mit **84** und **85** komplexe Produktmischungen, bei denen das Diphosphan nur zu etwa 10% gebildet wurde. Theoretische Berechnungen durch *Dr. V. Däschlein-Gessner* zeigten, dass die Stabilisierung der Carbenoide durch die Silyl-Gruppe unbedingt notwendig ist, um einen selektiven Reaktionsverlauf bei der Carbenoid-vermittelten Dehydrokupplung von sekundären Phosphanen zu erhalten (s.u.). Im nächsten Schritt der Untersuchungen sollte diese Reaktivität auf unterschiedlich substituierte Phosphane R_2PH ausgedehnt werden. Hierzu wurden analog Schema 3.2.5 eine Reihe elektronenreicher und -armer Phosphane nach der literaturbekannten Methode hergestellt.^[105]



Schema 3.2.5. (oben) Eingesetzte Carbenoide in der Dehydrokupplung von Phosphanen; (unten) Literaturbekannte Synthese der sekundären Phosphanoxide und Phosphane.

Tabelle 3.2.1 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse von den Umsetzungen der unterschiedlichen Carbenoide mit den Phosphanen. Generell ermöglichte der Einsatz von Carbenoid **53-Li** innerhalb einer Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ sehr gute Umsätze zu den entsprechenden Diphosphanen (Einträge 1-6), was durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. In den meisten Fällen war eine komplette Entfärbung der gelben Reaktionslösung bereits nach wenigen Minuten zu erkennen. Allerdings ist diese Reaktion auf arylsubstituierte Phosphane limitiert, da sowohl mit $t\text{Bu}_2\text{PH}$ (Eintrag 9) als auch mit Cy_2PH (Eintrag 10) keine Reaktion beobachtet werden konnte. Das war ein Hinweis darauf, dass die Polarität der P–H-Bindung und elektronische Effekte eine starke Rolle im Reaktionsverlauf spielen. Me_2PH (Eintrag 8) reagierte trotz der Arylgruppen aus vermutlich sterischen Gründen ebenfalls nicht zum Diphosphan. Wurde **53-Li** mit dem primären Phosphan PhPH_2 umgesetzt konnten mehreren Verbindungen beobachtet werden, unter anderem der zyklische Fünf- bzw. Sechsring Ph_5P_5 bzw. Ph_6P_6 (Eintrag 11). Diese Dehydrokupplung ist aber nicht nur auf Silyl-substituierte Carbenoide limitiert, denn das in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte raumtemperaturstabile Carbenoid **17** zeigte auch eine hohe Aktivität in dieser Reaktion (Eintrag 22). Eintrag 12 zeigt, dass das Metall in der Dehydrokupplungsreaktion wahrscheinlich keine bzw. eine untergeordnete Rolle spielt, da **53-K** ähnlich wie **53-Li** reagiert.

Durch den Einsatz des sterisch anspruchsloseren Carbenoids **83** konnte der Umsatz in allen Reaktionen nochmals gesteigert werden (Einträge 13-17). Es war nun ebenfalls eine Isolierung der erhaltenen Diphosphane möglich, da die entsprechende zweifach protonierte Verbindung durch einfaches Waschen mit *n*-Pentan entfernt werden konnte. Dies ermöglichte die Isolierung der Diphosphane in guten bis sehr guten Ausbeuten von 61% bis 98%. Ein weiterer Vorteil bestand darin, dass die zweifach protonierte Verbindung nach dem Waschprozess recycelt und nach der Chlorierung erneut für die Nutzung in der Dehydrokupplung verwendet werden konnte. Aus der Tabelle ist darüber hinaus sehr schön ersichtlich, dass das entwickelte Reaktionsprotokoll das Vorhandensein von funktionellen Gruppen tolerierte. Sowohl elektronenschiebende (Einträge 11-15) als auch elektronenziehende Substituenten (Einträge 17 und 18) konnten zur Synthese verwendet werden. Interessanterweise ergaben sich nicht einmal für das Chlor-substituierte System Anzeichen von Nebenreaktionen (Eintrag 20), was in der

Organolithiumchemie sehr ungewöhnlich ist. Die so erhaltenen Diphosphane könnten somit für weitere Funktionalisierungen des Arylrestes genutzt werden. Selbst beim sterisch anspruchsvollen Mes₂PH war im Fall von Carbenoid **83** die Umsetzung zum Diphosphan **92** beobachtbar (Eintrag 18).

Tabelle 3.2.1. Ergebnisse der Carbenoid-vermittelten Dehydrokupplung von Phosphanen.

Eintrag	Carbenoid	Phosphan	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute ^a [%]
1	53-Li	(Ph ₂) ₂ P	1	86	88
2	53-Li	(<i>p</i> -C ₆ H ₄ Me) ₂ PH	1	82	91
3	53-Li	(<i>o</i> -C ₆ H ₄ Me) ₂ PH	1	87	69
4	53-Li	(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₂ PH	1	88	91
5	53-Li	(<i>o</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₂ PH	1	89	80
6	53-Li	(<i>p</i> -C ₆ H ₄ NMe ₂) ₂ PH	1	90	92
7	53-Li	(3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂) ₂ PH	1	91	32
8	53-Li	Mes ₂ PH	24	92	- ^b
9	53-Li	<i>t</i> Bu ₂ PH	1	-	- ^b
10	53-Li	Cy ₂ PH	1	-	- ^b
11	53-Li	PhPH ₂	3	cy-Ph ₅ P ₅	70
				cy-Ph ₆ P ₆	5
				Ph(H)PP(H)Ph	17
12	53-K	(<i>p</i> -C ₆ H ₄ Me) ₂ PH	1	86	98
13	83	(<i>p</i> -C ₆ H ₄ Me) ₂ PH	< 0.5	82	98 [82]
14	83	(<i>o</i> -C ₆ H ₄ Me) ₂ PH	< 0.5	87	99 [74]
15	83	(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₂ PH	< 0.5	88	99 [90]
16	83	(<i>o</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₂ PH	< 0.5	89	99 [90]
17	83	(<i>p</i> -C ₆ H ₄ NMe ₂) ₂ PH	< 0.5	90	99 [98]
18	83	Mes ₂ PH	24	92	16 ^b
19	83	(<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl) ₂ PH	< 0.5	93	67 [61]
20	83	(3,5-C ₆ H ₃ Cl ₂) ₂ PH	< 0.5	94	98
21	83	(<i>o</i> -C ₆ H ₄ NMe ₂) ₂ PH	< 0.5	95	97
22	17	Ph ₂ PH	1	86	78

[a] mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bestimmt, Werte in Klammern sind isolierte Ausbeuten. [b] keine bzw. unselektive Reaktion.

Die Isolierung der Diphosphane konnte wie bereits erwähnt durch den Einsatz des Silyl-substituierten Carbenoids **83** erreicht werden. So gelang es die Verbindungen **82**, **87**, **88**, **89**, **90** und **93** als farblose Feststoffe in guten bis exzellenten Ausbeuten zu isolieren. Aufgrund des ähnlichen Lösungsverhaltens der Diphosphane **94** und **95** und der zweifach protonierten Verbindung in *n*-Pentan konnte hier leider keine Isolierung erreicht werden. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung oder das langsame Abdampfen einer gesättigten DCM-Lösung konnten zudem Einkristalle von **82**, **87**, **88** und **89** erhalten und röntgen-

kristallographisch untersucht werden. Abbildung 3.2.6 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen im Festkörper. Die P–P-Bindungsbildung konnte dabei bestätigt werden, wobei die P–P-Bindungsabstände mit Werten zwischen 2.252(1) Å und 2.238(1) Å im ähnlichen Bereich wie die der P–P-Bindung in P₂Ph₄ [2.217(1) Å] liegen.^[104g] Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.2.2 zu finden.

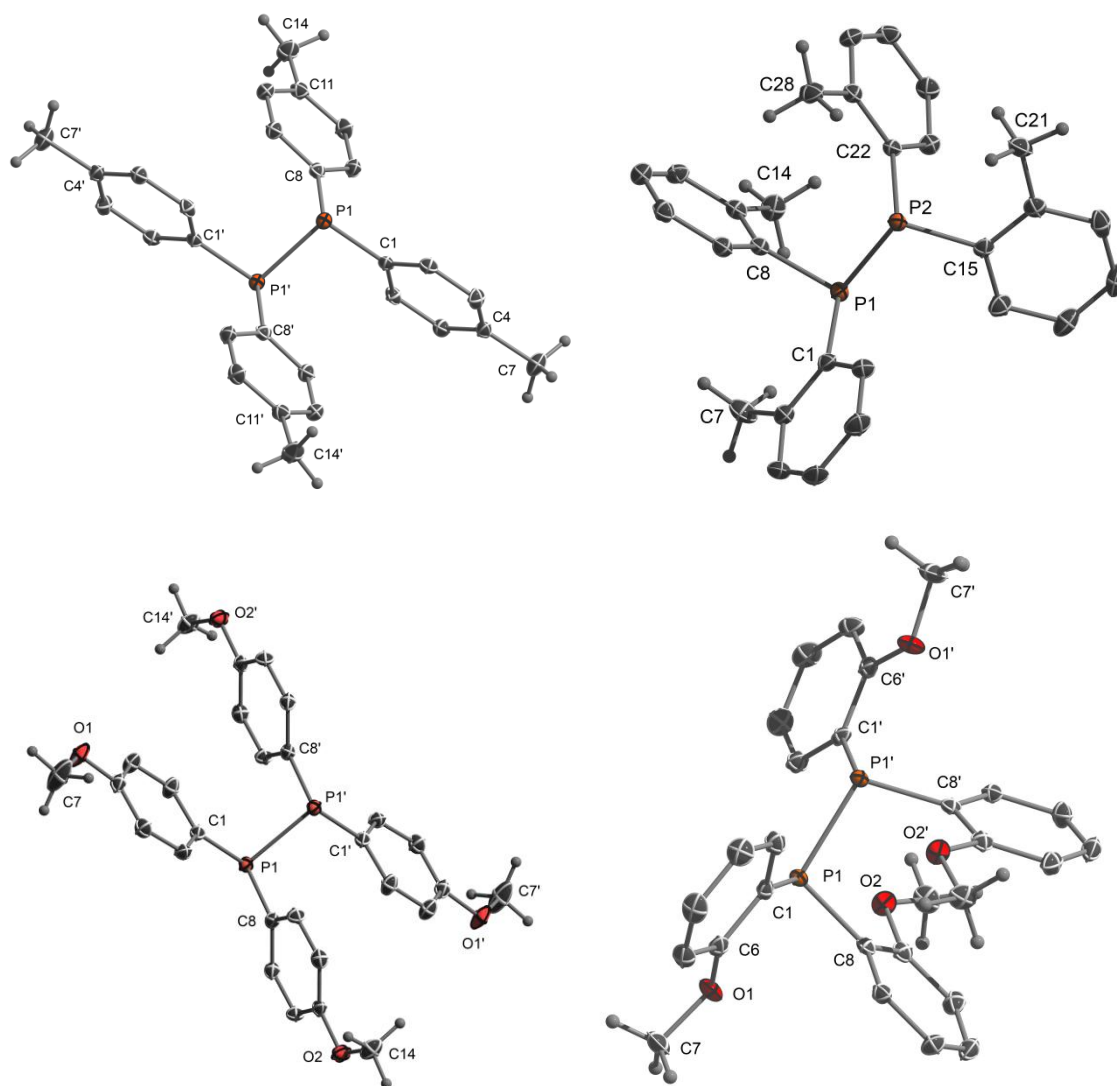


Abb. 3.2.6. Molekülstrukturen der Diphosphane **82**, **87**, **88** und **89** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme der Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **82**: P1–P1' 2.238(1), P1–C1 1.830(2), C1–P1–P1' 99.0(1), C1–P1–C8 104.6(1), C8–P1–P1' 98.5(1). **87**: P1–P2 2.230(1), P1–C1 1.843(2), C1–P1–P2 101.8(1), C1–P1–C8 99.5(1), C8–P1–P2 97.6(1). **88**: P1–P1' 2.252(1), P1–C1 1.841(1), C1–P1–P1' 98.5(1), C1–P1–C8 104.1(1), C8–P1–P1' 98.1(1). **89**: P1–P1' 2.219(1), P1–C1 1.842(2), C1–P1–P1' 101.7(1), C1–P1–C8 103.2(1), C8–P1–P1' 104.2(1).

Tabelle 3.2.2. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **82**, **87**, **88** und **89**.

Parameter	Verbindung 82	Verbindung 87	Verbindung 88	Verbindung 89
Summenformel	C ₂₈ H ₂₈ P ₂	C ₂₈ H ₂₈ P ₂	C ₂₈ H ₂₈ O ₄ P ₂	C ₂₈ H ₂₈ O ₄ P ₂
Formelmasse	426.44 g·mol ⁻¹	426.44 g·mol ⁻¹	490.44 g·mol ⁻¹	490.44 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>C2</i> / <i>c</i>	<i>C2</i> / <i>c</i>
Zelldimension	a = 10.008(1) Å b = 9.956(1) Å c = 12.414(1) Å β = 112.631(2)°	a = 7.539(1) Å b = 16.264(1) Å c = 18.927(1) Å β = 100.154(1)°	a = 24.409(2) Å b = 6.423(1) Å c = 16.498(1) Å β = 107.496(2)°	a = 14.334(1) Å b = 8.097(1) Å c = 21.217(2) Å β = 91.838(3)°
Zellvolumen	1141.7(1) Å ³	2284.2(2) Å ³	2466.6(3) Å ³	2461.2(4) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4	Z = 4	Z = 4
Berechnete Dichte	1.241 Mg·m ⁻³	1.240 Mg·m ⁻³	1.321 Mg·m ⁻³	1.324 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.203 mm ⁻¹	0.203 mm ⁻¹	0.209 mm ⁻¹	0.210 mm ⁻¹
F(000)	452	904	1032	1032
Kristallgröße	0.34 x 0.20 x 0.14 mm ³	0.26 x 0.21 x 0.13 mm ³	0.32 x 0.22 x 0.10 mm ³	0.26 x 0.16 x 0.04 mm ³
Messbereich θ	3.32 bis 25.00°	1.66 bis 26.44°	1.75 bis 26.41°	2.89 bis 26.42°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 9 -20 ≤ k ≤ 20 -23 ≤ l ≤ 23	-30 ≤ h ≤ 30 -8 ≤ k ≤ 8 -20 ≤ l ≤ 20	-17 ≤ h ≤ 17 -10 ≤ k ≤ 10 -26 ≤ l ≤ 26
Anzahl gemessener Reflexe	13445	30184	15426	15540
Unabhängige Reflexe	2004 [<i>R</i> _{int} = 0.0305]	4701 [<i>R</i> _{int} = 0.0403]	2532 [<i>R</i> _{int} = 0.0264]	2523 [<i>R</i> _{int} = 0.0578]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	2004 / 0 / 138	4701 / 0 / 275	2532 / 0 / 156	2523 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F ²	1.018	1.010	1.058	1.035
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0289, w <i>R</i> 2 = 0.0716	<i>R</i> 1 = 0.0326, w <i>R</i> 2 = 0.0789	<i>R</i> 1 = 0.0313, w <i>R</i> 2 = 0.0852	<i>R</i> 1 = 0.0431, w <i>R</i> 2 = 0.1095
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0338, w <i>R</i> 2 = 0.0754	<i>R</i> 1 = 0.0431, w <i>R</i> 2 = 0.0871	<i>R</i> 1 = 0.0370, w <i>R</i> 2 = 0.0893	<i>R</i> 1 = 0.0545, w <i>R</i> 2 = 0.1157
Restelektronendichte	0.321 und -0.210 e·Å ⁻³	0.307 und -0.237 e·Å ⁻³	0.330 und -0.296 e·Å ⁻³	0.476 und -0.335 e·Å ⁻³

Da diese Reaktion eine äußerst hohe Effektivität und Selektivität besitzt, stellte sich die Frage nach dem Mechanismus. Dabei sind grundsätzlich zwei verschiedene Reaktionswege denkbar: 1) die Reaktion verläuft über einen radikalischen Mechanismus oder 2) schrittweise über Phosphid-Spezien. Um den radikalischen Mechanismus zu überprüfen wurde die Reaktion unter

der Zugabe eines typischen Radikalfängers wie TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) durchgeführt. Trotz der Zugabe konnte ein selektiver Reaktionsverlauf zum Diphosphan ohne Bildung jeglicher Nebenprodukte festgestellt werden. Die Durchführung der Reaktion unter Ausschluss von Licht kam zu dem gleichen Ergebnis.

Die Dehydrokupplungsreaktion verläuft auch bei tiefen Temperaturen sehr schnell, wie die Entfärbung der gelben Carbenoid-Lösung innerhalb weniger Minuten zeigte. Wenn in dieser Reaktion jedoch die elektronenarmen Phosphane $(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_2\text{PH}$, $(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2\text{PH}$ oder $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{PH}$ verwendet wurden, zeigte sich nach der Zugabe des Phosphans zur gelben Carbenoid-Lösung keine sofortige Entfärbung der Reaktion. Stattdessen trat für wenige Minuten eine Orange- bzw. Violett färbung der Reaktionslösung auf, bevor sich diese wieder entfärbte. Diese Färbungen könnten durch das Auftreten von Lithiumphosphiden (Ar_2PLi) erklärt werden.^[106] Durch einen denkbaren schrittweisen Mechanismus, wie in Schema 3.2.6 dargestellt, könnte es so im ersten Schritt der Reaktion zur Deprotonierung des Phosphans kommen. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden erneute Abfangreaktionen durchgeführt. Dabei wurde Carbenoid **53-Li** mit einem Äquivalent $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2\text{PH}$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend mit einem Überschuss an $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ umgesetzt. Abbildung 3.2.7 zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung, in der die Signale des heterogekoppelten Diphosphans $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2\text{P-PPh}_2$ bei $\delta_{\text{P}} = -16.6\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{P}} = -19.1\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PP}} = 158.4\text{ Hz}$) das Hauptprodukt darstellen. Desweiteren sind die Signale der beiden homogekoppelten Diphosphane und eine Vielzahl anderer Produkte beobachtbar, die durch Li/Cl-Austauschreaktionen und teilweiser Oxidation gebildet wurden. Diese Abfangreaktion bestätigt eindeutig das Auftreten einer Phosphid-Spezies als Intermediat bei der P-P-Dehydrokupplungsreaktion. Interessanterweise zeigte die Vergleichsreaktion von $\text{Ph}_2\text{P-Li}$ mit der chlorierten Vorstufe **53** zwar auch den Umsatz zum Kupplungsprodukt an, allerdings konnte keine vergleichbare Selektivität wie mit der Carbenoid-Route erzielt werden. Dies hebt erneut die Bedeutung der Carbenoide in dieser Reaktion und ihre Besonderheit hervor. Die Selektivität der Carbenoid-Route verglichen mit der Anwendung des Phosphids und der Chlorverbindung legt zudem nahe, dass im Falle der Dehydrokupplung mit Carbenoiden intramolekulare Prozesse begünstigt werden, die weitere Nebenreaktionen vermeiden.

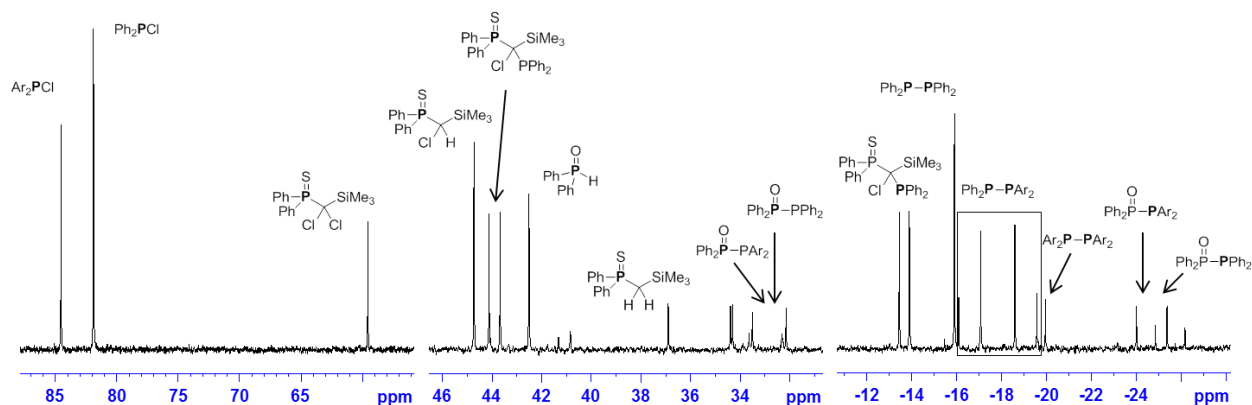
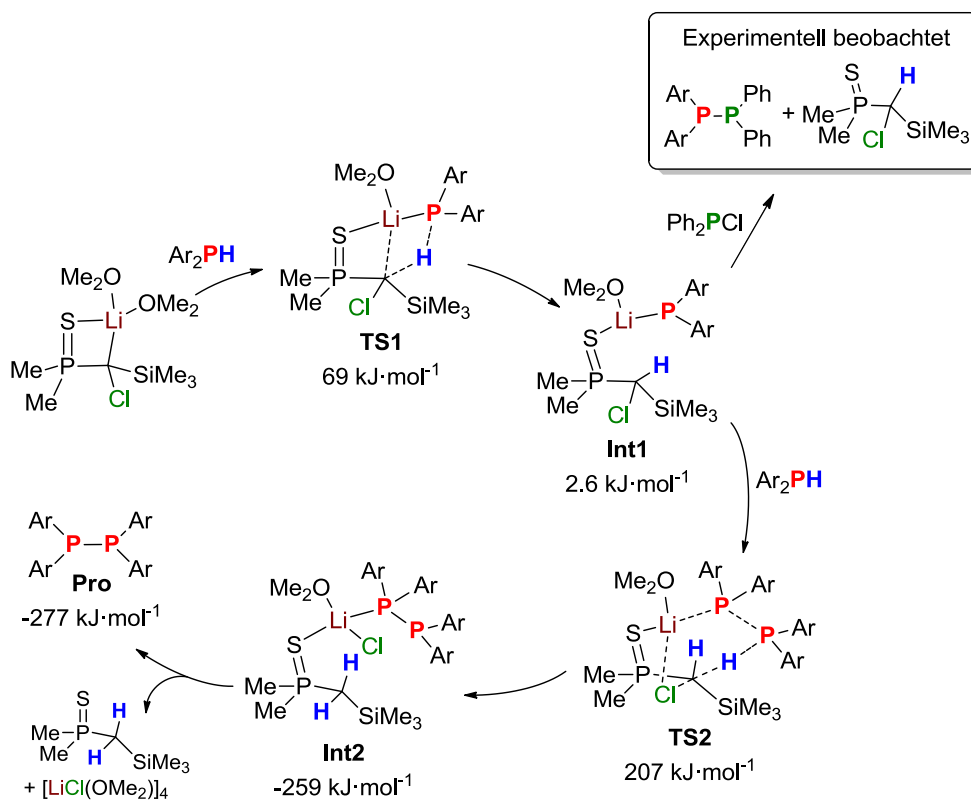


Abb. 3.2.7. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Abfangreaktion mit $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$.

Der Mechanismus der Carbenoid-vermittelten Dehydrokupplung wurde durch quantenchemische Berechnungen von *Dr. V. Däschlein-Gessner* auf dem M06-2X/6-311+g(d)-Niveau untersucht. Dabei wurde erneut ein Modellsystem gewählt, in dem alle Phenyl- durch Methylgruppen ersetzt und Dimethylether zur Vervollständigung der Koordinationssphäre des Lithiumatoms verwendet wurde. Die Rechnungen zeigten, dass die Deprotonierung des Phosphans (**TS1**) mit einer Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger = 69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich niedriger als andere Reaktionspfade liegt (Abb 3.2.8 links). Der Hydridtransfer benötigt $104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die Carbenbildung unter LiCl-Eliminierung sogar $158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese niedrige Energiebarriere der Deprotonierung bestätigt zudem die schnelle Reaktion selbst bei tiefen Temperaturen und das Auftreten der intermediären Phosphid-Spezies. Die quantenchemischen Studien zeigten zudem, dass die Reaktion zum Diphosphan mit $\Delta G = -277 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stark exergonischer Natur ist. Nach der Phosphidbildung (**Int1**) muss es – analog zum Mechanismus der B–H-Bindungsspaltung – zu einem Cl/H-Austausch kommen. Der berechnete Übergangszustand bei einem konzertierten Verlauf besaß allerdings eine sehr hohe Energiebarriere ($\Delta G^\ddagger = 207 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), was den Verlauf über weitere Zwischenschritte vermuten lässt.



Schema 3.2.6. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Carbenoid-vermittelten Dehydrokupplung von Phosphanen.

Die quantenchemischen Berechnungen für das sehr reaktive Carbenoid LiC(H)Cl_2 (**85**) zeigten im Unterschied zum Silyl-substituierten System andere Energieverhältnisse. Hier liegt die Energiebarriere für die Carbenbildung unter Salzeliminierung im ersten Schritt niedriger ($\Delta G^\ddagger = 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als die Deprotonierung des Phosphans ($\Delta G^\ddagger = 88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Das bestätigt die

experimentellen Ergebnisse, die einen sehr unselektiven Reaktionsverlauf im Fall von **85** zeigten. Durch die Bildung des reaktiven Carbens kommt es hier zu Zersetzungsreaktionen wie z.B. Zersetzung des Lösungsmittels, C–H-Insertionsreaktionen oder zur Carben-Dimerisierung. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Stabilisierung der Carbenoide durch die Thiophosphoryl- und Silylgruppe für diese Reaktion elementar wichtig ist, um einen selektiven Verlauf dieser zu ermöglichen.

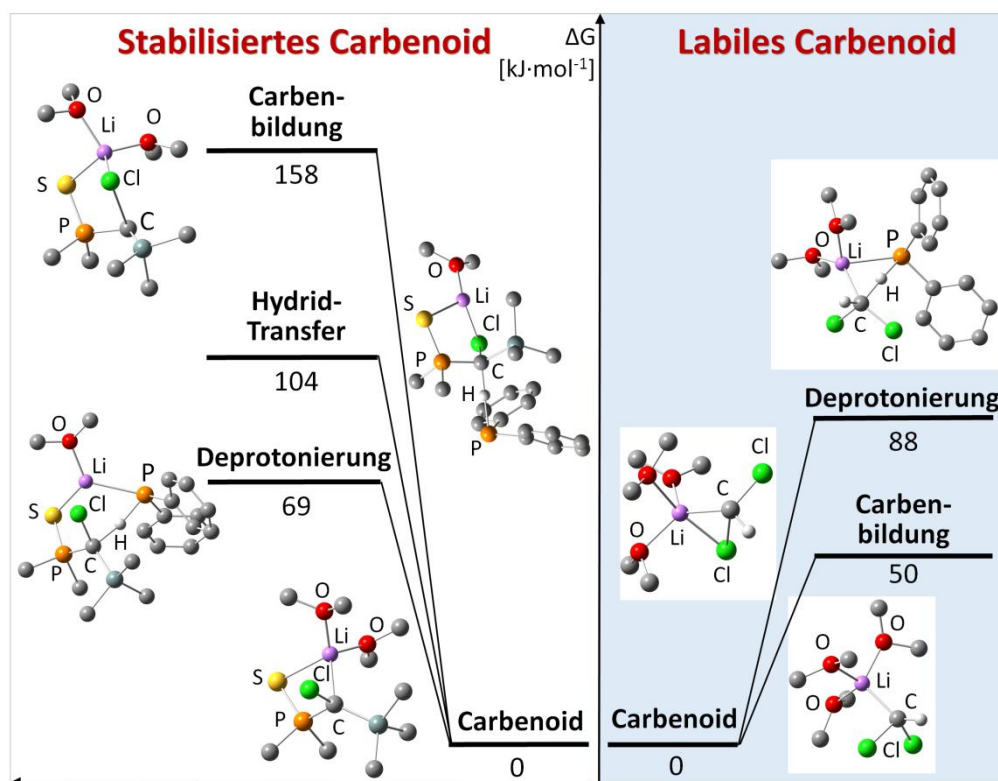
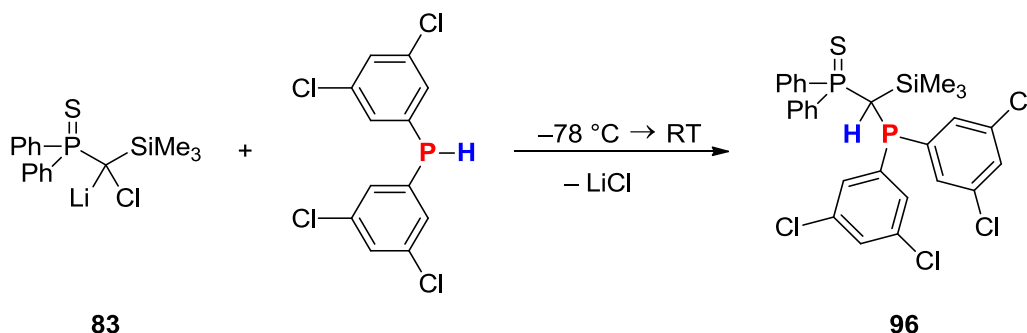


Abb. 3.2.8. Mögliche Reaktionswege für die Umsetzung des Silyl-substituierten Carbenoids $\text{TMSC}(\text{LiCl})\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (links) und $\text{LiC}(\text{H})\text{Cl}_2$ (rechts) mit Ph_2PH und ihre berechneten, relativen Energien [M062X/6-311+g(d)].

Die Berechnungen zeigen zudem dass die Bildung des Diphosphans ($\Delta G = -277 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) gegenüber einer P–H-Aktivierung am carbenoiden Kohlenstoffatom ($\Delta G = -214 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) thermodynamisch begünstigt ist. Dennoch zeigen die Berechnungen für den zweiten Reaktionsschritt ausgehend von **Int1**, dass ein Angriff der Phosphid-Einheit am zentralen Kohlenstoffatom unter Substitution des Chlors lediglich eine Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger = 85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist. Eine P–H-Aktivierung wäre demnach neben der Dehydrokupplung prinzipiell möglich. Solch eine Aktivierungsreaktion konnte auch experimentell bestätigt werden. Bei der Umsetzung von **83** mit dem sehr elektronenarmen Phosphan $(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2\text{PH}$ konnte neben der Dehydrokupplung zum Diphosphan das Aktivierungsprodukt **96** beobachtet werden (Schema 3.2.7). Nachdem die Reaktionslösung mehrmals mit *n*-Pentan versetzt und so sowohl das Diphosphan als auch die zweifach protonierte Spezies entfernt wurden, konnte das Aktivierungsprodukt **96** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 22% isoliert werden. Dieses zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_{\text{P}} = -11.6 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{P}} = 42.3 \text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{PP}} = 54.2 \text{ Hz}$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt mit dem breiten

Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 3.46$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz) sehr deutlich das Wasserstoffatom am zentralen Kohlenstoff. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms bei $\delta_{\text{C}} = 26.5$ ppm als Dublett von Dubletts ($^1J_{\text{CP}} = 52.1$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 36.0$ Hz). Wird die Reaktion allerdings in einer hohen Verdünnung durchgeführt, kann die Bildung von **96** unterdrückt werden. Leider konnten keine Einkristalle von **96** erhalten werden, sodass bisher keine endgültige Aussagen über die Struktur getroffen werden konnte. Allerdings konnte die erfolgreiche Synthese von **96** mittels hochauflösender Massenspektrometrie (ESI) nachgewiesen werden (berechnet für $[\text{M} + \text{H}]^+$: $m/z = 624.9827$; gefunden: $m/z = 624.9825$).

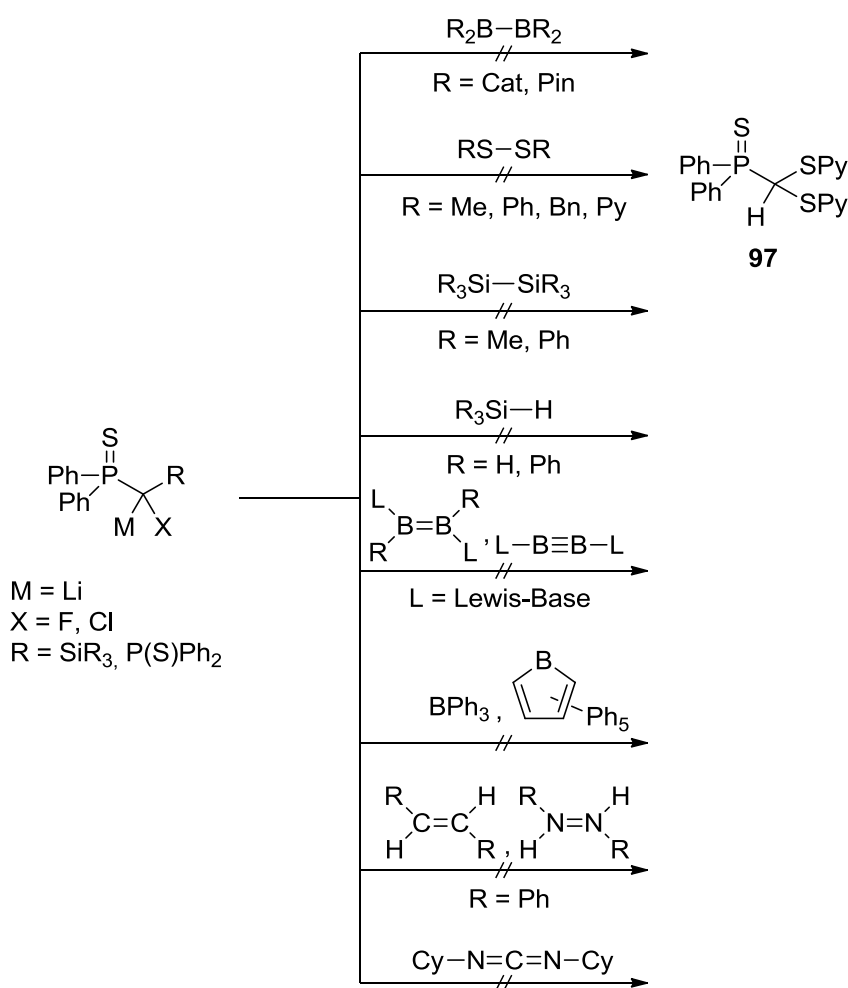


Schema 3.2.7. P–H-Bindungsaktivierung von $(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_2\text{PH}$ durch Carbenoid **83**.

Insgesamt konnte durch die Umsetzung von Carbenoiden mit Phosphanen die selektive Dehydrokupplung zu Diphosphanen realisiert werden. Diese Phosphane sind in der dargestellten Reaktion zwar auf Arylreste limitiert, jedoch lassen sie sich in einer äußerst selektiven und effizienten Reaktion zu den entsprechenden Diphosphanen kuppeln. Eine P–H-Aktivierung konnte zwar in einem Fall beobachtet werden, allerdings war diese Reaktion nur eine Nebenreaktion. Weitere Studien zur selektiven P–H-Aktivierung durch Carbenoide und die Übertragung auf andere Phosphan-Substrate steht hierbei noch aus. Weiterhin konnten selbst die Phosphanoxide (Schema 3.2.5) in der Dehydrokupplungsreaktion eingesetzt werden und zeigten eine ähnliche Toleranz an funktionellen Gruppen. Es wurde jedoch auf weitere Untersuchungen diesbezüglich verzichtet. Die Phosphan-Boran-Addukte wurden ebenfalls auf ihre Kupplungsfähigkeit getestet. Dabei zeigten sie – neben einem kleinen Teil des Kupplungsprodukts – überwiegend Protonierungsreaktionen, die durch die BH_3 -Funktion hervorgerufen wurden.

3.2.3 Versuchte Umsetzungen der Carbenoide mit anderen elementorganischen Verbindungen

Wie in den beiden vorangegangenen Kapiteln bereits beschrieben wurde, zeigten Silyl-substituierte Carbenoide eine sehr hohe Aktivität gegenüber BH_3 und Arylphosphanen. Daraufhin wurden diese Carbenoide mit weiteren E–H- bzw. E–E-Verbindungen umgesetzt. Schema 3.2.8 zeigt eine Übersicht der eingesetzten Substrate. Bei der Reaktion der unterschiedlichen Carbenoide mit E–E-Verbindungen konnte dabei keine (E = B, Si) bzw. unselektive Reaktionen (E = S) beobachtet werden. Einzig im Fall von 2,2'-Dipyridyldisulfid konnte der Umsatz zu Verbindung **97** beobachtet werden. Um den carbenoiden Charakter der Verbindungen durch Cyclopropanierungsreaktionen experimentell nachzuweisen, wurden diese exemplarisch mit *trans*-Stilben bzw. Azobenzol umgesetzt, doch leider konnte keine Cyclopropanierung beobachtet werden. Die Umsetzungen gegenüber Lewis-sauren Verbindungen wie BPh_3 oder Pentaphenylborol zeigten nur Zersetzungsprodukte der Carbenoide. Ebenfalls zeigten die Umsetzungen mit Dicyclohexylcarbodiimid und Diborenen bzw. Diborinen, die in der Arbeitsgruppe von Braunschweig entwickelt wurden, lediglich Zersetzungsprodukte der Carbenoide.



Schema 3.2.8. Versuchte Umsetzungen Thiophosphoryl-stabilsierter Carbenoide mit elementorganischen Verbindungen.

Insgesamt zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass Li/Cl-Carbenoide eine besondere Reaktivität gegenüber Element–Wasserstoff-Bindungen aufweisen können und damit nicht nur auf Homologisierungs- bzw. Cyclopropanierungsreaktionen beschränkt sind. Anhand der P–P-Kupplungsreaktion lässt sich zeigen, dass durch die geschickte Variation der elektronischen Natur der Carbenoide weitere Anwendungsfelder erschlossen werden können. Die neueren Ergebnisse zur Steuerung der Stabilität der Carbenoide mit Hilfe des Metalls bzw. der Abgangsgruppe stellen einen vielversprechenden Ausgangspunkt weiterer Forschungsarbeiten zu Aktivierungsreaktionen dar.

3.2.4 Reaktivität der Tetraaryldiphosphane

Mit der Carbenoid-vermittelten Dehydrokupplung von Phosphanen konnte ein sehr effizientes Syntheseprotokoll zur Herstellung von Diphosphanen entwickelt werden. Da Phosphane ein breites Anwendungsgebiet in der Übergangsmetallchemie und nicht zuletzt in der Übergangsmetallvermittelten Katalyse finden, wurden im nächsten Schritt Studien zur Reaktivität der Diphosphane mit Übergangsmetallen durchgeführt. Obwohl die Synthese von P_2Ph_4 zwar seit einigen Jahrzehnten bekannt ist, ist die Zahl isolierter Diphosphan-Komplexe limitiert.^[107] Die meisten Reaktivitätsstudien beschäftigen sich mit Tetraphenyldiphosphan selbst.^[108] Dabei konnte gezeigt werden, dass sich Diphosphane als vielversprechende verbrückende Liganden eignen, um bimetalliche Systeme zu stabilisieren.

In den ersten Untersuchungen konzentrierten sich die Studien dieser Arbeit auf der Reaktivität gegenüber Gold(I)-Verbindungen, da diese Verbindungen in den letzten Jahren breite Anwendung gefunden haben. Neben der Katalyse (z.B. Cyclisierungen oder Hydroaminierungsreaktionen)^[109] wurden viele multimetallische Gold-Komplexe aufgrund deren photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Diese werden dabei stark von aurophilen Wechselwirkungen beeinflusst,^[110] die aufgrund der hohen Ordnung im Kristall oft nur im Feststoff auftreten.^[111] Diphosphan-Bisgold-Komplexe wurden allerdings bislang wenig untersucht. Der Abstand der beiden Gold-Zentren und die damit eventuell vorhandenen aurophilen Wechselwirkungen sollten stark vom Au-P-P-Au-Torsionswinkel abhängen. Dies konnte die Arbeitsgruppe um Mizuta anhand des Naphthalin-verbrückten Diphosphans **98** zeigen (Abb. 3.2.9). Während *cis*-**98** die entsprechende *syn*-periplanare Anordnung der zwei Gold-Atome lieferte, erhielten sie für *trans*-**98** die *anti*-periplanare Anordnung.^[112] Lediglich beim *cis*-Isomer des Diphosphan-Bisgold-Komplexes zeigte sich die Ausbildung eines Dimers im Festkörper aufgrund von Au...Au-Wechselwirkungen.

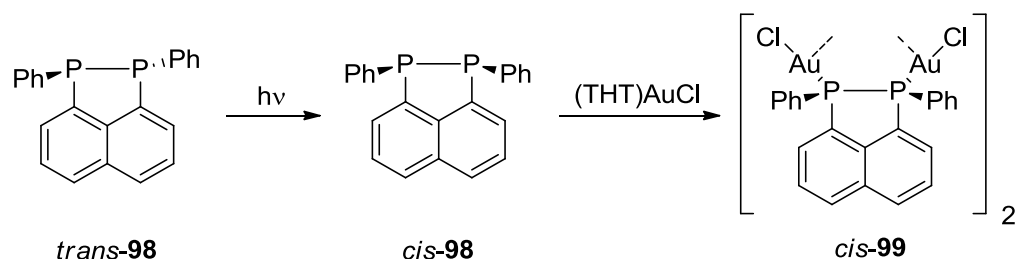
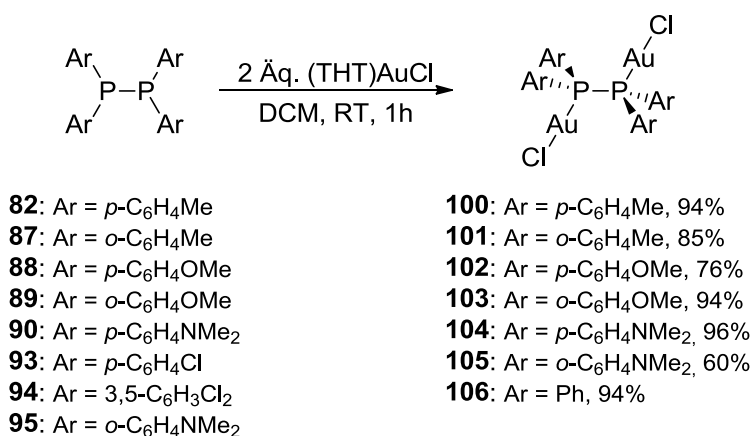


Abb. 3.2.9. *trans*- und *cis*-Form von Verbindung **98**.

Aufbauend auf diesen Studien sollte der Einfluss der Substituenten der im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Diphosphane auf den Torsionswinkel in den entsprechenden Gold-Komplexen untersucht werden. Zudem sollten die erhaltenen Komplexe auf mögliche intra- und intermolekulare aurophile Wechselwirkungen studiert werden. Hierzu wurden wie in Schema 3.2.9 gezeigt die Diphosphane **82-95** in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von $(THT)AuCl$ (THT = Tetrahydrothiophen) in Dichlormethan versetzt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde das Lösungsmittel und freigesetztes

Tetrahydrothiophen im HV und durch Waschen mit *n*-Pentan entfernt. Die entsprechenden Diphosphan-Bisgold-Komplexe **100-106** konnten so als farblose bis leicht graue Feststoffe in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Einzig die Chlor-substituierten Diphosphane **93** und **94** zeigten keinen selektiven Reaktionsverlauf zu den entsprechenden Komplexen. Neben einer Vielzahl an Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnten hier im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für biphenylische Systeme, was für Gold-vermittelte Kupplungsreaktionen spricht, beobachtet werden. Die Komplexe **100-106** zeichnen sich verglichen mit den freien Diphosphanen durch tieffeldverschobene Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aus (**82**: $\delta_{\text{P}} = -19.0$ ppm; **100**: $\delta_{\text{P}} = 29.5$ ppm). Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind alle erforderlichen Signale vorhanden. Alle aromatischen Signale – mit Ausnahme des *para*-Kohlenstoffatoms – spalten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch die unterschiedlichen Kopplungskonstanten der zwei isochronen Phosphoratome zu Pseudotripletts auf (AA'X-System). Aufgrund der geringen Löslichkeit von **101** und **106** in allen üblichen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindungen erhalten werden.^d



Schema 3.2.9. Synthese von Diphosphan-Bisgold-Komplexen.

Obwohl Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen die selektive Bildung der Diphosphan-Bisgold-Komplexe bestätigten, konnte trotz mehrerer Versuche keine passende Elementaranalyse erhalten werden. Hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS) bestätigte jedoch die Zusammensetzung der Verbindungen. Während die häufig für Übergangsmetallkomplexe eingesetzte Elektronenspray-Ionisations-Methode (ESI) keine massenspektrometrische Untersuchung erlaubte^[113] konnten die Verbindungen **100-106** erfolgreich mit der APCI-Methode (atmospheric pressure chemical ionization), bei der weniger elektrochemische Zersetzungsreaktionen als bei der ESI-Methode beobachtbar sind,^[114] charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass im positiven und im negativen Modus unterschiedliche Massenspektren aufgezeichnet wurden. Im positiven Modus konnten für alle Verbindungen die charakteris-

^d S. Molitor, C. Mahler, V. H. Gessner, *New J. Chem.* **2016**, DOI: 10.1039/C6NJ00786D - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC

tischen Signale für das Molekül-Ion $[M]^+$ oder der $[M - Cl]^+$ - bzw. $[M + H]^+$ -Ionen gefunden werden. Der negative Modus zeigte allerdings kein Signal für das Molekül-Ion mehr, sondern vielmehr ein Signal, das der Hälfte der Masse des Komplexes entspricht. Solche reduktiven P–P-Bindungsspaltungen sind typisch für Diphosphane.^[115]

Durch das Kühlen oder das langsame Abdampfen gesättigter DCM-Lösungen der Diphosphan-Bisgold-Komplexe **100**, **102**, **103**, **104** und **105** konnten Einkristalle gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht werden. Abbildung 3.2.10 zeigt die Molekülstrukturen der *para*-funktionalisierten Verbindungen im Festkörper, weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.2.3 zu finden. Alle Gold-Komplexe kristallisieren als Monomere, bei denen keine zu *cis*-**99** analoge Dimerisierung aufgrund von Au...Au-Wechselwirkungen zu beobachten ist. Die Koordination der Au(I)Cl-Einheit an die Phosphoratome zeigt dabei keinen Einfluss auf die P–P-Bindungslänge [**82**: 2.239(2) Å; **100**: 2.238(1) Å], die nahezu unverändert bleibt. Alle Komplexe zeigen eine nahezu lineare P–Au–Cl-Einheit mit sehr ähnlichen P–Au- bzw. Au–Cl-Abständen von 2.23 Å bzw. 2.29 Å. Der Au–P–Au-Torsionswinkel liegt bei allen Komplexen bei nahezu idealen 180°.

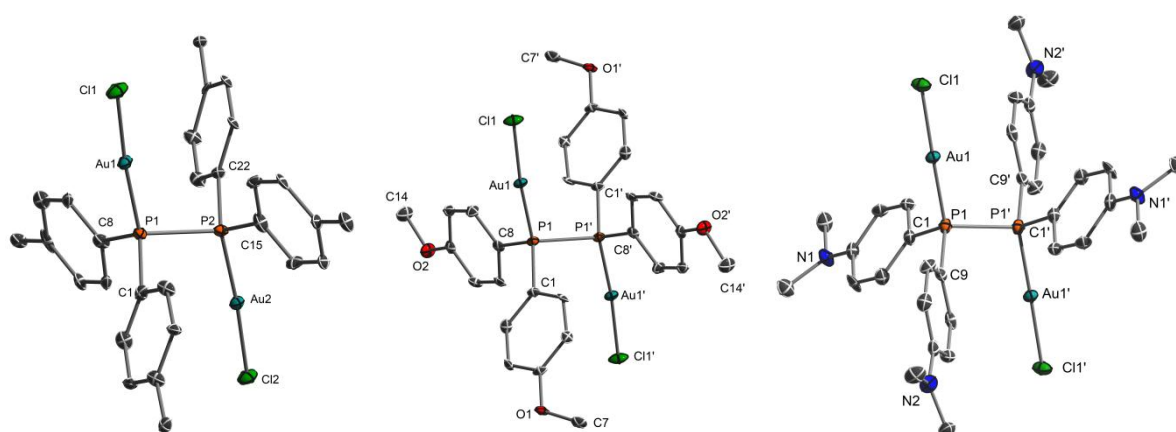


Abb. 3.2.10. Molekülstrukturen von **100**, **102** und **104** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **100**: P–Au 2.226(3), Au–Cl 2.280(3), P1–P2 2.238(2), P–Au–Cl 174.7(1), Au1–P1–P2–Au2 178.4(2). **102**: P–Au 2.232(1), Au–Cl 2.286(1), P–P' 2.249(3), P–Au–Cl 174.4(1), Au–P–P'–Au' 180.0. **104**: P–Au 2.229(1), Au–Cl 2.289(1), P–P' 2.240(3), P–Au–Cl 177.4(1), Au–P–P'–Au' 180.0.

Tabelle 3.2.3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **100**, **102** und **104**.

Parameter	Verbindung 100	Verbindung 102	Verbindung 104
Summenformel	C ₂₈ H ₂₈ Au ₂ Cl ₂ P ₂	C ₂₈ H ₂₈ Au ₂ Cl ₂ O ₄ P ₂	C ₃₄ H ₄₄ Au ₂ Cl ₆ N ₄ P ₂
Formelmasse	891.28 g·mol ⁻¹	955.28 g·mol ⁻¹	1177.31 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension	a = 11.543(1) Å	a = 15.401(2) Å	a = 10.358(1) Å

	b = 16.041(1) Å	b = 12.986(2) Å	b = 10.456(1) Å
	c = 14.582(1) Å	c = 14.468(3) Å	c = 11.164(2) Å
	$\alpha = 90.0^\circ$	$\alpha = 90.0^\circ$	$\alpha = 62.997(2)^\circ$
	$\beta = 90.0^\circ$	$\beta = 100.885(6)^\circ$	$\beta = 68.316(2)^\circ$
	$\gamma = 90.0^\circ$	$\gamma = 90.0^\circ$	$\gamma = 78.142(2)^\circ$
Zellvolumen	2699.8(3) Å ³	2841.4(8) Å ³	1000.0(1) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4	Z = 1
Berechnete Dichte	2.193 Mg·m ⁻³	2.233 Mg·m ⁻³	1.955 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	11.188 mm ⁻¹	10.649 mm ⁻¹	7.838 mm ⁻¹
F(000)	1672	1800	566
Kristallgröße	0.34 x 0.22 x 0.17 mm ³	0.16 x 0.12 x 0.08 mm ³	0.19 x 0.15 x 0.03 mm ³
Messbereich θ	1.27 bis 24.99°	3.32 bis 25.00°	3.65 bis 25.00°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -19 ≤ k ≤ 19 -17 ≤ l ≤ 17	-18 ≤ h ≤ 16 -15 ≤ k ≤ 15 -17 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 12 -11 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 11
Anzahl gemessener Reflexe	31069	11261	8676
Unabhängige Reflexe	4745 [$R_{\text{int}} = 0.0553$]	2502 [$R_{\text{int}} = 0.0403$]	3508 [$R_{\text{int}} = 0.0352$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4751 / 1 / 251	2502 / 0 / 174	3508 / 0 / 221
Goodness-of-fit on F ²	1.066	1.031	1.033
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0459	R1 = 0.0209, wR2 = 0.0386	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0518
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0490	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0412	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0548
Restelektronendichte	1.151 und -0.647 e·Å ⁻³	0.612 und -0.733 e·Å ⁻³	0.969 und -0.561 e·Å ⁻³

Abbildung 3.2.11 zeigt die Molekülstrukturen der *ortho*-funktionalisierten Diphosphan-Bisgold-Komplexe **103** und **105** im Festkörper. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.2.4 zu finden. Die Bindungslängen und -winkel liegen dabei alle im ähnlichen Bereich wie die der *para*-funktionalisierten Komplexe. Einzig die *ortho*-Methoxy-Verbindung **103** zeigt eine Verdrehung der beiden Phosphan-Gold-Einheiten von 139.1(2)° und damit eine deutliche Abweichung von der *anti*-periplanaren Anordnung. Diese Veränderung des Torsionswinkels kann eventuell auf Packungseffekte zurückgeführt werden. Allerdings könnten hierbei auch O⋯Au-Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Der kürzeste O⋯Au-Abstand von 3.141(6) Å ist zwar deutlich länger als der einer typischen O–Au-Bindung (1.87 Å), allerdings auch etwas kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 3.18 Å.^[116] In Verbindung **105** orientieren sich ebenfalls die Aminogruppen in Richtung der Gold-Atome, allerdings unterscheiden sich diese Wechselwirkungen von denen in **103**. Während in **105** der kürzeste N⋯Au-Abstand innerhalb eines Phosphan-Gold-Fragments auftritt, ergibt sich der kürzeste O⋯Au-Abstand in

103 durch die Orientierung einer Methoxygruppe des anderen Phosphan-Gold-Fragments an das Goldatom. Der kürzeste N...Au-Abstand in **105** beträgt 2.929(9) Å und ist ebenfalls etwas kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.21 Å). Diese O...Au- bzw. N...Au-Kontakte sind allerdings schwach und haben keinen Einfluss auf den P–Au–Cl-Winkel.

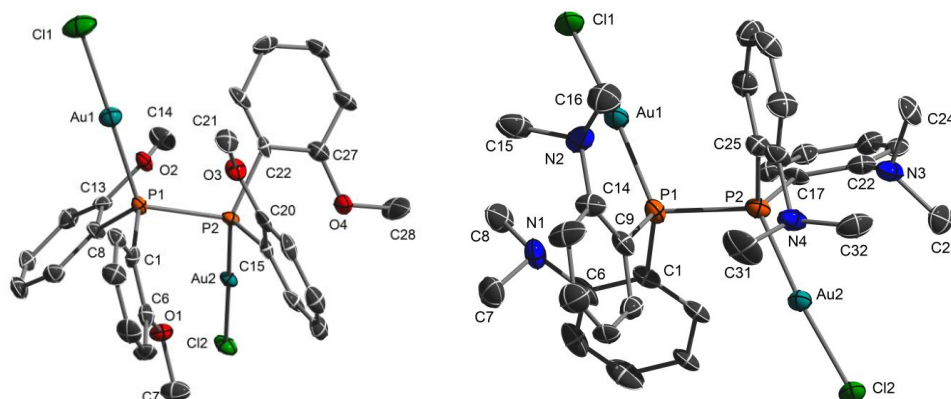


Abb. 3.2.11. Molekülstrukturen von **103** und **105** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: **103**: P–Au 2.242(2), Au–Cl 2.283(2), P1–P2 2.268(3), P–Au–Cl 177.3(1), Au1–P1–P2–Au2 139.1(2). **105**: P–Au 2.233(3), Au–Cl 2.297(3), P1–P2 2.242(4), P–Au–Cl 175.8(1), Au1–P1–P2–Au2 179.0(1).

Tabelle 3.2.4. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **103**, **105** und **107**.

Parameter	Verbindung 103	Verbindung 105	Verbindung 107
Summenformel	C ₃₂ H ₃₆ Au ₂ Cl ₂ O ₅ P ₂	C ₃₂ H ₄₀ Au ₂ Cl ₂ N ₄ P ₂	C ₄₀ H ₂₈ Au ₂ F ₁₀ O ₄ P ₂
Formelmasse	1027.38 g·mol ⁻¹	1007.45 g·mol ⁻¹	1218.50 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zelldimension	a = 10.984(1) Å b = 12.533(1) Å c = 13.305(1) Å α = 77.741(2)° β = 80.078(2)° γ = 75.775(2)°	a = 11.497(1) Å b = 15.342(1) Å c = 21.191(1) Å α = 94.108(2)° β = 90.027(2)° γ = 92.970(2)°	a = 7.324(1) Å b = 11.295(1) Å c = 13.045(1) Å α = 110.027(2)° β = 105.628(2)° γ = 93.035(2)°
Zellvolumen	1720.8(1) Å ³	3723.3(3) Å ³	963.8(1) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4	Z = 1
Berechnete Dichte	1.983 Mg·m ⁻³	1.797 Mg·m ⁻³	2.099 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	8.801 mm ⁻¹	8.127 mm ⁻¹	7.776 mm ⁻¹
F(000)	980	1928	578
Kristallgröße	0.26 x 0.09 x 0.06 mm ³	0.26 x 0.14 x 0.03 mm ³	0.15 x 0.11 x 0.02 mm ³
Messbereich θ	2.44 bis 24.99°	1.33 bis 25.00°	2.91 bis 24.99°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13	-8 ≤ h ≤ 8

	$-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$	$-18 \leq k \leq 18$ $-25 \leq l \leq 25$	$-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl gemessener Reflexe	21898	41029	11518
Unabhängige Reflexe	6032 [$R_{\text{int}} = 0.0481$]	13083 [$R_{\text{int}} = 0.0936$]	3400 [$R_{\text{int}} = 0.0304$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6032 / 0 / 1368	13083 / 0 / 767	3400 / 0 / 246
Goodness-of-fit on F^2	1.025	1.055	1.087
Endgültige R -Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R1 = 0.0364$, $wR2 = 0.0832$	$R1 = 0.0488$, $wR2 = 0.0790$	$R1 = 0.0226$, $wR2 = 0.0522$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0536$, $wR2 = 0.0909$	$R1 = 0.0918$, $wR2 = 0.0911$	$R1 = 0.0247$, $wR2 = 0.0530$
Restelektronendichte	2.286 und $-1.777 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1.094 und $-1.208 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	2.087 und $-0.863 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Obwohl alle Diphosphan-Bisgold-Komplexe keine intramolekulare Au...Au-Wechselwirkungen gezeigt haben, könnten intermolekulare Au...Au-Wechselwirkungen hingegen Einfluss auf die Strukturbildung im Festkörper haben.^[117] Während analoge Vertreter, R_3PCuX und R_3PAGX , durch $M \cdots X$ -Wechselwirkungen oligomere Strukturen ausbilden, sind für R_3PAuX eine Reihe unterschiedlich intermolekularer Wechselwirkungen für die Strukturbildung entscheidend. Dazu gehören neben $Au \cdots X$ - sowohl aurophile $Au \cdots Au$ - und $Au \cdots \pi$ -Wechselwirkungen als auch $C-H \cdots X$ -, $X \cdots \pi$ - und $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen.^[118] Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass $Au \cdots Au$ -Wechselwirkungen auf relativistische Effekte zurückzuführen sind und eine ähnliche Stärke wie Wasserstoffbrückenbindungen besitzen.^[119] Solche $Au \cdots Au$ -Wechselwirkungen wurden schon oft für Systeme mit verbrückenden Liganden beobachtet, allerdings ist die Zahl der Beispiele, bei denen die Liganden diese Wechselwirkungen nicht unterstützen – z.B. in $Au(I)$ Halogen bzw. Aryl-Komplexen – sehr gering.^[120] In den *ortho*-funktionalisierten Gold-Komplexen **103** und **105** ist die Koordinationssphäre des Gold-Atoms durch die schwach koordinierenden Methoxy- bzw. Aminogruppen komplementiert. Hier sind keine weiteren entscheidenden intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten. Bei den *para*-funktionalisierten Gold-Komplexen **100** und **102** ist allerdings eine Schichtstruktur im Festkörper beobachtbar. Verbindung **104** hingegen zeigt keine derartige Schichtstruktur, da diese durch das Kristallisieren eines Dichlormethan-Moleküls verhindert wird. Abbildung 3.2.12 oben zeigt die Packung von Verbindung **100** im Kristall. Dabei wird deutlich, dass die Schichten durch $C-H \cdots X$ -Wechselwirkungen zwischen den Chloriganden und der *meta*-Protonen [2.959(2) Å] und den Methylgruppen [2.991(2) Å] der aromatischen Substituenten gebildet werden. Die Wechselwirkungen zwischen den Schichten wird hauptsächlich durch $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den leicht zueinander verschobenen aromatischen Ringen mit einem kürzesten C–C-Abstand von 3.406 Å dominiert.^[121] Der kürzeste Au...Au-Kontakt beträgt 4.648 Å und ist zu lang, um als eine aurophile Wechselwirkung betrachtet zu werden. Beim *para*-Methoxy-substituierten Vertreter **102** bietet sich ein anderes Bild. Die Schichten werden zwar wieder von $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den leicht zueinander verschobenen

aromatischen Ringen und C–H...O-Brückenbindungen ausgebildet, wobei hier der kürzeste C–C-Abstand 3.744 Å beträgt. Der kürzeste Au...Au-Kontakt beträgt hingegen 3.412 Å und lässt auf eine leichte aurophile Wechselwirkung zwischen den Schichten schließen (Abbildung 3.2.12 unten links). Studien haben gezeigt, dass Au...Au-Kontakte immer spezifische X–Au...Au–X-Winkel von $\pm 0/\pm 180^\circ$ oder $\pm 90^\circ$ annehmen.^[122] Abbildung 3.2.12 unten rechts zeigt einen Ausschnitt aus einer Schicht von **102**. Dieser verdeutlicht die Au...Au-Wechselwirkungen mit einer fast senkrechten Konformation von $96.6(1)^\circ$ der Cl–Au...Au'–Cl'-Einheiten. Diese liegt damit im Bereich bereits bekannter Au(I)-Verbindungen.

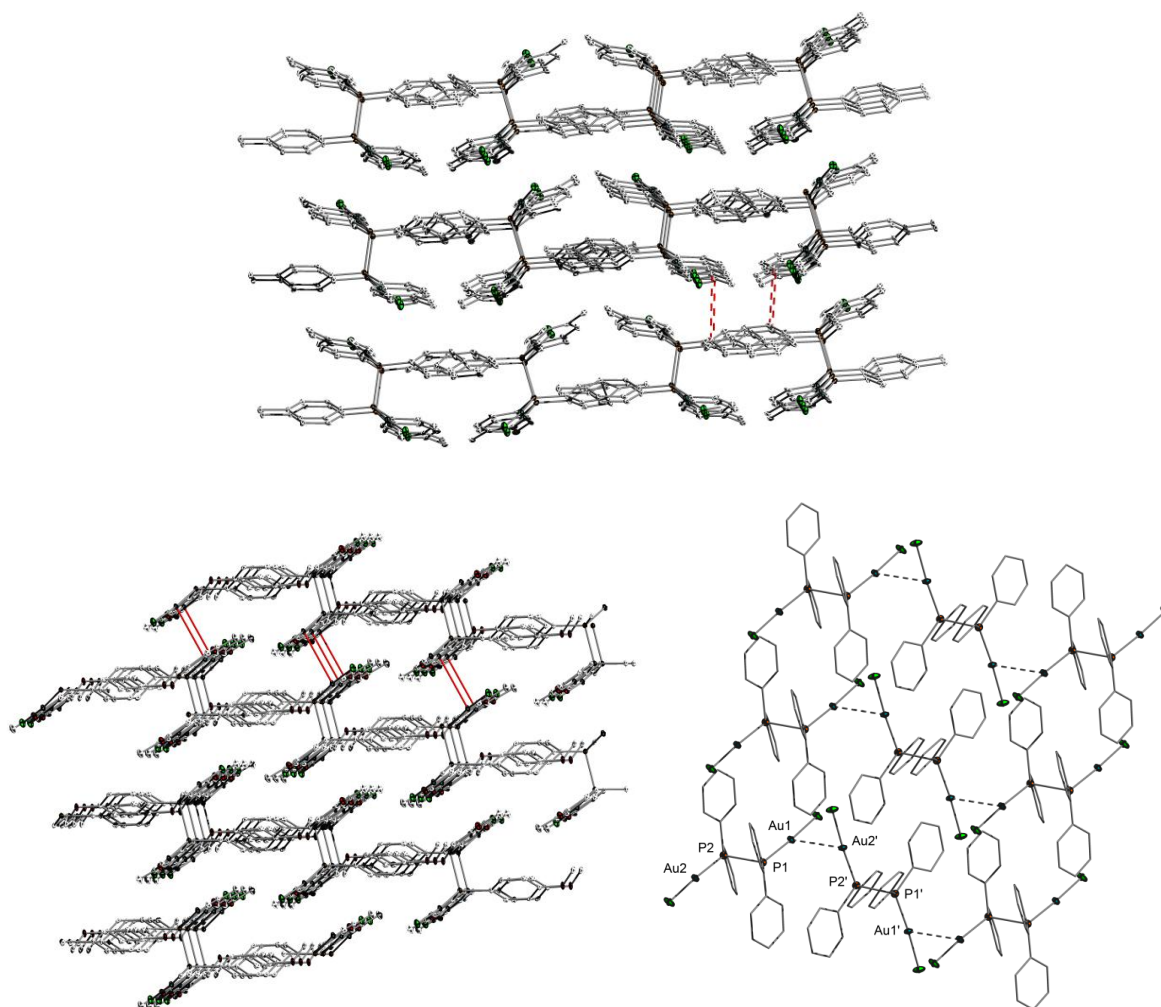


Abb. 3.2.12. (oben) Packung im Kristall von **100** entlang der a-Achse (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen, $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind rot gestrichelt); (unten links) Packung im Kristall von **102** entlang der b-Achse (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen, Au...Au-Wechselwirkungen sind rot hervorgehoben); (unten rechts) Ausschnitt einer Schicht von **102** im Festkörper (Wasserstoffatome und *p*-OMe-Gruppen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Au...Au-Kontakte sind gestrichelt hervorgehoben).

Verbindung **102** ließ bislang als einzige der Diphosphan-Bisgold-Komplexe leichte aurophile Wechselwirkungen vermuten. Allerdings scheint es, dass die Bildung der Festkörperstrukturen mehr von C–H...X- und $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen beeinflusst wird. Es sollte also leicht möglich

sein die schwachen Au...Au-Wechselwirkungen durch andere Substituenten, die möglicherweise X... π - bzw. π ... π -Wechselwirkungen bevorzugen, zu kompensieren. Um diese Vermutung zu überprüfen wurde Diphosphan **88** mit zwei Äquivalenten (THT)AuC₆F₅ nach dem bereits bekannten Reaktionsprotokoll umgesetzt. Nach der Trocknung im HV konnte der Diphosphan-Bisgold-Komplex **107** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 88% erhalten werden. Das ³¹P{¹H}-Spektrum der Verbindung zeigt eine Tieffeldverschiebung des Signals auf $\delta_p = 36.8$ ppm, das die Koordination des Liganden an die AuC₆F₅-Einheit bestätigte. Im ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektrum sind alle erwarteten Signale sichtbar, während im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung mit den Phosphor- und Fluoratomen nur breite Signale beobachtet werden konnten. Erst die Entkopplung ermöglichte die Zuordnung aller Signale im ¹³C{¹H, ¹⁹F}-NMR-Spektrum.

Durch das langsame Abdampfen einer konzentrierten DCM-Lösung von **107** konnten Einkristalle gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht werden. Abbildung 3.2.13 zeigt die Molekülstruktur von **107** im Festkörper, weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.2.4 (s.o.) zu finden. **107** kristallisiert als Monomer in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungslängen und -winkel verhalten sich ähnlich wie in Verbindung **102**. **107** weist zudem wieder eine nahezu lineare P–Au–C15-Einheit [171.1(1)°] und eine *anti*-periplanare Anordnung der beiden Au(I)-Einheiten auf. Im Festkörper sind wieder schichtartige Strukturen zu beobachten, die diesmal jedoch durch intermolekulare C–H...F-Wechselwirkungen gebildet werden.^[123] Der lange Au–Au-Abstand von >7.0 Å lässt auf keine aurophilen Wechselwirkungen schließen. Alle Pentafluorophenyl-Einheiten sind leicht verschoben parallel zueinander [d = 3.556(2) Å] angeordnet und zeigen π ... π - bzw. F... π -Wechselwirkungen untereinander.^[124] Das zeigt, dass diese π -Wechselwirkungen stärker als die in **102** gefundenen aurophilen Wechselwirkungen sind.

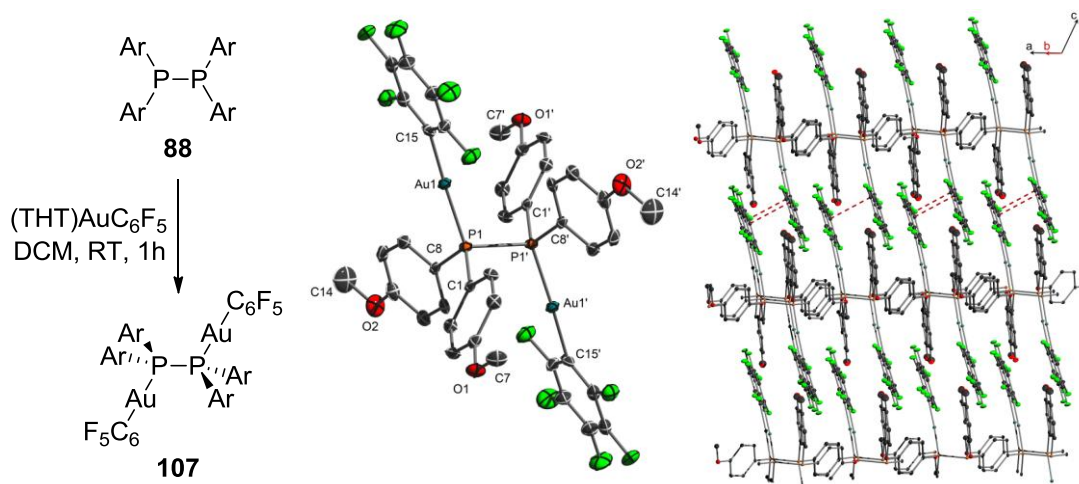


Abb. 3.2.13. (links) Synthese des Diphosphan-Bisgold-Komplexes **107**; (Mitte) Molekülstruktur von **107** im Festkörper (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **107**: P–Au 2.276(1), Au–C15 2.056(4), P1–P2 2.241(2), P–Au–C15 171.1(1), Au–P–P'–Au' 180.0; (rechts) Packung im Kristall von **107**, π ... π -Wechselwirkungen sind rot gestrichelt.

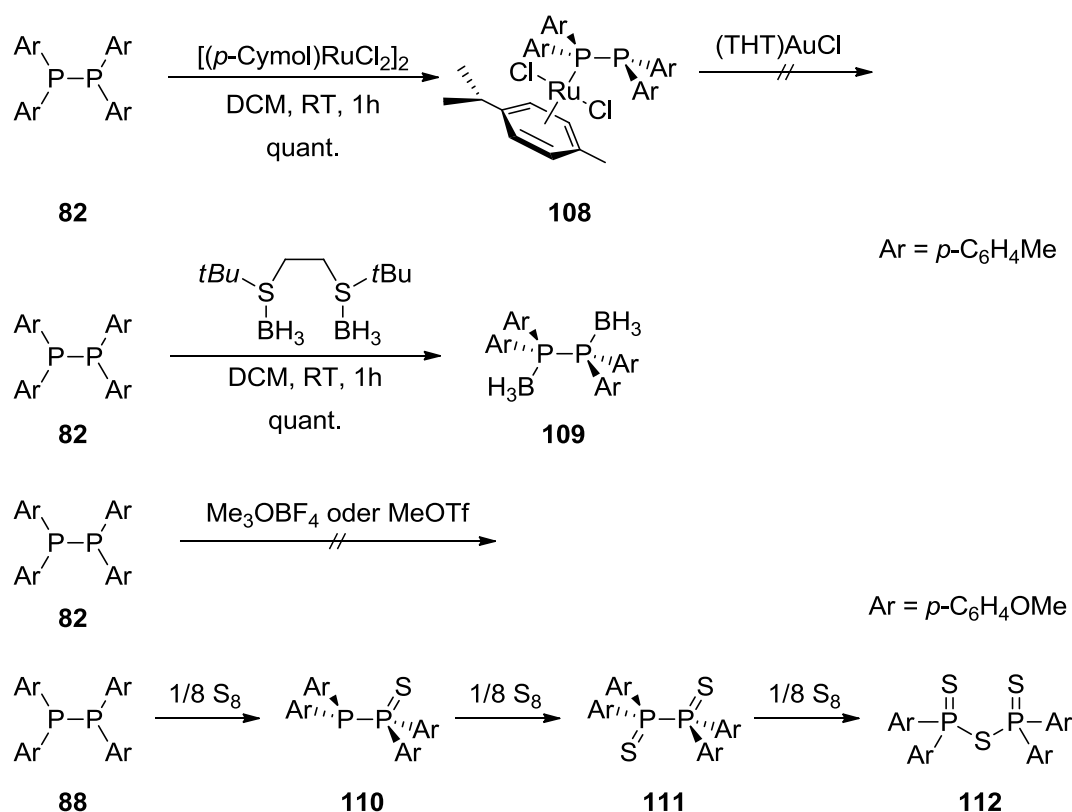
Insgesamt konnten einige Diphosphan-Bisgold-Komplexe synthetisiert und erfolgreich charakterisiert werden. Die Strukturen im Festkörper zeigten dabei nur schwache bzw. keine Au...Au-Wechselwirkungen. Hingegen werden die Strukturen hauptsächlich von $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen bzw. Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen. Bislang wurden jedoch nur strukturelle Untersuchungen durchgeführt. Die Reaktivität der Diphosphan-Bisgold-Komplexe, vor allem deren katalytische Eigenschaften, sind bislang nicht untersucht worden. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Verbindungen in den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Einführung von Alkylgruppen am aromatischen Rest dringend erforderlich, um weitere Studien durchführen zu können.

Weitere Reaktivitätsstudien der Tetraaryldiphosphane

Nachdem Tetraaryldiphosphane erfolgreich mit (THT)AuCl umgesetzt werden konnten, stellte sich die Frage, ob diese Diphosphane auch als Liganden in anderen Übergangsmetallkomplexen fungieren können. Hierzu wurde in Testreaktionen Diphosphan **82** mit z.B. Ni(COD)₂, Fe₂(CO)₉, CuCl und Ph₃PCuI umgesetzt. In allen Reaktionen konnte dabei kein bzw. ein sehr unselektiver Verlauf beobachtet werden. Einzig bei der Umsetzung mit [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ konnte durch die Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta_p = 3.4$ ppm und $\delta_p = -11.3$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{pp} = 324$ Hz der selektive Umsatz zur unsymmetrisch substituierten Verbindung **108** beobachtet werden (Schema 3.2.10). Trotz der Zugabe von zwei Äquivalenten des Ruthenium-Komplexes gelang es jedoch immer nur Verbindung **108** zu beobachten. Zudem zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen von **108** durch das Auftreten von Signalen, die Chlorphosphan-Spezien entsprechen könnten, dass diese Verbindung unabhängig vom Lösungsmittel nicht stabil ist und somit auch nicht isoliert werden konnte. Die *in situ* Abfangreaktion mit (THT)AuCl, um zwei unterschiedliche Metalle in einem Molekül zu erhalten, scheiterte ebenfalls. In weiteren Studien wurden auch andere Komplexe wie [Cp*RhCl₂]₂, [Cl₂Pd(SMe₂)₂] oder auch [Cl₂Pd(PPh₃)₂] eingesetzt, diese zeigten jedoch ebenfalls Zersetzung (im Fall von Rhodium) oder gar keine Reaktion gegenüber Diphosphanen. Hier stehen noch weitere Studien zu Reaktivitätsuntersuchungen aus.

Durch Abfangreaktion von **82** mit Boranquellen konnte die doppelt geschützte Verbindung **109** synthetisiert werden. Neben dem Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta_p = 12.1$ ppm konnte die Verbindung durch das Signal im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta_b = -36.7$ ppm charakterisiert werden. Hier stehen weitere Studien zur Isolierung und Charakterisierung noch aus. Analoge Reaktionen mit den stark Lewis-sauren Verbindungen BF₃·OEt₂ bzw. B(C₆F₅)₃ scheiterten jedoch. Hier konnte kein selektiver Reaktionsverlauf beobachtet werden. Studien zu Quartärnierungsreaktionen des Phosphors und zur Bildung von gemischten P^{III}/P^V-Verbindungen zeigten im Fall von Me₃OBF₄ keinen bzw. im Fall von MeOTf (Methyltriflat) einen unselektiven Umsatz im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum. Hier stehen noch weitere Studien aus, da solche elektronenarmen Phosphane vielversprechende Ausgangsverbindungen für Katalysereaktionen darstellen. Wird Verbindung **88** mit einem Äquivalent elementarem Schwefel umgesetzt kommt es zur Bildung der P^{III}/P^V-Verbindung **110**, die im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch die Signale bei $\delta_p = 3.4$ ppm

und $\delta_p = -11.3$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{PP} = 250$ Hz identifiziert werden konnte. Nach der Zugabe eines weiteres Äquivalents Schwefel kommt es zur Oxidation beider Phosphoratome und Verbindung **111** kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch das Signal bei $\delta_p = 36.3$ ppm beobachtet werden. Gleichzeitig ist auch noch ein Signal bei $\delta_p = 60.5$ ppm beobachtbar, das die weitere Oxidation zum Dithiophosphorsäureanhydrid **112** anzeigt.^[125] Hier sind ebenfalls noch weitere Studien nötig, um die unterschiedlichen Verbindungen selektiv zu synthetisieren und zu isolieren.

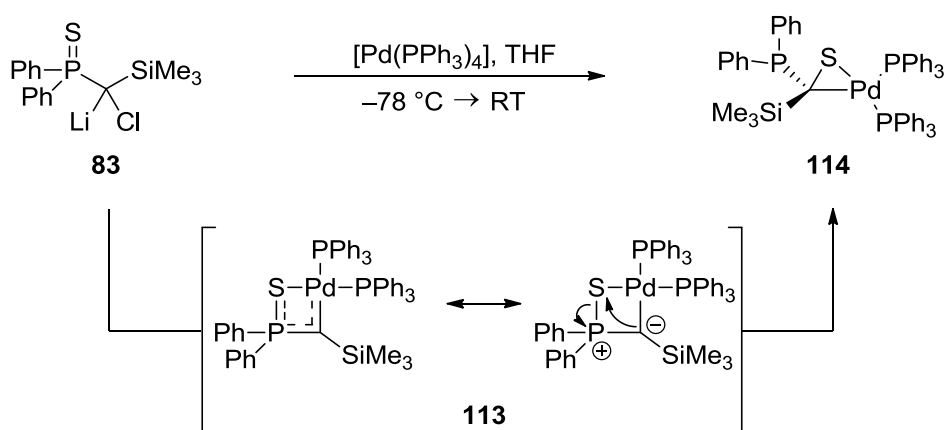


Schema 3.2.10. Umsetzungen der Diphosphane mit weiteren element- und metallorganischen Verbindungen.

3.3 Reaktivität Silyl-substituierter Carbenoide gegenüber Übergangsmetallverbindungen

3.3.1 Substituenteneinflüsse in Carbenoiden bei der Synthese von Carbenkomplexen^e

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass Silyl-substituierte Carbenoide außergewöhnliche Reaktivitäten gegenüber elementorganischen Verbindungen besitzen. Im nächsten Schritt sollte ihre Eignung als Carbentranferreagenzien untersucht werden, vor allem zur Darstellung von Carbenkomplexen. Das gelang beispielsweise 2007 der Arbeitsgruppe um *Le Floch* als sie das Bis(thiophosphoryl)-substituierte Carbenoid **14** mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ umsetzten und so den entsprechenden Carbenkomplex **50** isolieren konnten (Schema 1.3.9).^[14] Dabei wird der organische Rest unter LiCl-Eliminierung und der Ausbildung einer Pd=C-Doppelbindung auf das Palladium-Fragment übertragen. Da solche Carbenkomplexe vielversprechende Ausgangsverbindungen im Hinblick auf Bindungsaktivierungsreaktionen darstellen, wurden analoge Reaktivitätsstudien in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.^[73] Doch interessanterweise kam es dabei nicht zur Bildung des Carbenkomplexes **113**. Es konnte vielmehr selektiv Thioketonkomplex **114** isoliert werden.

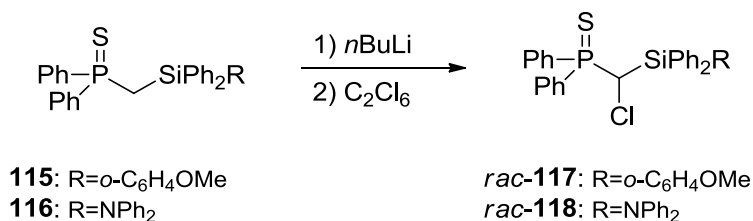


Schema 3.3.1. Synthese des Thioketonkomplexes **114**.

Die Bildung von **114** anstelle des Carbenkomplexes kann auf die verbleibende negative Ladung am zentralen Kohlenstoff zurückgeführt werden, wodurch es zum Angriff am Schwefel und zur Bildung des Thioketonkomplexes **114** (Schema 3.3.1) kommt. Obwohl Silylgruppen für ihre Anionen-stabilisierende Wirkung bekannt sind,^[126] reicht die der Trimethylsilylgruppe nicht aus, um die Umlagerung zu verhindern. Durch den Austausch der Methyl- durch Phenylgruppen sollte der Einfluss auf die Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ untersucht werden. Zusätzlich sollte der Einfluss von Donorfunktionen am Silylrest untersucht werden, um den Carbenkomplex durch einen weiteren Koordinationsarm zu stabilisieren. Hierfür wurden zunächst analog zu bekannten Syntheseprotokollen die zweifach protonierten Verbindungen **115** und **116** synthetisiert, bevor diese durch Lithiierung und Halogenierung mit Hexachlorethan in die Carbenoid-Vorstufen **117** und **118** umgewandelt werden konnten (Schema 3.3.2).^[74b] Die

^e Reproduced with permission from: S. Molitor, K.-S. Feichtner, C. Kupper, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10752–10762. Copyright 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Verbindungen konnten in Ausbeuten von 84-92% als farblose Feststoffe isoliert werden. Verbindungen **116**, **117** und **118** konnten sowohl durch Multikern-NMR-Spektroskopie als auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Abbildung 3.3.1 zeigt die Molekülstrukturen von **117** und **118** im Festkörper. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.3.1 zu finden. Die erwarteten Bindungslängen und -winkel liegen alle im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen der Triphenylsilyl-substituierten Verbindung **53**.



Schema 3.3.2. Synthese der Silyl-substituierten Carbenoid-Vorstufen **117** und **118**.

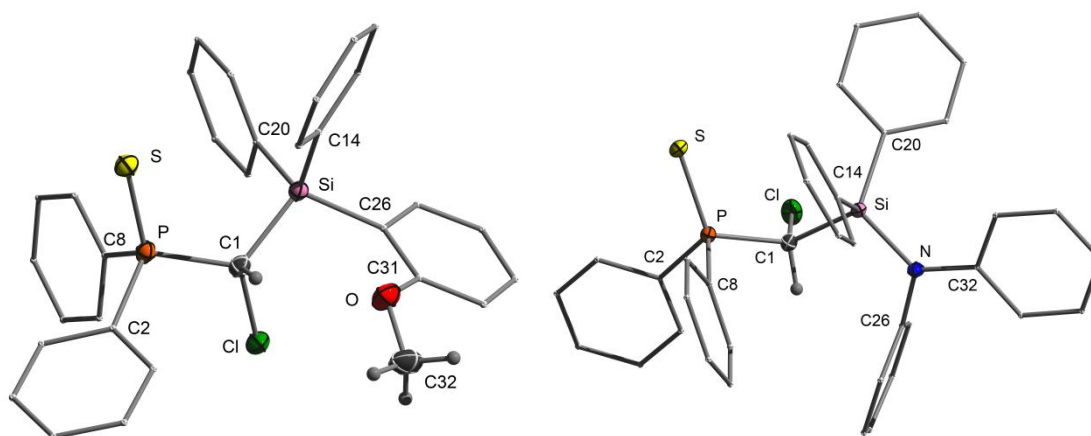


Abb. 3.3.1. Molekülstrukturen von **117** und **118** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons und der Methylgruppe wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **117**: P–S 1.948(1), P–C1 1.830(2), Si–C1 1.916(2), C1–Cl 1.808(2), P–C1–Si 119.2(1). **118**: P–S 1.946(1), P–C1 1.828(2), Si–C1 1.929(2), C1–Cl 1.801(2), Si–N 1.755(1), P–C1–Si 120.3(1).

Tabelle 3.3.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **116**, **117** und **118**.

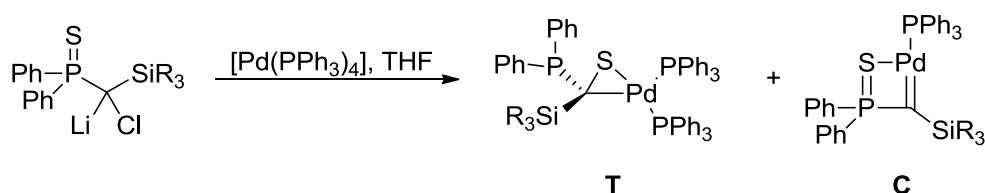
Parameter	Verbindung 116	Verbindung 117	Verbindung 118
Summenformel	C ₃₉ H ₃₆ NO _{0.5} PSSi	C ₃₇ H ₃₁ ClNPSSi	C ₃₂ H ₂₈ ClOPSSi
Formelmasse	617.81 g·mol ⁻¹	616.20 g·mol ⁻¹	555.11 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Zelldimension	a = 9.257(1) Å b = 13.437(1) Å c = 13.657(1) Å	a = 9.465(1) Å b = 9.666(1) Å c = 18.778(1) Å	a = 10.915(1) Å b = 11.597(1) Å c = 11.618(1) Å

	$\alpha = 83.064(2)^\circ$	$\alpha = 76.656(2)^\circ$	$\alpha = 107.644(2)^\circ$
	$\beta = 74.708(2)^\circ$	$\beta = 89.774(2)^\circ$	$\beta = 94.044(2)^\circ$
	$\gamma = 78.778(3)^\circ$	$\gamma = 66.689(2)^\circ$	$\gamma = 95.380(2)^\circ$
Zellvolumen	1603.0(2) Å ³	1547.9(1) Å ³	1387.7(2) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 2	Z = 2
Berechnete Dichte	1.280 Mg·m ⁻³	1.322 Mg·m ⁻³	1.329 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.219 mm ⁻¹	0.309 mm ⁻¹	0.338 mm ⁻¹
F(000)	652	644	580
Kristallgröße	0.32 x 0.30 x 0.10 mm ³	0.28 x 0.25 x 0.15 mm ³	0.25 x 0.18 x 0.05 mm ³
Messbereich θ	1.55 bis 25.00°	1.11 bis 26.46°	1.85 bis 26.39°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -23 ≤ l ≤ 23	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl gemessener Reflexe	27275	28220	18347
Unabhängige Reflexe	5637 [$R_{\text{int}} = 0.0199$]	6351 [$R_{\text{int}} = 0.0357$]	5692 [$R_{\text{int}} = 0.0347$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	5637 / 6 / 413	6351 / 0 / 379	5692 / 0 / 335
Goodness-of-fit on F ²	1.023	1.022	1.031
Endgültige R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0818	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0794	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0935
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0835	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0851	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1014
Restelektronendichte	0.344 und -0.418 e·Å ⁻³	0.452 und -0.318 e·Å ⁻³	0.756 und -0.413 e·Å ⁻³

Im Anschluss wurde die Reaktivität der Carbenoide gegenüber [Pd(PPh₃)₄] untersucht. Dazu wurden die durch Deprotonierung mit Methyllithium *in situ* generierten Carbenoide mit einer Lösung des Pd(0)-Komplexes umgesetzt. Wie bereits erwähnt bildet sich beim SiMe₃-substituierten Carbenoid selektiv der Thioketonkomplex **T**_{SiMe₃}, der im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch Dubletts von Dubletts bei $\delta_p = 9.4, 21.3$ und 25.8 ppm charakterisiert werden konnte (Eintrag 1). Wird der sterische Anspruch der Silylgruppe und die elektronische Stabilisierung der negativen Ladung am Carbenoid-Kohlenstoffatom durch die Einführung eines Phenylrests erhöht (SiMe₂Ph), kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durch die Signale bei $\delta_p = 22.6$ ppm und $\delta_p = 46.4$ ppm die Bildung einer neuen Verbindung beobachtet werden. Diese wurde als Carbenkomplex **C**_{SiMe₂Ph} identifiziert. Im ersten Moment zeigte sich, dass der Silyl-Substituent keinen großen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hatte. Als die Reaktion allerdings bei -78 °C durchgeführt wurde, konnte jedoch ein höherer Umsatz von 8% zum Carbenkomplex beobachtet werden (Einträge 2 und 3). In weiteren Umsetzungen wurden immer mehr Methyl- durch Phenylgruppen ersetzt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass im Fall des Triphenylsilyl-substituierten Carbenoids die Bildung des Carbenkomplexes **C**_{SiPh₃} bis auf 52% optimiert werden

konnte. Es zeigte sich dabei auch eine starke Temperaturabhängigkeit: je tiefer die Reaktionstemperatur, desto höher die Selektivität der Carbenkomplexbildung (Übersicht Tabelle 3.3.1). Letzterer konnte durch das Waschen mit Diethylether vom schwerer löslichen Thioketonkomplex T_{SiPh_3} abgetrennt werden. Carbenkomplex C_{SiPh_3} zeigte sich dabei stabil und wandelte sich während des Waschvorgangs nicht in den Thioketonkomplex T_{SiPh_3} um, was auch durch theoretische Berechnungen bestätigt werden konnte. Der luft- und feuchtigkeitsstabile Thioketonkomplex T_{SiPh_3} konnte durch Multikern-NMR-Spektroskopie, hochaufgelöste Massenspektrometrie und röntgenkristallographische Untersuchungen charakterisiert werden und zeigte analog zu T_{SiMe_3} den typischen C–Pd–S-Dreiring. Die Reaktion der Carbenoide mit zusätzlichen Donorfunktionen (Einträge 9 und 10) zeigten enttäuschenderweise die selektive Bildung des Thioketonkomplexes.

Tabelle 3.3.2. Übersicht über die Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Carbenoide mit $[Pd(PPh_3)_4]$.

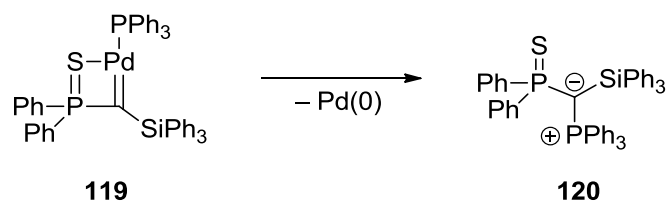


Eintrag	Silylgruppe	Temperatur	Thioketonkomplex [%] ^a	Carbenkomplex [%] ^a
1	SiMe ₃	RT	>99	-
2	SiMe ₂ Ph	RT	97	3
3	SiMe ₂ Ph	-78 °C	92	8
4	SiMePh ₂	RT	88	12
5	SiMePh ₂	-78 °C	75	25
6	SiPh ₃	RT	80	20
7	SiPh ₃	-40 °C	60	40
8	SiPh ₃	-78 °C	48	52
9	Si(Ph) ₂ O-C ₆ H ₄ OMe	-78 °C	>99	-
10	Si(Ph) ₂ NPh ₂	-78 °C	>99	-

[a] Verhältnis der Produkte durch $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Die Verschiebungen im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von $\delta = 24.2$ ppm und $\delta = 46.4$ ppm im Fall des SiPh₃-Systems deuteten darauf hin, dass ein koordinierender PPh₃-Ligand (hochfeldverschobenes Signal) und eine intakte Thiophosphorylgruppe (tieffeldverschobenes Signal) vorliegen muss. Darüber hinaus zeigte die Kopplungskonstante von $^3J_{PP} = 16.5$ Hz, dass es sich bei der genannten Verbindung um den Carbenkomplex C_{SiPh_3} handeln muss, wie ein Vergleich mit der Kopplungskonstanten des symmetrischen Carbenkomplexes **50** ($^3J_{PP} = 14.6$ Hz) zeigt. Das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms erscheint im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum als Dublett von Dubletts bei $\delta = 12.4$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J_{CP} = 67.4$ Hz und $^2J_{CP} = 58.7$ Hz. Im $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal bei $\delta = -16.4$ ppm ebenfalls als Dublett von

Dubletts ($^2J_{\text{SiP}} = 10.9$ Hz und $^3J_{\text{SiP}} = 6.8$ Hz). Trotz mehrmaliger Versuche gelang es nicht den Carbenkomplex **119** durch Elementaranalyse zu charakterisieren. Erst hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) konnte die Bildung von **119** nachweisen (berechnet für $[\text{M}]^+$: $m/z = 857.12192$; gefunden: $m/z = 857.12121$). Eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung scheiterte ebenfalls, da sich der Carbenkomplex beim Kristallisieren unter formeller reduktiver Eliminierung von Palladium(0) zum Ylid **120** zersetzt. Dieses konnte sowohl durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (berechnet für $[\text{M} + \text{H}]^+$: $m/z = 751.2168$; gefunden: $m/z = 751.2165$) als auch durch röntgenkristallographische Untersuchungen charakterisiert werden. Diese belegt durch die kurzen P–C-Abstände von 1.741(3) Å und 1.769(3) Å die ylidische Natur der Verbindung.



Schema 3.3.3. Zersetzung Carbenkomplex **119** zu Ylid **120**.

Um einen genaueren Einblick in den Mechanismus der Reaktion des Carbenoids mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ zu bekommen wurden theoretische Berechnungen von *Dr. V. Däschlein-Gessner* durchgeführt [B3LYP/6-31g(d), 6-311+g(d), LanL2TZ(f)+ECP]. Erste Rechnungen zeigten dabei, dass der Thioketonkomplex **T** verglichen mit dem Carbenkomplex **C** sowohl für das SiMe_3^- ($\Delta G = 74.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als auch für das SiPh_3^- -System ($\Delta G = 16.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) das stabilste Produkt ist (Abb. 3.3.3), was bereits experimentell bestätigt werden konnte. Betrachtet man die verschiedenen reaktiven Zentren des Li/Cl-Carbenoids **53-Li** sind bei der Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ drei verschiedene Mechanismen denkbar. 1) Ein Eliminierungsmechanismus über die Bildung des freien Carbens, 2) oxidative Addition über eine Insertion des Palladiums in die C–Cl-Bindung oder 3) Substitutionsreaktion über nukleophilen Angriff des carbenoiden Kohlenstoffatoms an der Palladium-Spezies. Die Berechnungen anhand des PH_3 -substituierten Modellsystems zeigten, dass sowohl der Eliminierungsmechanismus ($\Delta G^\ddagger = 129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als auch der Mechanismus der oxidativen Addition ($\Delta G^\ddagger = 107 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zu hohe Energiebarrieren besitzen, als dass diese Verläufe bei tiefen Temperaturen stattfinden würden. Der verbleibende Substitutionsmechanismus zeigte, dass er mit einer Energiebarriere von lediglich $\Delta G^\ddagger = 49.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für den ersten Reaktionsschritt der günstigste ist. Abbildung 3.3.2 zeigt den kompletten Mechanismus. Der erste Schritt ist dabei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige nukleophile Angriff des Carbenoids am Palladium-Fragment (**TS-1**). Das gebildete Intermediat **Int-1** eliminiert im nächsten Reaktionsschritt LiCl und bildet das Carbenintermediat **Int-2**. Ausgehend von diesem Intermediat sind im nächsten Schritt zwei unterschiedliche Wege denkbar, die zu den beiden Produkten, Thioketon- und Carbenkomplex, führen. Damit stellt **Int-2** also das Schlüsselintermediat der Reaktion dar. Bei Weg **A** kommt es zu einer Wanderung des Schwefelatoms zum Carben-Kohlenstoff, um den Thioketonkomplex zu bilden. Durch die Koordination des

Schwefels an das Palladium unter gleichzeitiger Eliminierung eines weiteren PH_3 -Liganden kommt es zur Bildung des Carbenkomplexes (Weg **B**). Sowohl der Carbenkomplex ($\Delta G = -109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als auch der Thioketonkomplex ($\Delta G = -211 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sind thermodynamisch stabiler als die Ausgangsverbindungen und belegen einen stark exergonischen Reaktionsverlauf.

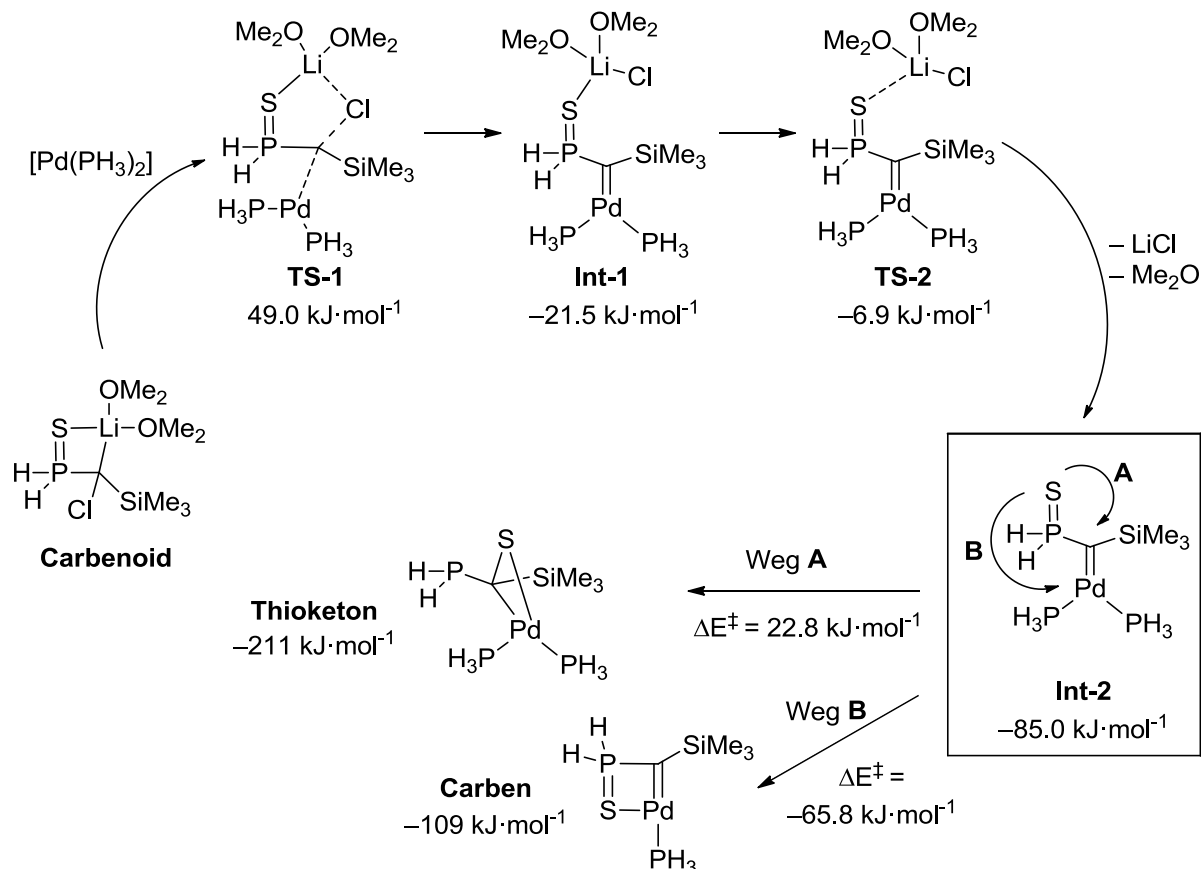


Abb. 3.3.2. Substitutionsmechanismus mit Energien der Intermediate und Übergangszustände (freie Energien) zur Bildung des Thioketon- und Carbenkomplexes.

Da das Experiment eine starke Abhängigkeit von den Substituenten des Carbenoids zeigt, wurden die Berechnungen ab dem Schlüsselintermediat **Int-2** für die beiden entscheidenden Wege **A** und **B** mit den SiMe_3 - und SiPh_3 -substituierten Realsystemen und PPh_3 als Ligand durchgeführt. Abbildung 3.3.3 zeigt das Energieprofil der beiden Systeme. Bei der Betrachtung des Profils fällt als erstes die Abhängigkeit der Stabilität des Carbenkomplexes **C** vom Substitutionsmuster auf. Während dieser beim SiMe_3 -System verglichen zu **Int-2** um $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist, zeigt sich dass das SiPh_3 -System um $82.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist. Gleichzeitig verringert sich die Differenz zwischen Thioketonkomplex **T** und Carbenkomplex **C** von $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beim SiMe_3 -System auf nur noch $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beim SiPh_3 -System. Das wird durch die Experimente bestätigt, die zeigen dass mit zunehmendem sterischen Anspruch der Silylgruppe und elektronischer Stabilisierung zunehmend der Carbenkomplex gebildet wird. Die Berechnungen ergaben zwar eine kinetische Bevorzugung des Carbenkomplexes **C**, allerdings bleibt der Thioketonkomplex **T** die thermodynamisch günstigere Verbindung. Das konnte wiederum durch

experimentelle Methoden bestätigt werden, da sich bei tiefen Temperaturen vermehrt der Carbenkomplex **C** bildete. Im ersten Schritt ausgehend von **Int-2** wird ein Phosphan-Ligand abgespalten, um ein nur leicht begünstigtes Carben-Intermediat **Int-2-PPh₃** zu bilden. Dieses reagiert im nächsten Schritt über die zwei verschiedenen Übergangszustände zu den entsprechenden Produkten weiter. Dabei besitzt der Übergangszustand (**TS-3A**), der zum Thioketonkomplex **T** führt mit $\Delta G^\ddagger = 56.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine höhere Energiebarriere als **TS-3B** ($\Delta G^\ddagger = 13.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), der zum Carbenkomplex **C** führt. Die Differenz der beiden Übergangszustände von $32.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist im Fall des SiMe_3 -Systems nur leicht größer ($55.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

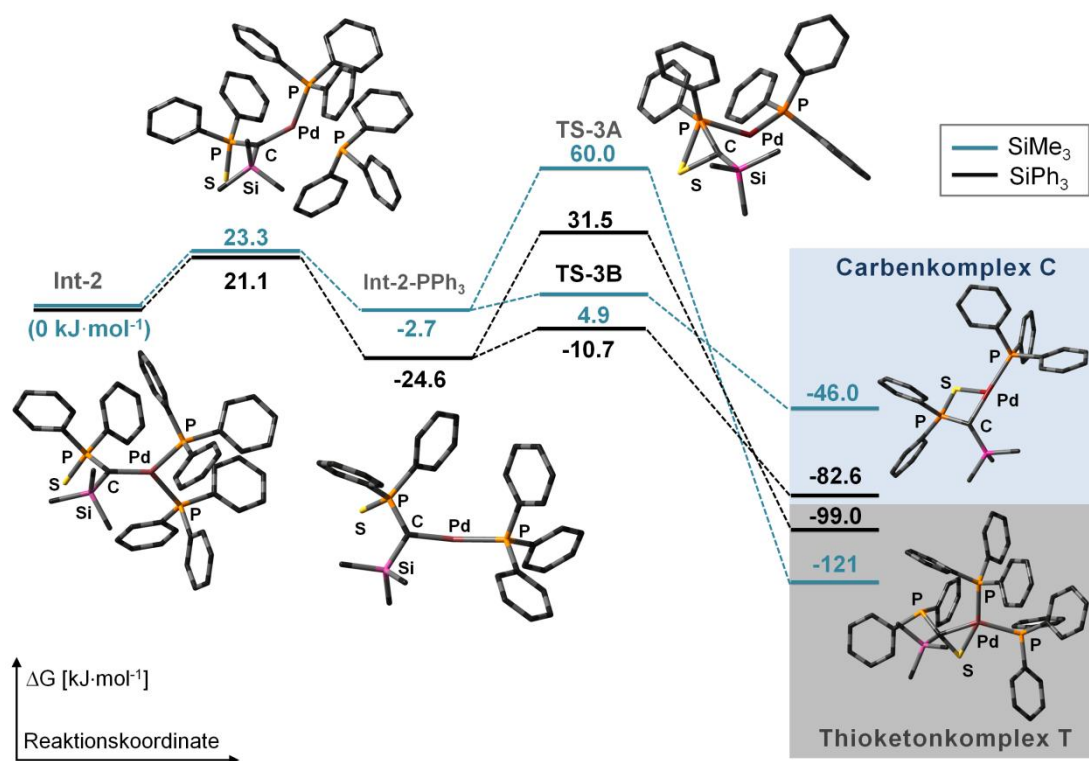
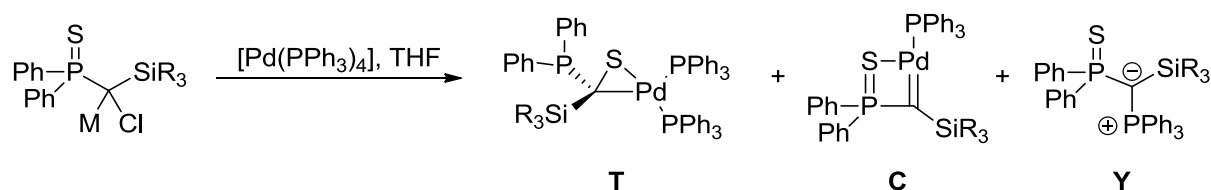


Abb. 3.3.3. Vergleich der Bildung des Carbenkomplexes **C** und Thioketonkomplexes **T** mit SiMe_3 und SiPh_3 -Substituenten [B3LYP/6-31g(d)/6-311+g(d)/LanL2TZ(f)+ECP]; die Energien beziehen sich auf die entsprechenden Intermediate **Int-2** beider Systeme.

Aufbauend auf den Reaktivitätsstudien der Chlor-substituierten Carbenoide wurden ebenfalls Untersuchungen zur Reaktivität des thermisch labileren Fluor-Carbenoids **52-Li** gegenüber $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ durchgeführt. Dabei zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass sich bei der Reaktion ausschließlich der Thioketonkomplex **T**_{SiPh₃} bildet. Diese Reaktivität wurde auf das Bis(thiophosphoryl)-stabilisierte Fluor-Carbenoid **69-Li** übertragen. Jedoch bildete sich auch hier – in Analogie zum Chlor-System **70** – bei der Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ausschließlich der entsprechenden Carbenkomplex **14**. Insgesamt lässt sich für das Silyl-substituierte Carbenoid-System folgender Trend formulieren: Je reaktiver das Carbenoid, desto selektiver die Bildung des Thioketonkomplexes **T**. Daraus wurde geschlossen, dass mit einer zunehmenden Stabilisierung des Carbenoids, wie durch den Austausch von Lithium durch Kalium in Kapitel 3.1 gezeigt wurde, vermehrt der Carbenkomplex **C** gebildet werden sollte. Um diese Vermutung zu

überprüfen wurde die chlorierte SiPh₃-substituierte Vorstufe **53** mit NaHMDS bzw. KHMDS in THF bei RT für fünf Minuten gerührt und anschließend die Pd(0)-Lösung zugegeben. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, konnte durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie der selektive Umsatz zum Carbenkomplex **C** und keine Thioketon-Bildung beobachtet werden (Einträge 3 und 4). Selbst die Stabilisierung von **53-Li** durch 12-Krone-4 führte zu einer dramatischen Veränderung des Produktverhältnisses (93% Carbenkomplex **C**, Eintrag 5). Eine Übersicht der Produktverhältnisse bei den einzelnen Reaktionen sind in Tabelle 3.3.3 zusammengestellt.

Überraschenderweise zeigte sich bei Verwendung des 18-Krone-6-stabilisierten Kalium-Carbenoids **53-K** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Bildung einer neuen Verbindung mit Signalen bei $\delta_p = 21.2$ und 36.0 ppm und einer Kopplungskonstanten von $^3J_{PP} = 28.1$ Hz (Eintrag 6). Diese wurde mittels NMR-Spektroskopie als Ylid **Y** identifiziert. Durch das ähnliche Lösungsverhalten von **C** und **Y** konnten beide Verbindungen leider nicht voneinander getrennt werden. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf war bei den Methyl-substituierten Carbenoiden zu beobachten (Einträge 7-11). Während im Fall des SiMe₃-Systems erstmalig für die Kaliumverbindung der Carbenkomplex **C**_{SiMe₃} durch die Signale bei $\delta_p = 22.4$ und 44.6 ppm ($^3J_{PP} = 16.2$ Hz) NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte, zeigte die Durchführung der Reaktion bei -40 °C ein Gemisch aus Thioketonkomplex **T**_{SiMe₃}, Carbenkomplex **C**_{SiMe₃} und Ylid **Y**_{SiMe₃} [$\delta_p = 20.5$ und 35.0 ppm ($^3J_{PP} = 28.2$ Hz)] an. Ähnlich verhielt es sich beim SiMe₂Ph- bzw. SiMePh₂-substituierten System, bei denen ebenfalls das Ylid **Y** NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte [**Y**_{SiMe₂Ph}: $\delta_p = 21.2$ und 35.9 ppm ($^3J_{PP} = 28.2$ Hz), **Y**_{SiMePh₂}: $\delta_p = 21.2$ und 35.9 ppm ($^3J_{PP} = 28.2$ Hz)]. Es zeigte sich zudem, dass die Stabilisierung hier bereits ausreicht, um die Bildung des Thioketonkomplexes **T** zu unterdrücken (Einträge 7-9). Die Bildung von Ylid **Y**_{SiMePh₂} wurde zudem im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum durch das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms bei $\delta_c = 11.1$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J_{CP} = 122$ Hz und $^1J_{CP} = 107$ Hz identifiziert. Darüberhinaus konnte **Y**_{SiMe₂Ph} und **Y**_{SiMePh₂} durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) nachgewiesen werden (**Y**_{SiMe₂Ph}: berechnet für [M – Ph]⁻: $m/z = 549.1396$; gefunden: $m/z = 549.1391$; **Y**_{SiMePh₂}: berechnet für [M – Ph]⁺: $m/z = 611.1553$; gefunden: $m/z = 611.1547$). Diese Produktverteilung in Abhängigkeit des Metalls, der Reaktionstemperatur und der Silylgruppe zeigt sehr deutlich die Abhängigkeit der Reaktion von der Stabilität der Carbenoide. Die Trennung der einzelnen Produktgemische war aufgrund des ähnlichen Lösungsverhaltens der Produkte bislang nicht möglich. Ebenfalls ist bislang unklar welche Rolle das Metall und/oder der Kronenether bei der Bildung des Ylids **Y** und damit im Reaktionsmechanismus spielt. Eine Kontrollreaktion des Carbenoids **53-K** mit Triphenylphosphan führte nicht zum Ylid und bestätigte damit, dass keine einfache Substitutionsreaktion des Carbenoids zur Bildung des Ylids **Y** führt, sondern dieses aus einer Palladium-Vorstufe gebildet werden muss.

Tabelle 3.3.3. Übersicht über die Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Carbenoide mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$.

Eintrag	Metall	Silylgruppe	Additiv	Temperatur	Thioketon-komplex [%] ^a	Carben-komplex [%] ^a	Ylid [%] ^a
1	Li	SiPh ₃	-	RT	80	20	-
2	Li	SiPh ₃	-	-78 °C	48	52	-
3	Na	SiPh ₃	-	RT	-	>99	-
4	K	SiPh ₃	-	RT	-	>99	-
5	Li	SiPh ₃	12-Krone-4	RT	7	93	-
6	K	SiPh ₃	18-Krone-6	RT	-	75	25
7	K	SiMePh ₂	-	RT	-	75	25
8	K	SiMePh ₂	-	-40 °C	-	71	29
9	K	SiMe ₂ Ph	-	-40 °C	-	43	57
10	K	SiMe ₃	-	-10 °C	70	30	-
11	K	SiMe ₃	-	-40 °C	40	33	26

[a] Verhältnis der Produkte durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Da sich bei der Umsetzung der Carbenoide mit Pd(0) eine interessante Reaktivität ergab, wurde in weiteren Studien das Carbenoid-Fragment auch auf andere Übergangsmetalle übertragen. Die Reaktion von **53-Li** mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$ zeigte jedoch keinen Umsatz. Bei der Reaktion mit $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die selektive Bildung einer Verbindung durch die Signale bei $\delta_{\text{P}} = 53.6$ und $\delta_{\text{P}} = 35.3$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von 4.6 Hz beobachtet werden, die sich jedoch durch das Waschen mit *n*-Hexan zersetzte.

Insgesamt konnte durch die Reaktion der Carbenoide mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ihre Eignung als Carben-transferreagenzien nachgewiesen werden. Allerdings war die Bildung abhängig von der Reaktionstemperatur, dem Metall, der Abgangs- und der Silylgruppe des Carbenoids. Dies zeigt, dass viele Faktoren in dieser Reaktivität eine Rolle spielen. Durch sterisch kleine Substituenten wird vermehrt der Thioketonkomplex **T** gebildet, während die schweren Alkalimetalle zur selektiven Synthese des Carbenkomplexes **C** führen.

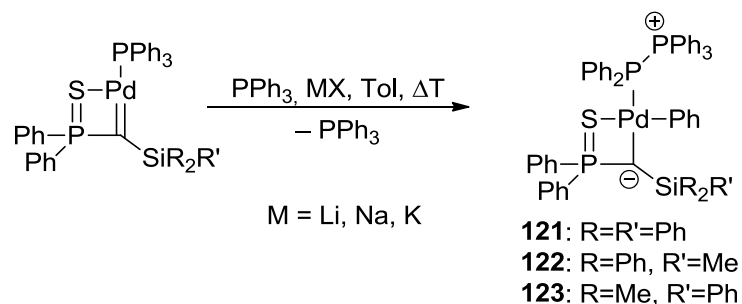
3.3.2 Reaktivität der Palladium-Carbenkomplexe

Durch Einsatz der Natrium- und Kaliumcarbenoide **53-Na** bzw. **53-K** war es nun möglich selektiv den Carbenkomplex **119** zu synthetisieren. Zur Reinigung und Isolierung musste nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum der bräunliche Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen werden, um freigewordenes Triphenylphosphan zu entfernen. Dies erwies sich jedoch als problematisch, was vermutlich auf die Komplexbildung des freigewordenen Metallsalzes (NaCl bzw. KCl) durch das Phosphan zurückzuführen ist. So zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vor und nach den Waschvorgängen ein sehr breites Signal bei $\delta_{\text{P}} = 16.2$ ppm, während freies Triphenylphosphan typischerweise ein hochfeldverschobenes Signal bei $\delta_{\text{P}} = -6.0$ ppm aufweist. Die zusätzliche Koordination von Triphenylphosphan an NaCl/KCl erklärt so die Verbreiterung und Tieffeldverschiebung des Signals im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Durch die Zugabe von Trimethylphosphan konnte erfolgreich Triphenylphosphan aus dem Metallsalz-Addukt freigesetzt und spektroskopisch nachgewiesen werden. Allerdings gelang es durch das Waschen mit *n*-Hexan nicht, Komplex **119** zu säubern. Stattdessen zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach dem Waschvorgang mit *n*-Hexan neben den Signalen des Carbenkomplexes **119** erneut das breite Signal bei $\delta_{\text{P}} = 16.2$ ppm. Unglücklicherweise konnte bislang keine Kristallstruktur dieser Komplexmischung erhalten werden, da sich diese wie in Schema 3.3.3 dargestellt zum Ylid zersetzt.

Bei thermischer Behandlung zeigte die Komplexmischung jedoch ein überraschendes Verhalten. Wird diese in Toluol für 18 Stunden bei 80 °C gerührt, kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben zwei Äquivalenten Triphenylphosphan die vollständige Bildung einer neuen Verbindung beobachtet werden, welche als Komplex **121** identifiziert wurde (Schema 3.3.4). Während das Phosphan durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Hexan entfernt werden konnte, sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der neuen Verbindung drei Signale zu beobachten. Abbildung 3.3.4 zeigt diese drei unterschiedlichen Signale bei $\delta_{\text{P}} = 23.4$ ppm ($^1J_{\text{PP}} = 387.7$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 46.8$ Hz), 41.0 ppm ($^1J_{\text{PP}} = 386.5$ Hz, $^3J_{\text{PP}} = 94.2$ Hz) und 58.1 ppm ($^3J_{\text{PP}} = 94.3$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 46.8$ Hz). Die beiden hochfeldverschobenen Signale weisen neben einem Dacheffekt eine große $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 387 Hz auf, was auf eine unsymmetrische $\text{R}_3\text{P}^+-\text{PR}_2$ -Spezies hindeutet. Dies ist in Einklang mit Literaturangaben,^[127] obgleich bisher keine Koordination einer solchen Verbindung an ein Übergangsmetall realisiert werden konnte. Das ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigten neben den Signalsätzen für Phenylgruppen dreier unterschiedlicher Phosphan-Einheiten eine einzelne Phenylgruppe. Diese zeigt im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zu den restlichen Phenylgruppen hochfeldverschobene Signale, was ein Hinweis für eine Bindung an das Palladium sein könnte. Das zentrale quartäre Kohlenstoffatom in **121** erscheint im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Kopplung mit allen drei Phosphoratomen als Dublett von Dubletts von Dubletts bei $\delta_{\text{C}} = 22.8$ ppm ($^1J_{\text{CP}} = 71.3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 31.7$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz). Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei $\delta_{\text{Si}} = -17.2$ ppm sichtbar, das ebenfalls aufgrund der Kopplung mit allen drei Phosphoratomen als Dublett von Dubletts von Dubletts erscheint ($^2J_{\text{SiP}} = 19.8$ Hz, $^3J_{\text{SiP}} = 5.8$ Hz, $^4J_{\text{SiP}} = 4.5$ Hz). Diese NMR-spektroskopischen Daten lassen auf eine Zusammensetzung der Verbindung **121**, wie sie in Schema 3.3.4 dargestellt ist, schließen. Es handelt sich dabei um einen zwitterionischen Komplex mit einer Phosphoniumeinheit und

einem carbanionischen Zentrum. Insgesamt kam es somit durch die vermeintliche Koordination der Triphenylphosphan-Liganden zur P–P-Bindungsknüpfung und P–C-Bindungsaktivierung am Palladiumzentrum.

Bislang konnten keine Einkristalle von Verbindung **121** gewonnen werden und diese somit nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) gelang es die Bildung der Verbindung **121** nachzuweisen (berechnet für $[M + H]^+$: $m/z = 1119.2114$; gefunden: $m/z = 1119.2118$). Die Umsetzung zu **121** zeigte sich dabei unabhängig vom Metallion. So konnte mit Lithium und Natrium ebenfalls ein analoger Reaktionsverlauf beobachtet werden. Gleiches gilt für die weniger sterisch anspruchsvollen Silyl-substituierten Palladium-Carbenkomplexe C_{SiMePh_2} und C_{SiMe_2Ph} . Die Verbindungen **122** und **123** zeigten im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ähnliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten und konnten durch die Signale der Methylgruppen im 1H -NMR-Spektrum bei $\delta_H = 0.07$ ppm (**122**) und $\delta_H = -0.05$ ppm (**123**) identifiziert werden. Da die Edukte allerdings noch mit Ylid verunreinigt waren, gelang es bislang nicht **122** und **123** zu isolieren. Hierzu stehen noch weitere Studien aus. Allerdings konnte auch hier die Bildung von **122** und **123** durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) nachgewiesen werden (**122**: berechnet für $[M + H]^+$: $m/z = 1057.1958$; gefunden: $m/z = 1057.1966$), **123**: berechnet für $[M + H]^+$: $m/z = 995.1801$; gefunden: $m/z = 995.1806$;



Schema 3.3.4. Umsetzung der Carbenkomplexe zu Verbindungen **121-123**.

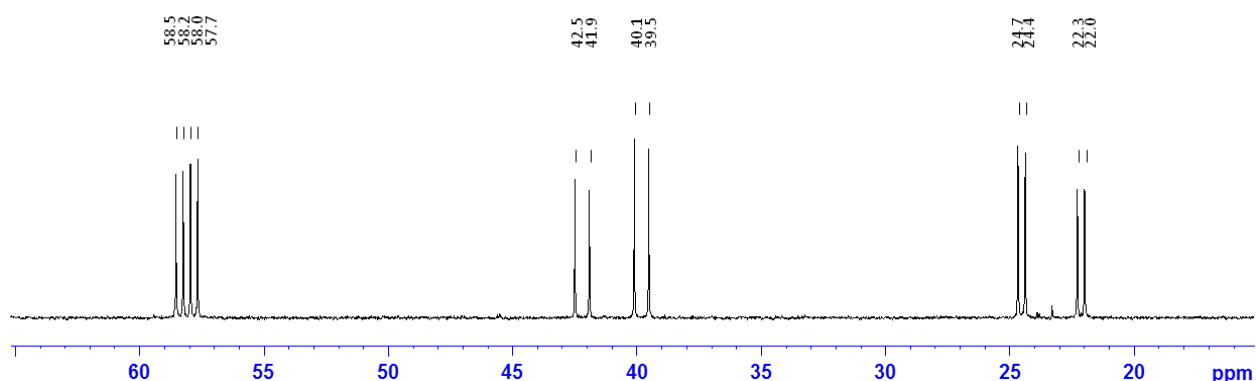


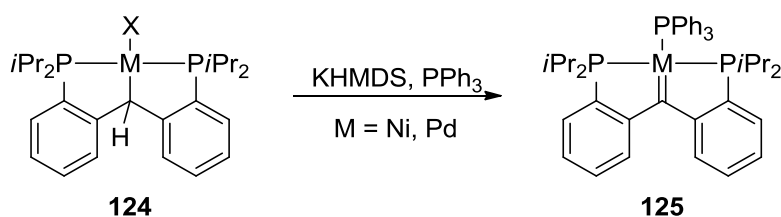
Abb. 3.3.4. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **121**.

Die Bildung der zwitterionischen Komplexe **121-123** konnte bislang nur durch NMR-Spektroskopie und hochaufgelöste Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Eine röntgenkristallographische Untersuchung gelang bislang noch nicht, weshalb kein eindeutiger Beweis für deren Zusammensetzung vorliegt. Hierzu sind noch weitere Studien notwendig.

3.3.3 Alternativer Syntheseweg zu Carbenkomplexen via oxidativer Addition^f

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits ausführlich beschrieben wurde, konnte der gewünschte Silyl-substituierte Carbenkomplex **119** nicht selektiv hergestellt werden. Ausgehend von **53-Li** kam es immer zu einer Mischung zwischen dem Carben- und Thioketonkomplex. Erst durch die Verwendung des thermisch stabileren Carbenoids **53-K** gelang es zumindest die Bildung des Thioketonkomplexes zu unterdrücken und selektiv den Carbenkomplex **119** zu formen. Allerdings stellte bei dieser Synthese die Reinigung des Komplexes ein Problem dar.

Daher konzentrierten sich anschließende Studien darauf, einen alternativen Weg zur selektiven Synthese des Carbenkomplexes **119** zu finden. Ein vielversprechender Ansatz stellte dabei die Route der Dehydrohalogenierung von Metallhalogenidvorstufen zum Carbenkomplex dar. Diese Route wurde bereits von den Arbeitsgruppen *Piers* und *Iluc* für späte Übergangsmetallcarbenkomplexe beschrieben (Schema 3.3.5).^[128]

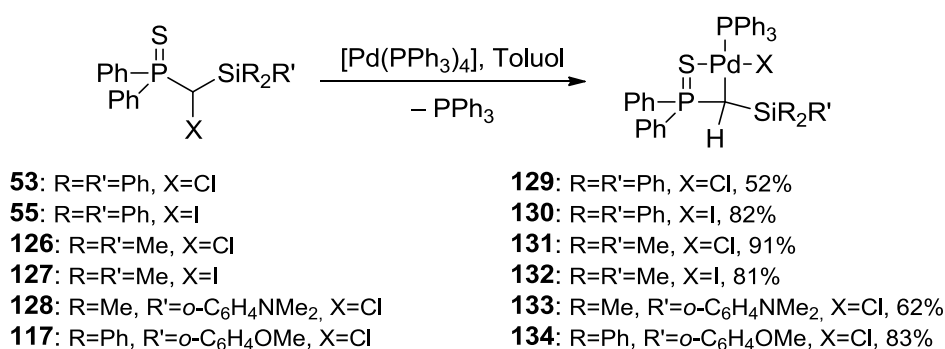


Schema 3.3.5. Dehydrohalogenierung als Route zu Carbenkomplexen wie **125**.

Für die Synthese der Ausgangsverbindungen sollten hierzu die unterschiedlichen halogenierten Vorstufen in Toluol mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ umgesetzt werden (Schema 3.3.6). Um einen möglichen Effekt des Halogens zu untersuchen, wurde die Reaktion sowohl mit den chlorierten als auch den iodierten Vertretern durchgeführt. Gleichzeitig wurden sowohl die elektronischen und sterischen Effekte unterschiedlicher Silylgruppen als auch der Einfluss zusätzlicher Donorfunktionen in **128** und **129** untersucht. Die Synthese der Ausgangsverbindungen erfolgte nach dem bereits bekannten Protokoll aus Kapitel 3.1 über Lithiierung gefolgt von Halogenierung durch Iod oder Hexachlorethan.

^f Reprinted with permission from: S. Molitor, C. Schwarz, V. H. Gessner, *Organometallics* **2016**, *35*, 159-167. Copyright 2016 American Chemical Society.

Nach Refluxieren der chlorierten Vorstufen mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ für fünf Stunden in Toluol ließ sich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen ein vollständiger Umsatz zum jeweiligen Palladium-Komplex beobachten. Die iodierten Vorstufen **55** und **127** reagierten bereits bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde zu den Komplexen. Durch das anschließende Waschen mit *n*-Hexan konnte überschüssiges Triphenylphosphan entfernt und die Palladium-Komplexe schließlich als gelbe ($\text{X}=\text{Cl}$) bzw. orangene ($\text{X}=\text{I}$) Feststoffe in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden.^[74b,129] Alle synthetisierten Palladium-Komplexe erwiesen sich dabei als luft- und feuchtigkeitsstabil und konnten durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Da sie alle ähnliche NMR-spektroskopische Eigenschaften aufweisen, wird im Folgenden nur auf Verbindung **130** näher eingegangen. Eine Übersicht der zentralen NMR-spektroskopischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.3.4 zu finden.



Schema 3.3.6. Synthese der Palladium-Komplexe **129-134**.

Verbindung **130** weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_{\text{P}} = 43.6$ ppm (*PS*) und $\delta_{\text{P}} = 23.6$ ppm (*PPh₃*) mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{PP}} = 16.6$ Hz auf. Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Signalsätze diastereotoper Protonen der an den Phosphor gebundenen Phenylringe zu sehen. Dem Wasserstoffatom am zentralen Kohlenstoff kann das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 3.16$ ppm, das zu einem Dublett von Dubletts aufspaltet ($^2J_{\text{HP}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 5.2$ Hz), zugeordnet werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben dem doppelten Signalsatz für die an den Phosphor gebundenen Phenylringe das zentrale Kohlenstoffatom bei $\delta_{\text{C}} = -16.8$ ppm als Dublett von Dubletts ($^1J_{\text{CP}} = 85.6$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 32.7$ Hz) zu sehen. Dieses zeigt sich im Vergleich zur halogenierten Ausgangsverbindung **55** durch die Koordination an das Palladium stark hochfeldverschoben ($\Delta\delta_{\text{C}} = 59.1$ ppm). Das Signal im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint bei $\delta_{\text{Si}} = -17.1$ ppm ebenfalls als Dublett von Dubletts ($^2J_{\text{SiP}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{SiP}} = 4.3$ Hz). Mit der fluorierten Verbindung **52** kann keine analoge Reaktivität gegenüber $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ beobachtet werden, da die sehr starke C–F-Bindung nur schwer gespalten werden kann. Trotz mehrerer Versuche konnte keine passende Elementaranalyse der Komplexe erhalten werden. Hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) lieferte jedoch sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und berechneten Werten der Verbindungen.

Tabelle 3.3.4. Übersicht über die röntgenstrukturanalytischen und NMR-spektroskopischen Daten der Palladium-Komplexe **129-134**.

	129	130	131	132	133	134
δ_P [ppm]	46.3, 22.5	43.6, 23.6	50.7, 20.6	48.3, 23.0	52.3, 20.8	51.7, 21.6
$^3J_{PP}$ [Hz]	17.5	16.6	15.8	14.8	15.7	14.9
δ_C [ppm]	-9.9	-16.8	-4.8	-11.3	-6.4	-10.3
$^1J_{CP}, ^2J_{CP}$ [Hz]	83.4, 33.8	85.6, 32.7	86.5, 24.6	88.0, 27.1	84.8, 28.9	85.9, 32.0
δ_H [ppm]	2.17	3.16	1.66	2.17	2.51	2.18
$^2J_{HP}, ^3J_{HP}$ [Hz]	8.8, 5.5	8.7, 5.2	8.9, 4.5	8.5, 4.9	8.6, 3.5	8.3, 6.2
Si-C1 [Å]	1.879(2)	1.885(2)	1.878(4)	1.881(3)	1.867(3)	1.868(3)
P1-C1 [Å]	1.752(2)	1.755(2)	1.750(4)	1.760(3)	1.749(3)	1.758(3)
P1-S [Å]	2.028(1)	2.027(1)	2.027(2)	2.033(1)	2.036(1)	2.023(1)
Pd-C1 [Å]	2.158(2)	2.171(2)	2.123(3)	2.147(3)	2.142(3)	2.163(3)
Pd-S [Å]	2.343(1)	2.364(1)	2.328(1)	2.350(1)	2.324(1)	2.320(1)
Pd-X [Å]	2.342(1)	2.632(19)	2.329(1)	2.612(3)	2.344(1)	2.329(1)
P1-C1-Si [°]	126.3(1)	123.4(1)	119.8(2)	119.3(2)	120.4(2)	127.5(2)
S-Pd-X [°]	166.2(1)	171.2(1)	168.3(1)	170.2(1)	170.9(1)	173.5(1)
C1-Pd-Pd [°]	173.3(1)	173.2(1)	178.1(1)	176.0(1)	172.1(1)	176.1(1)
$\Sigma\angle(\text{Pd})$ [°]	359.4(1)	360.0(1)	359.9(1)	359.9(1)	359.1(1)	359.8(1)

Durch Diffusion von *n*-Pentan in gesättigte THF-Lösungen von **129-134** konnten Einkristalle gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht werden. Abbildung 3.3.5 zeigt exemplarisch die Molekülstrukturen der Verbindungen **130** und **132** im Festkörper. Weitere kristallographische Details sind in den Tabellen 3.3.5 und 3.3.6 zu finden. Wichtige Bindungslängen und -winkel aller Palladium-Komplexe sind in Tabelle 3.3.4 zu finden (s.o.). **130** und **132** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Palladiumatom ist dabei mit einer Winkelsumme von $\Sigma\angle = 360.0(1)^\circ$ leicht verzerrt quadratisch planar koordiniert. Die Pd-C1-Bindung ist mit 2.171(2) Å etwas länger als die in bereits beobachteten Palladium(II)-Alkyl-Komplexen,^[130,116] was ein Hinweis auf eine etwas schwächere Pd-C1-Bindung ist. Die P1-S-Bindung erfährt eine Verlängerung auf 2.364(1) Å [**55**: 1.953(1) Å], während sowohl für die P1-C1-Bindung [**55**: 1.840(2) Å; **130**: 1.755(2) Å] als auch die C1-Si-Bindung [**55**: 1.938(2) Å; **130**: 1.885(2) Å] eine Verkürzung beobachtet wird. Dies ist auf die Stabilisierung der negativen Partialladung am zentralen Kohlenstoffatom über elektrostatische Wechselwirkungen innerhalb des P-C-Si-Rückgrates und negativer Hyperkonjugationseffekte in das antibindende P-S-Orbital zurückzuführen. Bei den restlichen Palladium-Komplexen können ähnliche Bindungslängen und -winkel beobachtet werden.

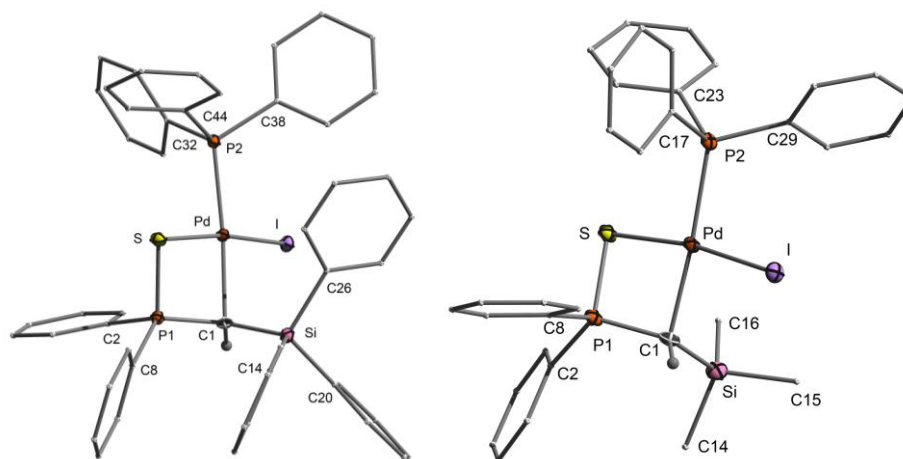


Abb. 3.3.5. Molekülstrukturen von **130** und **132** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] siehe Tabelle 3.3.4.

Tabelle 3.3.5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **127**, **130** und **132**.

Parameter	Verbindung 127	Verbindung 130	Verbindung 132
Summenformel	C ₁₆ H ₂₀ IPSSi	C ₅₆ H ₄₉ IP ₂ PdSSi	C ₃₄ H ₃₅ IP ₂ PdSSi
Formelmass	430.34 g·mol ⁻¹	1077.34 g·mol ⁻¹	799.01 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension	a = 8.659(1) Å b = 12.458(1) Å c = 16.964(1) Å α = 90.0° β = 103.642(1)° γ = 90.0°	a = 14.536(1) Å b = 22.551(1) Å c = 14.624(1) Å α = 90.0° β = 94.143(1)° γ = 90.0°	a = 10.603(1) Å b = 12.679(1) Å c = 13.984(1) Å α = 89.381(1)° β = 74.260(1)° γ = 68.635(1)°
Zellvolumen	1778.2(1) Å ³	4781.3(3) Å ³	1677.0(1) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4	Z = 2
Berechnete Dichte	1.607 Mg·m ⁻³	1.497 Mg·m ⁻³	1.582 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	2.065 mm ⁻¹	1.207 mm ⁻¹	1.689 mm ⁻¹
F(000)	856	2176	796
Kristallgröße	0.32 x 0.23 x 0.07 mm ³	0.27 x 0.23 x 0.10 mm ³	0.24 x 0.16 x 0.13 mm ³
Messbereich θ	2.47 bis 25.00°	1.66 bis 26.42°	2.92 bis 26.44°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20	-18 ≤ h ≤ 18 -28 ≤ k ≤ 28 -18 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 15 -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	15427	63476	22547
Unabhängige Reflexe	3119 [<i>R</i> _{int} = 0.0345]	9795 [<i>R</i> _{int} = 0.0537]	6903 [<i>R</i> _{int} = 0.0434]

3. Ergebnisse und Diskussion

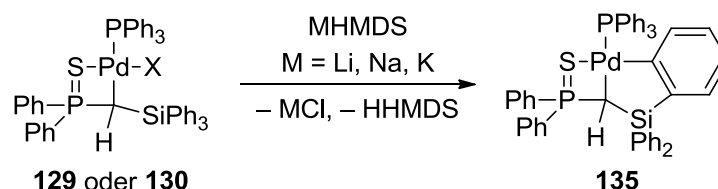
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3119 / 0 / 184	9795 / 0 / 560	6903 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F^2	1.028	1.017	1.017
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0217$, $wR2 = 0.0459$	$R1 = 0.0264$, $wR2 = 0.0490$	$R1 = 0.0312$, $wR2 = 0.0568$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0276$, $wR2 = 0.0486$	$R1 = 0.0380$, $wR2 = 0.0531$	$R1 = 0.0461$, $wR2 = 0.0626$
Restelektronendichte	0.458 und $-0.349 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.425 und $-0.418 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.622 und $-0.473 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 3.3.6. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **131**, **134** und **137**.

Parameter	Verbindung 131	Verbindung 134	Verbindung 137
Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{ClP}_2\text{PdSSi}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{ClOP}_2\text{PdSSi}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{OP}_2\text{PdSSi}$
Formelmasse	$707.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$923.78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$745.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	102(2) K	102(2) K	102(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zelldimension	$a = 11.989(5) \text{ \AA}$ $b = 12.008(5) \text{ \AA}$ $c = 13.579(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 81.286(14)^\circ$ $\beta = 66.326(13)^\circ$ $\gamma = 65.501(13)^\circ$	$a = 10.067(1) \text{ \AA}$ $b = 13.634(1) \text{ \AA}$ $c = 17.032(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.168(2)^\circ$ $\beta = 82.252(2)^\circ$ $\gamma = 80.632(2)^\circ$	$a = 10.679(1) \text{ \AA}$ $b = 11.816(1) \text{ \AA}$ $c = 14.704(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 81.058(2)^\circ$ $\beta = 81.789(2)^\circ$ $\gamma = 78.133(2)^\circ$
Zellvolumen	$1628.9(12) \text{ \AA}^3$	$2194.3(2) \text{ \AA}^3$	$1781.7(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$	$Z = 2$	$Z = 2$
Berechnete Dichte	$1.443 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1.398 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1.389 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	0.879 mm^{-1}	0.668 mm^{-1}	0.732 mm^{-1}
$F(000)$	724	948	772
Kristallgröße	0.27 x 0.21 x 0.04 mm ³	0.20 x 0.13 x 0.10 mm ³	0.33 x 0.18 x 0.07 mm ³
Messbereich θ	3.04 bis 25.00°	1.26 bis 25.00°	1.41 bis 26.45°
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-16 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 16$ $-20 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-18 \leq l \leq 18$
Anzahl gemessener Reflexe	12861	26489	23778
Unabhängige Reflexe	5662 [$R_{\text{int}} = 0.0545$]	7712 [$R_{\text{int}} = 0.0542$]	7330 [$R_{\text{int}} = 0.0441$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5662 / 0 / 364	7712 / 0 / 515	7330 / 0 / 413

Goodness-of-fit on F^2	1.018	1.017	1.016
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0394,$ $wR2 = 0.0796$	$R1 = 0.0355,$ $wR2 = 0.0682$	$R1 = 0.0333,$ $wR2 = 0.0651$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0581,$ $wR2 = 0.0886$	$R1 = 0.0539,$ $wR2 = 0.0759$	$R1 = 0.0510,$ $wR2 = 0.0704$
Restelektronendichte	0.531 und $-0.739 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.477 und $-0.633 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.539 und $-0.594 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Der zweite Schritt zum Carbenkomplex bestand in der Dehydrohalogenierung der bereits synthetisierten Palladium-Komplexe. Dazu wurde in Teststudien das Triphenylsilyl-substituierte System **129** mit verschiedenen Basen umgesetzt. Während bei den Reaktionsstudien mit Natrium- bzw. Kaliumhydrid kein Umsatz beobachtet wurde, konnte bei der Reaktion mit den Alkalimetallhexamethyldisilazan-Basen die selektive Umsetzung zu einer neuen Verbindung beobachtet werden. Die Reaktion mit der iodierten Verbindung **130** und LiHMDS in refluxierendem Toluol war innerhalb fünf Stunden abgeschlossen und zeigte einen saubereren Reaktionsverlauf als mit der chlorierten Verbindung. So konnte nach dem Entfernen von Lithiumchlorid und dem Überschuss an eingesetzter Base Verbindung **135** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 77% erhalten werden (Schema 3.3.7). Dieser wies im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei $\delta_{\text{P}} = 29.4$ und 60.1 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{PP}} = 14.4$ Hz auf. Sowohl im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - als auch im ^1H -NMR-Spektrum waren die diastereotopen Protonen der an den Phosphor und das Silicium gebundenen Phenylringe zu sehen. Darüber hinaus zeigte das ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta_{\text{H}} = 1.46$ ppm, das als Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HP}} = 8.6$ Hz und $^3J_{\text{HP}} = 5.8$ Hz erscheint und dem Brückenwasserstoffatom zugeordnet werden konnte. Es war folglich nicht möglich, den Carbenkomplex über die Dehydrohalogenierungsrouten zu synthetisieren. Stattdessen erfolgte eine *ortho*-Metallierung eines Silicium-gebundenen Phenylrings zur biscyclometallierten Verbindung **135**. Dies konnte auch durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt werden, in dem beide metallierten Kohlenstoffatome aufgrund der Kopplung mit beiden Phosphoratomen als Dublett von Dubletts erscheinen ($\delta_{\text{C}} = -5.7$ ppm und $\delta_{\text{C}} = 154.0$ ppm).



Schema 3.3.7. Synthese der biscyclometallierten Verbindung **135**.

Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von **135** konnten Einkristalle gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht werden.^[129] Abbildung 3.3.6 zeigt die Molekülstruktur von **135** im Festkörper. Aus der Struktur wird deutlich, dass das Palladiumatom mit einer Winkelsumme von $\Sigma\angle = 359.9(1)^\circ$ wieder nahezu quadratisch planar vom

dianionischen *S,C,C*-Pincer-Ligand koordiniert wird. Die Bindungslängen und -winkel sind im Vergleich mit der iodierten Ausgangsverbindung **130** nahezu unverändert. Einzige Ausnahme bildet dabei die Pd–S-Bindung, bei der aufgrund des erhöhten *trans*-Effekts der Phenylgruppe eine leichte Verlängerung beobachtbar ist [**130**: 2.343(1) Å; **135**: 2.439(1) Å].

Derartige Cyclometallierungsreaktionen werden häufig bei Phosphor-gebundenen Phenylgruppen beobachtet,^[131] während nur wenige Beispiele für Silyl-substituierte Liganden bisher berichtet wurden.^[132] Im Fall von Palladium sind bislang nur zwei Beispiele bekannt. Diese machen sich zudem den dirigierenden Effekt einer Pyridyl-Gruppe zunutze.^[133]

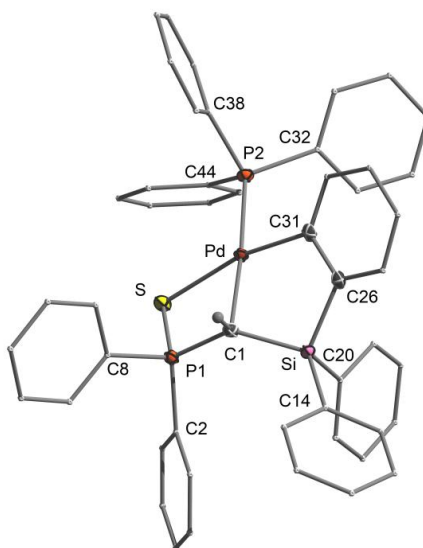


Abb. 3.3.6. Molekülstruktur von **135** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.750(2), P1–S 2.017(2), Pd–C1 2.157(2), Pd–S 2.439(1), Pd–C31 2.043(2), P1–C1–Si 132.4(1), S–Pd–C31 166.9(1), C1–Pd–P2 176.2(1).

Im nächsten Schritt sollte der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Dehydrohalogenierung und Cyclometallierung überprüft werden. Dabei wurde zuerst Verbindung **134**, bei der ein Phenyl- durch einen Anisolrest ausgetauscht wurde, mit LiHMDS umgesetzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten wieder die Bildung der *ortho*-metallierten Spezies an. Allerdings entstand bei dieser Reaktion ein 1:1-Gemisch zweier Isomere **136a** und **136b** (Abb. 3.3.7). Hierbei wurde bei Isomer **136b** ein an das Silicumatom gebundener Phenylring metalliert, während bei Isomer **136a** der Anisolring metalliert wurde. Leider konnten aufgrund der sehr ähnlichen Löslichkeit der beiden Verbindungen diese nicht getrennt und deshalb auch keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Sowohl das ¹H- als auch das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bestätigten mit den Signalen des Brückenwasserstoff- bzw. des zentralen Kohlenstoffatoms die Konstitution der Isomere **136a** und **136b**.

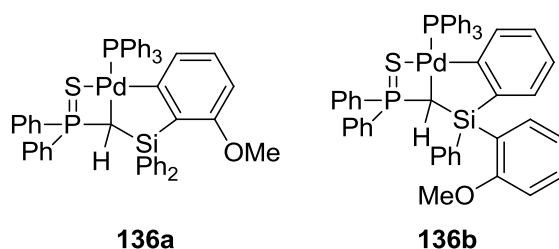
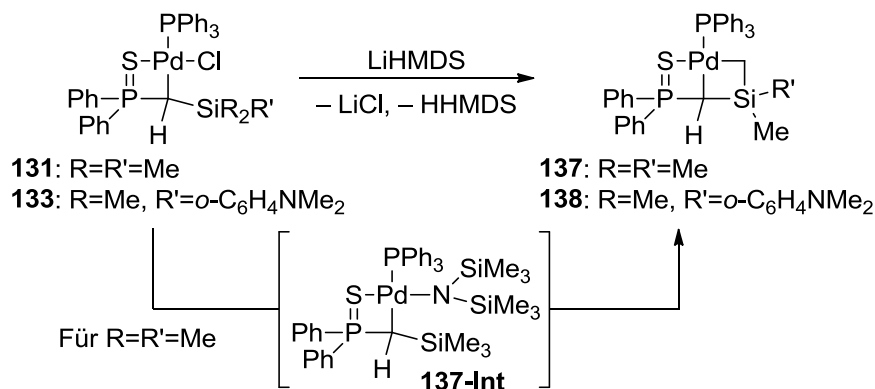


Abb. 3.3.7. Palladium-Komplexe **136a** und **136b**.

Da es bei den Aryl-substituierten Systemen bislang immer zur Cyclometallierung kam, stellte sich die Frage, ob beim Trimethylsilyl-substituierten Palladium-Komplex eine Dehydrohalogenierung zum Carbenkomplex stattfinden könnte. Hier müsste eine analoge Cyclometallierung an der Methylgruppe stattfinden. Zur Untersuchung des Verhaltens von **131** wurde diese mit einem leichten Überschuss an LiHMDS in THF für 16 Stunden bei 60 °C umgesetzt. Dabei zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen wieder die selektive Bildung einer neuen Verbindung an. Allerdings konnte wieder nicht der Carbenkomplex synthetisiert werden. Stattdessen kam es erneut zur Metallierung einer der Methylgruppen am Siliciumatom (Schema 3.3.8). Bei der analogen Reaktion von **133** mit LiHMDS konnte ebenfalls eine Cyclometallierung beobachtet werden. Hierbei kam es interessanterweise nicht zur Bildung eines Produktgemisches durch konkurrierende Metallierung des Anilin-Rings und der Methylgruppe, sondern selektiv zur Metallierung einer der beiden Methylgruppen. Die Cyclometallierung verläuft also regio- und diastereospezifisch wobei das stereogene zentrale Kohlenstoffatom C1 bestimmt, welche Methylgruppe metalliert wird. Nach Aufarbeitung konnten die beiden biscyclometallierten Palladium-Komplexe **137** und **138** als gelbe Feststoffe in einer Ausbeute von 75% bzw. 62% isoliert werden. Charakteristisch für diese Verbindungen sind die diastereotopen Protonen der Methylen-Einheit, die im ^1H -NMR-Spektrum für Komplex **137** zu einem AB-System bei $\delta_{\text{H}} = -0.45$ ppm und $\delta_{\text{H}} = -0.27$ ppm aufspalten (**138**: $\delta_{\text{H}} = 0.11$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 0.18$ ppm). Weiterhin sind die Brückenwasserstoffatome als Dublett von Dubletts bei $\delta_{\text{H}} = -0.62$ ppm (**137**) bzw. $\delta_{\text{H}} = -0.08$ ppm (**138**) zu sehen. Die beiden metallierten Kohlenstoffatome erscheinen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im dafür typischen Hochfeldbereich bei $\delta_{\text{C}} = -26.5$ ppm und $\delta_{\text{C}} = -12.2$ ppm für **137** und $\delta_{\text{C}} = -24.3$ ppm und $\delta_{\text{C}} = -6.4$ ppm für **138**.



Schema 3.3.8. Synthese der biscyclometallierten Verbindungen **137** und **138**.

Auch für Verbindungen **137** und **138** konnten trotz mehrmaliger Wiederholung keine passenden Elementaranalysen erhalten werden. Hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) bestätigte jedoch deren Zusammensetzung. Darüber hinaus konnte durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von **137** Einkristalle gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht werden. Abbildung 3.3.8 zeigt die Molekülstruktur von **137** im Festkörper, durch die die Metallierung der Methylgruppe klar bestätigt werden konnte. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.3.6 (s.o.) zu finden. Die Molekülstruktur von **137** zeigt wieder ein tetrakoordiniertes Palladiumatom, dessen Pd–S-Bindung aufgrund des erhöhten *trans*-Effekts der Methyleneinheit im Vergleich zu **131** leicht verlängert ist [2.497(1) Å]. Mit dem relativ großen P1–C1–Si-Winkel von 135.3(2)° bindet der Ligand in einer sogenannten "open-book"-Koordination an das Metallatom. Die inneren Winkel betragen hierbei nahezu 90°, was eine gewisse Spannung in dem System zum Ausdruck bringt. Verbindung **137** stellt den ersten Vertreter eines 1,3-Palladasilacyclobutans dar und ist der erste Vertreter, bei dem ein Palladiumatom Zentrum zweier zusammenhängender Palladacyclobutane ist. Bisher konnten 1,3-Palladasilacyclobutane nicht isoliert werden, sondern wurden nur als Intermediate bei der Palladium-katalysierten Reaktion von Siliranen mit Alkinen postuliert.^[134,135]

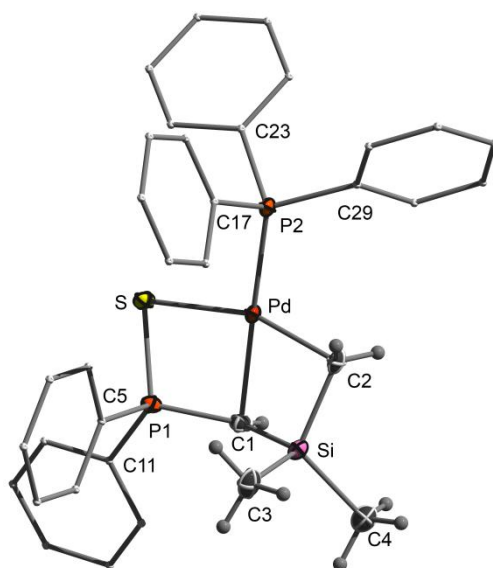


Abb. 3.3.8. Molekülstruktur von **137** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme der Brückenprotonen und der Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: P1–C1 1.734(3), P1–S 2.027(1), Pd–C1 2.179(3), Pd–S 2.497(1), Pd–C2 2.087(3), P1–C1–Si 135.3(2), S–Pd–C2 160.5(1), C1–Pd–P2 170.7(1), Si–C2–Pd 90.4(1), P1–S–Pd–C1 21.9(1), C1–Pd–C2–Si 16.4(1).

Eine interessante Frage, die sich bei den beobachteten Cyclometallierungsreaktionen stellt, ist die nach dem Mechanismus der Reaktion. Generell sind dabei zwei Routen denkbar: 1) es findet eine direkte C–H-Aktivierung der Phenyl- bzw. Methylgruppe am gebildeten Carbenkomplex

statt oder 2) eine intramolekulare Deprotonierung über ein Amido-Intermediat wie **137-Int** (Schema 3.3.8) führt zur Metallierung. Obwohl der erste Mechanismus bei vielen Cyclometallierungsreaktionen beobachtet werden konnte,^[131] kann dieser ausgeschlossen werden, da der entstehende Carbenkomplex entsprechend der Studien in Kapitel 3.3.1 stabil sein sollte. Deshalb muss die Metallierung über einen Zwischenschritt, der das Amido-Intermediat **137-Int** beinhaltet, verlaufen. *In situ* Reaktionsstudien anhand des biscyclometallierten Palladium-Komplexes **137** konnte dies schließlich auch bestätigen. Dazu wurde Komplex **131** mit KHMDS für drei Stunden bei 60 °C umgesetzt. ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten neben den Signalen für den bereits gebildeten biscyclometallierten Komplex **137** zwei weitere Dubletts bei $\delta_p = 19.8$ und 50.6 ppm ($^3J_{pp} = 15.8$ Hz). Zusammen mit dem ¹H-NMR-Spektrum, das zusätzliche Signale für die Methylgruppen der N(TMS)₂-Gruppe zeigte, konnte somit **137-Int** bestätigt werden. Wird dieser Reaktionsansatz länger geheizt, kann die komplette Umsetzung zu **137** beobachtet werden. Die Metallierung der Aryl- bzw. Methylgruppen der Substrate zeigt, dass diese der Carben-Bildung bevorzugt wird. Dafür kann es unterschiedliche Gründe geben. Zum Einen könnte die räumliche Nähe der Aryl- bzw. Methylprotonen zur Amido-Einheit oder zum Anderen die erhöhte Azidität dieser Protonen der Grund sein, weshalb die Metallierung bevorzugt stattfindet.

Katalytische Aktivität

Cyclometallierte Palladium-Komplexe finden in der Chemie ein breites Anwendungsspektrum, vor allem als Katalysatoren. Palladazyklen wurden dabei vor allem in Suzuki-, Heck-, C–C- oder C–N-Kreuzkupplungsreaktionen genutzt.^[136] Berühmte Vertreter sind der Hermann-Beller Präkatalysator **139** bzw. der Buchwald-Katalysator **140**. Diese Palladazyklen zeigten eine höhere Stabilität und Aktivität als Palladium-Katalysatoren mit einfachen Phosphan-Liganden.^[137] Neben metallierten Phosphin- und Amin-Liganden konnten auch andere Donorfunktionen, wie beispielsweise auch eine Thiophosphorylgruppe in **141** in der Katalyse verschiedener Kupplungsreaktionen eingesetzt werden.^[138]

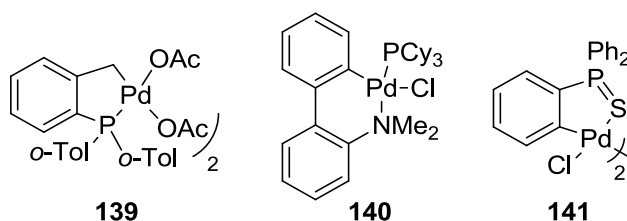
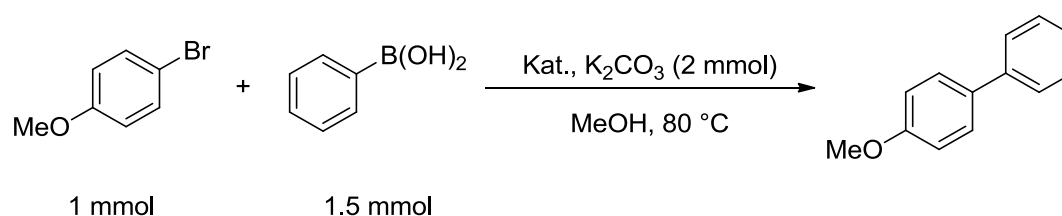


Abb. 3.3.9. Katalytisch aktive Palladazyklen.

Mit der erfolgreichen Synthese der cyclometallierten Komplexe sollte auch deren Eignung als Katalysatoren untersucht werden. Es stellte sich die Frage, ob durch die zweite Cyclisierung bei den Verbindungen **135** und **137** eine Änderung in deren katalytischen Eigenschaften festgestellt werden kann. Da solche cyclometallierten Verbindungen häufig in Suzuki-Miyaura-

Kupplungsreaktionen eingesetzt werden, stellte diese Reaktion eine sehr gute Vergleichsreaktion für unsere Systeme dar. Die Kupplung von 4-Bromanisol und Phenylboronsäure wurde als Startsystem gewählt und der Umsatz mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. In einem Standardprozess wurde das Halogenid zu einer Lösung aus Phenylboronsäure (1.5 mmol), Kaliumcarbonat (2 mmol) und dem Katalysator in 3 mL Methanol gegeben und auf 80 °C erhitzt. Nach der Abkühlung durch ein Eisbad und dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (20 mbar) konnte die Ausbeute bezogen auf 4-Bromanisol im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt werden. Es stellte sich heraus, dass alle getesteten Palladium-Komplexe katalytisch aktiv sind und eine höhere Aktivität als der Standard-Katalysator $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ aufweisen (Tabelle 3.3.7). Nahezu vollständiger Umsatz konnte nach zehn Stunden mit allen Palladazyklen erzielt werden. Interessanterweise erwiesen sich die biscyclometallierten Verbindungen **135** und **137** als weniger katalytisch aktiv als das Produkt der oxidativen Addition **129**. Mit diesem konnte bereits nach vier Stunden ein Umsatz von 95% (Eintrag 6) und TON's von bis zu 17000 (Eintrag 10) nach lediglich drei Stunden beobachtet werden. Diese höhere Aktivität wird auch beim Blick auf das Zeit-Umsatz-Diagramm der Reaktion mit den Katalysatoren **129** und **137** (Abb. 3.3.10) deutlich. Während mit **129** bereits nach drei Stunden ein Umsatz von 91% beobachtet werden konnte, war bei **135** nur ein Umsatz von 73% und bei **137** sogar von 56% beobachtbar. Diese Ergebnisse lassen schlussfolgern, dass die zweite Cyclisierung negative Auswirkungen auf den Einsatz als Katalysator in der Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktion hat und womöglich durch die starke Bindung des Pincer-Liganden an das Palladium die Bildung der katalytisch aktiven Spezies behindert.

Tabelle 3.3.7. Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Bromanisol und Phenylboronsäure.



Eintrag	Katalysator	Katalysator-Ladung [mol %]	Reaktionszeit [h]	NMR-Ausbeute [%] ^a
1	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	0.5	2	25
2	129	0.5	0.5	39
3	129	0.5	1	69
4	129	0.5	1.75	79
5	129	0.5	3	91
6	129	0.5	4	95
7	129	0.5	8	98
8	129	0.5	21	98
9	129	0.05	3	89
10	129	0.005	3	85
11	137	0.5	1	34
12	137	0.5	2	45

13	137	0.5	3	56
14	137	0.5	4	71
15	137	0.5	8	87
16	137	0.5	10	92
17	135	0.5	3	73
18	135	0.5	8	92

[a] Ausbeuten bestimmt durch NMR-Spektroskopie bezogen auf 4-Bromanisol.

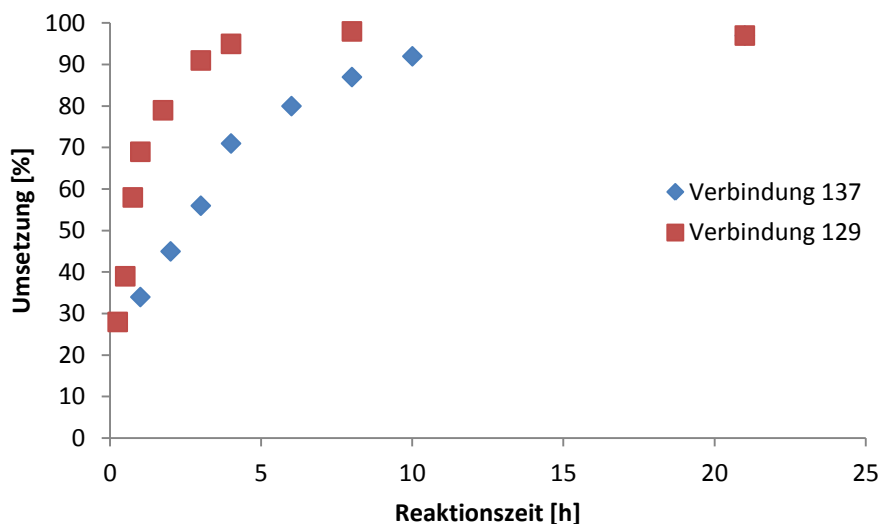


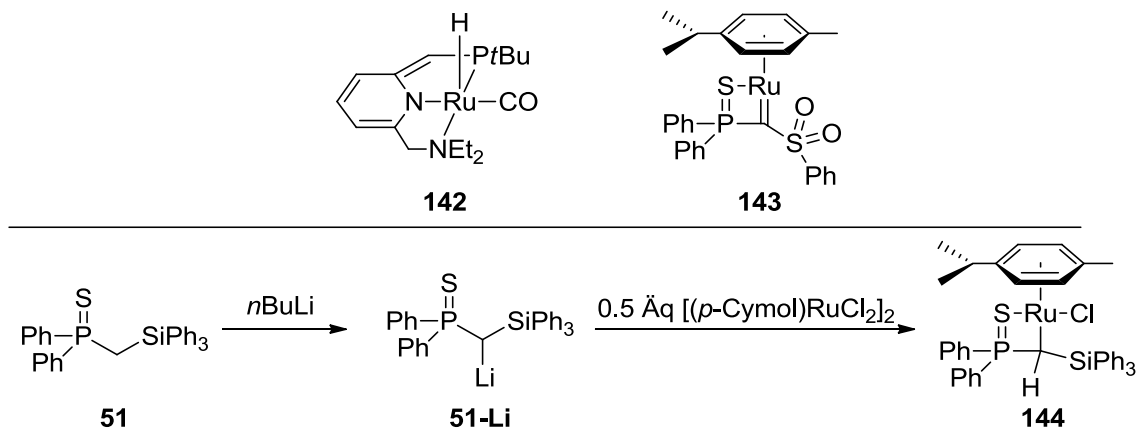
Abb. 3.3.10. Zeit-Umsetzungs-Diagramm der Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Bromanisol mit Phenylboronsäure.

Ruthenium-basierte Systeme

Neben der Synthese der Palladium-Carbenkomplexe wurden auch Komplexe anderer Metalle angestrebt, die womöglich in Bindungsaktivierungsreaktionen mittels Metall-Ligand-Kooperation Einsatz finden könnten. Die Arbeitsgruppe um *Milstein* konnte hier bereits zeigen, dass sich der Ruthenium-Komplex **142** sehr gut in der Aktivierung von beispielsweise H–H-, N–H- und O–H-Bindungen eignet (Schema 3.3.9).^[139] In unserer Arbeitsgruppe konnte durch die Einführung eines *p*-Cymol-Liganden der Carbenkomplex **143** stabilisiert und in Aktivierungs- und Transferhydrierungsreaktionen eingesetzt werden.^[140]

Für die Synthese des Silyl-substituierten Ruthenium-Komplexes wurde **51** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*BuLi lithiiert und anschließend mit einem halben Äquivalent $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnte so der Ruthenium-Komplex **144** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 83% isoliert werden. Dieser konnte sowohl durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI) als auch durch Multikern-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit dem Signal bei $\delta_{\text{p}} = 88.3\text{ ppm}$ und das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit dem Dublett bei $\delta_{\text{Si}} = -9.4\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{SiP}} = 3.2\text{ Hz}$) belegen die Zusammensetzung der Verbindung. Im ^1H -NMR-Spektrum ist neben den Signalen des *p*-Cymol-Liganden das Signal für das Brückenvasserstoffatom bei $\delta_{\text{H}} = 2.42\text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HP}} = 21.1\text{ Hz}$ zu sehen.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum belegt durch den doppelten Signalsatz für die an das Phosphor gebundenen Phenylringe zudem die Bildung des Stereozentrums. Im Vergleich zu **51** erscheint das zentrale Kohlenstoffatom bei $\delta_{\text{C}} = -24.8$ ppm ($^1J_{\text{CP}} = 21.3$ Hz) infolge der Metallierung stark hochfeldverschoben.



Schema 3.3.9. (oben) In Bindungsaktivierungsreaktionen aktive Ruthenium-Komplexe **142** und **143**; (unten) Synthese des Ruthenium-Komplexes **144**.

Durch das langsame Abdampfen einer gesättigten Benzol-Lösung von **144** konnten Einkristalle gezüchtet und röntgenkristallographisch untersucht werden. Abb. 3.3.11 zeigt die Molekülstruktur von **144** im Festkörper. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.3.8 zu finden. Die Molekülstruktur von **144** belegt eindeutig die Zusammensetzung der Verbindung, bei der das Ruthenium zusätzlich vom Schwefel koordiniert wird. Die Ru–C1-Bindungslänge liegt mit 2.241(3) Å im Bereich typischer Ru–C-Einfachbindungen (2.21 Å).^[141] Alle anderen Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich. Auffällig ist nur, dass bei **144** das Wasserstoffatom am C1 und das Chloratom eine *syn*-Anordnung einnehmen.

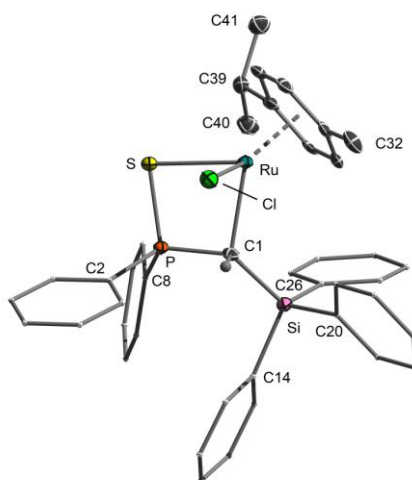


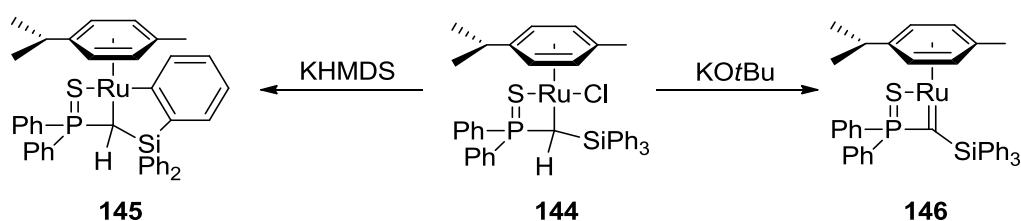
Abb. 3.3.11. Molekülstruktur von **144** im Festkörper (Wasserstoffatome mit Ausnahme des Brückenprotons wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen; Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P–S 2.020(1), P–C1 1.768(3), S–Ru 2.443(1), C1–Ru 2.241(3), C1–Si 1.863(3), Ru–Cl 2.434(1), P–C1–Si 126.5(2), P–C1–Ru 95.1(1), C1–Ru–Cl 82.2(1), C1–Ru–S 78.6(1).

Tabelle 3.3.8. Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **144**.

Parameter	Verbindung 144
Summenformel	C ₄₄ H ₄₃ ClPRuSSi
Formelmass	799.42 g·mol ⁻¹
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimension	a = 10.784(1) Å b = 11.510(1) Å c = 16.213(1) Å α = 91.252(2)° β = 91.053(2)° γ = 108.449(2)°
Zellvolumen	1907.8(2) Å ³
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte	1.392 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.640 mm ⁻¹
F(000)	826
Kristallgröße	0.21 x 0.12 x 0.11 mm ³
Messbereich θ	3.13 bis 25.00°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 18
Anzahl gemessener Reflexe	15311
Unabhängige Reflexe	6669 [<i>R</i> _{int} = 0.0430]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	6669 / 0 / 445
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.022
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0385, w <i>R</i> 2 = 0.0675
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0588, w <i>R</i> 2 = 0.0749
Restelektronendichte	0.656 und -0.654 e·Å ⁻³

In weiteren Untersuchungen wurde analog zu den Palladium-Komplexen im vorherigen Kapitel durch die Umsetzung mit geeigneten Basen eine Dehydrohalogenierung zum Ruthenium-Carbenkomplex angestrebt. Dazu wurde zu einer THF-Lösung von **144** ein leichter Überschuss an LiHMDS gegeben (Schema 3.3.10). Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nach 18 Stunden zeigte durch das Signal bei δ_p = 61.0 ppm einen selektiven Reaktionsverlauf zur Bildung einer einzigen neuen Verbindung. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt neben den Signalen für die diastereotopen Phenylgruppen am Phosphor und Silicium auch das Signal für ein

Brückenwasserstoffatom bei $\delta_{\text{H}} = 2.09$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 7.4$ Hz). Aufgrund dieser Daten wurde davon ausgegangen, dass es wieder zu einer Cyclometallierung eines an das Silicium gebundenen Phenylrings kam und sich die biscyclometallierte Verbindung **145** bildete. Der Versuch wurde nochmals wiederholt, allerdings wurde diesmal KOtBu als Base verwendet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte durch das Signal bei $\delta_{\text{P}} = 71.0$ ppm wieder einen selektiven, nur diesmal völlig anderen Reaktionsverlauf an. Im ^1H -NMR-Spektrum waren nun keine diastereotopen Phenylgruppen beobachtbar. Darüber hinaus konnte kein Signal gefunden werden, das für ein Brückenwasserstoffatom sprechen würde. Dies alles ließ darauf schließen, dass durch die Umsetzung mit KOtBu selektiv der Ruthenium-Carbenkomplex **146** synthetisiert werden konnte. Leider konnte bislang kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zur Identifizierung des zentralen Kohlenstoffatoms aufgenommen werden.



Schema 3.3.10. Synthese der Ruthenium-Komplexe **145** und **146**.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass durch die Wahl der Base verschiedene Reaktionsverläufe bei der Umsetzung des Ruthenium-Komplexes **144** zu beobachten sind. Bisher wurden dazu aber nur NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Isolierung der einzelnen Verbindungen und deren strukturelle Aufklärung stehen noch aus. Interessanterweise wird bei der Umsetzung der ähnlichen Palladium-Komplexe mit unterschiedlichen Basen immer nur die Reaktion zu den cyclometallierten Komplexen beobachtet.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Doktorarbeit war die **Stabilisierung und Isolierung** von Alkalimetall-Carbenoiden sowie die **Entwicklung neuer Anwendungsgebiete** dieser Verbindungen. Dabei konzentrierte sich der erste Teil auf die thermische Stabilität und die Kontrolle der Reaktivität dieser Verbindungen, während der zweite Teil die Stabilitäts-Reaktivitäts-Beziehung der Verbindungsklasse beinhaltet.

Stabilität von M/X-Carbenoiden

Ein Schwerpunkt lag dabei auf der Synthese, den Eigenschaften und der Reaktivität Silyl-substituierter Carbenoide. Diese wurden durch Deprotonierung der Fluor- und Chlorvorstufen mit einer geeigneten Alkalimetall-Basis zunächst *in situ* erzeugt (Abb. 4.1), da sie trotz stabilisierender Gruppen thermisch instabil waren und sich meist bei Temperaturen über -40 °C zersetzten. Durch die Einführung der Thiophosphoryl- und Silylgruppe konnten erstmals systematische Studien zu den **Eigenschaften und Stabilitäten der Carbenoide mit unterschiedlichen M/X-Kombinationen** durchgeführt werden. Hierbei gelang es neben dem Einfluss der Abgangsgruppe auch den Einfluss der unterschiedlichen Alkalimetalle zu untersuchen, welcher in der Literatur bisher nahezu unbeachtet geblieben war.

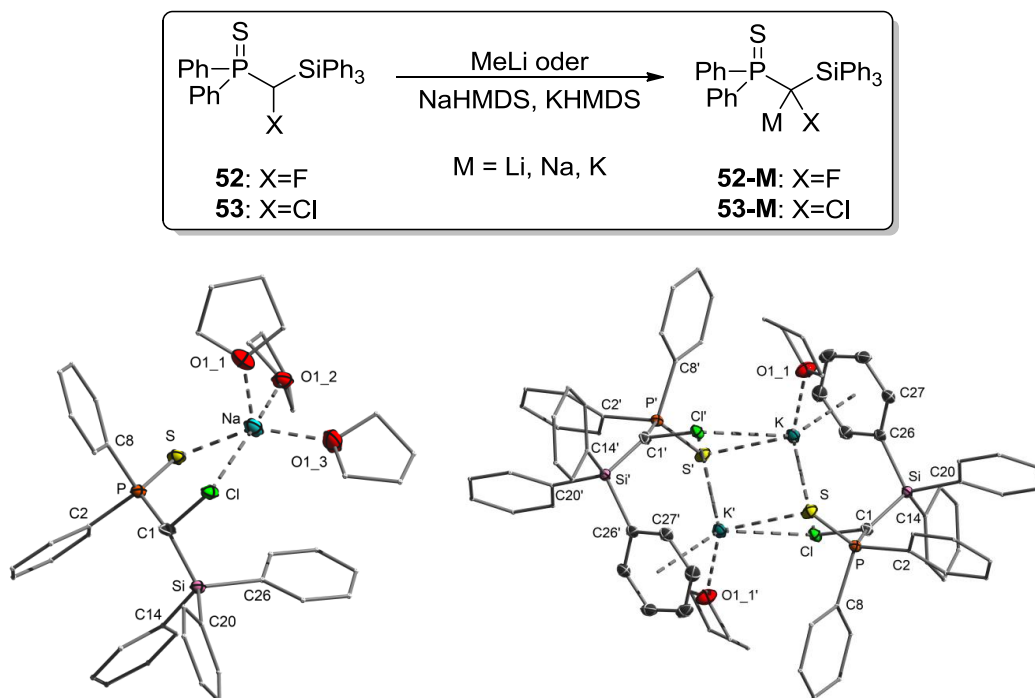


Abb. 4.1. (oben) Synthese von **52-M** und **53-M**; (unten) Molekülstrukturen der Carbenoide **53-Na** und **53-K** im Festkörper.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte die erfolgreiche Synthese der Fluor- bzw. Chlor-Carbenoide **52-M** und **53-M** (mit M = Li, Na, K) nachgewiesen werden. Diese zeigten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur eine geringe Verschiebung verglichen mit den protonierten Vorstufen, allerdings bestätigte das Fehlen des Signals für das Brückenwasserstoffatom im ^1H -NMR-Spektrum die erfolgreiche Synthese der Verbindungen. Das Signal des carbenoiden Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte bei den Chlor-Carbenoiden nur eine geringe Änderung verglichen mit der protonierten Ausgangsverbindung. Die um etwa 35 Hz **erhöhte $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante** ließ jedoch auf einen erhöhten s-Charakter der P–C-Bindung und damit auf ein **sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom** schließen. Durch VT-NMR-Messungen konnte die thermische Instabilität der Carbenoide bestätigt und die genauen Zersetzungstemperaturen bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass **53-Li** mit einer Zersetzungstemperatur von $T_{\text{D}} = 0\text{ °C}$ thermisch am instabilsten ist. Durch das Ersetzen von Lithium durch Natrium konnte die Stabilität des Carbenoids drastisch erhöht werden, was sich in einer Zersetzungstemperatur von $T_{\text{D}} = 30\text{ °C}$ widerspiegelt. Diese Beobachtung ist **entgegen des Trends der Stabilität** von einfachen Alkalimetallorganen und hebt die Besonderheit der Alkalimetall-Carbenoide hervor. Es konnte dabei auch gezeigt werden, dass durch Kalium keine weitere Stabilisierung erzielt werden konnte. Allgemein ähneln sich die beobachteten Natrium- und Kalium-Carbenoide **53-Na** und **53-K** sowohl in ihrer thermischen Stabilität als auch in ihren NMR-spektroskopischen Eigenschaften. **53-Na** und **53-K** konnten – im Gegensatz zur Lithiumverbindung – in sehr guten Ausbeuten als gelbe Feststoffe isoliert und kristallographisch untersucht werden (Abb. 4.1). Damit stellen **53-Na** und **53-K** die **ersten isolierten Carbenoide der schweren Alkalimetalle** dar. **53-Na** bildet ein Monomer, **53-K** ein zentrosymmetrisches Dimer im Festkörper. Beide Carbenoide bilden sogenannte Carben-Donor-Komplexe mit einem M–Cl-Kontakt, aber keinerlei Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem carbenoiden Kohlenstoffatom aus. Die beobachtete **C1–Cl-Bindungsverlängerung** um $\Delta d = 0.05\text{ Å}$ (**53-Na**) bzw. $\Delta d = 0.03\text{ Å}$ (**53-K**) bestätigt die erhöhte Polarisierung der C1–Cl-Bindung, was typisch für den carbenoiden Charakter ist. Durch elektrostatische Wechselwirkungen und negativer Hyperkonjugation wird die negative Ladung am carbenoiden Kohlenstoff stabilisiert, was sich in einer Verlängerung der C1–P- bzw. C1–Si-Bindung und einer Verkürzung der P–S-Bindung äußert. Die erhöhte Stabilität von **53-Na** und **53-K** verglichen mit der Lithiumverbindung wurde auf die **erhöhte Polarität**, geringere Lewis-Acidität und den **erhöhten ionischen Charakter** der M–C-Wechselwirkung zurückgeführt. Diese Vermutung führte zur Annahme, dass eine Manipulation der M–C-Wechselwirkung die Möglichkeit bietet, die Stabilität von Carbenoiden zu kontrollieren. Durch die Koordination starker Donorliganden wie 12-Krone-4 im Fall von Lithium bzw. 18-Krone-6 für Kalium konnten die entsprechenden Carbenoide synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Dabei bildeten sich durch die Koordination des Kronenethers separierte Ionenpaare im Festkörper, was zur gewünschten thermischen Stabilisierung führte. So zeigte **53-Li**·(12-Krone-4)₂ eine erhöhte Zersetzungstemperatur von $T_{\text{D}} = 20\text{ °C}$ im Vergleich zum THF-Addukt [(**53-K**)₂·(18-Krone-6)]: $T_{\text{D}} = 40\text{ °C}$].

Die für die Chlor-Carbenoide **53-M** durchgeführten Untersuchungen wurden im Anschluss auf die Fluor-Carbenoide **52-M** erweitert. Dabei belegten NMR-spektroskopische Studien die

erwartungsgemäß **geringere thermische Stabilität** der Fluor-Systeme. Im Fall von **52-Li** konnte eine Zersetzungstemperatur von $T_D = -70\text{ °C}$ bestimmt werden, während sich **52-Na** und **52-K** mit Zersetzungstemperaturen von $T_D = 10\text{ °C}$ (**52-Na**) bzw. 30 °C (**52-K**) – analog zu den Chlor-Carbenoiden – als thermisch deutlich stabiler erwiesen. Das carbenoide Kohlenstoffatom erfährt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine für **Carbenoide typische Tieffeldverschiebung** im Vergleich zur protonierten Vorstufe. Diese fällt im Fall von **52-Li** ($\Delta\delta_C = 33\text{ ppm}$) etwas größer aus als für **52-Na** ($\Delta\delta_C = 32\text{ ppm}$) bzw. **52-K** ($\Delta\delta_C = 30\text{ ppm}$).

Neben der Bestimmung der Zersetzungstemperatur der Carbenoide gelang es ebenfalls, die **Zersetzungsprodukte** der M/Cl- und M/F-Carbenoide aufzuklären und zu charakterisieren. So konnte gezeigt werden, dass sich die Chlor-Carbenoide selektiv zur sesselartigen Verbindung **57** zersetzen (Abb. 4.2). Bei den Fluor-Carbenoiden **52-M** kommt es hingegen zur Bildung unterschiedlicher Verbindungen. Diese werden jedoch vermutlich alle über das Thioketon-Intermediat **TK** gebildet, das durch Wanderung des Schwefels der Thiophosphorylgruppe zum carbenoiden Kohlenstoffatom entsteht und durch Abfangreaktion mit Methyllithium zum lithiierten Thioether **60** nachgewiesen werden konnte. In **Abhängigkeit vom Metall** und Abgangsgruppe werden anschließend unterschiedliche Reaktionswege durchlaufen. Gemäß des HSAB-Konzepts erfolgt im Fall des Lithium-Carbenoids der Angriff am Schwefelatom des Thioketons, wobei die zyklische Verbindung **57** gebildet wird. Beim weicheren Kalium-Carbenoid **52-K** kommt es selektiv zur Bildung des Thioenolats **65**, während für **52-Na** ein Gemisch aus **57** und **65** beobachtet wird.

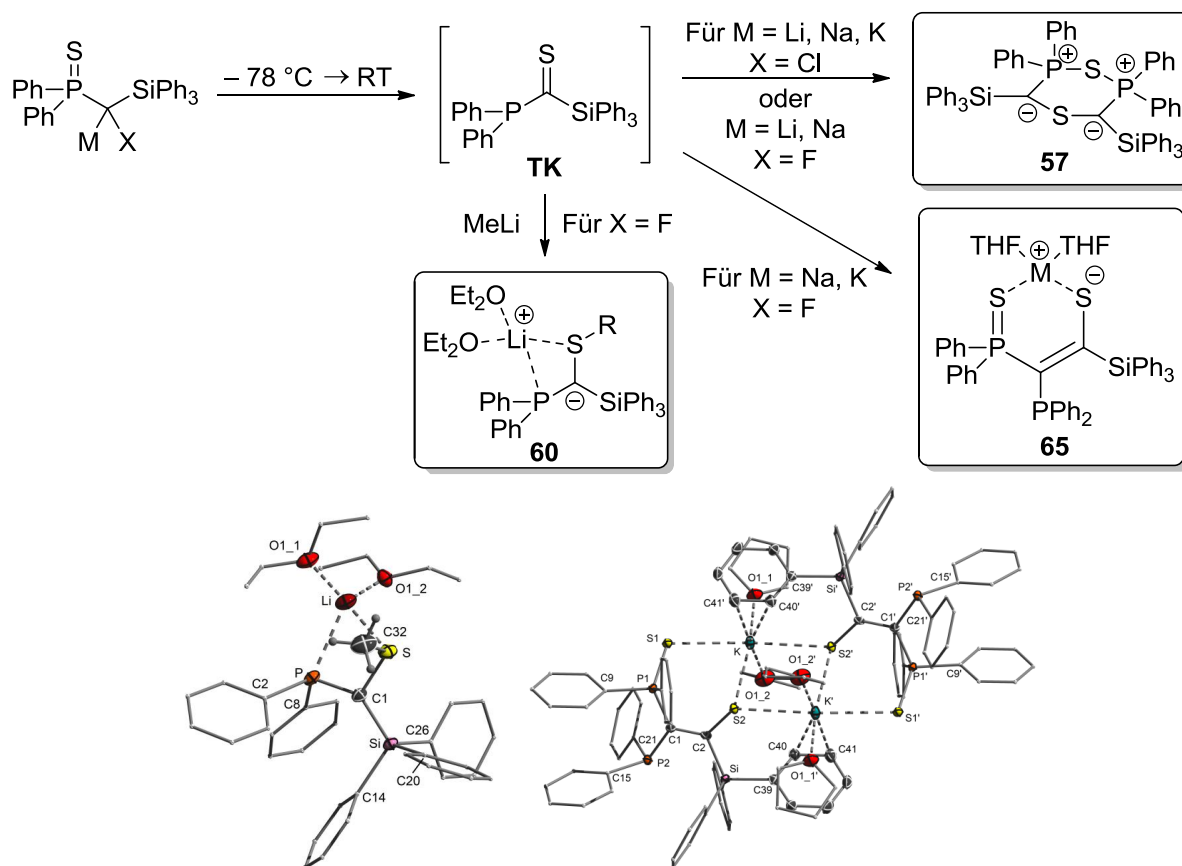


Abb. 4.2. (oben) Zersetzungsreaktionen der M/X-Carbenoide **52-M** und **53-M**; (unten) Molekülstrukturen der Verbindungen **60** und **65** im Festkörper.

Die zu **52** analogen bromierten und iodierten Ausgangsverbindungen eigneten sich nicht zur Darstellung von Carbenoiden. Hier gelang es nicht durch Deprotonierung die Carbenoide zu synthetisieren.

Le Floch und Mitarbeiter konnten bereits 2007 zeigen, dass durch eine zweite stabilisierende Thiophosphorylgruppe das Li/Cl-Carbenoid **14** bis zu einer Temperatur von 60 °C keine Zersetzungsreaktionen zeigt. Basierend auf diesen Überlegungen wurden – analog zu den Silyl-substituierten Carbenoiden – der Einfluss der unterschiedlichen Alkalimetalle und Halogene auf die Eigenschaften und die Stabilität der entsprechenden Carbenoide untersucht. Zur Darstellung der Carbenoide wurden die protonierten Vorstufen **69-71** mit einem leichten Überschuss an Alkalimetallhexamethyldisilazan umgesetzt. Die Fluor-Carbenoide **69-M** zeigten dabei wieder die für Carbenoide **typische Tieffeldverschiebung** des carbenoiden Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verglichen mit der protonierten Vorstufe. Im Fall der Chlor- und Brom-Carbenoide **70-M** bzw. **71-M** sind ähnliche Signalverschiebungen zu beobachten, allerdings fallen diese **schwächer** aus. Erneut sind starke spektroskopische Ähnlichkeiten zwischen den Natrium- und Kalium-Vertretern festzustellen, während die Lithium-Carbenoide eine gewisse Ausnahmestellung einnehmen.

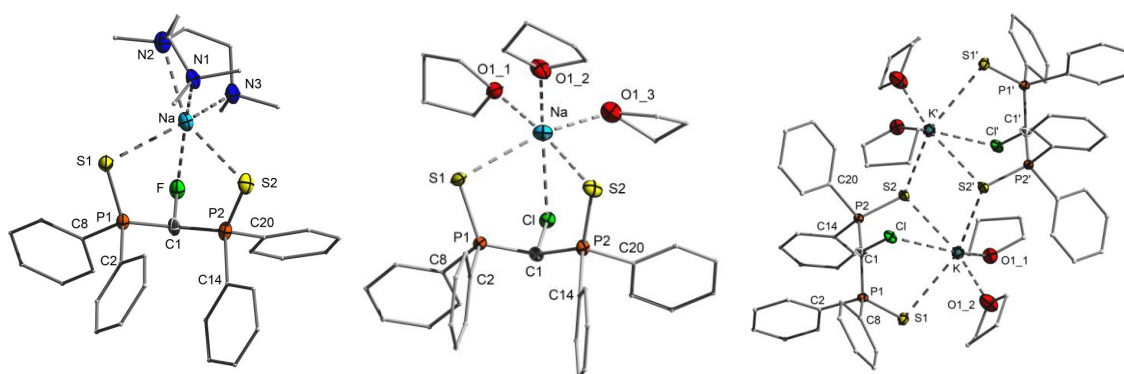
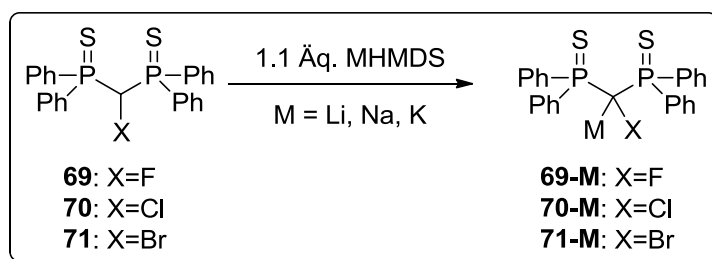


Abb. 4.3. (oben) Synthese von **69-M**, **70-M** und **71-M**; (unten) Molekülstrukturen der Bis(thiophosphoryl)-substituierten Carbenoide **69-Na**·PMDTA, **70-Na** und **70-K** im Festkörper.

Durch VT-NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass alle Carbenoide bis Temperaturen von 60 °C keine Zersetzungsreaktionen eingehen. So gelang es, alle Carbenoide als gelbe Feststoffe zu isolieren. Einzig das Li/F-Carbenoid erwies sich bei Raumtemperatur als instabil und wies eine Zersetzungstemperatur von $T_D = 0$ °C auf. Damit ist es das **bis heute stabilste Li/F-Carbenoid** das in der Literatur bekannt ist. Durch röntgenkristallographische Untersuchungen

konnten alle Chlor- bzw. Brom-Carbenoide **70-M** bzw. **71-M** strukturell charakterisiert werden. Dabei ist es gelungen, zusätzlich zu den bereits bekannten Strukturen schwerer Alkalimetall-Carbenoide, einige Metall-Halogen-Kombinationen **erstmalig strukturell** zu charakterisieren. Durch den Zusatz von PMDTA gelang es auch das **erste Na/F-Carbenoid** zu charakterisieren. Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch einige Vertreter der neuen Strukturen. Auffällig ist dabei, dass in Abhängigkeit des Metalls ähnliche Strukturen erhalten wurden. So bilden die Kalium-Vertreter **70-K** und **71-K** wieder ein zentrosymmetrisches Dimer aus, während die Natrium-Vertreter **69-Na**·PMDTA, **70-Na**, **71-Na** und **71-Li** als Monomere vorliegen. Bei den beschriebenen Carbenoiden ist nur bei **69-Na**·PMDTA und **70-Na** die für Carbenoide typische C1–X-Bindungsverlängerung beobachtbar, was auf deren erhöhten carbenoiden Charakter im Vergleich mit den anderen Systemen schließen lässt.

Zusammenfassend lässt sich folgender allgemeiner Trend formulieren: Der carbenoide Charakter **fällt** in der Gruppe der Halogene **von F zu I** und in der Gruppe der Alkalimetalle gemäß **Li > Na ≥ K**. Die thermische Stabilität zeigt gleichzeitig einen inversen Trend (Abb. 4.4).

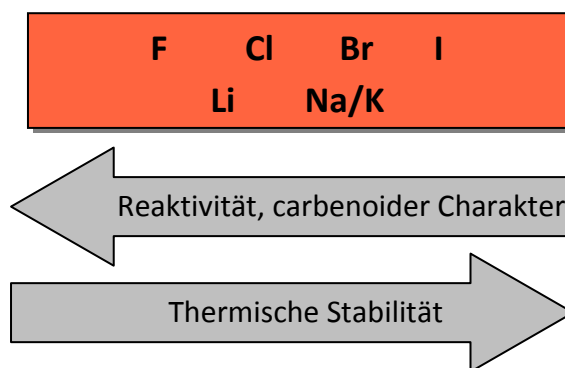


Abb. 4.4. Tendenzen in den Eigenschaften von Carbenoiden.

Reaktivität und Anwendung

Nachdem die Carbenoide auf ihre Stabilitäten, NMR-spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften untersucht wurden, stand in weiteren Studien die Reaktivität der Carbenoide im Vordergrund. Hierbei lag der Fokus vor allem auf **E–H-Bindungsaktivierungsreaktionen**, da es bislang nur wenige Beispiele für Carbenoide mit Hauptgruppenelementverbindungen gibt. Zunächst sollte die Reaktivität von **53-Li** gegenüber Boranen untersucht werden. Hierbei kommt es zur selektiven Bildung des **Lithiumborats 79** (Abb. 4.5). An das ehemalige carbenoide Kohlenstoffatom ist dabei eine BH_3 -Einheit und ein weiteres Wasserstoffatom gebunden. Durch theoretische und experimentelle Untersuchungen konnte der Reaktionsmechanismus zu **79** aufgeklärt werden, der als **schrittweise B–H-Aktivierung** beschrieben werden kann. So kommt es zunächst zur Boratbildung und anschließend zum Cl/H-Austausch mit Hilfe eines weiteren Boran-Moleküls. Dies konnte durch Deuterierungsexperimente mit BD_3 ·THF experimentell bestätigt werden. Die Lithiumboratbildung zeigte sich dabei abhängig von der Stabilität der Lewis-Basen-Addukte, da mit den stabileren Amin- bzw. Phosphan-Boran-Addukten keine Umsetzung zu **79** beobachtet werden konnte.

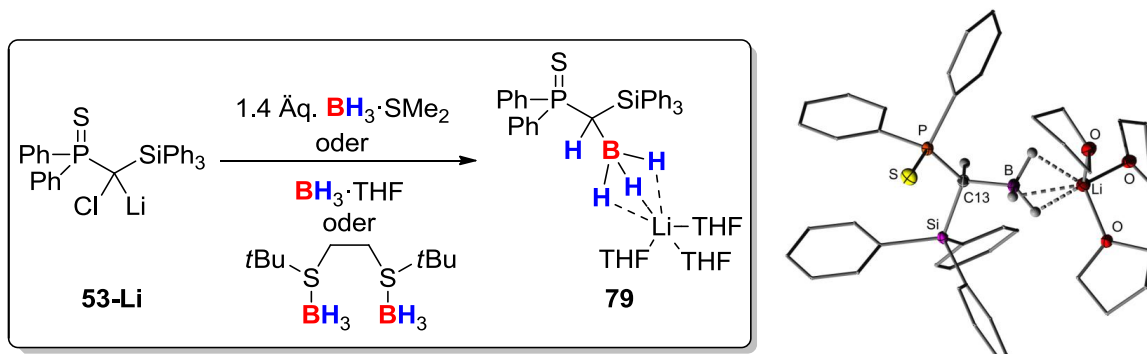


Abb. 4.5. (links) B–H-Aktivierung durch Carbenoid **53-Li**; (rechts) Molekülstruktur des Lithiumborats **79** im Festkörper.

Im nächsten Schritt wurde die Reaktivität gegenüber Phosphanen getestet. Dabei kam es interessanterweise nicht zu einer analogen P–H-Bindungsaktivierung, sondern vielmehr zu einer **Dehydrokupplung** der sekundären Arylphosphanen zu den entsprechenden Diphosphanen unter Bildung der zweifach protonierten Vorstufe (Abb. 4.6). Diese Reaktion ist bisher einzigartig in der Chemie der Carbenoide und hebt deren großes Potenzial für weitere Anwendungen hervor. Das entwickelte Syntheseprotokoll stellt eine sehr **selektive und effektive** Methode dar, Phosphanen zu Diphosphanen zu koppeln. Es war so möglich die Diphosphanen nach der Abtrennung der zweifach protonierten Vorstufe, die anschließend recycelt werden kann, in sehr guten Ausbeuten von über 90% zu isolieren. Dabei erlaubte das Syntheseprotokoll die Gegenwart **funktionaler Gruppen**, z.B. Methoxy-, Dimethylamino- oder Trifluoromethyl-Substituenten. Überraschenderweise zeigten die Umsetzungen der Lithium-Carbenoide mit Chlorsubstituierten Arylphosphanen keinerlei Substitutionsreaktionen am Aromaten sondern führten ebenfalls selektiv zu den Diphosphanen. Einzig das sterisch anspruchsvolle sekundäre Arylphosphan Mes_2PH oder aliphatische Phosphanen wie $t\text{Bu}_2\text{PH}$ oder Cy_2PH eigneten sich nicht zur Dehydrokupplung. Im Fall des 3,5-Dichlorsubstituierten Phosphans war es möglich neben dem Diphosphan das entsprechende **P–H-Aktivierungsprodukt** zu beobachten und in einer Ausbeute von 22% zu isolieren. Diese Aktivierung zeigte sich abhängig von der Konzentration der Reaktionslösung und konnte durch hohe Verdünnung unterdrückt werden.

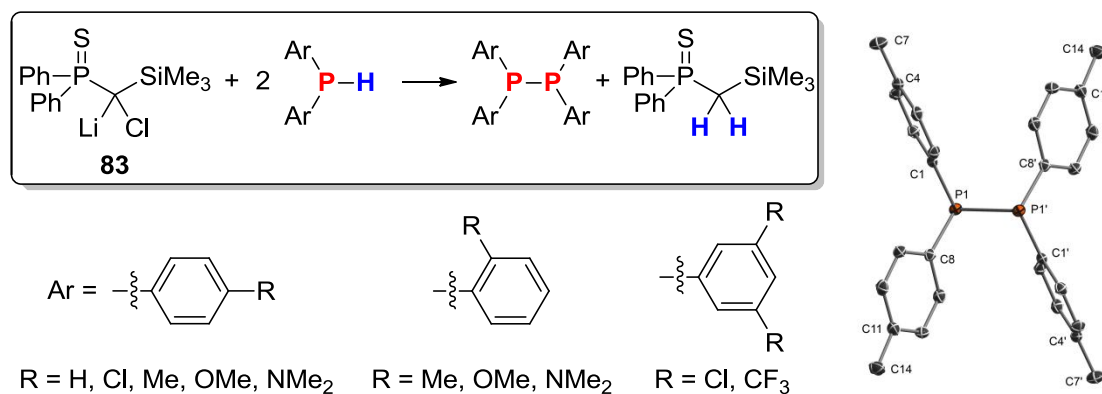


Abb. 4.6. (links) Carbenoid-vermittelte Dehydrokupplung von Ar_2PH ; (rechts) Molekülstruktur von $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{P}_2$ im Festkörper.

Bemerkenswerterweise zeigten quantenchemische Studien, dass die einfachen und nicht-stabilisierten Carbenoide, wie beispielsweise **LiC(H)Cl₂**, **nicht für die Dehydrokupplung** von Phosphanen geeignet sind und eine ausreichende elektronische Stabilisierung für selektive Umsätze erforderlich ist. So ist zwar im Experiment für alle untersuchten Carbenoide die Diphosphan-Bildung beobachtbar, allerdings für ungestabilisierte Systeme nur als Nebenreaktion. Mechanistische Studien zeigten, dass der erste Schritt der Reaktion die **Deprotonierung des Phosphans** und die Bildung einer Phosphid-Spezies ist. Dieser Schritt ist im Fall der stabilisierten Carbenoide bevorzugt. Bei den nicht-stabilisierten Carbenoiden stellt die Bildung des Carbens unter Salzeliminierung den ersten Reaktionsschritt dar, was im Anschluss zu unselektiven Folgereaktionen führt.

Die synthetisierten Diphosphate besitzen großes Potenzial für weitere Anwendungen, beispielsweise als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse. Basierend auf diesen Überlegungen wurden in anfänglichen Studien die Diphosphate an Gold(I)-Fragmente koordiniert (Abb. 4.7). Es gelang dabei die **Diphosphan-Bisgold-Komplexe** in nahezu quantitativen Ausbeuten als farblose Feststoffe zu isolieren und mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und hochaufgelöster Massenspektrometrie zu charakterisieren. Einzig die Chlor-substituierten Diphosphate zeigten nach der Zugabe von Gold(I) bereits Kupplungsreaktionen mit sich selbst. Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigten, dass die beiden Gold-Zentren eine **trans-Stellung** zueinander einnehmen, in der **keine intramolekulare Au...Au-Wechselwirkung** beobachtet werden konnte. Auch in der Kristallpackung zeigte sich, dass die Bildung der Festkörperstrukturen von **C-H...X- und π ... π -Wechselwirkungen dominiert** wird. Studien zum Einsatz in der Katalyse stehen noch aus. Da die Komplexe in allen geläufigen Lösungsmitteln schwer löslich sind, besteht weiter Optimierungsbedarf, um die Löslichkeit, z.B. durch Einführung von Alkylgruppen, zu erhöhen.

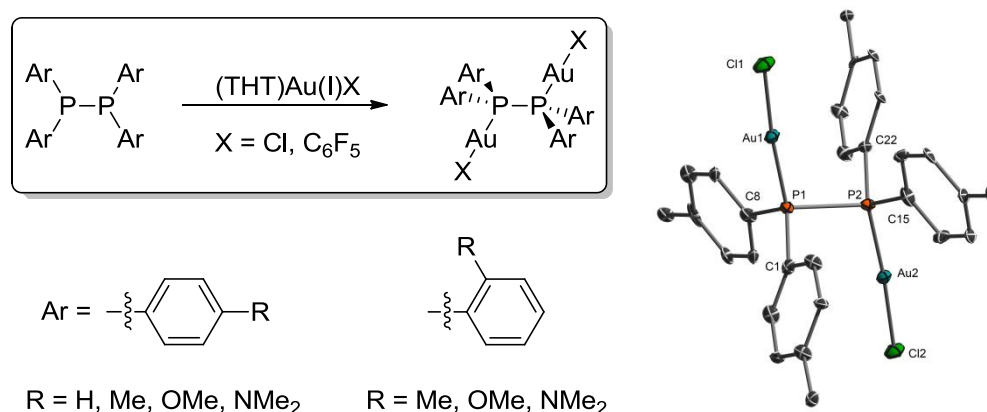
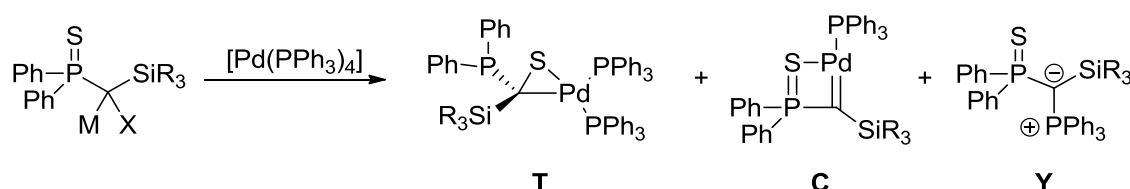


Abb. 4.7. (links) Syntheseweg zu Diphosphan-Bisgold-Komplexen; (rechts) Molekülstruktur des Bisgold-Komplexes von (p-C₆H₄Me)₂P₂ im Festkörper.

Neben der einzigartigen Reaktivität Silyl-substituierter Carbenoide gegenüber elementorganischen Verbindungen wie Boranen oder Phosphanen wurde auch die Reaktivität gegenüber späten **Übergangsmetallkomplexen**, hier exemplarisch [Pd(PPh₃)₄] untersucht. Ziel

sollte es sein mit Carbenoiden als selektiven **Carbentansferreagenzien** Zugang zu Carbenkomplexen zu erhalten, die schwer über alternative Routen zugänglich sind. Bei Verwendung der Silyl-substituierten Systeme kam es dabei jedoch zunächst nicht zur selektiven Synthese des Carbenkomplexes **C**, sondern vielmehr zu **Produktgemischen** aus Thioketonkomplex **T** und Carbenkomplex **C**. Die Verhältnisse erwiesen sich jedoch als abhängig vom Metall, Halogen und der Silylgruppe des Carbenoids sowie von der Reaktionstemperatur. Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht. Je tiefer die Temperatur und je größer die Substituenten der Silylgruppe desto mehr Carbenkomplexbildung kann beobachtet werden. Theoretische Berechnungen der Trimethylsilyl- bzw. Triphenylsilyl-Systeme konnten die experimentellen Befunde bestätigen. Der **Thioketonkomplex T stellt so das thermodynamisch** stabilere Produkt dar, während der **Carbenkomplex C kinetisch** bevorzugt ist. Erfreulicherweise gelingt bei Verwendung der im Vergleich zum Lithiumsystem stabileren Natrium- bzw. Kalium-Carbenoide die selektive Synthese des Palladium-Carbenkomplexes **C** (Einträge 3 und 4). Durch die Stabilisierung des Li/Cl-Carbenoids durch Kronenether kann ebenfalls die Carbenkomplexbildung forciert werden (Eintrag 5). **Je stabiler die Carbenoide, desto selektiver wird der Carbenkomplex C** gebildet. Das zeigt auch die Reaktion des sehr reaktiven Li/F-Carbenoids, das vollständig zum Thioketonkomplex **T** reagiert (Eintrag 11). Bei den Kalium-Carbenoiden der sterisch anspruchsloseren Silyl-Systeme tritt noch ein weiteres Reaktionsprodukt auf, das als das Ylid **Y** identifiziert wurde. Dieses tritt auch bei Kristallisationsversuchen des Carbenkomplexes auf und wurde röntgenkristallographisch untersucht.

Tabelle 4.1. Reaktivität unterschiedlicher Silyl-substituierter Carbenoide gegenüber $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$.



Eintrag	Metall	Halogen	Silylgruppe	Temperatur	Thioketonkomplex [%] ^a	Carbenkomplex [%] ^a	Ylid [%] ^a
1	Li	Cl	SiPh ₃	RT	80	20	-
2	Li	Cl	SiPh ₃	-78 °C	48	52	-
3	Na	Cl	SiPh ₃	RT	-	>99	-
4	K	Cl	SiPh ₃	RT	-	>99	-
5	Li·(12-Krone-4)	Cl	SiPh ₃	RT	-	93	-
6	K·(18-Krone-6)	Cl	SiPh ₃	RT	-	75	25
7	K	Cl	SiMePh ₂	-40 °C	-	71	29
8	K	Cl	SiMe ₂ Ph	-40 °C	-	43	57
9	K	Cl	SiMe ₃	-10 °C	70	30	-
10	K	Cl	SiMe ₃	-40 °C	40	33	26
11	Li	F	SiPh ₃	-78 °C	>99	-	-

[a] Verhältnis der Produkte durch ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Trotz selektiver Synthese des Carbenkomplexes **119** erwies sich die **Aufreinigung als problematisch**, da das gebildete Triphenylphosphan vermutlich aufgrund der Koordination an das Metallsalz schwer abgetrennt werden konnte. Überraschenderweise zeigte sich beim Erwärmen des Gemisches auf 80 °C die Bildung einer neuen Verbindung, die als Diphosphanphosphonium-Komplex **121** identifiziert wurde. Dieser konnte mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen und hochauflöser Massenspektrometrie charakterisiert werden. Studien zur Strukturanalyse und zur Reaktivität stehen hier allerdings noch aus.

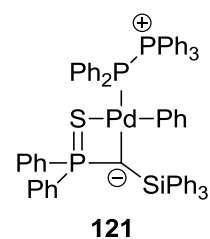


Abb.4.8. Diphosphanphosphonium-Verbindung **121**.

Da der Carbenkomplex zunächst nicht selektiv dargestellt werden konnte, wurde eine alternative Syntheseroute entwickelt. Diese beinhaltete die **oxidative Addition** der halogenierten Liganden an das Übergangsmetall und anschließende Dehydrohalogenierung. Hierzu wurden analog Abbildung 4.9 zuerst die Palladium-Komplexe in einer oxidativen Additionsreaktion synthetisiert. Dabei gelang es sowohl unterschiedliche Halogenatome als auch unterschiedliche Silyl-Reste in der Synthese der Palladium-Komplexe zu etablieren. Die luftstabilen Verbindungen **129-134** konnten in moderaten bis guten Ausbeuten (52-91%) als gelbe Feststoffe isoliert und durch Multikern-NMR-Spektroskopie, hochauflöste Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Sie besitzen in allen Fällen das sehr ähnliche Strukturmotiv eines nahezu quadratisch-planar koordinierten Palladiumatoms. Zur Dehydrohalogenierung wurden die Komplexe **129-134** mit verschiedenen Basen umgesetzt. Mit Hilfe der Alkalimetallhexamethyldisilazan-Basen gelang die gewünschte **HX-Eliminierung**, jedoch nicht unter Bildung des Carbenkomplexes, sondern **biscyclo-metallierter Produkte**. Beim Triphenylsilyl-substituierten System **129** konnte nach der Aufarbeitung Verbindung **135** isoliert werden, bei der ein an das Siliciumatom gebundener Phenylring metalliert wurde. Bei den Methyl-substituierten Vertretern **131** und **133** fand hingegen selektiv die Metallierung einer Methylgruppe unter Ausbildung ungewöhnlicher Palladacyclobutane statt. Dies konnte im Fall von **137** eindeutig durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 4.9).

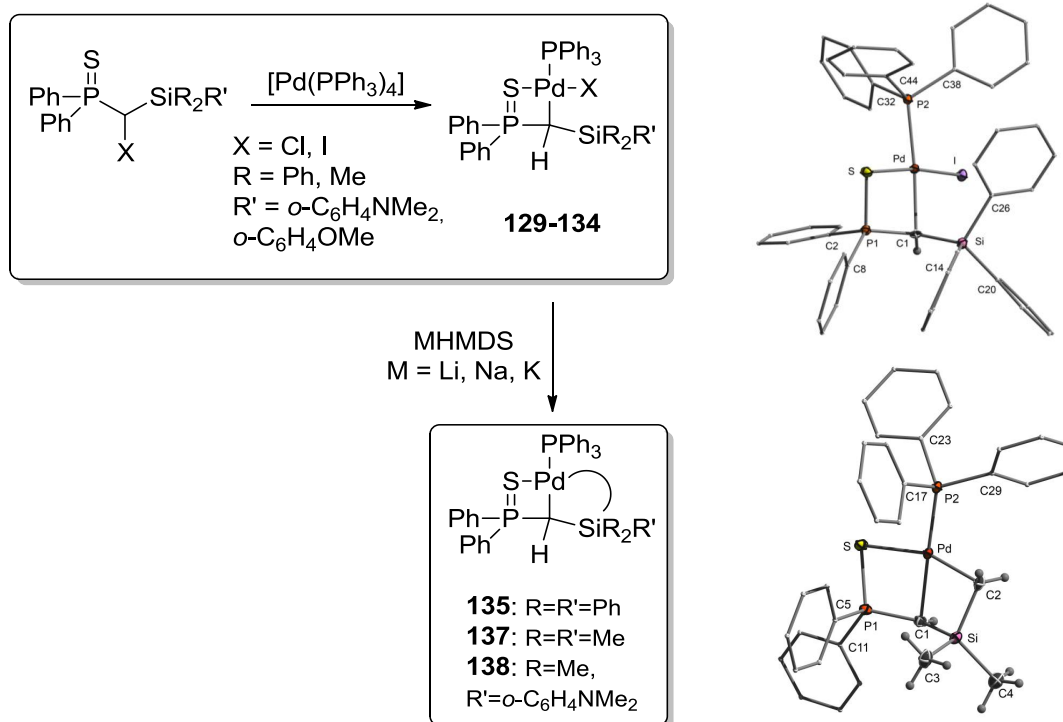
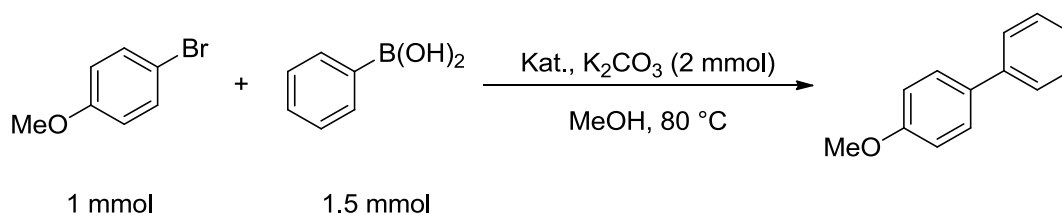


Abb. 4.9. (links) Syntheseweg zu den Palladium-Komplexen **129-138**; (rechts) Molekülstrukturen der Palladium-Komplexe **130** und **137** im Festkörper.

Da cyclometallierte Palladium-Komplexe als effektive Katalysatoren in C–C-Knüpfungsreaktionen eingesetzt werden, sollte auch das Potenzial der synthetisierten Komplexe getestet werden. Dabei zeigte sich, dass alle Komplexe eine **höhere Aktivität** als $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in der Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Bromanisol mit Phenylboronsäure aufweisen. Aus Tabelle 4.2 wird aber auch ersichtlich, dass die zweite Cyclisierung einen negativen Effekt auf die Aktivität hat. Verbindung **129**, das Produkt der einfachen oxidativen Addition, zeigte bereits nach vier Stunden nahezu vollständigen Umsatz. Dabei konnten TON's von etwa 17000 bei nahezu gleichbleibendem Umsatz erzielt werden (Eintrag 5).

Tabelle 4.2. Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung von 4-Bromanisol und Phenylboronsäure.

Eintrag	Katalysator	Katalysator-Ladung [mol %]	Reaktionszeit [h]	NMR-Ausbeute [%] ^a
1	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.5	2	25
2	129	0.5	1.75	79
3	129	0.5	4	95
4	129	0.5	8	98
5	129	0.005	3	85
6	137	0.5	4	71
7	137	0.5	8	87
8	137	0.5	10	92
9	135	0.5	8	92

[a] Ausbeuten bestimmt durch NMR-Spektroskopie bezogen auf 4-Bromanisol.

Insgesamt konnten in dieser Doktorarbeit zahlreiche neue Erkenntnisse im Bereich der Carbenoidchemie erarbeitet werden. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Anhand von Silyl- und Thiophosphoryl-stabilisierter Carbenoide konnte erstmals systematisch der Einfluss der **M/X-Kombination auf die Stabilität und Reaktivität** von Carbenoiden untersucht werden.
- Erstmals konnten **Na- und K-Carbenoide isoliert und strukturell** charakterisiert werden.
- Mit Hilfe der Stabilisierung konnten neue Anwendungsgebiete im Bereich der elementorganischen Chemie erschlossen werden, darunter die **B–H-Bindungsaktivierung** am carbenoiden Kohlenstoffatom und die **Kupplung** von Phosphanen.
- Beim Einsatz von Carbenoiden als **Carbentransferreagenzien** zur Darstellung ungewöhnlicher Carbenkomplexe konnte gezeigt werden, dass Selektivitäten von zahlreichen Faktoren abhängen und beeinflusst werden können.

Mit diesen Studien konnte folglich ein Kreis von der Stabilisierung und Isolierung der normalerweise hochreaktiven Carbenoide zu deren Anwendungen geschlossen werden. Die Studien zeigen zudem das Potenzial dieser Verbindungsklasse und lassen vermuten, dass durch ein weiteres Einstellen von Stabilität und Reaktivität noch bisher unbekannte Reaktionsmuster ermöglicht werden können.

4 Summary and Outlook

The present PhD thesis focussed on the **stabilization and isolation** of alkali metal carbenoids as well as the **development of new applications** of these compounds. Thereby, the first part concentrated on the thermal stability and a control of reactivity of these species, while the second part involved the establishment of stability-reactivity relationship with focus on new reactivity patterns:

Stability of M/X carbenoids

Special focus was set on the synthesis, properties and reactivities of silyl substituted carbenoids. At first, these compounds were generated *in situ* by deprotonation of the fluorinated and chlorinated precursors with suitable alkali metal bases (Fig. 4.1). By means of the introduction of a thiophosphoryl and silyl group it was for the first time possible to systematically study the **properties and stabilities of carbenoids with different M/X combinations**. Besides the influence of the leaving group, also the impact of different alkali metals – which had almost been neglected in carbenoid chemistry so far – were investigated.

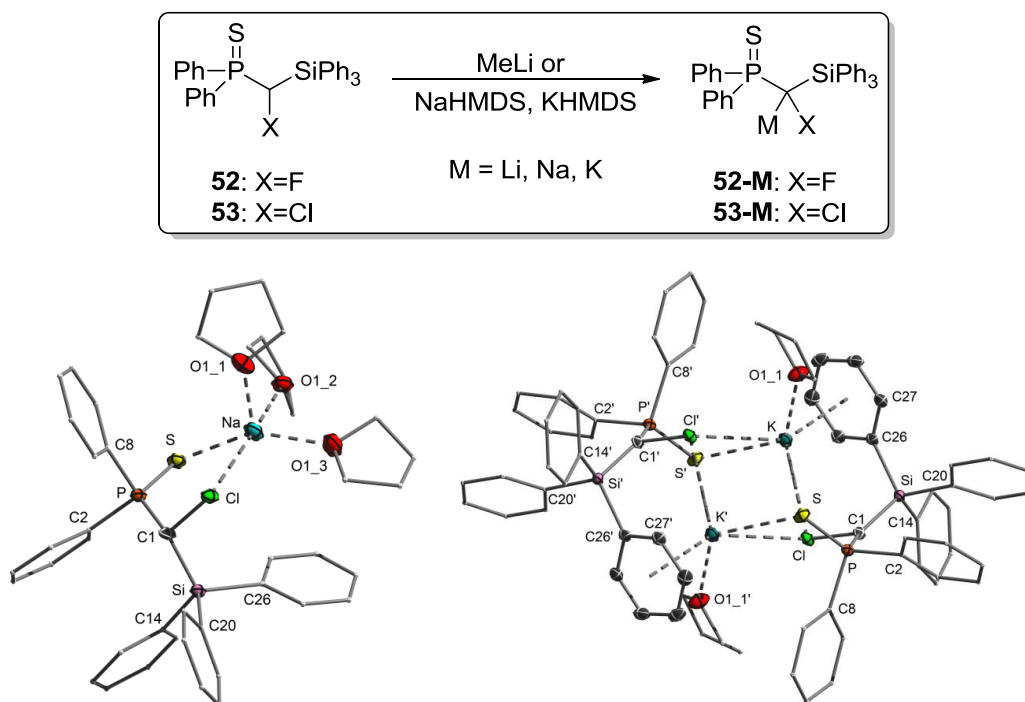


Fig. 4.1. (top) Synthesis of **52-M** and **53-M**; (bottom) molecular structures of carbenoids **53-Na** and **53-K** in the solid state.

NMR spectroscopic studies allowed the determination of the thermal stability and the decomposition temperature of the fluorinated and chlorinated carbenoids **52-M** and **53-M** (M =

Li, Na, K). In case of the M/Cl systems, the signal of the carbenoid carbon atom in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum showed only a slight shift compared with the protonated precursors. However, the **increased $^1J_{\text{CP}}$ -coupling constant** suggested a higher s character of the P–C bond and therefore a **sp^2 hybridized carbon atom**. VT NMR measurements showed **53-Li** to be the least stable system with a decomposition temperature of $T_{\text{D}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$. Substitution of lithium by sodium resulted in a dramatical increase of stability, which was reflected in a decomposition temperature of $T_{\text{D}} = 30\text{ }^\circ\text{C}$. This observation **contrasts the typical trend of the stability** of simple alkali metal organyls and highlights the special features of alkali metal carbenoids. No further stabilization was observed for the potassium compound. In general, the sodium and potassium carbenoids **53-Na** and **53-K** are similar in both their thermal stability and their NMR spectroscopic properties. Contrary to the lithium compound, **53-Na** and **53-K** could be isolated as yellow solids in high yields (96% and 91%) and could be investigated by X-ray diffraction analyses. Thereby, **53-Na** and **53-K** represent the **first isolated carbenoids of the heavy alkali metals**. **53-Na** forms a monomer and **53-K** forms a centrosymmetric dimer in the solid state. Both carbenoids form so-called carbene donor complexes with a M–Cl contact, but no interaction between the metal and the carbenoid carbon atom. The observed **elongation of the C1–Cl bond** by $\Delta d = 0.05\text{ \AA}$ (**53-Na**) and $\Delta d = 0.03\text{ \AA}$ (**53-K**), respectively, confirms the increased polarization of the C1–Cl bond, which is typical for the carbenoid character. The increased stability of **53-Na** and **53-K** compared to the lithium compound was referred to the **increased polarity** and **higher ionicity** of the M–C interaction. This led to the assumption that a manipulation of the M–C interaction offers a tool to efficiently control the stability of carbenoids. This was confirmed by the use of strong donor ligands like 12-crown-4 in the case of lithium or 18-crown-6 for potassium. The corresponding carbenoids formed separated ion pairs in the solid state which led to the desired thermal stabilization. As such, **53-Li**·(12-crown-4)₂ showed a higher decomposition temperature of $T_{\text{D}} = 20\text{ }^\circ\text{C}$ [(**53-K**)₂·(18-crown-6): $T_{\text{D}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$].

NMR spectroscopic studies of the **thermally less stable fluorine** system showed analogous tendencies. In the case of **52-Li** a decomposition temperature of $T_{\text{D}} = -70\text{ }^\circ\text{C}$ was determined, whereas **52-Na** and **52-K** proved to be clearly thermally more stable with decomposition temperatures of $T_{\text{D}} = 10\text{ }^\circ\text{C}$ (**52-Na**) and $30\text{ }^\circ\text{C}$ (**52-K**), respectively. The signal of the carbenoid carbon atom experiences a **typical downfield shift** in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum compared to the protonated precursor. This shift turned out to be more pronounced in the case of **52-Li** ($\Delta\delta_{\text{C}} = 33\text{ ppm}$) than for **52-Na** ($\Delta\delta_{\text{C}} = 32\text{ ppm}$) or **52-K** ($\Delta\delta_{\text{C}} = 30\text{ ppm}$).

Besides the determination of the decomposition temperature it was also possible to elucidate and characterize the **decomposition products** of the M/Cl and M/F carbenoids. While the chlorinated carbenoids selectively decompose to the cyclic compound **57**, the fluorinated systems **52-M** afford two different products, which however are both formed via thioketone intermediate **TK**, which itself is formed by migration of the sulfur of the thiophosphoryl group to the carbenoid carbon atom. **Depending on the metal** **TK** is attacked by the carbenoid either at the sulfur or the carbon atom of the thiocarbonyl moiety. According to the HSAB concept **52-Li** attacks at the sulfur atom to form the carbanionic cyclic compound **57**. With the softer

potassium carbenoid **52-K** selective formation of thioenolate **65** occurs. With **52-Na** the formation of **57** and **65** takes place.

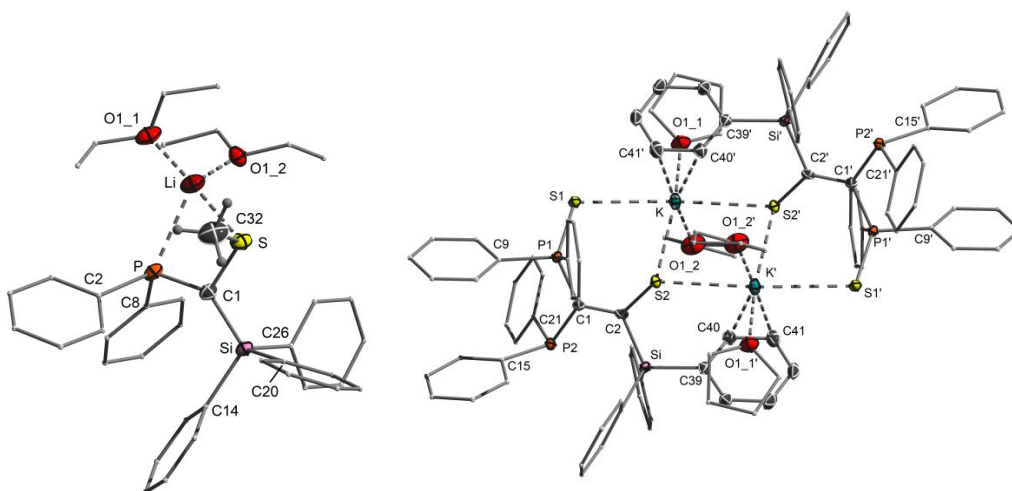
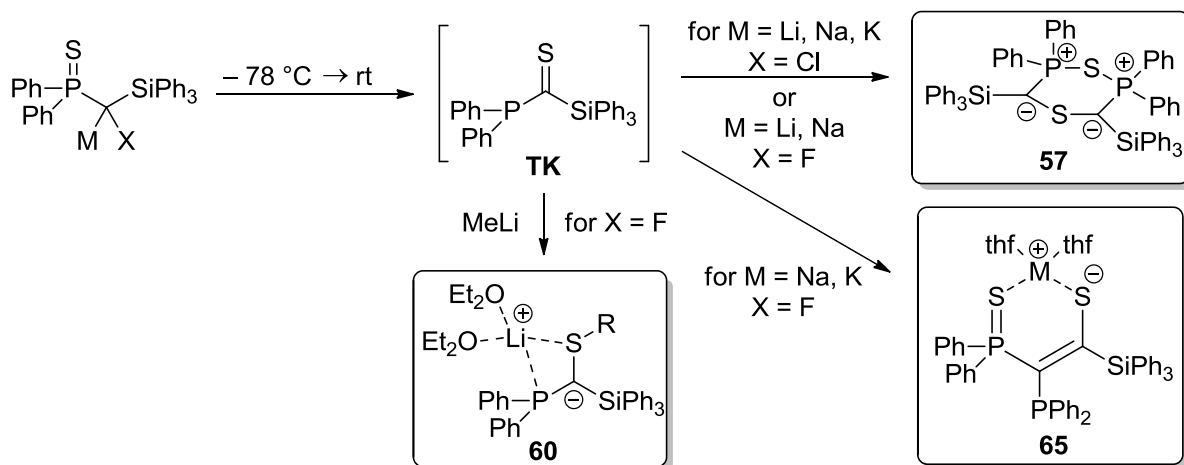


Fig. 4.2. (top) Decomposition reactions of M/X carbenoids **52-M** and **53-M**; (bottom) molecular structures of compounds **60** and **65** in the solid state.

The brominated and iodinated precursors were not suitable for carbenoid generation. Here, no selective deprotonation was possible.

In 2007 *Le Floch* and coworkers showed that the bis(thiophosphoryl)-stabilized Li/Cl carbenoid **14** exhibits an extraordinary thermal stability with no decomposition reactions occurring at temperatures below $60\text{ }^\circ\text{C}$. Based on this system the influence of different M/X combinations on the properties and the stabilities of the corresponding carbenoids were investigated. For the preparation of the carbenoids the protonated precursors **69-71** were treated with a slight excess of alkali metal hexamethyldisilazane. The fluorine carbenoids **69-M** showed again the **typical downfield shift** of the carbenoid carbon atom in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum compared to the protonated precursor. In the case of the chlorinated and brominated carbenoids **70-M** and **71-M** similar shifts are observed, but **less pronounced** than for the fluorine systems. Again,

the sodium and potassium compounds showed similar spectroscopic data, whereas the lithium carbenoids take a somewhat special position.

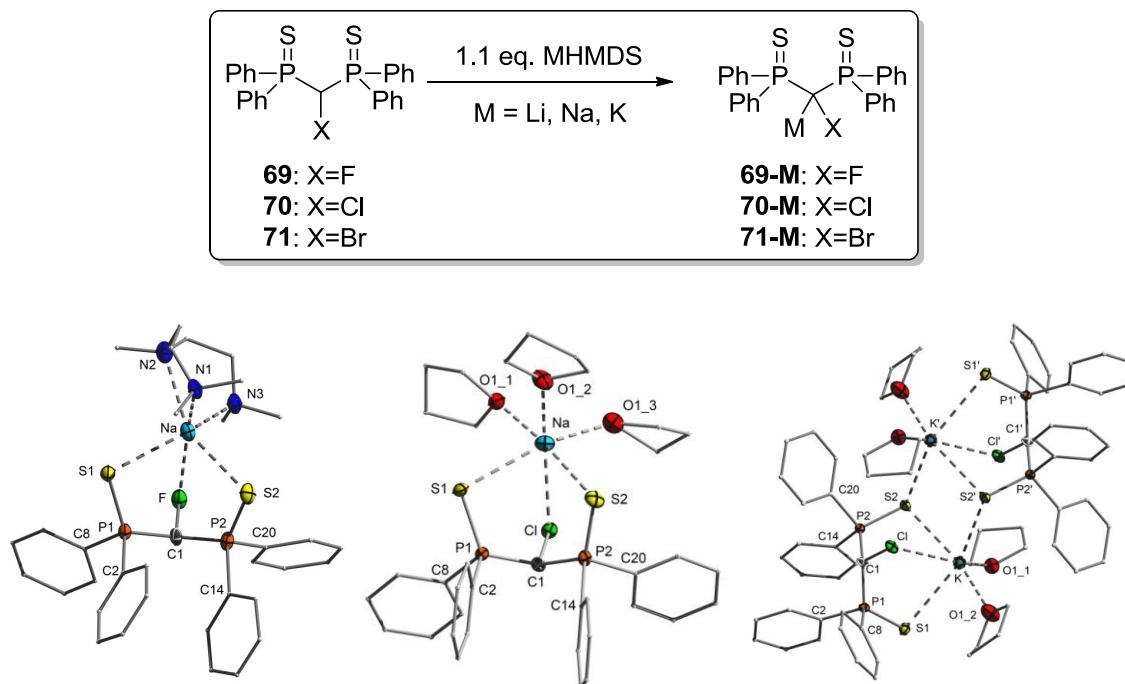


Fig. 4.3. (top) Synthesis of **69-M**, **70-M** and **71-M**; (bottom) molecular structures of the bis(thiophosphoryl) substituted carbenoids **69-Na·PMDTA**, **70-Na** and **70-K** in the solid state.

VT NMR measurements revealed all carbenoids to be stable up to 60 °C, thus allowing the isolation of all carbenoids as yellow solids. Only the Li/F carbenoid proved to be unstable at room temperature with a decomposition temperature of $T_D = 0$ °C. Thus, it is up to date the **most stable Li/F carbenoid** known in literature. All chlorinated and brominated carbenoids **70-M** and **71-M** were additionally structurally characterized by X-ray diffraction analysis, amongst the **first structures of K/Br and Na/Br carbenoids**. By addition of PMDTA as donor ligand it was also possible to characterize the **first Na/F carbenoid** (Figure 4.3). Depending on the metal the carbenoids form similar structures in the solid state. While the potassium systems form centrosymmetric dimers, the sodium and lithium compounds **69-Na·PMDTA**, **70-Na**, **71-Na** and **71-Li** are monomers. Only the carbenoids **69-Na·PMDTA** and **70-Na** exhibited the typical C1–X bond elongation, indicating an increased carbenoid character in comparison to the other carbenoids.

In summary, the studies showed a clear trend in the carbenoid stabilities: The carbenoid character **decreases** in the group from **fluorine to iodine** and from **Li to Na and K**. The thermal stability shows an inverse trend (Fig. 4.4).

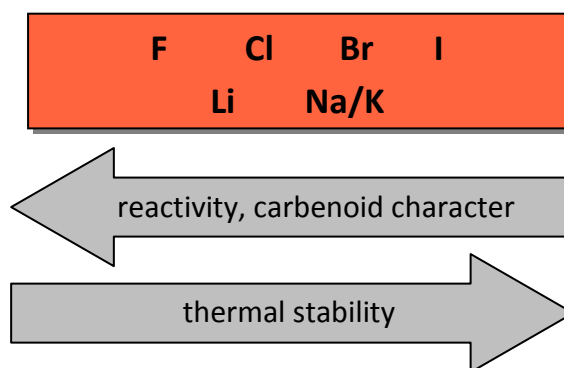


Fig. 4.4. Tendencies in the stability and reactivity of alkali metal carbenoids.

Reactivity and applications

After determining the stabilities, NMR spectroscopic and structural properties of the carbenoids, further studies concentrated on their reactivity. Here, special focus was set on **E–H bond activation** reactions, which had only scarcely been studied in the past. At first, the reactivity of **53-Li** towards boranes was investigated. Here, selective formation of **lithium borate 79** was observed (Fig. 4.5), formed by introduction of a BH_3 unit and an additional hydrogen atom at the former carbenoid carbon atom. Theoretical and experimental studies allowed the elucidation of the reaction mechanism to **79**, which was described as a **stepwise B–H activation**. At first the formation of the borate takes place, followed by Cl/H exchange by the means of a further borane molecule. This could be experimentally confirmed by deuteration experiments with $\text{BD}_3\cdot\text{THF}$. The formation of the lithium borate turned out to depend on the stability of the Lewis base adducts. Hence, the use of more stable amine or phosphine borane adducts prevented B–H bond activation to **79**.

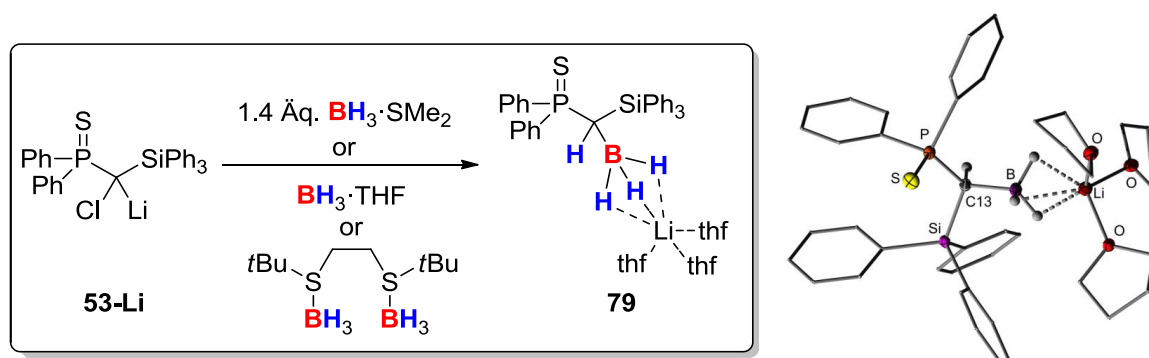


Fig. 4.5. (left) B–H activation by carbenoid **53-Li**; (right) molecular structure of lithium borate **79** in the solid state.

In the next step, the reactivity towards phosphines was tested. Interestingly, no analogous P–H bond activation was observed, but **dehydrocoupling** of secondary aryl phosphines to the corresponding diphosphines with formation of the diprotonated carbenoid precursor (Fig. 4.6). Such a reactivity has never been observed in the chemistry of carbenoids and thus emphasizes their great potential for further applications. The developed synthetic protocol represents a

highly selective and effective method for the coupling of phosphines to diphosphines. In this way, it was possible to isolate the diphosphines after separation of the diprotonated precursor (which could be recycled afterwards) in high yields of over 90%. Most importantly, the synthetic protocol allowed the presence of **functional groups**, such as methoxy, dimethylamino or trifluoromethyl substituents. Surprisingly, even employment of chloro substituted aryl phosphines showed no competing substitution reactions at the aromatic compound and selectively delivered the corresponding diphosphines. Only sterically demanding substituents (Me_2PH) or aliphatic phosphines ($t\text{Bu}_2\text{PH}$ or C_2PH) were not suitable for dehydrocoupling. In the case of the 3,5-dichloro substituted phosphines also the corresponding **P–H activation product** was formed in up to 22% yield. However, this side-reaction could be suppressed by use of highly diluted solutions.

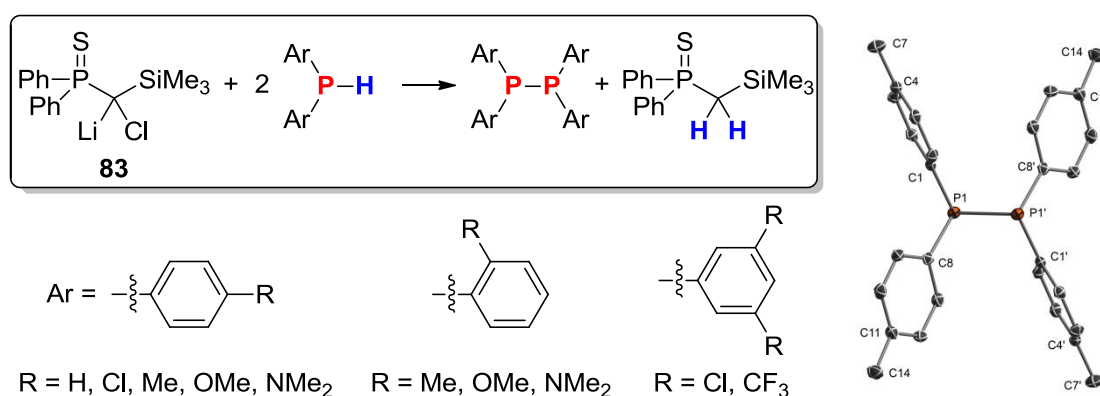


Fig. 4.6. (left) Carbenoid mediated dehydrocoupling of Ar_2PH ; (right) molecular structure of $(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_4\text{P}_2$ in the solid state.

Most remarkably, quantum chemical studies showed that non-stabilized carbenoids like **LiC(H)Cl_2** are not suitable for the dehydrocoupling of phosphines and that a sufficient electronical stabilization is necessary for selective conversions. This was confirmed in experiment, which showed that highly reactive carbenoids only give way to diphosphines in yields lower than 10%. Mechanistical studies showed that the first step of the reaction is the **deprotonation of the phosphine** to a phosphide species. This step is preferred in the case of the stabilized carbenoids, while the non-stabilized systems preferably form the carbene via salt elimination, which subsequently leads to unselective reactions.

The synthesized diphosphines exhibit great potential for further applications, for example as ligands in transition metal catalysis. In preliminary studies the diphosphines were coordinated to gold(I) precursors (Fig. 4.7). Thereby, it was possible to isolate the **diphosphine bisgold complexes** in nearly quantitative yields as colourless solids and to characterize them via multinuclear NMR spectroscopy and high-resolution mass spectrometry. X-ray diffraction analyses showed that both gold centers engage a **trans position** to each other with **no intramolecular Au...Au interaction**. Also in the crystal packing, the formation of the solid state structures are **dominated by C–H...X and π ... π interactions**. Studies on the application of the

complexes in catalysis are still to be done. Because of the insolubility of the complexes in all common organic solvents, further optimizations to improve solubility, e.g. by the introduction of alkyl groups, are needed.

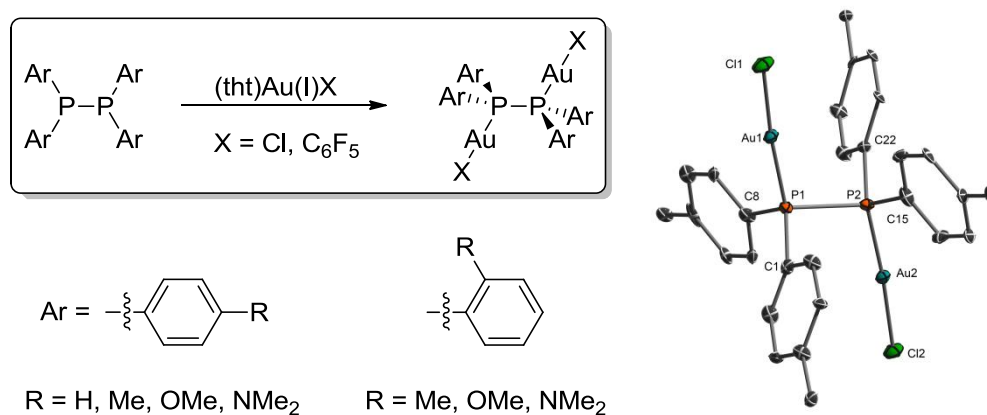
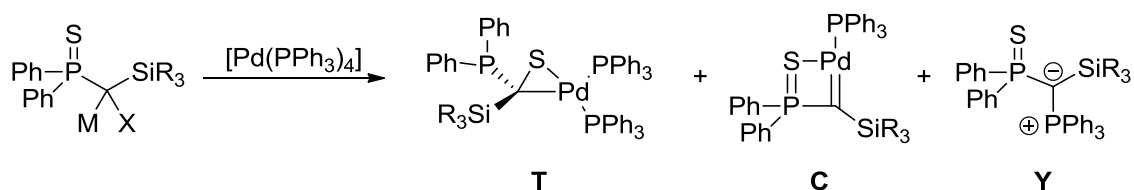


Fig. 4.7. (left) Synthesis of diphosphine bisgold complexes; (right) molecular structure of the bisgold complex of (*p*-C₆H₄Me)₄P₂ in the solid state.

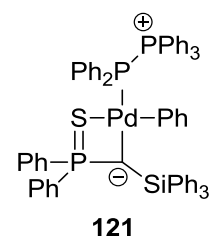
Besides the unique reactivity of silyl substituted carbenoids towards element organic compounds like boranes or phosphines their reactivity towards late **transition metals**, particularly [Pd(PPh₃)₄], was investigated. Central goal was the development of synthetic routes to carbene complexes, which are hardly accessible via alternative routes. At first, the use of the silyl substituted Li/Cl carbenoids led to no selective formation of the desired carbene complexes **C**, but afforded product **mixtures** of thioketone complex **T** and carbene complex **C**. The ratios proved to depend on the metal, the halogen and the silyl group of the carbenoids as well as the reaction temperature. Table 4.1 gives an overview of the results obtained. The lower the temperature and the higher the sterical demand of the silyl substituents, the more selective carbene complex is formed. Theoretical calculations of the trimethylsilyl and triphenylsilyl systems confirmed the experimental results. As such, **thioketone complex T is the thermodynamically** more stable product, whereas **carbene complex C is kinetically** preferred. Fortunately, the use of the more stable sodium and potassium carbenoids allowed the selective synthesis of the palladium carbene complexes **C** (Entries 4 and 5). Also, stabilization of the Li/Cl carbenoid by crown ether addition, considerably increased the formation of the carbene complex (Entry 5). Overall, these studies showed that **the more stable the carbenoid (under given reaction conditions) the more selective the formation of carbene complex C**. This is also confirmed by the use of the highly reactive Li/F carbenoid, which selectively delivers the thioketone complex **T** (Entry 11). It is noteworthy that employment of the potassium carbenoids of the sterically less demanding silyl systems yielded another reaction product, which was identified as ylid **Y**. **Y** was also formed in crystallization experiments of the carbene complex and was characterized by X-ray diffraction analysis.

Table 4.1. Reactivity of different silyl substituted carbenoids towards [Pd(PPh₃)₄].

Entry	Metal	Halogen	Silylgroup	Temperature	Thioketone complex [%] ^a	Carbene complex [%] ^a	Ylid [%] ^a
1	Li	Cl	SiPh ₃	rt	80	20	-
2	Li	Cl	SiPh ₃	-78 °C	48	52	-
3	Na	Cl	SiPh ₃	rt	-	>99	-
4	K	Cl	SiPh ₃	rt	-	>99	-
5	Li·(12-Krone-4)	Cl	SiPh ₃	rt	-	93	-
6	K·(18-Krone-6)	Cl	SiPh ₃	rt	-	75	25
7	K	Cl	SiMePh ₂	-40 °C	-	71	29
8	K	Cl	SiMe ₂ Ph	-40 °C	-	43	57
9	K	Cl	SiMe ₃	-10 °C	70	30	-
10	K	Cl	SiMe ₃	-40 °C	40	33	26
11	Li	F	SiPh ₃	-78 °C	>99	-	-

[a] Proportion of the products determined by ³¹P{¹H}-NMR-spectroscopy.

Despite the selective synthesis of the carbene complex **119** purification proved to be difficult, because the formed triphenylphosphine could hardly be separated from the mixture due to its coordination to the metal salt formed. Surprisingly, the formation of a new compound could be observed by heating of the mixture to 80 °C, which was identified as diphosphinephosponium compound **121**. This complex was characterized by multinuclear NMR spectroscopy and high-resolution mass spectrometry. However, unambiguous structural confirmation has still to be achieved.

**Fig.4.8.** Diphosphinephosponium compound **121**.

Because of the initial problems involved in the synthesis of carbene complex **C**, an alternative synthetic pathway was developed. This included the oxidative addition of the halogenated ligands to the transition metal followed by dehydrohalogenation. To this end, the palladium complexes **129-134** were synthesized via an oxidative addition reaction (Figure 4.9). Thereby, different halogen atoms as well as different silyl groups were tested. The air-stable compounds **129-134** could be isolated as yellow solids in moderate to good yields (52-91%) and characterized by multinuclear NMR spectroscopy, high-resolution mass spectrometry and X-ray

diffraction analysis. All structures featured similar structural motifs with an almost square planar geometry around the palladium atom. For dehydrohalogenation the complexes **129-134** were treated with different metal bases. By means of alkali metal hexamethyldisilazane bases **HX elimination** was achieved, however, not under formation of the carbene complex, but **biscyclometalated products**. With the triphenylsilyl substituted system **129** metalation selectively occurred at a silicon bound phenyl ring, while the methyl substituted systems **131** and **133** gave selective metalation of a methyl group. The complexes could be isolated and their structure was unambiguously confirmed by different spectroscopic methods.

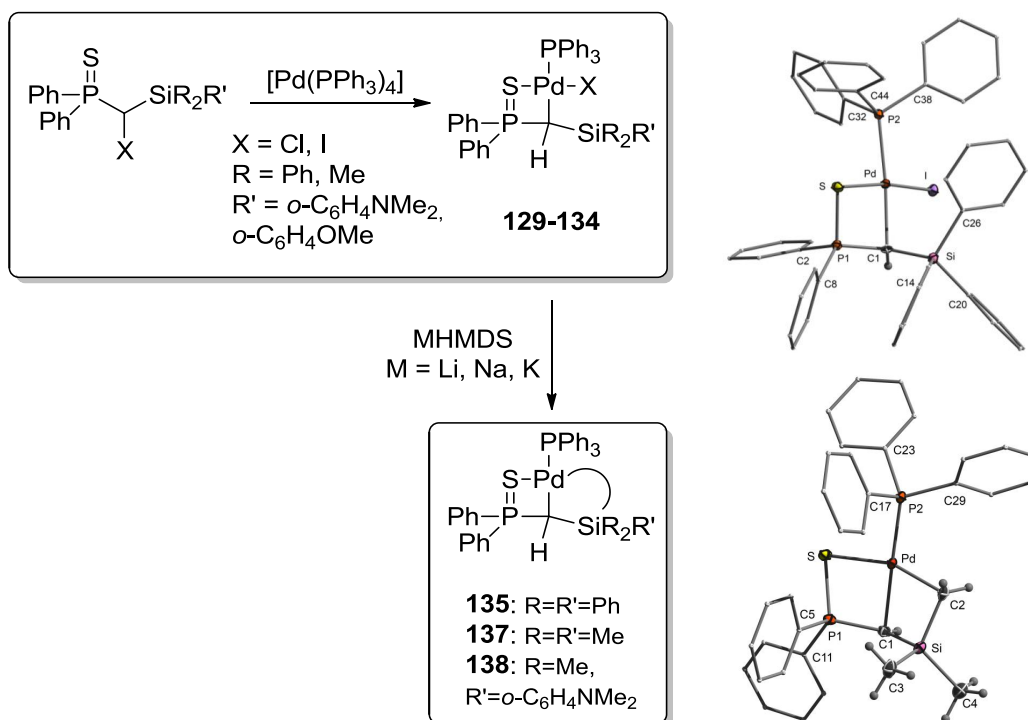
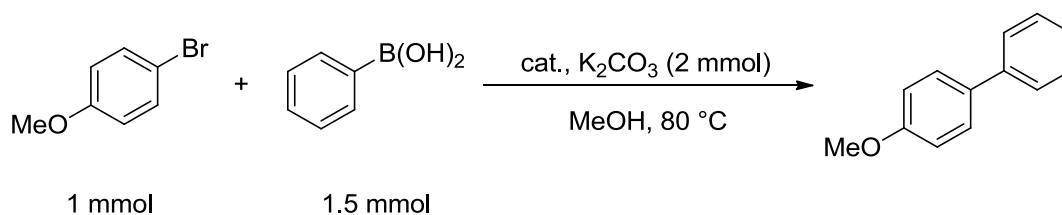


Fig. 4.9. (left) Synthesis of palladium complexes **129-138**; (right) molecular structures of the palladium complexes **130** and **137** in the solid state.

Since cyclometalated palladium complexes have shown to be effective catalysts in C–C coupling reactions, the catalytic potential of the synthesized complexes was tested. In the Suzuki-Miyaura coupling of 4-bromoanisole with phenylboronic acid all complexes exhibited a **higher activity** than $[Pd(PPh_3)_4]$. Compound **129**, the product of the simple oxidative addition, showed almost complete conversion after only four hours. Therefore TON's of about 17000 with nearly constant conversion could be achieved (Entry 5). Interestingly, the second cyclization had a negative effect on the activity requiring larger reaction times for full conversion (Table 4.2).

Table 4.2. Palladium catalyzed Suzuki-Miyaura coupling of 4-bromoanisole and phenylboronic acid.

Entry	Catalyst	Catalyst loading [mol %]	Reaction time [h]	NMR yield [%] ^a
1	[Pd(PPh ₃) ₄]	0.5	2	25
2	129	0.5	1.75	79
3	129	0.5	4	95
4	129	0.5	8	98
5	129	0.005	3	85
6	137	0.5	4	71
7	137	0.5	8	87
8	137	0.5	10	92
9	135	0.5	8	92

[a] Yields determined by NMR-spectroscopy relative to 4-bromoanisole.

Overall, this thesis provided new insights into the field of carbenoid chemistry and beyond. The main results can be summarized as follows:

- The use of silyl and thiophosphoryl substituted carbenoids for the first time allowed a systematic study on the influence of **different M/X combinations on the stability and reactivity** of carbenoids. Thereby the stability was found to increase in the series Li–Na–K and F–Cl–Br–I.
- The **first sodium and potassium carbenoids could be isolated and structurally characterized**.
- By means of the stabilization applications of carbenoids in element organic chemistry could be developed, for example **B–H activation** at carbenoid carbon atom and the **dehydrocoupling** of phosphines.
- Studies on the use of carbenoids as **carbene transfer reagents** for the synthesis of unusual carbene complexes showed that selectivities depend on numerous factors, but can be influenced such as by carbenoid stabilization.

In total, these studies closed the circle from the stabilization and isolation of normally highly reactive carbenoids to their applications. Hence, the results demonstrate the synthetic potential of this class of compounds and indicate that more so far unknown reaction patterns can be established by an additional tuning of stability and reactivity.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen und analytische Methoden

Reaktionsbedingungen: Alle chemischen Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Argon durchgeführt. Das Schutzgas wurde durch einen Trockenturm, beschickt mit Silikagel, sowie durch zwei Trockentürme, beschickt mit P_4O_{10} /Bimsstein, geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei gehalten.

Lösungsmittel: Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether, *n*-Pentan, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Toluol wurden nach Standardverfahren gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre über Molsieb 4 Å bzw. 3 Å aufbewahrt.

Reagenzien: Alle verwendeten Reagenzien wurden als Handelsprodukte, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der Lithiumbasen wurden vor Verwendung gegen Diphenyllessigsäure titriert. Das verwendete Wasser war entionisiert. Alle Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen *Chemetall GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *Acros*, *ABCR* oder *Rockwood Lithium*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel C_6D_6 , CD_2Cl_2 , $CDCl_3$, d^8 -THF oder d^8 -Toluol waren Handelsprodukte der Firma *Euroisotop*.

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

NMR-Spektren: Spektrometer: Avance-500 (500.1 MHz), Avance-400 (400.1 MHz) und DRX-300 (300.2 MHz) der Firma *Bruker*; Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben, ca. 22 °C. Locksubstanzen (interner Standard): 1H -NMR: C_6D_6 ($\delta = 7.16$ ppm), $CDCl_3$ ($\delta = 7.26$ ppm), CD_2Cl_2 ($\delta = 5.32$ ppm), d^8 -THF ($\delta = 1.72$), d^8 -Toluol ($\delta = 2.08$); ^{13}C -NMR: C_6D_6 ($\delta = 128.06$ ppm), $CDCl_3$ ($\delta = 77.0$ ppm), CD_2Cl_2 ($\delta = 53.84$ ppm), d^8 -THF ($\delta = 25.31$ ppm), d^8 -Toluol ($\delta = 20.4$ ppm); ^{11}B -NMR: Externer Standard: $BF_3 \cdot OEt_2$ in $CDCl_3$ 15%v/v; ^{19}F -NMR: Externer Standard: $CFCl_3$ ($\delta = 0.0$ ppm); ^{29}Si -NMR: Externer Standard: Tetramethylsilan ($\delta = 0.0$ ppm); ^{31}P -NMR: Externer Standard: 85% H_3PO_4 . Alle ^{13}C -, ^{11}B -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden 1H -breitbandentkoppelt ($\{^1H\}$) aufgenommen. Bei den Signalen im ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben ($^nJ_{XY}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett,

dd = Dublett von Dubletts, dt = Dublett von Tripletts, pt = Pseudotriplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett.

Die Aufnahme der VT-NMR-Spektren zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur der Carbenoide erfolgte in 10 °C-Schritten. Dabei wurde auf einer Temperaturstufe ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, wodurch die Probe für etwa 25 Minuten auf dieser Temperaturstufe verblieb.

Elementaranalysen: Gerät CHNS-932 der Firma *Leco Instrument*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

(HR)MS-Analyse: Gerät Exactive Plus Orbitrap der Firma *Thermo Scientific*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden diese im Verhältnis Masse zu Ladung (m/z) angegeben.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Bruker APEX-CCD. Verwendete Programme: APEX2 (Bruker, 2005; Datensammlung); SAINTPlus (Bruker, 1999; Zellbestimmung); Sadabs (empirische Absorptionskorrektur); SHELXL14 (Strukturverfeinerung).

DFT-Rechnungen: Die DFT-Rechnungen wurden von *Dr. Viktoria Däschlein-Gessner* durchgeführt. Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 03 Revision E.01,^[142] und Gaussian 09 Revision B.01 und 09 Revision D.01^[143] durchgeführt. Die verwendeten Funktionale, Basissätze und Pseudopotentiale sind für die jeweiligen Rechnungen separat angegeben. Die Startkoordinaten zur Energieoptimierung wurden mit GaussView erstellt, bzw. den kristallographischen Daten entnommen. Alle dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden – falls nicht explizit erwähnt – ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Die Energieoptimierungen erfolgten dabei in der Gasphase. Eine jeweils nachfolgende Frequenzberechnung auf demselben theoretischen Niveau lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumsstrukturen. Die dabei errechneten Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktsenergien (ZPE, ΔH) bzw. als freie Energien (ΔG) angegeben. Alle dargestellten Übergangszustände wurden mit der QST2 bzw. QST3-Methode oder durch Einfrieren von Bindungslängen und -winkeln und anschließender Optimierung auf der erhaltenen negativen Frequenz lokalisiert (Befehl TS). Die Frequenzrechnungen lieferten, falls nicht anders erwähnt, eine imaginäre Frequenz, die der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entspricht. Zur Kontrolle der Richtigkeit der Übergangszustände wurden diese z.T. durch die IRC-Methode (intrinsic reaction coordinate) untersucht. Die angegebenen Reaktionsbarrieren sind jeweils als Differenz der Energien (ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger) des Übergangszustandes und der entsprechenden Ausgangsstruktur zu verstehen. Die Wiberg-Bindungsindizes (WBI) und natürlichen Ladungen (NPA, Natural Charges) wurden mit dem in Gaussian implementierten NBO Programmpaket durchgeführt. Im Falle von Gaussian 03 Rechnungen wurde NBO 5.0 verwendet,^[144] bei Gaussian 09 Rechnungen NBO 3.0.^[145] Die Visualisierung aller energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm GaussView3.0.^[146]

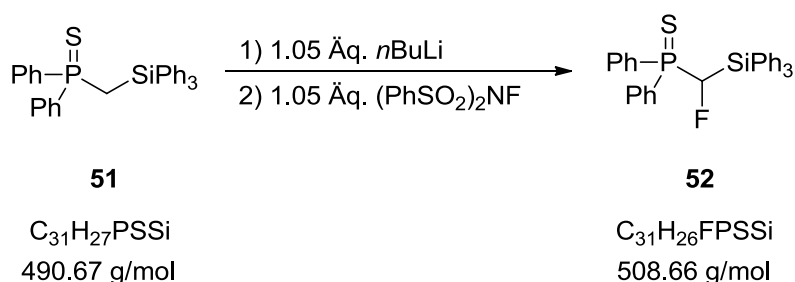
Alle diskutierten DFT-Berechnungen sind publiziert. Die Nullpunktenergien und freien Energien sowie die Koordinaten der optimierten Strukturen können den entsprechenden Veröffentlichungen entnommen werden.

Die folgenden Verbindungen wurden in Analogie zu den Literaturvorschriften synthetisiert.

- Diphenylmethylphosphansulfid^[147]
- (THT)AuCl^[148]
- (THT)AuC₆F₅^[149]
- Ph₂P(S)CH₂P(S)Ph₂^[150]
- BD₃·THF^[151]
- **115**, **116**, **117**, **118** und **128**^[74]
- verwendetes [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ wurde im Arbeitskreis von *Dr. Julia Weismann* nach Literaturvorschrift^[152] synthetisiert und freundlicherweise bereitgestellt.

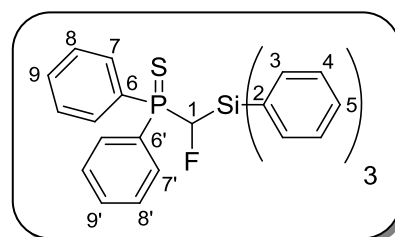
5.2 Synthesevorschriften

5.2.1 Synthese von **52**



Es wurden 1.52 g (3.10 mmol) Phosphansulfid **51** in einem 50 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 20 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 1.40 mL (3.25 mmol) *n*BuLi (2.36 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 Stunden wurde diese Mischung mittels Kanüle und Temperaturgradient langsam zu einer Lösung aus 1.03 g (3.25 mmol) Imid in 20 mL THF getropft. Nach vier Stunden Rühren bei RT wurde zu der nun orange-braunen Lösung 30 mL dest. Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das bräunliche Öl wurde säulenchromatographisch (DCM/*n*-Pentan: 1.5/1; R_F-Wert: 0.7) gereinigt und das Produkt **52** als farbloser Feststoff (1.03 g, 2.02 mmol, 65 %) erhalten.

¹H-NMR: (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.36 (dd, ²J_{HF} = 46.2 Hz, ²J_{HP} = 11.0 Hz, 1H; CHF), 7.15-7.20 (m, 2H; CH-8/CH-8'), 7.23-7.27 (m, 6H; CH-4), 7.33-7.36 (m, 3H; CH-5), 7.36-7.40 (m, 3H; CH-8'/CH-8 und CH-9/CH-9'), 7.42-7.46 (m, 1H; CH-9'/CH-9), 7.56-7.59



(m, 6H; CH-3), 7.65-7.70 (m, 2H; CH-7/CH-7'), 7.76-7.81 (m, 2H; CH-7'/CH-7).

¹³C-NMR: (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 89.3 (dd, ¹J_{CF} = 198.9 Hz, ¹J_{CP} = 48.0 Hz; C-1), 127.7 (C-4), 128.1 (d, ³J_{CP} = 12.5 Hz; C-8/C-8'), 128.7 (d, ³J_{CP} = 12.2 Hz; C-8'/C-8), 128.7 (dd, ¹J_{CP} = 81.6 Hz, ³J_{CF} = 1.8 Hz; C-6/C-6'), 130.0 (C-5), 131.2 (dd, ²J_{CP} = 10.3 Hz, ⁴J_{CF} = 2.1 Hz; C-7/C-7'), 131.5 (d, ³J_{CP} = 2.5 Hz; C-2), 131.5 (d, ⁴J_{CP} = 3.1 Hz; C-9/C-9'), 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz; C-9'/C-9), 132.9 (d, ²J_{CP} = 10.2 Hz, ⁴J_{CF} = 3.7 Hz; C-7'/C-7), 133.9 (d, ¹J_{CP} = 80.0 Hz; C-6'/C-6), 139.9 (d, ⁴J_{CF} = 0.9 Hz; C-3).

¹⁹F-NMR: (470.6 MHz, CDCl₃): δ = -214.8 (d, ²J_{FP} = 45.2 Hz).

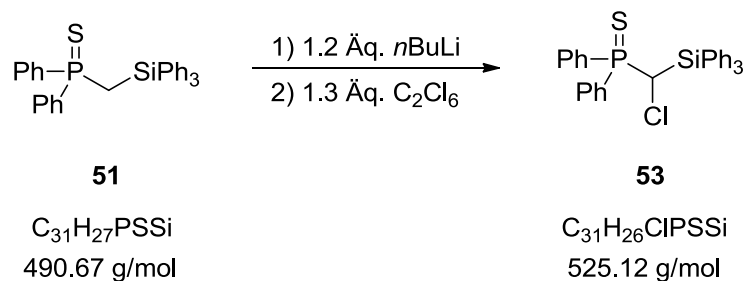
²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -16.1 (dd, ²J_{SIF} = 20.6 Hz, ²J_{SIP} = 4.0 Hz).

³¹P-NMR: (202.5 MHz, CDCl₃): δ = 38.5 (d, ²J_{PF} = 45.2 Hz).

Elementaranalyse für C₃₁H₂₆FPSSi:

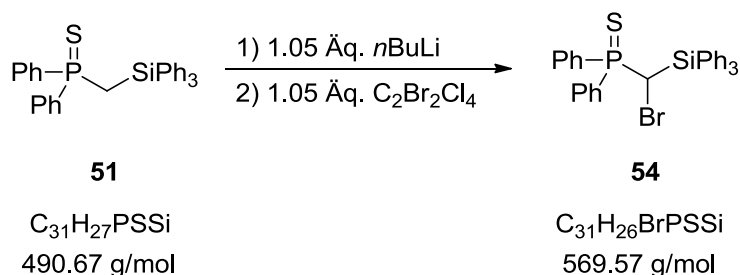
	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	73.20	5.15	6.30
gefunden	73.30	5.48	6.19

5.2.2 Synthese von **53**



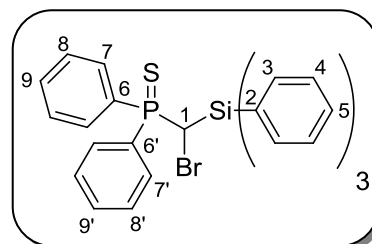
Es wurden 4.47 g (9.11 mmol) Phosphansulfid **51** in einem 100 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 45 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78 °C 7.10 mL (10.9 mmol) *n*BuLi (1.55 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 Stunden wurde diese Mischung mittels Kanüle und Temperaturgradienten zu einer Lösung aus 2.80 g (11.8 mmol) Hexachlorethan in 40 mL THF getropft. Nach 18 Stunden Rühren bei RT wurde zu der nun orange-braunen Lösung 100 mL dest. Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL DCM extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das bräunliche Öl wurde säulenchromatographisch (DCM; R_F-Wert: 0.6) gereinigt und das Produkt **53** als farbloser Feststoff (2.63 g, 5.01 mmol, 55 %) erhalten.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[74a]

5.2.3 Synthese von **54**

Es wurden 1.45 g (2.96 mmol) Phosphansulfid **51** in einem 50 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 20 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.31 mL (3.10 mmol) *n*BuLi (2.36 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach sieben Stunden wurde diese Mischung mittels Kanüle und Temperaturgradienten langsam zu einer Lösung aus 1.01 g (3.10 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan in 20 mL THF getropft. Nach 18 Stunden Rühren bei RT wurde zu der nun orange-braunen Lösung 30 mL dest. Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der bräunliche Feststoff wurde säulenchromatographisch (DCM/*n*-Pentan: 1/1; R_f -Wert: 0.7) gereinigt und das Produkt **54** als farbloser Feststoff (1.31 g, 2.30 mmol, 78 %) erhalten.

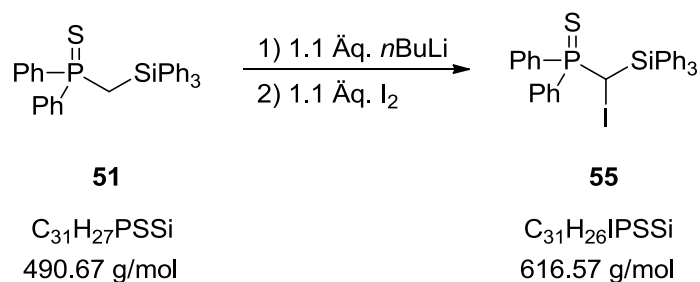
$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.96$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 10.4$ Hz, 1H; CHBr), 7.15-7.19 (m, 2H; CH-8/CH-8'), 7.22-7.25 (m, 6H; CH-4), 7.26-7.29 (m, 1H; CH-9/CH-9'), 7.33-7.38 (m, 5H; CH-5 und CH-8'/CH-8), 7.41-7.45 (m, 1H; CH-9'/CH-9), 7.65-7.70 (m, 8H; CH-3 und CH-7/CH-7'), 7.91-7.95 (m, 2H; CH-7'/CH-7).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.9$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 35.9$ Hz; C-1), 127.6 (C-4), 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz; C-8/C-8'), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz; C-8'/C-8), 129.9 (C-5), 131.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; C-9/C-9'), 131.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz; C-7/C-7'), 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; C-9'/C-9), 132.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 27.4$ Hz; C-6/C-6'), 132.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz; C-7'/C-7), 132.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz; C-2), 132.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.8$ Hz; C-6'/C-6), 137.0 (C-3).

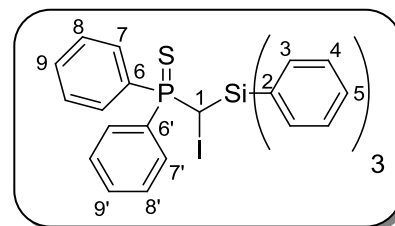
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -13.0$ (d, $^2J_{\text{SiP}} = 4.0$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.9$.

5.2.4 Synthese von **55**

Es wurden 940 mg (1.92 mmol) Phosphansulfid **51** in einem 50 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 10 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 1.30 mL (2.11 mmol) *n*BuLi (1.65 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 Stunden wurde diese Mischung mittels Kanüle und Temperaturgradienten zu einer Lösung aus 535 mg (2.11 mmol) Iod in 10 mL THF getropft. Nach 18 Stunden Rühren bei RT wurde zu der nun orange-braunen Lösung 15 mL dest. Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das bräunliche Öl wurde säulenchromatographisch (DCM/*n*-Pentan: 1/1; R_f -Wert: 0.7) gereinigt und das Produkt **55** als leicht gelber Feststoff (300 mg, 486 μmol , 25 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.84$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 10.5$ Hz, 2H; CH), 7.07-7.11 (m, 2H; CH-8/CH-8'), 7.20-7.26 (m, 7H; CH-4 und CH-9/CH-9'), 7.31-7.35 (m, 3H; CH-5), 7.38-7.43 (m, 3H; CH-8'/CH-8 und CH-9'/CH-9), 7.65-7.70 (m, 8H; CH-7/CH-7' und CH-3), 7.94-7.98 (m, 2H; CH-7'/CH-7).



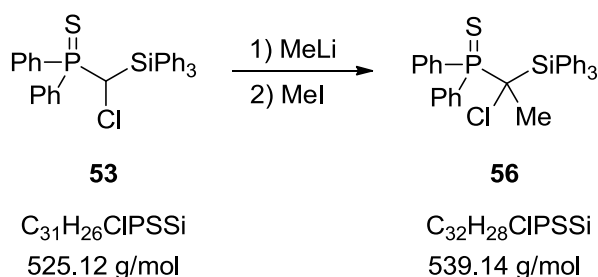
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.8$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 33.9$ Hz; C-1), 127.6 (C-4), 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz; C-8/C-8'), 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz; C-8'/C-8), 129.9 (C-5), 130.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-9/C-9'), 131.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-9'/C-9), 131.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 80.0$ Hz; C-6/C-6'), 131.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz; C-7/C-7'), 131.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz; C-7'/C-7), 132.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz; C-2), 135.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 84.7$ Hz; C-6'/C-6), 137.1 (C-3).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.8$.

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 47.9$.

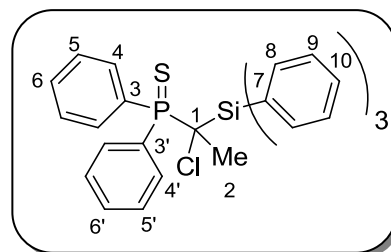
Elementaranalyse für $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{IPSSi}$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	60.39	4.25	5.20
gefunden	60.45	4.38	4.92

5.2.5 Synthese von **56**

Es wurden 158 mg (301 μmol) Phosphansulfid **53** in einem 25 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 13 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 630 μL (301 μmol) MeLi (0.48 M in Et_2O) zugegeben. Nach 30 Minuten bei tiefen Temperaturen wurde ein Tropfen Methyljodid zugegeben und anschließend eine Stunde bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum wurde der Feststoff säulenchromatographisch (DCM; R_f -Wert: 0.9) gereinigt und das Produkt **56** konnte als farbloser Feststoff (155 mg, 287 μmol , 96%) erhalten werden.

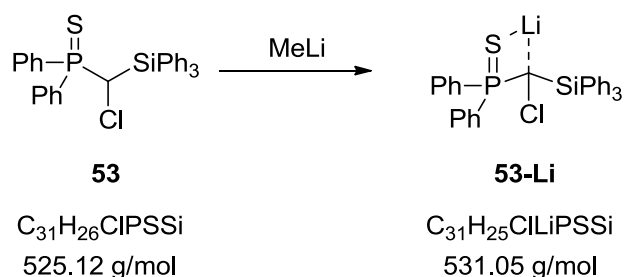
$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.22$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 18.9$ Hz, 3H; CH_3), 7.04-7.09 (m, 2H; $\text{CH-5/CH-5}'$), 7.17-7.21 (m, 6H; CH-9), 7.23-7.55 (m, 7H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.68-7.70 (m, 6H; CH-8), 7.89-7.96 (m, 2H; $\text{CH-4/CH-4}'$), 8.22-8.28 (m, 2H; $\text{CH-4}'/\text{CH-4}$).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.1$ (C-2), 58.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 36.3$ Hz; C-1), 127.3 (C-9), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz; C-5/C-5'), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz; C-5'/C-5), 129.6 (C-10), 130.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.7$ Hz; C-3/C-3'), 130.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 77.7$ Hz; C-3'/C-3), 130.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz; C-6/C-6'), 131.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz; C-6'/C-6), 133.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz; C-7), 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz; C-4/C-4'), 134.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz; C-4'/C-4), 138.0 (C-8).

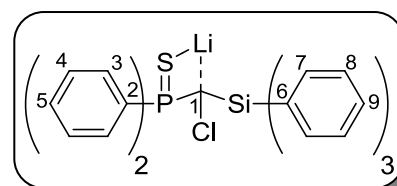
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.3$ (br).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.5$.

5.2.6 Synthese von **53-Li**

Es wurden 15.4 mg (29.3 μmol) Phosphansulfid **53** in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt, in 0.5 mL d^8 -THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden 40 μL (58.6 μmol) MeLi (1.5 M in Et_2O) zugegeben, die Lösung zwei Stunden bei tiefen Temperaturen gehalten und das erhaltene Produkt **53-Li** NMR-spektroskopisch bei -40°C charakterisiert.

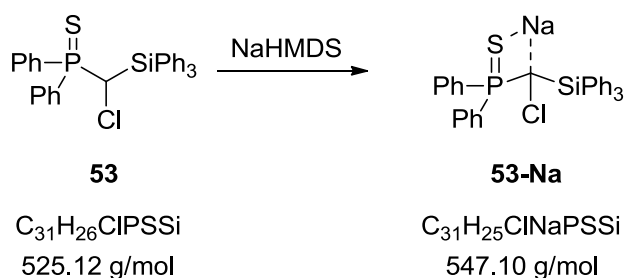
$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 6.98\text{-}7.03$ (m, 15H; CH-4, CH-5, CH-8 und CH-9), $7.62\text{-}7.64$ (m, 6H; CH-7), $7.92\text{-}7.96$ (m, 4H; CH-3).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 37.6$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 75.9$ Hz; C-1), 126.9 (C-8), 127.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz; C-4), 127.6 (C-9), 128.9 (br; C-5), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz; C-3), 137.7 (C-7), 141.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.1$ Hz; C-2), 142.1 (br; C-6).

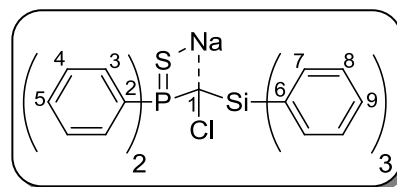
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, d^8 -THF): $\delta = -15.1$ (d, $^2J_{\text{SiP}} = 32.0$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 45.4$.

5.2.7 Synthese von **53-Na**

Es wurden 113 mg (215 μmol) Phosphansulfid **53** und 43.4 mg (237 μmol) NaHMDS in einem 25 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 14 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung eine Stunde bei -30°C gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im HV bei 0°C entfernt und das gelbliche Öl mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Nach der Trocknung im HV bei -10°C konnte das Produkt **53-Na** als gelber Feststoff (143.5 mg, 208 μmol , 96%) erhalten werden. Das Produkt wurde bei -20°C NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 6.94-6.98 (m, 4H; CH-4), 6.99-7.03 (m, 2H; CH-5), 7.05-7.11 (m, 9H; CH-8 und CH-9), 7.60-7.62 (m, 6H; CH-7), 7.91-7.96 (m, 4H; CH-3).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 42.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 71.4 Hz; C-1), 127.3 (C-8), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.6 Hz; C-4), 128.0 (C-9), 129.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz; C-5), 134.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.8 Hz; C-3), 137.4 (C-7), 139.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 88.9 Hz; C-2), 141.0 (d; $^3J_{\text{CP}}$ = 2.4 Hz, C-6).

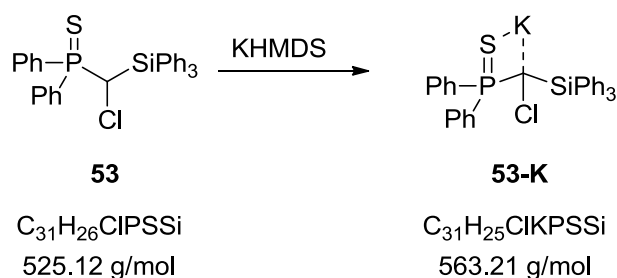
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, d^8 -THF): δ = -15.6 (d, $^2J_{\text{SiP}}$ = 29.5 Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): δ = 48.0.

Elementaranalyse für $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{ClNaO}_3\text{PSSi}$:

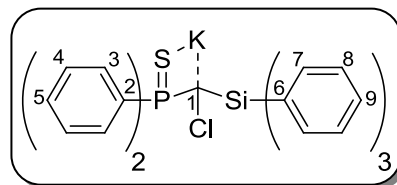
	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	67.65	6.47	4.20
gefunden	67.78	6.48	3.54

5.2.8 Synthese von **53-K**



Es wurden 150 mg (286 μmol) Phosphansulfid **53** und 62.7 mg (314 μmol) KHMDS in einem 25 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 12 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung 30 Minuten bei RT gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im HV bei 0 °C entfernt und das gelbliche Öl mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Nach der Trocknung im HV bei 0 °C konnte das Produkt **53-K** als gelber Feststoff (169 mg, 266 μmol , 93%) erhalten werden. Das Produkt wurde bei -10 °C NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 6.94-7.01 (m, 6H; CH-4 und CH-5), 7.06-7.12 (m, 9H; CH-8 und CH-9), 7.63-7.65 (m, 6H; CH-7), 8.01-8.05 (m, 4H; CH-3).



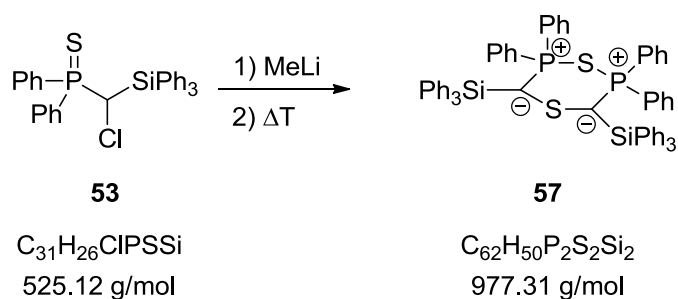
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 42.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 70.5 Hz; C-1), 127.2 (C-8), 127.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.6 Hz; C-4), 128.0 (C-9), 129.3 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz; C-5), 133.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.7 Hz; C-3), 137.5 (C-7), 140.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 88.0 Hz; C-2), 141.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.4 Hz; C-6).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, d^8 -THF): δ = -16.3 (d, $^2J_{\text{SiP}}$ = 29.9 Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): δ = 47.6.

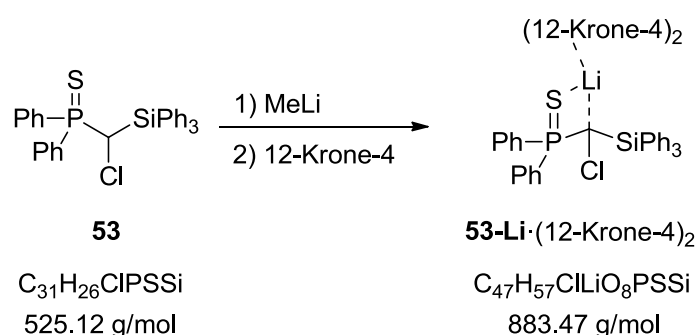
Elementaranalyse für C₃₅H₃₃ClKOPSSi:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	66.17	5.24	5.05
gefunden	66.14	5.41	4.73

5.2.9 Zersetzung von **53-M** zu **57**

Es wurden 15.4 mg (29.3 μmol) Phosphansulfid **53** in einem 25 mL-Schlenkkolben vorgelegt, in 0.5 mL THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurden 40 μL (58.6 μmol) MeLi (1.5 M in Et₂O) zugegeben, die Lösung zwei Stunden bei tiefen Temperaturen gehalten und anschließend über Nacht auf RT erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht.^[74b]

³¹P-NMR: (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 37.8.

5.2.10 Synthese von **53-Li·(12-Krone-4)₂**

Es wurden 49.8 mg (94.8 μmol) Phosphansulfid **53** in einem 25 mL-Schlenkkolben vorgelegt, unter Schutzgas in 3 mL THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurden 60 μL (94.8 μmol) MeLi (1.56 M in Et₂O) zugegeben und die gelbe Lösung eine Stunde bei tiefen Temperaturen gerührt. Nachdem die Lösung auf –40 °C aufgewärmt wurde, wurden 31 μL (190 μmol) 12-Krone-4 zugegeben und weitere 15 Minuten bei tiefen Temperaturen gerührt. Das Lösungsmittel wurde im HV bei –10 °C entfernt, das gelbe Öl erneut in 10 mL THF aufgenommen und die Lösung über Nacht bei –78 °C gelagert. Die überstehende Lösung wurde

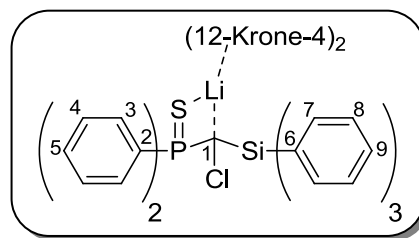
vom gelben Feststoff abgetrennt und nach der Trocknung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ im HV konnte das Produkt **53-Li**·(12-Krone-4)₂ als gelber Feststoff (68 mg, 76.9 μmol , 81%) erhalten werden. Das Produkt wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch charakterisiert.

¹H-NMR: (500.1 MHz, d⁸-THF): $\delta = 3.64$ (s, 32H; CH₂, 12-Krone-4), 6.99-7.05 (m, 15H; CH-4, CH-5, CH-8 und CH-9), 7.66-7.67 (m, 6H; CH-7), 8.02 (br, 4H; CH-3).

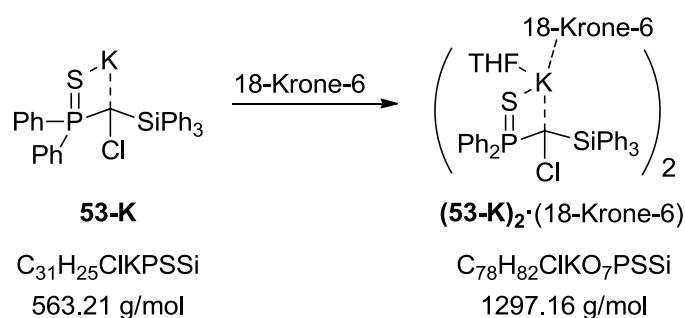
¹³C-NMR: (125.8 MHz, d⁸-THF): $\delta = 39.9$ (d, ¹J_{CP} = 70.5 Hz; C-1), 68.5 (CH₂, 12-Krone-4), 126.9 (C-8), 127.1 (d, ³J_{CP} = 11.2 Hz; C-4), 127.6 (C-9), 128.8 (br; C-5), 133.9 (d, ²J_{CP} = 9.5 Hz; C-3), 137.8 (C-7), 141.7 (d, ¹J_{CP} = 86.5 Hz; C-2), 141.9 (br; C-6).

²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, d⁸-THF): $\delta = -15.4$ (d, ²J_{SiP} = 30.7 Hz).

³¹P-NMR: (202.5 MHz, d⁸-THF): $\delta = 46.1$.



5.2.11 Synthese von **(53-K)**₂·(18-Krone-6)

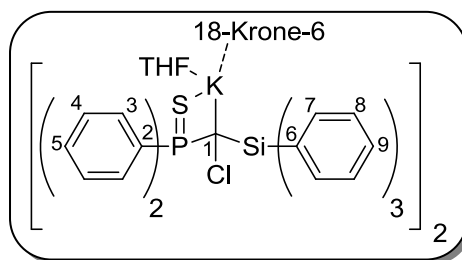


Es wurden 60 mg (94.4 μmol) Carbenoid **53-K** und 50.0 mg (190 μmol) 18-Krone-6 in einem 25 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Kühlung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 3 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung 15 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt und das Lösungsmittel im HV bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt wurde, konnte nach der Trocknung im HV bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Produkt als **(53-K)**₂·(18-Krone-6) gelber Feststoff (65 mg, 50.1 μmol , 94%) erhalten werden. Das Produkt wurde bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch charakterisiert.

¹H-NMR: (500.1 MHz, d⁸-THF): $\delta = 3.51$ (s, 18H; CH₂, 18-Krone-6), 7.00-7.03 (m, 15H; CH_{arom.}), 7.67-7.69 (m, 6H; CH-7), 7.97-8.01 (m, 4H; CH-3).

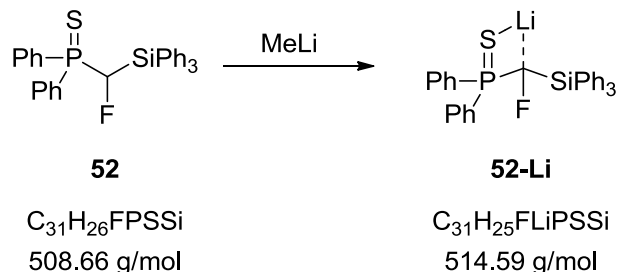
¹³C-NMR: (125.8 MHz, d⁸-THF): $\delta = 37.8$ (d, ¹J_{CP} = 75.1 Hz; C-1), 71.1 (CH₂, 18-Krone-6), 126.7 (C-8), 126.9 (d, ³J_{CP} = 11.3 Hz; C-4), 127.3 (C-9), 128.3 (d, ⁴J_{CP} = 2.4 Hz; C-5), 133.9 (d; ²J_{CP} = 9.5 Hz; C-3), 138.0 (C-7), 142.6 (d, ¹J_{CP} = 84.5 Hz; C-2), 142.9 (d, ³J_{CP} = 2.4 Hz; C-6).

²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, d⁸-THF): $\delta = -15.2$ (d, ²J_{SiP} = 32.1 Hz).



³¹P-NMR: (202.5 MHz, d⁸-THF): $\delta = 45.4$.

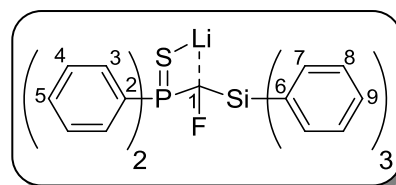
5.2.12 Synthese von **52-Li**



Es wurden 19.8 mg (38.9 μmol) Phosphansulfid **52** in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.5 mL d⁸-THF gelöst. Anschließend wurden bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 26 μL (38.9 μmol) MeLi (1.5 M in Et₂O) zugegeben, die Lösung zehn Minuten bei tiefen Temperaturen gehalten und das erhaltene Produkt **52-Li** NMR-spektroskopisch bei $-92\text{ }^\circ\text{C}$ charakterisiert.

¹H-NMR: (300.1 MHz, d⁸-THF): $\delta = 7.02\text{-}7.12$ (br m, 15H; CH_{arom.}), 7.58-7.60 (br m, 6H; CH-7), 7.77-7.83 (br m, 4H; CH-3).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, d⁸-THF): $\delta = 122.3$ (dd, ¹J_{CF} = 156.4 Hz, ¹J_{CP} = 86.0 Hz; C-1), 127.3 (br; C-8), 127.4 (br d, ³J_{CP} = 12.2 Hz; C-4), 128.1 (br; C-9), 129.5 (br; C-5), 133.6 (br d, ²J_{CP} = 10.3 Hz; C-3), 137.3 (br; C-7), 140.0 (br d, ¹J_{CP} = 84.4 Hz; C-2), 141.3 (br, C-6).

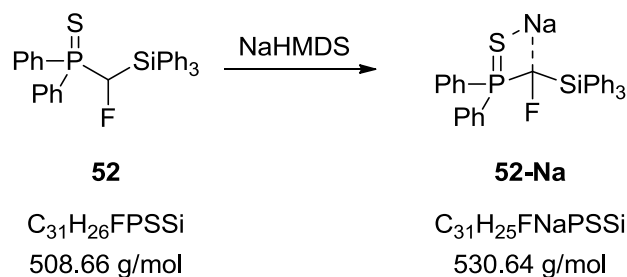


¹⁹F-NMR: (470.6 MHz, d⁸-THF): $\delta = -275.2$ (d, ²J_{FP} = 54.8 Hz).

²⁹Si-NMR: (59.6 MHz, d⁸-THF): $\delta = -17.7$ (dd, ²J_{SiF} = 41.9 Hz, ²J_{SiP} = 27.5 Hz).

³¹P-NMR: (121.5 MHz, d⁸-THF): $\delta = 38.5$ (d, ²J_{PF} = 53.5 Hz).

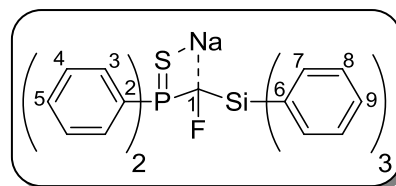
5.2.13 Synthese von **52-Na**



Es wurden 15.3 mg (30.1 μmol) Phosphansulfid **52** in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.5 mL d⁸-THF gelöst. Anschließend wurden bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ 6.1 mg

(33.1 μmol) NaHMDS zugegeben, über Nacht bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und das erhaltene Produkt **52-Na** NMR-spektroskopisch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = 6.96\text{-}6.99$ (m, 4H; CH-4), 7.05-7.15 (m, 11H; CH-5, CH-8 und CH-9), 7.54-7.56 (m, 6H; CH-7), 7.77-7.81 (m, 4H; CH-3).



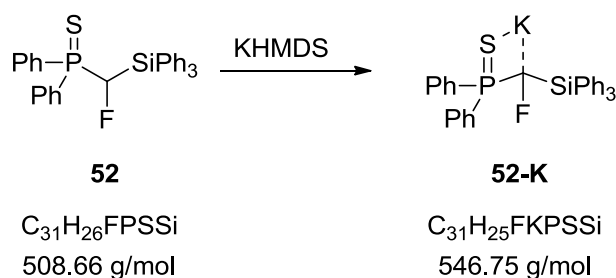
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = 121.4$ (dd, $^1J_{\text{CF}} = 151.0$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 87.6$ Hz; C-1), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz; C-4), 127.5 (C-8), 128.2 (C-9), 129.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz; C-5), 134.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz; C-3), 137.2 (C-7), 139.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.0$ Hz; C-2), 140.9 (pt, C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = -279.5$ (d, $^2J_{\text{FP}} = 57.6$ Hz).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = -18.3$ (dd, $^2J_{\text{SiF}} = 40.4$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 28.5$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = 40.2$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 57.5$ Hz).

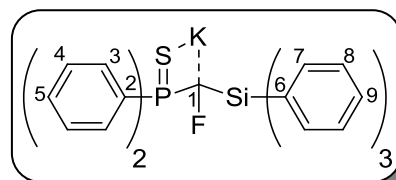
5.2.14 Synthese von **52-K**



Es wurden 20.5 mg (40.3 μmol) Phosphansulfid **52** in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.5 mL $d^8\text{-THF}$ gelöst. Anschließend wurden bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ 8.8 mg (44.3 μmol) KHMDS zugegeben und das erhaltene Produkt **52-K** NMR-spektroskopisch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = 6.94\text{-}6.97$ (m, 4H; CH-4), 7.01-7.04 (m, 2H; CH-5), 7.07-7.14 (m, 9H; CH-8 und CH-9), 7.57-7.58 (m, 6H; CH-7), 7.87-7.91 (m, 4H; CH-3).

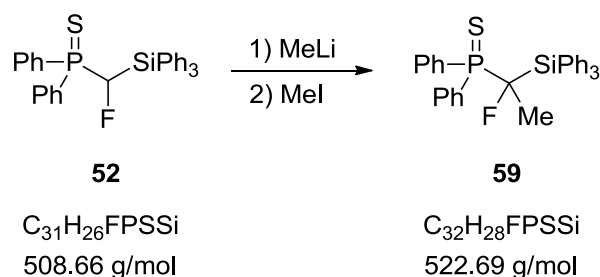
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = 118.9$ (dd, $^1J_{\text{CF}} = 156.3$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 84.7$ Hz; C-1), 127.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz; C-4), 127.4 (C-8), 128.1 (C-9), 129.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz; C-5), 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz; C-3), 137.3 (C-7), 139.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.6$ Hz; C-2), 141.1 (pt, C-6).



$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = -272.4$ (d, $^2J_{\text{FP}} = 58.6$ Hz).

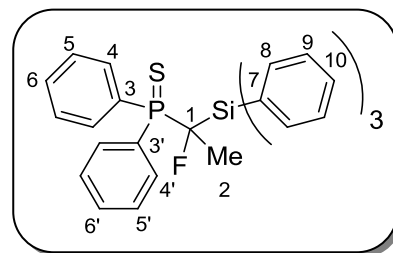
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = -18.3$ (dd, $^2J_{\text{SiF}} = 40.8$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 27.3$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = 39.5$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 58.5$ Hz).

5.2.15 Synthese von **59**

Es wurden 104 mg (204 μmol) Phosphansulfid **52** in einem 25 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 8 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 130 μL (204 μmol) MeLi (1.56 M in Et_2O) zugegeben. Nach einer Minute bei tiefen Temperaturen wurde ein Tropfen Methyljodid zugegeben und anschließend eine Stunde bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff säulenchromatographisch (DCM/*n*-Pentan: 1/1; R_f -Wert: 0.8) gereinigt und das Produkt **59** als farbloser Feststoff (80.3 mg, 153 μmol , 75%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.95$ (dd, $^3J_{\text{HF}} = 27.2$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 19.4$ Hz, 3H; CH_3), 7.07-7.10 (m, 2H; $\text{CH-5}/\text{CH-5}'$), 7.19-7.22 (m, 6H; CH-9), 7.23-7.27 (m, 1H; $\text{CH-6}/\text{CH-6}'$), 7.30-7.34 (m, 3H; CH-10), 7.39-7.46 (m, 3H; $\text{CH-5}'/\text{CH-5}$ und $\text{CH-6}'/\text{CH-6}$), 7.64-7.66 (m, 6H; CH-8), 7.87-7.91 (m, 2H; $\text{CH-4}/\text{CH-4}'$), 8.05-8.08 (m, 2H; $\text{CH-4}'/\text{CH-4}$).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.8$ (dd, $^2J_{\text{CF}} = 19.7$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz; C-2), 101.1 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 191.3$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 47.9$ Hz; C-1), 127.5 (C-9), 128.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz; C-5/C-5'), 128.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz; C-5'/C-5), 129.8 (C-10), 130.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 80.3$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 2.4$ Hz; C-3/C-3'), 130.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 73.0$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz; C-3'/C-3), 131.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; C-6/C-6'), 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-6'/C-6), 131.8 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz; C-7), 132.8 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.3$ Hz; C-4/C-4'), 132.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz; C-4'/C-4), 137.5 (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz; C-8).

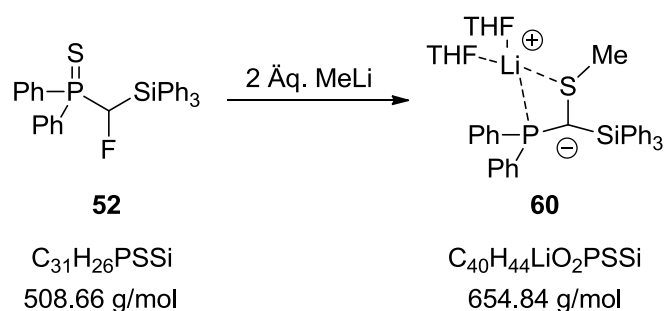
$^{19}\text{F-NMR}$: (376.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -172.6$ (m, $^2J_{\text{FP}} = 49.2$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 27.1$ Hz).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.8$ (dd, $^2J_{\text{SiF}} = 23.6$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 10.0$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 46.3$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 49.3$ Hz).

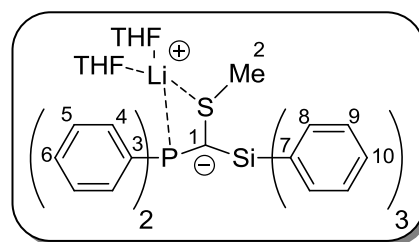
Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{FPSSi}$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	73.53	5.40	6.13
gefunden	73.31	5.38	5.77

5.2.16 Synthese von **60**

Es wurden 149 mg (293 μmol) Phosphansulfid **52** in einem 25 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 8 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 400 μL (586 μmol) MeLi (1.5 M in Et_2O) zugegeben und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der bräunliche Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und nach anschließendem Trocknen im HV konnte das Produkt **60** als gelber Feststoff (177 mg, 270 μmol , 92%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 0.88$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 0.7$ Hz, 3H; SCH₃), 1.77 ($\text{CH}_{2,\text{THF}}$), 3.58 ($\text{CH}_{2,\text{THF}}$), 6.90-6.93 (m, 4H; CH-6), 6.98-7.02 (m, 4H; CH-5), 7.02-7.05 (m, 9H; CH-9 und CH-10), 7.57-7.60 (m, 4H; CH-4), 7.68-7.71 (m, 6H; CH-8).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 17.5$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 43.6$ Hz; C-1), 24.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz; C-2), 26.4 ($\text{CH}_{2,\text{THF}}$), 68.2 ($\text{CH}_{2,\text{THF}}$), 124.6 (C-6), 126.5 (C-9), 126.7 (C-10), 126.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz; C-5), 134.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17.7$ Hz; C-4), 138.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz; C-8), 146.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz; C-7), 151.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 20.3$ Hz; C-3).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, d^8 -THF): $\delta = -15.2$ (d, $^2J_{\text{SiP}} = 83.5$ Hz).

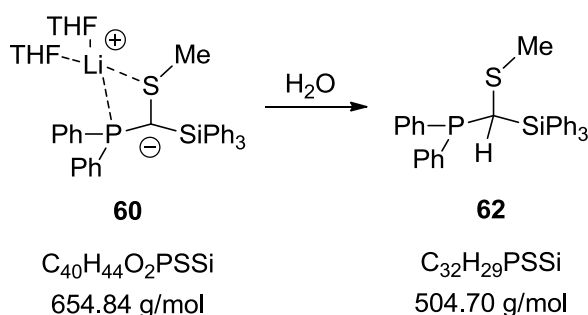
$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 15.4$.

5.2.17 Synthese von **61**

Die Synthese erfolgte analog zu der von Verbindung **60**, allerdings wurde dieses Mal ein Überschuss an PhLi verwendet. Es konnten zwar Signale für das Produkt **61** erhalten werden, allerdings war es nicht möglich **61** sauber zu isolieren. Dieses zeigte über einen längeren Zeitraum eine Protonierung an.

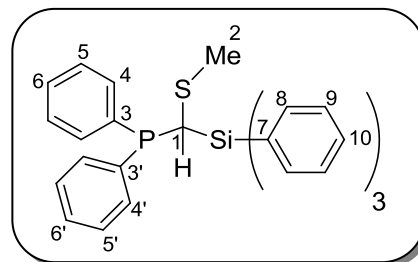
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, d^8 -THF): $\delta = -14.5$ (d, $^2J_{\text{SiP}} = 75.2$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 14.3$.

5.2.18 Protonierung von **60**

Es wurden 93.0 mg (182 μmol) lithierter Thioether **60** in einem 25 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 10 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei RT zwei Tropfen dest. Wasser hinzugegeben und anschließend fünf Minuten gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das farblose Öl mit *n*-Pentan gewaschen und nach anschließendem Trocknen im HV konnte das Produkt **62** als farbloser Feststoff (73 mg, 145 μmol , 80%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 1.44 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 0.8 Hz, 3H; SCH_3), 3.29 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 1.5 Hz, 1H; CH), 7.10-7.16 (m, 4H; CH-5 und CH-5'), 7.18-7.22 (m, 8H; CH-6, CH-6' und CH-9), 7.28-7.31 (m, 3H; CH-10), 7.35-7.39 (m, 2H; CH-4/CH-4'), 7.43-7.47 (m, 2H; CH-4'/CH-4), 7.59-7.61 (m, 6H; CH-8).

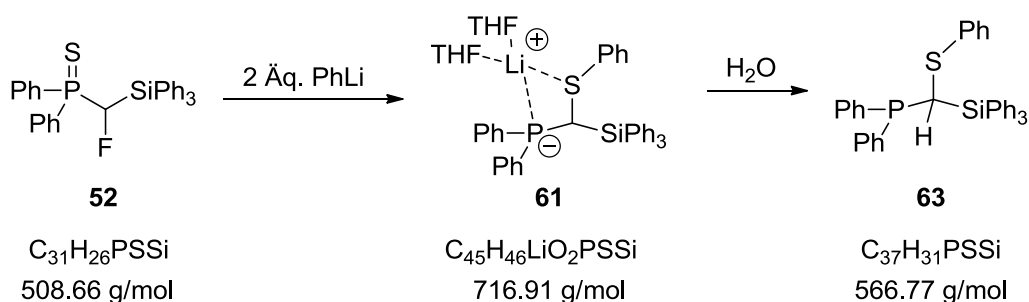


$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 20.0 (C-2), 29.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 48.5 Hz; C-1), 128.1 (C-9), 128.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 7.6 Hz; C-5/C-5'), 128.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.7 Hz; C-5'/C-5), 129.0 (C-6/C-6'), 129.6 (C-6'/C-6), 130.1 (C-10), 134.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 20.3 Hz; C-4/C-4'), 134.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.3 Hz; C-7), 136.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 21.0 Hz; C-4'/C-4), 137.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 17.6 Hz; C-3/C-3'), 137.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.0 Hz; C-8), 138.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 16.3 Hz; C-3'/C-3).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, d^8 -THF): δ = -14.8 (d, $^2J_{\text{SiP}}$ = 21.6 Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): δ = -6.6.

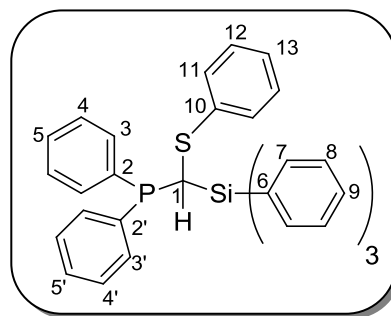
HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{PSSi}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): m/z = 505.1570; gefunden: m/z = 505.1569.

5.2.19 Protonierung von **61**

Es wurden 160 mg (315 μmol) Phosphansulfid **52** in einem 25 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 8 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 520 μL (629 μmol) MeLi (1.5 M in Et_2O) zugegeben und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Unter Rühren wurden bei RT zwei Tropfen dest. Wasser hinzugegeben und anschließend fünf Minuten gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das farblose Öl mit *n*-Pentan gewaschen und nach anschließendem Trocknen im HV konnte das Produkt **63** als farbloser Feststoff (170 mg, 145 μmol , 96%) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 4.04$ (br d, $^2J_{\text{HP}} = 1.2$ Hz, 1H; CH), 6.80-6.82 (m, 2H; CH-11), 6.96-7.68 (m, 28H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

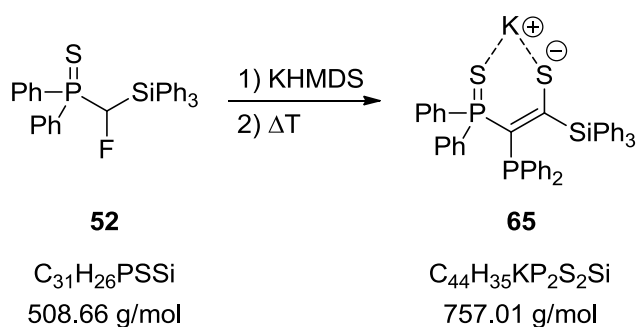
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 29.9$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 51.2$ Hz; C-1), 126.2 (C-13), 127.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz; C-4/C-4'), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz; C-4'/C-4), 128.7 (C-12), 129.0 (C-5/C-5'), 129.4 (C-5'/C-5), 130.0 (C-11), 130.1 (C-9), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz; C-3/C-3'), 133.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz; C-6), 135.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz; C-2/C-2'), 135.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.3$ Hz; C-3'/C-3), 137.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-7), 137.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.9$ Hz; C-2'/C-2), 138.3 (C-10).



$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, d^8 -THF): $\delta = -14.1$ (d, $^2J_{\text{SiP}} = 21.5$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = -4.5$.

HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{PSSi}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): $m/z = 567.1726$; gefunden: $m/z = 567.1727$.

5.2.20 Synthese von **65**

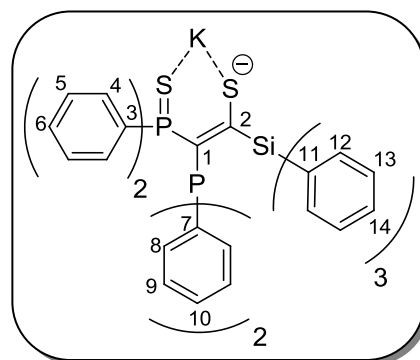
Es wurden 50.3 mg (98.9 μmol) Phosphansulfid **52** und 20.7 mg (104 μmol) KHMDS in einem 25 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas bei -78°C in 7 mL THF gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Nacht erwärmt und schließlich zwei Tage bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der bräunliche Feststoff mit *n*-Pentan (13 mL) gewaschen und nach anschließendem Trocknen im HV konnte das Produkt **65** als orangener Feststoff (34.5 mg, 45.6 μmol , 92%) erhalten werden.

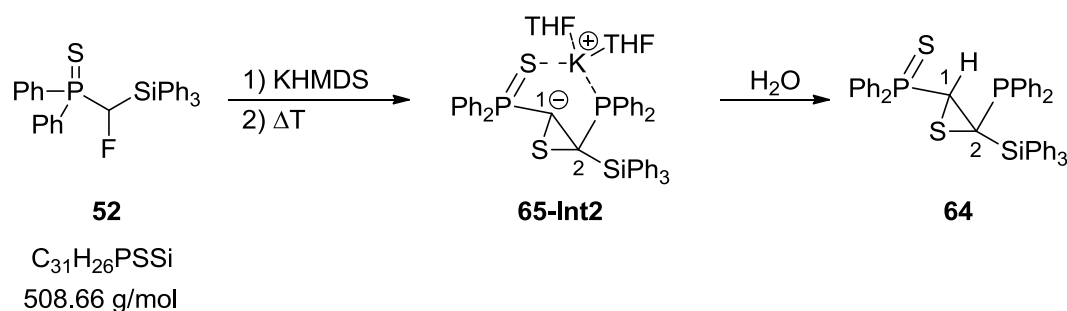
$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 6.77$ -6.86 (m, 12H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.87-6.90 (m, 2H; CH-10), 6.93-6.96 (m, 2H; CH-6), 7.00-7.03 (m, 6H; CH-13), 7.06-7.09 (m, 3H; CH-14), 7.33-7.35 (m, 4H; CH-4), 7.63-7.65 (m, 6H; CH-12).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 111.3$ (dd, $^1J_{\text{CP}} = 51.2$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 30.6$ Hz; C-1), 126.2 (C-10), 127.1 (C-13), 127.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz; C-5), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz; C-9), 128.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz; C-6), 127.7 (C-14), 132.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17.2$ Hz; C-8), 133.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz; C-4), 137.0 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz; C-12), 138.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.0$ Hz; C-3), 139.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz; C-7), 141.6 (dd, $^4J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 0.7$ Hz; C-11), 215.1 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 72.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz; C-2).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, d^8 -THF): $\delta = -25.9$ (dd, $^3J_{\text{SiP}} = 20.7$ Hz, $^3J_{\text{SiP}} = 17.5$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 14.0$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 33.9$ Hz; PPh_2), 34.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 34.0$ Hz; SPPH_2).



5.2.21 Untersuchung zum Bildungsmechanismus von **65**

Es wurden 15.7 mg (30.9 μmol) Phosphansulfid **52** und 8.0 mg (40.1 μmol) KHMDS in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.5 mL d^8 -THF gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 20 Minuten bei 60 °C erhitzt und **65-Int2** bei -20 °C NMR-spektroskopisch untersucht. Im Anschluss daran wurde ein Tropfen dest. Wasser zur Reaktionslösung gegeben und **64** NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung 65-Int2:

¹³C-NMR: (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 2.0 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 67.9 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.7 Hz; C-1), 13.1 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 80.4 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 78.1 Hz; C-2), die restlichen Signale sind zwar vorhanden, aber schwer zuzuordnen.

²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -21.6 (dd, $^2J_{\text{SiP}}$ = 12.1 Hz, $^3J_{\text{SiP}}$ = 8.7 Hz).

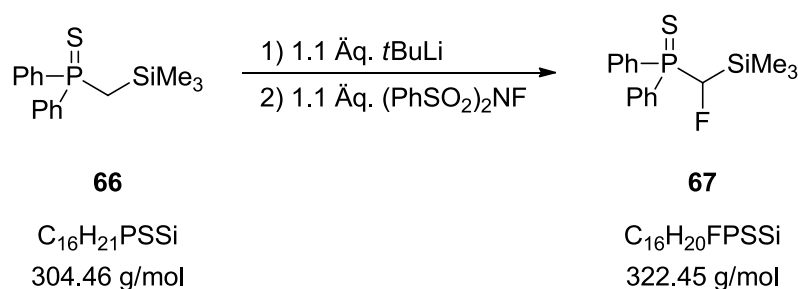
³¹P-NMR: (202.5 MHz, CDCl₃): δ = 23.8 (d, $^3J_{\text{PP}}$ = 6.4 Hz; PPh₂), 33.1 (d, $^3J_{\text{PP}}$ = 6.4 Hz; SPPH₂).

Verbindung 64:

¹H-NMR: (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.1 (br d, $^2J_{\text{HP}}$ = 7.3 Hz, 1H; CH), die restlichen Signale sind zwar vorhanden, aber schwer zuzuordnen.

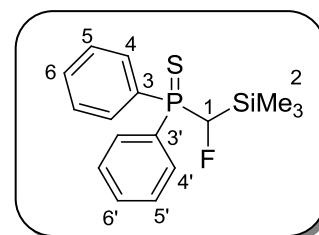
¹³C-NMR: (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 4.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 7.3 Hz; CH-1), 34.6 (br d, $^1J_{\text{CP}}$ = 56.0 Hz; C-2), die restlichen Signale sind zwar vorhanden, aber schwer zuzuordnen.

³¹P-NMR: (202.5 MHz, CDCl₃): δ = 29.8 (d, $^3J_{\text{PP}}$ = 2.2 Hz; PPh₂), 40.6 (d, $^3J_{\text{PP}}$ = 2.2 Hz; SPPH₂).

5.2.22 Synthese von **67**

Es wurden 1.00 g (3.28 mmol) Phosphansulfid **66** in einem 50 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 10 mL THF gel\u00f6st. Unter R\u00fchren wurden bei -78°C 1.93 mL (3.61 mmol) *t*BuLi (1.70 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 1.5 Stunden wurde diese Mischung mittels Spritze und Kan\u00fble langsam zu einer L\u00f6sung aus 1.14 g (3.61 mmol) Imid in 20 mL THF getropft. Nach 18 Stunden R\u00fchren bei RT wurde zu der nun orange-braunen L\u00f6sung 30 mL dest. Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die w\u00e4ssrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen \u00fcber Natriumsulfat wurde das L\u00f6sungsmittel im Vakuum entfernt. Das br\u00e4unliche \u00d6l wurde s\u00e4ulenchromatographisch (DCM/*n*-Pentan: 1/1; R_f -Wert: 0.8) gereinigt und das Produkt **67** als farbloser Feststoff (725 mg, 2.25 mmol, 68%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.1$ (d, $^4J_{\text{HF}} = 0.9$ Hz, 9H; CH_3), 5.42 (dd, $^2J_{\text{HF}} = 46.9$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 11.0$ Hz, 1H; CHF), 7.41-7.52 (m, 5H; CH-5 , CH-5' und CH-6/CH-6'), 7.55-7.59 (m, 1H; CH-6'/CH-6), 7.56-7.80 (m, 2H; CH-4/CH-4'), 8.05-8.09 (m, 2H; CH-4'/CH-4).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.4$ (dd, $^3J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz; C-2), 90.5 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 196.3$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 46.3$ Hz; C-1), 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz; C-5/C-5'), 128.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz; C-5'/C-5), 129.7 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 80.8$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz; C-3/C-3'), 131.2 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 2.1$ Hz; C-4/C-4'), 131.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz; C-6/C-6'), 132.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; C-6'/C-6), 133.1 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.6$ Hz; C-4'/C-4), 133.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 79.5$ Hz; C-3/C-3).

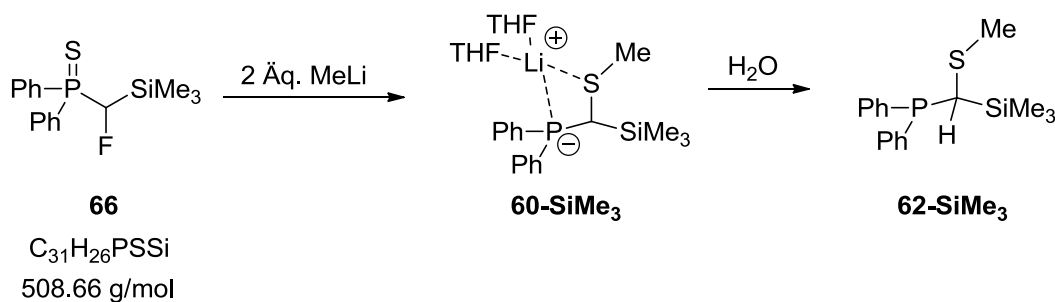
$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -218.7$ (d, $^2J_{\text{FP}} = 42.0$ Hz).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.1$ (dd, $^2J_{\text{SiF}} = 21.2$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 3.1$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 38.1$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 42.0$ Hz).

Elementaranalyse f\u00fcr $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FPSSi}$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	59.60	6.25	9.94
gefunden	59.91	6.31	9.79

5.2.23 Versuche zur Metallierung von **67**

Es wurden 13.2 mg (40.9 μ mol) Phosphansulfid **66** in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.6 mL d^8 -THF gelöst. Unter Rühren wurden bei $-78^\circ C$ 26 μ L (40.9 μ mol) MeLi (1.5 M in Et_2O) zugegeben und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Im Anschluss daran wurde Verbindung **60-SiMe₃** NMR-spektroskopisch untersucht. Nach der Zugabe von einem Tropfen dest. Wasser wurde nach fünf Minuten Verbindung **62-SiMe₃** NMR-spektroskopisch untersucht.

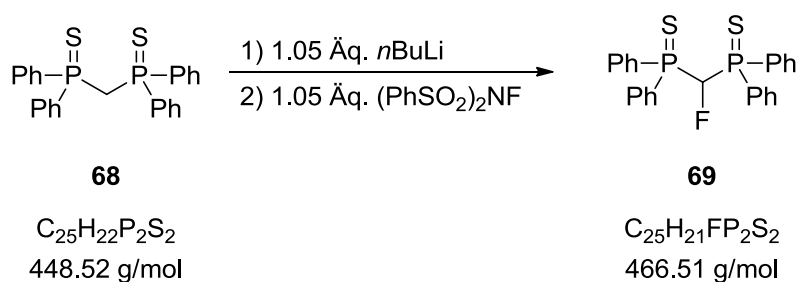
Verbindung 60-SiMe₃:

^{31}P -NMR: (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.3$ (br).

Verbindung 62-SiMe₃:

1H -NMR: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.10$ (d, $^4J_{HP} = 0.7$ Hz, 9H; $Si(CH_3)_3$), 1.58 (d, $^4J_{HP} = 0.5$ Hz, 3H; SCH_3), 2.26 (s, 1H; CH), 7.04-7.12 (m, 7H; $CH_{arom.}$), 7.50-7.54 (m, 2H; CH_{ortho}), 7.83-7.87 (m, 2H; CH_{ortho}).

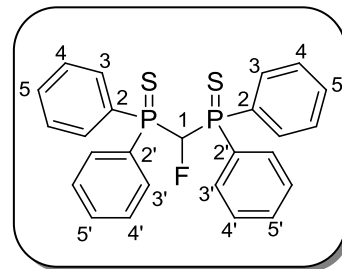
^{31}P -NMR: (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.3$.

5.2.24 Synthese von **69**

Es wurden 1.89 g (4.21 mmol) Phosphansulfid **68** in einem 50 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 20 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei $-78^\circ C$ 1.8 mL (4.42 mmol) *n*BuLi (2.36 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 Stunden wurde diese Mischung mittels Kanüle schnell zu einer Lösung aus 1.40 g (4.42 mmol) Imid in 25 mL THF getropft. Nach 18 Stunden Rühren bei RT wurde zu der nun orange-braunen Lösung 30 mL destilliertes Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Et_2O extrahiert. Nach Trocknung

der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der bräunliche Feststoff wurde säulenchromatographisch (DCM/*n*-Pentan: 1/2; R_f -Wert: 0.5) gereinigt und das Produkt **69** als farbloser Feststoff (764 mg, 1.64 mmol, 39%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.38$ (dt, $^2J_{\text{HF}} = 45.5$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 4.7$ Hz, 1H; CHF), 7.35-7.39 (m, 4H; CH-4/CH-4'), 7.40-7.44 (m, 4H; CH-4'/CH-4), 7.47-7.51 (m, 4H; CH-5 und CH-5'), 7.85-7.91 (m, 8H; CH-3 und CH-3').



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 91.2$ (dt, $^1J_{\text{CF}} = 226.1$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 51.3$ Hz; C-1), 128.3-128.4 (m; C-4/C-4'), 128.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 84.2$ Hz; C-2/C-2'), 128.6-128.7 (m; C-4'/C-4), 131.9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 84.8$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 1.4$ Hz; C-2'/C-2), 131.9-132.1 (m; C-3/C-3'), 132.1 (br; C-5/C-5'), 132.2 (br; C-5'/C-5), 133.0-133.2 (m; C-3'/C-3).

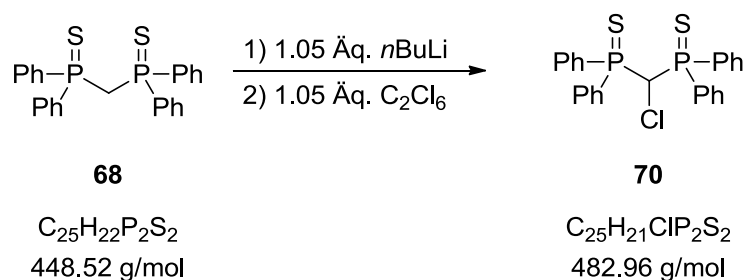
$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -192.1$ (dt, $^2J_{\text{FP}} = 53.8$ Hz, $^2J_{\text{FH}} = 45.7$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 38.9$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 53.8$ Hz).

Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FP}_2\text{S}_2$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	64.36	4.54	13.75
gefunden	64.58	4.80	13.76

5.2.25 Synthese von **70**

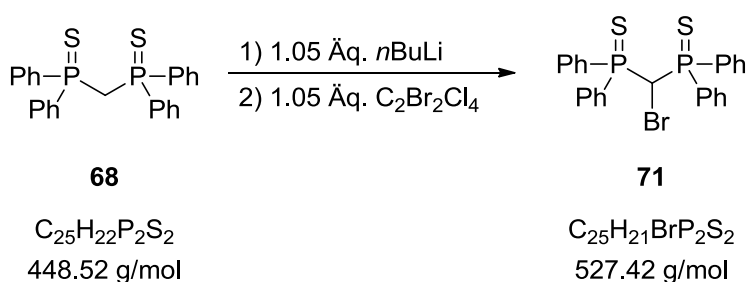


Es wurden 1.45 g (3.23 mmol) Phosphansulfid **68** in einem 50 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 15 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78 °C 1.50 mL (3.39 mmol) *n*BuLi (2.26 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 h wurde diese Mischung mittels Kanüle und Temperaturgradienten langsam zu einer Lösung aus 803 mg (3.39 mmol) Hexachlorethan in 20 mL THF getropft. Nach 18 h Rühren bei RT wurde zu der nun orange-braunen Lösung 30 mL destilliertes Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der bräunliche Feststoff wurde säulenchromato-

graphisch (DCM/*n*-Pentan: 2/1; R_f -Wert: 0.5) gereinigt und das Produkt **70** als farbloser Feststoff (730 mg, 1.51 mmol, 47%) erhalten.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[14]

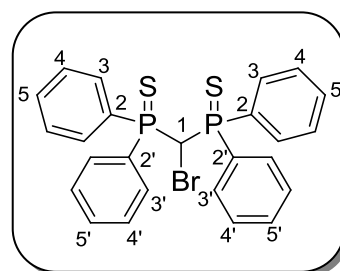
5.2.26 Synthese von **71**



Es wurden 1.04 g (2.32 mmol) Phosphansulfid **68** in einem 50 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 20 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 1.03 mL (2.43 mmol) *n*BuLi (2.36 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 Stunden wurde diese Mischung mittels Kanüle und Temperaturgradienten langsam zu einer Lösung aus 793 mg (2.43 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan in 20 mL THF getropft. Nach drei Stunden Rühren bei RT wurde zu der nun orangebraunen Lösung 30 mL destilliertes Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der bräunliche Feststoff wurde säulenchromatographisch (DCM/*n*-Pentan: 2/1; R_f -Wert: 0.5) gereinigt und das Produkt **71** als farbloser Feststoff (1.05 g, 1.99 mmol, 86%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.59$ (t, $^2J_{\text{HP}} = 9.1$ Hz, 1H; CHBr), 7.36-7.41 (m, 8H; CH-4 und CH-4'), 7.43-7.49 (m, 4H; CH-5 und CH-5'), 7.93-7.97 (m, 4H; CH-3/CH-3'), 8.01-8.06 (m, 4H; CH-3'/CH-3).

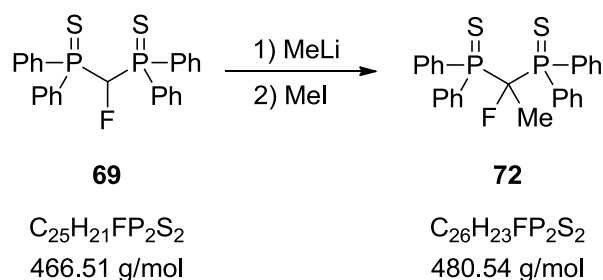
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 44.9$ (t, $^1J_{\text{CP}} = 32.8$ Hz; C-1), 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz; C-4/C-4'), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz; C-4'/C-4), 130.3 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 85.4$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz; C-2/C-2'), 131.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz; C-5/C-5'), 132.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 85.0$ Hz; C-2'/C-2), 132.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz; C-5'/C-5), 132.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz; C-3/C-3'), 133.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz; C-3'/C-3).



$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 47.0$.

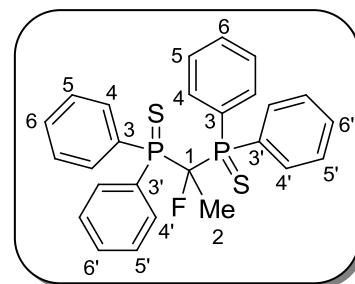
Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BrP}_2\text{S}_2$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	56.93	4.01	12.16
gefunden	56.88	4.08	12.21

5.2.27 Synthese von **72**

Es wurden 101 mg (216 μmol) Phosphansulfid **69** in einem 25 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 6 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 140 μL (217 μmol) MeLi (1.56 M in Et_2O) zugegeben. Nach einer Stunde bei tiefen Temperaturen wurden zwei Tropfen Methyljodid zugegeben und anschließend zwei Stunden bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Feststoff säulenchromatographisch (DCM; R_f -Wert: 0.8) gereinigt und das Produkt **72** als farbloser Feststoff (100 mg, 208 μmol , 96%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.99$ (dt, $^3J_{\text{HF}} = 24.8$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 15.5$ Hz, 3H; CH_3), 7.14-7.18 (m, 4H; $\text{CH-5}/\text{CH-5}'$), 7.29-7.32 (m, 2H; $\text{CH-6}/\text{CH-6}'$), 7.37-7.41 (m, 4H; $\text{CH-5}'/\text{CH-5}$), 7.43-7.47 (m, 2H; $\text{CH-6}'/\text{CH-6}$), 7.98-8.03 (m, 4H; $\text{CH-4}/\text{CH-4}'$), 8.11-8.15 (m, 4H; $\text{CH-4}'/\text{CH-4}$).



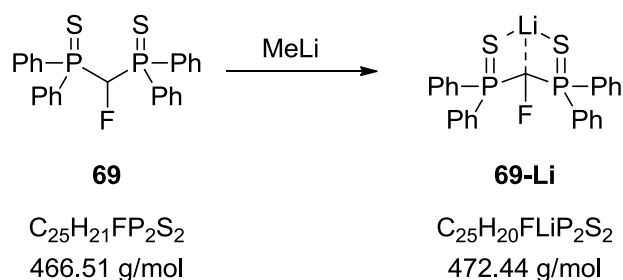
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (dt, $^2J_{\text{CF}} = 19.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz; C-2), 102.5 (dt, $^1J_{\text{CF}} = 219.7$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 50.6$ Hz; C-1), 128.0 (pt; C-5/C-5'), 128.3 (pt; C-5'/C-5), 129.1 (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 87.1$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz; C-3/C-3'), 130.4 (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 85.1$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 4.0$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 0.8$ Hz; C-3'/C-3), 131.7 (pt; C-6/C-6'), 131.9 (pt; C-6'/C-6), 133.3 (m; C-4/C-4'), 133.4 (m; C-4'/C-4).

$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -160.8$ (tq, $^2J_{\text{FP}} = 56.5$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 24.9$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.8$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 56.3$ Hz).

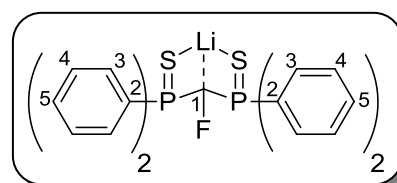
Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{FP}_2\text{S}_2$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	64.99	4.82	13.35
gefunden	65.19	4.88	13.36

5.2.28 Synthese von **69-Li**

Es wurden 19.7 mg (42.2 μmol) Phosphansulfid **69** in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.5 mL d^8 -THF gelöst. Anschließend wurden bei -78°C 28 μL (42.2 μmol) MeLi (1.5 M in Et_2O) zugegeben und das erhaltene Produkt **69-Li** NMR-spektroskopisch bei -40°C charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 7.17\text{-}7.25$ (m, 12H; CH-5 und CH-4), 7.93-7.97 (m, 8H; CH-3).

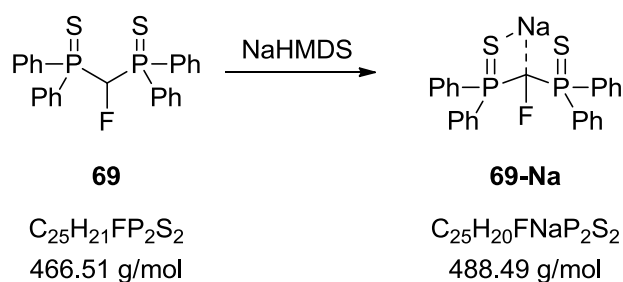


$^7\text{Li-NMR}$: (194.4 MHz, d^8 -THF): $\delta = 0.8$ (br).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 103.3$ (dt, $^1J_{\text{CF}} = 209.7$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 65.9$ Hz; C-1), 128.0 (pt; C-4), 130.5 (C-5), 133.4 (pt; C-3), 137.7 (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 62.8$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 47.3$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 15.5$ Hz; C-2).

$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, d^8 -THF): $\delta = -244.4$ (t, $^2J_{\text{FP}} = 49.7$ Hz).

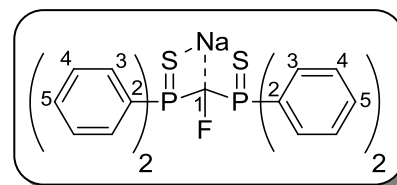
$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 38.4$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 49.8$ Hz).

5.2.29 Synthese von **69-Na**

Es wurden 150 mg (322 μmol) Phosphansulfid **69** und 64.9 mg (354 μmol) NaHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, in 10 mL THF gelöst und anschließend zwei Stunden bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde zu der orangenen Lösung drei Mal 10 mL *n*-Pentan zugegeben und das Lösungsmittel anschließend wieder im Vakuum entfernt, um das Produkt **69-Na** als orangenen Feststoff (154 mg, 315 μmol , 98%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 7.06\text{-}7.13$ (m, 12H; CH-5 und CH-4), 7.94-7.99 (m, 8H; CH-3).

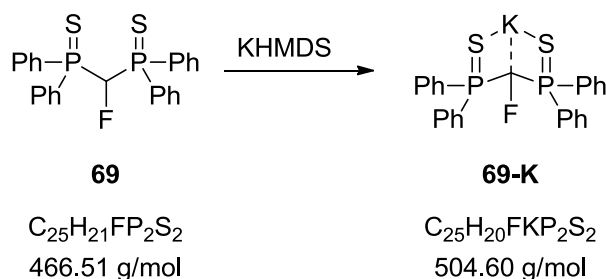
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 110.7$ (dt, $^1J_{\text{CF}} = 196.9$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 46.5$ Hz; C-1), 127.8 (pt; C-4), 130.2 (C-5), 133.4 (pt; C-3), 138.3 (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 53.2$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 50.8$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz; C-2).



$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, d^8 -THF): $\delta = -248.2$ (t, $^2J_{\text{FP}} = 57.6$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 39.1$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 57.6$ Hz).

5.2.30 Synthese von **69-K**



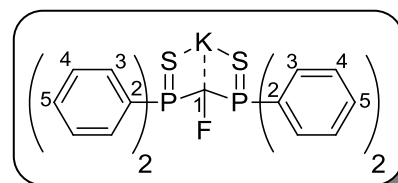
Es wurden 105 mg (225 μmol) Phosphansulfid **69** und 49.4 mg (248 μmol) KHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, in 10 mL THF gelöst und anschließend zwei Stunden bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde zu der orangenen Lösung drei Mal 10 mL *n*-Pentan zugegeben und das Lösungsmittel anschließend wieder im Vakuum entfernt, um das Produkt **69-K** als orangenen Feststoff (110 mg, 218 μmol , 96%) zu erhalten.

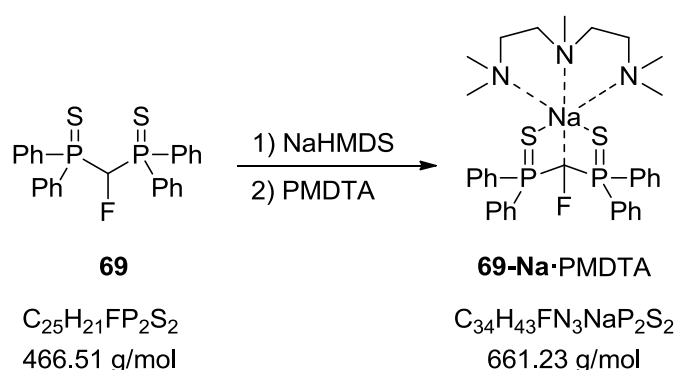
$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 7.06$ -7.13 (m, 12H; CH-5 und CH-4), 7.94-7.99 (m, 8H; CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 110.6$ (dt, $^1J_{\text{CF}} = 194.8$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 55.6$ Hz; C-1), 127.7 (pt; C-4), 130.0 (C-5), 133.7 (pt; C-3), 137.7 (ddd, $^1J_{\text{CP}} = 55.8$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 47.8$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz; C-2).

$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, d^8 -THF): $\delta = -246.4$ (t, $^2J_{\text{FP}} = 58.3$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 38.6$ (d, $^2J_{\text{PF}} = 58.3$ Hz).



5.2.31 Synthese von **69-Na**·PMDTA

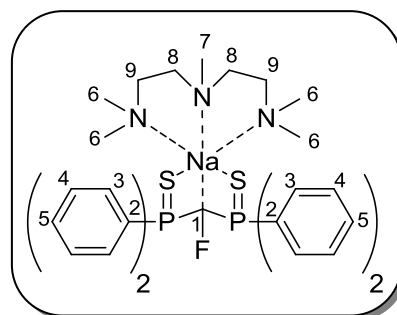
Es wurden 38.7 mg (83.0 μ mol) Phosphansulfid **69** und 16.7 mg (91.3 μ mol) NaHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, in 3 mL THF gelöst und anschließend 30 Minuten bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde zu dem orangenen Feststoff 0.5 mL THF und 0.2 mL PMDTA gegeben und die Lösung auf -28 °C gekühlt. Nach einer Nacht konnten das Produkt **69-Na**·PMDTA in Form gelber Kristalle (38.1 mg, 57.6 μ mol, 69%) isoliert werden.

1H -NMR: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 2.14 (s, 12H; CH-6), 2.19 (s, 3H; CH-7), 2.29-2.32 (m, 4H; CH-8/CH-9), 2.39-2.42 (m, 4H; CH-9/CH-8), 7.06-7.13 (m, 12H; CH-5 und CH-4), 7.94-7.99 (m, 8H; CH-3).

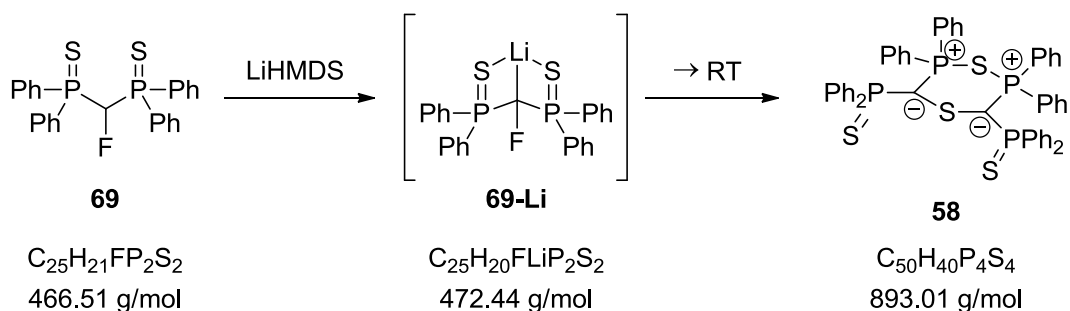
^{13}C -NMR: (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 43.5 (C-7), 46.2 (C-6), 57.2 (C-8/C-9), 58.8 (C-9/C-8), 110.6 (dt, $^1J_{CF}$ = 196.6 Hz, $^1J_{CP}$ = 47.1 Hz; C-1), 127.8 (pt; C-4), 130.2 (C-5), 133.6 (pt; C-3), 138.3 (ddd, $^1J_{CP}$ = 53.5 Hz, $^3J_{CF}$ = 47.2 Hz, $^3J_{CP}$ = 3.7 Hz; C-2).

^{19}F -NMR: (470.6 MHz, d^8 -THF): δ = -248.1 (t, $^2J_{FP}$ = 57.6 Hz).

^{31}P -NMR: (202.5 MHz, d^8 -THF): δ = 39.1 (d, $^2J_{PF}$ = 57.8 Hz).

**Elementaranalyse für $C_{37}H_{50}FN_3NaP_2S_2$:**

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	63.05	7.15	5.96	9.10
gefunden	62.53	7.08	5.77	9.12

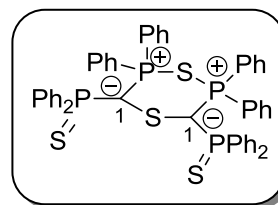
5.2.32 Synthese von **58**

Es wurden 90.0 mg (193 μ mol) Phosphansulfid **69** und 32.3 mg (193 μ mol) LiHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, auf -40 °C gekühlt und anschließend in 10 mL THF gelöst. Die gelbe Reaktionslösung wurde über Nacht auf RT erwärmt und nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das gelbe Öl in Toluol gelöst, filtriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum mit Et_2O gewaschen (2 x 10 mL). Nach der Trocknung im Vakuum konnte das Produkt **58** als gelber Feststoff (60.0 mg, 67.2 μ mol, 70%) erhalten werden.

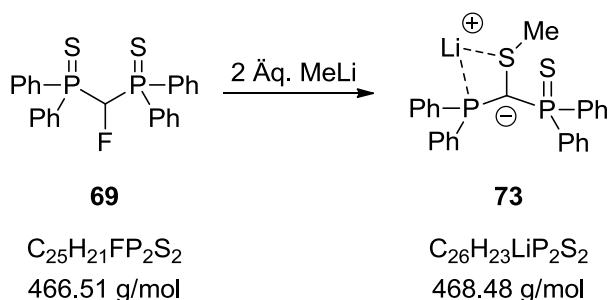
1H -NMR: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 6.78-8.26 (br, $CH_{arom.}$), Signale nicht möglich zuzuordnen.

^{13}C -NMR: (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 19.4 (br dd, $^1J_{CP}$ = 100.2 Hz, $^1J_{CP}$ = 87.8 Hz; C-1), restlichen Signale nicht möglich zuzuordnen.

^{31}P -NMR: (202.5 MHz, d^8 -THF): δ = 41.1 (d, $^2J_{PP}$ = 97.2 Hz; PPh_2), 45.4 (d, $^2J_{PP}$ = 97.2 Hz; $SPPH_2$).



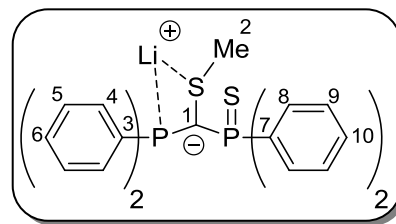
HRMS (ESI): berechnet für $C_{50}H_{40}P_4S_4$ ($[M + H]^+$): m/z = 893.1036; gefunden: m/z = 893.1018.

5.2.33 Synthese von **73**

Es wurden 19.7 mg (42.2 μ mol) Phosphansulfid **69** in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.5 mL d^8 -THF gelöst. Anschließend wurde bei -78 °C ein Überschuss an MeLi (1.5 M in Et_2O) zugegeben, über Nacht auf RT erwärmt und das erhaltene Produkt **73** NMR-spektroskopisch charakterisiert.

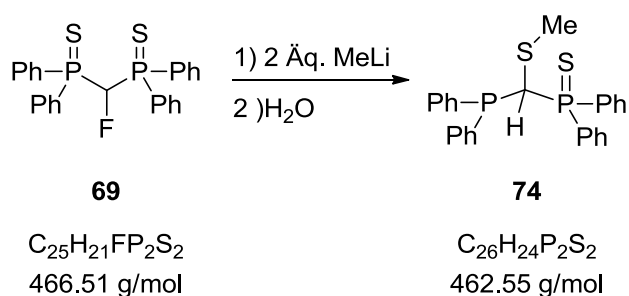
1H -NMR: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 0.66 (br d, $^4J_{HP}$ = 1.4 Hz, 3H; SCH_3), 7.12-7.26 (m, 12H; CH -5, CH -6, CH -9 und CH -10), 7.55-7.58 (m, 4H; CH -4), 7.87-7.92 (m, 4H; CH -8).

¹³C-NMR: (125.8 MHz, d⁸-THF): $\delta = 21.5$ (dd, $^3J_{CP} = 2.7$ Hz, $^3J_{CP} = 1.6$ Hz; C-2), 28.3 (br d, $^1J_{CP} = 108.7$ Hz; C-1), 127.2 (C-10), 127.5 (d, $^3J_{CP} = 11.4$ Hz; C-5), 127.9 (d, $^3J_{CP} = 6.4$ Hz; C-9), 129.5 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz; C-6), 133.4 (dd, $^2J_{CP} = 9.7$ Hz, $^4J_{CP} = 1.4$ Hz; C-8), 134.0 (d, $^2J_{CP} = 17.1$ Hz; C-4), 142.5 (dd, $^1J_{CP} = 84.5$ Hz, $^3J_{CP} = 2.1$ Hz; C-7), 144.3 (dd, $^1J_{CP} = 7.5$ Hz, $^3J_{CP} = 3.0$ Hz; C-3).



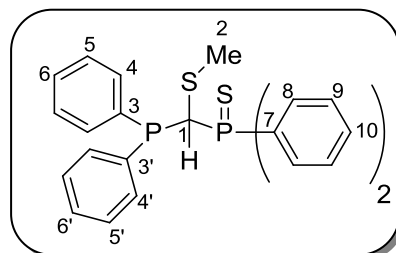
³¹P-NMR: (202.5 MHz, d⁸-THF): $\delta = 1.5$ (d, $^2J_{PP} = 218.0$ Hz; PPh₂), 52.9 (d, $^2J_{PP} = 218.0$ Hz; SPPH₂).

5.2.34 Protonierung von **73**



Es wurden 110 mg (236 μ mol) Phosphansulfid **69** in einem 25 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 10 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78 °C 300 μ L (472 μ mol) MeLi (1.5 M in Et₂O) zugegeben und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurden zwei Tropfen dest. Wasser hinzugegeben und weitere fünf Minuten bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnten zwar Signale für das Produkt **74** erhalten werden, allerdings war es nicht möglich **74** sauber zu isolieren.

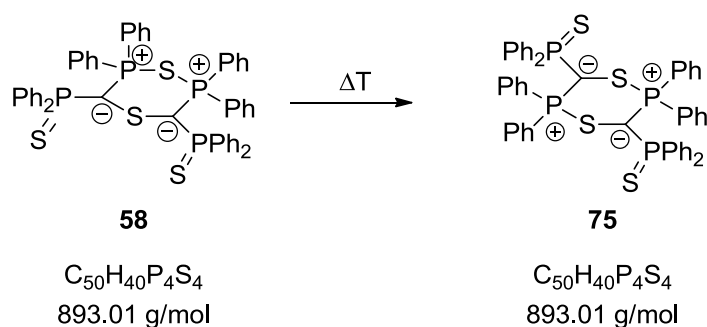
¹H-NMR: (500.1 MHz, d⁸-THF): $\delta = 1.65$ (d, $^4J_{HP} = 1.0$ Hz, 3H; CH₃), 4.37 (dd, $^2J_{HP} = 10.2$ Hz, $^2J_{HP} = 1.1$ Hz, 1H; CH), 7.09-7.51 (m, 12H; CH_{arom.}), 7.58-7.62 (m, 2H; CH-4/CH-4'), 7.95-7.99 (m, 4H; CH-8), 8.06-8.11 (m, 2H; CH-4'/CH-4).



¹³C-NMR: (125.8 MHz, d⁸-THF): $\delta = 17.7$ (dd, $^3J_{CP} = 4.1$ Hz, $^3J_{CP} = 1.4$ Hz C-2), 45.7 (dd, $^1J_{CP} = 49.6$ Hz, $^1J_{CP} = 45.2$ Hz; C-1), 128.1 (C-9), restlichen Signale nicht möglich zuzuordnen.

³¹P-NMR: (202.5 MHz, d⁸-THF): $\delta = -8.3$ (d, $^2J_{PP} = 91.0$ Hz; PPh₂), 47.8 (d, $^2J_{PP} = 91.2$ Hz; SPPH₂).

HRMS (ESI): berechnet für C₂₆H₂₅P₂S ([M - S + H]⁺): $m/z = 431.1147$; gefunden: $m/z = 431.1147$.

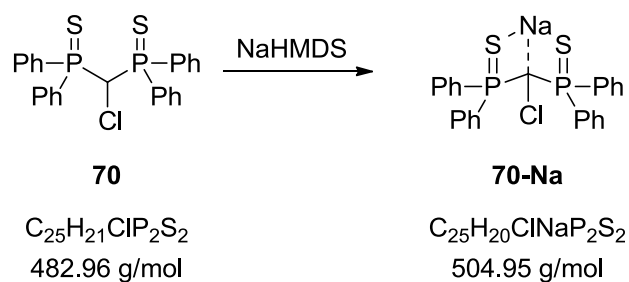
5.2.35 Umwandlung von **58** zu **75**

Es wurden 10.2 mg (11,4 μmol) Bisylid **58** in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und in 0.5 mL in Toluol gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht bei 80 °C geheizt. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von Verbindung **75** an. Allerdings konnte diese nicht sauber isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): nicht möglich Signale zuzuordnen.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): nicht möglich Signale zuzuordnen.

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 44.1$ (m; PPh_2), 55.6 (br d, $^2J_{\text{PP}} = 54.3$ Hz; SPPH_2).

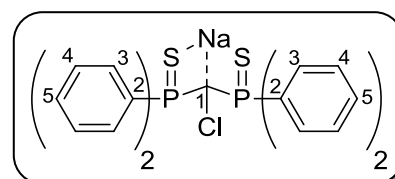
5.2.36 Synthese von **70-Na**

Es wurden 150 mg (311 μmol) Phosphansulfid **70** und 62.6 mg (342 μmol) NaHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, in 10 mL THF gelöst und anschließend drei Stunden bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde zu der gelben Lösung drei Mal 10 mL *n*-Pentan zugegeben und das Lösungsmittel anschließend wieder im Vakuum entfernt, um das Produkt **70-Na** als leicht gelben Feststoff (155 mg, 306 μmol , 99%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 7.06$ -7.13 (m, 12H; CH-5 und CH-4), 7.97-8.02 (m, 8H; CH-3).

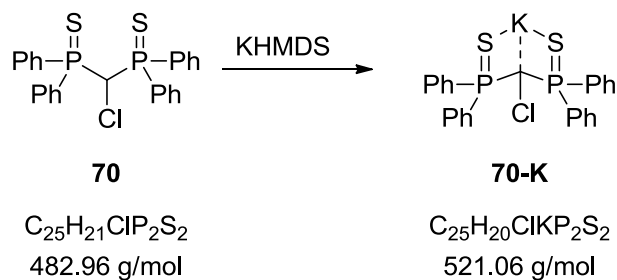
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 44.9$ (t, $^1J_{\text{CP}} = 54.2$ Hz; C-1), 127.7 (pt; C-4), 130.0 (C-5), 133.6 (pt; C-3), 137.7 (m; C-2).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 47.1$.



Elementaranalyse für $C_{29}H_{28}ClNaOP_2S_2$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	60.36	4.89	11.11
gefunden	60.58	4.94	10.64

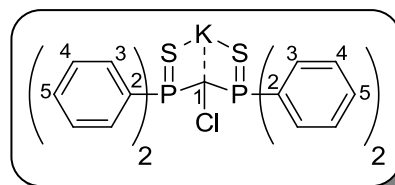
5.2.37 Synthese von **70-K**

Es wurden 147 mg (304 μ mol) Phosphansulfid **70** und 66.8 mg (335 μ mol) KHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, in 10 mL THF gelöst und anschließend eine Stunde bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde zu der gelben Lösung drei Mal 10 mL *n*-Pentan zugegeben und das Lösungsmittel anschließend wieder im Vakuum entfernt, um das Produkt **70-K** als gelben Feststoff (157 mg, 301 μ mol, 99%) zu erhalten.

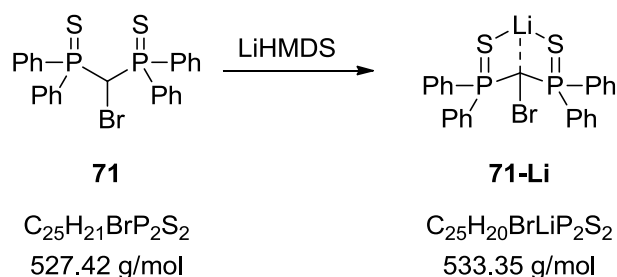
1H -NMR: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 7.04-7.09 (m, 12H; CH-5 und CH-4), 7.98-8.02 (m, 8H; CH-3).

^{13}C -NMR: (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 45.5 (t, $^1J_{CP}$ = 59.7 Hz; C-1), 127.6 (pt; C-4), 129.9 (C-5), 133.7 (pt; C-3), 139.2 (m; C-2).

^{31}P -NMR: (202.5 MHz, d^8 -THF): δ = 46.6.

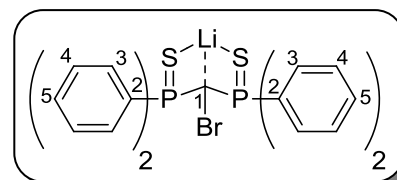
Elementaranalyse für $C_{25}H_{20}ClKP_2S_2$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	57.63	3.87	12.31
gefunden	57.55	4.15	11.61

5.2.38 Synthese von **71-Li**

Es wurden 210 mg (398 μmol) Phosphansulfid **71** und 73.3 mg (438 μmol) LiHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, in 15 mL THF gelöst und anschließend 18 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde zu der gelben Lösung drei Mal 10 mL *n*-Pentan zugegeben und das Lösungsmittel anschließend wieder im Vakuum entfernt, um das Produkt **71-Li** als gelben Feststoff (190 mg, 354 μmol , 89%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = 7.13\text{-}7.20$ (m, 12H; CH-5 und CH-4), 7.94-7.99 (m, 8H; CH-3).



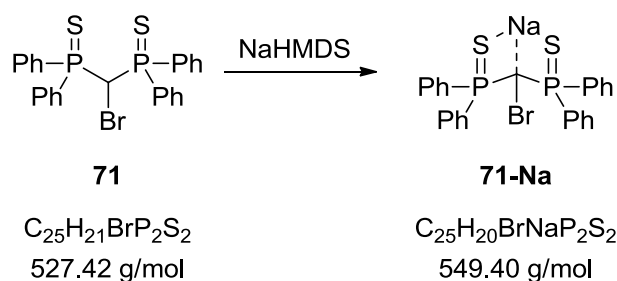
$^7\text{Li-NMR}$: (194.4 MHz, d^8 -THF): 0.7.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): $\delta = 30.8$ (t, $^1J_{\text{CP}} = 59.4$ Hz; C-1), 127.8 (pt; C-4), 130.2 (C-5), 133.6 (pt; C-3), 138.8 (m; C-2).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): $\delta = 45.9$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{BrLiO}_2\text{P}_2\text{S}_2$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	58.50	5.36	9.46
gefunden	58.19	5.18	9.18

5.2.39 Synthese von **71-Na**

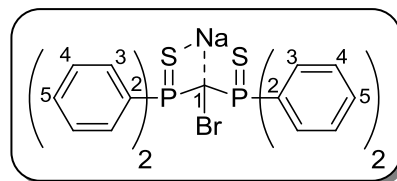
Es wurden 150 mg (284 μmol) Phosphansulfid **71** und 57.4 mg (313 μmol) NaHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, in 10 mL THF gelöst und anschließend 18 Stunden bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde zu der gelben Lösung drei Mal

10 mL *n*-Pentan zugegeben und das Lösungsmittel anschließend wieder im Vakuum entfernt, um das Produkt **71-Na** als gelben Feststoff (150 mg, 273 μ mol, 96%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 7.05-7.11 (m, 12H; CH-5 und CH-4), 7.99-8.04 (m, 8H; CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 40.4 (t, $^1J_{\text{CP}}$ = 41.4 Hz; C-1), 127.7 (pt; C-4), 130.0 (C-5), 133.6 (pt; C-3), 139.1 (m; C-2).

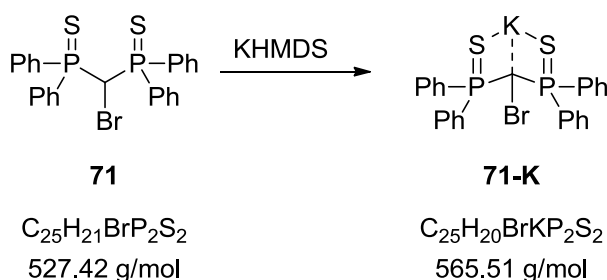
$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): δ = 46.9.



Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{BrNaOP}_2\text{S}_2$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	56.04	4.54	10.32
gefunden	55.80	4.57	9.98

5.2.40 Synthese von **71-K**

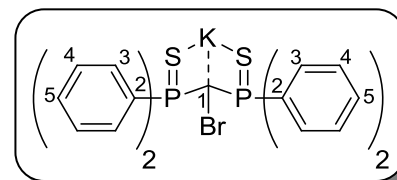


Es wurden 151 mg (286 μ mol) Phosphansulfid **71** und 62.8 mg (315 μ mol) KHMDS in einem 25 mL Schlenkrohr vorgelegt, in 10 mL THF gelöst und anschließend 18 Stunden bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde zu der gelben Lösung drei Mal 10 mL *n*-Pentan zugegeben und das Lösungsmittel anschließend wieder im Vakuum entfernt, um das Produkt **71-K** als gelben Feststoff (160 mg, 283 μ mol, 99%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, d^8 -THF): δ = 7.03-7.08 (m, 12H; CH-5 und CH-4), 8.00-8.04 (m, 8H; CH-3).

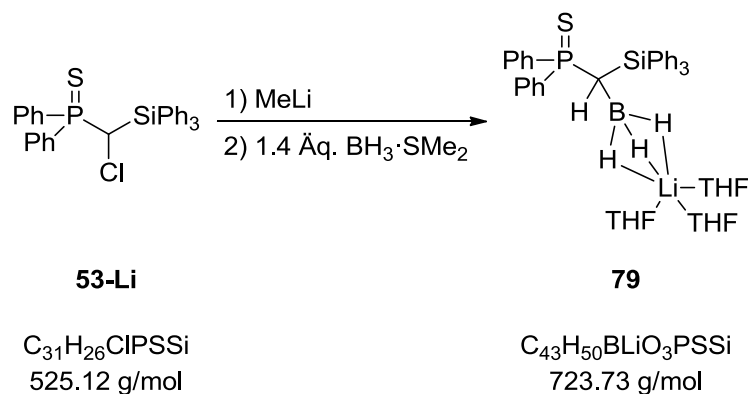
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, d^8 -THF): δ = 40.9 (t, $^1J_{\text{CP}}$ = 47.4 Hz; C-1), 127.6 (pt; C-4), 129.8 (C-5), 133.7 (pt; C-3), 139.5 (m; C-2).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, d^8 -THF): δ = 46.4.



Elementaranalyse für $C_{25}H_{20}BrKP_2S_2$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	53.10	3.56	11.34
gefunden	53.01	3.81	10.98

5.2.41 Synthese von **79**

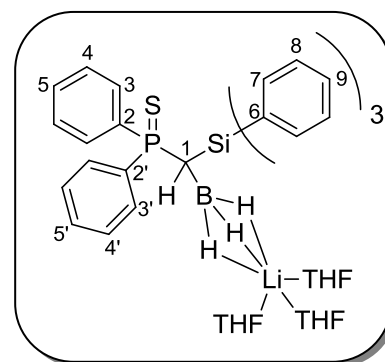
Es wurden 83.0 mg (158 μ mol) Phosphansulfid **53** in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 15 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78 °C 0.13 mL (174 μ mol) MeLi (1.33 M in Et_2O) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei tiefen Temperaturen wurden 0.09 mL (174 μ mol) $BH_3 \cdot SMe_2$ zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 12 mL Toluol zugegeben. Nachdem der farblose Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, konnte nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Pentan das Produkt **79** als farbloser Feststoff (49.7 mg, 68.7 μ mol, 43%) erhalten werden.

1H -NMR: (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.12-1.16 (m; 12H; $CH_{2,THF}$), 2.62-2.71 (br d, 1H; $CH-1$), 3.18-3.23 (m; 12H; $CH_{2,THF}$), 6.64-6.68 (m, 2H; $CH_{arom.}$), 6.70-6.73 (m, 1H; $CH-5/CH-5'$), 6.99-7.03 (m, 1H; $CH-5'/CH-5$), 7.07-7.11 (m, 11H; $CH_{arom.}$), 7.64-7.70 (m, 2H; $CH-3/CH-3'$), 7.95-7.97 (m, 6H; $CH-7$), 8.15-8.21 (m, 2H; $CH-3'/CH-3$).

7Li -NMR: (116.6 MHz, C_6D_6): δ = 0.5.

^{11}B -NMR: (128.4 MHz, C_6D_6): δ = -28.6 (q, $^1J_{BH} = 81.4$ Hz).

^{13}C -NMR: (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 8.2 (br, $C-1$), 25.3 ($CH_{2,THF}$), 68.3 ($CH_{2,THF}$), 127.4 ($C-8$), 127.7 (d, $^3J_{CP} = 11.6$ Hz; $C-4/C-4'$), 128.0 (d, $^3J_{CP} = 11.7$ Hz; $C-4'/C-4$), 128.7 ($C-9$), 129.8 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz; $C-5/C-5'$), 130.0 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz; $C-5'/C-5$), 132.0 (d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz; $C-3/C-3'$), 132.1 (d, $^2J_{CP} = 10.3$ Hz; $C-3'/C-3$), 136.6 (d, $^1J_{CP} = 74.1$ Hz; $C-2/C-2'$), 137.2 (d, $^3J_{CP} = 3.7$ Hz; $C-6$), 137.6 ($C-7$), 138.4 (d, $^1J_{CP} = 83.9$ Hz; $C-2'/C-2$).



$^{29}\text{Si-NMR}$: (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.9$.

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 58.3$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{BLiO}_3\text{PSSi}$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	71.36	6.96	4.43
gefunden	71.11	7.34	4.19

5.2.42 Deuterierungsexperiment zu **79**

Zu einer frisch hergestellten Carbenoid-Lösung (s.o.) wurde eine frisch hergestellte $\text{BD}_3\cdot\text{THF}$ -Lösung gegeben. Nachdem die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt wurde, wurde das erhaltene Produkt **79-d₄** NMR-spektroskopisch untersucht.

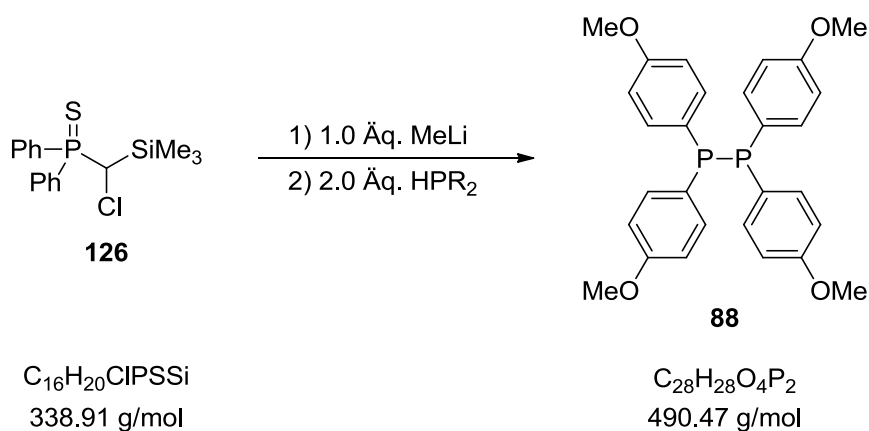
$^{11}\text{B-NMR}$: (128.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -29.1$.

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 58.1$.

5.2.43 Reaktivitätsuntersuchungen von **53-Li** mit anderen Boran-Addukten

Zu einer frisch hergestellten Carbenoid-Lösung (s.o.) wurden unterschiedliche Boran-Addukt-Lösungen gegeben. Nachdem die Reaktionslösungen über Nacht bei RT gerührt wurden, wurden diese NMR-spektroskopisch untersucht.

5.2.44 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von Diphosphanen



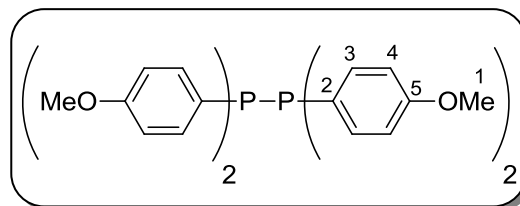
Es wurden 180 mg (531 μmol) Phosphansulfid **126** in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 6 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.29 mL (531 μmol) MeLi (1.85 M in Et_2O) zugegeben und 30 Minuten bei tiefen Temperaturen gerührt. Anschließend

wurde in die gelbe Reaktionslösung eine Lösung aus 262 mg (1.06 mmol) Arylphosphan in 7 mL THF überführt und die Lösung langsam über Nacht auf RT erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, DCM (15 mL) zugegeben, filtriert und erneut das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachdem der farblose Feststoff mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) gewaschen wurde, wurde das Lösungsmittel wieder im Vakuum und der Feststoff im HV getrocknet, um das Produkt **88** als farblosen Feststoff (210 mg, 428 μ mol, 81%) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.76 (s, 12H; OCH_3), 6.76-6.79 (m, 8H; CH-4), 7.32-7.36 (m, 8H; CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 55.5 (C-1), 114.3 (pt; C-4), 127.2 (pt; C-2), 136.0 (pt; C-3), 160.7 (C-5).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -20.1.



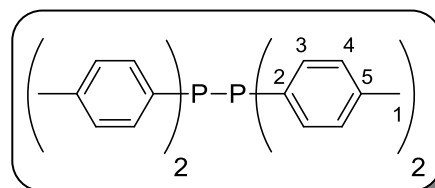
Verbindung 82:

Ausbeute: 82%.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.29 (s, 12H; CH_3), 7.03-7.05 (m, 8H; CH-4), 7.27-7.30 (m, 8H; CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.4 (C-1), 129.4 (pt; C-4), 132.9 (pt; C-2), 134.6 (pt; C-3), 139.2 (C-5).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -19.0.



Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{P}_2$:

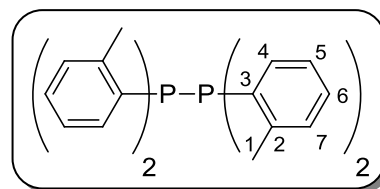
	C [%]	H [%]
berechnet	78.86	6.62
gefunden	79.11	6.95

Verbindung 87:

Ausbeute: 74%.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.94 (s, 12H; CH_3), 7.00-7.03 (m, 4H; CH-5 oder CH-6), 7.04-7.07 (m, 4H; CH-5 oder CH-6), 7.18 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 4H; CH-7), 7.50 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 4H; CH-4).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 20.9$ (pt, C-1), 125.9 (C-5 oder C-6), 129.0 (C-5 oder C-6), 130.1 (pt; C-7), 134.6 (pt; C-2), 135.3 (pt; C-4), 143.5 (pt; C-3).



$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -37.3$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{P}_2$:

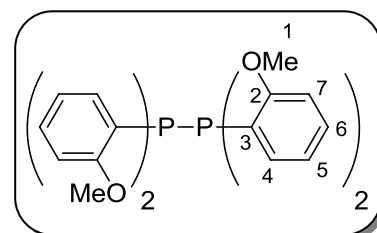
	C [%]	H [%]
berechnet	78.86	6.62
gefunden	79.08	6.83

Verbindung 89:

Ausbeute: 91%.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.49$ (s, 12H; CH_3), 6.56-6.59 (m, 4H; CH-7), 6.82-6.85 (m, 4H; CH-5), 7.15-7.18 (m, 4H; CH-6), 7.53-7.55 (m, 4H; CH-4).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 55.3$ (C-1), 109.8 (C-7), 120.5 (C-5), 124.1 (pt; C-3), 129.8 (C-6), 135.5 (pt; C-4), 161.3 (pt; C-2).



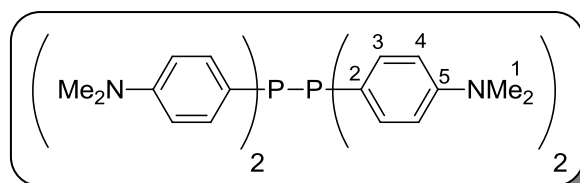
$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -46.3$.

Verbindung 90:

Ausbeute: 99%.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.90$ (s, 24H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.57-6.60 (m, 8H; CH-4), 7.29-7.33 (m, 8H; CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 40.4$ (C-1), 112.4 (pt; C-4), 122.5 (pt; C-2), 135.6 (pt; C-3), 151.1 (C-5).

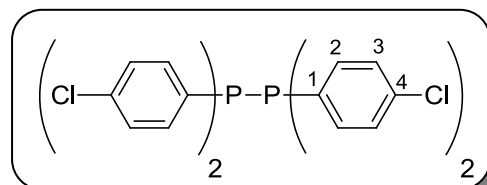


$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -22.5$.

Verbindung 93:

Ausbeute: 62%.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.23$ -7.24 (m, 8H; CH-3), 7.24-7.26 (m, 8H; CH-2).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 129.1$ (pt, C-3), 133.7 (pt; C-1), 135.9 (pt; C-2), 135.9 (C-4).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -17.7$.

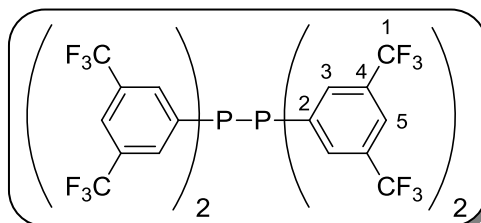
Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{P}_2$:

	C [%]	H [%]
berechnet	56.73	3.17
gefunden	56.56	3.54

Verbindung 91:

Aufgrund der guten Löslichkeit ist es nicht gelungen Verbindung **91** sauber zu isolieren.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.81$ -7.82 (m, 8H; CH-3), 7.92 (br, 4H; CH-5).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 123.2$ (d, $^1J_{\text{CF}} = 273$ Hz; C-1), 124.8 (m; C-5), 132.9 (dpt, $^2J_{\text{CF}} = 33.8$ Hz; C-4), 134.1 (m; C-3), 136.7 (pt, C-2).

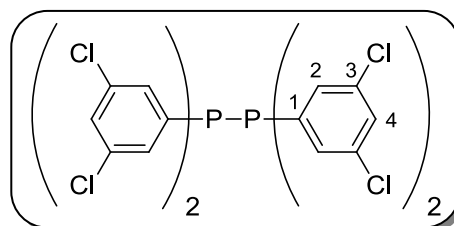
$^{19}\text{F-NMR}$: (470.6 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = -63.2$

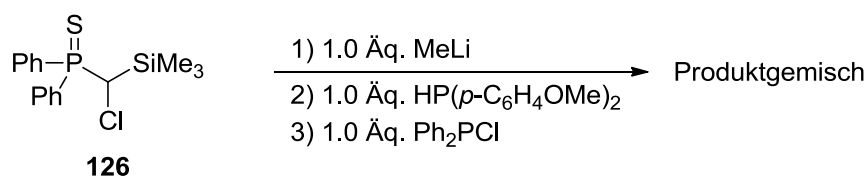
$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.1$.

Verbindung 94:

Aufgrund der guten Löslichkeit ist es nicht gelungen Verbindung **94** sauber zu isolieren.

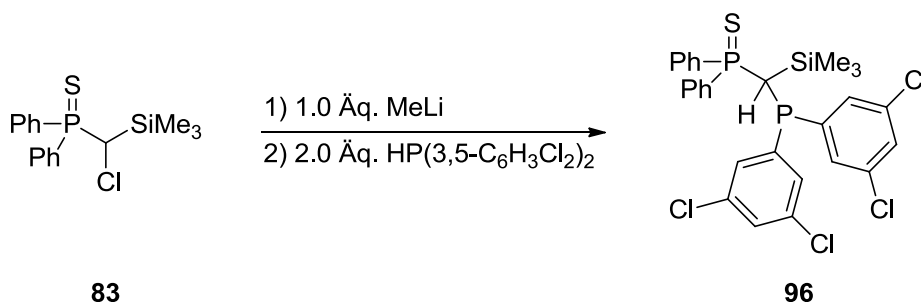
$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.0$.



5.2.45 Abfangreaktion mit Ph_2PCI 

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClPSSi}$
338.91 g/mol

Es wurden 24.0 mg (70.8 μmol) Phosphansulfid **126** in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 3 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 38 μL (70.8 μmol) MeLi (1.85 M in Et_2O) zugegeben und 30 Minuten bei tiefen Temperaturen gerührt. Anschließend wurde in die gelbe Reaktionslösung eine Lösung aus 17.4 mg (70.8 μmol) Arylphosphan in 2 mL THF überführt. Nach 30 Sekunden wurden 4 μL (70.8 μmol) Ph_2PCI zugegeben und die Lösung langsam über Nacht auf RT erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht.

5.2.46 P–H-Aktivierung zu Verbindung **96**

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClPSSi}$
338.91 g/mol

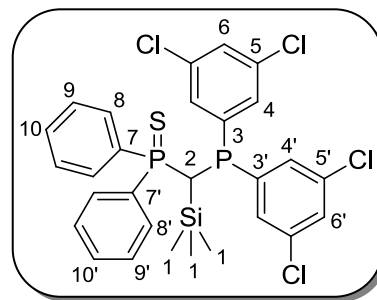
$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{SSi}$
626.42 g/mol

Es wurden 179 mg (528 μmol) Phosphansulfid **83** in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 6 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 0.29 mL (528 μmol) MeLi (1.85 M in Et_2O) zugegeben und 30 Minuten bei tiefen Temperaturen gerührt. Anschließend wurde in die gelbe Reaktionslösung eine Lösung aus 342 mg (1.06 mmol) Arylphosphan in 7 mL THF überführt und die Lösung langsam über Nacht auf RT erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, DCM (15 mL) zugegeben, filtriert und erneut das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachdem der farblose Feststoff mit *n*-Pentan (3 x 10 mL) gewaschen wurde, wurde das Lösungsmittel wieder im Vakuum und der Feststoff im HV getrocknet, um das Produkt **96** als farblosen Feststoff (70 mg, 112 μmol , 22%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -0.09$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 0.9$ Hz, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.46 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz, CH), 6.98-6.99 (m, 1H; CH-6/CH-6'), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H; CH-4/CH-4'), 7.11-7.20 (m, 3H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.37-7.38 (m, 1H; CH-6'/CH-6), 7.46-7.50 (m, 3H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.50 (dd, $^3J_{\text{HP}} =$

7.2 Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H; CH-4'/CH-4), 7.65-7.69 (m, 2H; CH-8/CH-8'), 8.02-8.07 (m, 2H; CH-8'/CH-8).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.1$ (dd, $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz; C-1), 26.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 52.1$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 36.0$ Hz; C-2), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz; C-9/C-9'), 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz; C-9'/C-9), 129.6 (C-6/C-6'), 130.1 (C-6'/C-6), 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-10/C-10'), 131.5 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz; C-4/C-4'), 131.7 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 0.9$ Hz; C-4'/C-4), 131.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-10'/C-10), 132.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.6$ Hz; C-8/C-8'), 132.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.2$ Hz; C-8'/C-8), 134.0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 78.4$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz; C-7/C-7'), 134.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz; C-5/C-5'), 135.0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 80.2$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz; C-7'/C-7), 135.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz; C-5'/C-5), 139.9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 28.5$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz; C-3/C-3'), 141.3 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 24.6$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz; C-3'/C-3).



$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.5$ (dd, $^2J_{\text{SiP}} = 5.2$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 4.1$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 42.3$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 54.2$ Hz; SPPH_2), -11.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 54.2$ Hz; PAR_2).

HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{SSi}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): $m/z = 624.9827$; gefunden: $m/z = 624.9825$.

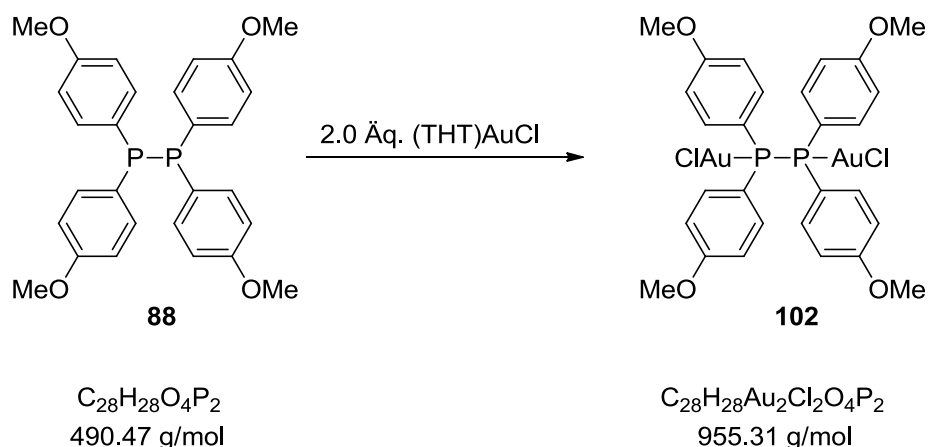
5.2.47 Allgemeine Synthesevorschriften zur Umsetzung von Carbenoiden mit anderen elementorganischen Verbindungen

Es wurden das entsprechende halogenierte Phosphansulfid in einem Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78 °C die entsprechende Base zugegeben und 30 Minuten bei tiefen Temperaturen gerührt. Anschließend wurde in die gelbe Reaktionslösung eine Lösung aus der elementorganischen Verbindung in THF überführt und die Lösung langsam über Nacht auf RT erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Einzig bei der Umsetzung mit 2,2'-Dipyridyldisulfid konnten die Signale von Verbindung **97** beobachtet werden.

Verbindung **97**:

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 51.1$.

5.2.48 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von Diphosphan-Bisgold-Komplexen

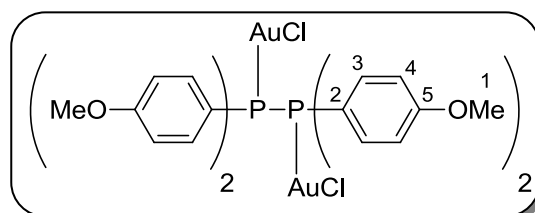


Es wurden 82.3 mg (168 μmol) Diphosphan **88** und 108 mg (366 μmol) (THT)AuCl in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Feststoff mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet und das Produkt **102** als leicht grauer Feststoff (122 mg, 133 μmol , 76%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.85 (s, 12H; OCH_3), 6.97-6.99 (m, 8H; CH-4), 7.75-7.79 (m, 8H; CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 56.1 (C-1), 115.4 (pt; C-2), 115.6 (pt; C-4), 137.3 (pt; C-3), 164.0 (C-5).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 28.6.



HRMS (APCI): berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{ClO}_4\text{P}_2$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$): m/z = 919.0477; gefunden: m/z = 919.0469.

Verbindung 100:

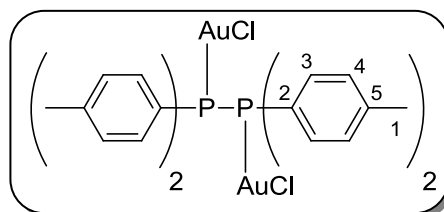
Ausbeute: 94%.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.40 (s, 12H; CH_3), 7.27-7.30 (m, 8H; CH-4), 7.68-7.73 (m, 8H; CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.8 (C-1), 121.4 (pt; C-2), 130.7 (pt; C-4), 135.5 (pt; C-3), 144.9 (C-5).

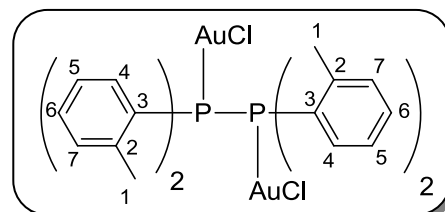
$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 29.5.

HRMS (APCI): berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ ($[\text{M}]^+$): m/z = 890.0369; gefunden: m/z = 890.0358.



Verbindung 101:**Ausbeute:** 85%.

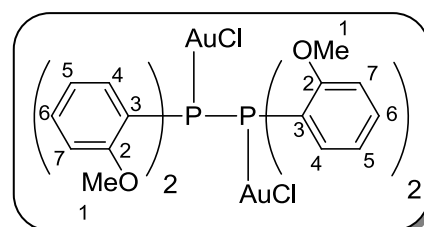
Aufgrund der geringen Löslichkeit scheiterte jede Art der Charakterisierung mit Ausnahme der hochaufgelösten Massenspektrometrie.

³¹P-NMR: nicht möglich, weil nicht löslich

HRMS (APCI): berechnet für $C_{28}H_{28}Au_2ClP_2$ ($[M - Cl]^+$) $m/z = 890.0369$; gefunden $m/z = 890.0351$

Verbindung 103:**Ausbeute:** 94%.

¹H-NMR: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.57$ (s, 12H; OCH_3), 6.70-6.72 (m, 4H; $CH-7$), 6.98-7.02 (m, 4H; $CH-5$), 7.40-7.43 (m, 4H; $CH-6$), 8.04-8.09 (m, 4H; $CH-4$).



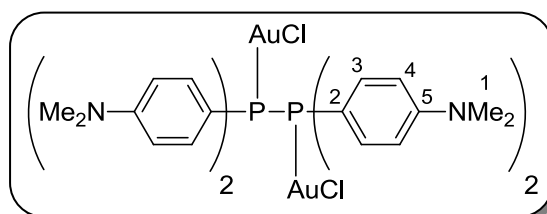
¹³C-NMR: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 55.4$ (C-1), 111.5 (pt; C-7), 115.9 (pt; C-3), 120.9 (pt; C-5), 134.4 (C-6), 136.4 (pt; C-4), 160.6 (pt; C-2).

³¹P-NMR: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.5$.

HRMS (APCI): berechnet für $C_{28}H_{28}Au_2ClO_4P_2$ ($[M - Cl]^+$): $m/z = 919.0477$; gefunden: $m/z = 919.0461$.

Verbindung 104:**Ausbeute:** 96%.

¹H-NMR: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.01$ (s, 24H; $N(CH_3)_2$), 6.67-6.69 (m, 8H; $CH-4$), 7.63-7.67 (m, 8H; $CH-3$).



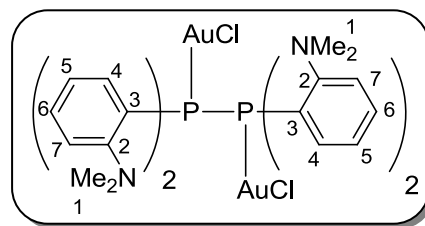
¹³C-NMR: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 40.2$ (C-1), 109.1 (pt; C-2), 112.3 (pt; C-4), 136.7 (pt; C-3), 153.2 (C-5).

³¹P-NMR: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 26.7$.

HRMS (APCI): berechnet für $C_{32}H_{41}Au_2Cl_2N_4P_2$ ($[M + H]^+$): $m/z = 1007.1509$; gefunden: $m/z = 1007.1495$.

Verbindung 105:**Ausbeute:** 60%.

Da Diphosphan **95** aufgrund der sehr guten Löslichkeit nicht isoliert werden konnte, wurde der Diphosphan-Bisgold-Komplex **105** direkt aus dieser Reaktionslösung durch Zugabe von zwei Äquivalenten (THT)AuCl synthetisiert.



$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.13 (s, 24H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.25-7.29 (m, 4H; CH-5), 7.32-7.35 (m, 4H; CH-7), 7.49-7.53 (m, 4H; CH-6), 8.19-8.23 (m, 4H; CH-4).

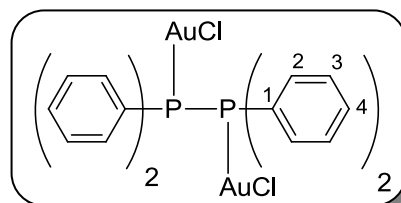
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 46.1 (C-1), 125.6 (pt; C-7), 127.0 (pt; C-5), 127.1 (pt; C-3), 133.6 (C-6), 136.4 (pt; C-4), 158.8 (pt; C-2).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.6.

HRMS (APCI): berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): m/z = 1007.1509; gefunden: m/z = 1007.1509.

Verbindung 106:**Ausbeute:** 94%.

Aufgrund der geringen Löslichkeit scheiterte jede Art der Charakterisierung mit Ausnahme der hochaufgelösten Massenspektrometrie.



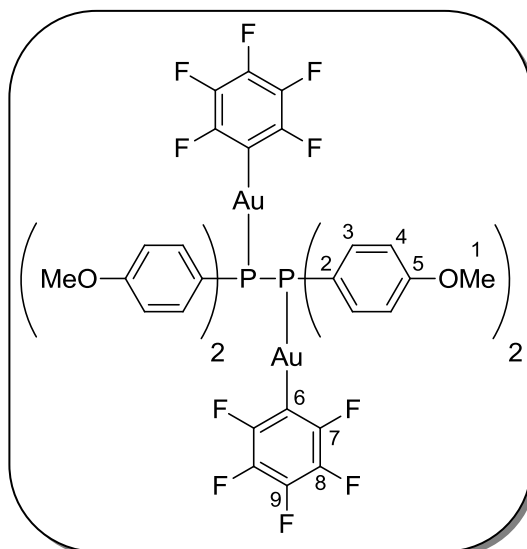
HRMS (APCI): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ ($[\text{M}]^+$) m/z = 799.0054; gefunden m/z = 799.0031.

Verbindung 107:**Ausbeute:** 88%.

Diphosphan-Bisgold-Komplex **107** wurde nach dem analogen Reaktionsschema (s.o.) synthetisiert, allerdings wurde als Gold(I)-Fragment (THT)AuC₆F₅ verwendet.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.82 (s, 12H; OCH₃), 6.94-6.96 (m, 8H; CH-4), 7.86-7.89 (m, 8H; CH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 55.9 (C-1), 115.4 (m; C-4), 118.0 (br m; C-2), 137.4 (m; C-3), 137.7



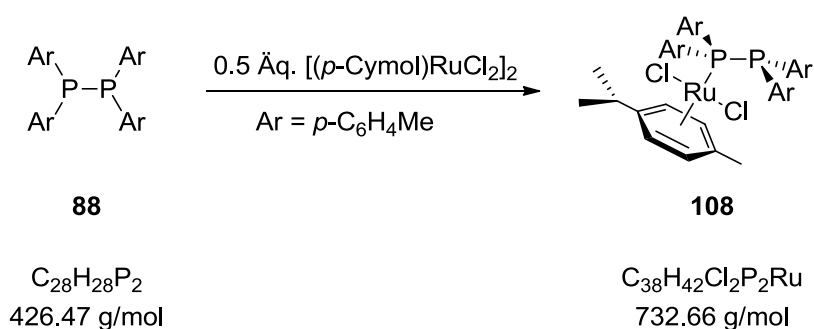
(C-8), 139.6 (C-9), 149.0 (C-7), 163.2 (C-5), C-6 ist aufgrund der starken Verbreiterung überlagert.

$^{19}\text{F-NMR}$: (470.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -116.6$ (m, CF-7), -158.8 (m, CF-9), -162.8 (m; CF-8).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 36.8$.

HRMS (APCI): berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{F}_{10}\text{O}_4\text{P}_2$ ($[\text{M}]^+$): $m/z = 1218.0629$; gefunden: $m/z = 1218.0622$.

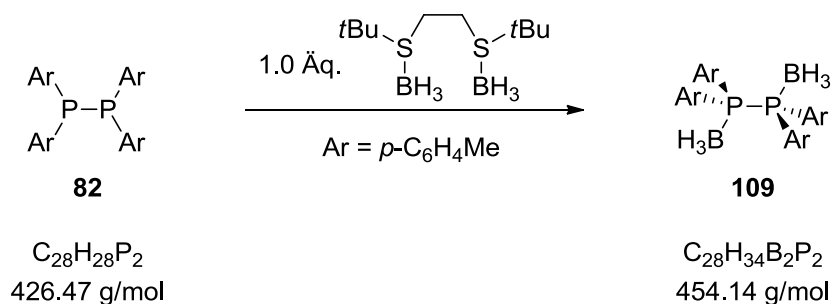
5.2.49 Synthese von **108**



Es wurden 11.0 mg (22.4 μmol) Diphosphan **88** und 6.9 mg (11.2 μmol) $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.6 mL CD_2Cl_2 gelöst. Im Anschluss daran wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund von Zersetzungsreaktionen war es nicht möglich Verbindung **108** sauber zu isolieren.

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -11.3$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 324$ Hz; PAr_2), 3.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 324$ Hz; RuPAr_2).

5.2.50 Synthese von **109**

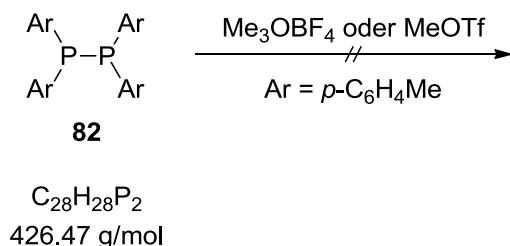


Es wurden 76.0 mg (178 μmol) Diphosphan **82** und 44.0 mg (187 μmol) Boran in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 4 mL DCM gelöst. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Leider war es nicht möglich Verbindung **109** sauber zu isolieren.

$^{11}\text{B-NMR}$: (128.4 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = -37.9$ (br).

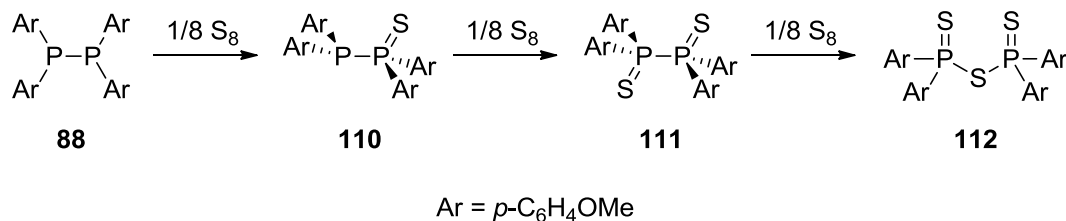
$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 11.5$ (br).

5.2.51 Versuche zur Quartärnisierung der Diphosphane



Es wurden 10.0 mg (23.4 μmol) Diphosphan **82** und 3.47 mg (23.4 μmol) Me_3OBF_4 in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 1 mL 1,2-Dichlorethan gelöst. Nach einer Stunde Rühren wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht und zeigte keinen Umsatz an. Im Anschluss daran wurde MeOTf zugegeben und die Reaktionslösung erneut NMR-spektroskopisch untersucht, wobei es aufgrund der Vielzahl an Signalen nicht möglich war eine qualitative Aussage zu treffen.

5.2.52 Versuche zur Oxidation der Diphosphane mit elementarem Schwefel



Es wurden 20.0 mg (40.8 μmol) Diphosphan **88** in einem Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 2 mL DCM gelöst. Anschließend wurde bei 0 °C eine Lösung von 1.3 mg (40.8 μmol) Schwefel in 2 mL DCM hinzugegeben, über Nacht bei RT gerührt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Im Anschluss daran wurde ein Überschuss von Schwefel zugegeben und die Reaktionslösung erneut NMR-spektroskopisch untersucht

Verbindung 110:

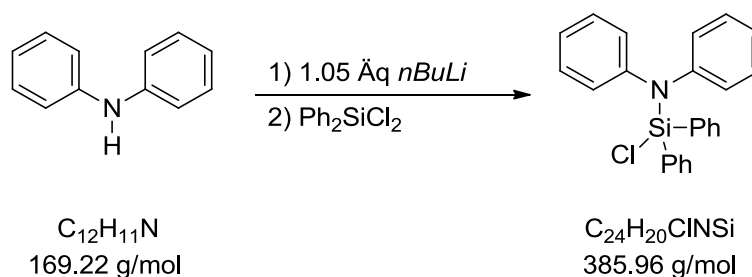
$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = -19.1$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 251$ Hz; PAr_2), 40.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 250$ Hz; SPAr_2).

Verbindung 111:

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 36.3$.

Verbindung 112:

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 60.5$.

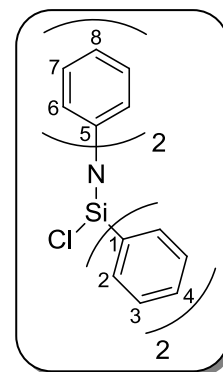
5.2.53 Synthese von *N,N*-Diphenylaminodiphenylchlorsilan

In einem 50 mL-Schlenkcolben wurden 1.83 g (10.8 mmol) Diphenylamin in 20 mL THF gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden unter Rühren innerhalb von 15 Minuten 7.60 mL (11.4 mmol) *n*BuLi (1.50 M in *n*-Hexan) zugegeben und für zehn Minuten bei tiefen Temperaturen gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung für weitere zehn Minuten bei RT gerührt wurde, wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 15 Minuten 2.26 mL (10.8 mmol) Diphenyldichlorsilan zugegeben und bei RT für 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit Toluol gewaschen, vom Feststoff abfiltriert, das Lösungsmittel im HV entfernt und aus *n*-Hexan (14 mL) umkristallisiert. *N,N*-Diphenylaminodiphenylchlorsilan konnte als farbloser Feststoff (3.33 g, 8.63 mmol, 80 %) erhalten werden.

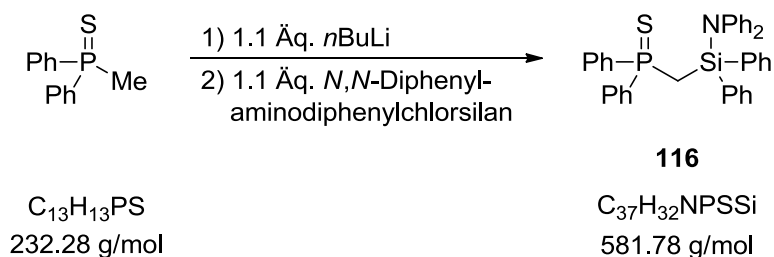
$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.73\text{--}6.76$ (m, 2H; CH-8), 6.88–6.91 (m, 4H; CH-7), 6.97–7.01 (m, 4H; CH-3), 7.01–7.04 (m, 2H; CH-4), 7.08–7.11 (m, 4H; CH-6), 7.64–7.66 (m, 4H; CH-2).

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 123.9$ (C-8), 126.6 (C-7), 128.2 (C-3), 129.2 (C-6), 130.8 (C-4), 133.1 (C-1), 135.5 (C-2), 147.1 (C-5).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.4$.

**Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ClNSi}$:**

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	74.69	5.22	3.63
gefunden	47.60	5.43	3.47

5.2.54 Synthese von **116**

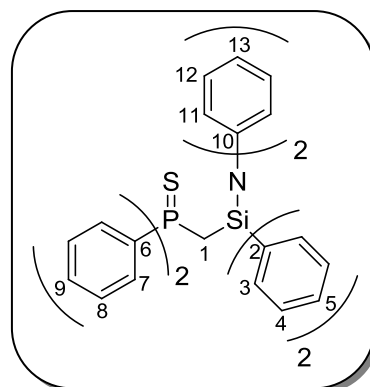
In einem 50 mL-Schlenkkolben wurden 633 mg (2.73 mmol) Methyl-diphenylphosphansulfid in 10 mL THF gelöst. Bei -78°C wurden unter Rühren 2.00 mL (3.00 mmol) *n*BuLi (1.50 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 Stunden Rühren bei RT wurde die Mischung mittels Kanüle und Temperaturgradienten zu einer Lösung aus 1.16 g (3.00 mmol) *N,N*-Diphenylaminodiphenylchlorsilan in 20 mL THF getropft. Nach weiteren 18 Stunden wurden zu der leicht gelben Lösung 25 mL dest. Wasser zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gelbliche Öl wurde säulenchromatographisch (EtOAc/*n*-Pentan: 1/4; R_f -Wert: 0.7) gereinigt und das Produkt **116** konnte als farbloser Feststoff (409 mg, 803 μmol , 20 %) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.57$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 16.9$ Hz, 2H; CH_2), 6.78-6.81 (m, 2H; CH-13), 6.85-6.88 (m, 6H; CH-8 und CH-9), 6.96-6.99 (m, 4H; CH-11), 7.03-7.12 (m, 10H; CH-4 , CH-5 und CH-12), 7.60-7.64 (m, 4H; CH-7), 7.94-7.95 (m, 4H; CH-3).

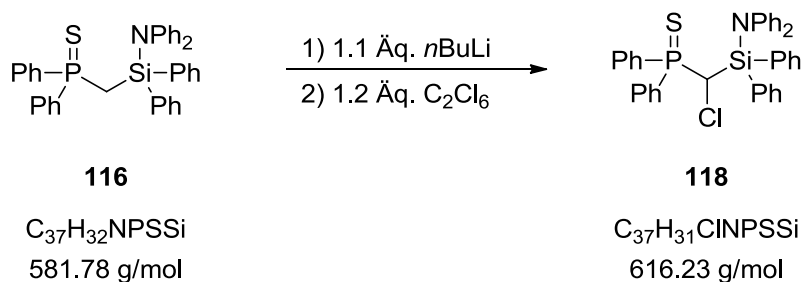
$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.8$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 47.9$ Hz; C-1), 123.1 (C-13), 126.1 (C-12), 127.9 (C-4), 128.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz; C-8), 129.4 (C-11), 130.0 (C-5), 130.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-9), 130.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz; C-7), 133.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz; C-2), 136.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 81.0$ Hz; C-6), 136.7 (C-3), 148.7 (C-10).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -15.2$.

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.6$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{NPSSi}$:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	76.39	5.54	2.41	5.51
gefunden	76.24	5.75	2.64	5.26

5.2.55 Synthese von **118**

Es wurden 652 mg (1.12 mmol) Phosphansulfid **116** in einem 50 mL-Schlenkcolben vorgelegt und unter Schutzgas in 15 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 0.53 mL (1.23 mmol) *n*BuLi (2.33 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 Stunden wurde diese Mischung mittels Kanüle und Temperaturgradienten zu einer Lösung aus 318 mg (1.34 mmol) Hexachlorethan in 15 mL THF getropft und weitere 18 Stunden bei RT gerührt. Zu der nun farblosen Lösung wurden 40 mL dest. Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt **118** als farbloser Feststoff (675 mg, 1.18 mmol, 92 %) erhalten, das bei -28°C gelagert werden musste.

$^1\text{H-NMR}$: (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.97$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz, 2H; CHCl), 6.80-6.92 (m, 11H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.95-7.01 (m, 5H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.13-7.16 (m, 6H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.66-7.71 (m, 2H; CH-7/CH-7'), 7.85-7.90 (m, 2H; CH-7'/CH-7), 7.91-7.94 (m, 2H; CH-3/CH-3'), 8.24-8.27 (m, 2H; CH-3'/CH-3).

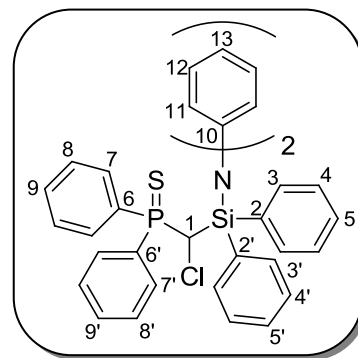
$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.2$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 40.0$ Hz; C-1), 123.5 (C-13), 126.2 (C-12), 127.6 (C-4/C-4'), 127.9 (C-4'/C-4), 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz; C-8/C-8'), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz; C-8'/C-8), 129.3 (C-11), 130.0 (C-5/C-5'), 130.3 (C-5'/C-5), 131.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-9/C-9'), 131.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-9'/C-9), 131.4 (C-2/C-2'), 131.5 (C-2'/C-2), 131.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz; C-7/C-7'), 132.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz; C-7'/C-7), 132.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.5$ Hz; C-6/C-6'), 133.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 81.0$ Hz; C-6'/C-6), 137.3 (C-3/C-3'), 137.6 (C-3'/C-3), 147.6 (C-10).

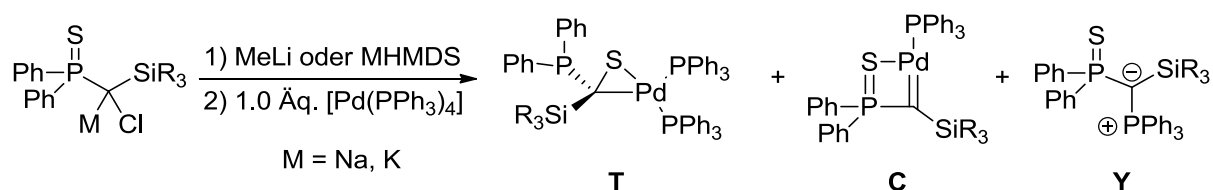
$^{29}\text{Si-NMR}$: (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -14.1$ ($^2J_{\text{SiP}} = 7.7$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 46.0$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{ClNPSSi}$:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	72.12	5.07	2.27	5.20
gefunden	71.81	5.33	2.29	4.98



5.2.56 Allgemeine Synthesevorschriften zur Umsetzung von Carbenoiden mit $[Pd(PPh_3)_4]$ 

Es wurden das entsprechende halogenierte Phosphansulfid in einem Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in THF gel\u00f6st. Unter R\u00fchren wurden bei bestimmter Temperatur 1.0 \u00c4q. der entsprechende Base zugegeben und 30 Minuten bei dieser Temperatur ger\u00fchrt. Anschließend wurde in die gelbe Reaktionsl\u00f6sung eine L\u00f6sung aus 1.0 \u00c4q. $[Pd(PPh_3)_4]$ in THF \u00fcberf\u00fchrt und die L\u00f6sung langsam \u00fcber Nacht auf RT erw\u00e4rmt. Danach wurde das L\u00f6sungsmittel im Vakuum entfernt und die Reaktionsl\u00f6sung NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	LM	Silylgruppe	Thioketon-Komplex T	Carben-Komplex C	Ylid Y
δ [ppm]	C_6D_6	SiPh_3	24.7, 22.2, -0.25	46.4, 24.2	36.0, 21.2
$^xJ_{\text{PP}}$ [Hz]			x=2: 27.8, x=3: 19.9	x=3: 16.5	x=2: 28.1
δ [ppm]	C_6D_6	SiPh_2Me	24.4, 20.3, 10.0	46.1, 23.4	35.9, 21.2
$^xJ_{\text{PP}}$ [Hz]			x=2: 29.4, x=3: 25.1	x=3: 15.4	x=2: 28.2
δ [ppm]	C_6D_6	SiPhMe_2	24.4, 20.6, 9.5	46.4, 22.6	35.9, 21.2
$^xJ_{\text{PP}}$ [Hz]			x=2: 29.1, x=3: 25.7	x=3: 14.8	x=2: 28.2
δ [ppm]	C_6D_6	SiMe_3	25.1, 20.5, 8.4	44.6, 22.4	35.0, 20.5
$^xJ_{\text{PP}}$ [Hz]			x=2: 28.8, x=3: 24.0	x=3: 16.2	x=2: 28.2

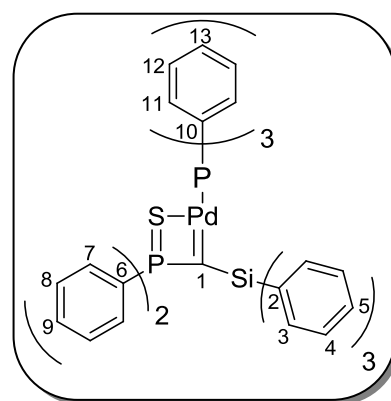
Verbindung 119:

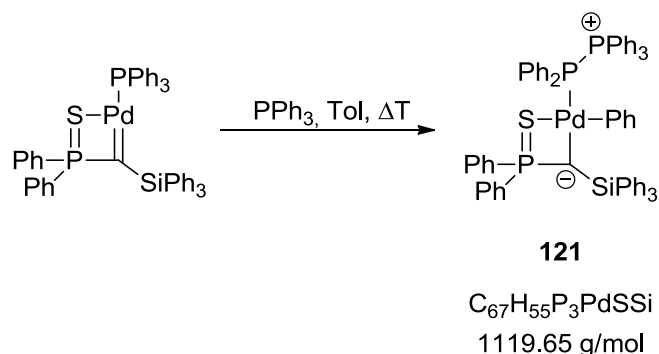
^1H -NMR: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.85-6.89 (m, 4H; CH-8), 6.99-7.02 (m, 8H; CH-4 und CH-9), 7.10-7.17 (m, 9H; CH-12 und CH-5), 7.31-7.34 (m, 3H; CH-13), 7.41-7.43 (m, 6H; CH-3), 7.65-7.70 (m, 6H; CH-11), 7.73-7.78 (m, 4H; CH-7).

^{13}C -NMR: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = 12.4 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 67.4 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 58.7 Hz; C-1), 126.9 (C-4), 127.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.2 Hz; C-8), 127.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.1 Hz; C-12), 128.2 (C-5), 129.3 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz; C-9), 129.8 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 88.5 Hz, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.1 Hz; C-10), 131.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz; C-13), 133.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.2 Hz; C-7), 135.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.7 Hz; C-11), 137.5 (C-3), 138.6 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 85.0 Hz, $^4J_{\text{CP}}$ = 5.1 Hz; C-6), 139.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.5 Hz; C-2).

^{29}Si -NMR: (99.4 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.4 (dd, $^2J_{\text{SiP}}$ = 10.9 Hz, $^3J_{\text{SiP}}$ = 6.8 Hz).

^{31}P -NMR: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 23.8 (d, $^3J_{\text{PP}}$ = 15.7 Hz; PdPPh_3), 46.1 (d, $^3J_{\text{PP}}$ = 15.7 Hz; SPPPh_2).

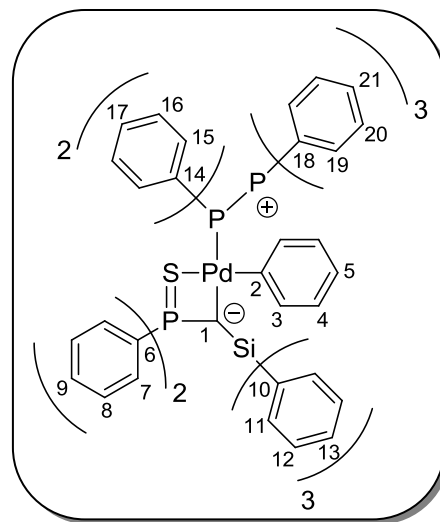


5.2.57 Synthese von Verbindung **121**

Es wurden 50.0 mg (29.1 mmol) Palladium-Komplex in einem 25 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 7 mL Toluol gelöst. Nachdem die Lösung 18 Stunden bei 80 °C gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der bräunliche Feststoff dreimal mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt **121** NMR-spektroskopisch charakterisiert.

¹H-NMR: (500.1 MHz, d⁸-THF): δ = 6.03-6.06 (m, 2H; CH-3), 6.14-6.16 (m, 2H; CH-4), 6.26-6.29 (m, 1H; CH-5), 6.79-6.82 (m, 6H; CH-12), 6.90-7.28 (m, 40H; CH_{arom.}), 7.56-7.61 (m, 4H; CH-7).

¹³C-NMR: (125.8 MHz, d⁸-THF): δ = 22.8 (ddd, ¹J_{CP} = 71.3 Hz, ²J_{CP} = 31.7 Hz, ³J_{CP} = 1.3 Hz; C-1), 121.7 (C-5), 127.0 (C-12), 127.5 (d, ³J_{CP} = 10.7 Hz; C-8 oder C-16), 127.6 (C-4), 127.8 (d, ³J_{CP} = 11.9 Hz; C-8 oder C-16), 128.2 (C-13), 128.6 (C-17 überlagert), 128.6 (d, ³J_{CP} = 9.7 Hz; C-20), 130.4 (d, ⁴J_{CP} = 2.2 Hz; C-21), 130.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz; C-9), 133.0 (dd, ¹J_{CP} = 39.5 Hz, ²J_{CP} = 2.3 Hz; C-18), 134.4 (d, ²J_{CP} = 10.2 Hz; C-7), 134.8 (dd, ²J_{CP} = 11.5 Hz, ³J_{CP} = 1.1 Hz; C-15), 135.1 (dd, ²J_{CP} = 11.9 Hz, ³J_{CP} = 1.0 Hz; C-19), 137.3 (pt; C-3), 137.9 (ddd, ¹J_{CP} = 49.6 Hz, ²J_{CP} = 7.2 Hz, ⁴J_{CP} = 1.1 Hz; C-14), 138.0 (C-11), 138.9 (dd, ¹J_{CP} = 82.5 Hz, ⁴J_{CP} = 8.7 Hz; C-6), 139.4 (br d, ³J_{CP} = 2.4 Hz; C-10), 162.9 (dpt, ²J_{CP} = 8.7 Hz; C-2).



²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, d⁸-THF): δ = -17.2 (ddd, ²J_{SiP} = 19.8 Hz, ³J_{SiP} = 5.8 Hz, ⁴J_{SiP} = 4.5 Hz).

³¹P-NMR: (202.5 MHz, d⁸-THF): δ = 23.4 (dd, ¹J_{PP} = 388 Hz, ⁴J_{PP} = 46.8 Hz; PPh₃), 41.0 (dd, ¹J_{PP} = 387 Hz, ³J_{PP} = 94.2 Hz; PPh₂), 58.1 (dd, ³J_{PP} = 94.3 Hz, ⁴J_{PP} = 46.8 Hz; SPPH₂).

HRMS (ESI): berechnet für C₆₇H₅₆P₃PdSSi ([M + H]⁺): *m/z* = 1119.2114; gefunden: *m/z* = 1119.2118.

5.2.58 Synthese von **122**

Die Synthese erfolgte analog zu **121**. Das Produkt konnte nur NMR-spektroskopisch beobachtet werden.

³¹P-NMR: (202.5 MHz, d⁸-Tol): $\delta = 23.5$ (dd, $^1J_{PP} = 390$ Hz, $^4J_{PP} = 47.5$ Hz; PPh_3), 42.3 (dd, $^1J_{PP} = 390$ Hz, $^3J_{PP} = 97.6$ Hz; PPh_2), 59.5 (dd, $^3J_{PP} = 97.3$ Hz, $^4J_{PP} = 47.1$ Hz; $SPPH_2$).

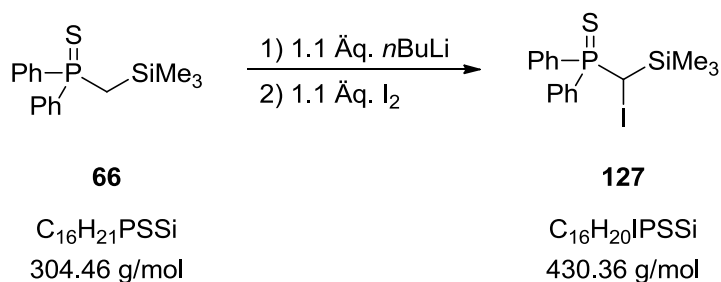
HRMS (ESI): berechnet für $C_{62}H_{53}P_3PdSSi$ ($[M + H]^+$): $m/z = 1057.1958$; gefunden: $m/z = 1057.1966$.

5.2.59 Synthese von **123**

Die Synthese erfolgte analog zu **121**. Das Produkt konnte nur NMR-spektroskopisch beobachtet werden.

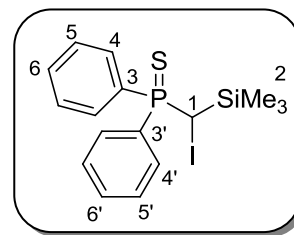
³¹P-NMR: (202.5 MHz, d⁸-Tol): $\delta = 23.7$ (dd, $^1J_{PP} = 395$ Hz, $^4J_{PP} = 48.2$ Hz; PPh_3), 41.6 (dd, $^1J_{PP} = 395$ Hz, $^3J_{PP} = 97.8$ Hz; PPh_2), 59.8 (dd, $^3J_{PP} = 98.1$ Hz, $^4J_{PP} = 48.4$ Hz; $SPPH_2$).

HRMS (ESI): berechnet für $C_{57}H_{51}P_3PdSSi$ ($[M + H]^+$): $m/z = 995.1801$; gefunden: $m/z = 995.1806$.

5.2.60 Synthese von **127**

Es wurden 510 mg (1.68 mmol) Phosphansulfid **66** in einem 50 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 10 mL THF gel\u00f6st. Unter R\u00fchren wurden bei -78 °C 0.82 mL (1.84 mmol) $n\text{BuLi}$ (2.26 M in n -Hexan) zugegeben. Nach sieben Stunden wurde diese Mischung mittels Spritze und Kan\u00fclle langsam zu einer L\u00f6sung aus 468 mg (1.84 mmol) Iod in 15 mL THF getropft. Nach 18 Stunden R\u00fchren bei RT wurde zu der nun orange-braunen L\u00f6sung 20 mL dest. Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die w\u00e4ssrige Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen \u00fcber Natriumsulfat wurde das L\u00f6sungsmittel im Vakuum entfernt. Der br\u00e4unliche Feststoff wurde s\u00e4ulenchromatographisch (DCM/ n -Pentan: 1/2; R_f -Wert: 0.6) gereinigt und das Produkt **127** als farbloser Feststoff (488 mg, 1.13 mmol, 68 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.09$ (br, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.95 (d, $^2J_{\text{HP}} = 10.2$ Hz, 1H; CHI), 7.42-7.51 (m, 6H; CH-5 , $\text{CH-5}'$, CH-6 und $\text{CH-6}'$), 7.97-8.01 (m, 2H; $\text{CH-4/CH-4}'$), 8.03-8.08 (m, 2H; $\text{CH-4}'/\text{CH-4}$).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.8$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.7$ Hz; C-2), 11.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 33.1$ Hz; C-1), 128.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz; C-5/C-5'), 128.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz; C-5'/C-5), 131.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; C-6/C-6'), 131.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; C-6'/C-6), 131.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz; C-4/C-4'), 131.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz; C-4'/C-4), 132.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 79.9$ Hz; C-3/C-3'), 133.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.2$ Hz; C-3'/C-3).

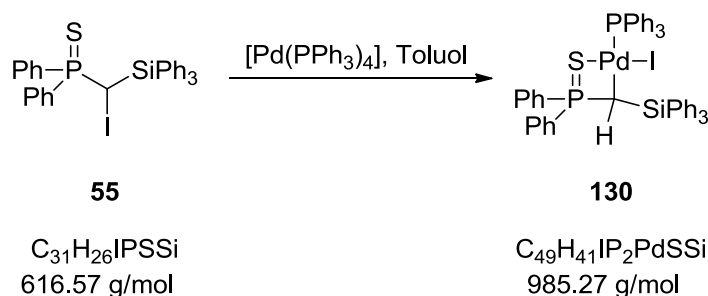
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.1$.

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 46.6$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClPSSi}$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	44.65	4.68	7.45
gefunden	45.02	4.68	7.49

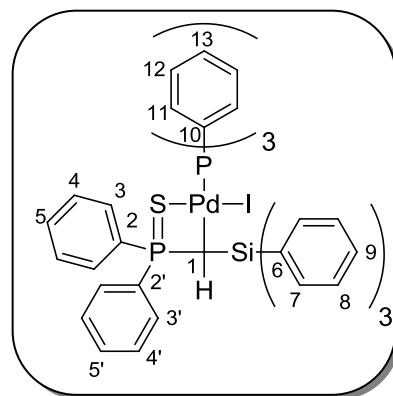
5.2.61 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von Palladium-Komplexen



Es wurden 123 mg (199 μmol) Phosphorsulfid **55** und 231 mg (199 μmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 15 mL Toluol gelöst. Nachdem die Lösung eine Stunde bei RT gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orangene Feststoff zweimal mit je 10 mL Diethylether und zweimal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen. Durch Trocknung des orangenen Feststoffs im HV konnte das luftstabile Produkt **130** als orangener Feststoff (162 mg, 164 μmol , 82 %) erhalten werden. Die chlorierten Phosphorsulfide wurden mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in Toluol 6 Stunden refluxiert.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.16$ (dd, $^2J_{\text{HP}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 5.2$ Hz, 1H; CH), 6.59-6.63 (m, 2H, $\text{CH-4/CH-4}'$), 6.75-6.79 (m, 1H, $\text{CH-5/CH-5}'$), 6.96-7.11 (m, 23H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.50-7.54 (m, 6H, CH-11), 8.05-8.08 (m, 6H, CH-7), 8.14-8.18 (m, 2H; $\text{CH-3/CH-3}'$).

¹³C-NMR: (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -16.8$ (dd, $^1J_{CP} = 85.6$ Hz, $^2J_{CP} = 32.7$ Hz; C-1), 127.6 (C-8), 128.0 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz; C-4/C-4'), 128.2 (d, $^3J_{CP} = 10.1$ Hz; C-12), 128.7 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz, C-4'/C-4), 129.0 (C-9), 129.5 (d, $^2J_{CP} = 12.1$ Hz; C-3/C-3'), 130.0 (d, $^4J_{CP} = 2.3$ Hz; C-13), 131.0 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz; C-5/C-5'), 131.2 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz; C-5'/C-5), 132.4 (d, $^2J_{CP} = 11.0$ Hz; C-3'/C-3), 132.6 (d, $^1J_{CP} = 42.3$ Hz; C-10), 135.3 (d, $^2J_{CP} = 11.4$ Hz; C-11), 136.6 (dd, $^3J_{CP} = 3.7$ Hz, $^4J_{CP} = 2.0$ Hz; C-6), 137.5 (d, $^1J_{CP} = 85.0$ Hz; C-2/C-2'), 137.8 (C-7), 138.5 (dd, $^1J_{CP} = 54.7$ Hz, $^4J_{CP} = 7.0$ Hz; C-2'/C-2),.



²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -17.1$ (dd, $^2J_{SiP} = 8.2$ Hz, $^3J_{SiP} = 4.3$ Hz).

³¹P-NMR: (202.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 23.6$ (d, $^3J_{PP} = 16.6$ Hz; PdPPh₃), 43.6 (d, $^3J_{PP} = 16.6$ Hz; SPPH₂).

HRMS (ESI): berechnet für C₄₉H₄₁P₂PdSSi ([M - I]⁺): $m/z = 857.12028$; gefunden: $m/z = 857.12025$.

Elementaranalyse für C₅₆H₄₈IP₂PdSSi:

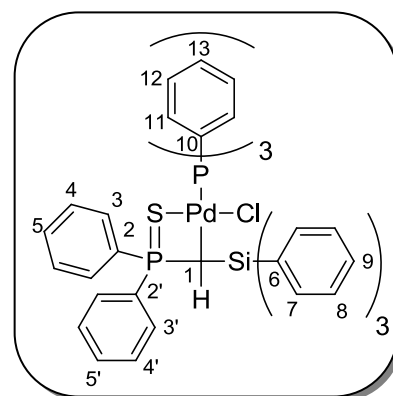
	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	62.43	4.58	2.98
gefunden	62.42	4.57	2.68

Verbindung 129:

Ausbeute: 52%.

¹H-NMR: (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2.17$ (dd, $^2J_{HP} = 8.8$ Hz, $^3J_{HP} = 5.5$ Hz, 1H; CH), 7.05-7.17 (m, 11H; CH_{arom.}), 7.22-7.32 (m, 9H; CH_{arom.}), 7.37-7.42 (m, 3H; CH_{arom.}), 7.45-7.49 (m, 6H, CH-11), 7.48-7.53 (m, 2H; CH-4/CH-4'), 7.58-7.62 (m, 1H; CH-5/CH-5'), 7.65-7.68 (m, 6H, CH-7), 8.00-8.06 (m, 2H; CH-3/CH-3').

¹³C-NMR: (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -9.9$ (dd, $^1J_{CP} = 83.4$ Hz, $^2J_{CP} = 33.8$ Hz; C-1), 127.5 (C-8), 128.4 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz; C-4/C-4'), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 10.1$ Hz; C-12), 129.1 (C-9), 129.1 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz, C-4'/C-4), 130.3 (d, $^2J_{CP} = 12.0$ Hz; C-3/C-3'), 130.5 (d, $^4J_{CP} = 2.3$ Hz; C-13), 131.1 (d, $^1J_{CP} = 41.1$ Hz; C-10), 131.9 (d, $^2J_{CP} = 11.0$ Hz; C-3'/C-3), 132.0 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz; C-5/C-5'), 131.2 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz; C-5'/C-5), 134.8 (d, $^2J_{CP} = 11.6$ Hz; C-11), 136.5 (dd, $^3J_{CP} = 3.8$ Hz, $^4J_{CP} = 2.0$ Hz; C-6), 136.5 (d, $^1J_{CP} = 83.1$ Hz; C-2/C-2'), 136.9 (d, $^1J_{CP} = 86.0$ Hz; C-2'/C-2), 137.3 (C-7).



²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -16.1$ (dd, $^2J_{SiP} = 8.1$ Hz, $^3J_{SiP} = 4.7$ Hz).

³¹P-NMR: (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = 22.5$ (d, $^3J_{PP} = 17.5$ Hz; PdPPh₃), 46.3 (d, $^3J_{PP} = 17.4$ Hz; SPPH₂).

HRMS (ESI): berechnet für $C_{49}H_{41}P_2PdSSi$ ($[M - Cl]^+$): $m/z = 857.1203$; gefunden: $m/z = 857.1195$.

Verbindung 131:

Ausbeute: 91%.

1H -NMR: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.44$ (s, 9H; $Si(CH_3)_3$), 1.66 (dd, $^2J_{HP} = 8.9$ Hz, $^3J_{HP} = 4.5$ Hz, 1H; CH), 6.89-7.07 (m, 15H; $CH_{arom.}$), 7.31-7.36 (m, 2H; CH-4/CH-4'), 7.81-7.86 (m, 6H; CH-8.), 8.09-8.14 (m, 2H; CH-4'/CH-4).

^{13}C -NMR: (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.8$ (dd, $^1J_{CP} = 89.5$ Hz, $^2J_{CP} = 24.6$ Hz; C-1), 3.5 (dd, $^3J_{CP} = 3.7$ Hz, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz; C-2), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 11.9$ Hz; C-5/C-5'), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 9.9$ Hz; C-9), 128.9 (d, $^3J_{CP} = 12.3$ Hz; C-5'/C-5), 130.1 (d, $^2J_{CP} = 12.5$ Hz; C-4/C-4'), 130.2 (d, $^4J_{CP} = 2.4$ Hz; C-10), 131.5 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz; C-6/C-6'), 131.9 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz; C-6'/C-6), 132.0 (d, $^2J_{CP} = 11.2$ Hz; C-4'/C-4), 132.1 (d, $^1J_{CP} = 39.0$ Hz; C-7), 135.1 (d, $^2J_{CP} = 11.6$ Hz; C-8), 136.7 (d, $^1J_{CP} = 79.8$ Hz; C-3/C-3'), 137.7 (dd, $^1J_{CP} = 55.1$ Hz, $^4J_{CP} = 8.0$ Hz; C-3'/C-3).

^{29}Si -NMR: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.7$ (dd, $^2J_{SiP} = 8.0$ Hz, $^3J_{SiP} = 2.9$ Hz).

^{31}P -NMR: (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.6$ (d, $^3J_{PP} = 15.8$ Hz; $PdPPh_3$), 50.7 (d, $^3J_{PP} = 15.8$ Hz; $SPPH_2$).

HRMS (ESI): berechnet für $C_{34}H_{35}P_2PdSSi$ ($[M - Cl]^+$): $m/z = 671.07333$; gefunden: $m/z = 671.07270$.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{35}ClP_2PdSSi$:

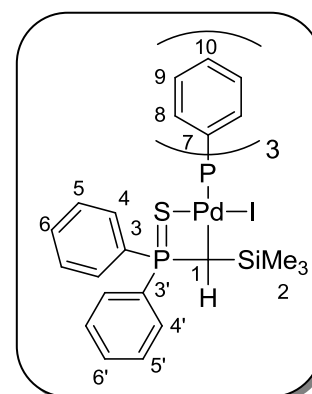
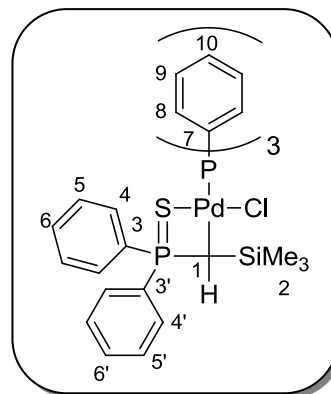
	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	62.43	4.58	2.98
gefunden	62.42	4.57	2.68

Verbindung 132:

Ausbeute: 81%.

1H -NMR: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.43$ (s 9H; $Si(CH_3)_3$), 2.17 (dd, $^2J_{HP} = 8.5$ Hz, $^3J_{HP} = 4.9$ Hz, 1H; CH), 6.90-7.05 (m, 15H; $CH_{arom.}$), 7.32-7.36 (m, 2H; CH-4/CH-4'), 7.76-7.81 (m, 6H; CH-8.), 8.11-8.15 (m, 2H; CH-4'/CH-4).

^{13}C -NMR: (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.3$ (dd, $^1J_{CP} = 88.0$ Hz, $^2J_{CP} = 27.1$ Hz; C-1), 4.2 (dd, $^3J_{CP} = 3.6$ Hz, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz; C-2), 128.3 (d, $^3J_{CP} =$



10.0 Hz; C-9), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 11.8$ Hz; C-5/C-5'), 128.7 (d, $^3J_{CP} = 12.4$ Hz; C-5'/C-5), 129.7 (d, $^2J_{CP} = 12.1$ Hz; C-4/C-4'), 130.1 (d, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz; C-10), 131.4 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz; C-6/C-6'), 131.8 (d, $^4J_{CP} = 3.0$ Hz; C-6'/C-6), 132.3 (d, $^2J_{CP} = 11.4$ Hz; C-4'/C-4), 132.8 (d, $^1J_{CP} = 40.2$ Hz; C-7), 135.3 (d, $^2J_{CP} = 11.5$ Hz; C-8), 136.9 (d, $^1J_{CP} = 81.4$ Hz; C-3/C-3'), 139.2 (dd, $^1J_{CP} = 53.5$ Hz, $^4J_{CP} = 8.5$ Hz; C-3'/C-3).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.1$ (dd, $^2J_{SiP} = 8.0$ Hz, $^3J_{SiP} = 2.4$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.0$ (d, $^3J_{PP} = 14.8$ Hz; PdPPh₃), 48.3 (d, $^3J_{PP} = 14.8$ Hz; SPPh₂).

HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{PdSSi}$ ($[\text{M} - \text{I}]^+$): $m/z = 671.07333$; gefunden: $m/z = 671.07203$.

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{IP}_2\text{PdSSi}$:

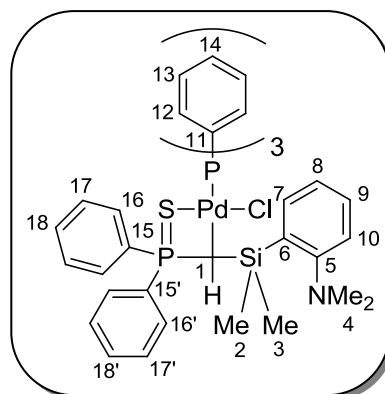
	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	51.11	4.41	4.01
gefunden	51.53	4.41	3.02

Verbindung 133:

Ausbeute: 62%.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.67$ (3H; SiCH₃), 1.33 (d, $^4J_{HP} = 0.8$ Hz, 3H; SiCH₃), 2.51 (dd, $^2J_{HP} = 8.6$ Hz, $^3J_{HP} = 3.5$ Hz, 1H; CH), 2.57 (s, 6H; N(CH₃)₂), 6.71-7.15 (m, 20H; CH_{arom.}), 7.74-7.78 (m, 1H; CH_{arom.}), 7.86-7.90 (m, 6H; CH-12.), 8.14-8.18 (m, 2H; CH-16/CH-16').

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.4$ (dd, $^1J_{CP} = 84.8$ Hz, $^2J_{CP} = 28.9$ Hz; C-1), 1.5 (C-2/C-3), 5.6 (d, $^3J_{CP} = 9.1$ Hz; C-3/C-2), 47.1 (C-4), 121.6 (C-7/C-8/C-9/C-10), 124.7 (C-7/C-8/C-9/C-10), 128.1 (d, $^3J_{CP} = 11.9$ Hz; C-17/C-17'), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 9.8$ Hz; C-13), 128.9 (d, $^3J_{CP} = 12.2$ Hz; C-17'/C-17), 129.7 (d, $^2J_{CP} = 12.0$ Hz; C-16/C-16'), 129.9 (C-7/C-8/C-9/C-10), 130.1 (d, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz; C-14), 131.3 (br; C-18 und C-18'), 131.8 (d, $^2J_{CP} = 11.0$ Hz; C-16'/C-16), 132.2 (d, $^1J_{CP} = 38.6$ Hz; C-11), 135.2 (d, $^2J_{CP} = 11.6$ Hz; C-12), 135.5 (C-7/C-8/C-9/C-10), 136.6 (dd, $^1J_{CP} = 54.9$ Hz, $^4J_{CP} = 8.6$ Hz; C-15/C-15'), 137.1 (d, $^1J_{CP} = 78.9$ Hz; C-15'/C-15), 139.2 (d, $^3J_{CP} = 4.8$ Hz; C-6), 161.1 (C-5).



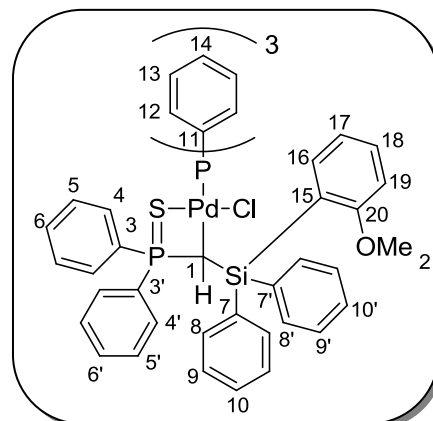
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.0$ (dd, $^2J_{SiP} = 7.9$ Hz, $^3J_{SiP} = 3.9$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.8$ (d, $^3J_{PP} = 15.7$ Hz; PdPPh₃), 52.3 (d, $^3J_{PP} = 15.7$ Hz; SPPh₂).

HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{NP}_2\text{PdSSi}$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$): $m/z = 776.13118$; gefunden: $m/z = 776.13077$.

Verbindung 134:**Ausbeute:** 83%.

¹H-NMR: (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.18 (dd, ²J_{HP} = 8.3 Hz, ³J_{HP} = 6.2 Hz, 1H; CH), 3.38 (s, 3H; OCH₃), 6.37-6.39 (m, 1H, CH-19), 6.77 (dt, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, CH-16), 7.02-7.06 (m, 2H; CH-5/CH-5'), 7.14 (ddd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, CH-18), 7.17-7.32 (m, 21H; CH_{arom.}), 7.33-7.35 (m, 1H; CH-17), 7.37-7.40 (m, 3H; CH_{arom.}), 7.52-7.57 (m, 2H; CH-5'/CH-5), 7.61-7.65 (m, 1H; CH-6/CH-6'), 7.75-7.77 (m, 2H; CH-8/CH-8'), 7.86-7.88 (m, 2H, CH-8'/CH-8), 8.02-8.06 (m, 2H; CH-4/CH-4').



¹³C-NMR: (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = -10.3 (dd, ¹J_{CP} = 85.9 Hz, ²J_{CP} = 32.0 Hz; C-1), 54.6 (C-2), 110.3 (C-19), 120.2 (C-16), 125.3 (dd, ³J_{CP} = 4.0 Hz, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz; C-15), 127.1 (C-9/C-9'), 127.3 (C-9'/C-9), 127.8 (d, ³J_{CP} = 12.1 Hz; C-5/C-5'), 128.4 (d, ³J_{CP} = 10.0 Hz; C-13), 128.8 (C-10/C-10'), 128.8 (C-10'/C-10), 129.1 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz; C-5'/C-5), 130.4 (d, ⁴J_{CP} = 2.3 Hz; C-14), 130.8 (d, ²J_{CP} = 11.9 Hz, C-4/C-4'), 131.3 (C-18), 131.3 (d, ¹J_{CP} = 40.4 Hz; C-11), 131.7 (d, ²J_{CP} = 10.7 Hz; C-4'/C-4), 131.9 (d, ⁴J_{CP} = 3.0 Hz; C-6/C-6'), 132.0 (d, ⁴J_{CP} = 3.0 Hz; C-6'/C-6), 134.9 (d, ²J_{CP} = 11.6 Hz; C-12), 136.3 (d, ¹J_{CP} = 82.2 Hz; C-3/C-3'), 136.3 (dd, ¹J_{CP} = 55.4 Hz, ⁴J_{CP} = 6.6 Hz; C-3'/C-3), 136.8 (d, ³J_{CP} = 6.5 Hz; C-7/C-7'), 137.0 (C-17), 137.3 (br d, ³J_{CP} = 2.5 Hz; C-7'/C-7), 137.4 (C-8/C-8'), 137.7 (C-8'/C-8), 164.2 (C-20).

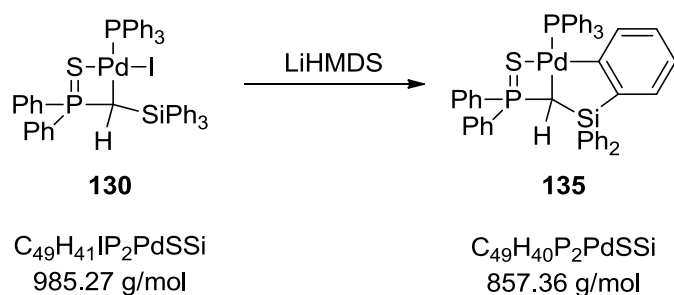
²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -17.3 (dd, ²J_{SiP} = 7.5 Hz, ³J_{SiP} = 3.5 Hz).

³¹P-NMR: (202.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 21.6 (d, ³J_{Pp} = 14.9 Hz; PdPPh₃), 51.7 (d, ³J_{Pp} = 14.8 Hz; SPPh₂).

HRMS (ESI): berechnet für C₅₀H₄₃OP₂PdSSi ([M - Cl]⁺): m/z = 887.13085; gefunden: m/z = 887.12964.

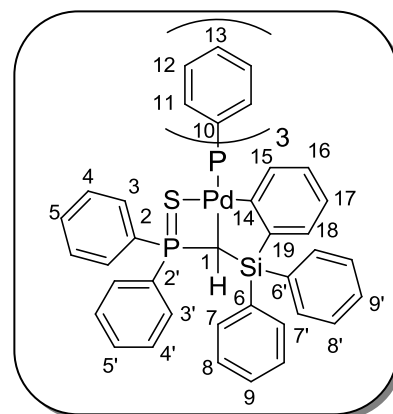
Elementaranalyse für C₅₀H₄₃ClOP₂PdSSi:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	65.00	4.69	3.47
gefunden	64.85	5.36	3.44

5.2.62 Synthese von **135**

Es wurden 101 mg (103 μmol) Verbindung **130** und 85.7 mg (513 μmol) LiHMDS in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 11 mL Toluol gelöst. Nachdem die Lösung fünf Stunden refluxiert wurde, wurde diese filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkle Feststoff viermal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen. Durch Trocknung des braunen Feststoffs im HV konnte Produkt **135** als brauner Feststoff (65 mg, 75.8 μmol , 75 %) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.46 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 5.8$ Hz, 1H; CH), 6.40-6.43 (m, 1H; CH-18), 6.68-6.71 (m, 1H; CH-16/CH-17), 6.75-6.77 (m, 1H; CH-15), 6.97-7.00 (m, 2H; CH-8/CH-8'), 7.02-7.04 (m, 1H; CH-16/CH-17), 7.15-7.20 (m, 3H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.34-7.37 (m, 7H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.40-7.51 (m, 13H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.54-7.58 (m, 6H; CH-11), 7.65-7.67 (m, 2H; CH-7/CH-7'), 7.78-7.83 (m, 2H; CH-3/CH-3').



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, CD_2Cl_2): δ = -5.7 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 51.9$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 48.6$ Hz; C-1), 122.6 (C-16/C-17), 126.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz; C-18), 127.2 (C-8/C-8'), 128.1 (C-8'/C-8), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz; C-4/C-4'), 128.6 (C-9/C-9'), 128.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz; C-12), 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz; C-4'/C-4), 129.3 (C-9'/C-9), 130.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz; C-3/C-3'), 130.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz; C-13), 131.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz; C-3'/C-3), 131.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-5/C-5'), 131.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz; C-5'/C-5), 132.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.2$ Hz; C-10), 133.7 (C-16/C-17), 135.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz; C-11), 135.6 (C-7/C-7'), 136.0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 66.6$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz; C-2/C-2'), 136.6 (C-6/C-6'), 137.2 (C-7'/C-7), 137.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz; C-15), 138.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 70.8$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz; C-2'/C-2), 140.1 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 0.9$ Hz; C-6'/C-6), 154.0 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz; C-14/C-19), 169.0 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz; C-14/C-19).

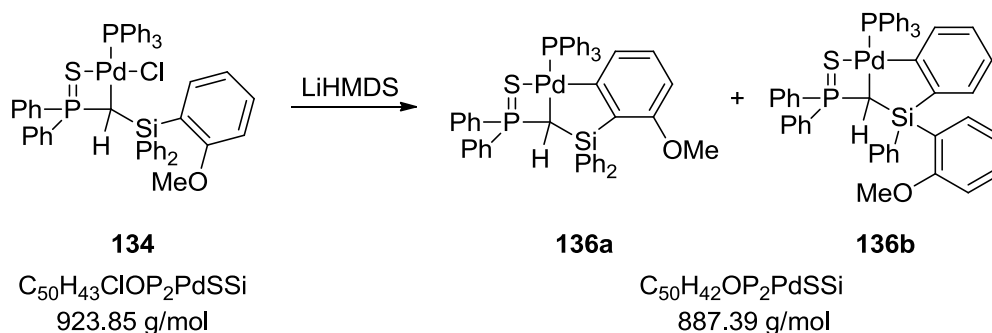
$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, CD_2Cl_2): δ = -21.8 (br d, $^2J_{\text{SiP}} = 7.4$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 29.4 (d, $^3J_{\text{PP}} = 14.4$ Hz; PdPPh₃), 60.1 (d, $^3J_{\text{PP}} = 14.4$ Hz; SPPH₂).

HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{PdSSi}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): $m/z = 857.12028$; gefunden: $m/z = 857.12007$.

Elementaranalyse für $C_{49}H_{40}P_2PdSSi$:

	C [%]	H [%]	S [%]
berechnet	68.64	4.70	3.74
gefunden	68.44	4.89	3.28

5.2.63 Synthese von **136a** und **136b**

Es wurden 18.6 mg (20.1 μmol) Verbindung **134** und 3.7 mg (22.1 μmol) LiHMDS in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.7 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung 16 Stunden bei 60 °C erhitzt wurde, wurde die Reaktionslösung in einen Schlenk Kolben überführt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der bräunliche Feststoff wurde dreimal mit jeweils 5 mL *n*-Pentan versetzt, das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt und schließlich mit Toluol gewaschen. Durch Trocknung des braunen Feststoffs im HV konnten die Konstitutionsisomere **136a** und **136b** NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Verbindung 136a:

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.60$ (dd, $^2J_{\text{HP}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 6.9$ Hz, 1H; CH), 2.92 (OCH₃), restlichen Signale nicht möglich zuzuordnen.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.1$ (dd, $^1J_{\text{CP}} = 51.5$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 48.5$ Hz, 1H; C-1), 54.2 (OCH₃), restlichen Signale nicht möglich zuzuordnen.

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.1$ (dd, $^2J_{\text{SiP}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{SiP}} = 1.5$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.1$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 14.5$ Hz; PdPPh₃), 57.3 (d, $^3J_{\text{PP}} = 14.4$ Hz; SPPH₂).

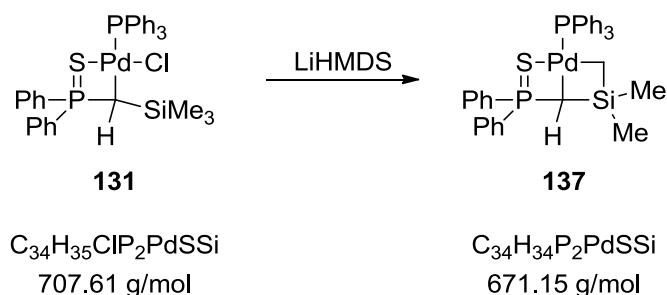
Verbindung 136b:

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.00$ (dd, $^2J_{\text{HP}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 5.0$ Hz, 1H; CH), 3.13 (s, 3H; OCH₃), restlichen Signale nicht möglich zuzuordnen.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.8$ (dd, $^1J_{\text{CP}} = 51.9$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 47.8$ Hz, 1H; C-1), 54.6 (OCH₃), restlichen Signale nicht möglich zuzuordnen.

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.3$ (br d, $^2J_{\text{SiP}} = 7.3$ Hz).

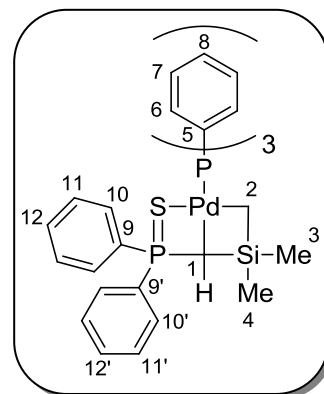
³¹P-NMR: (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 29.5 (d, ³J_{PP} = 14.6 Hz; PdPPh₃), 60.1 (d, ³J_{PP} = 14.6 Hz; SPPh₂).

5.2.64 Synthese von **137**

Es wurden 91.2 mg (129 μmol) Verbindung **131** und 23.7 mg (142 μmol) LiHMDS in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 12 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung 16 Stunden bei 59 °C gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff zweimal mit 10 mL *n*-Pentan versetzt und das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt. Anschließend wurde Toluol (10 mL) zugegeben, filtriert und nach der Trocknung im HV konnte Produkt **137** als gelber Feststoff (64.9 mg, 96.7 μmol, 75 %) erhalten werden.

¹H-NMR: (500.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.62 (dd, ²J_{HP} = 10.1 Hz, ³J_{HP} = 8.7 Hz, 1H; CH), -0.45 (dd, ²J_{HH} = 11.0 Hz, ⁴J_{HP} = 2.1 Hz, 1H; CH₂), -0.27 (ddd, ³J_{HP} = 14.4 Hz, ²J_{HH} = 11.0 Hz, ⁴J_{HP} = 3.3 Hz, 1H; CH₂), -0.20 (s, 3H; SiCH₃), 0.30 (d, ⁴J_{HP} = 0.9 Hz, 3H; SiCH₃), 7.02-7.11 (m, 15H; CH_{arom.}), 7.76-7.80 (m, 6H; CH-6), 7.86-7.91 (m, 2H; CH-10/CH-10'), 8.13-8.17 (m, 2H; CH-10'/CH-10).

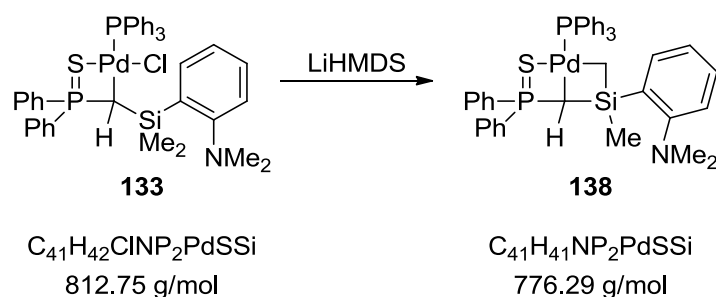
¹³C-NMR: (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -26.5 (dd, ¹J_{CP} = 60.8 Hz, ²J_{CP} = 37.5 Hz; C-1), -12.2 (d, ³J_{CP} = 4.2 Hz; C-2), -0.5 (C-3/C-4), 11.3 (d, ³J_{CP} = 5.1 Hz; C-3/C-4), 128.0 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz; C-11/C-11'), 128.5 (d, ³J_{CP} = 11.8 Hz; C-11'/C-11), 128.6 (d, ³J_{CP} = 9.6 Hz; C-7), 128.8 (d, ²J_{CP} = 11.5 Hz; C-10/C-10'), 129.1 (d, ⁴J_{CP} = 2.0 Hz; C-8), 131.0 (pt, C-12 und C-12'), 132.9 (d, ²J_{CP} = 11.7 Hz; C-10'/C-10), 134.0 (d, ¹J_{CP} = 36.7 Hz; C-5), 134.7 (d, ²J_{CP} = 12.6 Hz; C-6), 136.1 (d, ¹J_{CP} = 80.0 Hz; C-9/C-9'), 142.5 (dd, ¹J_{CP} = 63.5 Hz, ⁴J_{CP} = 5.6 Hz; C-9'/C-9).



²⁹Si-NMR: (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -4.6 (dd, ²J_{SiP} = 11.9 Hz, ³J_{SiP} = 6.1 Hz).

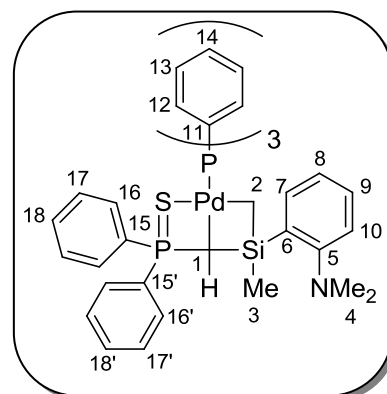
³¹P-NMR: (202.5 MHz, C₆D₆): δ = 26.0 (d, ³J_{PP} = 23.9 Hz; PdPPh₃), 52.0 (d, ³J_{PP} = 23.9 Hz; SPPh₂).

HRMS (ESI): berechnet für C₃₄H₃₅P₂PdSSi ([M + H]⁺): *m/z* = 671.07333; gefunden: *m/z* = 671.07254.

5.2.65 Synthese von **138**

Es wurden 90.0 mg (111 μmol) Verbindung **133** und 23.5 mg (140 μmol) LiHMDS in einem 25 mL-Schlenkrohr vorgelegt und unter Schutzgas in 13 mL THF gelöst. Nachdem die Lösung 16 Stunden bei 57 °C gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff dreimal mit 10 mL *n*-Pentan versetzt und das Lösungsmittel wieder im Vakuum entfernt. Anschließend wurde Toluol (10 mL) zugegeben, filtriert und nach der Trocknung im HV konnte Produkt **138** als gelber Feststoff (53.5 mg, 68.7 μmol , 62 %) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.08$ (dd, $^2J_{\text{HP}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz, 1H; CH), 0.11 (br d, 1H; CH_2), 0.16-0.22 (m, 1H; CH_2), 0.26 (s, 3H; SiCH_3), 2.49 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.99-7.06 (m, 10H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.08-7.12 (m, 6H; CH-13), 7.19-7.22 (m, 1H; CH-7/CH-8/CH-9/CH-10), 7.24-7.27 (m, 1H; CH-7/CH-8/CH-9/CH-10), 7.78-7.82 (m, 6H; CH-12.), 7.95-8.00 (m, 3H; CH-16/CH-16' und CH-7/CH-8/CH-9/CH-10), 8.23-8.28 (m, 2H; CH-16'/CH-16).

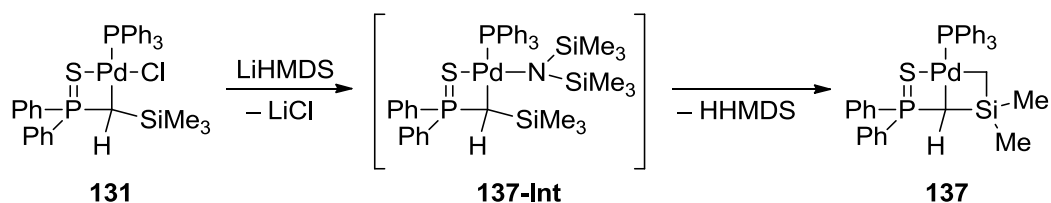


$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -24.8$ (dd, $^1J_{\text{CP}} = 59.7$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 38.3$ Hz; C-1), -6.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz; C-2), -0.5 (C-3), 46.8 (C-4), 120.3 (C-7/C-8/C-9/C-10), 124.3 (C-7/C-8/C-9/C-10), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz; C-17/C-17'), 128.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz; C-17'/C-17), 128.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz; C-13), 129.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz; C-16/C-16'), 129.9 (C-7/C-8/C-9/C-10), 129.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz; C-14), 130.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz; C-18/C-18'), 131.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; C-18'/C-18), 133.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz; C-16'/C-16), 134.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 36.5$ Hz; C-11), 134.6 (C-7/C-8/C-9/C-10), 134.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz; C-12), 135.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 78.7$ Hz; C-15/C-15'), 142.8 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 63.3$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz; C-15'/C-15), 143.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz; C-6), 160.1 (C-5).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -14.3$ (dd, $^2J_{\text{SiP}} = 11.8$ Hz, $^3J_{\text{SiP}} = 6.4$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.3$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 23.8$ Hz; PdPPh_3), 53.9 (d, $^3J_{\text{PP}} = 23.8$ Hz; SPPH_2).

HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{NP}_2\text{PdSSi}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): $m/z = 776.13118$; gefunden: $m/z = 776.13154$.

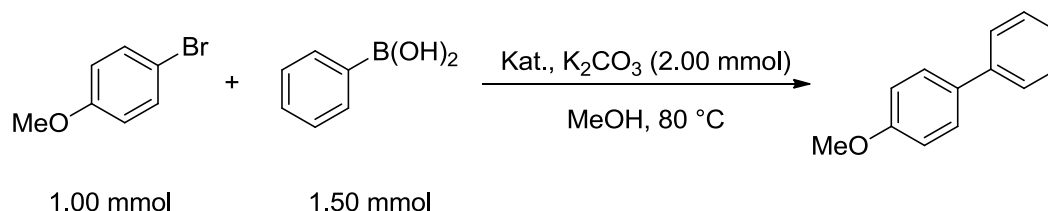
5.2.66 NMR-spektroskopische Studien zur Bildung von **137**

Es wurden 10.0 mg (14.1 μmol) Verbindung **131** und 2.4 mg (14.1 μmol) LiHMDS in einem *J. Young*-NMR-Röhrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.5 mL d^8 -THF gelöst. Nachdem die Lösung drei Stunden bei 60 °C erhitzt wurde, wurde die Reaktionslösung mit NMR-spektroskopisch untersucht. Neben der bereits bekannten Verbindung **137** konnte zu 14% **137-Int** beobachtet werden.

$^1\text{H-NMR}$: (400.1 MHz, d^8 -THF): $\delta = -0.11$ (3H; CH_3), 0.08 (9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.10 (3H; CH_3), 0.15 (3H; CH_3), 1.26 ppm (dd, $^2J_{\text{HP}} = 8.9$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 4.2$ Hz, 1H; CH), restlichen Signale nicht möglich zuzuordnen.

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, d^8 -THF): $\delta = 19.8$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 15.7$ Hz; PdPPh_3), 50.6 (d, $^3J_{\text{PP}} = 15.8$ Hz; SPPH_2).

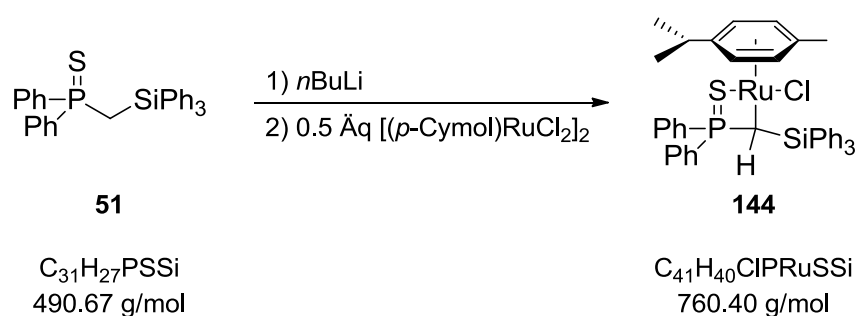
5.2.67 Allgemeine Synthesevorschrift zur katalytischen Umsetzung von 4-Bromanisol mit Phenylboronsäure



Eine Mischung aus Phenylboronsäure (183 mg, 1.50 mmol), Kaliumcarbonat (276 mg, 2.00 mmol) und Katalysator wurden in 3 mL Methanol vorgelegt und anschließend mit 4-Bromanisol (125 μL , 1.00 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für die bestimmte Zeit bei 80 °C gerührt und anschließend mit einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) entfernt und der Umsatz mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gegenüber 4-Bromanisol bestimmt.

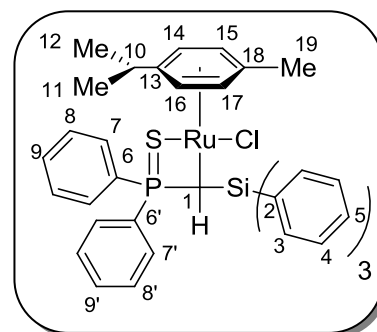
Eintrag	Katalysator	Katalysator-Ladung [mol %]	Reaktionszeit [h]	NMR-Ausbeute [%]
1	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	0.5	2	25
2	129	0.5	0.5	39
3	129	0.5	1	69
4	129	0.5	1.75	79
5	129	0.5	3	91

6	129	0.5	4	95
7	129	0.5	8	98
8	129	0.5	21	98
9	129	0.05	3	89
10	130	0.005	3	85
11	137	0.5	1	34
12	137	0.5	2	45
13	137	0.5	3	56
14	137	0.5	4	71
15	137	0.5	8	87
16	137	0.5	10	92
17	135	0.5	3	73
18	135	0.5	8	92

5.2.68 Synthese von **144**

Es wurden 300 mg (611 μmol) Phosphansulfid **51** in einem 25 mL-Schlenkkolben vorgelegt und unter Schutzgas in 10 mL THF gelöst. Unter Rühren wurden bei -78°C 0.30 mL (642 μmol) *n*BuLi (2.05 M in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 18 Stunden wurde diese Mischung mittels Kanüle langsam zu einer Lösung aus 187 mg (315 μmol) $[(\textit{p}\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ in 10 mL THF getropft. Nachdem die Lösung 18 Stunden bei RT gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der bräunliche Feststoff in Toluol gelöst und abfiltriert. Durch das Waschen des braunen Feststoffs mit 15 mL $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Pentan}$ (1:2) und anschließender Trocknung im HV konnte das Produkt **144** als brauner Feststoff (385 mg, 506 μmol , 83 %) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$: (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3,\text{isopropyl}}$), 1.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3,\text{isopropyl}}$), 1.91 (s, 3H; CH_3), 2.42 (d, $^2J_{\text{HP}} = 21.1$ Hz, 1H; CH), 2.59 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H; $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$), 3.98-3.99 (m, 1H; CH_{Cymol}), 4.71-4.72 (m, 1H; CH_{Cymol}), 4.78-4.79 (m, 1H; CH_{Cymol}), 4.95-4.96 (m, 1H; CH_{Cymol}), 6.95-7.26 (m, 17H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.30-7.32 (m, 6H; CH-3), 7.57-7.65 (m, 2H; CH-7'/CH-7).



$^{13}\text{C-NMR}$: (125.8 MHz, C_6D_6): δ = -24.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 21.3$ Hz; C-1), 18.4 (C-19), 22.8 (C-11/C-12), 23.0 (C-11/C-12), 30.7 (C-10), 76.2 (C-14/C-15/C-16/C-17), 82.1 (C-14/C-15/C-16/C-17), 82.6 (C-14/C-

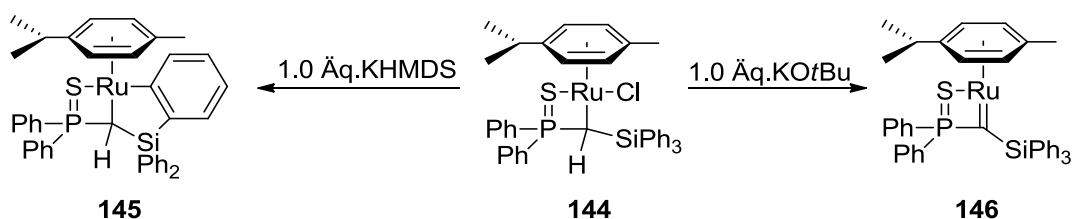
15/C-16/C-17), 85.6 (C-14/C-15/C-16/C-17), 94.5 (C-13/C-18), 101.4 (C-13/C-18), 128.0 (C-4), 128.2 (d, $^3J_{CP} = 11.4$ Hz; C-8/C-8'), 128.3 (d, $^3J_{CP} = 11.5$ Hz; C-8'/C-8), 129.4 (C-5), 130.8 (d, $^2J_{CP} = 10.8$ Hz; C-7/C-7'), 131.1 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz; C-9/C-9'), 132.0 (d, $^1J_{CP} = 64.4$ Hz; C-6/C-6'), 132.1 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz; C-9'/C-9), 134.4 (d, $^2J_{CP} = 10.9$ Hz; C-7'/C-7), 136.6 (C-3), 138.0 (d, $^3J_{CP} = 4.4$ Hz; C-2), 139.1 (d, $^1J_{CP} = 59.3$ Hz; C-6'/C-6).

$^{29}\text{Si-NMR}$: (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.4$ (d, $^2J_{\text{SiP}} = 3.2$ Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$: (202.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 88.3$.

HRMS (ESI): berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{PRuSSi}$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$): $m/z = 725.1396$; gefunden: $m/z = 725.1398$.

5.2.69 Umsetzung von **144** mit verschiedenen Basen



Es wurden 5.0 mg (7.09 μmol) Verbindung **144** und 1.0 \u00c4q. an Base in einem *J. Young*-NMR-R\u00f6hrchen vorgelegt und unter Schutzgas in 0.6 mL THF gel\u00f6st. Nach vier Stunden bei RT wurden die Reaktionsl\u00f6sungen NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung **145**:

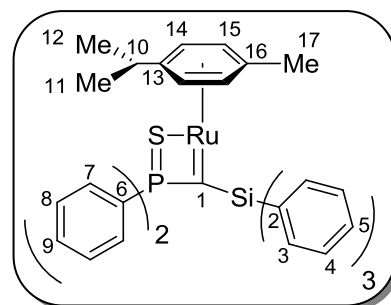
$^1\text{H-NMR}$: (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.73$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3,\text{isopropyl}}$), 0.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3,\text{isopropyl}}$), 1.28 (s, 3H; CH_3), 2.00 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H; $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$), 2.10 (d, $^2J_{\text{HP}} = 7.4$ Hz, 1H; CH), 3.91-3.93 (m, 1H; CH_{Cymol}), 4.37-4.38 (m, 1H; CH_{Cymol}), 4.62-4.63 (m, 1H; CH_{Cymol}), 4.83-4.84 (m, 1H; CH_{Cymol}), 6.51-8.25 (m, 24H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 61.0$.

Verbindung **146**:

$^1\text{H-NMR}$: (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.22$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3,\text{isopropyl}}$), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 3H; $\text{CH}_{3,\text{isopropyl}}$), 1.78 (s, 3H; CH_3), 2.41 (m, 1H; $\text{CH}_{\text{isopropyl}}$), 4.76 (br, 4H; CH_{Cymol}), 6.87-6.98 (m, 7H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.13-7.17 (m, 8H; $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.55-7.61 (m, 4H; CH-7), 7.84-7.86 (m, 6H; CH-3).

$^{31}\text{P-NMR}$: (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 71.2$.



6 Literaturverzeichnis

- [1] G. L. Closs, L. E. Closs, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 431.
- [2] G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042.
- [3] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [4] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [5] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606.
- [6] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, Y. Xie, C. S. Wannors, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3298; c) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793; d) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5797; e) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562; f) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420; g) D. Nieder, C. B. Yildiz, A. Jana, M. Zimmer, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2799; h) M. Cowley, V. Huch, H. S. Rzepa, D. Scheschkewitz, *Nat. Chem.* **2013**, *10*, 876; i) T. Agou, N. Hayakawa, T. Sasamori, T. Matsuo, D. Hashizume, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9246. j) H. P. Hickox, Y. Wang, Y. Xie, M. Chen, P. Wei, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10267.
- [7] a) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439; b) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530; c) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488.
- [8] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256.
- [9] a) G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 41; b) V. Capriati, S. Florio, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4152; c) G. Boche, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697; d) M. Braun, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 444.
- [10] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 883; b) C. Rohde, T. Clark, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 882; c) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467; d) B. T. Luke, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, T. Clark, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 148; e) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, **1986**; f) P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *51*, 4963; g) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747; h) T. Clark, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 579; i) F. Bernardi, I. G. Dsizmadia, A. Mangini, H. B. Schlegel, M.-H. Whangbo, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2209; j) F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, A. Mangini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8171.
- [11] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 844; b) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845; c) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046; d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308; e) D. Seebach, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1083.
- [12] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, R. Pi, P. von R. Schleyer, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Organometallics* **1989**, *8*, 1688.

- [13] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081.
- [14] T. Cantat, X. Jacques, L. Ricard, X.-F. Le Goff, N. Mézailles, P. Le Floch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6051.
- [15] G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1873.
- [16] a) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, In *NMR, Basic Principles and Progress*; Springer: New York: **1990**; *23*, 165; b) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193; c) W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1989**, *202*, 11. d) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919.
- [17] G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1873.
- [18] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1518.
- [19] A. Salomone, F. M. Perna, A. Falcicchio, S. O. N. Lill, A. Moliterni, R. Michel, S. Florio, D. Stalke, V. Capriati, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 528.
- [20] a) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833; b) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; c) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [21] a) L.-P. B. Beaulieu, J. F. Schneider, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7819; b) A. B. Charette, H. Juteau, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2651; c) A. B. Charette, H. Juteau, H. Lebel, C. Molinaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11943; d) S. E. Denmark, S. P. O'Connor, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3390; e) S. E. Denmark, S. P. O'Connor, S. R. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1149; f) J. Long, Y. Yuan, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13632; g) H. Du, J. Long, Y. Shi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2827; h) V. K. Aggarwald, G. Y. Fang, G. Meek, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4417.
- [22] a) P. O'Brien, C. M. Rosser, D. Caine, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9779; b) P. Müller, D. Riegert, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta.* **2004**, *87*, 227; c) J. Huang, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2005**, 5696; d) D. M. Hodgson, C. D. Bray, N. D. Kindon, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2305; e) D. M. Hodgson, S. M. Miles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 935.
- [23] a) D. Seebach, A. K. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1540; b) T. Rüffer, C. Bruhn, A. H. Maulitz, D. Ströhl, D. Steinborn, *Organometallics* **2000**, *19*, 2829.
- [24] E. Niecke, M. Nieger, O. Schmidt, D. Gudat, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 519.
- [25] a) V. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320; b) T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Lithium Compounds* (Eds.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, 47.
- [26] a) A. Canepa, P. Antoniotti, G. Tonachini, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8073; b) C. Canepa, G. Tonachini, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12511.
- [27] G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887.
- [28] a) V. H. Gessner, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412; b) C. Strohmam, V. H. Gessner, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1929; c) C. Strohmam, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281; d) C. Strohmam, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4566; e) D. Bojer, I. Kamps, X. Tian, A. Hepp, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4176.
- [29] K. Sorger, W. Bauer, P. von R. Schleyer, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1594.

- [30] G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thummler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265.
- [31] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1639.
- [32] E. Niecke, P. Becker, M. Nieger, D. Stalke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2012.
- [33] C. Kupper, S. Molitor, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, *33*, 347.
- [34] J. Becker, V. H. Gessner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4320.
- [35] K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14399.
- [36] J. Konu, T. Chivers, *Chem. Commun.* **2008**, 4995.
- [37] T. Baumgartner, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, T. J. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5953.
- [38] T. Baumgartner, P. Moors, M. Nieger, H. Hupfer, E. Niecke, *Organometallics* **2002**, *21*, 4919.
- [39] B. Waerder, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammer, A. Mix, Y. V. Vishnevskiy, B. Hoge, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11824.
- [40] a) M. Granitzka, A.-C. Pöpller, E. K. Schwarze, D. Stern, T. Schulz, M. John, R. Herbst-Irmer, S. K. Pandey, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1344; b) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1984; c) A. Lennartson, J. Sundberg, T. Wiklund, G. Hilmersson, M. Hakansson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3029; d) K. L. Jantzi, C. L. Puckett, I. A. Guzei, H. J. Reich, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7520; e) J. T. E. Meyer, T. Schultz, S. K. Pandey, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2743.
- [41] G. Boche, K. Harms, M. Marsch, A. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1393.
- [42] a) D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, C. Talmard, *Chem. Commun.* **2006**, 417; b) V. L. Blair, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2008**, 5426.
- [43] Zum Beispiel: a) A. B. Charette, C. Molinaro, C. Brochu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12160; b) A. B. Charette, A. Beauchemin, S. Francoeur, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8139; c) A. B. Charette, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A. Beauchemin, C. Brochu, E. Isabel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4508; d) G. Boche, F. Bosold, H. Hermann, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 814; e) F. A. Akkerman, R. Kickbusch, D. Lentz, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 719; f) I. Popov, S. Lindeman, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *133*, 9286; g) S. E. Denmark, J. P. Edwards, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2592.
- [44] S. E. Denmark, J. P. Edwards, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 723.
- [45] a) A. Voituriez, L. E. Zimmer, A. B. Charette, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1244; b) M.-C. Lacasse, C. Poulard, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12440.
- [46] A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, D. S. Wright, *Science* **2009**, *326*, 706.
- [47] a) A. Maercker, *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 972; b) B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 560.
- [48] D. Seyferth, D. E. Welch, G. Raab, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4266.
- [49] G. Köbrich, H. Trapp, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18b*, 1125.
- [50] a) J. Villieras, C. Bacquet, J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 1; b) J. Villieras, C. Bacquet, J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 325; c) J. Villieras, C. Bacquet, J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 355; d) G. Köbrich, J. Grosser, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4117; e) H. Taguchi, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6510.

- [51] a) P. Fritsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, 279, 319; b) W. P. Buttenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, 279, 324; c) H. Wiechell, *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, 279, 337.
- [52] M. J. Goldstein, W. R. Dolbier, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2293.
- [53] W. Krimse, G. Wächtershäuser, *Tetrahedron* **1966**, 22, 73.
- [54] a) W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide, Carbenanaloge*; Verlag Chemie: Weinheim, **1969**; b) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2nd ed.; Academic Press: New York, **1971**; c) M. Jones, Jr., R. A. Moss, Carbenes. In *Reactive Intermediates*; M. Jones, Jr., R. A. Moss, Eds.; Wiley-Interscience: New York, **1978**, 1, 82; d) M. Jones, Jr.; R. A. Moss, Carbenes. In *Reactive Intermediates*; M. Jones, Jr., R. A. Moss, Eds.; Wiley Interscience: New York, **1981**, 2, 79; e) M. Jones, Jr., R. A. Moss, Carbenes. In *Reactive Intermediates*; M. Jones, Jr., R. A. Moss, Eds.; Wiley-Interscience: New York, **1985**, 3, 62.
- [55] G. Köbrich, H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1782.
- [56] P. A. Morken, P. C. Bachand, D. C. Swenson, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5430.
- [57] Für Beispiele siehe: a) M. Pasco, N. Gilboa, T. Mejuch, I. Marek, *Organometallics*, **2013**, 32, 942; b) V. Pace, L. Castoldi, Wolfgang Holzer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8383; c) J. P. Varghese, I. Zouev, L. Aufauvre, P. Knochel, I. Marek, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4151; d) H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A. B. Charette, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 977; e) S. Taillemaud, N. Diercxsens, A. Gagnon, A. B. Charette, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14108; f) V. Pace, A. Pelosi, D. Antermite, O. Rosati, M. Curini, W. Holzer, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2639.
- [58] a) A. Hirai, M. Nakamura, E. Nakamura, *Chem. Lett.* **1998**, 927; b) M. Nakamura, A. Hirai, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 25, 2341; c) H. C. Stiasny, R. W. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 619; d) H. Hoberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 656, 1; e) U. Burger, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 3049.
- [59] Z. Ke, C. Zhao, D. L. Phillips, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 848.
- [60] H. Hermann, J. C. W. Lohrenz, A. Kuhn, G. Boche, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4109.
- [61] U. Schöllkopf, M. Eisert, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 664, 76.
- [62] a) T. Hata, H. Kitagawa, H. Masai, T. Kurahashi, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 790; b) T. Kurahashi, T. Hata, H. Masai, H. Kitagawa, M. Shimizu, T. Hiyama, *Tetrahedron* **2002**, 58, 6381.
- [63] a) G. Köbrich, H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3371; b) G. Köbrich, H. R. Merkle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 74.
- [64] Zum Beispiel: a) R. Rasappan, V. K. Aggarwal, *Nature Chem.* **2014**, 6, 810; b) J. L. Stymiest, V. Bagutski, R. M. French, V. K. Aggarwal, *Nature* **2008**, 456, 778; c) S. Roesner, D. J. Blair, V. K. Aggarwal, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 3718; d) Y. Fujioka, H. Amii, *Org. Lett.* **2008**, 10, 769; e) P. R. Blakemore, S. P. Marsden, H. D. Vater, *Org. Lett.* **2006**, 8, 773; f) P. R. Blakemore, M. S. Burge, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3068; g) C. G. Watson, A. Balanta, T. G. Elford, S. Essafi, J. N. Harvey, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17370.
- [65] Review: D. Leonori, V. K. Aggarwal, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 3174.
- [66] J. L. Stymiest, G. Dutheuil, A. Mahmood, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7491.

- [67] a) C. A. Brown, V. K. Aggarwal, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13900; b) G. Dutheuil, M. P. Webster, P. A. Worthington, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6317; c) M. Binanzer, G. Y. Fang, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4264.
- [68] a) E. Negishi, K. Akiyoshi, B. O'Connor, K. Takagi, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3089; b) T. Luker, R. J. Whitby, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 785; c) G. J. Gordon, R. J. Whitby, *Synlett* **1995**, 77.
- [69] F. J. Feher, D. D. Gergens, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, *12*, 2810.
- [70] E. Poverenov, D. Milstein, *Chem. Commun.* **2007**, 3189.
- [71] T. Cantat, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6382.
- [72] E. Nicolas, B. Martin-Vaca, N. Mézailles, D. Bourissou, L. Maron, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4068.
- [73] V. H. Gessner, *Organometallics* **2011**, *30*, 4228.
- [74] a) C. Kupper, *Bachelorarbeit*, **2011** Würzburg; b) S. Molitor, *Masterarbeit*, **2013** Würzburg
- [75] z.B. a) C. Wills, K. Izod, J. Young, W. C., R. W. Harrington, *Dalton Trans.* **2009**, 6159; b) D. R. Armstrong, M. G. Davidson, D. Garcia-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12023; c) M. G. Davidson, D. Garcia-Vivo, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3364; d) P. C. Andrews, C. L. Raston, B. A. Roberts, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3325.
- [76] G. Ludwig, T. Rüffer, A. Hoppe, T. Walther, H. Lang, S. G. Ebbinghaus, D. Steinborn, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5323.
- [77] a) S. Henkel, P. Costa, L. Klute, P. Sokkar, M. Fernandez-Oliva, W. Thiel, E. Sanchez-Garcia, W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1689; b) A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9091.
- [78] W. F. Bailey, A. L. Bartelson, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3199.
- [79] D. R. Lidle, Jr., *Tetrahedron* **1962**, *17*, 125.
- [80] F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *International Tables for Crystallography* **2006**, *Vol C*, 790.
- [81] a) E. Block, A. A. Bazzi, J. B. Lambert, S. M. Wharry, K. K. Anderson, D. C. Dittmer, B. H. Patwardhan, D. J. H. Smith, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4807; b) M. Christl, H. Leininger, E. Brunn, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 661; c) S. Liao, M. Leutzsch, M. R. Monaco, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5230.
- [82] S. O. Grimm, J. D. Mitchell, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1763.
- [83] Review: a) E. R. Burkhardt, K. Matos, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2617; b) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179.
- [84] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171.
- [85] Zum Beispiel: a) T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288; b) F. Lavigne, E. Maerten, G. Alcaraz, V. Branchadell, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2489; c) A. G. Tskhovrebov, E. Solari, M. D. Wodrich, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1471.
- [86] Zum Beispiel: a) R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *103*, 2857; b) R. Wilczynski, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3955; c) T. Davan, E. W. Corcoran, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1993**, *2*, 1693; d) J. D. Hewes, C. W. Kreimendahl, T. B. Marder, M. F. Hawthorne,

- J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5757; e) D. Manning, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878.
- [87] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444.
- [88] M. A. Dureen, A. Lough, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 4303.
- [89] D. R. Armstrong, W. Clegg, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, R. E. Mulvey, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 630.
- [90] Zum Beispiel: a) A. Heiner, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 25; b) K. Izod, L. J. Bowman, C. Wills, W. Clegg, R. W. Harrington, *Dalton Trans.* **2009**, 3340; c) K. Izod, W. McFarlane, B. V. Tyson, W. Clegg, R. W. Harrington, *Chem. Commun.* **2004**, 570; d) K. Izod, C. Wills, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2006**, *25*, 38.
- [91] Zum Beispiel: a) C. Eaborn, M. N. A. El-Kheli, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1673; b) J. Knizek, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 168; c) D. Franz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2433; d) W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4507; e) S. Marks, R. Koppe, T. K. Panda, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7096.
- [92] H. Heuclin, S. Y.-F. Ho, X. F. Le Goff, C.-W. So, N. Mézailles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8774.
- [93] G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444.
- [94] C. Präsang, M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002.
- [95] Reviews: a) E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 817; b) R. Waterman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629; c) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634; d) T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22; e) r. Waterman, *Curr. Org. Chem.* **2008**, 1322.
- [96] E. W. Corcoran, Jr., L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7793.
- [97] Gruppe 4-Verbindungen: a) C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11; b) R. Shu, L. Hao, J. F. Harrod, H.-G. Woo, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12988; c) C. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059; d) H.-G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047; e) H.-G. Woo, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757; f) A. E. Wetherby, N. T. Mucha, R. Waterman, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1404; g) T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9931; h) R. Waterman, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9625.
- [98] Gruppe 13-Verbindungen: a) H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 563; b) H. Braunschweig, P. Brenner, R. D. Dewhurst, F. Güthlein, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Radacki, J. Wolf, L. Zöllner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605; c) M. A. Huertos, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7185; d) H. Braunschweig, F. Güthlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613.
- [99] a) M. C. Fermin, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12645; b) J. D. Masuda, A. J. Hoskin, T. W. Graham, C. Beddie, M. C. Fermin, N. Etkin, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8696.
- [100] Reviews zu P–P-Kupplungsreaktionen: a) S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1482; b) R. J. Less, R. L. Melen, V. Naseri, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 4929; c) D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 314; d) R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, 18.
- [101] a) F. Basuli, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170; b) S. Xin, H. G. Woo, J. F. Harrod, E. Samuel, A.-M. Lebus, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307; c) R.

- Waterman, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2926; d) L.-B. Han, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13698; e) V. P. W. Bohm, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4694; f) Y. Zhou, S. Yin, Y. Gao, Y. Zhao, M. Goto, L.-B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6852; g) R. Waterman, *Organometallics* **2007**, *26*, 2492.
- [102] V. Naseri, R. J. Less, R. E. Mulvey, M. McPartlin, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5000.
- [103] Beispiele für die Bildung von P–P-Bindungen mit verschiedenen Metallreagenzien: a) F. Garcia, R. J. Less, V. Naseri, M. McPartlin, J. M. Rawson, M. S. Tomas, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2008**, 859; b) M. A. Beswick, N. Choi, A. D. Hopkins, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, P. R. Raithby, A. Rothenberg, D. Stalke, A. J. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1998**, 2485; c) A. D. Bond, A. Rothenberg, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 525.
- [104] Beispiele für andere Methoden zur Darstellung von Diphosphanen: a) T. Li, N. Arleth, M. T. Gamer, R. Köppe, T. Augenstein, F. Dielmann, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14231; b) M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 188; c) T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2183; d) K.-O. Feldmann, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15443; e) J. J. Weigand, N. Burford, A. Decken, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4343; f) N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14404; g) A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 954.
- [105] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4277.
- [106] a) R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1243; b) R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. A. Sigel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1941; c) R. E. Mulvey, K. Wade, D. R. Armstrong, G. T. Walker, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *Polyhedron* **1987**, *6*, 987; d) D. M. Anderson, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, J. A. Zora, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, C13; e) H. C. Aspinall, M. R. Tillotson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5.
- [107] a) Y. Teramoto, K. Kubo, T. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3402; b) D. Tofan, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2474; c) F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3306; d) N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276; e) J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langermann, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3493.
- [108] a) J. S. Geier, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 99; b) D. Rehder, H. C. Bechthold, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B*, 323; c) J. L. Atwood, J. K. Newell, W. E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I. P. Mavani, D. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1189; d) I. Bernal, J. D. Korp, F. Calderazzo, R. Poli, D. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1945; e) H. Baumgartner, H. Johannson, D. Rehder, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2650; f) A. J. M. Caffyn, M. J. Mays, G. A. Solan, D. Braga, P. Sabatino, G. Conole, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3103; g) A. J. M. Caffyn, M. J. Mays, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2209; h) Y. Miyake, Y. Nomaguchi, M. Yuki, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2007**, *26*, 3611.
- [109] Reviews: a) S. M. A. Sohel, R.-S. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2269; b) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326; c) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232; d) A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 864.
- [110] a) H. Schmidbauer, A. Schier, *Chem. Rev.* **2012**, *41*, 370; b) H. Schmidbauer, S. Cronje, B. Djordevic, O. Schuster, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 151.

- [111] a) R. Gavara, J. Llorca, J. C. Lima, L. A. Rodriguez, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 72; b) M. Baron, C. Tubaro, A. Biffis, M. Basato, C. Graiff, A. Poater, L. Cavallo, N. Armaroli, G. Accorsi, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1778; c) M. A. Rawashdeh-Omary, J. M. López-de-Luzuriaga, M. D. Rashdan, O. Elbjeirami, M. Monge, M. Rodríguez-Castillo, A. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3824.
- [112] a) Y. Teramoto, K. Kubo, T. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3402; b) M. Baba, T. Mizuta, *Polyhedron* **2015**, 92, 30; c) Y. Teramoto, K. Kubo, S. Kume, T. Mizuta, *Organometallics* **2013**, 32, 7014; d) Y. Tanimoto, Y. Ishizu, K. Kubo, K. Miyoshi, T. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 713, 80.
- [113] R. Jirásko, M. Holčápek, *Mass Spec. Rev.* **2011**, 30, 1013.
- [114] a) S. Ogo, N. Makihara, Y. Watanabe, *Organometallics* **1999**, 18, 5470; b) W. J. Evans, K. A. Miller, J. W. Ziller, J. Greaves, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8008; c) M. Shahid, M. Mazhar, A. Hamid, M. Zeller, P. O'Brien, M. A. Malik, J. Raftery, A. D. Hunter, *New J. Chem.* **2009**, 33, 2241.
- [115] a) A. Kreienbrink, P. Lönnecke, M. Findeisen, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9385; b) C. Charriere, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1707; c) N. Meigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 534; d) G. Sillett, L. Ricard, C. Patois, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9453; e) B. Hoge, C. Thösen, I. Pantenburg, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9019.
- [116] P Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [117] K. M. Anderson, A. E. Goeta, J. W. Steed, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6444.
- [118] a) N. A. Barnes, K. R. Flower, S. M. Godfrey, P. A. Hurst, R. Z. Khan, R. G. Pritchard, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, 12, 4240; b) I. Dance, M. Scudder, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, 11, 2233.
- [119] a) P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, 14, 102; b) P. G. Jones, *Gold Bull.* **1986**, 19, 46; c) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Kruger, H. Schmidbauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1544; d) H. Schmidbauer, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11; e) H. Schmidbauer, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391.
- [120] Zum Beispiel: a) K. R. Flower, A. T. McGown, P. J. Miles, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3509; b) U. Monkowius, M. Zabel, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, 64, m196.
- [121] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [122] S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 319.
- [123] Zum Beispiel: a) S. Mohri, S. Ohisa, K. Isozaki, N. Yonezawa, A. Okamoto, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 344; b) H. D. Choi, P. J. Seo, U. Lee, *Acta Cryst.* **2012**, E68, o339.
- [124] F. Ponzini, R. Zagha, K. Hardcastle, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2323.
- [125] a) D. A. Wheatland, C. H. Clapp, R. W. Waldron, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2340; b) T. R. Hopkins, P. W. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4447; c) W. A. Higgins, P. W. Vogel, W. G. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1864; d) S. A. Benner, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1851.
- [126] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6467.
- [127] a) N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Chem. Commun.* **2003**, 2066; b) N. Burford, T. Stanley Cameron, P. J. Ragogna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7947; c) N. Burford, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14404; d) N. Burford, D. E. Herberg, P. J. Ragogna, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 17067; e) Y.-Y. Carpenter, C. A. Dyker, N. Burford, M. D. Lumsden, A. Decken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130,

- 15732; f) J. M. Slattery, C. Fish, M. Green, T. N. Hooper, J. C. Jeffrey, R. J. Kilby, J. M. Lynam, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, C. E. Williams, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6967.
- [128] a) W. Weng, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2007**, *26*, 3315; b) V. Cadierno, J. Díez, J. García-Álvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, *24*, 2801. c) D. V. Gutsulyak, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11776; d) R. J. Burford, W. E. Piers, D. H. Ess, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3256; e) C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Organometallics* **2014**, *33*, 6059; f) C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Organometallics* **2015**, *34*, 4684; g) L. E. Doyle, W. E. Piers, J. Borau-Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2187.
- [129] C. Schwarz, *Bachelorarbeit*, **2013** Würzburg.
- [130] Zum Geispiel: a) S. J. Young, B. Kellenberger, J. H. Reibenspies, S. E. Himmel, M. Manning, O. P. Anderson, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5744; b) E. A. Gwynne, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4128; c) C. Reitsamer, S. Stallinger, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, D. Obendorf, P. Peringer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3503; d) M. Portnoy, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 149.
- [131] a) T. Cantat, M. Demange, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 4838; b) H. Heuclin, X. F. Le Goff, N. Mézailles, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16136; c) J. Becker, V. H. Gessner, *Organometallics* **2014**, *33*, 1310.
- [132] Zum Beispiel: a) W. R. Tikkanen, J. Z. Liu, J. W. Egan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1984**, *3*, 825; b) S. R. Klei, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1816; c) S. R. Klei, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *Organometallics* **2002**, *21*, 4648; d) M. Aizenberg, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 317; e) S. Leelasubcharoen, K.-C. Lam, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **2001**, *20*, 182; f) L. J. Bowman, K. Izod, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2007**, *26*, 2646; g) C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **2000**, *8*, 691; h) K. D. Kitiachvili, D. J. Mindiola, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10554.
- [133] a) N. Chernyak, A. S. Dudnik, C. Huang, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8270; b) C. Huang, N. Chernyak, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *8*, 1285.
- [134] W. S. Palmer, K. A. Woerpel, *Organometallics* **1997**, *6*, 1097.
- [135] Beispiele für Palladacyclobutane: a) I. J. B. Lin, L. Hwan, H. C. Shy, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 135; b) S. A. M. Dowling-Mitchel, W. Henderson, E. R. T. Tiekink, J. Petrakopoulou, M. P. Sigalas, *Organometallics* **2012**, *31*, 4662; c) H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, R. Wilde, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 100.
- [136] Reviews: a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055; b) H. Li, C. C. Johansson Seechurn, T. J. Colacot, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1147; c) P. C. Gildner, T. J. Colacot, *Organometallics* **2015**, *34*, 5497.
- [137] a) W. A. Herrmann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1357; b) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. von Preysing, S. K. J. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229; c) D.-L. Mo, B. Chen, C.-H. Ding, L.-X. Dai, G.-C. Ge, X.-L. Hou, *Organometallics* **2013**, *32*, 4465.
- [138] Zum Beispiel: a) A. Schnyder, A. F. Indolese, M. Studer, H.-U. Blaser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3668; b) P. Stepnicka, M. Lamac, I. Cisarova, *Polyhedron* **2004**, *23*, 921; c) K. Karami, M. Ghasemi, N. H. Neini, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1352; d) S. H. Privér, M. A. Bennett, A. C. Willis,

- S. Pottabathula, M. L. Kantam, S. K. Bhargava, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 12000; e) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 5227.
- [139] a) S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, 324, 74; b) R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9948; c) R. Langer, G. Leituss, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2120; d) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 588.
- [140] a) J. Becker, T. Modl, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11295; b) J. Weismann, V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14909; c) J. Weismann, V. H. Gessner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4192; d) J. Weismann, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 16103.
- [141] J. Weismann, *Dissertation*, **2015** Würzburg.
- [142] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [143] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [144] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute* **2001**, University of Wisconsin, Madison, NBO Version 5.0.
- [145] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute* University of Wisconsin, Madison, NBO Version 3.1.
- [146] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, *Semichem Inc.* **2009**, Shawnee Mission KS.
- [147] P. Schröter, *Diplomarbeit*, **2012** Würzburg.
- [148] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 85.

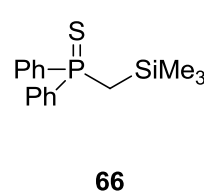
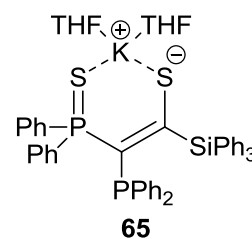
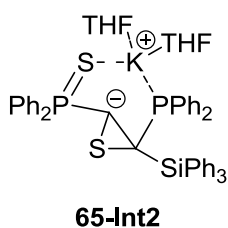
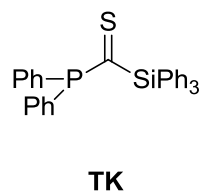
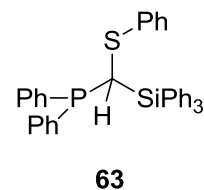
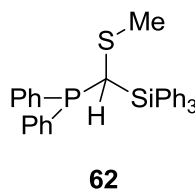
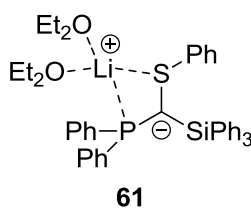
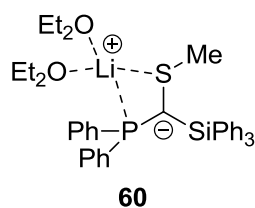
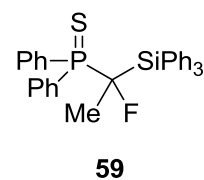
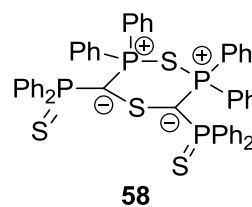
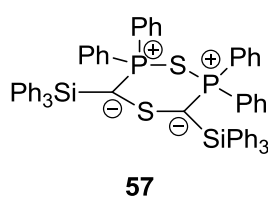
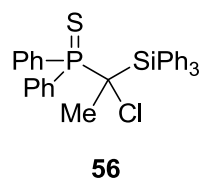
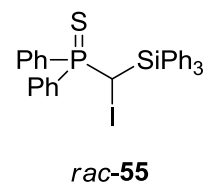
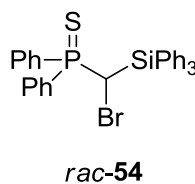
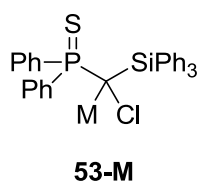
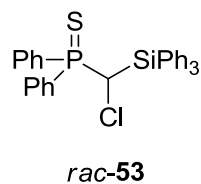
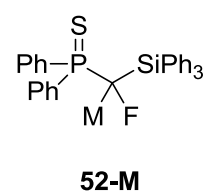
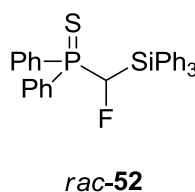
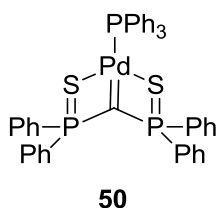
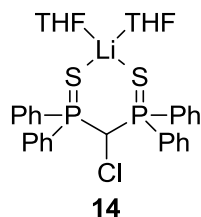
- [149] T. Lauterbach, M. Livendahl, A. Rosellón, P. Espinet, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3006.
- [150] J. A. Tiethof, A. T. Hetey, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2505.
- [151] a) J. V. B. Kanth, H. C. Brown, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1795; b) R. C. Todd, M. M. Hossain, K. V. Josyula, P. Gao, J. Kuo, C. T. Tan, *Tetrahedron Letters* **2007**, *48* 2335–2337.
- [152] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.

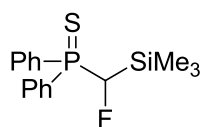
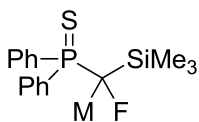
7 Anhang

7.1 Röntgenstrukturanalytische Daten

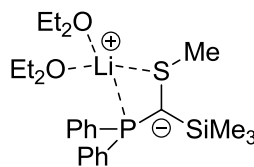
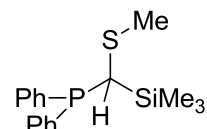
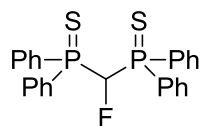
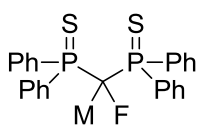
Die röntgenstrukturanalytischen Daten der vorliegenden Arbeit befinden sich auf der beigelegten CD.

7.2 Übersicht zentraler Verbindungen

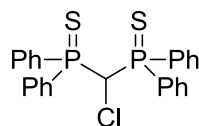
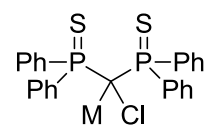


*rac*-67

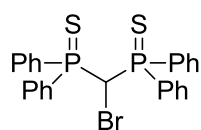
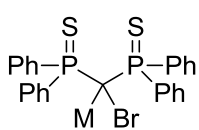
67-M

61-SiMe₃63-SiMe₃*rac*-69

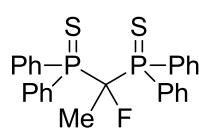
69-M

*rac*-70

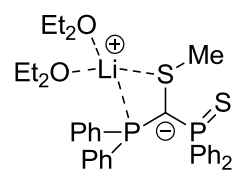
70-M

*rac*-71

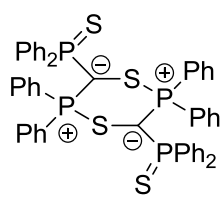
71-M



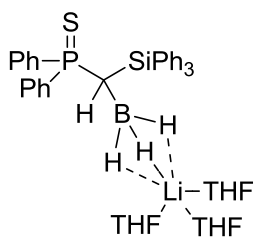
72



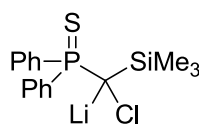
73



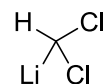
75



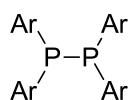
79



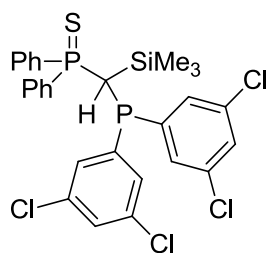
83



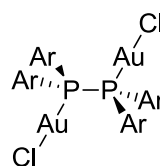
85



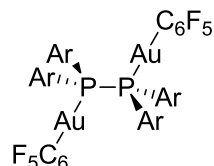
- 82: Ar = *p*-C₆H₄Me
 87: Ar = *o*-C₆H₄Me
 88: Ar = *p*-C₆H₄OMe
 89: Ar = *o*-C₆H₄OMe
 90: Ar = *p*-C₆H₄NMe₂
 91: Ar = 3,5-C₆H₃(CF₃)₂
 93: Ar = *p*-C₆H₄Cl
 94: Ar = 3,5-C₆H₃Cl₂
 95: Ar = *o*-C₆H₄NMe₂



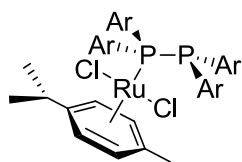
96



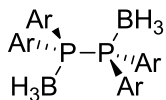
- 100: Ar = *p*-C₆H₄Me
 101: Ar = *o*-C₆H₄Me
 102: Ar = *p*-C₆H₄OMe
 103: Ar = *o*-C₆H₄OMe
 104: Ar = *p*-C₆H₄NMe₂
 105: Ar = *o*-C₆H₄NMe₂
 106: Ar = Ph



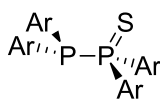
107



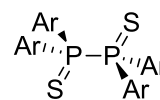
108



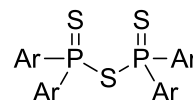
109



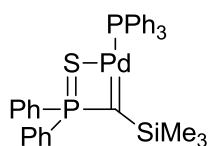
110



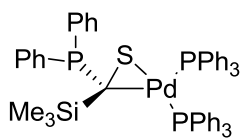
111



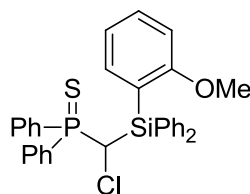
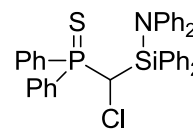
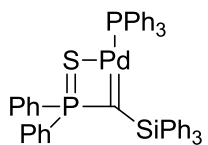
112

Ar = *p*-C₆H₄MeAr = *p*-C₆H₄OMe

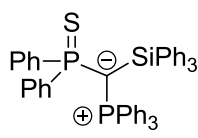
113



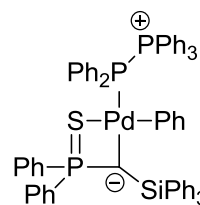
114

*rac*-117*rac*-118

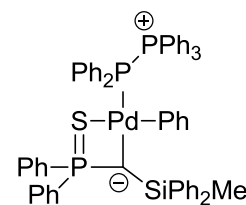
119



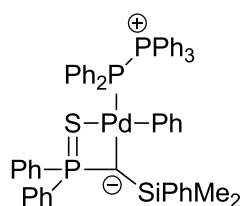
120



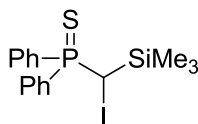
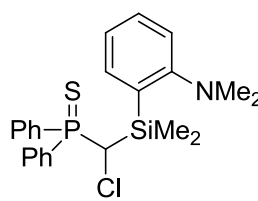
121



122



123

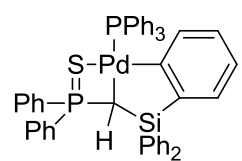
*rac*-127*rac*-128

129: R=R'=Ph, X=Cl

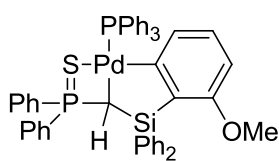
130: R=R'=Ph, X=I

131: R=R'=Me, X=Cl

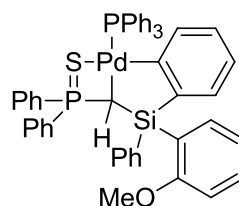
132: R=R'=Me, X=I

133: R=Me, R'=o-C₆H₄NMe₂, X=Cl134: R=Ph, R'=o-C₆H₄OMe, X=Cl

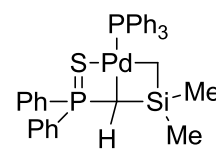
135



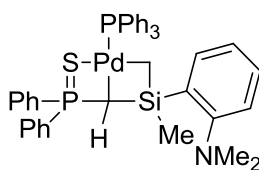
136a



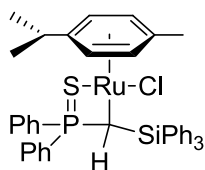
136b



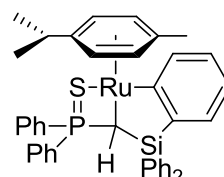
137



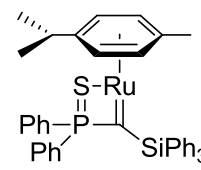
138



144



145



146

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Vorname	Sebastian
Nachname	Molitor
Familienstand	verheiratet mit Milena Molitor (geb. Ernst)
Geburtsdatum/-ort	12.02.1987 in Bad Mergentheim
Eltern	Dieter Molitor Rita Molitor (geb. Kapf)

Schule und Ausbildung

09/97-03/06	Martin-Schleyer-Gymnasium in Lauda-Königshofen, Abschluss: Abitur Note: 1,8).
09/06-05/07	Zivildienst als Rettungshelfer beim Deutschen Roten Kreuz in Tauber-bischofsheim.
10/07-08/10	Studium Chemie (Bachelor) an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
05/10-08/10	Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. H. Bringmann, Thema: „Synthese und Stereostruktur von U-geformten β,β' -Porphyrin-Trimeren“, Abschluss: Chemie Bachelor (Note: 1,9).
10/10-03/13	Studium Chemie (Master) an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
10/12-03/13	Masterarbeit im Arbeitskreis von Dr. Viktoria Däschlein-Geßner, Thema: „Element- und Metallorganische Chemie Silyl-substituierter Carbenoide“, Abschluss: Chemie Master (Note: 1,5).
Seit 04/13	Promotion im Arbeitskreis von Dr. Viktoria Däschlein-Geßner, Universität Würzburg.
07/13	Seminar ProfiLehre: Erfolgreich wissenschaftlich präsentieren
01/14	Fachkunde im Strahlenschutz nach RöV (R2.1, R2.2, R3, R7 und R10).

Mitgliedschaften

Seit 02/1987	SV Zimmern (seit 2009 Vorstandsmitglied)
09/2007-04/2014	Musikkapelle Messelhausen (4 Jahre in der Vorstandschaft tätig)
Seit 01/2007	FC Bayern München
Seit 06/2011	Gesellschaft Deutscher Chemiker

Stipendien

2013-2015	Karl-Ziegler-Reisestipendien zur Teilnahme an den GDCh Wissenschaftsforen 2013 und 2015, Teilstipendien der GDCh zur Teilnahme am 5th EuCheMs Chemistry Congress 2014 in Istanbul und an der Wöhler-Tagung 2014
12/2015	DAAD-Reisestipendium zur Teilnahme an der Pacificchem 2015 auf Hawaii

Vorträge und Posterbeiträge

1. K. Feichtner, S. Molitor, V. H. Gessner
Silylsubstituierte Carbenoide: Darstellung neuer Palladium-Carben-Komplexe
Chem-SyStM **2012**, Würzburg, **2012**, Poster 11.
2. S. Molitor, K. Feichtner, V. H. Gessner
Silyl-substituted carbenoids: Preparation of new palladium carbene complexes
EUCOMC XX, St. Andrews, **2013**, Poster 54C.
3. S. Molitor, K. Feichtner, V. H. Gessner
Silyl-substituted carbenoids: Preparation of new palladium carbene complexes
GDCh-Wissenschaftsforum 2013, Darmstadt, **2013**, Poster WÖH024.
4. S. Molitor, V. H. Gessner
Silyl-substituted carbenoids in bond activation and formation reactions
5th EuCheMS Chemistry Congress 2014, Istanbul, **2014**, Poster D2-002.
5. S. Molitor, V. H. Gessner
Silyl-substituted carbenoids in bond activation and formation reactions
Wöhler-Tagung 2014, Saarbrücken, **2014**, Poster 98.
6. S. Molitor, V. H. Gessner
Reaktivität von Carbenoiden gegenüber E–H-Bindungen
GDCh-Wissenschaftsforum 2015, Dresden, **2015**, Poster AN013.
7. S. Molitor, V. H. Gessner
Novel reactivities of carbenoids towards E–H bonds
Pacificchem 2015, Honolulu, **2015**, Vortrag 1769.

Erklärung

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

Stabilisierung und Reaktivität carbenoider Verbindungen

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

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

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

Würzburg, den 07.06.2016



Sebastian Molitor

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich in meiner Dissertation

Stabilisierung und Reaktivität carbenoider Verbindungen

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

Würzburg, den 07.06.2016



Sebastian Molitor