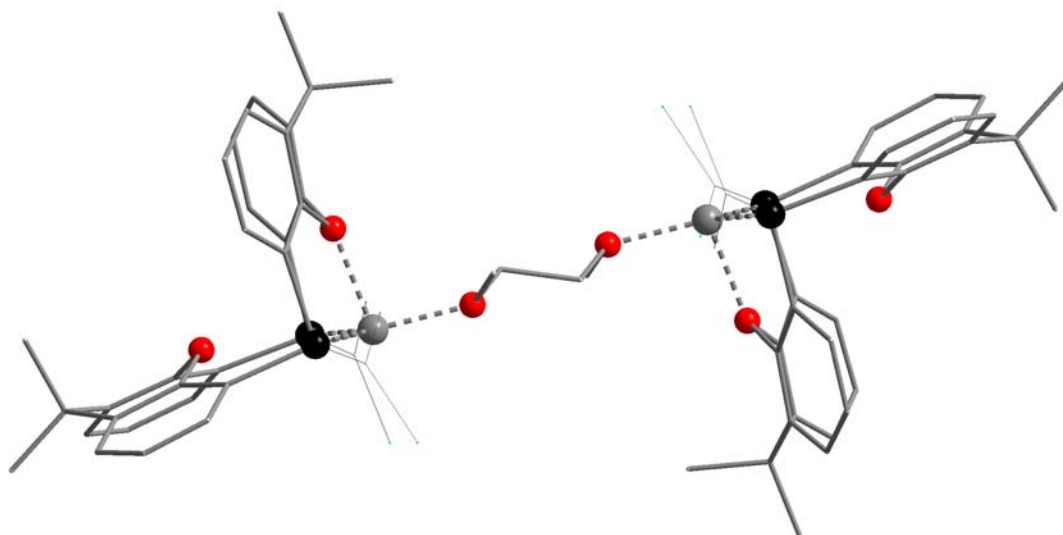


Alkylidenphosphan-substituierte Heterozyklen

Synthese, Reaktivität und Strukturen



Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt

von Diplom-Chemiker

Serdal Bozkurt

aus Ankara

Bonn 2004

Angefertigt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. E. Niecke
2. Referent: Priv. Doz. Dr. S. Schulz

Meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr. E. Niecke danke ich herzlich für seine Unterstützung und sein ständiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. S. Schulz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt meinem Freund und Kollegen Dr. T. Bauer, der mir bei der Korrektur dieser Arbeit hilfreich zur Seite stand sowie Dr. F. Thomas für seine rege Diskussionsbereitschaft.

Meinen Kollegen Dipl. Chem. S. Ekici sowie D. Jaspers möchte ich an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre danken.

Dr. A. Kuczkowski, Dr. J. Tirrée und Dr. M. Raab möchte ich ebenfalls für ihre Hilfsbereitschaft danken.

Mein spezieller Dank gilt Dr. M. Nieger für die zahlreichen Kristallstrukturanalysen und Anregungen.

Prof. Dr. D. Gudat danke ich für viele gute Ratschläge bezüglich NMR-spektroskopischer Fragestellungen.

Auch den ungenannten Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die mir entgegengebrachte Kollegialität.

Meinen Eltern, meinem Bruder, meiner Freundin Ulrike sowie meinen Freunden und Bekannten möchte ich mich herzlich für die Motivation, die Unterstützung sowie für die Ablenkung bei der Entstehung dieser Arbeit danken.

Verzeichnis der Abkürzungen

Ar	Aryl	ppm	parts per milion
BuLi	Butyllithium	Tms	Trimethylsilyl
Cp	Cyclopentadienyl	Tms*	Butyldimethylsilyl
d	Bindungsabstand	δ	chem. Verschiebung
DME	1,2-Dimethoxyethan	Δ	Differenz
EI	Electron impact	σ	Abschirmung
Et	Ethyl	ν	Frequenz
Ether	Diethylether		
eV	Elektronenvolt		
Fc	Ferrocenyl		
FcH	Ferrocen		
GO	Grenzorbitale		
HOMO	h ighest o ccupied m olecule o rbital		
Hz	Hertz		
IE	Ionisierungsenergie		
kcal	Kilokalorie		
kJ	Kilojoule		
L	Ligand		
LUMO	l owest u noccupied m olecule o rbital		
Me	Methylrest		
Mes*	2,4,6-Tri(t-butyl)phenyl		
MO	Molecule Orbital		
n-Buli	<i>n</i> -Butyl		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		
Ph	Phenyl		
Pm	Picometer		
sec.-Bu	<i>sec.</i> -Butyl		
THF	Tetrahydrofuran		

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Synthesewege zu Alkylidenphosphanen	3
2.1	Einleitung	3
2.1.1	1, 2-Eliminations-Reaktionen	3
2.1.2	Kondensations-Reaktionen	4
2.1.3	1,3-Trimethylsilyl Verschiebung (Silatropie).....	5
2.1.4	Kondensation und Silatropie	6
2.1.5	Addition und Silatropie	6
2.1.6	1,2-Addition von Organolithiumverbindungen an Alkylidenphosphane.....	7
2.1.7	Substitutionsreaktion von P-Halogenalkylidenphosphanen (CIP=C(SiMe ₃) ₂) .	8
3	Allgemeines zur PC-(p-p)π-Bindung in Alkylidenphosphanen	9
3.1	Reaktivität	16
3.1.1	Reaktionen am Phosphoratom	16
3.1.2	Reaktionen an der (P=C) π -Bindung	17
3.1.3	Koordinationschemie von Alkylidenphosphanen.....	18
4	Zielsetzung.....	20
5	Ergebnisse und Diskussionen	22
5.1	Darstellung von Alkylidenphosphan-substituierten Heteroaromaten am Beispiel des Thiophens	22
5.1.1	Reaktion von 2-Thiophensäurechlorid mit Bis-(trimethylsilyl)phenylphosphan	22
5.1.2	Diskussion der Festkörperstruktur des Diels-Alder Produkts 4	24
5.1.3	Reaktion von 2-Thiophensäurechlorid mit Mes [*] P(Tms [*])Li(THF) _n 6.....	25

5.1.4	Reaktion von 2,5-Thiophendicarbonsäurechlorid mit $\text{Mes}^*\text{P}(\text{Tms}^*)\text{Li}(\text{THF})_n$	26
6	Tripodale Bisalkylidenphosphane mit heterozyklischen Ringsystemen	27
6.1	Einleitung	27
6.1.1	Reaktion von 4,6-Dilithiodibenzothiophen mit Chlor-(trimethylsilyl)methylen- phosphan.....	28
6.1.2	Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 13.....	29
7	Das 9,9'-Dimethylxanthen	32
7.1	Einleitung	32
7.1.1	Reaktion von 4,5-(bis(trimethylsilyl)methylen)phosphino)-9,9'-Dimethyl- xanthen 16 mit Dicobaltoctacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	36
7.1.2	Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 20.....	38
7.1.3	Reaktion von 4-Di(trimethylsilyl)methylenphosphino)-9,9-dimethylxanthen 21 mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$	41
7.1.4	Analytik und Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 22.....	42
7.1.5	Reaktion von 4,5-(Bis(trimethylsilyl)methylen)-phosphino-9,9-dimethyl- xanthen 16 mit Trimethylaluminium	44
7.1.6	Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 23.....	45
8	Phosphamethanide	48
8.1	Aktueller Stand.....	48
8.1.1	Synthesemethoden.....	49
8.2	Umwandlung des 4-(Bis-(9,9'-dimethylxanthenyl))phosphamethanids in ein 2- Phosphaallylanion.....	50
8.2.1	Einleitung	50
8.2.2	Reaktion des Phosphamethanids 31 mit 1 Äq. Chlormethylenphosphan.....	51
8.2.3	Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 25.....	52

8.2.4	Zusammenfassung	54
8.3	Synthese von Makrozyklen via Bis(alkyliden)phosphane.....	55
8.3.1	Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 26 und 27.....	58
9	Reaktionen des Diphenylethers.....	63
9.1	Einleitung	63
9.1.1	Reaktion von 2,2'-Dilithiodiphenylether mit Chlormethylenphosphan	64
9.1.2	Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung [30]*[Li ⁺ (TMEDA) ₂].....	65
9.1.3	Reaktion von 2,2'-Dilithiodiphenylether mit Bis(trimethylsilyl)methyl- dichlorphosphan und anschließender Metallierung.....	68
9.1.4	Komplexierungsreaktionen von 31 mit AlMe ₃ , BH ₃ und Ni(CO) ₄	69
9.1.5	Festkörperstrukturen der Koordinationsverbindungen 32-34 des 9-[Bis- trimethylsilyl)-methyl]-phenoxiphosphans 31	70
9.1.6	Reaktion des Bis(trimethylsilyl)methanido-phenoxiphosphan TMEDA Komplexes mit Chlormethylenphosphan zum 2,4-Diphosphabut-1-en 40	72
9.1.7	Festkörperstruktur von Verbindung 35	73
9.1.8	Synthese und Derivatisierung von 2,2'-Dilithiodiphenylether 29.....	74
9.1.9	Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 39	76
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	78
11	Experimenteller Teil	81
11.1	Arbeitsbedingungen	81
11.2	Analytische Methoden.....	81
12	Reaktionen	86
13	Verbindungsindex.....	123
14	Kristallographischer Anhang	126

15	Literaturübersicht.....	173
-----------	--------------------------------	------------

1 Einleitung

In vielen Bereichen der Naturwissenschaften ist das Fundament des technologischen Fortschritts eine solide Grundlagenforschung. Sicherlich gehört zu diesem Entwicklungsbereich die Anorganische Chemie und damit auch deren eigenständiger Forschungsschwerpunkt, die Hauptgruppenelement Chemie dazu. Die Phosphorchemie unterlag seit der Entdeckung des Elements durch *H. Brand* einer stetigen Entwicklung, die sich bis in die Gegenwart fortsetzt. Nicht nur die Synthese neuartiger Phosphorverbindungen sondern auch Gesetzmäßigkeiten, die im Laufe der Zeit aufgestellt wurden, mussten revidiert werden. Viele erfolglose Versuche, Phosphor-Kohlenstoff Verbindungen mit Zwei- bzw. Dreifachbindungen zu isolieren, führten Mitte der fünfziger Jahre dazu, die These zu manifestieren, daß aus thermodynamischen Gründen stabile Organophosphorverbindungen des genannten Typs, nicht existieren sollten. Basierend auf theoretischen Arbeiten von *K. S. Pitzer* und *R. S. Mulliken* wurde um 1950 die *Doppelbindungsregel* aufgestellt, nach der Elemente ab der zweiten Periode aufgrund unzureichender π -Orbitalüberlappung keine stabilen Mehrfachbindungen ausbilden können.^[1, 2]



Abb. 1 Bekannte Phosphor-Hauptgruppenelement Doppelbindungen

Diese Annahme, dass Phosphor keine Mehrfachbindungen eingehen kann, hat die Entwicklung der Chemie des niederkoordinierten Phosphors lange Zeit gehemmt. Erst Mitte der sechziger Jahre erhielt *Gier et al.*^[14] erste Hinweise auf die Existenz einer $\text{PC}(p_{\pi}-p_{\pi})$ -Mehrfachbindung. Beim Durchleiten von Phosphorwasserstoff durch einen Lichtbogen, konnte er eine Verbindung mit einem einfach koordinierten Phosphoratom herstellen, das Phosphaacetylen, welches nur bei tiefen Temperaturen beständig ist. Fast zeitgleich be-

1 Einleitung

schrieben *A. B. Burg* und *W. Mahler* die Synthese von Diphosphenen (z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{PCF}_3$).^[15] Die erste beständige λ^3 , δ^2 -Phosphorverbindung wurde von *K. Dimroth* und *P. Hoffmann* dargestellt. Ihnen gelang die Isolierung eines mesomeriestabilisierten Phosphamethincyanin-Kations, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert wurde.^[16, 17] Ein weiteres stabiles Phosphaalken, das 2,4,6-Triphenylphosphabenzol, bei dem der dreibindige Phosphor in das delokalisierte π -Elektronensystem des Benzolringes eingebaut ist, wurde 1966 von *G. Märkl* synthetisiert.^[18] Über acyclische Phosphorverbindungen mit stabilen P=N-Bindungen berichtete *E. Niecke* sowie *O. J. Scherer*^[19] wobei ein großer Beitrag auf dem Gebiet der P=C-Doppelbindungen von *Becker et al.* geleistet wurde. Mit einer neuen Methode, der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)phosphanen mit Carbonsäurechloriden, konnte eine wertvolle Syntheseroute für diese Verbindungsklasse entwickelt werden.^[20] Die Herstellung weiterer Methylene phosphane gelang durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten. Auf diese Weise konnten auch neue Verbindungsklassen wie Phosphaalkine oder Phosphakumulene realisiert werden.^[21] [22, 23]

Nachdem eine Vielzahl neuer Phosphorverbindungen mit ($p\pi-p$)-P-Elementbindungen synthetisiert und charakterisiert wurden, konzentrierten sich die gegenwärtigen Untersuchungen auf das Reaktionsverhalten der Alkylidenphosphane, wobei erstaunliche Parallelen zur Olefinchemie zu erkennen waren. Auch die *E*, *Z*-Isomerie an der P=C-Doppelbindung spiegelt diese enge Verwandtschaft wieder. In Analogie zu den Olefinen zeichnen sich Alkylidenphosphane als gute Komplexliganden aus. Bevorzugt ist indes eine Koordination über das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms an das Übergangsmetall (σ -Koordination). In den nachfolgenden Kapiteln soll auf die Chemie von Alkylidenphosphanen, deren Synthese, Eigenschaften sowie Reaktionsmuster näher eingegangen werden.

2 Synthesewege zu Alkylidenphosphanen

2.1 Einleitung

Alkylidenphosphane mit einer P=C Doppelbindung repräsentieren die am intensivsten untersuchte Verbindungsklasse. Die hohe Stabilität der P-C-Bindng erlaubt die Synthese von bis zu vier P=C-Gruppen in einem Molekül.^[24-26] Durch die Verwendung des sterisch überladenen 2,4,6,- Tri-tert-butylphenyl Restes wird ein nukleophiler Angriff am Phosphoratom praktisch unterbunden und führt zu Verbindungen mit hoher Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Dies erlaubt die Isolierung eines stabilen Alkylidenphosphans mit einem unsubstituierten Kohlenstoffatom.^[27] Als Folge der sterischen Überladung des Phosphorzentrums kann das Methylenkohlenstoffatom funktionalisiert werden, ohne das die P=C-Bindung angegriffen wird. Hierzu gehört die Isolierung einer Phosphavinyliden-Carbonyls, Mes*P=C(Cl)Li (TMEDA)^[28] sowie das wasserlösliche Salz einer Carbonsäure, [Mes*P=CH-COO]⁻[Na]⁺.^[29] Als geeignete Syntheseroute zum Aufbau von Alkylidenphosphanen mit dem Gerüst R-P=CR₂, haben sich die im folgenden beschriebenen Darstellungsmethoden als vorteilhaft erwiesen.

2.1.1 1, 2-Eliminations-Reaktionen

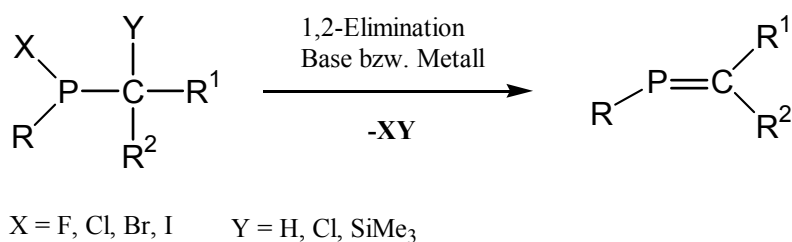


Abb. 2.1.1 Alkylidenphosphan-Darstellung über Basen bzw. Metall induzierte Elimination einer Abgangsgruppe.

Ausgehend von geeignet substituierten Organophosphanen hat sich die 1,2-Elimination für die Synthese von Alkylidenphosphanen, in Analogie zur der Synthese von Olefinen, besonders bewährt. Verbindungen mit Substituenten unterschiedlicher Polarität ergeben hier-

2 Synthesewege zu Alkylidenphosphanen

bei thermodynamisch begünstigte Abgangsgruppen **XY**(HX, MesSiX-). Die Bildung dieser Spezies wird thermisch, oder durch Basen bzw Metalle induziert^[30-32] (Abb. 2.1.1).

2.1.2 Kondensations-Reaktionen

Eine P=C-Doppelbindung lässt sich auch durch Kondensation unter Bildung von Halosilanen, Disiloxanen^[33] oder Wasser^[34-36] durchführen. Zum Beispiel reagiert Benzaldehyd in Gegenwart von wasserentziehenden Reagenzien, wie z.B. P₄O₁₀ oder CaO/ CaCl₂, mit 2,4,6-Tri-(tert.-butyl)phenylphosphin zum Alkylidenphosphan (Abb. 2.1.2).

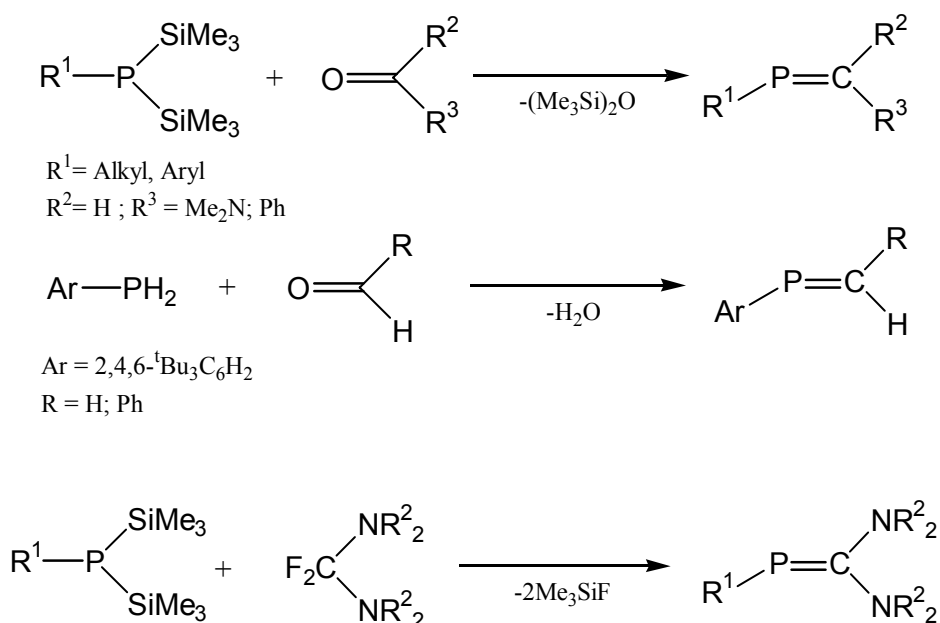


Abb. 2.1.2 Alkylidenphosphandarstellung über Kondensationsreaktionen

Diese Methode ist besonders bei Verbindungen begünstigt, bei der die PC-Doppelbindung durch eine Ringbildung, wie z. B.: 1,3-Benzazaphosphole oder 1,3-Benzoxaphosphole geknüpft wird.^[37] Weiterhin lassen sich auch bissilylierte Phosphine durch Reaktion mit Bis-(dialkylamino)difluormethan in guten Ausbeuten zu Alkylidenphosphanen umsetzen.^[38] (Abb. 2.1.2.1).

2 Synthesewege zu Alkylidenphosphanen

In Analogie zur Synthese von Isonitrilen gelingt in einigen Fällen die Darstellung von Alkylidenphosphanen durch Reaktion primärer Phosphane und Halogenalkane, in Gegenwart einer Base. Beispiele hierfür ist die Reaktion von 2,4,6-Tri-tert.-Butyl-phenylphosphin mit Chloroform (Bromoform) oder auch Dichlormethan in alkalischer Lösung. Für den Mechanismus dieser Reaktion wird als Primärschritt eine Carben-Additionsreaktion angenommen.^[27, 39]

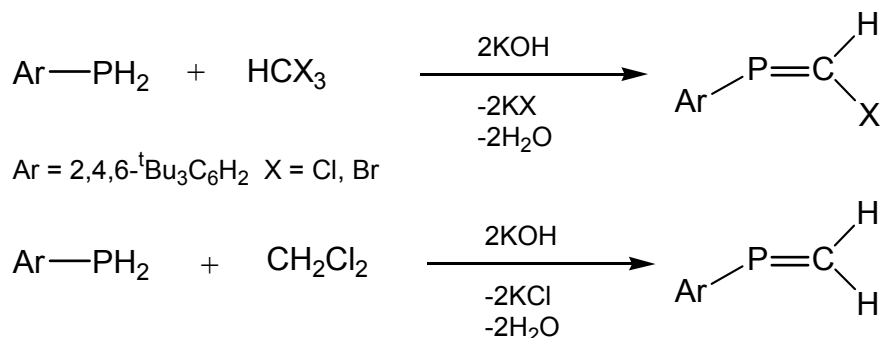


Abb. 2.1.2.1 Alkylidenphosphandarstellung über Kondensationsreaktionen

2.1.3 1,3-Trimethylsilyl Verschiebung (Silatropie)

Eine weitere etablierte Methode um PC-Doppelbindungen zu erhalten, basiert auf der Wanderung einer Phosphor-gebundenen Silylgruppe auf das elektronegativere Heteroatom einer α -ständigen Doppelbindung, wie z.B. den Elementen N, O oder S. Die silatropie Wanderung wird durch die energetisch begünstigte Bildung der Silizium-Element Bindung initiiert, wodurch die Doppelbindung zum Phosphor hin geschoben wird (Abb. 2.1.3). Dieses Prinzip wird bevorzugt in Kombination mit Kondensationsreaktionen verwendet.

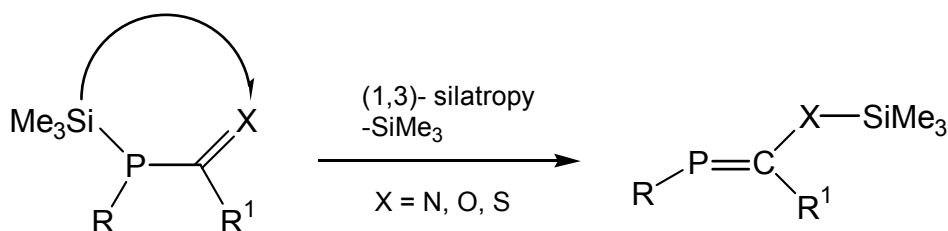


Abb. 2.1.3 Mechanismus zur Alkylidenphosphan-Darstellung (1,3-Silylwanderung)

2.1.4 Kondensation und Silatropie

Die Silyl-Wanderung, die unmittelbar einer Kondensationsreaktion folgt, lässt sich sehr einfach mit Säurechloriden, Imidchloriden^[20, 40-42] oder anderen Carbonsäure-Derivaten wie z.B. Phosgen oder Isocyanidchloriden^[43-45] durchführen (Abb. 2.1.4).

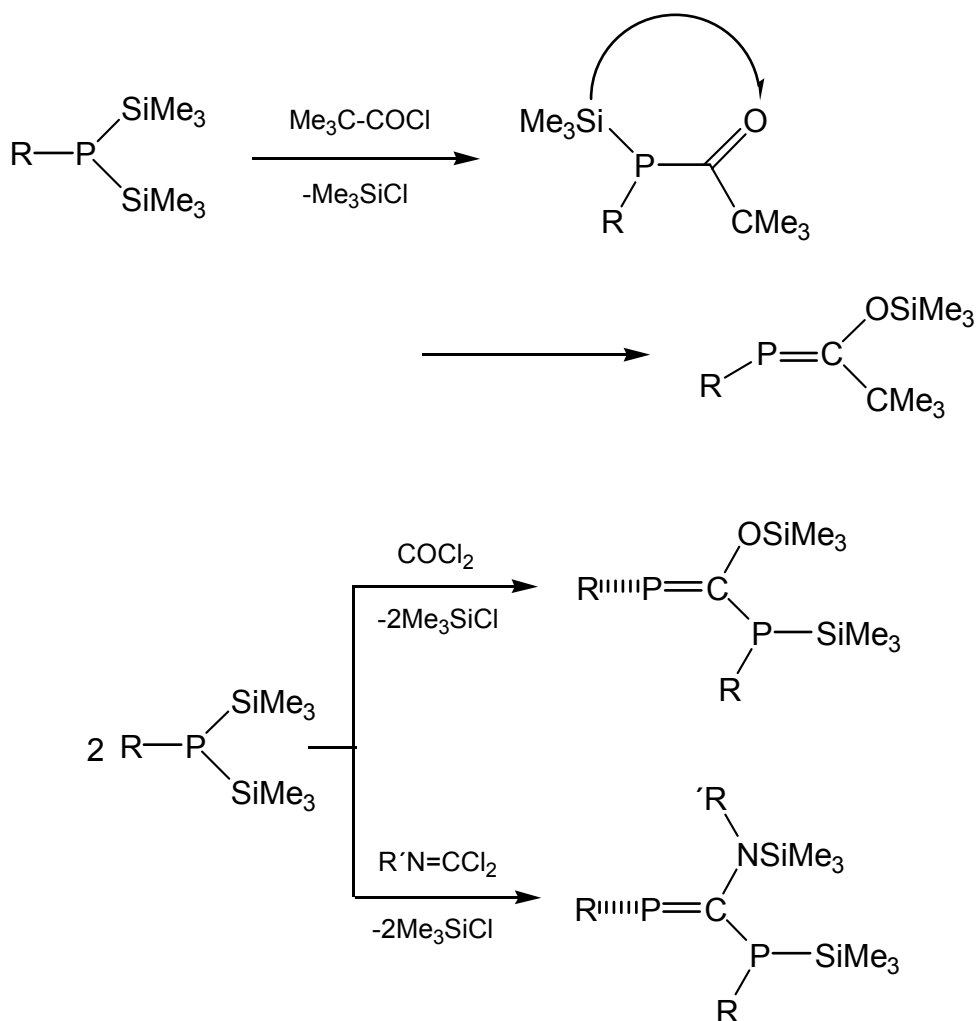


Abb. 2.1.4 Alkylidenphosphan-Darstellung durch Kondensationsreaktion mit anschließender Trimethylsilylwanderung.

2.1.5 Addition und Silatropie

Die Silatropie lässt sich auch auf effektive Weise mit der Additionsreaktion kombinieren. Hierbei werden Verbindungen, die eine kumulierte Hetero-Doppelbindung tragen (Carbo-

2 Synthesewege zu Alkylidenphosphanen

diimide, Isocyanate, Schwefelkohlenstoff oder Kohlendioxid) mit Bis(trimethylsilyl)-phosphenen zur Reaktion gebracht. Der Primärschritt dieser Reaktion ist die Knüpfung einer P-C-Bindung, an die sich nachfolgend eine 1,3 Silylgruppenverschiebung anschließt.^[46-48] (Abb. 2.1.5).

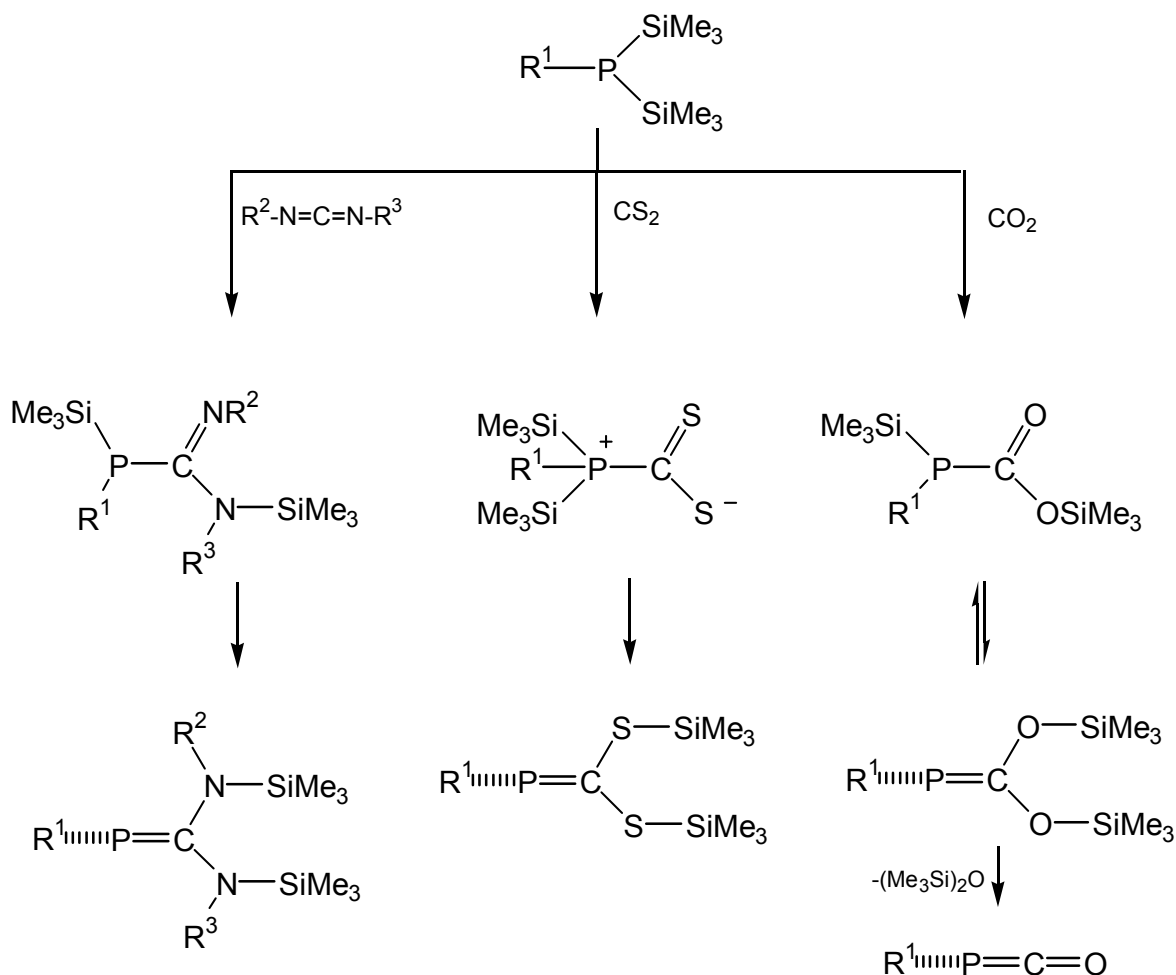


Abb. 2.1.5 Alkylidenphosphan-Darstellung durch Additionsreaktionen mit anschließender Trimethylsilylwanderung.

2.1.6 1,2-Addition von Organolithiumverbindungen an Alkylidinphosphate

Als eine weitere Syntheseroute zur Darstellung von Alkylidenphosphanen, hat sich die Reaktion von Alkylidinphosphanen mit Organolithiumverbindungen bewährt. Hierbei reagiert das Alkylidinphosphan zu einem Phosphavinyliden-Carbenoid, das bei anschlies-

2 Synthesewege zu Alkylidenphosphanen

sender Hydrolyse in das Alkylidenphosphan überführt wird. Als Beispiel soll hierfür sei die Reaktion von Mes*CP mit Methylolithium genannt.^{[49][76]} (Abb. 2.1.6)

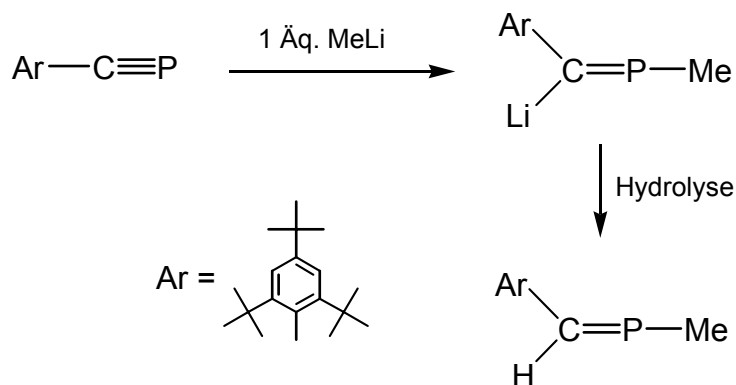


Abb. 2.1.6 Darstellung des Alkylidenphosphans über 1,2-Additionsreaktion des Methylolithium mit Mes*CP.

2.1.7 Substitutionsreaktion von P-Halogenalkylidenphosphanen (ClP=C(SiMe₃)₂)

Im Hinblick auf die zu bearbeitende Fragestellung, die Synthese Aryl- bzw. heteroaromatischer Alkylidenphosphane, ist das P-chloro-substituierte Alkylidenphosphan (ClP=C(SiMe₃)₂)^[50-52] eine besonders geeignete Ausgangsverbindung.

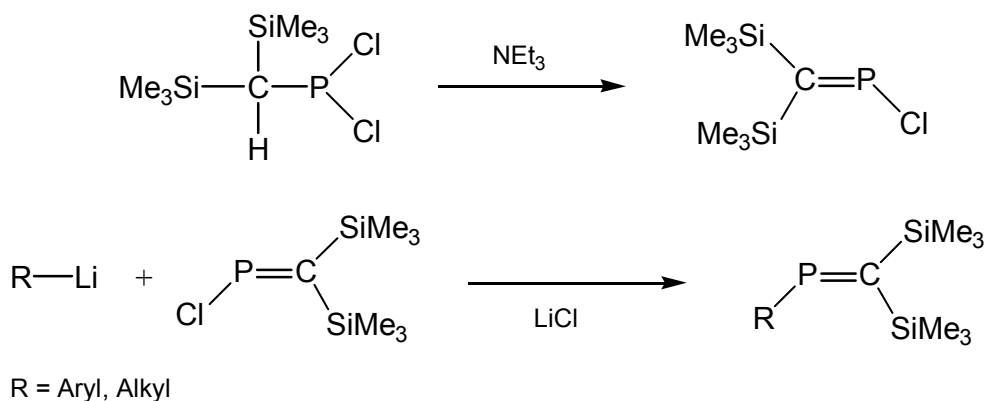


Abb. 2.1.7 Reaktion von Organolithiumverbindung mit Chlormethylenphosphan

Es lässt sich durch die Reaktion mit geeigneten Organolithiumverbindungen, leicht in die gewünschten Alkylidenphosphan-substituierten Verbindungen überführen. (Abb. 2.1.7)

3 Allgemeines zur PC-(p-p) π -Bindung in Alkylidenphosphanen

Alkylidenphosphane sind trivalente Phosphorverbindungen mit einer PC-Doppelbindung. Die Verbindung *Tert*-butyl[2,2'-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan wurde in diesem Zusammenhang erstmals 1976 von *Becker* beschrieben.^[20] Zur gleichen Zeit konnten *Kroto, Nixon et al* beweisen, daß das instabile Methylephosphan bei der Hochtemperaturpyrolyse von Chlordimethylphosphan entsteht.^[30]

Alkylidenphosphane sind reaktive Verbindungen, aber ihre Reaktivität ist im Gegensatz zu Iminophosphanen deutlich schwächer ausgeprägt. Die Entdeckung, daß sich die kinetische Stabilisierung der PC-Doppelbindung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Phosphoratom steigern lässt, führte zu einer intensiven Erforschung neuer Syntheserouten. Gemäß den Photoelektronen- sowie UV-spektroskopischen Untersuchung von isolierten Alkylidenphosphanen lassen sich die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) mit denen der Alkene vergleichen.^[53] Das nicht-bindende Orbital am Phosphoratom und das HOMO liegen energetisch nahe beieinander,^[54] so dass die P=C-Bindung nahezu unpolar ist aber dennoch durch Substituenteneffekte beeinflusst werden kann.^[55] Dieser Tatbestand zeigt die Analogie der P=C- zur C=C-Bindung,^[25] wobei die Reaktivität der P=C-Bindung signifikant höher gewertet werden kann. Ein Vergleich der Bindungsenergien beider Stammsysteme illustriert diese Eigenschaft; (P=C, 45 kcal·mol⁻¹ vs C=C, 65 kcal·mol⁻¹).^[56] Die Bildung von *E*- bzw. *Z*-Isomeren wird bevorzugt durch das Substitutionsmuster am Kohlenstoffatom sowie durch die Art der Substituenten am Phosphorzentrum bestimmt. Das zentrale Strukturelement liegt planar vor. Substituenten die freie Elektronenpaare tragen (Aminogruppen), sind somit in der Lage durch eine π -Kojugation mit der P=C-Doppelbindung in Wechselwirkung zu treten. Dieser Effekt wird durch *push-pull*-Substituenten (π -Donor/Akzeptor-Elektronen) weiter verstärkt, wodurch der P=C-Bindungsabstand in einem Bereich von 169–176 pm variiert.^[57] Der Bindungsabstand ist bei Alkylidenphosphanen mit einer inversen Elektronenverteilung (P ^{δ^-} -C ^{δ^+}) deutlich ver-

3 Allgemeines zur PC-(p-p) π -Bindung in Alkylidenphosphanen

längert.^[55] Zudem bestimmen die elektronischen Eigenschaften der Substituenten die chemische Verschiebung von Alkylidenphosphanen. Diese variieren von -100 ^[58] bis 740 ppm,^[59] wie ^{31}P -NMR-Spektroskopische Untersuchungen bewiesen haben. Auf diese Weise bewirken σ -Akzeptor/ π -Donor-Liganden eine hochfeld- und π -Akzeptor/ σ -Donor-Liganden eine tieffeld Verschiebung.

Theoretische Berechnungen an der in präparativ Mengen nicht zugänglichen Stammverbindung der Alkylidenphosphane **1** (Abb. 3.1) zeigen, dass diese Verbindungen zwei energetisch benachbarte hochliegende Orbitale aufweisen, das π -Orbital der Doppelbindung und das $\sigma(\text{P})$ -Orbital am Phosphoratom, mit dem π -MO als HOMO.

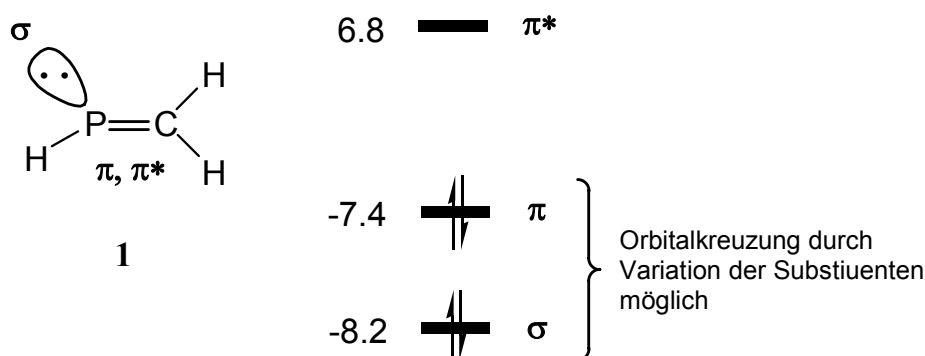


Abb. 3.1 Grenzorbitalsequenz der Stammverbindung der Methylenphosphane

Hiermit in Übereinstimmung sind die Ergebnisse von photoelektronischen Untersuchungen an dem 1,2-Di-*tert.*-butylmethylphosphan **2** (Abb.3.2), das in seinen elektronischen Eigenschaften ein vergleichbares Modell zur der Stammverbindung **1** darstellt.^[54, 60]

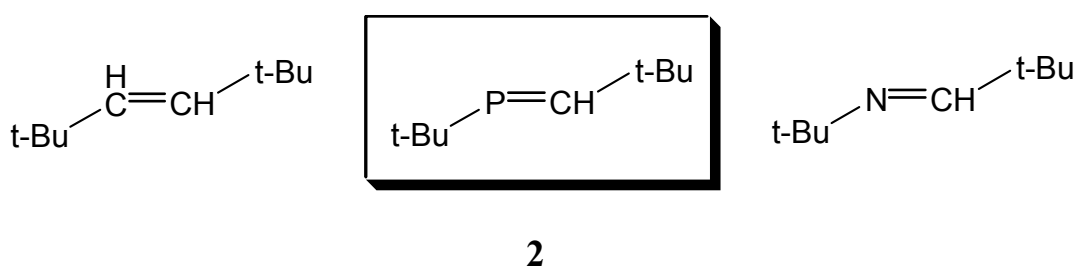


Abb. 3.2 Alkylidenphosphan analoge Heteroolefine

3 Allgemeines zur PC-(p-p) π -Bindung in Alkylidenphosphanen

Eine Gegenüberstellung der Werte für das E - $t\text{BuP}=\text{CH}t\text{Bu}$ und E - $t\text{BuCH}=\text{CH}t\text{Bu}$ belegt eindrucksvoll die Isolobalität des Alkylidenphosphans mit dem Olefin.

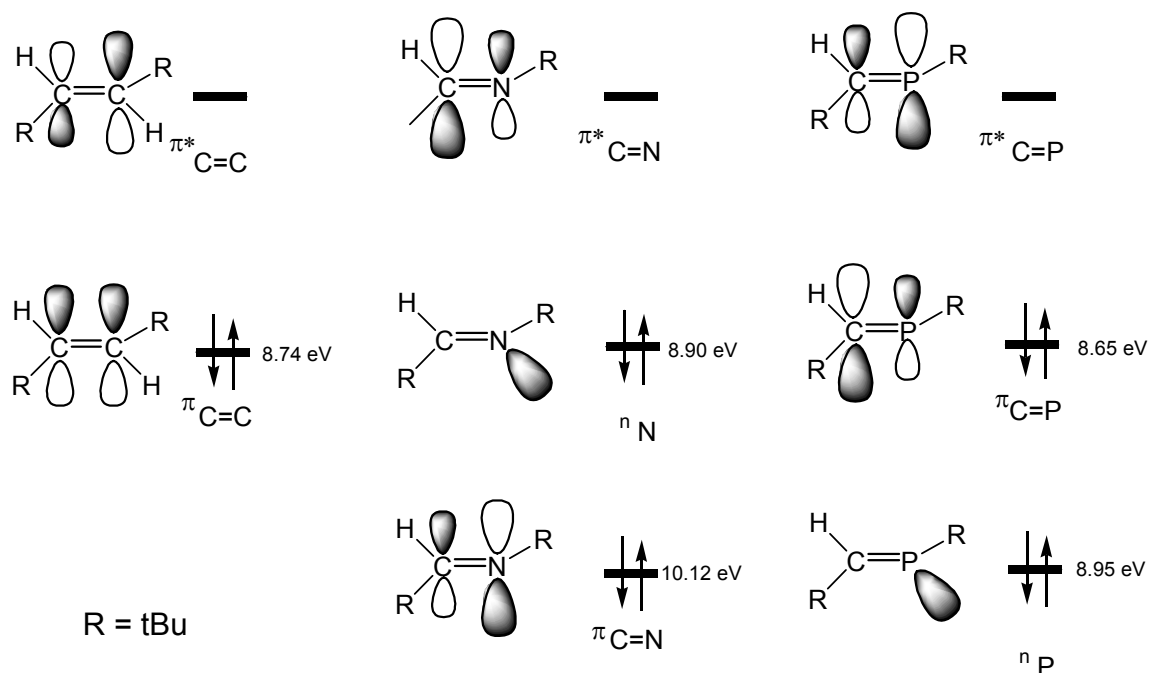
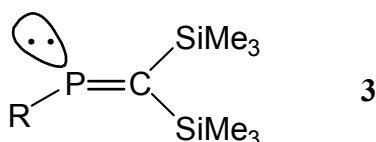


Abb. 3.3 Vergleich der vertikalen Ionisationsenergien ($I_{v1,2}$) der Heteroolefine: E - $t\text{Bu-N}=\text{CH-}t\text{Bu}$, E - $t\text{Bu-N}=\text{CH-}t\text{Bu}$ sowie E - $t\text{Bu-N}=\text{CH-}t\text{Bu}$ ^[61, 62]

Weitere Methylene phosphane, die für entsprechende spektroskopische Studien verwandt wurden, sind Bis-(trimethylsilyl)-methylene phosphane **3** (Tab. 3). Die Anwesenheit von zwei sterisch anspruchsvollen Silylgruppen am Methylenkohlenstoffatom erlauben die Verifizierung gegenüber oligomerisationsreaktionen stabiler Verbindungen mit unterschiedlichen P-Substituenten. Darüber hinaus bewirkt die σ -Donor- π -Akzeptorfähigkeit der Silylgruppen eine Stabilisierung des π -Orbitals,^[63] die zur einer Orbitalkreuzung und damit zu einer Änderung der Grenzorbitale des Systems von π - π^* nach σ - π^* führen kann. Da das LUMO weitgehend am Phosphoratom lokalisiert ist und bevorzugt Oxidations- bzw. Additionsreaktionen eingehen kann, werden derart substituierte Alkylidenphosphane auch als Carbenanaloga bezeichnet.^[64] Um Rückschlüsse auf die Existenz von isolierten PC-Doppelbindungen zu ziehen, ist die Aufnahme von UV Spektren ein hilfreiches

3 Allgemeines zur PC-(p-p) π -Bindung in Alkylidenphosphanen

Experiment, das den Doppelbindungschromophor dieser Verbindungsklasse nachweist. Im Falle der Alkylidenphosphane entsprechen zwei Banden den zu klassifizierenden Elektronenübergängen. Diese sind zum einen die π - π^* - und zum anderen die σ - π^* -Anregung. Die Zuordnung erfolgt anhand der signifikant unterschiedlichen Intensitäten. Die kurzwellige Bande zeigt einen für π - π^* -Übergänge typischen hohen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon = 10^3$ - 10^4) und wird durch induktive Substituenteneinflüsse wenig beeinflusst. Im Gegensatz dazu zeigt die zweite Bande, die bei größeren Wellenlängen auftritt und der σ - π^* -Elektronenanregung zugeschrieben werden kann ($\epsilon = 10^2$ - $5 \cdot 10^2$), eine Abhängigkeit von der Elektronegativität der Substituenten am Phosphoratom. Elektronenziehende Reste (Cl, F) verursachen hier eine Blauverschiebung.



	R	$\lambda_{\max}/\text{nm} [\epsilon_{\max} 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^3]$	
a	Cl	306(Sch. σ - π^*)	262 (2.7, π - π^*)
b	F	270(Sch. σ - π^*)	245 (9.5, π - π^*)
c	Me	350(.31 σ - π^*)	258 (5.0, π - π^*)
d	Bu ^t	374(.26 σ - π^*)	257 (8.9, π - π^*)
e	OBu ^t	292(Sch. σ - π^*)	268(14., π - π^*)

Sch. = Schulter, a = bei 20 °C

Tab. 3 UV- Daten einiger ausgewählter Phosphaalkene

Durch die Photoelektronenspektroskopie lässt sich die Charakterisierung einer p(π)-p(π)-Bindung weiter ausbauen.^[63] Die gemessenen I.P.'s (Ionisationspotentiale) können unter Verwendung des *Koopman*-Theorems,^[65] als Ionisation aus unterschiedlichen SCF- MO's interpretiert werden. In Tab.3 sind die Zuordnungen der der Ionisation des π (P=C) bzw. jeweils höchstliegenden der Heteroatom (P,N)- σ -Orbitale entsprechenden Banden aufgeführt.

3 Allgemeines zur PC-(p-p) π -Bindung in Alkylidenphosphanen

	R	I_V/eV	
a	Cl	9.22 (π, σ)	9.22
b	F	9.28 (π)	9.61 (σ)
c	Me	8.57 (σ)	9.03 (π)
d	Bu ^t	8.10 (σ)	8.85 (π)
e	OBu ^t	8.36 (π_2)	8.76 (σ)

Tab. 3.1 He-I-PE- Daten einiger ausgewählter Methylenphosphane

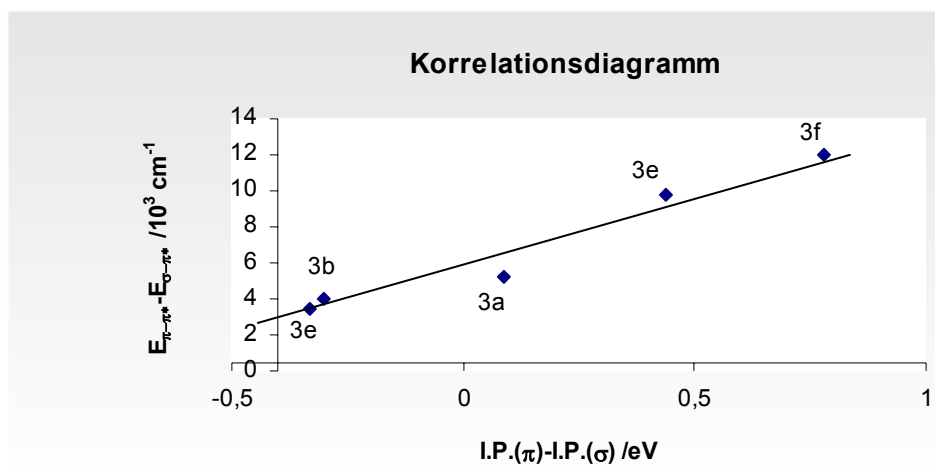


Abb. 3.4 Korrelation der Differenz der σ - bzw. π -Ionisationspotentiale mit der Differenz der entsprechenden Elektronenanregungsenergien

Als Grundlage für diese Zuordnung dient die lineare Korrelation zwischen der Differenz der $\pi(\text{P}=\text{C})$ - bzw. $\sigma(\text{P})$ -Ionisationspotentiale und der Differenz der entsprechenden $\pi-\pi^*$ - und $\sigma-\pi^*$ Elektronenanregungsenergien (Abb. 3.4) sowie ein weiterführender Vergleich mit den Ergebnissen von MNDO- Modellberechnungen.^[66] Die Ergebnisse der Korrelation zwischen der Differenz von $\pi(\text{P}=\text{C})$ - und $\sigma(\text{P})$ - Ionisationspotentialen mit der Differenz der entsprechenden $\pi-\pi^*$ - bzw. $\sigma-\pi^*$ - Elektronenanregungsenergien sind in Abb. 2. graphisch dargestellt. Die theoretisch abgeleitete lineare Abhängigkeit der Daten ist im Rahmen der recht groben Näherung sowie der großen Störung des P-C- π Bindungssystems durch π -Donorsubstituenten gut erfüllt. Das Ergebnis einer rechnerischen Regressionsanalyse zeigt

trotz der guten Korrelation eine deutliche Abweichung von der erwarteten direkten Proportionalität zwischen der Differenz von Ionisationspotentialen und Elektronenanregungsenergien. Dies deutet auf den Einfluß von Störungen hin, welche im Rahmen des SCF-Formalismus und der *Koopman*-Näherung nicht erfasst werden (Relaxations- und Korrelationseffekte). Auf eine detailliertere Betrachtung sei hier auf die Literatur verwiesen.^[67] Nach der Grenzorbitaltheorie von *Fleming*,^[68] bestimmt die HOMO/LUMO-Wechselwirkung zwischen zwei Reaktionspartnern die Art der gebildeten Reaktionsprodukte. Bei den betrachteten Bis-(trimethylsilyl)methylenphosphanen hat in Abhängigkeit von dem Substitutionsmuster am Phosphoratom, das HOMO entweder $\sigma(\text{P})$ - oder $\pi(\text{P}=\text{C})$ -Charakter, woraus eine unterschiedliche Grenzorbitalsequenz resultiert, die seinerseits ein unterschiedliches Reaktionsverhalten zur Folge haben kann. Dies ist dann der Fall, wenn eine energetisch dominante Wechselwirkung zwischen dem HOMO des und dem LUMO des Substrats stattfindet. Die deutliche bathochrome Verschiebung (π - π^* -Banden) der beschriebenen Verbindungen im Vergleich zur Verbindung **2**, weisen auf eine signifikante Absenkung der Energie des LUMO's und damit auf die Zunahme des elektrophilen Charakters der genannten Doppelbindungssysteme hin. Für die Reaktivität bedeutet dies eine Erhöhung gegenüber nucleophilen Reaktionspartnern wobei die Wechselwirkung zwischen dem π^* -Orbital und dem HOMO des Substrats dominiert. Daraus lässt sich auch ableiten, daß das Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit z. B. 2,3-Dimethylbutadien als ein elektrophiles Olefinanalogon, unter Cycloaddition reagiert. Die Existenz eines tiefliegenden π^* -Orbitals ist weiterhin für die Koordinationschemie von Alkylidenphosphanen von Bedeutung, da es sowohl einen σ - als auch π -Komplex bilden kann. Im Falle der Bis-(trimethylsilyl)methylenphosphane sollte sich durch die hohe π -Akzeptorfähigkeit dieser Spezies, eine Stärkung der Metall-Ligand- π -Rückbindung ergeben, die wiederum die Bildung von Alkyliden- π -Komplexen begünstigt.^[69] Zuletzt soll noch auf die Ergebnisse von CV-Messungen (zyklische Voltametrie) eingegangen werden, deren Peakpotentiale für die Oxidation von Phosphaalkenen linear mit der ersten Ionisationsbande der Photoelektronenspektren korrelieren.^[70] (Tab. 3.2)

3 Allgemeines zur PC-(p-p) π -Bindung in Alkylidenphosphanen

	R^1	R^2	R^3	$E_{p; 1c}(V)$	$E_{p; 2a}(V)$
a	Cl	SiMe ₃	SiMe ₃	-1.82	2.24
b	F	SiMe ₃	SiMe ₃		
c	Me	SiMe ₃	SiMe ₃		
d	^t Bu	SiMe ₃	SiMe ₃	-2.06	1.83
e	O ^t Bu	SiMe ₃	SiMe ₃	-2.47	2.94
f	^t Bu	^t Bu	H	-2.73	2.43

Tab. 3.2 Redoxpotentiale von Alkylidenphosphanen des Typs ($R^1-P=CR^2R^3$) Reduktion: $E_{p; 1c}(V)$, Oxidation: $E_{p; 2a}(V)$, in Butyronitril, bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$

3.1 Reaktivität

3.1.1 Reaktionen am Phosphoratom

Die Reaktionszentren der Alkylidenphosphane sind zum einen das *lone pair* am Phosphoratom und zum anderen die π - Bindung. Die oxidative Addition am Phosphoratom lässt sich unter Beibehaltung der Doppelbindung im Fall der Methylenphosphane **3** ($R^1 = \text{Mes}^*$), durch Reaktionen mit beispielsweise Ozon, Schwefel, Selen^[71-74] aber auch Carbenen^[75] erreichen (Abb. 3.1.1).

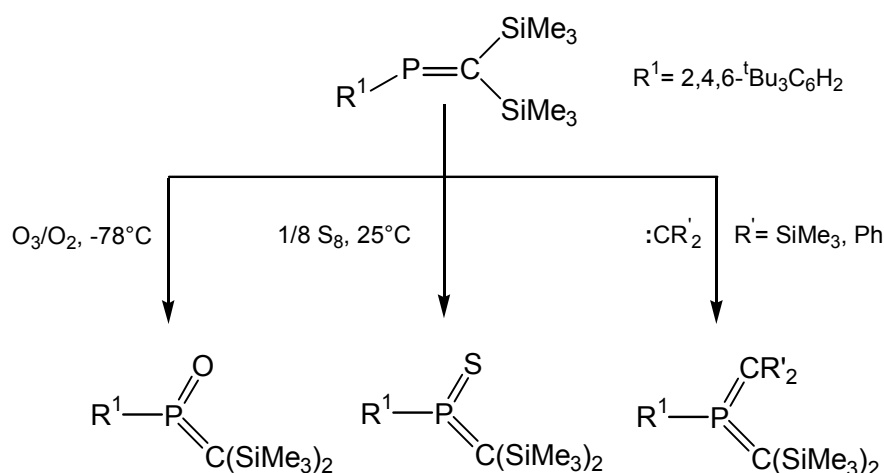


Abb. 3.1.1 *Ausgewählte Reaktionsbeispiele*

Die auf diesem Wege zugänglichen Bis(methylen)phosphorane zeichnen sich durch eine trigonal-planare Koordination des Phosphoratoms aus. Die thermodynamisch begünstigte Ringbildung des Schwefel- (Selen) bzw. Methylenderivats sind hier durch sterische Effekte unterdrückt. Vergleichbare Strukturen mit trigonal-planar koordiniertem Phosphoratom konnten auf der Basis der *Staudinger-Reaktion*, durch Reaktion mit Alkylaziden erhalten werden, wobei Imin(methylen)phosphorane gebildet wurden.

3.1.2 Reaktionen an der (P=C) π -Bindung

Representative Vertreter der Stammverbindung wie (R-P=CHR'), zeigen eine vergleichbare energetische Lage von HOMO und LUMO, wie die entsprechenden Olefine (vgl. Abb. 3.3)

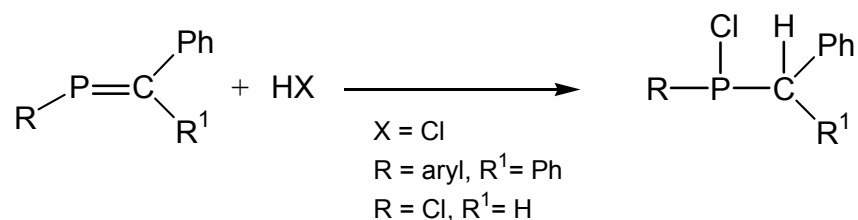


Abb. 3.1.2 Allgemeines Reaktionsbeispiel

Entsprechend den Elektronegativitäten von Phosphor und Kohlenstoff verlaufen 1,2-Additionsreaktionen unter Addition des elektronegativeren Elements (Molekülfragments) an den Phosphor. Ein Beispiel hierfür ist die 1,2-Addition von Halogenwasserstoff unter Bildung eines Halogenphosphans bzw. einer 1,2 Cycloaddition von Schwefel zum Thiaphosphiran.^[76, 77] (Abb. 3.1.3)

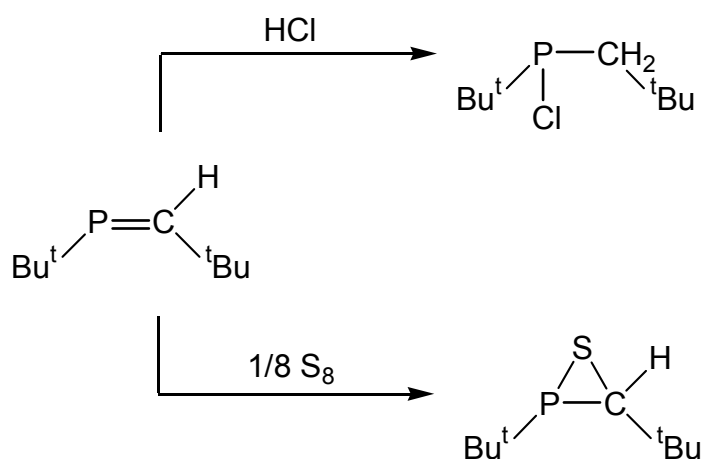


Abb. 3.1.3 Ausgewählte Beispiele zur Reaktion der P=C-Doppelbindung mit HCl bzw. Schwefel

3.1.3 Koordinationschemie von Alkylidenphosphanen

Die Koordinationschemie klassischer Alkylidenphospane ist seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen. Das P=C-Ligandensystem verfügt generell über drei Koordinationsmöglichkeiten. Die η^1 -Koordinationsmöglichkeit des Phosphors am Metall (Typ A), die η^2 -P=C- π -Koordinationsmöglichkeit (Typ B) sowie eine Kombination aus einer σ - und π -Koordinationsmöglichkeit (Typ C). (Abb. 3.1.3.1)

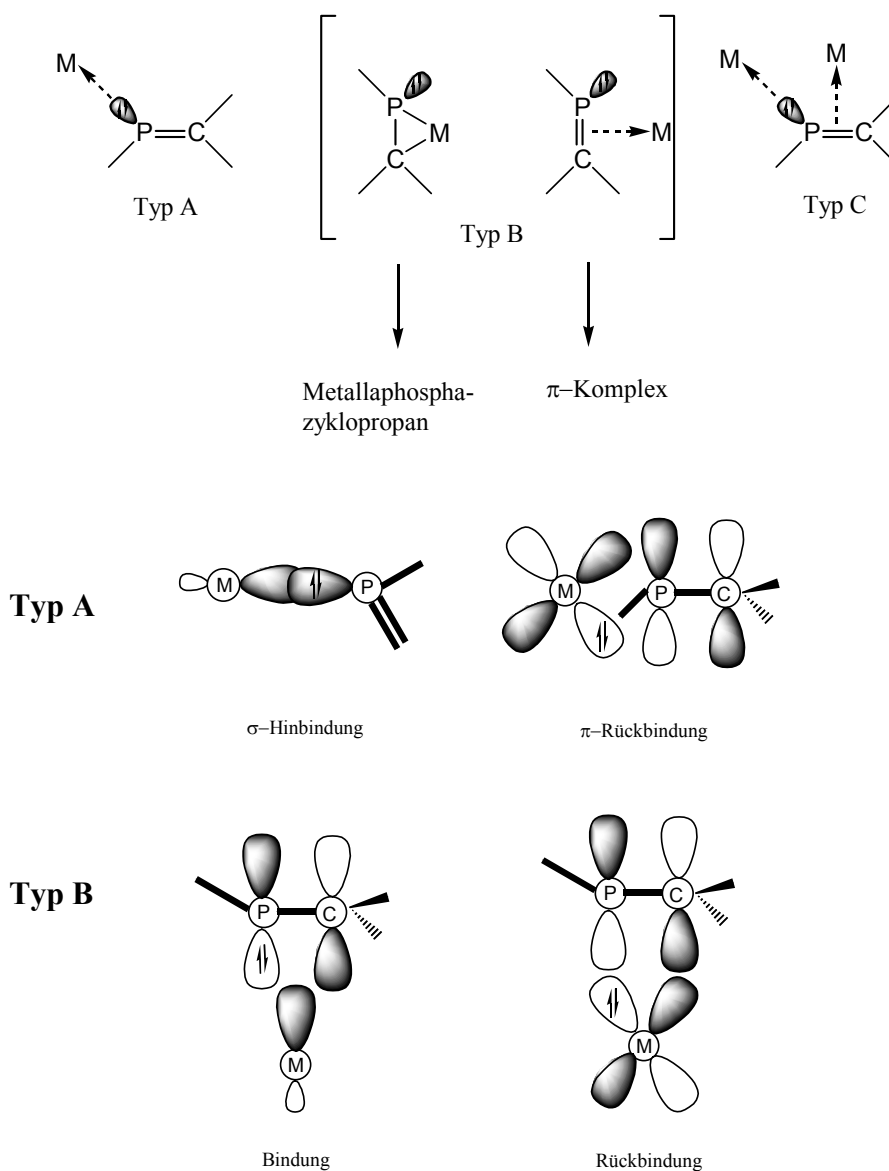


Abb. 3.1.3.1 Koordinationsmöglichkeiten eines Phosphaalkens gegenüber Metallen des *d*-Blocks sowie die relevanten Orbitalüberlappungen.

3 Allgemeines zur PC-(p-p) π -Bindung in Alkyli- denphosphanen

Eine große Anzahl an Koordinationsverbindungen mit verschiedenen Nebengruppenmetallfragmenten sind in der Literatur beschrieben worden.^[78] In der Mehrzahl der Fälle wurden die Phosphaalken-Komplexe durch Ligandenaustauschreaktionen erhalten. Im Fall der Phosphaalkenkomplexe vom Typ A wird die Phosphor-Metallbindung durch das σ -Donor Verhalten des Phosphoratoms bestimmt. Die ^{31}P - und ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen im Komplex unterscheiden sich nicht wesentlich von den der freien Phosphaalkene. Bei der π -Koordination (Typ B) kann von einer dativen π -Bindung gesprochen werden, denn im Gegensatz zum ersten Beispiel kommt es in dieser Koordinationsform zu einer Rückbindung von den d-Orbitalen des Metalls in die leeren π^* -Orbitale der Doppelbindung. Dies hat zur Folge, dass die Metall- π -Bindung gestärkt (kurzer interatomarer Abstand) und die P=C-Doppelbindung geschwächt wird (Besetzung anti-binder Molekülorbitale). Dieser Effekt geht mit einer Verlängerung der PC-Bindung einher. Das Phosphoratom ähnelt im Komplex in seinen elektronischen Eigenschaften eher einem Phosphan, was durch die Hochfeldverschiebung im ^{31}P - und ^{13}C -NMR angezeigt wird. Das heißt, dass die Bindungen in Koordinationen des Typ A sowie Typ B im Bezug auf ihre Energie nahezu auf einer Ebene liegen und somit beide Koordinationsmuster innerhalb des Phosphaalkenkomplexes vorliegen kann. In Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen an Phosphaalkenen, die für das n-MO am Phosphoratom und das π -MO der Doppelbindung eine vergleichbare energetische Lage vorhersagen, konnten Phosphaalkenkomplexe realisiert werden, in denen die π -Koordinationsform in eine σ -Koordinationsform überführt werden kann. Abb. 3.1.3.2 zeigt das Beispiel eines Alkyli-
denphosphan-Platin-Komplexes, das im Festkörper η^1 und in Lösung η^2 koordiniert vorliegt.

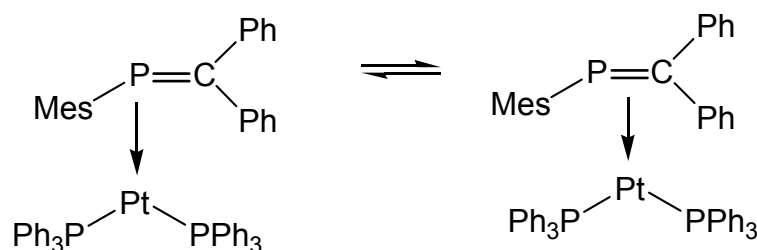
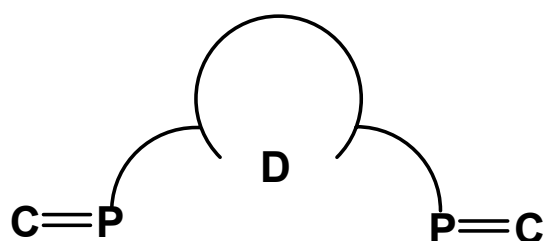


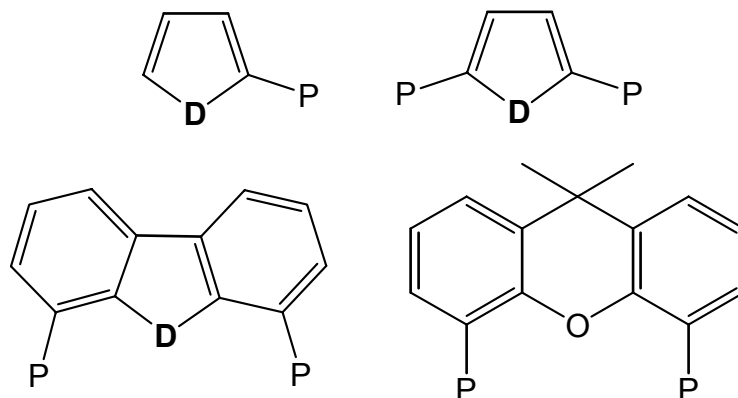
Abb. 3.1.3.2 Koordinationsverhalten der Alkyli-
denphosphan-Platin-Komplex^[79]

4 Zielsetzung

Unter Nutzung bekannter Syntheserouten für aryl-substituierte Phosphaalkene ist das Ziel dieser Arbeit, Synthesen für Heteroaromaten- sowie Heterozyklen-(Thiophen, Furan, Dibenzothiophen, Dibenzofuran, 9,9-Dimethylxanthen, Phenoxiphosphan) substituierte Phosphaalkene mit bi- bzw. tripodalen Donorzentren zu erarbeiten und deren Chemie zu erkunden. (Abb. 4)



D = Donoratom



D = S, O

Abb. 4 Beispiele für Bi- und tripodale Alkyldenephosphansysteme

Diese Studien sollen ebenfalls die Untersuchungen der Koordinationschemie dieser Verbindungen mit einschließen. Hierbei sollen vorwiegend die Möglichkeiten zur Synthese von Übergangs- sowie auch Hauptgruppenmetall-Komplexen der Verbindung **19** unter-

sucht werden. Desweiteren galt es auf der Basis der synthetisierten Bisphosphaalken Systeme Makrozyklen darzustellen (Abb. 4.1).

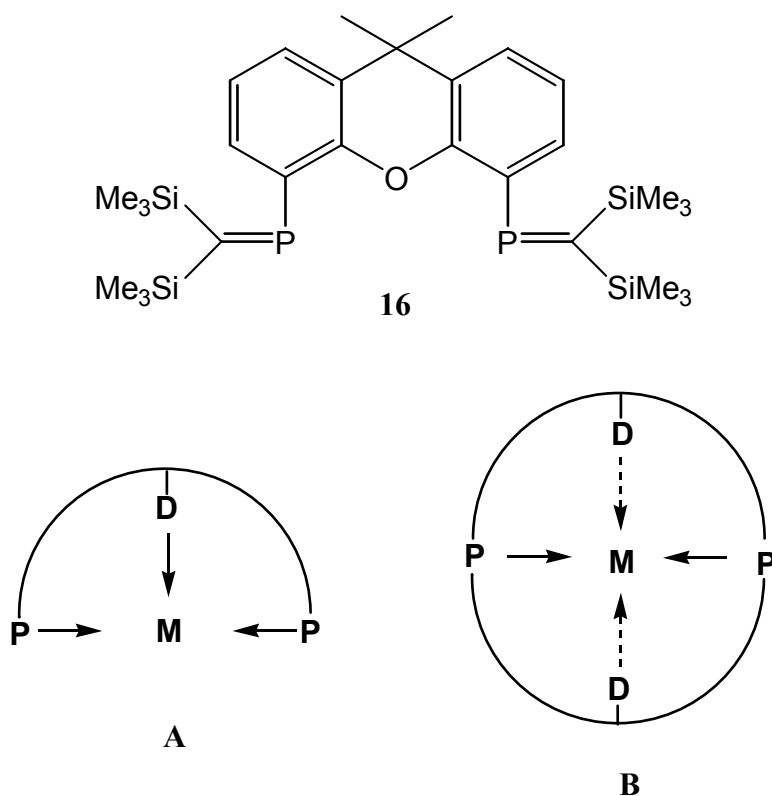


Abb. 4.1 Koordinationsmodi der tripodalen Phosphaalkensysteme vom Typ A und des tetrapodalen makrozyklischen Systems Typ B.

Im Vordergrund der Arbeiten steht das Bisalkylidenphosphan substituierte 9,9'-Dimethyl-xanthen **19**, das durch seine Topographie ein geeignetes "backbone" für das gewünschte tetrapodale System darstellt (Abb. 4.1). Die Untersuchungen zur Synthese, Reaktivität sowie der Struktur dieses Verbindungssystems sind ein zentrales Thema dieser Arbeit.

5 Ergebnisse und Diskussionen

5.1 Darstellung von Alkylidenphosphan-substituierten Heteroaromaten am Beispiel des Thiophens

Die Einführung von einem bzw. zwei Alkylidenphosphangruppen in heterozyklische Ring-systeme war in dieser Arbeit vom großen Interesse. Das Thiophen steht hierbei im Vordergrund, da es sich leicht in 2,5-Positionen funktionalisieren läßt und somit als π -Spacer für Alkylidenphosphane fungiert.^[80] Der Aufbau derartiger konjugierter π -Systeme soll u. U. zur Synthese neuer polymerer Hauptgruppenelement-Verbindungen herangezogen werden.^[81-83] (Abb. 5.1)

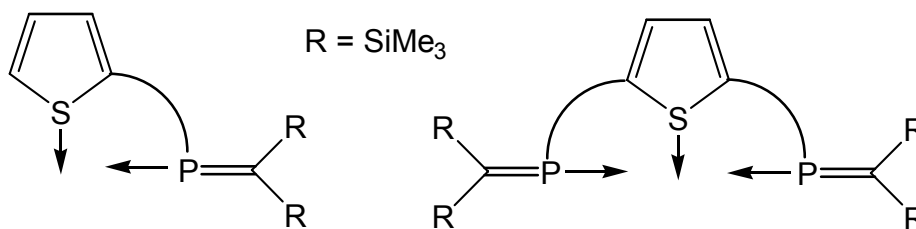


Abb. 5.1 Mono- bzw. Bisalkylidenphosphan substituierte Thiophene

5.1.1 Reaktion von 2-Thiophensäurechlorid mit Bis-(trimethylsilyl)phenylphosphan

Da die Einführung einer Phosphoralkylideneinheit an den heterozyklischen Kern durch Umsetzungen mit Mono- bzw. Dilithiothiophene^[52] nicht erfolgreich war, wurde versucht die Phosphoralkylideneinheit am Thiophenrest aufzubauen. Hierzu wird das 2-Thiophensäurechlorid **1** mit einem arylierten-Bis(trimethylsilyl)phosphan umgesetzt.

Anstelle des gewünschten Produkts **3** erhält man ein Dimer **4**, das offenbar durch eine [2+4]-Cycloadditionsreaktion entstanden ist. Versuche, durch Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Zutropfgeschwindigkeit etc.) die Cycloadditionsreaktion zu unterbinden, blieben ohne Erfolg.

5 Ergebnisse und Diskussionen

Sterisch nicht hinreichend stabilisierte Alkylidenphosphane reagieren bekanntlich zu Diphosphetanen. Hierbei ist die Kopf-Schwanz Verknüpfung unter Bildung des 1,3-Diphosphetans der Regelfall. Für Alkylidenphosphane mit einem π -Donor Substituenten wird indes auch die Bildung von 1,2 Diphosphetanen beobachtet. Dieser Befund konnte auf der Grundlage von quantenchemischen Berechnungen der [2+2]-Cycloadditionsreaktion von $\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{-P=CHOSiMe}_3$ untermauert werden.^[84, 85] Im vorliegenden Fall erfolgt die P-P Verknüpfung im Rahmen einer Diels-Alder Reaktion zwischen zwei Einheiten der Verbindung **3**. (Abb. 5.1.1.1)

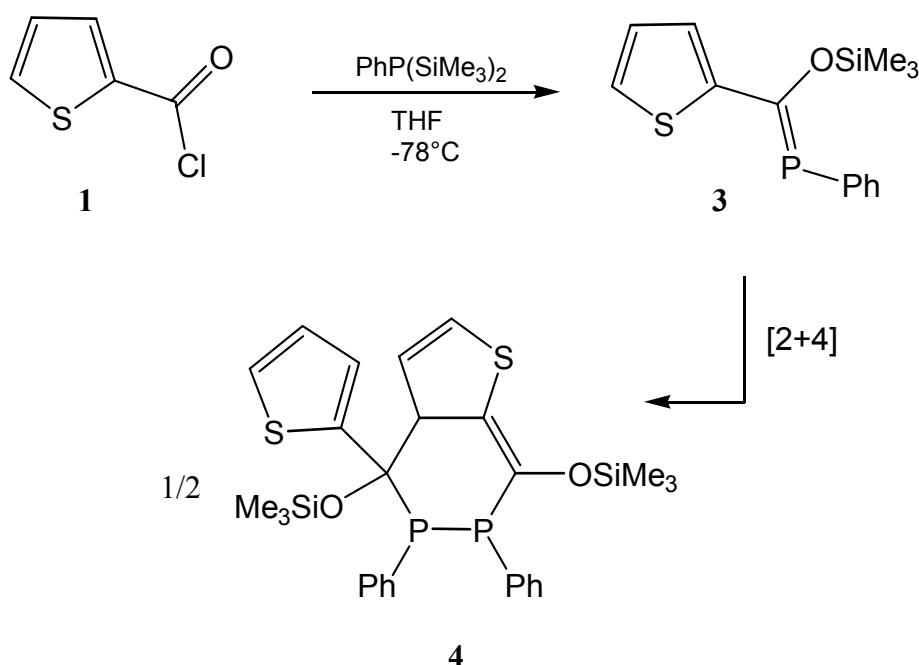


Abb. 5.1.1.1 [2+4]-Addition des 2-Phosphaalken-substituierten Thiophens **3** zum Diphosphan **4**

Im ^{31}P -{H}NMR-Spektrum äußert sich die Diphosphaneinheit in zwei Signalgruppen bei hohem Feld ($\delta = -8.1$ und -39.8 ppm). Der große Betrag der J_{PP} -Kopplung von 290 Hz weist auf eine direkte Verknüpfung von zwei Phosphaneinheiten hin.^{[86, 87] [88, 89]}

5.1.2 Diskussion der Festkörperstruktur des Diels-Alder Produkts 4

Das zyklische Diphosphan **4** kristallisiert in Form gelber Kristalle. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bei -30 °C aus Toluol erhalten werden. Abb. 5.1.2 zeigt die Molekülstruktur von **4**, in Tabelle 5.1.2 sind ausgewählte Bindungslängen und- Winkel zusammengestellt. Das zyklische Molekül ist aufgebaut aus einem planaren Thiophenring, der in 3,4-Stellung mit dem die Diphosphaneinheit tragenden Sechsring annuliert ist. Dieser besitzt eine verzerrte Wannenkonformation mit zwei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen an den *flagpol* Positionen. Sowohl der PP-Bindungsabstand von 220 pm als auch die Winkelsummen an beiden Phosphoratomen liegen im Rahmen der für PP-Einfachbindungen gefundenen Parameter.^[90, 91]

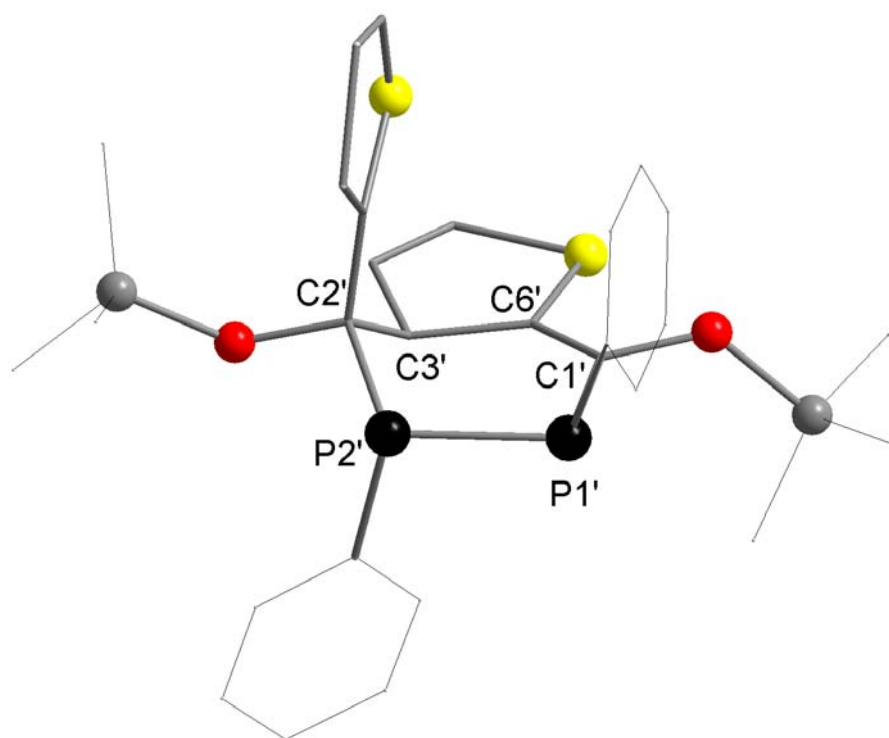


Abb. 5.1.2 Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **4** (Zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt).

Bindungspartner	Bindungslänge [pm]
P(1)-P(2)	220.2 (1)
P(2)-C(2)	191.6 (3)
P(1)-C(1)	182.2 (3)
C(1)-C(6)	133.1 (4)
C(2)-C(3)	154.0 (4)
C(3)-C(6)	151.0 (4)

Bindungspartner	Bindungslänge [pm]	$\Sigma\angle$ (P2)	$\Sigma\angle$ (P1)
P(1)-P(2)	220.2 (1)	301.1°	304.1°

Tab. 5.1.2 *Ausgewählte Bindungsparameter der Verbindung 4*

5.1.3 Reaktion von 2-Thiophensäurechlorid mit $\text{Mes}^*\text{P}(\text{Tms}^*)\text{Li}(\text{THF})_n$ **6**

Da die Umsetzung von Thiophen-2-säurechlorid mit Bis-(trimethylsilyl)phenylphosphan nicht zur gewünschten Zielverbindung geführt hat, lag es nahe auf sterisch anspruchsvollere Phosphane auszuweichen. Die Phenylgruppe wurde hierbei durch einen Mes^* -Rest ersetzt. Das mittels n-Butyllithium aus $\text{Mes}^*\text{PTms}^*\text{H}$ **5** erzeugte Phosphid **6** reagiert frei von Nebenprodukten unter Bildung des gewünschten Thiophen-substituierten Alkylidenphosphans **7**.

Die NMR-spektroskopische Analyse belegt die Bildung von nur einem Isomer. Die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen von 142 ppm sowie der Verschiebungswert des dem Phosphor benachbarten Methylenkohlenstoffatoms ($^{13}\text{C} = 184.5$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 45$ Hz), belegt die Ausbildung eines Heteroaryl-PCO-Systems. (*Abb. 5.1.3*)

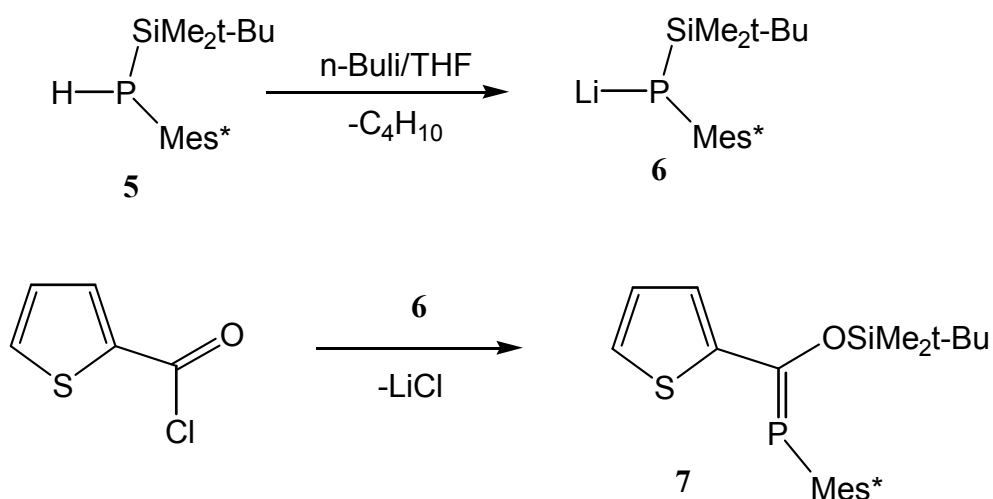


Abb. 5.1.3 Synthese des Thiophen-substituierten Alkylidenphosphans **7**

5.1.4 Reaktion von 2,5-Thiophendicarbonsäurechlorid mit $\text{Mes}^*\text{P}(\text{Tms}^*)\text{Li}(\text{THF})_n$

Versuche von Verbindung **7** geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, schlugen fehl. Da die Einführung einer Alkylidenphosphangruppe an das Thiophengerüst erfolgversprechend verlief, wurde versucht auf entsprechendem Wege, von dem 2,5-Thiophencarbonsäurechlorid **8**, durch Reaktion mit der doppelt molaren Menge an $\text{Mes}^*\text{PTms}^*\text{Li}$, das Disubstitutionsprodukt **9** zu gewinnen. (Abb. 5.1.4)

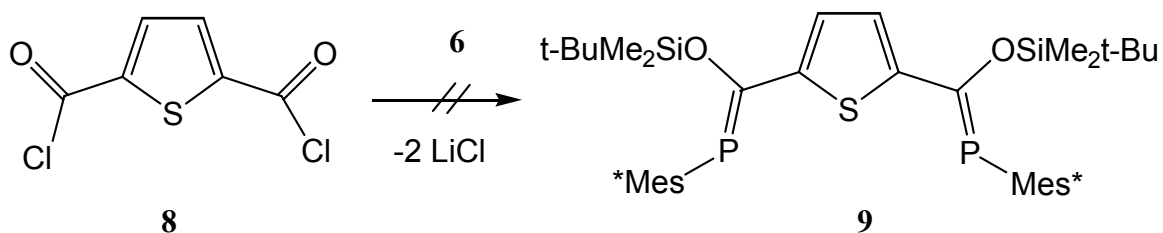


Abb. 5.1.4 Reaktionsweg zum 2,5-phosphaalken substituierten Thiophen

Im Gegensatz zur Reaktion, die zum Monosubstitutionsprodukt führte, verlief die Umsetzung der Verbindung **8** mit dem Lithium-Phosphid **6** nicht einheitlich. Eine ^{31}P -NMR-

spektroskopische Analyse belegt auch bei dieser Reaktion die Bildung einer Reihe von Signalen, die nicht näher zugeordnet werden konnten.

6 Tripodale Bisalkylidenphosphane mit heterozyklischen Ringsystemen

6.1 Einleitung

Die beiden bisher vorgestellten Syntheserouten zur Darstellung Alkylidenphosphanen substituierter Heterozyklen nach *G. Becker*^[20] bzw. *R. Appel*^[4], führten nicht zu den gewünschten Zielverbindungen. Diese lassen sich jedoch durch Umsetzung von geeigneten Organolithiumverbindungen mit Chlorbis(trimethylsilyl)methylenphosphan gewinnen. Wichtige Kriterien, die über den Erfolg der Reaktion entscheiden, sind die folgenden Punkte.

- Die Möglichkeit einer zu einem Heteroatom orthoständigen Metallierung
- Einfache und quantitative Metallierung
- Leichte Handhabung der Verbindung (Lithiumsalz als vollständige homogene Lösung)

Diese Forderungen erfüllen in idealer Weise das Dibenzothiophen sowie das Dibenzofuran^[92-95] (Abb. 6.1).

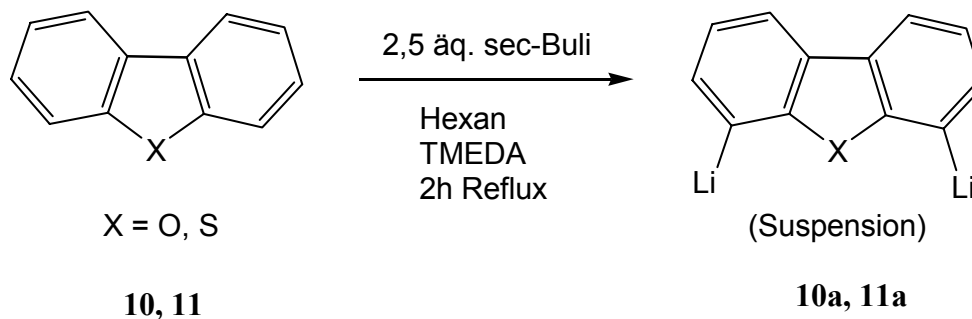


Abb. 6.1 Metallierung von Dibenzofuran bzw. Dibenzothiophen

6.1.1 Reaktion von 4,6-Dilithiodibenzothiophen mit Chlor-(trimethylsilyl)methylenphosphan

Die Metallierung der Heteroaromaten Dibenzofuran **10** und Dibenzothiophen **11** erfolgt in Gegenwart von TMEDA mit 2.5 Äq. *n*-Buli nahezu quantitativ.^[96, 97] Die nachfolgende Reaktion der in *n*-Hexan suspendierten Dilithiumsalze **10a**, **11a** mit 2 Äq. Chlor-Bis(trimethylsilyl)methylenphosphan lieferte unter Lithiumchlorid Elimination die gewünschten Bisalkyidenphosphane. Die Handhabung beider Lithiumsalze erwies sich in der Praxis als äußerst schwierig, da diese sich schwer zum gelösten Chlormethylenphosphan zutropfen ließen. Alle Versuche diese pyrophoren Verbindungen als Feststoffe zu isolieren und anschließend in polaren Lösemitteln zu lösen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

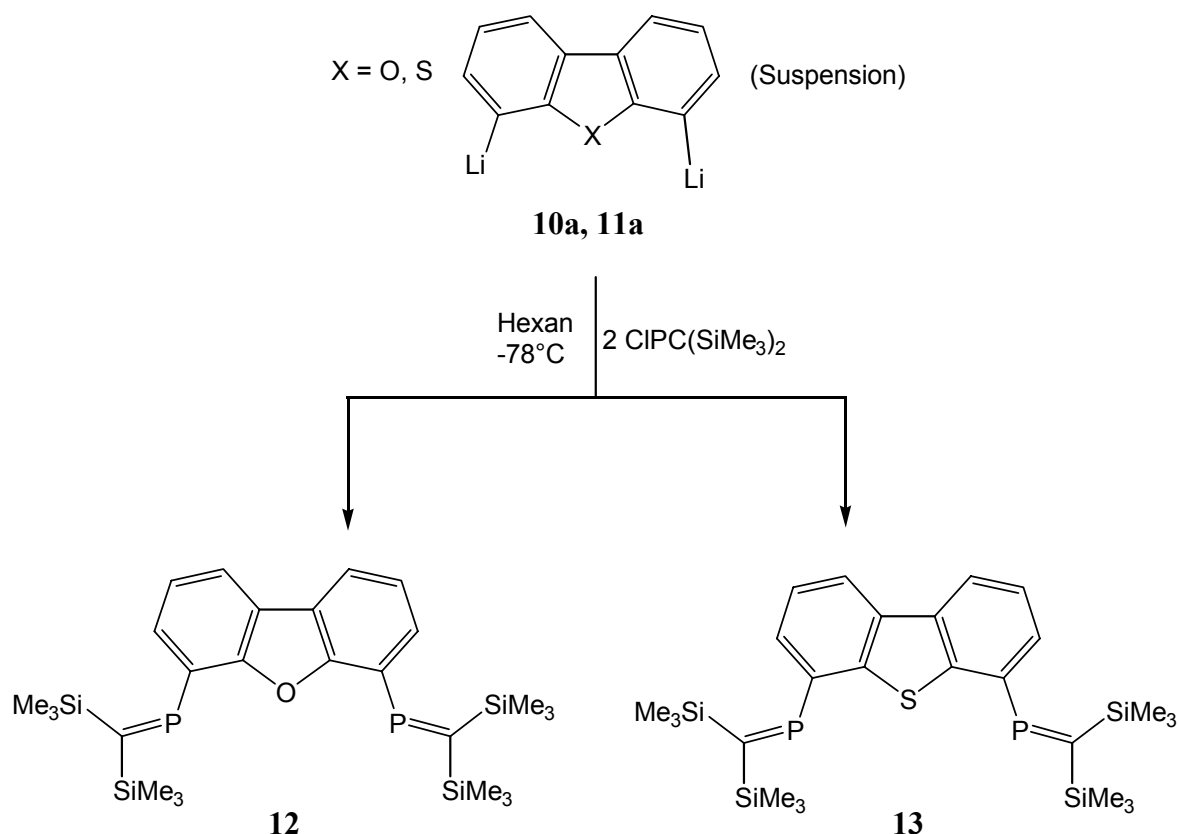


Abb. 6.1.1 *Synthese des 4,6-bis(bis(trimethylsilyl)methylen)phosphino)dibenzofurans **12** sowie- Dibenzothiophens **13***

6 Tripodale Bisalkylidenphosphane mit heterozyklischen Ringsystemen

Im ^{31}P -NMR-Spektrum weisen sich die Alkylidenphosphane durch ein Resonanzsignal bei 367 ppm und 359 ppm im erwarteten Tieffeld Bereich aus. ($^{31}\text{P} = 367$ ppm, $^{13}\text{C} = 185.9$ [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 36$ Hz, $-\text{P}=\text{C}$] (**12**), $^{31}\text{P} = 359$ ppm, $^{13}\text{C} = 181.6$ [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 42$ Hz, $-\text{P}=\text{C}$] (**13**))

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten im Fall des 4,6-Bis(bis(trimethylsilyl)methylenphosphino)dibenzothiophens **13** aus einem Gemisch von n-Hexan/Toluol (1:1) bei -15 °C, in Form blaugelber Kristalle erhalten werden.

6.1.2 Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 13

Das 4,6-Bis(bis(trimethylsilyl)methylenphosphino)dibenzothiophen **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (No. 14). Wie aus Abb. 6.1.2 ersichtlich ist, sind beide Phosphaalkengruppierungen nahezu parallel zueinander und orthogonal zum Heteroaromaten angeordnet, die ihrerseits coplanar zueinander angeordnet sind. Der interatomare Abstand zwischen beiden Phosphorzentren ist mit 660 pm erwartungsgemäß groß. Das *backbone* ist im vorliegenden Fall zu rigide, um in Bezug auf interatomare Abstände, eine Variabilität der Phosphorzentren zu gewährleisten. (vgl. Kap. 7)

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-C(13)	167.6 (3)	C(13)-P(1)-C(2)	107.6 (2)
P(2)-C(20)	167.5 (3)	C(20)-P(2)-C(11)	107.8 (2)
C(2)-P(1)	183.5 (3)	Interatomarer Abstand d(P-P) = ca. 660 pm	
C(11)-P(2)	183.3 (3)		

Tab. 6.1.2 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **13**

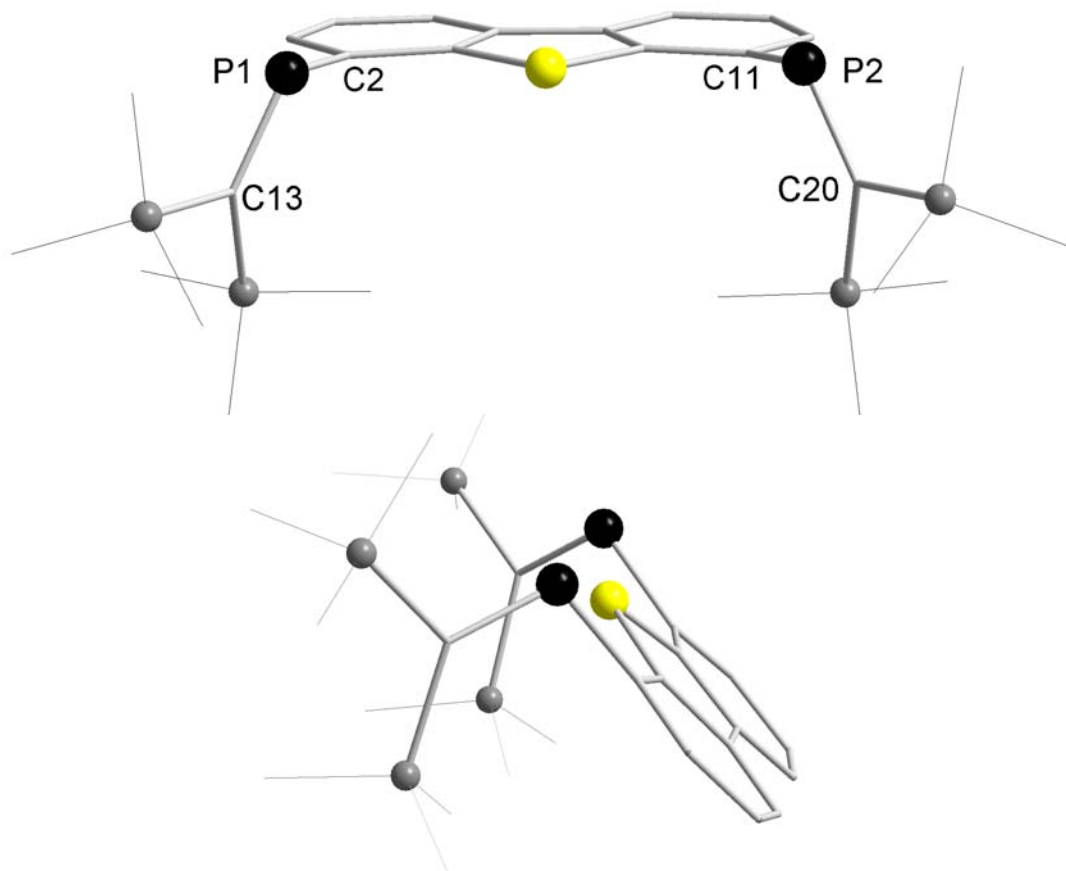


Abb. 6.1.2 Darstellung der Molekülstruktur von 4,6-Bis(bis(trimethylsilyl)methylen)phosphino)dibenzothiophen **13** (zur besseren Übersicht sind die H-Atome nicht dargestellt)

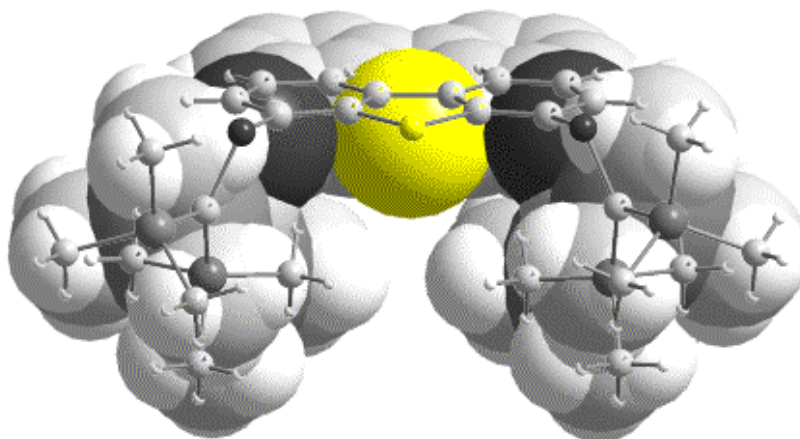


Abb. 6.1.2.1 Kalottenmodell des 4,6-Bis(bis(trimethylsilyl)methylen)phosphino)dibenzothiophens **13**.

6 Tripodale Bisalkylydenphosphane mit heterozyklischen Ringsystemen

Die beiden P=C-Bindungsabstände sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit 167 pm gleich lang und liegen im Erwartungsbereich für Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Dies gilt ebenfalls für die Bindungswinkel an den Phosphoratomen (C(20)-P(2)-C(11) = 107,6° (2) sowie (C13)-P(1)-C(2) = 107,6 ° (2)).

Die PC-Bindungen (C(2)-P(1) sowie C(11)-P(2)) entsprechen mit 183 pm den sp²-hybridisierten Zentren einer PC-Einfachbindung. Das 4,6-Bis(bis(trimethylsilyl)methylen)-phosphino)dibenzothiophen **13** läßt sich in diesem Fall auch mit einem großen PP-Abstand von 660 pm, als eine Verbindung mit einem tripodalen Donorsystem (P-S-P) interpretieren.

7 Das 9,9'-Dimethylxanthen

7.1 Einleitung

Das 9,9'-Dimethylxanthen, das bereits 1990 von *Nowick et al.*^[98] beschrieben wurde, lässt sich in Analogie zum Dibenzofuran und Dibenzothiophen ebenfalls an den Positionen 4 und 5 lithieren. Für die Metallierung hat sich *tert*-Buli/Et₂O als besonders geeignet erwiesen. Die Verwendung von *sec*-Buli erforderte den Einsatz von Et₂O/TMEDA, wobei der Chelatligand nur unvollständig abgetrennt werden konnte. (Abb.7.1)

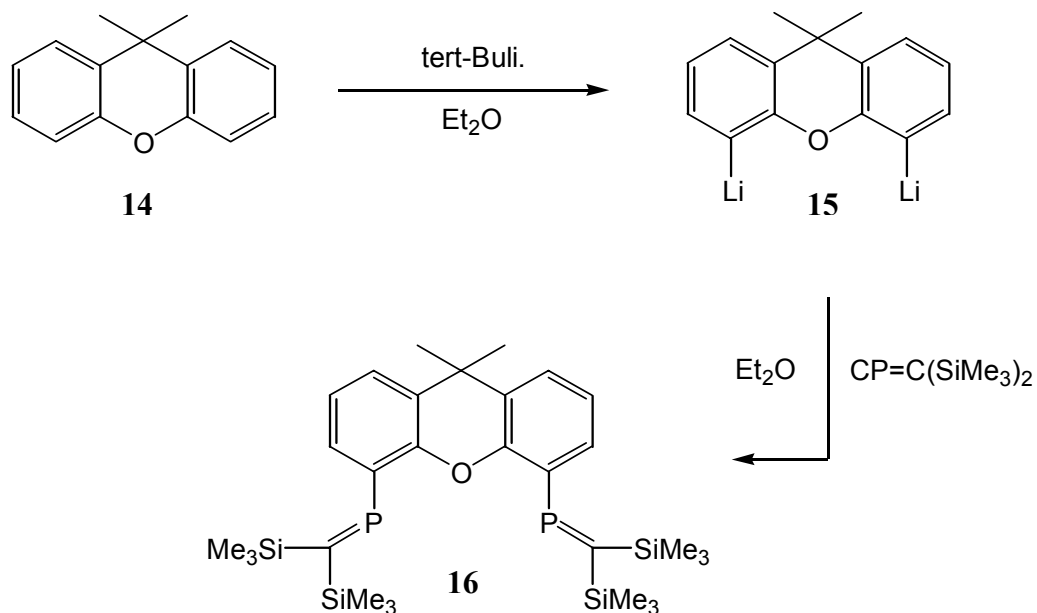


Abb. 7.1 Reaktion des 4,5-Dilithio-9,9'-Dimethylxanthens **15** mit Chlormethylenphosphan zum 4,5-bis(bis(trimethylsilyl)methylen)phosphino-9,9'-Dimethylxanthen **16**

Die Zielverbindung, das 4,5-Bis(bis(trimethylsilyl)methylen)phosphino-9,9'-Dimethylxanthen **16**, konnte zweifelsfrei anhand seiner ³¹P, ¹³C sowie ¹H-NMR-Daten identifiziert werden. So zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum im Tieffeldbereich zwei Resonanzsignale bei 366 und 365 ppm. Im ¹³C-NMR Spektrum konnten u.a. das Phosphaalken-Kohlenstoffatom bei 183.5 ppm (d, ¹J_{PC} = 39 Hz) sowie die Silylgruppen bei 1.4 ppm (d, ³J_{PC} = 3.1 Hz) detektiert werden.

Da es nicht gelang geeignete Einkristalle von der Verbindung **16** für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurden drei Bisphosphanderivate des 9,9'-Dimethylxanthens synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Die Synthese des 4,5-[(Bis(diethylamino)-phosphanyl]-9,9'-Dimethylxanthens **17** erfolgt durch die Umsetzung von 4,5-Di-lithio-9,9'-Dimethylxanthen **15** mit Bis(diethylamino)chlorphosphan. Diese Stammverbindung **17** kann durch die weitere Derivatisierung mit einer ätherischen-HCl Lösung bzw. mit Nickeltetracarbonyl zu den in Abb. 7.2 dargestellten Verbindungen **18** und **19** überführt werden. An allen drei Verbindungen lässt sich die Flexibilität des Xanthenyl-*backbones* deutlich erkennen. Die gemischt-substituierten Bis(diethylamino)-Derivate ergeben unterschiedliche Faltungswinkel, die ihrerseits eine Änderung des interatomeren P-P-Abstand hervorrufen. (Abb. 7.3, Tab. 7.1)

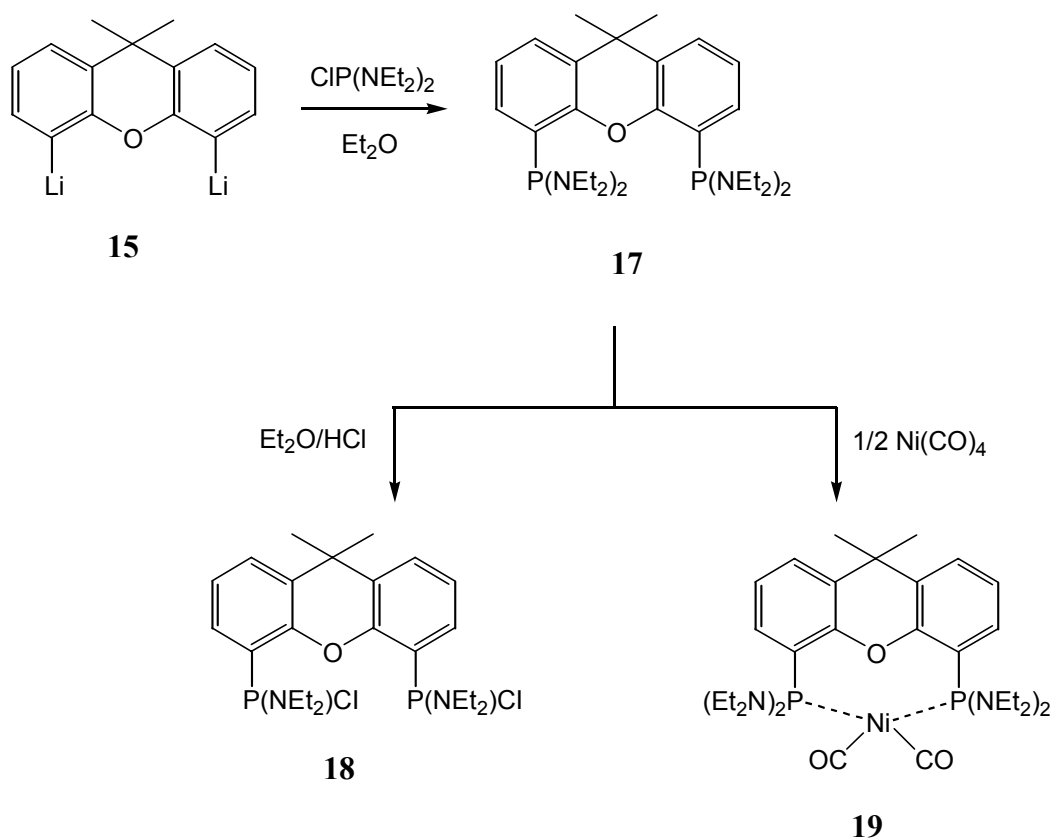


Abb. 7.2 Reaktionen des 4,5-[(Bis(diethylamino)-phosphanyl]-9,9'-Dimethylxanthens **17** mit HCl bzw. Nickeltetracarbonyl zu den Verbindungen **18** und **19**.

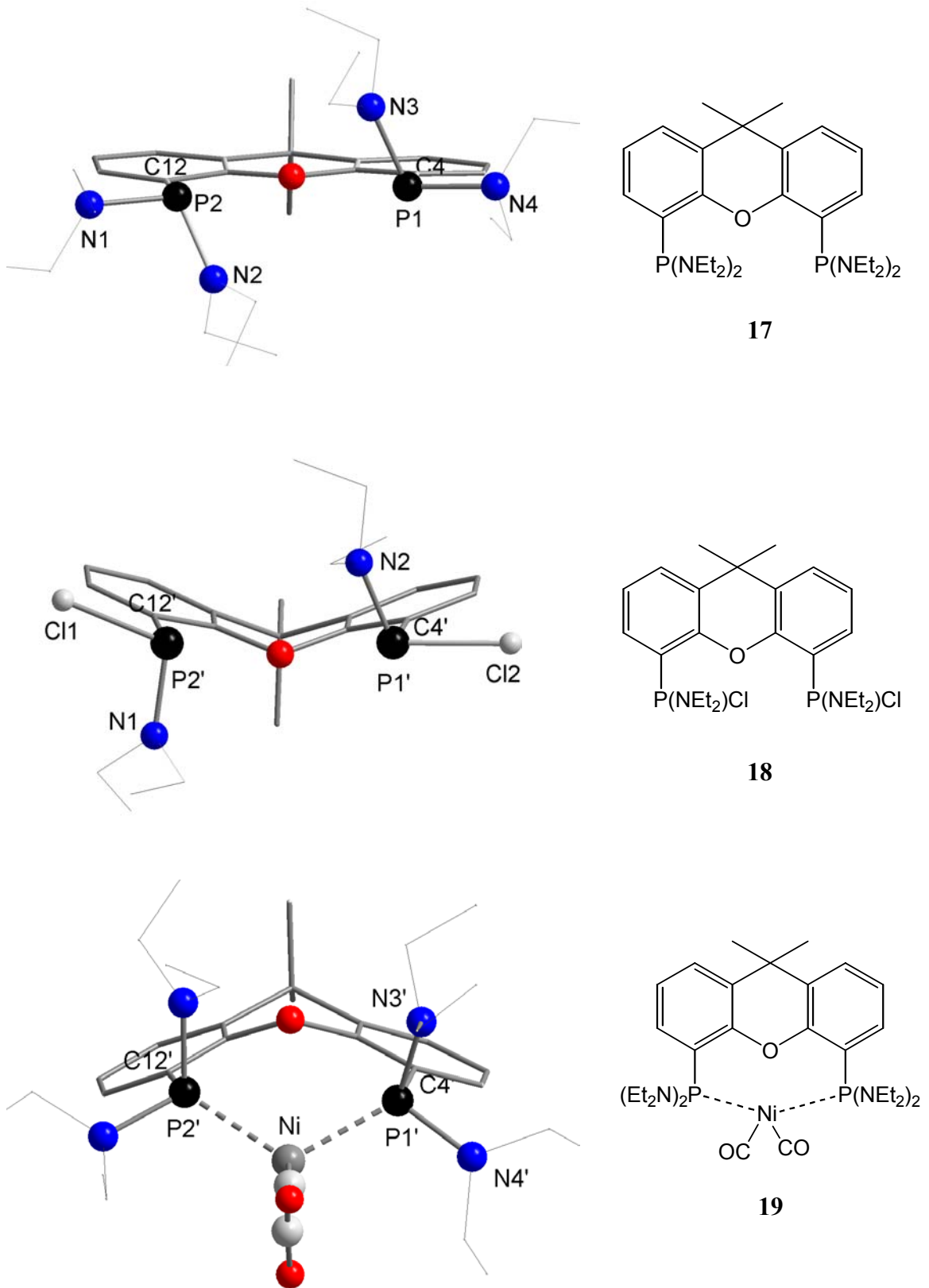
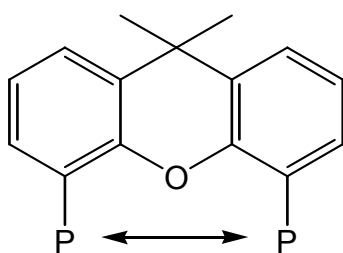


Abb. 7.3 Festkörperstrukturen der Verbindungen 17, 18 und 19

7 Das 9,9'-Dimethylxanthen



Verbindung	d(P-P) [pm]	Faltungswinkel [°]
17	430.4	178.8
18	400.5	145.6
19	380.7	135.5

Verbindung	Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]
17	P(1)-C(4): 183.4 (2) P(2)-C(12): 184.4 (2) P(1)-N(4): 165.7 (2)	N(2)-P(2)-N(1): 108.3 (1) N(2)-P(2)-C(12): 99.8 (1) N(1)-P(2)-C(12): 100.9 (1)
18	P(1)-C(4): 183.7 (2) P(2)-C(12): 184.2 (2) P(1)-Cl(2): 216.5 (1) P(1)-N(1): 164.4 (1)	N(2)-P(1)-C(4): 101.3 (1) N(2)-P(1)-Cl(2): 103.7 (2) C(4)-P(1)-Cl(2): 98.9 (2)
19	P(1)-C(4): 184.6 (1) P(2)-C(12): 184.4 (1) P(1)-Ni(1): 223.8 (2) P(2)-Ni(1): 224.6 (2)	N(3)-P(1)-N(4): 106.8 (2) N(3)-P(1)-C(4): 101.4 (2) N(4)-P(1)-C(4): 101.3 (2) N(3)-P(1)-Ni(1): 114.9 (2)

Tab. 7.1 Repräsentative Abstände und Bindungswinkel der Verbindung **17**, **18** und **19**

Alle drei Xanthylderivate zeigen im Bezug auf ihre Bindungsabstände und -winkel keine Auffälligkeiten. Der Phosphor ist mit 308.7° (**17**), $304,1^\circ$ (**18**) und $309,5^\circ$ (**19**) erwartungsgemäß trigonal-pyramidal koordiniert. Beim Nickelcarbonylkomplex **19** liegen die P-Ni-Bindungsabstände mit 223 bzw. 224 pm im Rahmen der für diese Elementkombination gültigen Werte.^[99] Auf die spektroskopischen Daten sowie auf weitere Strukturparameter der drei Vergleichsverbindungen (**17**, **18** und **19**), soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. (s. exp. Teil Kap. 14).

In weiteren Verlauf dieser Arbeit sollte nach Möglichkeit die Struktureigenschaft des synthetisierten, aber noch nicht strukturell erfassten 4,5-(bis(trimethylsilyl)methylen)-phosphino)-9,9'-Dimethylxanthen **16** untersucht werden. Da bisher keine Festkörperstruktur aus der freien Verbindung erhalten wurde, wurde versucht, Komplexverbindungen von dieser Verbindung zu erhalten. Die Arbeiten um die Gruppe von *Haenel et al.* befassen sich seit einigen Jahren, auf der Basis von bipodalen Diphenylphosphansystemen, mit heteronuklearen Metallkomplexen.^[100] Dies ergab die Möglichkeit an gleicher Stelle anzuknüpfen und die Verbindung **16** mit Carbonylkomplexen zur Reaktion zu bringen. Zu Beginn dieser komplexchemischen Untersuchungen folgte der erste Ansatz dem Beispiel von *Haenel et al.*, der das 4,6-Bis(diphenylphosphino)dibenzofuran mit Dicobaltoctacarbonyl (Verh.: 1:1) umgesetzt hat.^[101]

7.1.1 Reaktion von 4,5-(bis(trimethylsilyl)methylen)phosphino)-9,9'-Dimethylxanthen **16** mit Dicobaltoctacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Die Reaktion des Bisalkylidenphosphans **16** mit Dicobaltoctacarbonyl führte überraschend zu dem Salz $[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]^+[\mathbf{20}]^-$. Bei dieser Reaktion zeigte sich das ambidente Verhalten der Alkylidenphosphane bezüglich ihrer Komplexverhalten sehr augenfällig. So werden beide Koordinationsformen η^1 und η^2 beobachtet. Die Cobaltcarbonylfragmente können zum einen als tetraedisch (π -Donation) sowie annähernd trigonal-bipyramidal (σ -Donation) koordiniert angesehen werden. Das Sauerstoffatom der Xanthengruppe fungiert bei dieser Reaktion als drittes Koordinationszentrum und bildet so eine tripodale Donationssphäre. Eine Besonderheit des dargestellten Produkts, ist die negative Ladung des gesamten Cobalt-Carbonylkomplexes, das als solvenz-separiertes Ionenpaar vorliegt. Seine Bildung resultiert aus der Reaktion des zweikernigen Dicobaltoctacarbonyls ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) mit Lithiumchlorid und TMEDA. Hierbei disproportioniert die Carbonylverbindung in zwei reaktive Metallcarbonyl-Fragmente.^[102] Unter Ligandenaustausch reagieren diese Carbonylgruppen mit dem Bisalkylidenphosphan **16**. Die entscheidenden Carbonylfragmente sind das $\text{Cl}(\text{Co}(\text{CO})_4)$ sowie das Salz $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (*Abb. 7.1.1*). Das Lithiumatom, das als Gegenion fungiert, wird hier durch zwei TMEDA Moleküle koordiniert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kommen die beiden Phosphoratome bei 50.9 ppm zur

7 Das 9,9'-Dimethylxanthen

Resonanz und zeigen damit den Verlust der PC(π)-Systeme an. Die IR-aktiven Banden der Carbonylfragmente, laßen sich bei folgenden Wellenzahlen identifizieren. ($\nu(\text{CO})$: 2066, 1999, 1991 cm^{-1})

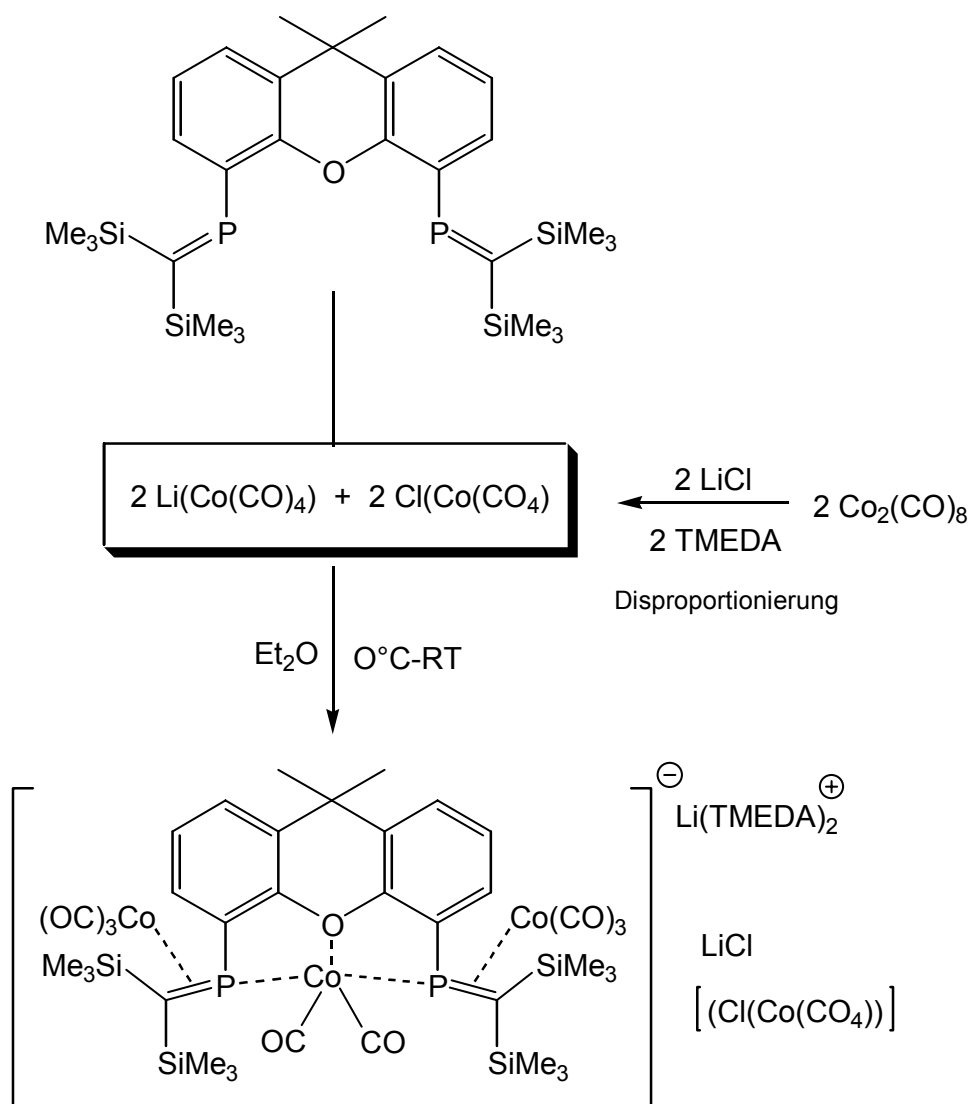


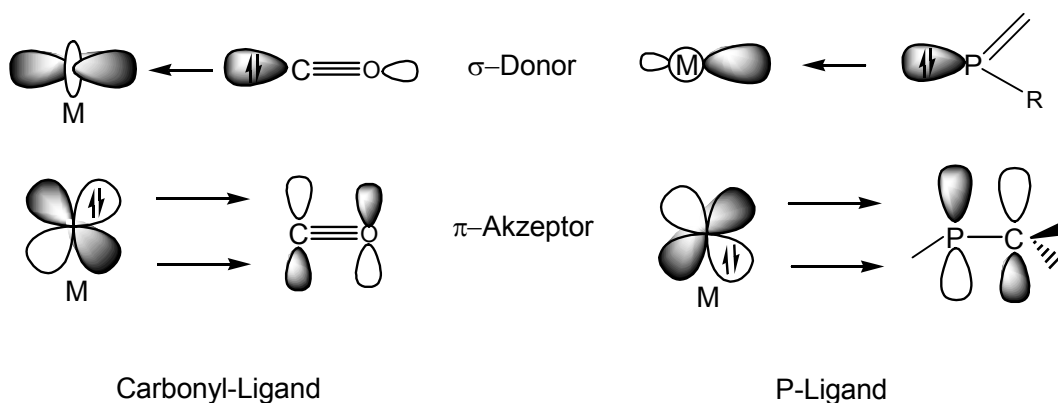
Abb. 7.1.1 Reaktion von Verbindung 16 mit Dicobaltoctacarbonyl

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-P(2)	ca. 440	C(16)-P(1)-Co(1)	133.4 (1)
P(1)-Co(1)	223.3 (1)	O(1)-Co(1)-P(1)	85.5 (1)
P(2)-Co(1)	223.6 (1)	C(5)-P(1)-C(16)	111.8 (2)
P(1)-C(16)	175.5 (3)	C(4)-P(2)-C(23)	112.4 (2)
P(2)-C(23)	176.1 (3)	P(1)-Co(1)-P(2)	164.8 (1)
P(1)-Co(3)	218.3 (1)		
C(16)-Co(3)	216.3 (3)	CO-Co(1)-CO	135.3 (2)
P(2)-Co(2)	218.1 (1)	CO-Co(3)-CO	103.1 (2)
C(23)-Co(2)	217.4 (3)	CO-Co(2)-CO	101.5 (2)
O(1)-Co(1)	215.7 (2)		

Tab. 7.1.2 *Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel der Verbindung 20*

Für die Cobaltcarbonylfragmente beobachtet man unterschiedliche Koordinationsmuster. Zwei Cobaltatome sind durch jeweils 3 Carbonylgruppen belegt und bilden darüber hinaus eine η^2 -Koordination mit den Methylene phosphanresten. Das dritte Cobaltatom trägt zwei Carbonylgruppen und wird zusätzlich durch die beiden lonepairs der Phosphoratome gebunden. Der kürzeste Kontakt zwischen dem Lithiumion und den beiden Phosphorzentren beträgt 690- bzw. 683 pm. Die beiden P-Co-Bindungslängen (P(1)-Co(3)/P(2)-Co(2)) sind mit jeweils 218 pm signifikant kürzer als die P(1)-Co(1)/P(2)-Co(1)-Bindungslängen (223 pm), was als Folge einer effektiven π -Rückbindung zum Metall interpretiert werden kann. Der Winkel P(1)-Co(1)-P(2) ist mit 164° recht stark aufgeweitet, so dass keine klassische Tetraedersymmetrie vorliegt. Vielmehr sollte von einer annähernd trigonal-bipyramidalen Geometrie am Cobaltzentrum (Co1) gesprochen werden. Die Winkel am Phosphoratom (C(5)-P(1)-C(16) sowie C(4)-P(2)-C(23)) liegen mit 111° und 112° im Rahmen der für Alkylidenphosphane gültigen Parameter. Der Winkel, der durch die Carbonylgruppen an den Co(2) sowie Co(3)-Atomen gebildet wird, beträgt 103° .

Der Austausch eines CO-Liganden in einem Carbonyl-Komplex gegen einen anderen Liganden (z.B. Methylenphosphane), ist in der Regel mit charakteristischen Veränderungen der elektronischen Struktur des Übergangsmetalls verbunden.^[103] Beide Liganden sind in der Lage über das freie Elektronenpaar, Elektronendichte in ein d -Orbital des Metalls abzugeben (σ -Donor-Wechselwirkung) und über vakante π^* -Orbitale Elektronendichte vom Metall aufnehmen (π -Akzeptor-Wechselwirkung) (vgl. Kap. 2). Die veränderte Elektronendichte des Übergangsmetalls führt durch die synergetische σ -Donor/ π -Akzeptor-Wechselwirkung zu einer stärkeren oder schwächeren Bindung zu den verbleibenden Carbonylliganden. (Abb. 7.1.2.1)

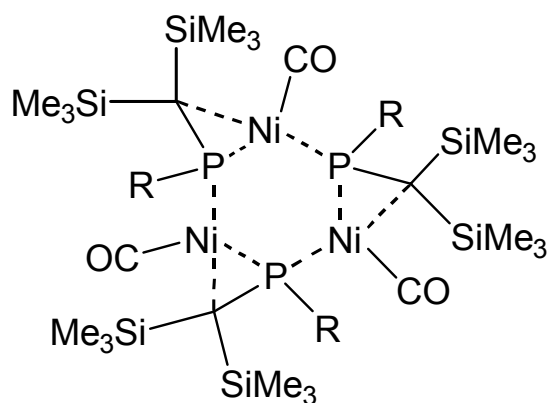
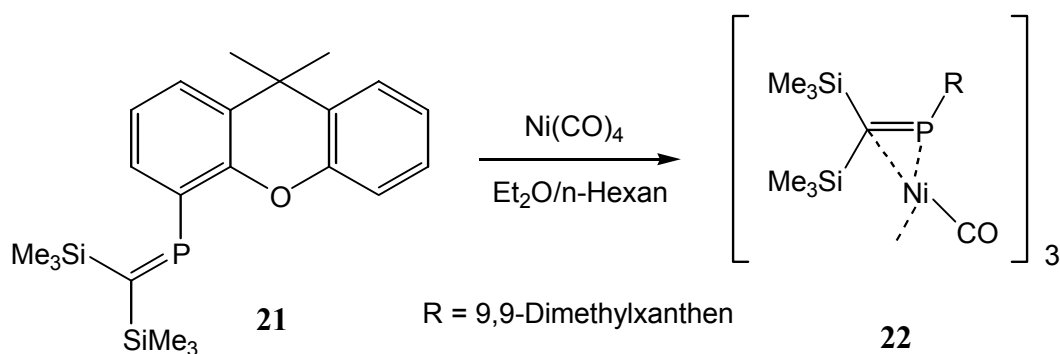


Schema 7.1.2.1 Schematische Darstellung der Zentralmetall-Ligand-Wechselwirkung in Komplexen mit Carbonyl- und Phosphor-Liganden

Somit lassen sich die chemischen Verschiebungen des Carbonyl-Kohlenstoffs im ^{13}C -NMR-Spektrum, die Schwingungsfrequenzen der C-O-Valenzschwingung im IR-Spektrum und die M'-C- und C-O Bindungsabstände der Molekülstruktur des Komplexes, als Maß für die elektronischen Eigenschaften eines spezifischen Liganden L heranziehen..

7.1.3 Reaktion von 4-Di(trimethylsilyl)methylenphosphino)-9,9-dimethylxanthen **21** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Bei der äquimolaren Umsetzung zwischen dem 4-Di(trimethylsilyl)methylenphosphino)-9,9-Dimethylxanthen **21** mit Nickeltriacarbonyl wird ebenfalls, wie in dem Salz $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[\mathbf{20}]$, eine $\eta^1 + \eta^2$ -Koordination des Phosphaalkenfragments favorisiert. So ist mit der Reaktion eine starke Abschirmung des Phosphoratoms verbunden ($\Delta \delta^{31\text{P}} = 321$ ppm), was den Verlust des PC- π -Systems in **21** anzeigt. Im IR-Spektrum wird eine einzige Bande im Bereich der $\nu(\text{CO})$ Schwingung bei 2012 cm^{-1} detektiert, was auf das Vorliegen eines Carbonylfragments am Nickelzentrum hindeutet. (Abb. 7.1.3)



22

Abb. 7.1.3 Umsetzung von 4-Di(trimethylsilyl)methylenphosphino)-9,9-Dimethylxanthen **21** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Über einen Bis- η^2 -Phosphaalken-Komplex wurde 1985 von *R. Appel et al.* berichtet. In der gleichen Arbeitsgruppe gelang ebenfalls die Komplexierung des Übergangsmetallfragments über ein Phosphinomethylenphosphan, in Form eines dimeren η^1, η^2 -Komplexes ^[69, 104] (*Abb. 7.1.3.1*)

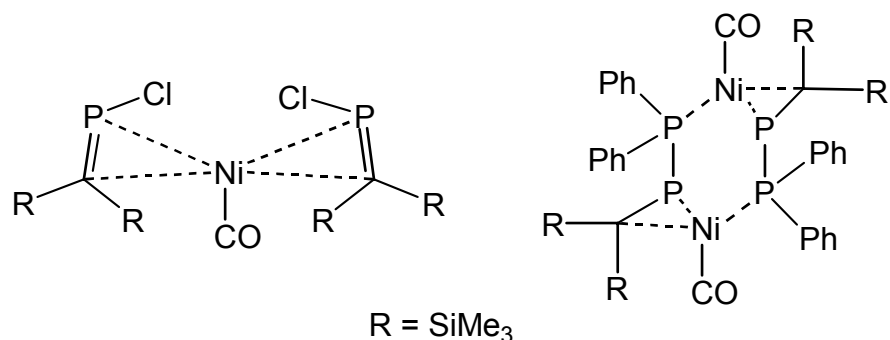


Abb. 7.1.3.1 Alkylidenphosphane und Phosphinoalkylidenphosphane als η^2 -Liganden in Nickel (0)-Komplexen

7.1.4 Analytik und Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 22

Die Verbindung **22** kristallisiert in der Raumgruppe R-3 (rhombohedral, No.148) und konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Geeignete Einkristalle ließen sich aus der Mutterlauge bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ in Form gelber Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur zeigt als zentrale Baueinheit einen sechsgliedrigen P_3Ni_3 Heterozyklus, der eine Sesselkonformation bildet (Torsionswinkel: 137° sowie 129°). Die Zyklisierung erfolgt durch gleichzeitige η^1/η^2 -Koordination des $\text{P}=\text{C}$ -Fragments (σ -, π -Donation) zum Übergangsmetallfragment, wobei dieses ein 16 Elektronensystem bildet. Das Nickelatom besitzt eine nahezu planare Anordnung, so dass eine Abweichung von der bekannten 18 Elektronenregel, sowie die der daraus resultierenden tetraedischen Geometrie zu beobachten ist. Die Bindungslängen in diesem Komplex ähneln denen vergleichbarer Komplexverbindungen.^[78] Die $\text{P}=\text{C}$ -Bindungslänge ist mit 177 pm deutlich gegenüber dem freien Liganden aufgeweitet, was typisch für eine η^2 -Koordination ist (π -Komplex).^[104, 105] Die Winkelsumme am Nickelatom Ni(1) mit 360° bestätigt die zu erwartende trigonale Anordnung des Ni-Atoms für einen 16 VE-Komplex (*Abb. 7.1.4.1*). Die drei Xanthenylbackbones sind axial ausgerichtet, liegen jedoch in einer Ebene. Die Xanthenyleinheiten

sind im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Derivaten mit 163° bzw. 169° nur schwach gefaltet. Die beiden Trimethylsilylgruppen sind entsprechend der Erwartung, nicht äquivalent.

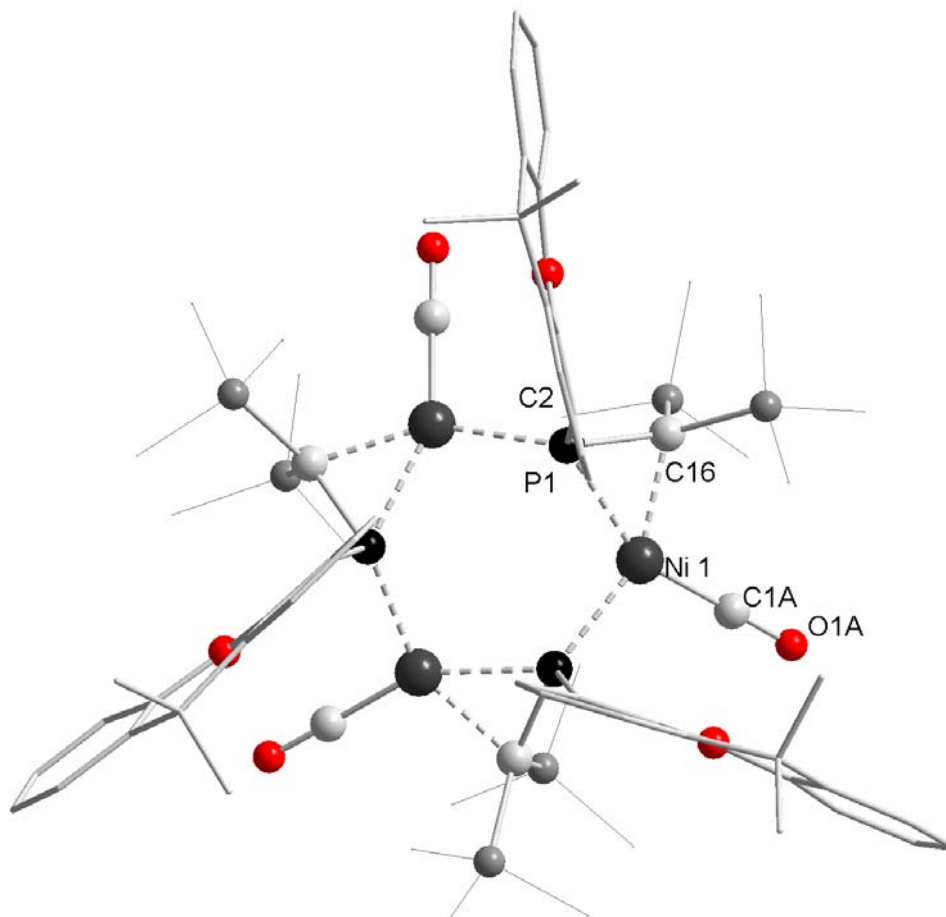


Abb. 7.1.4 *Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur von 22 im Festkörper. Die H-Atome sind der besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.*

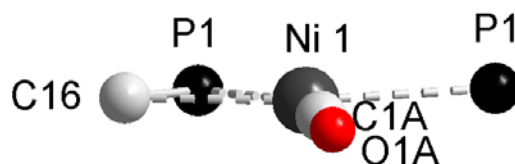


Abb. 7.1.4.1 *Reduzierte Darstellung des Nickelcarbonylfragments von 22*

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ni(1)-C(1A)	177.6 (5)	C(1A)Ni(1)C(16)#1	103.5 (2)
Ni(1)-C(16)#1	202.5 (4)	C(1A)-Ni(1)-P(1)#1	152.7 (2)
Ni(1)-P(1)#1	221.4 (4)	C(2)-P(1)-Ni(1)	107.2 (2)
Ni(1)-P(1)	221.8 (2)	C(1A)-Ni(1)-P(1)	103.8 (2)
C(1A)-O(1A)	114.2 (5)	C(16)#1-Ni(1)-P(1)	152.8 (2)
P(1)-C(16)	177.6 (5)	P(1)#1-Ni(1)-P(1)	103.6 (1)
P(1)-C(2)	184.8 (4)	O(1A)-C(1A)-Ni(1)	177.9 (4)
P(1)-Ni(1)#2	221.4 (2)	C(16)-P(1)-C(2)	111.2 (2)

Tab. 7.1.4 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **22**

7.1.5 Reaktion von 4,5-(Bis(trimethylsilyl)methylen)-phosphino-9,9-dimethylxanthen **16** mit Trimethylaluminium

Die oben beschriebenen Reaktionen zeigen, dass den Übergangsmetallkomplexen der Alkylidenphosphane durch die σ -Donor/ π -Akzeptor-Fähigkeit des Liganden, eine besondere Rolle zukommt. So führte die lösungsmittelfreie Umsetzung des Bisphosphaalkens **16** mit 2 Äquivalenten Trimethylaluminium in glatter Reaktion überraschend zu einem Aluminium-Phosphor-Kohlenstoff-Heterozyklus ($P_2Al_2C_2$)^[106, 107] **23**, der an beiden Phosphorpositionen durch das 9,9'-Dimethylxanthen überbrückt wird. (Abb. 7.1.5)

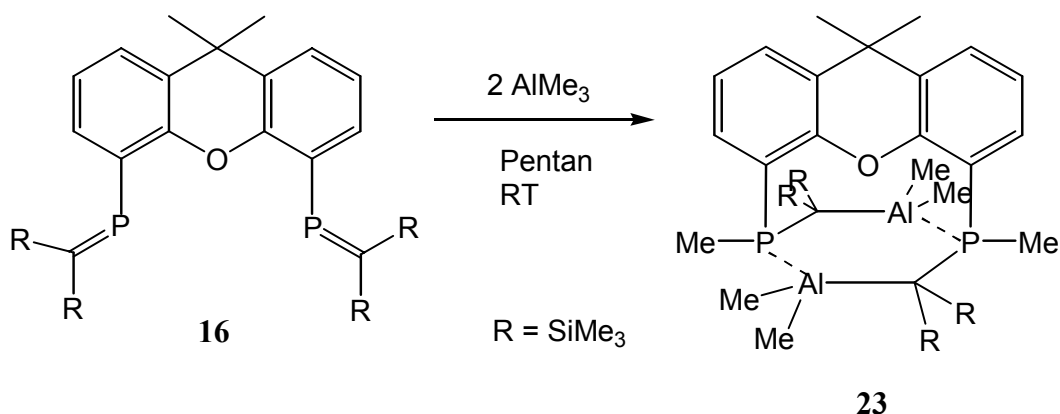


Abb. 7.1.5 Reaktion der Verbindung **16** mit 2 Äquivalenten Trimethylaluminium.

Gegenüber Lewis-Säuren von p-Block-Elementen, wie z.B. Trimethylaluminium, beobachtet man ein ambiphiles Reaktionsverhalten der Alkylidenphosphane. Für die Bildung der Verbindung **23** ist im Primärschritt eine Alkylierung des elektrophilen Phosphorzentrums und eine anschließende Aluminiumierung des Kohlestoffatoms zu beobachten. Durch die Alkylierung des Phosphoratoms durch das Trimethylaluminium wird die p-Akzeptorfähigkeit vom Phosphoratom zum Aluminiumzentrum verschoben. Aus einem 1,1-Dipol entsteht ein 1,3-Dipol (Abb. 7.1.5.1). Durch eine nachfolgende Phosphan-Alanwechselwirkung über zwei dative P-Al-Bindungen entsteht anschließend der $P_2C_2Al_2$ -Heterozyklus. Im ^{31}P -NMR Spektrum von **23** beobachtet man im Hochfeldbereich bei -21.9 ppm ein Singulett, das die chemische Äquivalenz der beiden Phosphoratome anzeigt und im Erwartungsbereich für Verbindungen des Typs R_2Al-PR_2 liegt.^[108]

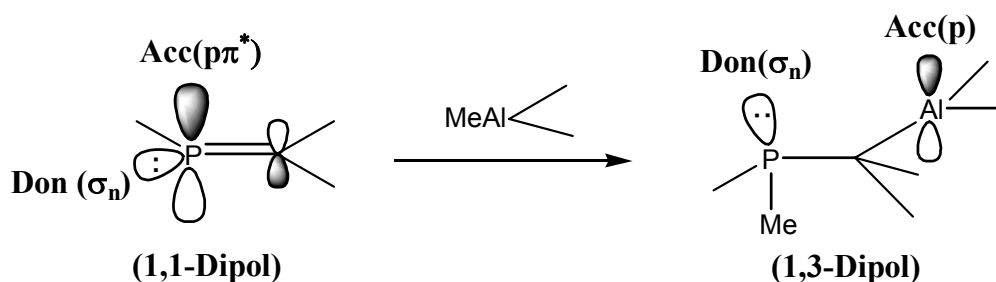


Abb. 7.1.5.1 Verschiebung der p-Akzeptorfähigkeit vom Phosphor zum Aluminiumzentrum.

7.1.6 Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung **23**

Aus der Reaktionsmischung in n-Pentan konnten bei -60 °C geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb.7.1.6). Der oben beschriebene $P_2C_2Al_2$ -Heterozyklus bildet bei der Verbindung **23** die zentrale Baueinheit. Durch P-Al-Bindungsbildung verkürzt sich der P-P Abstand im Vergleich zu den bisher genannten bipodalen Phosphorverbindungen auf 387 pm.

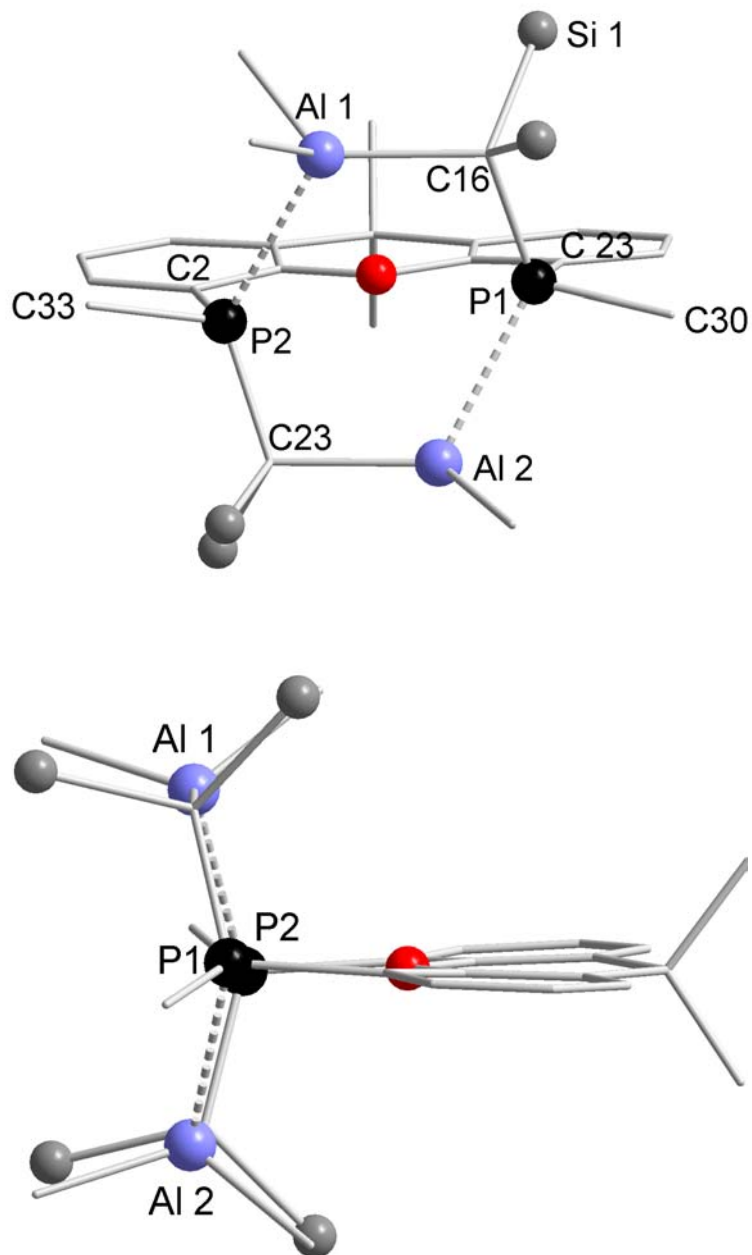


Abb. 7.1.6 Reduzierte Darstellungen der Molekülstruktur von **23** im Festkörper. Die H-Atome an den C-Atomen sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Die beiden koordinativen P-Al-Bindungs-längen entsprechen mit 254 pm den Werten von Phosphan-Alan-Addukten.^[109] Die P-C-Bindungsabstand von 184 pm entspricht der Summe der Kovalenzradien von Kohlenstoff und Phosphor. Die Winkelsumme an den Phosphoratomen weisen mit 317.8° auf eine signifikante Pyramidalisierung der dreifach koor-

dinierten Phosphoratome hin. Das orthogonal zum Xanthenyl-*backbone* liegende P₂C₂Al₂-Sechsring ist stark in Richtung einer Twist-Konformation verdrillt. Die 9,9'-Dimethylxantheneinheit ist nahezu planar angeordnet und zeigt keine *Butterfly*-Struktur, wie es in den vorangegangenen Verbindungen (vgl. **17**, **18**, **19**) beschrieben wurde. Vielmehr ist eine leichte *out of plane* Verzerrung des Systems von 5.3° zu beobachten.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
C(2)-P(2)	184.5 (4)	C(33)-P(2)-C(2)	98.1 (2)
C(12)-P(1)	184.1 (4)	C(2)-P(2)-Al(1)	104.4 (2)
P(1)-C(16)	184.2 (4)	C(30)-P(1)-C(12)	98.8 (2)
P(1)-Al(2)	254.1 (2)	C(16)-P(1)-Al(2)	127.3 (2)
C(16)-Al(1)	208.6 (4)	C(12)-P(1)-Al(2)	104.5 (2)
P(2)-C(23)	184.7 (4)	P(1)-C(16)-Al(1)	108.9 (2)
P(2)-Al(1)	253.1 (2)	C(23)-P(2)-Al(1)	127.5 (2)
C(23)-Al(2)	209.2 (4)	C(34)-Al(2)-P(1)	95.5 (2)

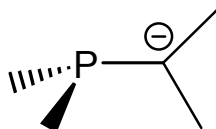
Tab. 7.1.6 *Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung 23*

Die unerwartete Reaktion unter Ausbildung dieses (PCAl)₂-heterozyklischen Systems **23** führte zu der Frage nach weiteren Reaktionen niederkoordinierter Phosphosphorverbindungen. In diesem Fall lässt sich gut beobachten, dass im Verlauf dieser Reaktion die Elektrophilie des Phosphoratoms eine besondere Rolle zukommt. Folglich müssten andere nukleophile Verbindungen, wie z. B. Organolithiumverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Resten, ähnliche Reaktionen eingehen. Die Möglichkeit über eine Phosphamethanid-Stufe weiter Reaktionsprodukte zu erhalten, ist hiermit gegeben. Für die nachfolgenden Reaktionen soll den Phosphamethaniden eine zentrale Rolle zukommen.

8 Phosphamethanide

8.1 Aktueller Stand

Monophosphamethanide sind als zentral bedeutende Liganden für Elemente des *s*-, *p*-, und *d*-Blocks seit vielen Jahren Gegenstand der aktuellen Forschung.^{[110-122] [123]}



Die Phosphan- und Carbanionfunktion können dabei in koordinativer Konkurrenz um ein gegebenes Metallzentrum, wie z. B. das Lithiumion auftreten. (Abb. 8.1)

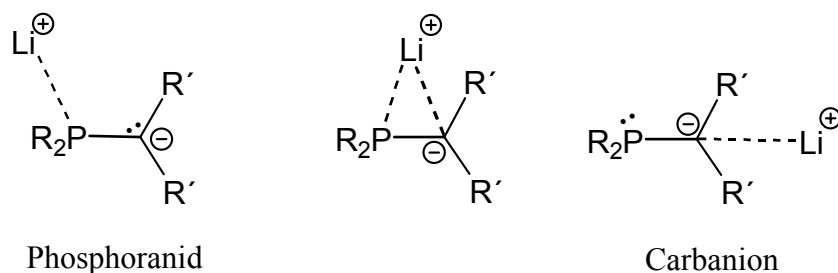


Abb. 8.1 *Mögliche Koordination von Lithium an Phosphor- und Kohlenstoffatom in Monophosphamethaniden.*

Quantenchemische Berechnungen von *P. v. R. Schleyer* zur Struktur der Donor-freien Stammverbindung ergaben eine unsymmetrisch verbrückte Dreiringstruktur (Abb. 8.2).

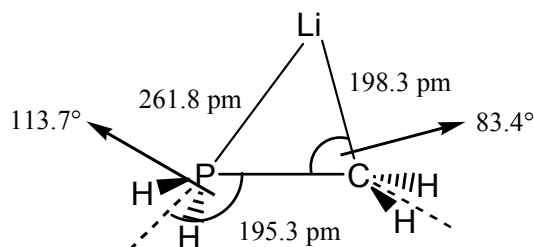


Abb. 8.2 *Berechnete Strukturparameter des Dreiringsystems.*

Von den verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten wurden bisher für Monophosphamethanide sowohl die η^1 -P, η^1 -C, η^2 -P-C-Koordination des Metalls als auch eine bimetallische η^1 -P/ η^1 -C-Koordination nachgewiesen. Für Di- und Triphosphamethanide wurden zweizählige P-P, heteroallylartig P-C-P und kombinierte/überbrückende P-P-Koordinationsformen gefunden. Diese Koordinationsmodi beschränken sich nicht auf Alkalimetalle, sondern werden auch bei *p* und *d*-Block Metallen gefunden.

8.1.1 Synthesemethoden

Für die Darstellung von Phosphamethaniden ist die direkte Metallierung häufig die Methode der Wahl, da das Phosphoratom durch den α - Effekt die Kinetik der Carbanionbildung und damit die relative kinetische sowie thermodynamische Acidität wesentlich beeinflusst. In Abhängigkeit von der Acidität des zu metallierenden Kohlenstoffatoms und der Stabilität der Produkte kommen verschiedene metallorganische Basen und Lösungsmittel bzw. deren Kombinationen zum Einsatz. Die koordinierenden Lösungsmittel bewirken durch ihre Donor Eigenschaften eine Aktivierung der Lithiumorganyle und stabilisieren die entstehenden Metallkomplexe.^[124] Besonders vorteilhaft haben sich dabei Chelatliganden sowie ein σ -Donor/ π -Akzeptor-Substituent (R_2P , R_3Si) am Methanidkohlenstoffatom erwiesen. Durch den formalen Ersatz von Silyl durch Phosphanylegruppen gelangt man zu Di- und Triphosphaniden.^[111] (Abb. 8.1.1)

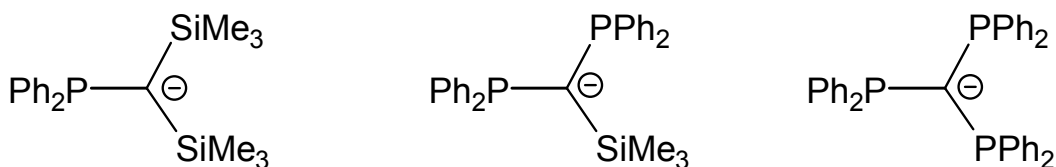


Abb. 8.1.1 Mono-, Di- und Triphosphanid mit σ -Donor/ π -Akzeptor-Substituenten am Methanid Kohlenstoffatom

Die direkte Metallierung der Phosphane in unpolaren Solvenzien erfordert in der Regel lange Reaktionszeiten. Durch den Einsatz von Donoren als Coliganden wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Lithiierung stark erhöht. Damit verbunden treten jedoch auch Mehrfachlithierungen auf. Diese lassen sich durch Austausch der Methylgruppen gegen Silylgruppen, die eine geringere kinetische Acidität im Vergleich zu den Methylgruppen aufweisen, unterdrücken.^[125] Hinzu bedingt der gesteigerte Raumbedarf der Silylgruppen eine Abschirmung des Methanidzentrums, wodurch die Bildung von Oligomeren unterdrückt wird. Die Tabelle 8.1.1 gibt eine Übersicht über einige strukturell untersuchte Lithiomethanide mit Phosphino- und Silylsubstituenten.

(1) $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}(\text{DME})$	(7) $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{Li}(\text{TMEDA}, \text{THF})^{[126]}$
(2) $\text{Me}_2\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}(\text{TMEDA})^{[127]}$	(8) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHLi}(\text{TMEDA})^{[128]}$
(3) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}(\text{TMEDA}, \text{THF})^{[129]}$	(9) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li}(\text{TMEDA})^{[130]}$
(4) $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{SiMe}_3)\text{Li}(\text{TMEDA})$	(10) $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{Li}(\text{PMDETA})^{[131]}$
(5) $\text{Me}_2\text{PCH}(\text{SiMe}_3)\text{Li}(\text{TMEDA})^{[127]}$	(11) $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CHLi}(\text{THF})^{[129]}$
(6) $\text{CH}_3\text{Li}(\text{TMEDA}, \text{THF})^{[132]}$	

Tab. 8.1.1 *Mono-, Di- und Triphosphanid mit σ -Donor/ π -Akzeptor Substituenten am Methanid Kohlenstoffatom.*

8.2 Umwandlung des 4-(Bis-(9,9'-dimethylxanthenyl))phosphamethanids in ein 2-Phosphaallylanion

8.2.1 Einleitung

Alkylidenphosphane lassen sich wie schon im voran gegangenen Kapitel beschrieben, durch die Reaktion mit Carbanionen in Phosphamethanide überführen. Abhängig von der Reaktionsbedingung lässt sich das dargestellte Phosphamethanid mit einem weiteren Äquivalent Chlormethylenphosphan in ein 1,2-Phosphaallylanion^[133, 134] überführen. Diese durch eine Trimethylsilylchlorid-Elimination erzeugte Verbindung, stellt das kleinste delokalisierte P(π)-System des niederkoordinierten Phosphors dar.^[135]

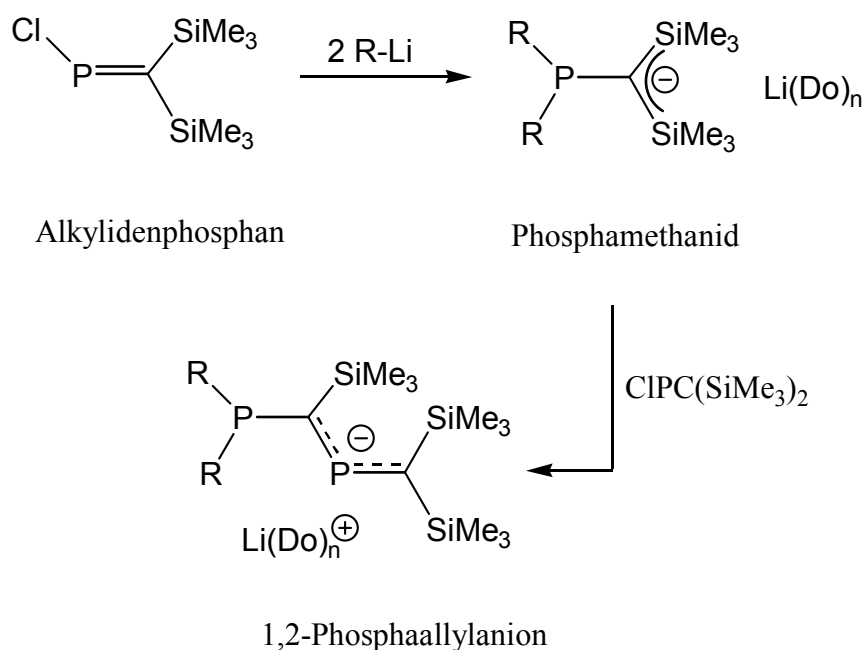
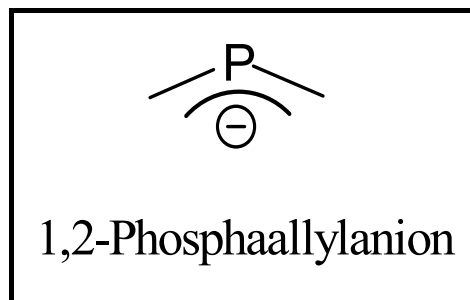


Abb. 8.2.1 Reaktionsabfolge zur Bildung des 1,2-Phosphaallylanions.

8.2.2 Reaktion des Phosphamethanids **31** mit 1 Äq. Chlormethylenphosphan

Bei der Umsetzung wird das 4-Lithio-9,9'-dimethylxanthen **21** mit 0,5 Äq. Chlormethylenphosphan zur Reaktion gebracht. Das hierbei gebildete 4-Bis-(9,9-dimethylxanthenyl)-phosphamethanidkomplex **24** reagiert beim weiteren Verlauf der Reaktion (36 Std. bei Raumtemperatur) unter Trimethylsilylchlorid-Elimination mit dem überschüssigen Chlor-

8 Phosphamethanide

methylenphosphan zum 1,2-Diphosphaallylanion **25**, das als Solvens-separiertes Ionenpaar vorliegt (Abb. 8.2.2). Die Art der Reaktionsführung bestimmt hierbei das Produkt. So liefert die Reaktion bei Raumtemperatur das Phosphaallylanion **24**, während die Reaktion des Phosphamethanids mit Chlormethylenphosphan bei höherer Temperatur die Bildung eines neuen Alkylidenphosphans begünstigt.

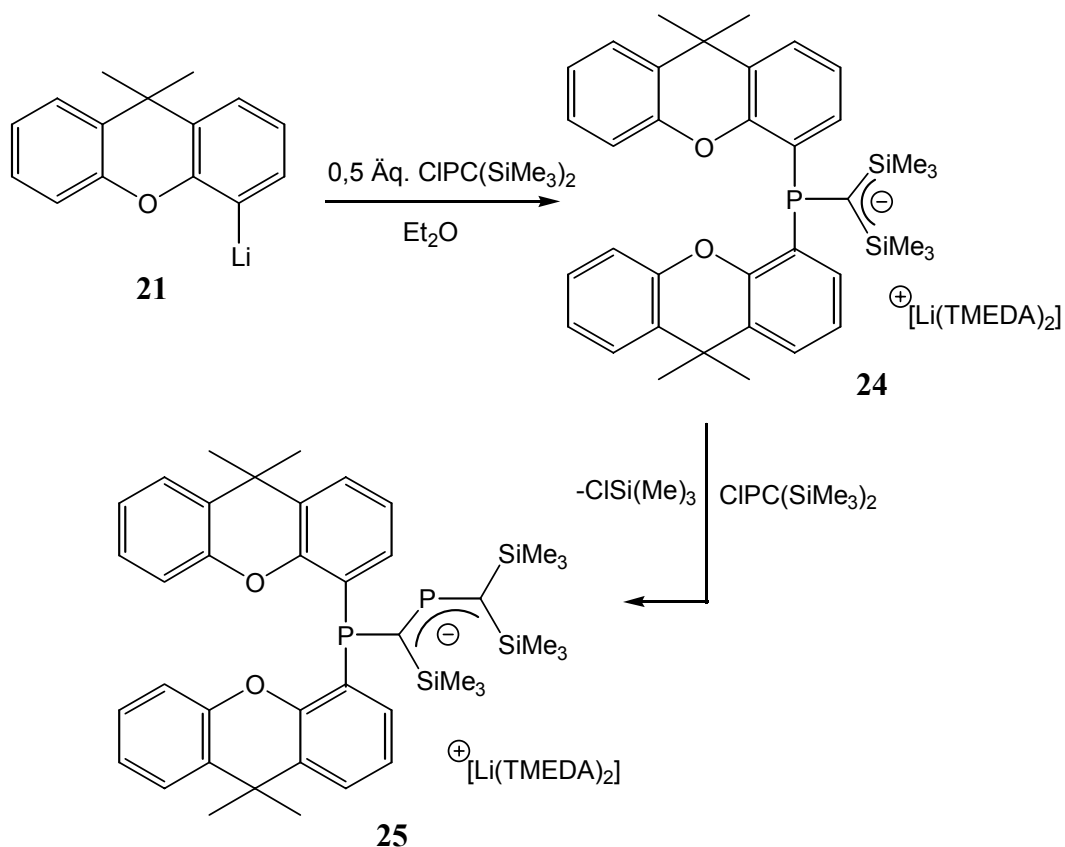


Abb. 8.2.2 Syntheseroute zum 1,2-Diphosphaallylanion **25**.

8.2.3 Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung **25**

Das Salz $[\mathbf{25}]^*[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]$ liegt als Solvens-separiertes Ionenpaar vor und fällt in Form luft- und feuchtigkeitsempfindlicher gelber Kristalle aus Et_2O /-TMEDA an. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2(1)/n$ (No.14). Der kürzeste Kontakt zwischen dem von zwei TMEDA-Molekülen verzerrt tetraedisch koordinierten Lithiumatom und dem P(2)-

8 Phosphamethanide

Atom beträgt 642 pm. Die Atome P(1), C(31), P(2) und C(35) liegen nahezu in einer Ebene und bilden somit ein 4e-3z-p π -System. Dies wird u.a. durch die C(31)-P(2) [172.1(5) pm] und P(2)-C(35)-Abstände [170.9 (5) pm] deutlich, die signifikant kürzer sind als vergleichbare Einfachbindungen.^[57] Die C(35)-Si(2)- bzw. C(35)-Si(3)-Abstände entsprechen mit 183-185 pm den Erwartungswerten für eine derartige Elementkombination.^[136] Das dreifach koordinierte Phosphoratom P(1) weist mit einer Winkelsumme von $\sum\angle(P_1) = 311^\circ$ eine deutliche Pyramidalisierung auf. Die beiden Xanthenylreste bilden wiederum unterschiedliche Konformationen aus. Während der eine Rest eine deutliche *Butterfly*-Struktur des *backbones* aufweist, zeigt der zweite Xanthenylrest eine planare Anordnung auf.

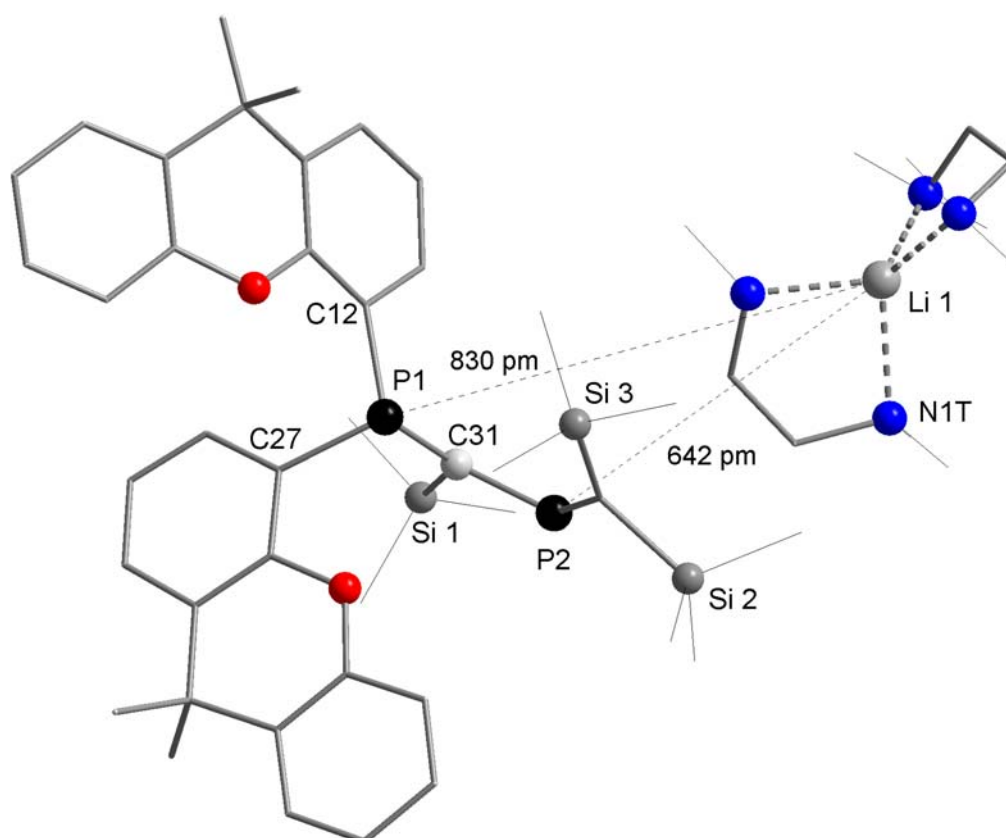


Abb. 8.2.3 Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **25** im Festkörper. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

8 Phosphamethanide

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-C(31)	179.2 (5)	C(12)-P(1)-C(31)	104.8 (2)
C(12)-P(1)	185.1 (5)	C(12)-P(1)-C(27)	102.6 (2)
C(31)-P(2)	172.1 (5)	C(27)-P(1)-C(31)	104.3 (2)
P(2)-C(35)	170.9 (5)	C(31)-P(2)-C(35)	120.8 (3)
C(27)-P(1)	184.1 (5)	P(1)-C(31)-P(2)	123.0 (3)
N(2T)-Li(1)	208.1(12)	P(1)-C(31)-Si(1)	123.5 (3)

Tab. 8.2.3 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **25**.

8.2.4 Zusammenfassung

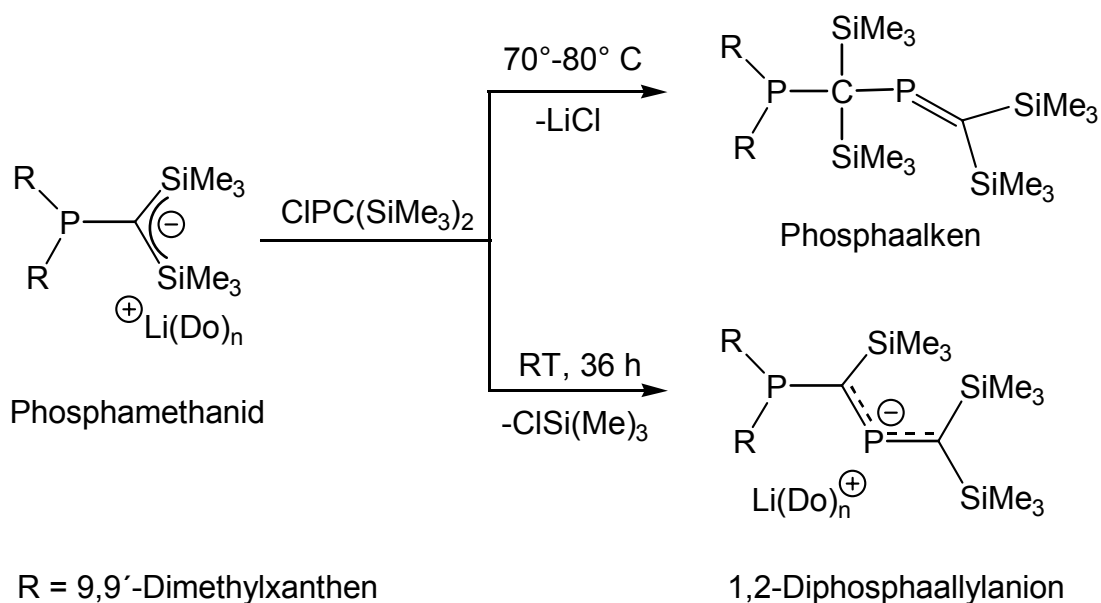


Abb. 8.2.4 Reaktion des Phosphamethanids mit Chlormethylenphosphan unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

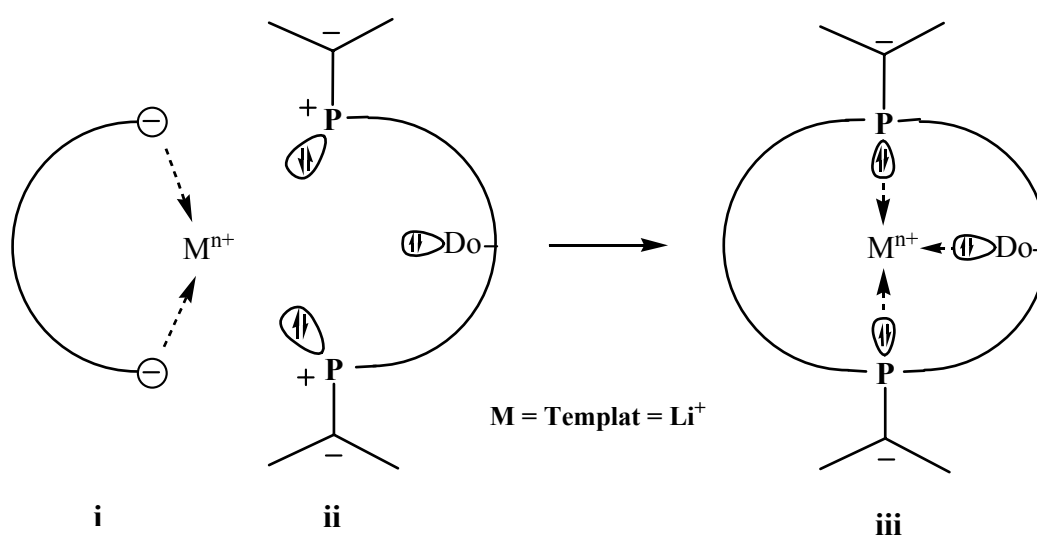
Die Darstellung des 1,2-Diphosphaallylanions **25** gelingt über die Reaktion des Phosphamethanids **24** mit Chlormethylenphosphan. Im ersten Reaktionsschritt wird durch die Umsetzung des Carbanions **21** mit zwei Äquivalenten Chlormethylenphosphan unter LiCl-Elimination das Phosphamethanid **24** *in-situ* dargestellt. Durch die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Chlormethylenphosphan wird anschliessend unter Trimethylsilyl-Eli-

mination die C-P-C Sequenz (4e-3Z) mit einem delokalisierten p(π)-System aufgebaut. Interessanterweise kann diese Reaktion durch die Variation der Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Produktbildung gesteuert werden. Bei höheren Temperaturen bildet sich unter Lithiumchlorid Elimination ein Phosphaalken. (Abb. 8.2.4)

8.3 Synthese von Makrozyklen via Bis(alkyliden)phosphane

Neben der Metallierung CH-azider Phosphane und der Reduktion eines Methylene phosphorans mit nucleofuger Abgangsgruppe durch Alkalimetalle, hat sich die Carbanionen-Addition an elektrophile Alkylidenphosphane als ein vielversprechender Weg zu Phosphamethaniden erwiesen.

Die Anwendung der Alkylidenphosphanroute auf Bis(alkyliden)phosphane, konnte hierbei kürzlich zu einer Strategie der Synthese von Makrozyklen ausgearbeitet werden.^[137] Diese neue Synthesestrategie basiert auf Kupplungsreaktionen zwischen zwei Alkalimetall fixierten carbanionischen Zentren **i**, sowie zwei spezifisch verbrückten elektrophilen Phosphorzentren eines Alkylidenphosphans **ii**. Diese Reaktion führt zu einem Makrozyklus in Form eines Phosphamethanid-Komplexes **iii**. (Schema 8.3)



Schema 8.3 Mechanismus zur Bildung von Makrozyklen

8 Phosphamethanide

Die Anwendung dieser Strategie auf das 9,9'-Dimethylxanthen, d.h. die Reaktion von 4,5-Dilithio-9,9'-Dimethylxanthen **15** mit 4,5-(bis(trimethylsilyl)methylen)-phosphino)-9,9'-dimethylxanthen **16** im Verhältnis 1:1, liefert als Salz den neuen Makrozyklus [**26**]⁻ [Li(DME)₃]⁺ · ½ DME in Form roter Kristalle. Im ³¹P-Spektrum zeigt sich das Phosphamethanid in einer chemischen Verschiebung bei -26 ppm wobei das Resonanzsignal als Folge einer Wechselwirkung mit zwei Phosphoratomen in ein Quartett aufgespalten ist (¹J_{PLi} = 97.9 Hz, ⁷Li = 3.8 ppm, t, ¹J_{PLi} = 92 Hz). Diese Daten entsprechen den kürzlich von Niecke *et al.*^[137] dargestellten makrozyklischen Phosphormethanidkomplexen. Durch Variation der Donoreigenschaften wurde versucht die makrozyklischen Phosphamethanid-Komplexe über einen weiteren Bisfunktionellen Donor miteinander zu verknüpfen. Aufgrund seiner guten Donoreigenschaften wurde hierfür das Tetramethyldiamin (TMEDA) ausgewählt. Die Durchführung der Reaktion erfolgt in analoger Weise, wie die mit DME (Abb. 8.3), wobei das bei der zweifachen Metallierung des 9,9-Dimethylxanthens verwendete TMEDA in einem Überschuß von 3 Äquivalenten eingesetzt wird. Das auf diesem Wege zugängliche Salz [**27**]⁻ [Li(TMEDA)₂]⁺ · ½ TMEDA unterscheidet sich in seinen ³¹P-NMR- bzw. ⁷Li-NMR-Daten (³¹P = 27 ppm, ¹J_{PLi} = 97 Hz, ⁷Li = 3.2 ppm, t, ¹J_{PLi} = 95 Hz) praktisch nicht von dem zuvor genannten Komplex.

Alternativ konnten die Salze **26**, **27** in einer Eintopfreaktion durch Umsetzung des Dilithiumsalzes mit Chloralkylidenphosphan im Verhältnis 2:1 erhalten werden. Auf diesem Reaktionsweg wird durch Zutropfen des Lithiumsalzes zum Alkylidenphosphan zunächst das Bisalkylidenphosphan *in-situ* dargestellt. Der Ringschluss erfolgt anschliessend durch Zugabe eines Überschusses von weiterem Lithiumorganyl. Die *in-situ*-Darstellung ermöglicht jedoch einen direkten Zugang zur Zielverbindung, da eine vorhergehende Isolierung des Bismethylenphosphans entfällt.

8 Phosphamethanide

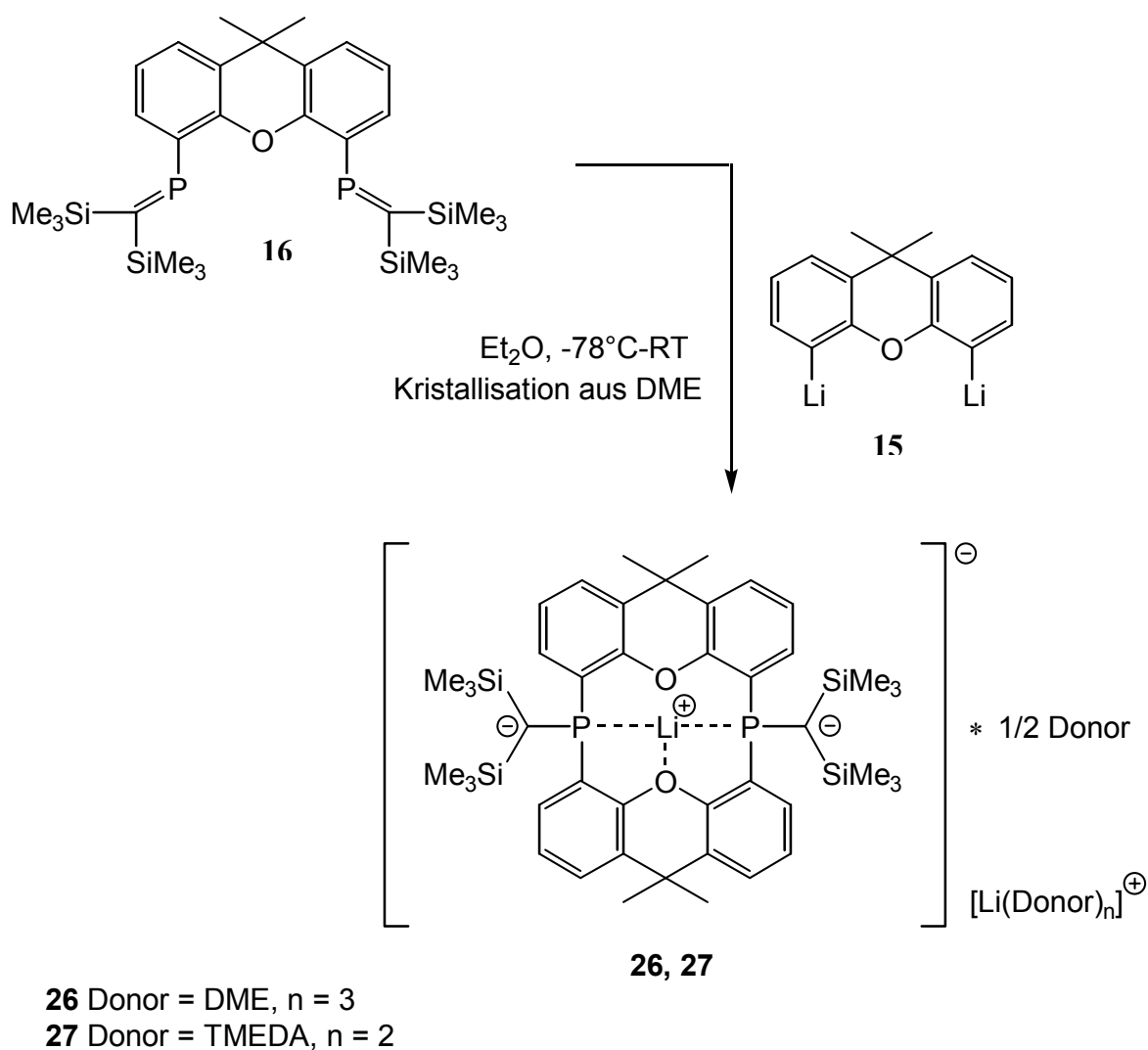


Abb. 8.3 Synthese von $[\mathbf{26}]^- [\text{Li}(\text{DME})_3]^+ \frac{1}{2} \text{DME}$ bzw. $[\mathbf{27}]^- [\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+ \frac{1}{2} \text{TMEDA}$

Die Optimierung dieser Zyklisierungsreaktion gelang auch bei Änderung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Tropfgeschwindigkeit, Metallierungskomponenten) nicht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind Hinweise auf Polymerisations- sowie P-P-Kupplungsreaktionen zu beobachten, die sich durch sehr breite Signale bzw. durch die Dublettstruktur zweier Signalgruppen bei hohem Feld bemerkbar machen.

8.3.1 Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 26 und 27

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nach 4-5 Tagen aus einem Lösungsmittelgemisch aus DME/Toluol (1:2) bei 2 °C erhalten. Das Salz [26]⁻ [Li(DME)₃]⁺ * ½ DME kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n (No.14). Die zentrale Baueinheit eines Makrozyklus liegt in Form eines Lithium-at-Komplexes vor. Zwei derartige Ringsysteme werden durch das DME Molekül zu einer hantelförmigen, dimeren Verbindung verbrückt. Das solvenz-separierte Ionenpaar hat den kürzesten Kontakt zwischen dem Lithiumion Li(2) und dem Methanid-Kohlenstoffatom C(38) (795 pm). Das makrozyklische Bisphosphinmethanid-System koordiniert über die beiden Phosphoratome und einen Sauerstoffatom der 9,9'-Dimethylxantheineinheit, ein Lithiumion. Die vierte Koordinationsstelle wird durch ein Sauerstoffatom des Brückenliganden DME abgesättigt. Als Gegenionen zu den beiden Makrozyklen fungieren zwei Lithiumionen, die ihrerseits von jeweils drei DME Molekülen koordiniert werden. Abbildung. 8.3.1.1 zeigt die monomere Einheit der Verbindung 26. Die beiden 9,9'-Dimethylxantheineinheiten des Monomers stehen mit ca. 95 ° nahezu senkrecht aufeinander und weisen selber eine *Butterfly*-Struktur auf. Die Faltung der Dimethylxanthenringe beträgt jeweils 142° bzw. 124°. Das Lithiumatom ist hierbei durch vier Donoratome (2 Phosphor- und 2 Sauerstoffatome) nahezu trigonal-pyramidal koordiniert. Die P-C Bindungslängen der Phosphamethanid Fragmente sind mit 175- bzw. 177 pm in etwa gleich lang und entsprechen den Werten vergleichbar substituierter Verbindungen.^[138, 139] Der Li-P-Abstand beträgt 245- bzw. 246 pm und liegt damit im typischen Erwartungsbereich in Lithium-Phosphamethaniden.^[140] Eine Wechselwirkung des zentralen Li-Atoms zum gegenüberliegenden O-Atom des zweiten Xanthylenrestes kann ausgeschlossen werden (Li-O: 330 pm). Die Li-O-Bindungen unterscheiden sich mit 195- bzw. 207 pm unwesentlich voneinander. Eine zweifache Koordination durch beide Xanthylen-Sauerstoffatome des Makrozyklus kann durch die gegebene Geometrie am Phosphoratom nicht realisiert werden. Die beiden Phosphoratome haben einen deutlich größeren Abstand voneinander (ca. 430 pm), als in den vorangenannten Verbindungen und weisen wie diese eine pyramidale Geometrie auf ($\sum\angle(P_1) = 315^\circ$ sowie $\sum\angle(P_2) = 312.7^\circ$).

8 Phosphamethanide

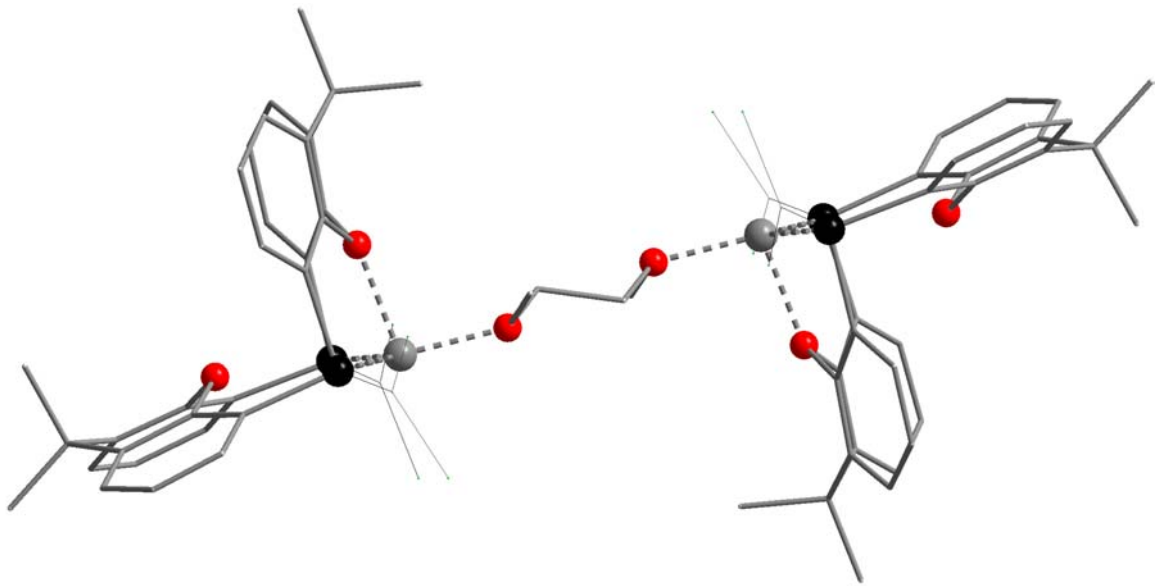


Abb. 8.3.1.1 Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **26** im Festkörper ohne Gegenionen.

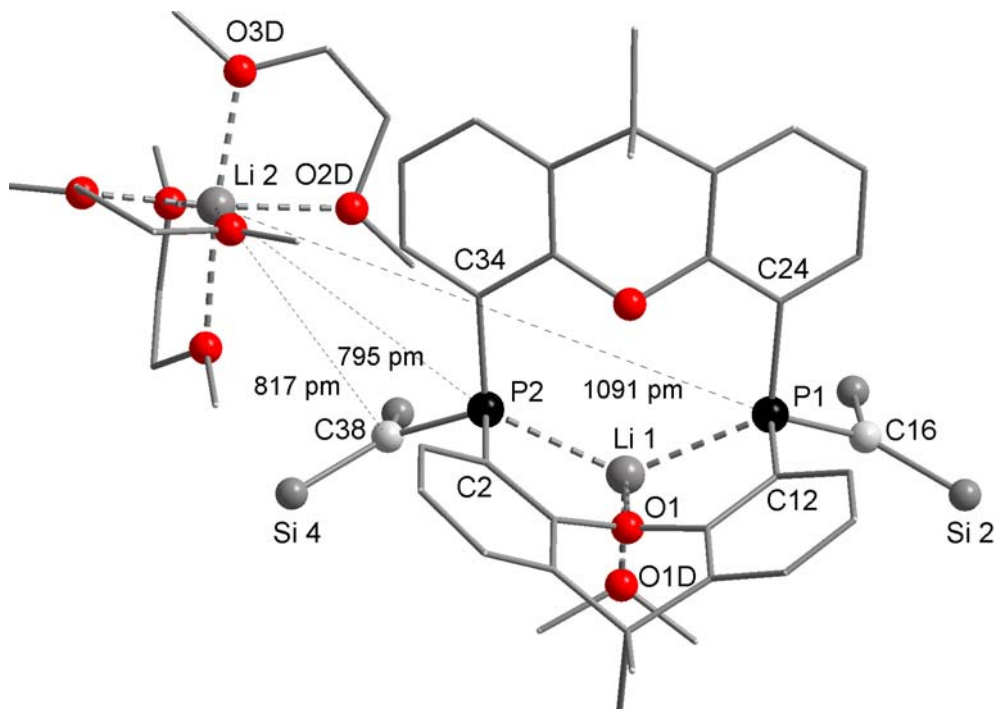


Abb. 8.3.1.2 Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **26** als monomere Einheit.

8 Phosphamethanide

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-Li(1)	246.1 (2)	C(2)-P(2)-Li(1)	94.8 (3)
P(2)-Li(1)	245.5 (2)	C(38)-P(2)-C(34)	109.7 (3)
O(1)D-Li(1)	195.9 (1)	C(38)-P(2)-C(2)	108.9 (3)
O(1)-Li(1)	207.5 (2)	C(24)-P(1)-C(12)	97.2 (3)
P(2)-C(38)	175.2 (7)	C(24)-P(1)-C(16)	109.1 (3)
P(1)-C(16)	177.7 (6)	C(16)-P(1)-C(12)	109.4 (3)
C(24)-P(1)	189.1 (6)	C(34)-P(2)-Li(1)	122.1 (3)
C(34)-P(2)	185.5 (7)	C(24)-P(1)-Li(1)	121.0 (3)
O(2)-Li(1)	330.2		

Bindungswinkel am zentralen Lithiumatom [°]	
P(2)-Li(1)-O(1)D	118.3 (5)
P(2)-Li(1)-O(1)	84.2 (4)
P(2)-Li(1)-P(1)	123.0 (4)
O(1)D-Li(1)-O(1)	97.6 (5)
O(1)D-Li(1)-P(1)	118.4 (5)

Tab. 8.3.1 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **26**.

In Analogie zur Verbindung **26** kristallisiert das Salz $[\mathbf{27}]^+ [\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+ \cdot \frac{1}{2} \text{TMEDA}$ ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe, ($P2_1/n$ No. 14). Bei -5°C konnte **27** in Form roter nadelförmiger Kristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist nahezu nahezu mit der Verbindung **26** identisch. Das Lithiumatom ist von den Donor-Atomen (Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff) nahezu trigonal-pyramidal koordiniert. Vergleichbar zu Verbindung **26** sind die P-C-Bindungsabstände mit 175 pm gleich lang und entsprechen einer typischen P-C-Methanidbindung. In Bezug auf ihre Länge zeigen die Li-P- (245 pm) sowie Li-N- (208 pm) Bindungsabstände keine Auffälligkeiten. In Abbildung. 8.3.1.3. ist nochmals der zur Verbindung **26** analoge Makrozyklus, sowie die Überbrückung durch ein TMEDA-Molekül zu sehen. Die Konformation des Ringsystems lässt sich ebenfalls als einen gefalteten Makrozyklus beschreiben. Der kürzeste Kontakt zwischen Li(2) und dem Methanid-Kohlenstoffatom C(38) beträgt 826 pm. Die zwei Lithiumatome werden jeweils als Gegenionen von zwei TMEDA-Einheiten tetraedisch komplexiert. Der PP-Abstand beträgt 440 pm. Dieser entspricht wiederum dem der Ver-

8 Phosphamethanide

bindung **26** und fällt im Vergleich zu den bekannten intermolekularen PP-Abständen innerhalb der Xanthenylgruppe ebenfalls größer aus. Aus den Winkelsummen der Phosphorzentren ($\sum \angle(P_1) = 315^\circ$ sowie $\sum \angle(P_2) = 313^\circ$) ist zugleich die deutliche Pyramidalisierung dieser Zentren zu beobachten. Tabelle 8.3.2 zeigt die repräsentativen Bindungslängen sowie- abstände der Verbindung **27**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(2)-P(1)	ca. 439.2		
P(1)-C(12)	185.6 (3)	C(2)-P(2)-C(34)	95.3 (2)
P(2)-C(2)	185.1 (3)	C(2)-P(2)-C(38)	109.2 (2)
P(2)-C(34)	187.7 (3)	C(38)-P(2)-C(34)	110.4 (2)
P(1)-C(24)	187.1 (3)	C(12)-P(1)-C(24)	93.3 (2)
P(1)-C(16)	175.4 (3)	C(12)-P(1)-C(16)	109.4 (2)
P(2)-C(38)	175.5 (3)	C(16)-P(1)-C(24)	110.3 (2)
N(2)D-Li(2)	211.6 (6)	C(1)-O(1)-Li(1)	120.4 (2)
P(1)-Li(1)	245.8 (4)	C(16)-P(1)-Li(1)	123.4 (2)
P(2)-Li(1)	246.4 (4)	C(38)-P(2)-Li(2)	123.2 (2)
O(1)-Li(1)	206.5 (5)	C(2)-P(2)-Li(1)	93.6 (2)
N(1)D-Li(1)	208.8 (5)		

Bindungswinkel am zentralen Lithiumatom Li(1) [°]	
P(1)-Li(1)-N(1)D	114.1 (2)
P(1)-Li(1)-P(2)	126.4 (2)
P(2)-Li(1)-O(1)	84.2 (2)
P(1)-Li(1)-O(1)	85.5 (2)
N(1)D-Li(1)-P(2)	119.6 (2)

Tab. 8.3.2 *Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung 27.*

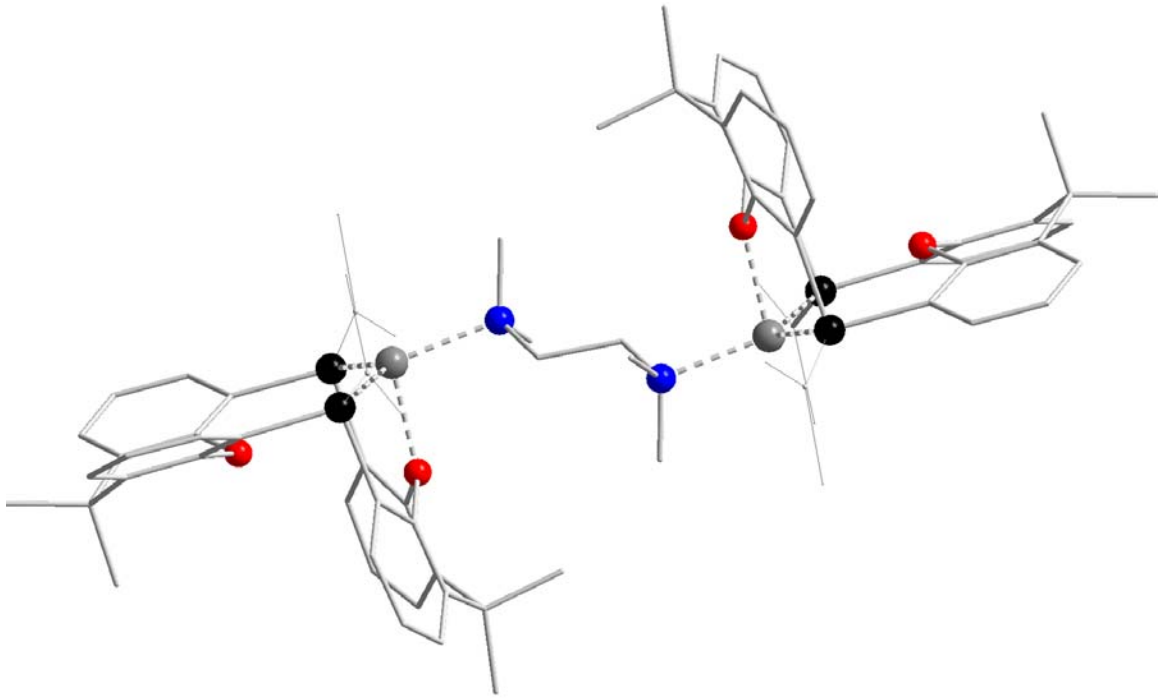


Abb. 8.3.1.3 Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur von **27** im Festkörper ohne Gegenionen.

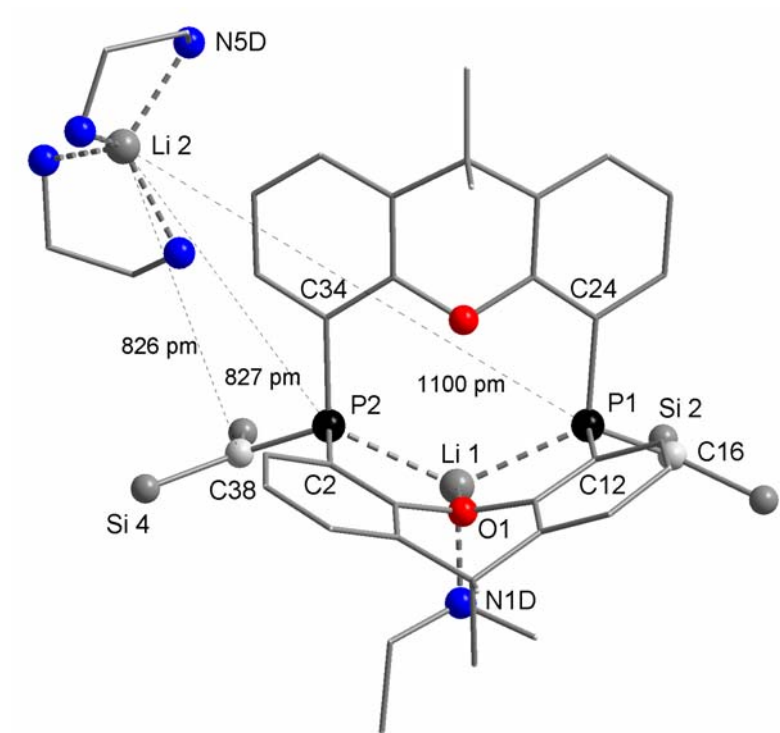


Abb. 8.3.1.4 Darstellung der Molekülstruktur von **27** als monomere Einheit.

9 Reaktionen des Diphenylethers

9.1 Einleitung

Nach der erfolgreichen Synthese des *At*-Komplexes mit zwei 9,9-Dimethylxanthenyl-Backbones (**26,27**), das als ein semi-rigides System angesehen werden kann,^[141, 142] galt das Interesse dem Diphenylether, um ein entsprechendes Ringsystem aufzubauen.^[143, 144] Gelänge die zweifache Einführung einer Alkylideneinheit an den Diphenylether, so hätte man einen weiteren tripodalen Liganden zu Verfügung, der sich gegenüber dem des 9,9'-Dimethylxanthen durch eine hohe Flexibilität auszeichnen würde.^[145] (Abb. 9.1)

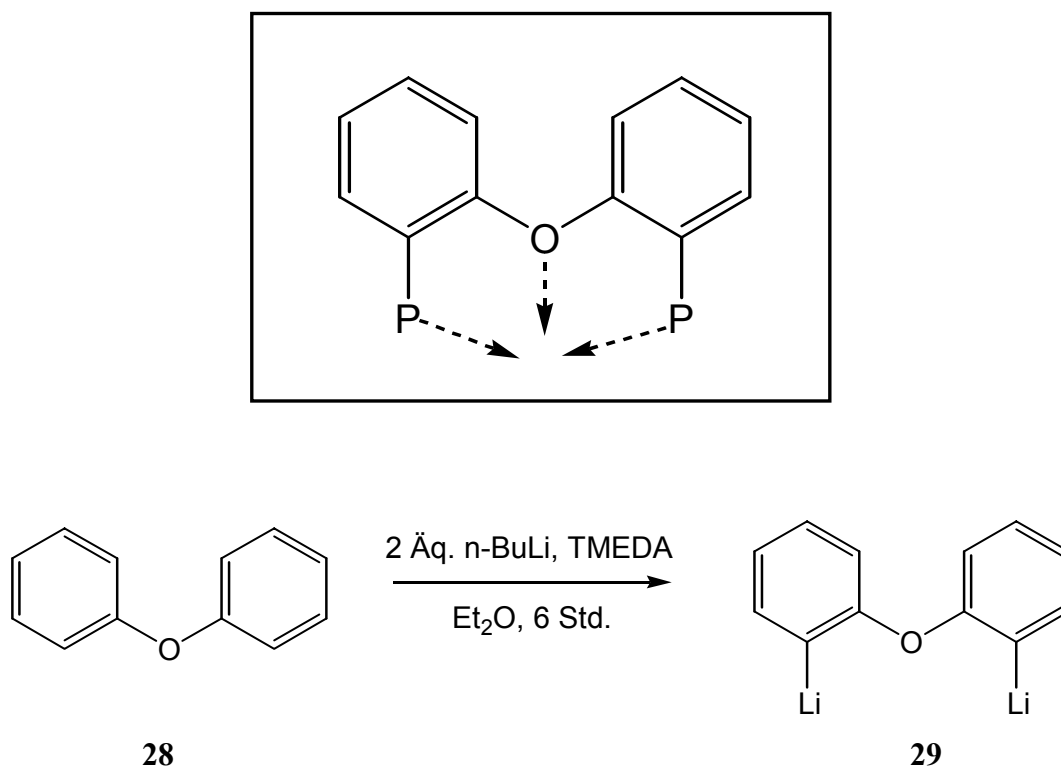


Abb. 9.1 Metallierung des Diphenylethers zu 2,2'-Dilithiodiphenylether

Die Umsetzung von **28** mit 2 Äquivalenten *n*-Buli und TMEDA, führt zur einer quantitativen Metallierung an der gewünschten 2,2'-Positionen **29**^[146]. Durch diesen einfachen Zugang besteht die Möglichkeit, Untersuchungen am Abstand der zwei Phosphorzentren

durchzuführen, die entsprechend dem Xanthenyl-Backbone, den *Bite-Angle*, näher illustriert.^[145] (Abb. 9.1.1)

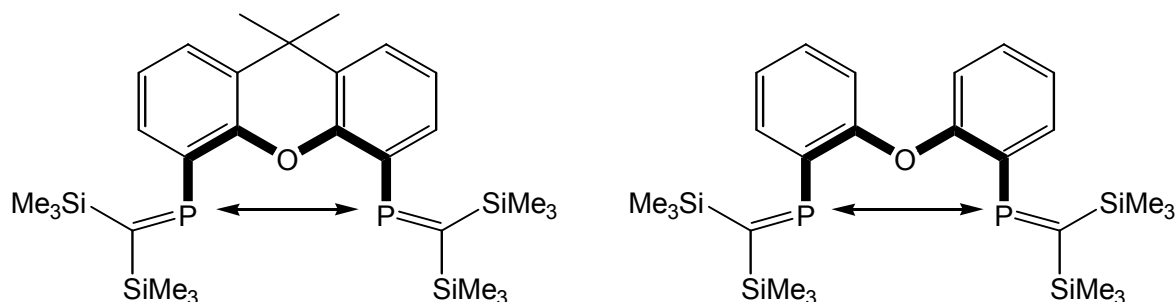


Abb. 9.1.1. *Bite-Angle's* tripodaler Bisalkylidenphosphane

9.1.1 Reaktion von 2,2'-Dilithiodiphenylether mit Chlormethylenphosphan

Die Reaktion des 2,2'-Dilithiodiphenylethers mit zwei Äquivalenten Chlormethylenphosphan zur Einführung von zwei Phosphaalkengruppen führt nicht zu dem gewünschten Produkt **29a**. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion zeigt neben dem Signal von $\text{CIPC}(\text{Tms})_2$ ein weiteres und zwar im Hochfeldbereich, bei -19.5 ppm. Dies spricht für die Bildung eines dreifach koordinierten Phosphanfragments, anstelle eines Alkylidenphosphans. Die ^{31}P -(^{13}C , ^1H)-NMR-spektroskopische Analyse an der isolierten Verbindung ist in Übereinstimmung mit der Bildung eines tricyclischen Phosphinomethanids **30**. (vgl. *Exp. Teil, Kap. 12*)

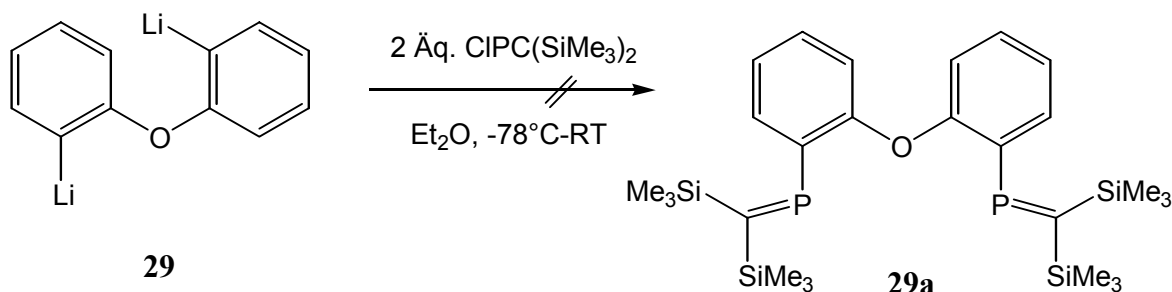


Abb. 9.1.1.1 *Syntheseroute zum Bisalkylidenphosphan substituierten Diphenylether.*

9 Reaktionen des Diphenylethers

Eine plausible Erklärung für die Bildung dieser Spezies ist in der freien Rotation der Phenylgruppen um das Sauerstoffatom zu sehen. So unterliegt das primär gebildete reaktive Intermediat **29b** einer intermolekularen Substitutionsreaktion, die zur Bildung des tricyklischen Methanidsystems führt.^[124] (Abb. 9.1.1.2)

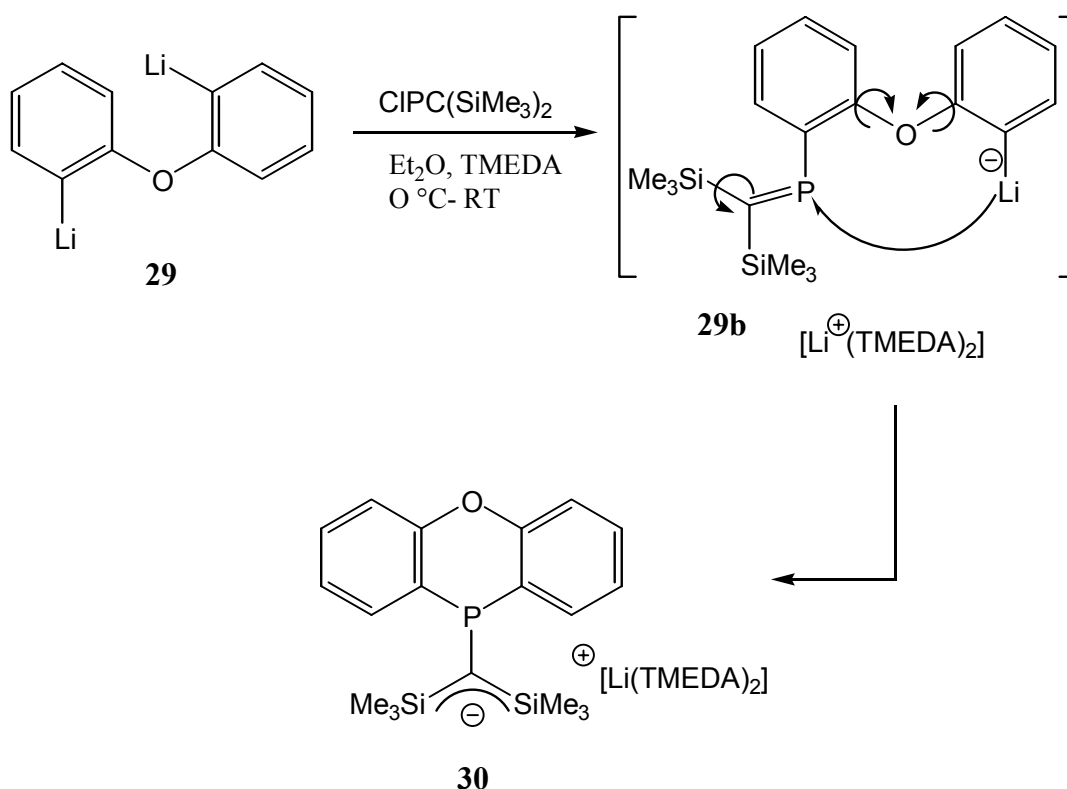


Abb. 9.1.1.2 Bildung des Phosphamethanids **30** aus der Reaktion von **29** mit Chlor-methylenphosphan.

Der Phosphorheterozyklus, der aus dieser Reaktion hervorgeht, ist das 10-Phenoxiphosphan, das in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden soll.

9.1.2 Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung $[\mathbf{30}]^*[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$

Das Lithiumsalz, $[\mathbf{30}]^*[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$, lässt sich in Form von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen gelben prismenförmigen Kristallen aus einem Lösungsmittelgemisch von

Diethylether/TMEDA (Verh. 1:1) isolieren. Im Kristall liegt $[30]^+[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$ als diskretes Anion vor (Abb. 9.1.2.1).

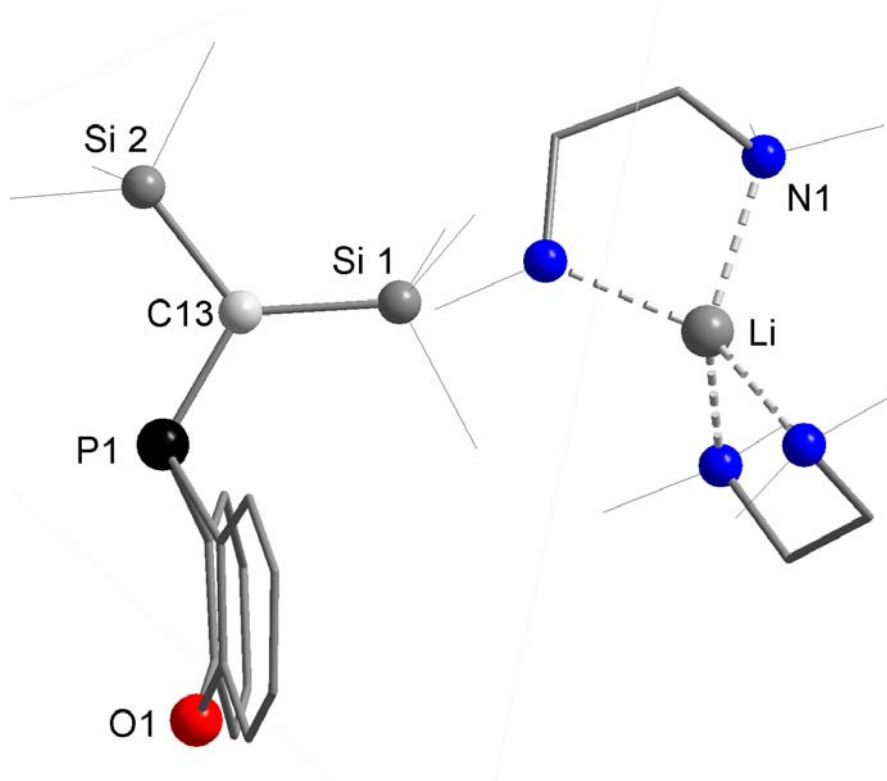


Abb. 9.1.2.1 Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur des Salzes $[30]^+[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$ im Festkörper.

Der kürzeste Kontakt zwischen dem von zwei TMEDA-Molekülen verzerrt tetraedisch koordiniertem Lithium- und dem Phosphoratom beträgt 816 pm. Der Abstand zwischen dem Methanidkohlenstoffatom (Winkelsumme an C(13): 359.8 °) und dem Lithiumion mit 745 pm untermauert diese Interpretation. Die Geometrie am Phosphoratom ist mit $\sum\angle(\text{P}_1) = 315^\circ$ trigonal-pyramidal, wobei der endozyklische Winkel (C(12)-P(1)-C(1)) mit 94° deutlich spitzer ausfällt als die übrigen beiden Winkel. Die Bindungslängen Li-N(1){N(2), N(3), N(4)} sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit 213 pm gleich lang. Die N-Li-N-Bindungswinkel sind dagegen paarweise signifikant unterschiedlich (88° bzw. 123°), wobei die Chelatanordnung die kleineren Winkel ausbildet. Das Phenoxiphosphangerüst zeigt eine für das Xanthen-Backbone in **18**, **19** vergleichbare *Butterfly*-Struktur, die sich mit Faltungswinkeln von 153° (C(5)-O(1)-C(8)), sowie 137° C(2)-P(1)-C(11) bezüglich

9 Reaktionen des Diphenylethers

der P-O-Achse deutlich macht. Die exocyclische P-C-Bindungslänge entspricht mit 173 pm, typischen Werten von Phosphamethaniden.^[123, 126, 147, 148] (Tab. 9.1.2)

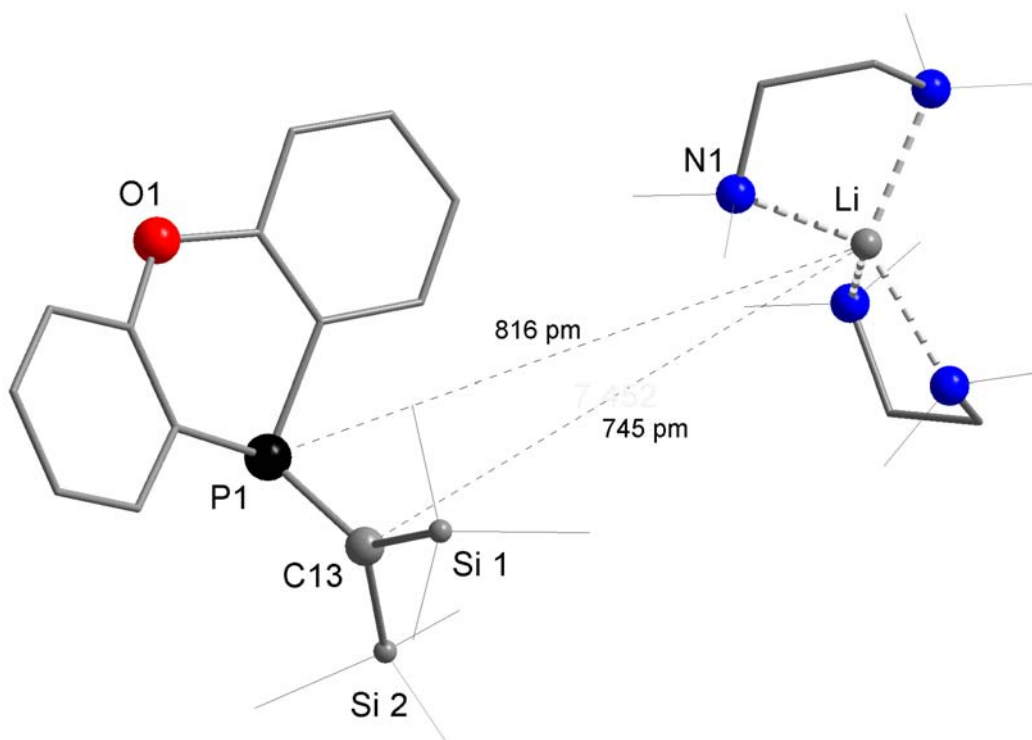


Abb. 9.1.2.2 Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur des Salzes $[30] \cdot [Li^+(TMEDA)_2]$ im Festkörper.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
N(2)-Li(1)	213.5 (7)	N(3)-Li(1)-N(4)	88.8 (2)
C(13)-Si(1)	181.0 (3)	N(4)-Li(1)-N(1)	123.3 (3)
P(1)-C(13)	173.9 (3)	C(12)-P(1)-C(13)	110.5 (2)
C(1)-P(1)	183.0 (3)	C(13)-P(1)-C(1)	111.4 (2)
d [Li-P(1)]	816	C(12)-P(1)-C(1)	94.6 (2)
d [Li-C(13)]	745	P(1)-C(13)-Si(1)	123.6 (3)
		Si(1)-C(13)-Si(2)	124.5 (2)
		Si(2)-C(13)-P(1)	111.7 (2)

Tab. 9.1.2 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von $[30] \cdot [Li^+(TMEDA)_2]$

9.1.3 Reaktion von 2,2'-Dilithiodiphenylether mit Bis(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan und anschließender Metallierung

Das Salz $[30]^+[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$ konnte ebenfalls auf einem alternativen Syntheseweg dargestellt werden (Abb. 9.1.3). Ausgehend von dem Dilithiumsalz des Diphenylethers **29** wurde durch Umsetzung mit Bis-(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan unter Ringschluß der trizyklische Phosphorheterozyklus **31** dargestellt. Nach destillativer Reinigung erfolgte die Abstraktion des Wasserstoffatoms in $\text{Et}_2\text{O}/\text{TMEDA}$ (Verh. 1:1) mit einem Äquivalent $n\text{-MeLi}$. Hierbei fällt $[30]^+[\text{Li}^+(\text{TMEDA})_2]$ in Form gelber Kristalle aus. Die ^{31}P - sowie ^7Li -NMR-spektroskopischen Daten belegen mit $\delta = -19.2$ und 1.9 ppm die Existenz des gewünschten Produkts. Die Anzahl der aromatischen Wasserstoffatome sowie der trimethylsilyl-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (8H:18H) sind mit dem der Verbindung **31** identisch. Versuche, den Trizyklus **31** zu kristallisieren blieben ohne Erfolg. Es wurden daher Versuche zu einer Komplexierung von **31** mit Lewis-Säuren, wie z.B. AlMe_3 ,^[149, 150] BH_3 ^[151] und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unternommen, um auf diese Wege zu kristallinen Derivaten zu gelangen.

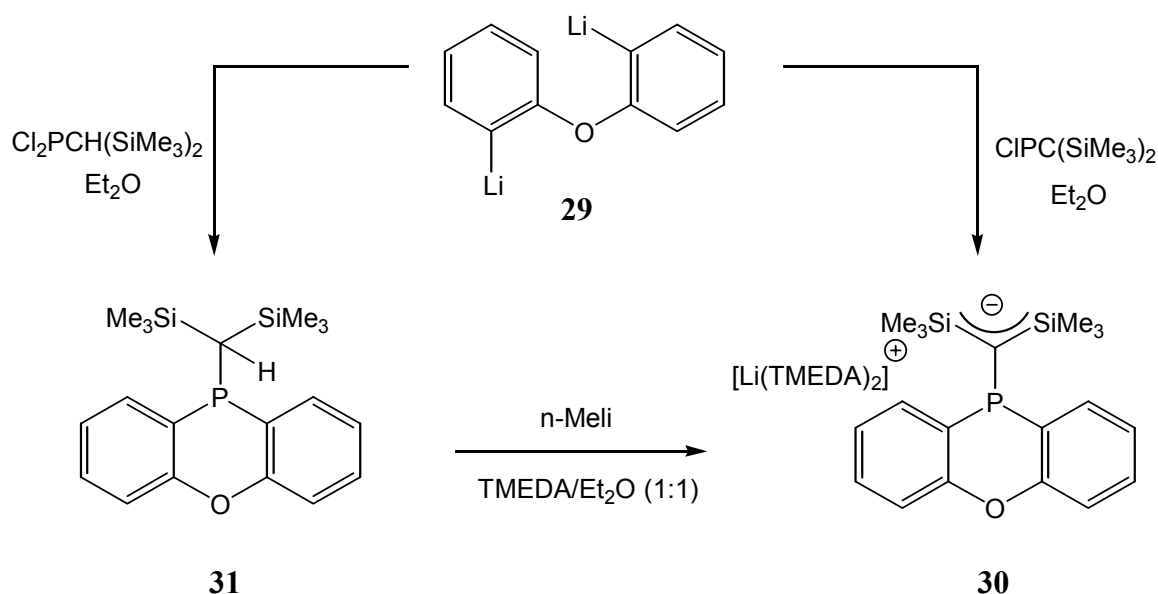


Abb. 9.1.3. Reaktionswege zum Phenoxiphosphamethanid **31**.

9.1.4 Komplexierungsreaktionen von **31** mit AlMe_3 , BH_3 und $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Sowohl die Reaktionen von **31** mit den Lewis-Säuren AlMe_3 und BH_3 als auch die Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ verliefen problemlos zu den entsprechenden Koordinationsverbindungen **32-34**, die in kristaliner Form erhalten werden konnten. (Abb. 9.1.4).

Im Vergleich zum ^{31}P -NMR-Spektrum von **31** ($\delta = 51$ ppm) zeigt das koordinierte Phosphoratom ein Signal bei höherem Feld, $\delta^{31}\text{P} = -43.1$ (**34**), -10.9 (**33**), -8.9 (**32**) ppm.

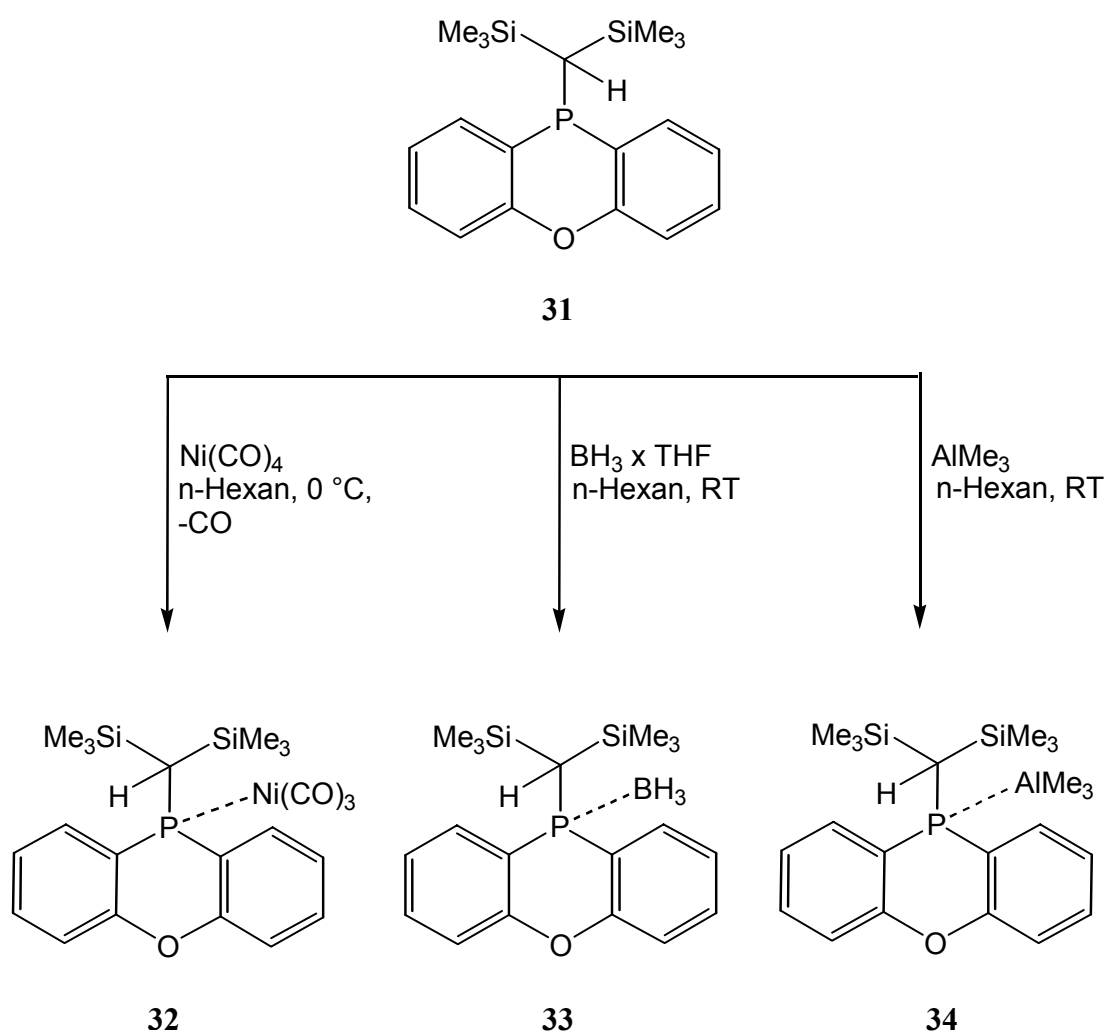


Abb. 9.1.4 Koordinationsverbindungen **32-34** des Bis(trimethylsilyl)methyl-phenoxiphosphans **31**.

9.1.5 Festkörperstrukturen der Koordinationsverbindungen 32-34 des 9-[Bis-trimethylsilyl)-methyl]-phenoxiphosphans 31

Die Abbildungen 9.1.5.1-9.1.5.3 zeigen die reduzierten Molekülstrukturplots sowie die repräsentativen Strukturparameter der Verbindungen 32-34. Allen Koordinationsverbindungen gemeinsam ist die *Butterfly*-Konformation des Phenoxiphosphangerüsts. Die beobachteten Abweichungen sind unterschiedlich ausgeprägt (s. folg. Abbildungen). Sterische Effekte haben offensichtlich keinen entscheidenden Einfluß auf die Konformation des Phenoxiphosphangerüsts, da sowohl BH_3 als auch größere $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexliganden zu einem abgewinkelten „backbone“ führen. Eine Erklärung für die unterschiedliche Faltung des Heterozyklus ist daher möglicherweise bei den elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Liganden zu suchen. Hierbei fällt auf, dass der endocyclische Winkel am Phosphoratom, in der Reihe 34>33>32 zunehmend spitzer wird ($99^\circ > 96^\circ > 94^\circ$). Folglich nimmt auch die Winkelsumme am Phosphorzentrum von 314° auf 300° ab.

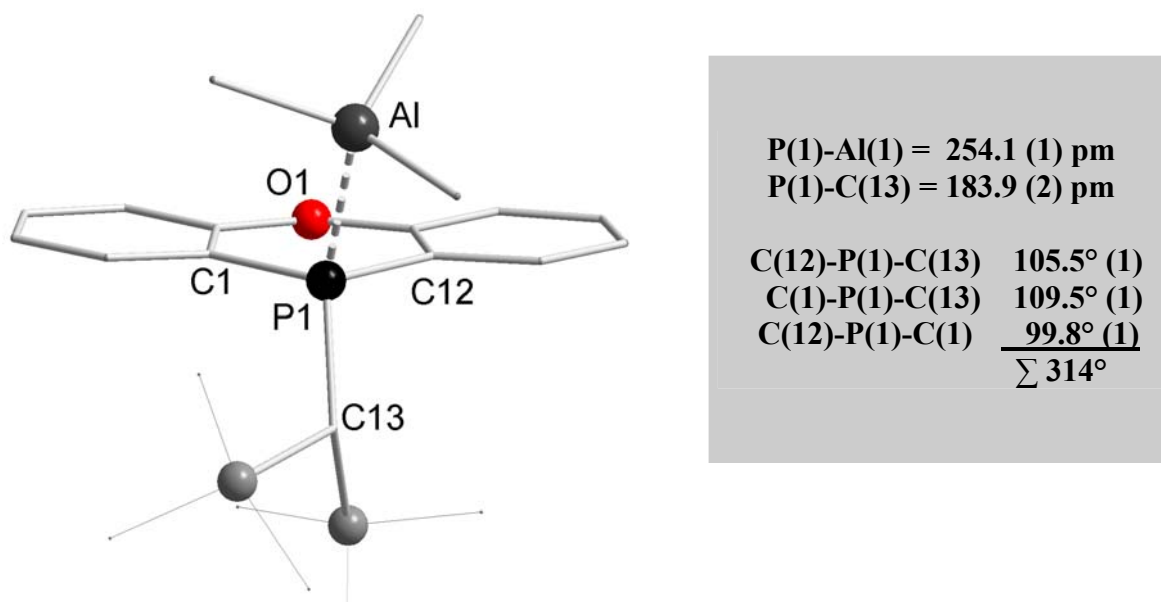
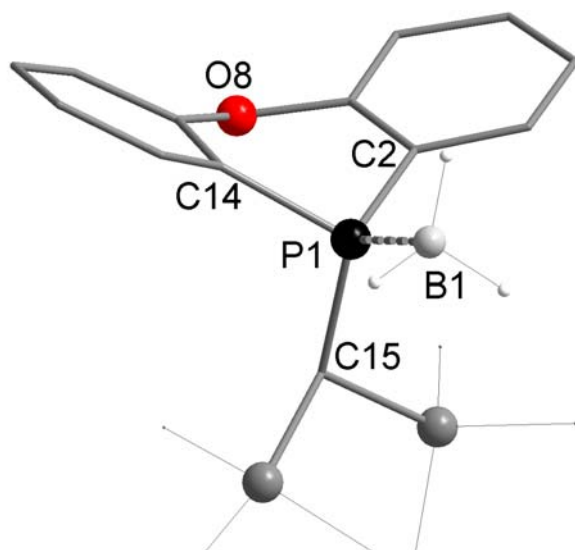


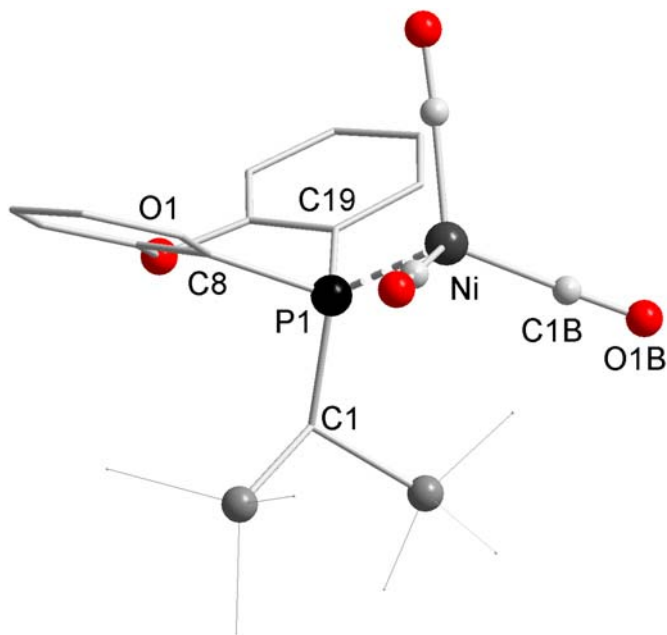
Abb. 9.1.5.1 Reduzierter Strukturplot von 34 sowie repräsentative Strukturdaten. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.



P(1)-B(1) = 191.9 (2) pm
P(1)-C(15) = 180.8 (2) pm

C(14)-P(1)-C(15) 106.2° (2)
C(2)-P(1)-C(15) 108.2° (1)
C(2)-P(1)-C(14) 96.6° (1)
Σ 310°

Abb. 9.1.5.2 Reduzierter Strukturplot von **33** sowie repräsentative Strukturdaten. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.



P(1)-Ni(1) = 224.2 (1) pm
P(1)-C(1) = 185.7 (1) pm

C(8)-P(1)-C(1) 103.0° (1)
C(19)-P(1)-C(1) 103.5° (1)
C(8)-P(1)-C(19) 94.9° (1)
Σ 300°

Abb. 9.1.5.3 Reduzierter Strukturplot von **32** sowie repräsentative Strukturdaten. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Die größeren Winkel im Falle der Lewis-Säure/Base-Addukte **33**, **34** können für eine starke Donor-Akzeptor Wechselwirkung zurück geführt werden, während bei dem Ni(CO)₃-Komplex erwartungsgemäß nur ein geringer Ladungstransfer zu erwarten ist.^[152] Bei der Verbindung **32** bilden die drei Carbonylgruppen und das Phosphoratom eine verzerrt tetraedische Geometrie für das Nickelatom. Die CO-Liganden sind leicht zum Phosphor hin abgewinkelt (P-Ni-CO: 107.6°) und die mittlere P-Ni-Bindungslänge ist mit 224 pm deutlich länger als in bekannten Ni(CO)₃-Phosphankomplexen.^[153, 154]

9.1.6 Reaktion des Bis(trimethylsilyl)methanido-phenoxyphosphan TMEDA Komplexes mit Chlormethylenphosphan zum 2,4-Diphosphabut-1-en 40

Die Reaktionsvielfalt der Phosphamethanide ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten.^[138, 155-163] Im Fall der Umsetzung des Bis(trimethylsilyl)methanido-Phenoxyphosphan-TMEDA-Komplexes **30** mit Chlormethylenphosphan (Toluol, 70°-90 °C) verläuft die Reaktion unter Farbvertiefung von gelb nach rot zum 2,4-Diphosphabut-1-en (*Abb. 9.1.6*). Dieses Produkt konnte aus der Lösung nach Abtrennung des Lithiumchlorids und Kristallisation aus der Mutterlösung, in reiner Form isoliert werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum von Verbindung **35** beobachtet man erwartungsgemäß ein stark entschirmtes ³¹P-Signal (δ = 400 ppm), während der Phosphanphosphor im Hochfeldbereich (δ = 44.1 ppm) detektiert wird. Der kleine Betrag der ²J_{PP}-Kopplung von 6.1 Hz spricht für eine anti-Stellung der "lonepairs" beider Phosphoratome zueinander.^[164] Wie bei vielen Alkylidenphosphanen lässt sich auch bei der Verbindung **35** das Methylenkohlenstoffatom im ¹³C-NMR-Spektrum durch die unmittelbare Nähe zum Phosphoratom mit 177.1 ppm und einer Kopplungskonstante ¹J_{CP} = 78 Hz, (-P=C), in Form einer Dublett Signalaufspaltung detektieren.^[165, 166]

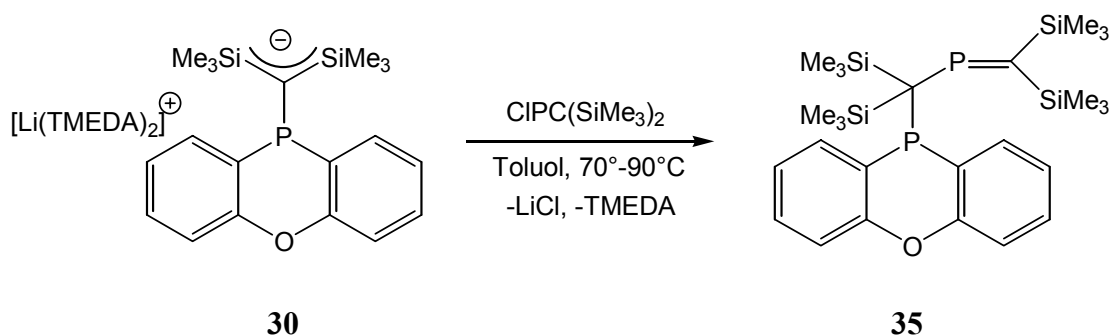


Abb. 9.1.6 Reaktion des Bis(trimethylsilyl)methanido-phenoxyphosphan TMEDA-Komplexes **30** zum 2,4-Diphosphabut-1-en **35**

9.1.7 Festkörperstruktur von Verbindung **35**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nach Abtrennung des Lithiumchlorids aus der Mutterlauge bei -2°C erhalten werden.

Die Verbindung **35** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ (No. 29). Abbildung 9.1.7 zeigt die Molekülstruktur von **35** im Festkörper. In Tabelle 9.1.7 sind die zugehörigen Bindungslängen und- winkel des 2,4-Diphosphabut-1-en **35** aufgeführt.

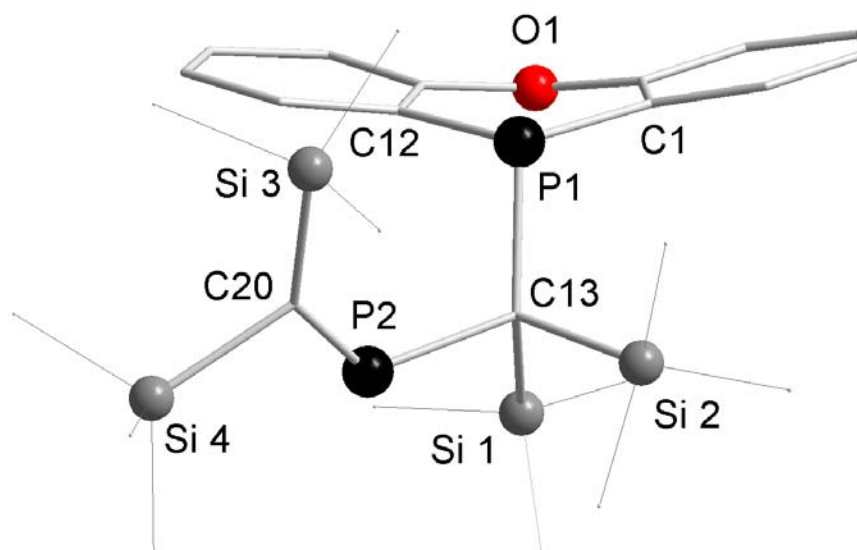


Abb. 9.1.7 Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur des 2,4-Diphosphabut-1-en **35**

9 Reaktionen des Diphenylethers

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P(1)-C(13)	190.2 (8)	C(1)-P(1)-C(12)	97.2 (4)
C(13)-P(2)	188.4 (9)	P(1)-C(13)-P(2)	112.7 (4)
P(2)-C(20)	167.6 (9)	C(13)-P(2)-C(20)	124.2 (4)
C(13)-Si(1)	192.8 (9)	Tors.: C(12)-P(1)-C(13)-P(2)	-65.0 (5)
C(13)-Si(2)	193.8 (9)	Tors.: C(12)-P(1)-C(13)-Si(1)	49.9 (6)
		Tors.: C(12)-P(1)-C(13)-Si(1)	178.3 (6)

Tab. 9.1.7 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **35**.

Das heterozyklische Phenoxiphosphangerüst zeigt auch hier die für diesen Verbindungstyp charakteristische Konformation. Das Phosphoratom des Phenoxiphosphans zeigt mit 308° die erwartete Pyramidalisierung. Die P(1)-C(13) Bindungslänge ist mit 190 pm signifikant länger als die Summe der Kovalenzradien (187 pm) für diese Elementkombination. Dies gilt ebenfalls für die P(2)-C(13)-Bindungslänge, die mit 188 pm aus dem Rahmen fällt. Dieser Befund ist in Zusammenhang mit den langen C(13)-Si(1) bzw. Si(2)-Abstand, als eine sterische Überladung des C(1)-Atoms zu interpretieren (Mittelwert für P(sp²)-C(sp³) Bindungsabstände = 184 pm). Im Gegensatz dazu entspricht der P(2)-C(20)-Abstand mit 167 pm charakteristischen P=C-Doppelbindungssystemen.^[4] Eine vergleichbare Bindungssituation wird ebenfalls für das Phosphan (Ph₂P-CHTms₂) beobachtet.^[99]

9.1.8 Synthese und Derivatisierung von 2,2'-Dilithiodiphenylether **29**

Ausgehend von dem durch die Reaktion von **29** mit Diethylaminodichlorphosphan (Cl₂P-NEt₂) zugänglichen 9-Diethylaminophenoxiphosphan **36**, sollte versucht werden, dieses über eine Metallierung in 4,5-Position und anschließender Reaktion mit Chlormethylenphosphan (CIPC(Tms)₂) in das Bisalkylidenphosphan **36a** zu überführen. Die Metallierung des tricyclischen Aminophosphans **36** und nachfolgender Umsetzung mit Chlormethylenphosphan (CIP=C(Tms)₂) konnte auch nach Variation der Reaktionsbedingung (Lösungsmittel, Temperatur etc.) nicht erfolgreich geführt werden. Neben einem Hauptsignal, das

9 Reaktionen des Diphenylethers

im Hochfeldbereich des ^{31}P -NMR-Spektrums ($\delta = 355$ ppm) zu beobachten war, konnten eine Vielzahl an Signalen detektiert werden, die auf ein unübersichtlichen Verlauf der Reaktion hinweisen. Erfolgreich war hingegen die Derivatisierung der Verbindung **36**. So gelingt in Gegenwart von Chlorwasserstoff in glatter Reaktion ein NEt_2/Cl -Austausch zum zyklischen Chlorphosphan **37**. Bei der Reaktion mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wurde die Bildung des Mono- **38** und Diphosphan-Komplexes **39** beobachtet. Abbildung 9.1.8 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen des 9-(Diethylamino)-Phenoxiphosphans **36** sowie deren Folgeprodukte.

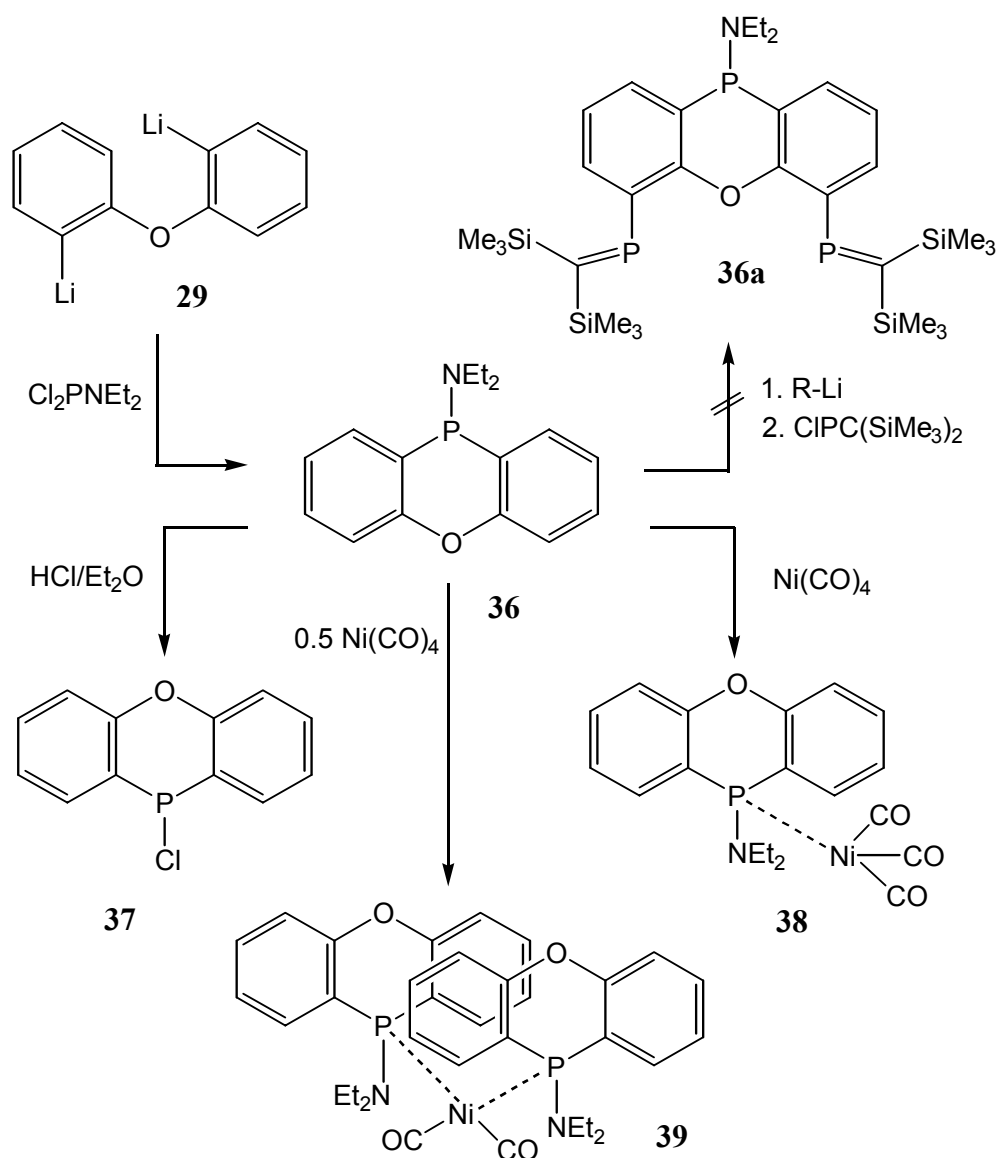


Abb. 9.1.8 Reaktionen des Bis-(diethylamino)-phenoxiphosphans **36**

9.1.9 Diskussion der Festkörperstruktur von Verbindung 39

Die Röntgenstrukturanalytische Charakterisierung des Bis(Diethylamino-Phenoxiphosphan)-Nickeldicarbonyls **39** konnte erfolgreich durchgeführt werden. In Form von farblosen rhombischen Kristallen wurde Verbindung **39** isoliert. Durch eine quantitative Umsetzung war es möglich, das Nickeltetracarbonyl mit dem Phosphorheterozyklus im Verhältnis 1:2 zur Reaktion zu bringen. In dem Komplex sind zwei dieser Liganden nahezu parallel zueinander angeordnet und verzerrt tetradisch über das Ni(CO)₂-Fragment verbrückt. Die beiden tricyclischen Liganden sind nicht deckungsgleich zueinander, sondern leicht versetzt und zeigen auch in dieser Verbindung eine leichte *Butterfly*-Konformation. Die hieraus resultierenden interatomaren Abstände der beiden Phosphorzentren P(2)-P(3) sowie der zwei Sauerstoffatome O(2)-O(3) betragen 339- bzw. 353 pm. Die Ni-P-Bindungsabstände liegen mit 218- bzw. 219 pm im Erwartungsbereich für derartige Elementkombinationen.^[99, 167] (Abb. 9.1.9.1)

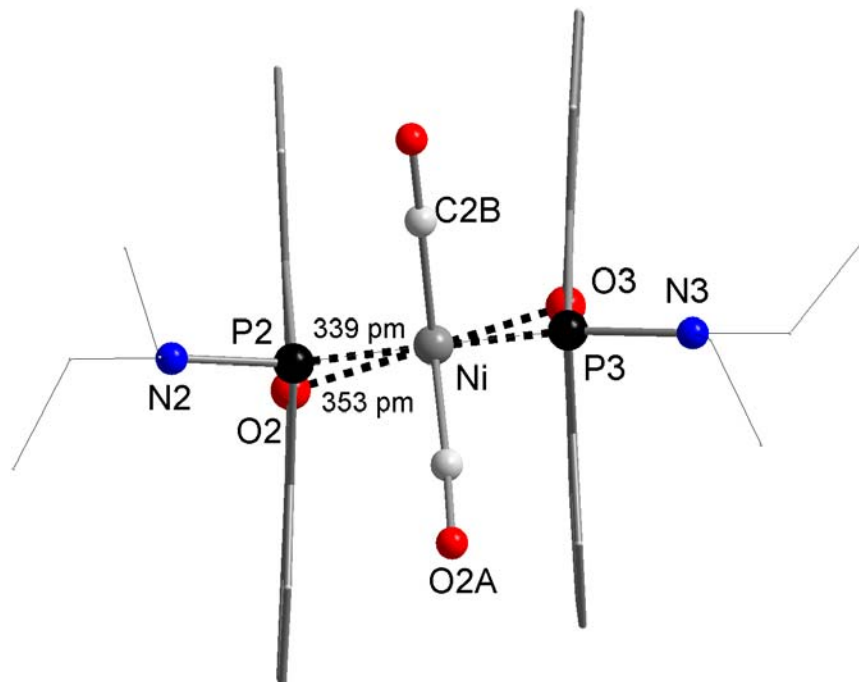


Abb. 9.1.9.1 Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **39** im Festkörper.

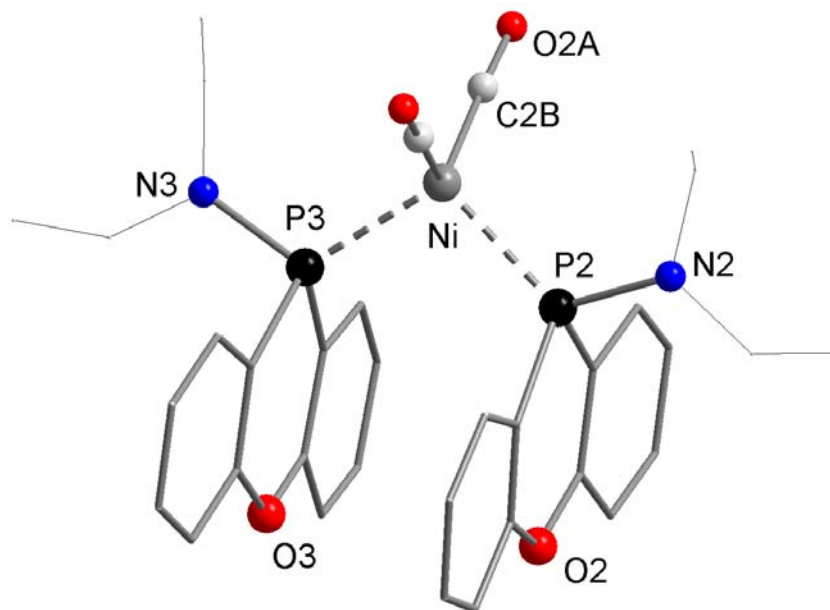


Abb. 9.1.9.2 Reduzierte Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **39** im Festkörper.

Die Strukturparameter der Verbindung **39** sind in der folgenden Tabelle 9.1.9 nochmals abgebildet.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
d(P-P) = 339 pm			
d(O-O) = 353 pm			
P(2)-Ni(2)	218.0 (1)	C(33)-P(3)-C(44)	97.5 (1)
Ni(2)-P(3)	219.6 (1)	C(44)-P(3)-N(3)	103.0 (1)
P(2)-N(2)	167.3 (17)	C(33)-P(3)-N(3)	104.3 (1)
P(3)-N(3)	167.5 (2)	P(3)-Ni(2)-P(2)	101.5 (2)
Ni(2)-C(2B)	176.4 (2)	P(2)-Ni(2)-C(2B)	108.1 (1)
Ni(2)-C(2A)	177.2 (2)	P(3)-Ni(2)-C(2A)	111.0 (1)
		C(2A)-Ni(2)-C(2B)	116.4 (1)
		P(2)-N(2)-C(31)	122.0 (2)

Tab. 9.1.9 Repräsentative Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **39**

10 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Reaktivität neuartiger Alkyli-phenosphan- substituierter Heterozyklen. Hierbei handelt es sich um Derivate des 9,9'-Dimethylxanthen, die durch Lithiierung des aromatischen Fragments und nachfolgender Umsetzung mit Chlor-(Bis-trimethylsilyl)methylenphosphan erhalten werden konnte. Die Umsetzung des Bisphosphaalkens **16** mit 4,5-Dilithio-9,9'-dimethylxanthen **15**, lieferte über eine doppelte PC-Verknüpfung den gewünschten Makrozyklus in Form des *At*-Komplexes **26**, **27**. Bemerkenswert ist die Reaktion von **16** mit Trimethylalan, bei der die beiden Phosphoralkylideneinheiten als Baustein eines sechsgliedrigen fungieren. Unerwartet ist auch das Ergebnis der Reaktion von **16** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zum anionischen Komplex **20**, in dem neben zwei π -koordinierten $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragmenten auch ein σ - $\text{L}_2\text{Co}(\text{CO})_2$ -Fragment vorliegt. Desweiteren wurde an einer Reihe Bisphosphan-substituierter Derivate des 9,9'-Dimethylxanthen die koformatorischen Eigenschaften (*Butterfly*-Konformation) dieses Ligandensystems studiert, wobei u. a. die semi-Rigidität dieses Stammsystems bezüglich des komplexchemischen Verhaltens, wertvolle Einblicke in die Dynamik derartiger Phosphor-substituierter Heterozyklen geliefert hat. Eine Zusammenfassung ausgewählter Reaktionen des 9,9'-Dimethylxanthen ist in der Abbildung 10 dargestellt.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit stehen Derivate des Diphenylethers im Mittelpunkt des Interesses. Wenngleich ein Templat assistierter Aufbau eines makrozyklischen *At*-Komplexes nicht gelang, konnten dennoch einige neuartige tricyclische Verbindungen realisiert werden. Hierzu gehört ein weiterer *At*-Komplex in Form eines anionischen Trizykluses **30**, wobei die beim 9,9'-Dimethylxanthen-System beobachtete *Butterfly*-Konformation auch an diesem *Backbone* beobachtet wird.

Für zukünftige Untersuchungen stellen beide Stammsystem interessante Verbindungen dar, die ein großes Potential im Hinblick auf weitere Synthesen, wie z.B. von Makrozyklen mit redoxaktiven Metallzentren,^[137, 168, 169] oder Radikalen bzw. Phosphenium-Kationen aus Phosphamethaniden,^[99] darstellen. Dies setzt aber voraus, dass die Dilithiierung beider Verbindungssysteme sowie aller übrigen organischen Stammverbindungen (Dibenzothio-phen, Dibenzofuran), quantitativ erfolgt. Eine Zusammenfassung ausgesuchter Reaktionen beider Stammsysteme sind in Abbildung 10.1 und 10.2 dargestellt.

10 Zusammenfassung und Ausblick

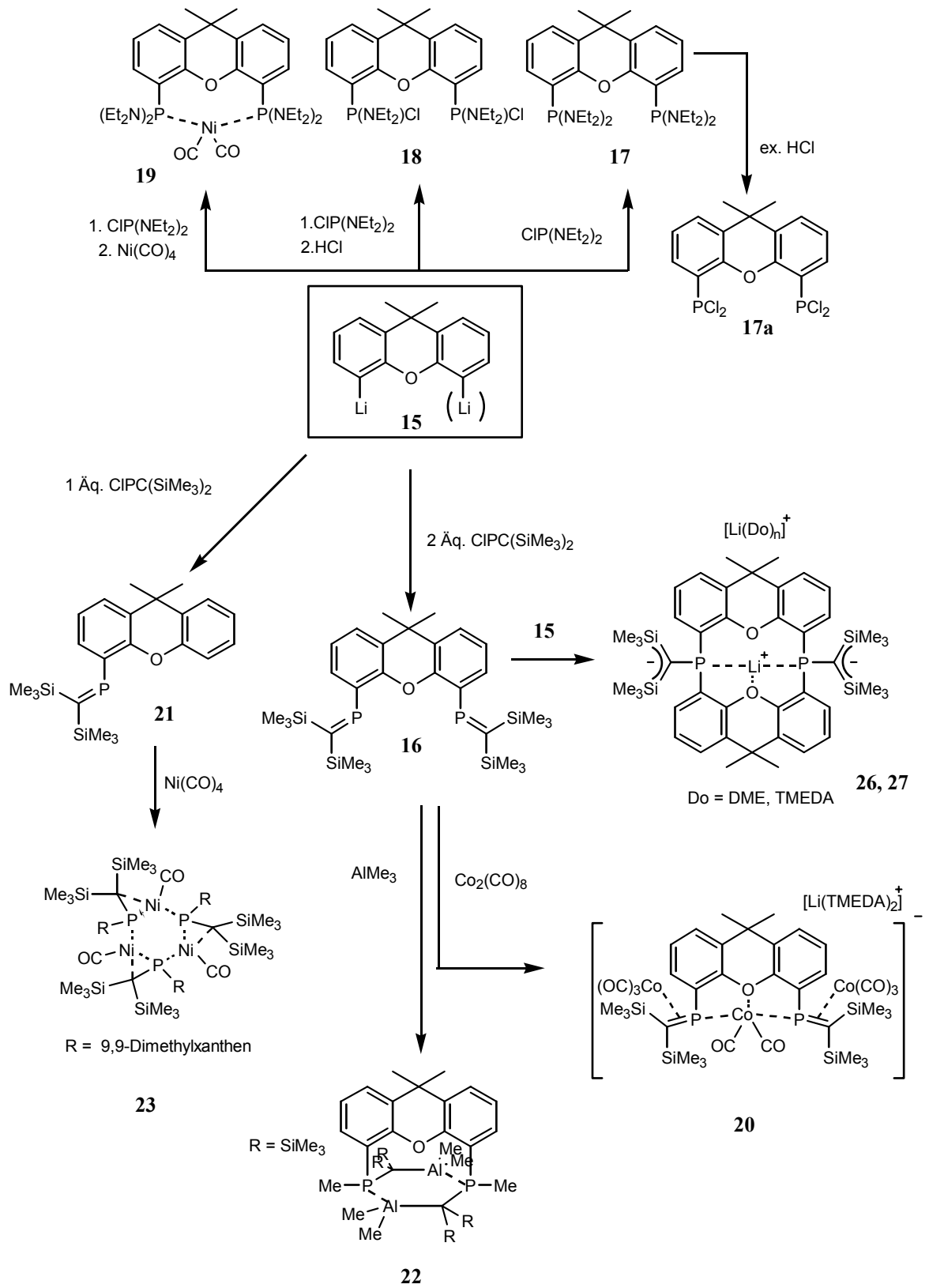


Abb. 10.1 Durchgeführte Reaktionen des 4,5-Dilithio-9,9'-Dimethylxanthens **15**

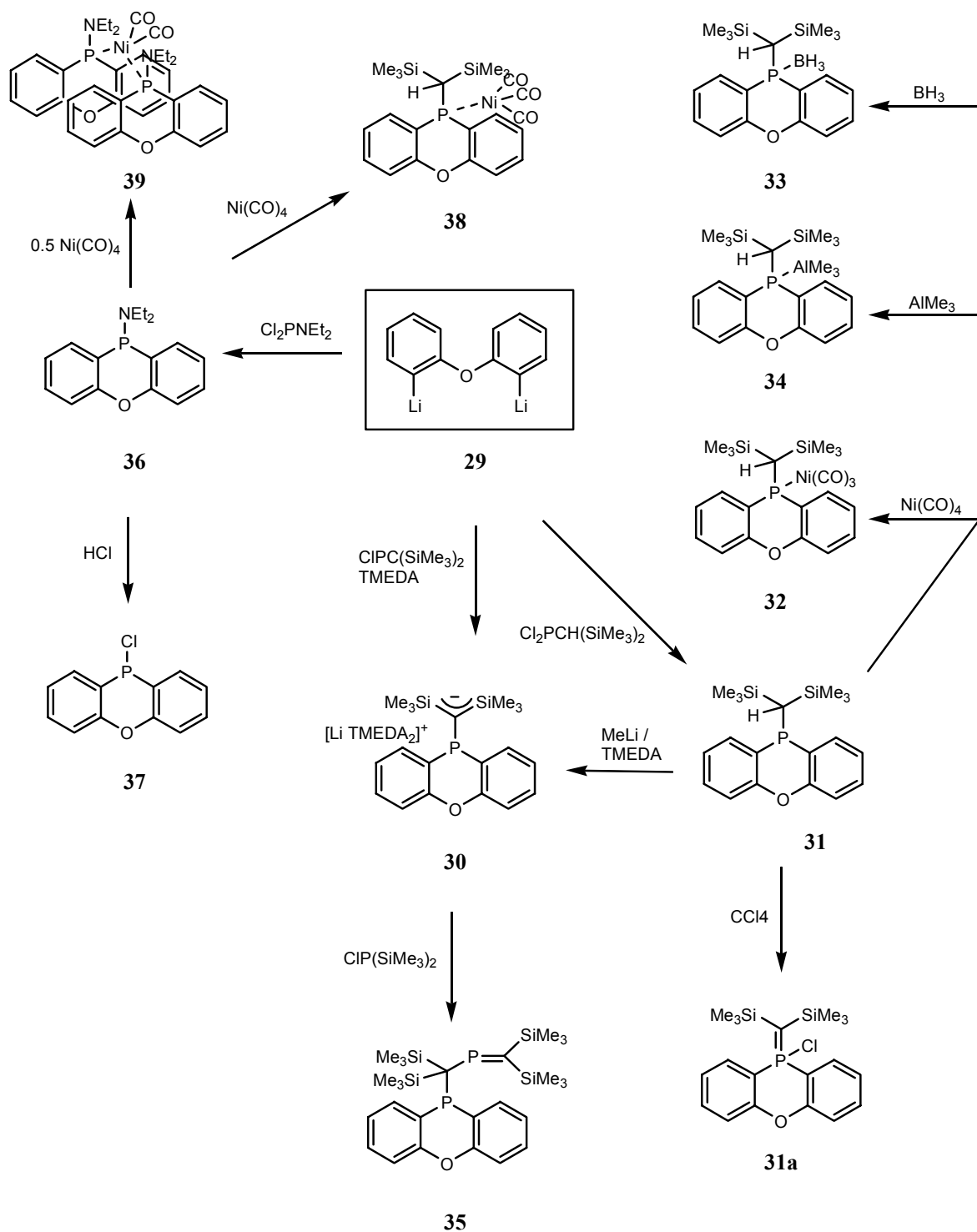


Abb. 10.2 Ausgewählte Reaktionen des 2,2'-Dilithiodiphenylethers **29**

11 Experimenteller Teil

11.1 Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre von P_4O_{10} – getrocknetem Argon in im Vakuum ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt. Substanzzugaben und – entnahmen erfolgten im Argon-Gegenstrom mittels Kunststoffinjektionsspritzen bzw. Umfüllkanülen entsprechend der gebräuchlichen Schlenk-Technik. Die benötigten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden gereinigt und in einer Argonatmosphäre über Na/K-Legierung jeweils frisch destilliert. Die Handhabung von Feststoffen erfolgte grundsätzlich in Gloveboxen (*Firma Weidner KG*, Herdeggen bzw. *Firma Braun*, München).

11.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie:

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in δ -Werten [ppm]. Ein negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung relativ zum Standard. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Messungen bei Raumtemperatur in nicht deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt.

^{31}P -NMR: Bruker *AMX-300* (121,5 MHz)
externer Standard: 85%-ige H_3PO_4

1H -NMR: Bruker *AMX-300* (300 MHz)
Interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel bezogen auf TMS $\equiv 0$

^{13}C -NMR: Bruker *AMX-300* (75.5 MHz)
Interner Standard: deuteriertes Lösungsmittel bezogen auf TMS $\equiv 0$

7Li -NMR: Bruker *AMX-300* (116.6 MHz)
Interner Standard: 1n LiCl –Lsg.

11 Experimenteller Teil

^{11}B -NMR: Bruker *AMX-300* (96.3 MHz)
externer Standard: $\text{Et}_2\text{O}\text{-BF}_3$

Frau Prochnicki danke ich für zahlreiche Routine- und Sondermessungen.

Massenspektroskopie:

Sofern nicht anders angegeben beziehen sich die Massenzahlen auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements.

Masslab VG12-250, VG Instruments, Altricham/GB (EI, Direkteinlass)
Kratos MS-50, A.E.I., Manchester/GB (EI, Direkteinlass)
Kratos Concept 1-H, A.E.I., Manchester/GB (FAB, Matrix: Nitrobenzylalkohol)

Herrn Dr. G. Eckhardt und Frau Sontag danke ich für ihr Engagement hinsichtlich der Massenspektroskopie.

Infrarotspektroskopie:

Gerät: FT-IR 1600, *Perkin Elmer*. Lösung in KBr-Küvetten ($d = 0,2$ cm). Kennzeichnung der relativen Bandenintensitäten wie folgt: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach)

Schmelzpunkte:

Schmelzpunktbestimmungen erfolgten in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon mit einem Gerät der Firma *Büchi*, Flavil/CH. Eine Fadenkorrektur wurde nicht vorgenommen.

Röntgenstrukturanalyse:

Nicolet R3m- bzw. *Enraf Nonius CAD4*- Diffraktometer [$\lambda(\text{MoK}\alpha) 71,073$ pm] bzw. [$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 154,178$ pm]. Die Berechnung der Strukturparameter erfolgte mit dem Programmsystem SHEXTL-Plus.

11 Experimenteller Teil

Elementaranalysen:

Elementaranalysen wurden – soweit aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Substanzen möglich – mittels *Hereaus CHNO-Rapid* bestimmt.

Chemikalien:

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt, zum Teil in abgewandelter Weise

2,5- Thiophencarbonsäurechlorid

P-Chlor(bis-trimethylsilyl)methylenphosphan^[170]

Dilithioferrocen

FcLi₂^[171]

2,4,6-Tri(-*tert*-butyl)phenylphosphan

Mes*PH₂^[172]

2,4,6-Tri(-*tert*-butyl)phenyl-trimethylsilylphosphan

Mes*P(H)Tms*

2,4,6-Tri(-*tert*-butyl)phenyl-bis(trimethylsilyl)phosphan

Mes*PTms₂

Dithiophen^[173]

Bis(diethylamino)chlorphosphan

CIP(NEt₂)₂^[174]

Dichloraminoethylphosphan

Cl₂P(NEt₂)^[175]

Folgende Verbindungen wurden käuflich erworben:

Dieisennonacarbonyl (Acros)

Trimethylaluminium (Aldrich)

Dicobaltoctacarbonyl (Fluka)

Galiumtrichlorid (Aldrich)

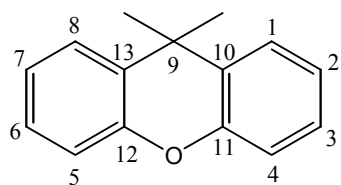
11 Experimenteller Teil

Die folgenden Substanzen wurden gekauft bzw. dem Chemikalienfundus entnommen:

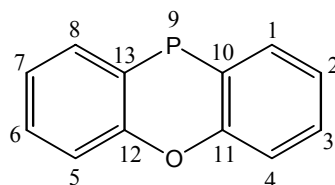
2,5-Dibromthiophen	
2,5-Dimethylthiophen	
2-Bromthiophen	
2-Chlorthiophen	
2-Thiophencarbonylchlorid	
9.9-Dimethylxanthen	
Bis(trimethylsilyl)phenylphosphan	
Chloroform	
Chlorwasserstoff	HCl (1.0 molare Lös. in Et ₂ O)
Dibenzofuran	
Dibenzothiophen	
Dichlormethan	
Dimethyl-tert.butylsilylchlorid	
Diphenylether	
Methylolithium	<i>MeLi</i> (5% ige. Lös. in Diethylether)
n-Butyllithium	<i>n-Buli</i> (1.5 molare Lös. in n-Hexan)
Nickeltetracarbonyl	
Phenyllithium	<i>Ph-Li</i> (1.8-2.1 molare Lös. in-Hexan/Cyclohexan)
sec.-Butyllithium	<i>sec.-Buli</i> (1.3 molare Lös. in Cyclohexan)
Tert.-Butyllithium	<i>t-Buli</i> . (1.7 molare Lös. in Pentan)
Tertamethylethylendiamin	TMEDA
Tetrachlorkohlenstoff	
Thiophen-2-acetylchlorid	
Trichlorphosphin	
Trimethylgalium	
Trimethylsilylchlorid	
Tris(trimethylsilyl)phosphan	

11 Experimenteller Teil

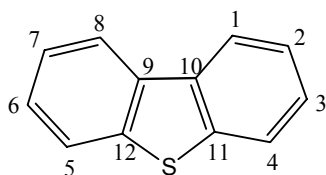
Nomenklatorische Nummerierung der Kohlenstoffatome im Heterozyklus



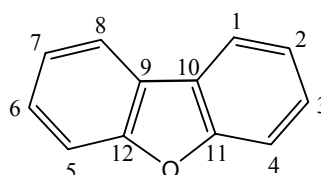
9,9-Dimethylxanthen



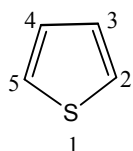
9-Phenoxiphosphan



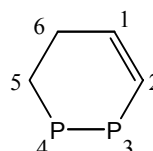
Dibenzothiophen



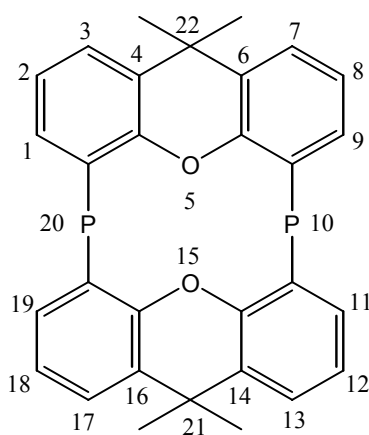
Dibenzofuran



Thiophen



1,2- Cyclohexenyl-3,4 diphosphan

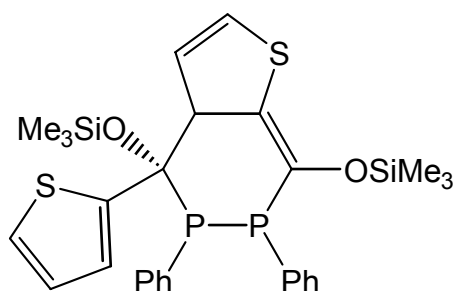


21, 22-tetramethyl-tetrabenzo-[b,e,h,k](10,20-diphospha) [1,7]-dioxacyclododecan

12 Reaktionen

5,6-Diphenyl-4-thiophen-2-yl-4,7-bis-trimethylsilyloxy-3a,4,5,6-tetrahydro-1-thia-5,6-diphospha-inden

4

 $C_{28}H_{34}O_2P_2S_2Si_2$

584.1 g/mol

Zu einer Lösung von 0.56 g (3,8 mmol) 2-Thiopencarbonsäurechlorid in 20 ml THF werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.96 g (3,8 mmol) Bis(trimethylsilyl)phenyl-phosphan in 20 ml THF innerhalb einer Stunde getropft. Die Reaktionslösung wird bei dieser Temperatur 1 Stunde gerührt und anschliessend auf Raumtemperatur aufgetaut. Während des Auftauens verfärbt sich die Reaktionslösung intensiv gelb. Das Lösungsmittel bzw. das entstandene Trimethylsilylchlorid wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei $2\text{ }^\circ\text{C}$ werden aus dieser Lösung gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 78 %**Schmelzpunkt:** $61\text{ }^\circ\text{C}$ ^{31}P {H}-NMR (THF): $\delta = -8.9, -38.1$ [d, $^1J_{\text{PP}} = 290$ Hz] ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.43\text{-}6.97$ [m, *thienyl- H_{arom}* , 3H], 6.33 [d, *thienyl- H_{arom}* , 2H], 7.45 [s, *phenyl- H_{arom}* , 10H], 0.34 [s, *SiMe₃*, 18H] ^{13}C {H}-NMR (CDCl_3): $\delta = 146.6$ [d, $^1J_{\text{CP}} = 46$ Hz, *quart.- C_I*], 144.1 [d, $^1J_{\text{CP}} = 30$ Hz,

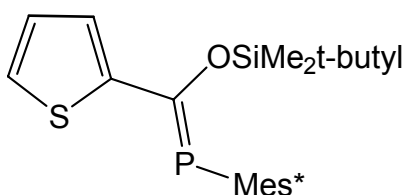
12 Reaktionen

quart.-C₅], 136.2 [d, ²J_{CP} = 17 Hz, *Phenyl-CH*] 135.2 [d, ²J_{CP} = 20 Hz, *quart.-thienyl-C₂*], 134.4 [s, *thienyl-CH*], 134.1 [s, *thienyl-CH*], 133.2 [d, ³J_{CP} = 2 Hz, *Phenyl-C₃*], 131.3 [d, ²J_{CP} = 16 Hz, *thienyl-quart.-C*], 129.2 [d, ²J_{CP} = 12 Hz, *thienyl-quart.-C*], 128.2 [d, ⁴J_{CP} = 2 Hz, *thienyl-CH*], 126.9 [s, *Phenyl-C₄*], 124.3 [s, *thienyl-CH*], 0.3 [d, ⁴J_{CP} = 1.5 Hz, *SiMe₃, 18H*]

MS: (EI, 100 °C) *m/z* (%) = 584(18)[M⁺], 476(16)[M⁺-PPh], 368(23)[M⁺-2PPh], 292(100)[M⁺-thienylCOTmsPPh], 215(10)[Thienyl-COTms-P⁺]

[(*tert*-Butyl-dimethyl-silyloxy)-thiophen-2-yl-methylen]-(2,4,6-tri-*tert*-butyl-phenyl)-phosphan

7



C₂₆H₄₇OPSSi

503.2 g/mol

Zu einer Lösung von 0.93 g (2,44 mmol) 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyl-trimethylsilylphosphan in 20ml THF werden bei -78 °C 1.6 ml *n*-Buli (2.5 mmol) getropft und 1 Stunde gerührt. Das entstandene Phosphid 7 wird anschliessend zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung aus 2-Thiophencarbonsäurechlorid, in 15 ml THF, getropft. Die Reaktionslösung wird bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Bei 2 °C werden aus dieser Lösung gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 56 %

Schmelzpunkt: 54 °C

12 Reaktionen

^{31}P {H}-NMR (Toluol): $\delta = 142.4$ (s)

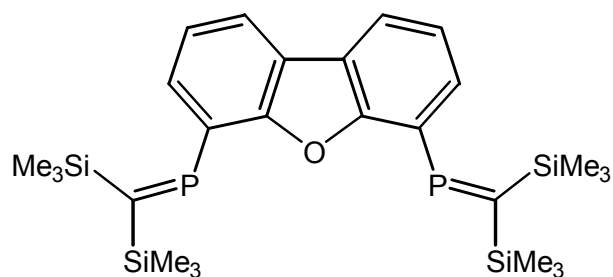
^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.41$ [s, Mes*-CH, 2H], 6.58-6.77 [m, thienyl-CH, 3H]
1.61 [s, Mes*-*t*-butyl, 18H], 1.39 [s, Mes* *t*-butyl, 9H], 1.15 [s, Tms*-*t*-butyl, 9H], 0.68 [s, SiMe₂, 6H]

^{13}C {H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 184.5$ [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 45$ Hz, -P=C], 134.7 [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 36$ Hz, thienyl-*quart.*-C₂], 133.3 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 3$ Hz, Mes*-*quart.*-C₂], 132.8 [s, Mes*-*quart.*-C₄], 128.5 [s, thienyl-C₄, (CH)], 124.7 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 10$ Hz, Mes*-*quart.*-C₁], 123.3 [s, thienyl-C₂/C₃, (CH)], 119.8 [s, Mes*-C₃/C₅, (CH)], 38.4 [s, Mes*-*o*-*t*-Butyl (-CH₃)], 35.2 [s, Mes*-*p*-*t*-Butyl (*quart.*-C)], 32.4 [s, Mes*-*o*-*t*-Butyl (-CH₃)], 31.4 [s, Mes*-*o*-*t*-Butyl (*quart.*-C)]

MS: (EI, 12eV, 200 °C) m/z (%) = 503(41)[M⁺], 445(4)[M⁺-*t*-butyl], 227(88)[M⁺-Mes*P], 170(31)[thienyl-COTms⁺], 111(3)[thienyl- COTms⁺-SiMe₂⁺]

4,6-Bis-[(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphino]dibenzofuran

12



$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{Si}_4$

544.9 g/mol

Eine Lösung von 1.8 g (10.7 mmol) Dibenzofuran in 50 ml *n*-Hexan wird mit 3.5 ml (21.4 mmol) TMEDA versetzt. Bei Raumtemperatur werden 15.6 ml *n*-Buli (2.2 Äq.) zur

12 Reaktionen

Reaktionsmischung zugetropft, wobei sich eine grün-bräunliche Suspension bildet, die 2 Std. unter Rückfluss erhitzt wird. Die abgekühlte Suspension wird innerhalb einer Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 4.8 g (21.4 mmol) Chlormethylenphosphan, in 50 ml n-Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wird aufgetaut und 2 Stunden gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird über eine G3 Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rückstand verbleibt ein viskoses rotes Öl.

Ausbeute: 46%

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (n-Hexan): $\delta = 367.3$ (s)

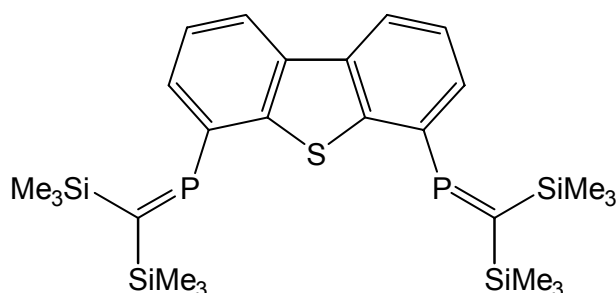
^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.12\text{-}7.53$ [m, *H*_{arom}, 6H], 0.39 [s, *SiMe*₃, 36 H]

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 185.9$ [d, $^1J_{\text{CP}} = 36$ Hz, $-\text{P}=\text{C}$], 150.7 [d, $^2J_{\text{CP}} = 12$ Hz, *quart.*-*C*₁₁], 117.8 [d, $^3J_{\text{CP}} = 4$ Hz, *quart.*-*C*₁₀], 129.2 [d, $^1J_{\text{CP}} = 63$ Hz, $-\text{P}-\text{C}_4$], 125.0 [d, $^2J_{\text{CP}} = 16$ Hz, $-\text{CH}(-\text{C}_3)$], 123.2 [d, $^3J_{\text{CP}} = 5$ Hz, $-\text{CH}(-\text{C}_2)$], 122.2 [s, $-\text{CH}(-\text{C}_1)$], 0.25 [d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, $-\text{SiMe}_3$]

MS: (EI, 16eV, 250 $^{\circ}\text{C}$) m/z (%) = 544(7) [M^+], 529(11) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 168(100) [$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}^+$]

4,6-Bis-[(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphino]dibenzothiophen

13

 $C_{26}H_{42}P_2SSi_4$

560.9 g/mol

Eine Lösung von 2 g (11 mmol) Dibenzothiophen in 50 ml n-Hexan wird mit 2.8 g (22 mmol) TMEDA versetzt. Bei Raumtemperatur wird 18.6 ml n-Buli (22 mmol) zur Reaktionsmischung zugetropft wobei sich eine grüne Suspension bildet, die 1 Std. unter Rückfluss erhitzt wird. Die Suspension wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 4.9 g (22 mmol) Chlormethylenphosphan, in 50 ml n-Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wird aufgetaut und 4 Std. gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird über eine G3 Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ scheiden sich aus der konzentrierten Lösung gelbe Kristalle ab.

Ausbeute: 64%**Schmelzpunkt:** $68.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (n-Hexan): $\delta = 363$ (s) ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.85$ [dd, H_{arom} , 2H], 7.25-7.33 [m, H_{arom} , 4H], 0.43 [s, $SiMe_3$, 36 H] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 181.6$ [d, $^1J_{CP} = 42$ Hz, $-P=C$], 139.8 [d, $^2J_{CP} = 12$ Hz, *quart.*- C_{11}], 135.9 [d, $^3J_{CP} = 3$ Hz, *quart.*- C_{10}], 133.2 [d, $^1J_{CP} = 55$ Hz, $-P-C_4$], 127.0 [d, $^2J_{CP} = 16$ Hz, $-CH(-C_3)$], 124.7 [d,

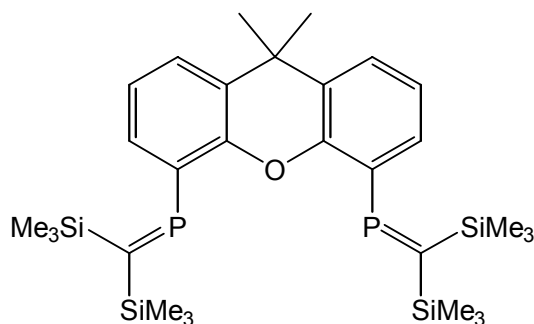
12 Reaktionen

$^3J_{CP} = 4 \text{ Hz}$, $-CH (-C_2)$, $121.9 \text{ [s, } -CH, (-C_1)]$, $0.3 \text{ [d, } ^3J_{CP} = 3 \text{ Hz, } -SiMe_3]$

MS: (EI, 16eV, 200 °C) m/z (%) = 560(5) [M^+], 545(19) [$M^+ - CH_3$], 402(33) [$M^+ - C(SiMe_3)_2$], 182(100) [$C_{12}H_6S^+$]

4,5-Bis-[(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphanyl]-9,9-dimethylxanthen

16



$C_{29}H_{48}OP_2Si_4$

586.2 g/mol

0.52 g (2.47 mmol) 9,9-Dimethylxanthen wird in 20 ml Diethylether gelöst und mit 0.7 g (2.5 Äq.) TMEDA versetzt. Anschließend wird bei Raumtemperatur 4.2 ml (2.5 Äq.) *sec.*-Buli zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 20 Std. gerührt und bei -78 °C zu 1.12 g (4.94 mmol) Chlormethylenphosphan in 20 ml getropft. Die Reaktionsmischung wird nach 2 Std. aufgetaut und das entstandene Lithiumchlorid über eine G4-Fritte abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Als Produkt verbleibt ein viskoses rotes Öl.

Ausbeute: 69 %

$^{31}P \{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 366.7 \text{ (s), } 365.7 \text{ (s)}$

12 Reaktionen

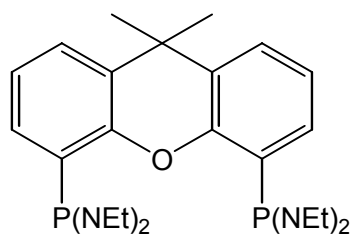
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.89\text{-}7.09$ [m, $H_{\text{arom.}}$, 6H], 1.41 [s, 2- CH_3 , 6H], 0.34 [s, 2- SiMe_3 , 18H], 0.32 [s, 2- SiMe_3 , 18H]

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 183.5$ [d, $^1J_{\text{CP}} = 39$ Hz, $-\text{P}=\text{C}$], 150.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 23.6$ Hz, *quart.*- C_{11}], 130.5 [d, $^1J_{\text{CP}} = 17$ Hz, $-\text{C}_4$], 129.4 [s, *quart.* - C_{10}], 124.9 [s, $-\text{C}_1$], 122.3 [s, $-\text{C}_2$], 126.5 [d, $^2J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, $-\text{C}_3$], 31.0 [s, xanth. $-\text{CH}_3$], 32.9 0 [s, *quart.*. $-\text{C}_9$], 1.4 [d, $^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, $-\text{SiMe}_3$].

MS: (EI, 16eV, 200 °C) m/z (%) = 587(4)[M^+]; 572(4)[$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 514(3)[$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$]; 441(2)[$\text{M}^+ - 2\text{SiMe}_3$]; 399(2)[$\text{M}^+ - \text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$]; 208(12)[Xanthylyl]; 146(100)[2SiMe_3]

4,5-Bis-[(bis-diethylamino)-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen

17



$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{OP}_2$

558.1 g/mol

Zu einer Lösung von 0.8 g (3.80 mmol) 9,9'-Dimethylxanthen in 30 ml Diethylether wird 0.9 ml (7.6 mmol) TMEDA gegeben und bei Raumtemperatur mit 5.5 ml (2.5 Äq.) *sec.*-Buli versetzt. Die Reaktionsmischung wird 20 Std. gerührt und bei -78 °C zu 0,79 g (7.6 mmol) Chlorbisdiethylaminophosphan in 25 ml Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und das ausgefallene Lithiumchlorid über eine G3 Fritte abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Bei 12 °C kristallisieren aus der Reaktionslösung farblose Kristalle aus.

12 Reaktionen

Ausbeute : 80 %

Schmelzpunkt: 84 °C

^{31}P { ^1H }-NMR (Et_2O): $\delta = 90.6$ (s),

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.95\text{-}7.29$ [m, $H_{\text{arom.}}$, 6H], 3.02 [q, $\delta\text{-CH}_2$, 16H], 1.54 [s, 2-CH_3 , 6H], 0.97 [t, $\delta\text{-CH}_3$, 24H]

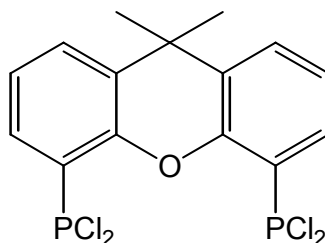
^{13}C { ^1H }-NMR (CDCl_3): $\delta = 150.8$ [d, $^2J_{\text{CP}} = 28$ Hz, *quart.*- C_{11}], 131.0 [d, $^1J_{\text{CP}} = 21$ Hz, $-C_4$], 129.7 [s, *quart.* $-C_{10}$], 130.2 [t, $^2J_{\text{CP}} = 2$ Hz $-C_3$], 126.0 [s, $-C_2$], 122.3 [s, $-C_1$], 33.3 [s, xanth. $-CH_3$], 34.3 [s, *quart.*- C_9], 14.9 [t, $^3J_{\text{CP}} = 2$ Hz, ethyl $-CH_3$], 43.5 [d, $^2J_{\text{CP}} = 22$ Hz, ethyl $-CH_2$]

MS: m/z (%) = 558(7)[M^+], 501(5)[$\text{M}^+ - 2$ Ethyl], 488(100)[$\text{M}^+ - \text{NEt}_2$], 460(5)[$\text{M}^+ - \text{PNEt}_2$], 416(30)[$\text{M}^+ - \text{PNEt}_2$], 434(71)[$\text{M}^+ - \text{NEt}_2 - \text{PNEt}_2$], 274(50)[$\text{M}^+ - 2\text{PNEt}_2$], 207(43)[xanthenyl-rest], 72(55)[- NEt_2], 58(10)[- 2Et_2]

Elementaranalyse:	C	H	N	O
Ber.	62.43	7.29	12.66	3.62
Gef.	62.34	7.32	12.81	3.55

4,5-Bis-[(dichlor)-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen

17a



$C_{15}H_{12}Cl_4OP_2$

411.8 g/mol

1.3 g (2.6 mmol) der Verbindung **21** werden in 40 ml n-Hexan vorgelegt und mit 1.4 g (10.4 mmol) Phosphortrichlorid versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 72 h unter Rückfluss erhitzt wurde, lässt man abkühlen und entfernt unter Vakuum das überschüssige Phosphortrichlorid, das Lösungsmittel sowie die Nebenprodukte. Das Produkt wird destillativ gereinigt und als viskoses gelbes Öl erhalten

Ausbeute: 84 %

$^{31}P \{^1H\}$ -NMR (Et_2O): $\delta = 154.3$ (s)

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.30 - 7.52$ [m, H_{arom} , 6H], 1.55 [s, *xanthenyl-CH*₃, 6H],

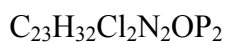
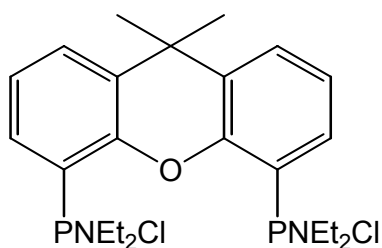
$^{13}C \{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 150.0$ [d, $^2J_{CP} = 13$ Hz, *quart.-C*₁₁], 130.8 [d, $^2J_{CP} = 7$ Hz, -C₃], 129.1 [d, $^3J_{CP} = 3$ Hz, *quart.-C*₁₀], 128.4 [s, -C₁], 127.5 [d, $^1J_{CP} = 63$ Hz, -C₄], 124.8 [s, -C₂], 33.9 [d, $^4J_{CP} = 3$ Hz, *quart.-C*₉], 31.9 [s, *xanthenyl-CH*₃]

MS: (EI, 16eV, 200-300 °C) m/z (%) = 411(2) [M^+], 397(21) [$M^+ - CH_3$], 360(2) [$M^+ - Cl$], 290(4) [$M^+ - CH_3 - P = Cl_2$]

Elementaranalyse:	C	H	O
Ber.	43.73	2.94	3.88
Gef.	43.55	2.88	3.97

4,5-Bis-[(chlor-diethylamino)-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen

18



484.9 g/mol

In einem Schlenkgefäß werden 1.28 g (2.24 mmol) der Verbindung **20** in 50 ml Diethylether gelöst und mit 0.76 g (4.48 mmol) Phosphortrichlorid versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung 48 Std. rühren und destilliert anschließend das überschüssige Phosphortrichlorid sowie das Lösungsmittel im Vakuum. Als Rückstand verbleibt ein dunkelgelbes Öl, aus der sich bei 0 °C feine Kristalle abscheiden.

Ausbeute: 78 %

Schmelzpunkt: 59 °C

$^{31}P \{^1H\}$ -NMR (Et₂O): $\delta = 134.6$ (s)

1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 7.13 - 8.05$ [m, *H_{arom}*, 6H], 3.11 [q, *ethyl-CH₂*, 8H], 1.59 [s, *xanthenyl-CH₃*, 6H], 0.95 [t, *ethyl-CH₃*, 12H]

$^{13}C \{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 151.3$ [d, $^2J_{CP} = 12$ Hz, *quart.-C₁₁*], 131.1 [d, $^3J_{CP} = 1.5$ Hz, *quart.-C₁₀*], 128.2 [s, -C₁], 127.2 [s, -C₂], 125.5 [d, $^1J_{CP} = 29$ Hz, -C₄], 123.5 [d, $^2J_{CP} = 6$ Hz, -C₃], 44.4 [d, $^4J_{CP} = 1$ Hz,

12 Reaktionen

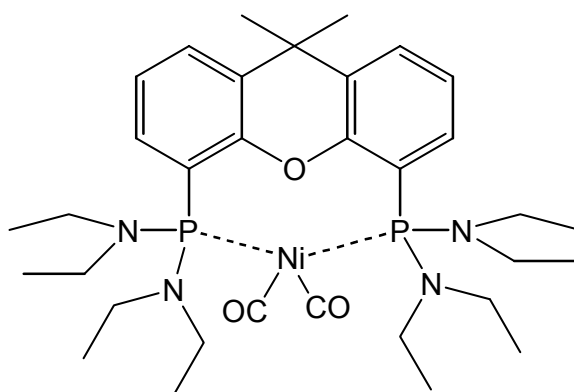
-ethyl-CH₂], 34.0 [d, ⁴J_{CP} = 1 Hz, -C₉], 31.8 [s, xanthenyl-CH₃], 13.8 [d, ³J_{CP} = 4 Hz, -ethyl-CH₃]

MS: (EI, 16eV, 200-300 °C) *m/z* (%) = 484(13)[M⁺]; 448(14)[M⁺-Cl]; 413(12)[M⁺-2Cl] 340(100)[M⁺-NEt₂-2Cl]; 72(41)[NEt₂]

Elementaranalyse:	C	H	N
Ber.	56.92	6.65	5.77
Gef.	56.74	6.89	5.57

4,5-Bis-[(bis-diethylamino)-phosphanil]-9,9'-dimethylxanthen –Nickeldicarbonyl-Komplex

19



C₃₃H₅₂N₄NiO₃P₂

673.2 g/mol

0.7 g (1.25 mmol) der Verbindung **20** werden in 10 ml Et₂O gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.2 g (1.25 mmol) Nickeltetracarbonyl versetzt. Unter sofort einsetzender Gasentwicklung verfärbt sich die Reaktionslösung gelb. Das Reaktionsgemisch wird 1.5 Std. gerührt und anschliessend auf die Hälfte eingengt. Aus dieser Lösung wird das Produkt bei 2 °C in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Ausbeute: 67%

Schmelzpunkt: 98 °C

12 Reaktionen

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (Et_2O): $\delta = 116.8$ (s)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.99\text{-}7.20$ [m, $H_{\text{arom.}}$, 6H], 2.93 [q, $\delta\text{-CH}_2$, 16H], 1.62 [s, 2-CH_3 , 6H], 1.05 [t, $\delta\text{-CH}_3$, 24H]

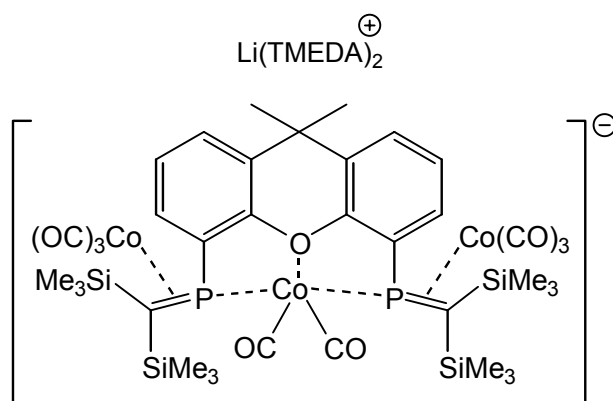
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 193.4$ [d, Ni-CO $^2J_{\text{CP}} = 18$ Hz], 149.3 [d, $^2J_{\text{CP}} = 20$ Hz, *quart.*- C_{11}], 130.0 [d, $^1J_{\text{CP}} = 19$ Hz, $-C_4$], 128.7 [s, *quart.* - C_{10}], 132.2 [t, $^2J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz - C_3], 125.8 [s, $-C_2$], 121.3 [s, $-C_1$], 30.9 [s, xanth. - CH_3], 32.3 [s, *quart.*- C_9], 13.6 [t, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, ethyl - CH_3], 40.5 [d, $^2J_{\text{CP}} = 17$ Hz, ethyl - CH_2]

IR (Nujol, KBr): $\nu(\text{CO})$ 2065.6 (m), 1989.9 (s) cm^{-1}

MS: m/z (%) = 672(3)[M^+], 645(2)[$\text{M}^+\text{-CO}$], 616(100)[$\text{M}^+\text{-}2\text{CO}$], 460(5)[$\text{M}^+\text{-PNEt}_2$], 415(30)[$\text{M}^+\text{-PNEt}_2$], 72(55)[- NEt_2], 58(10)[- 2Et_2]

Bis-(tetramethylethyldiamin)-Lithium-4,5-Bis-[(bis-trimethylsilyl)methylen-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen-cobaltcarbonyl-Komplex

20



$\text{C}_{53}\text{H}_{90}\text{Co}_3\text{LiN}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Si}_4$

1301.3 g/mol

12 Reaktionen

1.2 g (2.0 mmol) der Verbindung **19** werden in 25 ml Et₂O gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Anschliessend werden 1.4 g (4 mmol) Co₂(CO)₈ in 15 ml Et₂O gelöst und langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft wobei sich dieser dunkelrot verfärbt. Es wird 1.5 Std. in der Kälte gerührt und anschliessend auf Raumtemperatur aufgetaut. Zum Schluß wird vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und die Mutterlauge im Vakuum zur Hälfte eingeeengt. Nach 48 Std. werden bei -10 °C aus der Lösung farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 32 %

Schmelzpunkt: 55 °C (Zers.)

³¹P {¹H}-NMR (Et₂O): δ = 50.9 (s)

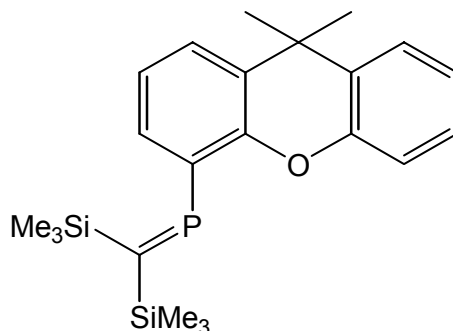
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.95-7.29 [m, *H*_{arom.}, 6H], 3.02 [q, 8-CH₂, 8H], 1.54 [s, 2-CH₃, 6H], 1.97 [t, 8-CH₃, 24H]. 0.45 [s, SiMe₃, 18H], . 0.39 [s, SiMe₃, 18H]

¹³C {¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 203.8 [d, Co-CO, ²J_{CP} = 18 Hz], 198.4 [s, Co-CO] [s, 152.8 [d, ²J_{CP} = 15 Hz, *quart.*-C₁₁], 132.3 [d, ¹J_{CP} = 21 Hz, -C₄], 129.7 [s, *quart.* -C₁₀], 130.2 [t, ²J_{CP} = 2 Hz -C₃], 126.0 [s, -C₂], 122.3 [s, -C₁], 33.3 [s, xanth. -CH₃], 34.3 [s, *quart.*-C₉], 14.9 [t, ³J_{CP} = 2 Hz, ethyl -CH₃], 43.5 [d, ²J_{CP} = 22 Hz, ethyl -CH₂]

IR (Nujol, KBr): ν(CO) 2066.1, 1999.2, 1991.5 cm⁻¹

4-(Bis-trmethylsilyl-methylen)-phosphan-9,9'-dimethylxanthen

21

 $C_{22}H_{30}OPSi_2$

398.6 g/mol

0.52 g (2.47 mmol) 9,9-Dimethylxanthen werden in 20 ml Diethylether gelöst und mit 0.7 g (2.5 mmol) TMEDA versetzt. Anschließend wird 4.2 ml (2.5 Äq.) *tert*-Buli zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 1.12 g (1 Äq.) Chlormethylenphosphan in 20 ml getropft. Die Reaktionslösung wird 24 Std. gerührt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Produkt wird ein viskoses rotes Öl erhalten.

Ausbeute: 69 %

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 368.8$ (s)

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.25\text{-}7.66$ [m, $H_{arom.}$, 7H], 1.77 [s, CH_3 , 6H], 0.75 [s, 9-SiMe₃, 18H]

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 176.5$ [d, $^1J_{CP} = 49$ Hz, -P=C], 150.9 [d, $^2J_{CP} = 23.6$ Hz, quart.-C₁₁], 130.5 [d, $^1J_{CP} = 17$ Hz, -C₄], 129.4 [s, quart. -C₁₀], 124.9 [s, -C₁], 122.3 [s, -C₂], 126.5 [d, $^2J_{CP} = 1,8$ Hz, -

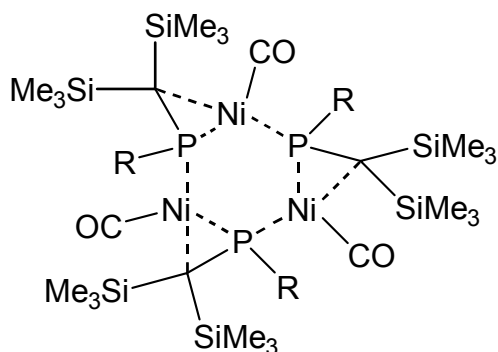
12 Reaktionen

C₃], 31.2 [s, xanth. -CH₃], 34.7 [s, quart.. -C₉], 4.8 [d, ³J_{CP} = 3.1 Hz, -SiMe₃].

MS: (EI, 16eV, 200 °C) *m/z* (%) = 398(6)[M⁺], 210(22)[Xanthenyl-Rest], 72[100][SiMe₃]

Tris-[4-(Bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphan]-9,9'-dimethylxanthen]- Nickelcarbonyl-Komplex

22



R = 9,9-Dimethylxanthen

C₆₉H₉₃O₆Ni₃P₃Si₆-Et₂O

1530.13 g/mol

Bei Raumtemperatur werden 0.8 g (2.01 mmol) der Verbindung **24** in Diethylether mit 0.34 g (2.01 mmol.) Nickeltetracarbonyl veretzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Std. gerührt wobei eine starke Gasbildung zu beobachten ist. Anschließend wird das Gemisch im Vakuum eingengt und bei -3 °C aufbewahrt. Nach 24 Std. werden bei 2 °C aus der Lösung gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 54 %

Schmelzpunkt: 91 °C (Zers.)

³¹P {¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 47.8 (s)

12 Reaktionen

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.35\text{-}7.82$ [m, $H_{\text{arom.}}$, 21H], 1.85 [s, 6- CH_3 , 18H], 0.15 [s, 9- SiMe_3 , 27H], 0.75 [s, 9- SiMe_3 , 27H]

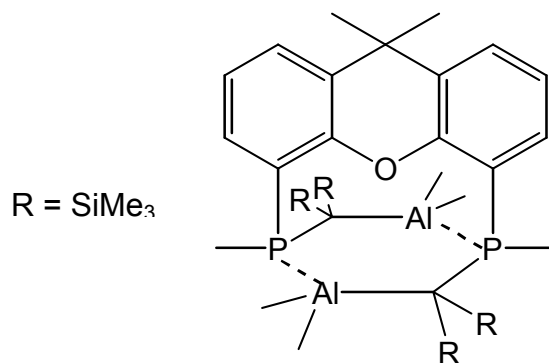
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 198.5$ [d, Ni-CO $^2J_{\text{CP}} = 18.2$ Hz,] 165.5 [d, -P=C], 150.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 23.6$ Hz, quart.- C_{11}], 130.5 [d, $^1J_{\text{CP}} = 17$ Hz, - C_4], 129.4 [s, quart. - C_{10}] 124.9 [s, - C_1], 122.3 [s, - C_2], 126.5 [d, $^2J_{\text{CP}} = 1,8$ Hz, - C_3], 31.2 [s, xanth. - CH_3], 34.7 [s, quart. - C_9], 4.8 [d, $^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, - SiMe_3].

IR (CH_2Cl_2 /KBr): $\nu(\text{CO})$ 2011.9 cm^{-1}

MS: (EI, 16eV, 200 °C) m/z (%) = 397(4)[- (Ligand)]

4,5-Bis[(dimethylaluminium-bis-trimethylsilyl-methyl)-methyl-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen

23



$\text{C}_{35}\text{H}_{66}\text{Al}_2\text{OP}_2\text{Si}_4$

731.2 g/mol

In einem 100 ml Schlenkgefäß werden 0.36 g (5 mmol.) Trimethylaluminium zu 1.2 g (2 mmol) der Verbindung **19** langsam zugetropft. Man erhitzt diese Reaktionsmischung bei 60 °C 10 min. im Wasserbad. Anschließend nimmt man das Reaktionsgemisch mit 15 ml

12 Reaktionen

n-Pentan auf und bewahrt es bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach 24 Std. bilden sich in der Lösung farblose Kristalle.

Ausbeute: 29 %

Schmelzpunkt: $69\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (n-Pentan): $\delta = -21.9$ (s)

^{27}Al -NMR (n.Hexan): $\delta = 157.12$ (s)

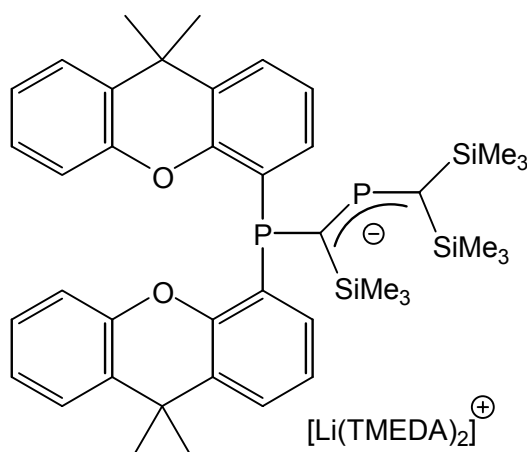
^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.85\text{--}6.96$ [m, *H*_{arom}, 6H], 1.39 [s, *P-CH*₃, 6H], 1.07 [s, *xanth.-CH*₃, 6H], 0.20 [s, *SiMe*₃, 36H], 0.47 [s, *Al-CH*₃, 12H]

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 151.6$ [s, $^2J_{\text{CP}} = 23.6$ Hz, *quart.-C*₁₁], 130.1 [d, $^1J_{\text{CP}} = 17$ Hz, -C₄], 127.3 [s, *quart. -C*₁₀] 124.6 [s, -C₁], 123.8 [s, -C₂], 126.5 [d, $^2J_{\text{CP}} = 1,8$ Hz, -C₃], 32.2 [s, *xanth. -CH*₃], 34.0 [s, *quart.. -C*₉], 14.1 [d, $^1J_{\text{CP}} = 20$ Hz, *P-CH*₃], 6.3 [d, $^2J_{\text{CP}} = 3\text{Hz}$, -*SiMe*₃], 5.7 [d, $^2J_{\text{CP}} = 7$ Hz, *Al-CH*₃], 3.4 [d, $^1J_{\text{CP}} = 51$ Hz, *quart.-C-P*]

MS: (EI, 16eV, 200 $^{\circ}\text{C}$) *m/z* (%) = 729(4)[M⁺], 714(4)[M⁺-CH₃], 208(12)[Xanthyenyl], 187[-PC(SiMe₃), 146(100)[2SiMe₃], 57[-AlMe₂]

[Bis-(9,9-dimethylxanthen-4-yl)-1-(trimethylsilyl-methyl)-3-(bis-trimethylsilyl)-methyl diphosphaalyl)-bis-tetramethylethyldiamin]-lithium Komplex

25



$$\text{C}_{53}\text{H}_{85}\text{LiN}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_3$$

963.4 g/mol

1.2 g (5.7 mmol) 9,9-Dimethylxanthen wird in 20 ml Et₂O mit 0.66 g (5.7 mmol) TMEDA versetzt und mit 4.3 ml (5.7 mmol) *tert.*-Buli metalliert. Man lässt die Reaktion bei Raumtemperatur 18 h rühren und tropft das entstandene Dilithiumsalz bei -78 °C zu 1.3 g (5.8 mmol) Chlormethylenphosphan in 15 ml Et₂O. Nach dem Zutropfen lässt man die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur auftauen und rührt die Reaktionsmischung für weitere 6 Std. Zum Schluss engt man 2/3 des Lösungsmittel im Vakuum ein. Über Nacht bilden sich bei 2 °C gelbe Kristalle aus .

Ausbeute: 28 %**Schmelzpunkt:** 87 °C (Zers.)³¹P {¹H}-NMR (Toluol): δ = 435(s), -26(s)⁷Li-NMR (C₆D₆): δ = 0.7 (s)

12 Reaktionen

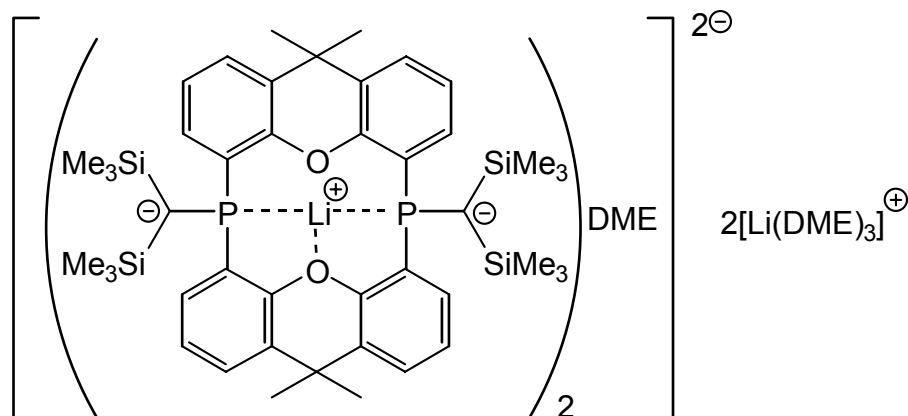
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.87\text{-}7.18$ [m, H_{arom} , 14H],], 2.88 [q, $-\text{CH}_2$, 8H], 1.92 [t, $-\text{CH}_3$, 24H], 1.65 [s, $-\text{xanthenyl-CH}_3$, 6H], 0.58 [s, $-\text{SiMe}_3$, 18H], 0.21 [s, $-\text{SiMe}_3$, 9H]

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 169.9$. [d, $^1J_{\text{CP}} = 39$ Hz, $-\text{P-C}$], 155.7 [d, $^2J_{\text{CP}} = 17.5$ Hz, quart.- C_{11}], 133.3 [d, $^1J_{\text{CP}} = 26$ Hz, $-\text{C}_4$], 129.4 [s, quart. $-\text{C}_{10}$], 125.2 [s, $-\text{C}_1$], 122.3 [s, $-\text{C}_2$], 125.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, $-\text{C}_3$], 31.2 [s, xanth. $-\text{CH}_3$], 34.7 [s, quart. $-\text{C}_9$], 4.8 [d, $^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, $-\text{SiMe}_3$].

MS (EI, 16eV, 200 °C) m/z (%) = 534(22)[$\text{M}^+ - \text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$], 209(12)[Xanthenylrest], 72(100)[SiMe_3]

Tris(dimethoxyethan)-lithium (21, 22-tetramethyl-tetrabenzo[b,e,h,k](10, 20-bis[bistrimethylsilyl)methylen]-10,20-diphospha) [1,7] dioxacyclododeca-lithiat

26



$\text{C}_{130}\text{H}_{206}\text{Li}_4\text{O}_{18}\text{P}_4\text{Si}_8$

2433.3 g/mol

1.04 g (4.94 mmol) 9,9-Dimethylxanthen wird in 30 ml Diethylether gelöst und mit 1.4 g (12.35 mmol) TMEDA versetzt. Anschließend tropft man 9.5 ml (12.35 mmol) *sec*-Buli hinzu. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung 20 Std. bei Raum-

12 Reaktionen

temperatur gerührt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 1.1 g (4.94 mmol) Chlormethylenphosphan in 50 ml getropft. Die Reaktionslösung wird 2 Std. gerührt und anschliessend auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum vollständig eingengt und mit einem Lösungsmittelgemisch aus DME/Toluol (1:10) aufgenommen. Nach 3 Tagen werden aus der Lösung bei $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ rote Kristalle erhalten.

Ausbeute: 24 %

Schmelzpunkt: $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

^{31}P {H}-NMR (Et_2O) $\delta = -25.7$ [q, $^1J_{\text{PLi}} = 97.9$ Hz]

^7Li -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.8$ [t, $^1J_{\text{PLi}} = 92$ Hz]

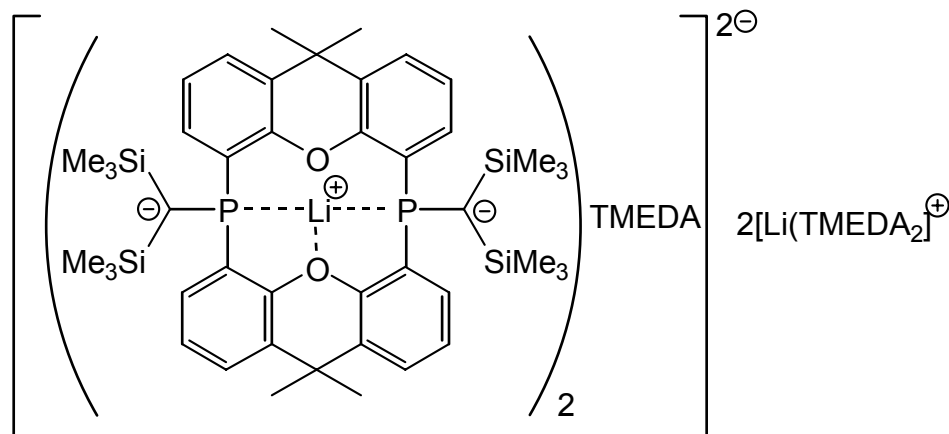
^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.56\text{-}6.99$ [m, $H_{\text{arom.}}$, 12H], 1.38 [s, 2- CH_3 , 12H], 0.45 [s, 2- SiMe_3 , 18H], 0.39 [s, 2- SiMe_3 , 18H]

^{13}C { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = 169.5$ [d, $^1J_{\text{CP}} = 34$ Hz, - $P\text{-C}$], 150.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 14.6$ Hz, *quart.*- C_{11}], 132.5 [d, $^1J_{\text{CP}} = 18.4$ Hz, - C_4], 131.1 [s, *quart.* - C_{10}] 122.9 [s, - C_1], 121.5 [s, - C_2], 126.5 [d, $^2J_{\text{CP}} = 1,8$ Hz, - C_3], 31.0 [s, xanth. - CH_3], 35.9 [s, *quart.* - C_9], 0.87 [d, $^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, - SiMe_3].

MS: (EI, 16eV, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) m/z (%) = 797(2)[M^+], 209(27)[-Xanthylyrest], 72(100)[2 SiMe_3]

Bis(Tetramethyldiamin)-lithium-(21, 22-tetramethyl-tetrabenzo[b,e,h,k](10, 20-bis[bistrimethylsilyl)methylen]-10,20-diphospha) [1,7]-dioxacyclododeca-lithiat

27


 $C_{146}H_{232}Li_4N_{10}O_4P_4Si_8$

2567.78 g/mol

0.99 g (4.70 mmol) 9,9-Dimethylxanthen wird in 30 ml Diethylether gelöst und mit 1.3 g (11.75 mmol) TMEDA versetzt. Anschließend tropft man 7.8 ml (11.75 mmol) *sec*-Buli hinzu. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu 1.0 g (4.94 mmol) Chlormethylenphosphan in 50 ml getropft. Die Reaktionslösung wird 2 Std. gerührt und anschliessend auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum vollständig eingengt und mit einem Lösungsmittelgemisch aus TMEDA/Toluol (1:10) aufgenommen. Nach 6 Tagen werden aus der Lösung bei $-12\text{ }^\circ\text{C}$ rote Kristalle erhalten.

Ausbeute: 19 %**Schmelzpunkt:** $97\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)
 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{-NMR (Et}_2\text{O)}$ $\delta = -24.5$ [q, $^1J_{\text{PLi}} = 99\text{ Hz}$]

 $^7\text{Li-NMR (C}_6\text{D}_6)$: $\delta = 3.2$ [t, $^1J_{\text{PLi}} = 95\text{ Hz}$]

12 Reaktionen

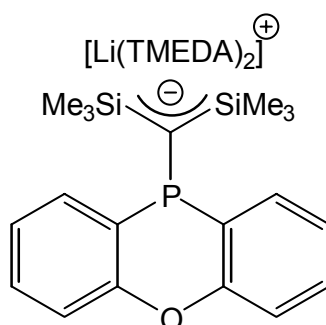
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.89\text{-}7.09$ [m, $H_{\text{arom.}}$, 12H], 2.93 [q, CH_2 , 8H], 1.92 [t, CH_3 , 24H], 1.41 [s, 2- CH_3 , 12H] 0.34 [s, 2- SiMe_3 , 36H]

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 186.2$ [d, $^1J_{\text{CP}} = 34.5$ Hz, -P-C], 151.4 [d, $^2J_{\text{CP}} = 27.2$ Hz, *quart.*- C_{11}], 136.5 [d, $^1J_{\text{CP}} = 22.1$ Hz, - C_4], 128.9 [s, *quart.* - C_{10}] 124.9 [s, - C_1], 122.3 [s, - C_2], 126.5 [d, $^2J_{\text{CP}} = 1,8$ Hz, - C_3], 31.0 [s, xanth. - CH_3], 32.9 [s, *quart.* - C_9], 1.4 [d, $^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, - SiMe_3].

9-Bis-[(trimethylsilyl-methanido)-phenoxyphosphanyl][Bis-tetramethylethylen-diamin]-lithiat

30

Variante 1



$\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{LiN}_4\text{OPSi}_2$

596.6 g/mol

4.1 g (11.6 mmol) der Verbindung **36** werden bei Raumtemperatur in 40 ml Diethylether sowie 1.4 g (11.6 mmol) TMEDA gelöst. Anschließend metalliert man die Reaktionsmischung mit 7.3 ml (13.9 mmol) einer 5 %igen MeLi-Lsg. und lässt das ganze 40 min. rühren. Zum Schluss der Reaktion scheidet sich ein gelber kristalliner Feststoff aus, der über eine G4 Fritte abfiltriert und isoliert wird.

Ausbeute: 78 %

Schmelzpunkt: 67 °C (Zers.)

12 Reaktionen

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (Et₂O): $\delta = -19.5$ (s)

^7Li -NMR (Et₂O): $\delta = 1.90$ (s)

^1H -NMR (C₆D₆): $\delta = 6.93$ - 7.15 [m, H_{arom} 8H], 2.04 [s, TMEDA-CH₂, 8H],
 1.97 [s, TMEDA-CH₃, 24H]

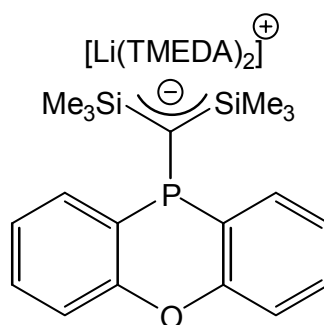
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆): $\delta = 153.8$ [d, $^1J_{\text{CP}} = 16$ Hz, *quart.*-C₁₁], 135.5 [d, $^2J_{\text{CP}} = 35$ Hz
-C₁(-CH_{arom})], 124.8 [s, -C₂(-CH_{arom})], 115.6 [s, -C₃(-CH_{arom})],
 124.8 [d, $^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz, -C₄(-CH_{arom})], 123.8 8 [d, $^2J_{\text{CP}} = 4$ Hz,
quart.-C₁₁], 4.7 [d, $^1J_{\text{CP}} = 17$ Hz, *methanid*-C], 0.1 [d, $^3J_{\text{CP}} =$
 1.5 Hz, -CH₃(SiMe₃)]

MS: Aufgrund der Empfindlichkeit des Salzes lässt sich nur das Spektrum der protonierten Spezies detektieren

**9-Bis-[(trimethylsilyl-methanido)-phenoxyphosphanyl][Bis-tetramethylethylen-
diamin]-lithiat**

30a

Variante 2



$C_{31}H_{58}LiN_4OPSi_2$

596.6 g/mol

3.0 g (17.6 mmol) Diphenylether wird bei Raumtemperatur in 40 ml Diethylether gelöst und mit 4.1 ml (35 mmol) TMEDA umgesetzt. Anschließend metalliert man die Reaktionsmischung mit 23 ml (35 mmol) n-Buli und lässt das ganze 5 Std. rühren. Zu dieser Reaktionslösung tropft man bei 0 °C 3.9 g (17.6 mmol) Chlormethylenphosphan in 15 ml Et₂O. Nach vollständiger Zugabe der Komponenten scheidet sich bei Raumtemperatur nach 1 Std. ein gelber kristalliner Feststoff aus, der über eine G4 Fritte abfiltriert und isoliert wird.

Ausbeute: 63 %

Schmelzpunkt: 74 °C (Zers.)

³¹P {¹H}-NMR (Toluol): δ = -18.7 (s)

⁷Li-NMR (Et₂O): δ = 1.90 (s)

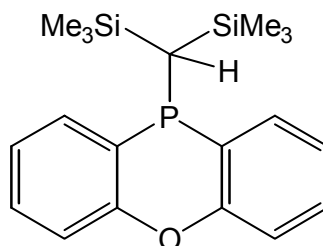
¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.71-6.97 [m, *H_{arom}* 8H], 1.94 [s, TMEDA-CH₂, 8H], 1.46 [s, TMEDA-CH₃, 24H]

12 Reaktionen

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 151.8$ [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 20$ Hz, *quart.*- C_{11}], 138.8 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 13$ Hz, $-\text{C}_1(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 128.1 [s, $-\text{C}_2(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 119.6 [s, $-\text{C}_3(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 127.3 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 15$ Hz, $-\text{C}_4(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 121.8 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 7$ Hz, *quart.*- C_{11}], 5.71 [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 23$ Hz, *methanid*-C], 0.16 [d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, $-\text{CH}_3(\text{SiMe}_3)$]

9-[(Bis-trimethylsilyl)-methyl]-phenoxyphosphan

31



$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{OPSi}$

358.6 g/mol

3.48 g (20.4 mmol) Diphenylether werden mit 6.2 ml TMEDA (40.3 mmol) in 50 ml n-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 27.2 ml (40 mmol) n-Buli lithiiert. Die Reaktionsmischung wird 18 Std. gerührt und bei 0 °C über einen Tropftrichter zu 5.8 g (20.4 mmol) Dichloro(bis(trimethylsilyl)-methyl)-phosphan getropft. Man rührt die Reaktionsmischung eine halbe Stunde in der Kälte und lässt auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend filtriert an das ausgefallene Lithiumchlorid ab, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum bei 165 °C. Als Produkt erhält man ein viskoses gelbes Öl.

Ausbeute: 92 %

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (n-Hexan): $\delta = -51.2$ (s)

12 Reaktionen

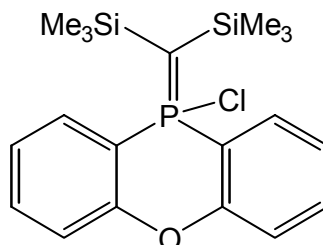
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.10\text{-}7.38$ [m, $H_{\text{arom.}}$, 8H], 0.98 [s, *methylen-CH*, 1H], 0.09 [s, $-\text{SiMe}_3$, 18H]

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 154.8$ 9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 3$ Hz, *quart.*($-\text{C}_{12}$)], 132.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 26$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 128.7 [d, $^3J_{\text{CP}} = 19$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 121.5 [d, $^3J_{\text{CP}} = 11$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 120.3 [d, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz, *quart.*($-\text{C}_{11}$)], 115.9 [d, $^4J_{\text{CP}} = 1$ Hz, (CH_{arom})], 16.4 [d, $^1J_{\text{CP}} = 54$ Hz, *methylen-CH*], 0.1 [d, $^3J_{\text{CP}} = 6$ Hz, $-\text{SiMe}_3$]

MS: (EI, 16eV, 100 °C) m/z (%) = 358(8)[M^+], 285(7) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 211(8) [$\text{M}^+ - 2\text{SiMe}_3$], 199(35) [$\text{M}^+ - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$], 170(100)[Ph-O-Ph], 77(3)[-Ph], 73(39)[- SiMe_3]

([9-(Bis-trimethylsilyl-methylen)-chloro]-phenoxyphosphoran)

(31a)



$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{ClOPSi}_2$

392.7 9/mol

1.8 g (5.0 mmol) der Verbindung **36** werden in 15 ml Chloroform gelöst und mit 1.5 ml CCl_4 versetzt. Die Reaktionsmischung wird 4 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vom ausgefallenen Rückstand abfiltriert. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt bzw. von den Nebenprodukten befreit. Zurück verbleibt das Chlorylid **44**.

Ausbeute: 78 %

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 12,5$ (s)

12 Reaktionen

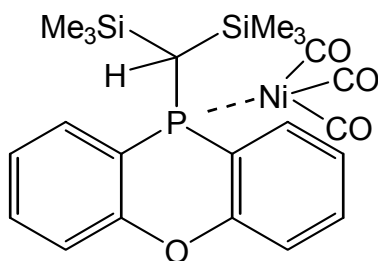
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.92\text{-}8.00$ [m, H_{arom} , 2H], $6.92\text{-}7.45$ [m, H_{arom} , 6H], 0.02 [s, $-\text{SiMe}_3$, 18H]

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 154.9$ [d, $^2J_{\text{CP}} = 3$ Hz, *quart.* ($-\text{C}_{12}$)], 123.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 129.5 [d, $^3J_{\text{CP}} = 9$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 132.8 [d, $^3J_{\text{CP}} = 2$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 121.4 [d, $^1J_{\text{CP}} = 90$ Hz, *quart.* ($-\text{C}_{11}$)], 117.4 [d, $^4J_{\text{CP}} = 4$ Hz, (CH_{arom})], 23.9 [d, $^1J_{\text{CP}} = 65$ Hz, *quart.*-methyl-C], 4.1 [d, $^3J_{\text{CP}} = 5$ Hz, $-\text{SiMe}_3$]

MS: (EI, 16eV, 100 °C) m/z (%) = $392(4)[\text{M}^+]$, $358(7)[\text{M}^+\text{-Cl}]$, $211(8)[\text{M}^+\text{-}2\text{SiMe}_3]$, $199(35)[\text{M}^+\text{-Cl-C}(\text{SiMe}_3)_2]$

9-[(Bis-trimethylsilyl)-methyl]-phenoxyphospha-nickeltricarboxyl-Komplex

32



$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NiOPSi}_2$

500.6 g/mol

0.8 g (2.23 mmol) der Verbindung **36** werden in 10 ml Diethylether gelöst und anschließend bei -10 °C mit 0.45 g (2.23 mmol) Nickeltetracarboxyl versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch noch 30 min. in der Kälte und lässt es Raumtemperatur auftauen, wobei eine deutliche Kohlenmonoxidbildung beobachtet wird. Zum Schluss wird die Reaktionslösung bis zur Hälfte im Vakuum eingengt und bei 2 °C aufbewahrt. Nach 48 Std. lassen sich aus der Lösung farblose Kristalle erhalten.

12 Reaktionen

Ausbeute: 79 %

Schmelzpunkt: 67 °C (Zers.)

^{31}P -{H} NMR (Toluol): $\delta = -8,9$ (s)

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.95-7.38$ [m, $H_{\text{arom.}}$, 8H], 0.98 [s, *methylen-CH*, 1H], 0.1 [s, $-\text{SiMe}_3$, 18H]

^{13}C -{H} NMR (C_6D_6): $\delta = 196.8$ [s, Ni-CO], 158.3 [d, $^2J_{\text{CP}} = 3$ Hz, *quart.(-C₁₂)*], 135.1 [d, $^2J_{\text{CP}} = 23$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 121.3 [d, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 129.2 [d, $^3J_{\text{CP}} = 2$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 116.5 [d, $^4J_{\text{CP}} = 2$ Hz, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$)], 122.5 [d, $^1J_{\text{CP}} = 33$ Hz, *quart.(-C₁₁)*], 17.5 [d, $^1J_{\text{CP}} = 20$ Hz, *methylen-CH*], 0.29 [d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, $-\text{SiMe}_3$]

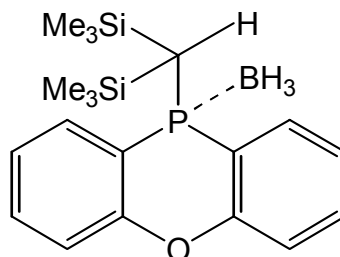
IR (Nujol, KBr): $\nu(\text{CO})$ 2071.2 (s), 2002.7 (s), 1993.9 (m) cm^{-1}

MS*: (EI, 16eV, 100 °C) m/z (%) = 358(8)[$\text{M}^+-\text{Ni}(\text{CO})_3$], 343(63) [$\text{M}^+-\text{Ni}(\text{CO})_3-\text{Me}$], 73(39)[SiMe_3^+]

*Das Molekülpeak konnte aufgrund der Thermolabilität des Produktes nicht detektiert werden

9-[(Bis-trimethylsilyl)-methyl]-phenoxyphospha-trihydridoboran-Addukt

33



$C_{19}H_{30}BOPSi_2$

372.4 g/mol

In einem Schlenkgefäß wird 1.3 g (3.6 mmol) der Verbindung **36** vorgelegt und bei 0 °C mit 2.4 ml (4 mmol) einer 1,5 molaren BH_3 -Lsg. in THF versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch 1.5 Std. bei Raumtemperatur und evakuiert zum Schluss das Lösungsmittel im Vakuum. Bei 4 °C kristallisieren aus einer n-Hexan Lösung farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 81 %

Schmelzpunkt: 91 °C

^{31}P { 1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = -10.3$ [d, $^1J_{BP} = 44.5$]

1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.81-7.04$, 8.12 [m, H_{arom} , 8H], 1.95 [q, $-BH_3$, 3H], 0.89 [d, $^2J_{HP} = 19$ Hz, $-CH$, 1H], 0.01 [s, $SiMe_3$, 18H]

^{13}C { 1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = 159.2$ [d, $^2J_{CP} = 2$ Hz, *quart.* ($-C_{12}$)], 133.5 [d, $^2J_{CP} = 13$ Hz, ($-CH_{arom}$)], 132.0 [d, $^4J_{CP} = 2$ Hz, ($-CH_{arom}$)], 124.2 [d, $^3J_{CP} = 11$ Hz, ($-CH_{arom}$)], 119.3 [d, $^1J_{CP} = 53$ Hz, *quart.* ($-C_{11}$)], 118.9 [d, $^4J_{CP} = 3$ Hz, (CH_{arom})], 14.5 [s, *methylen-CH*], 2.2 [d, $^3J_{CP} = 3$ Hz, $-SiMe_3$]

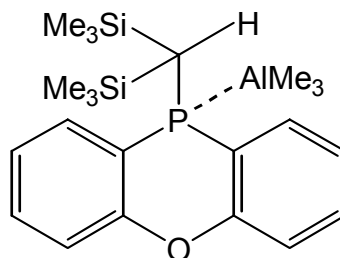
^{11}B { 1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = -38.2$ [d, $^1J_{BP} = 37.5$ Hz]

MS [(+) + Na^+ - FAB), mNBA]: m/z (%) = 395(20)[$M+Na^+$], 369(100)[M^+-3H], 358(80)

$[M^+ - BH_3]$, 199(95)[$C_{12}H_8PO^+$]

9-[(Bis-trimethylsilyl)-methyl]-phenoxyphospha-trimethylaluminium-Addukt

34



$C_{22}H_{36}AlOPSi_2$

430.7 g/mol

In einem Schlenkgefäß wird 0.9 g (2.5 mmol) der Verbindung **36** vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 0.2 g (2.5 mmol) Trimethylaluminium versetzt. Man rührt dieses Reaktionsgemisch 15 Min. und nimmt es anschließend mit 10 ml n-Hexan auf. Bei 4 °C kristallisieren aus der Lösung farblose Kristalle.

Ausbeute: 53 %

Schmelzpunkt: 64 °C

$^{31}P \{^1H\}$ -NMR (C_6C_6): $\delta = -43,5$ (s)

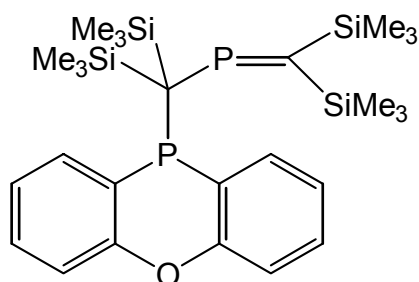
1H -NMR (C_6C_6): $\delta = 7.52-7.45$ [m, H_{arom} , 2H], 7.03-6.80[m, H_{arom} , 6H], 0.62 [d, $^2J_{HP} = 12$ Hz, -methyl, 1H], 0.01 [s, $SiMe_3$, 18H], -0.47 [s, $Al-CH_3$, 9H]

$^{13}C \{^1H\}$ -NMR (C_6C_6): $\delta = 155.3$ [d, $^2J_{CP} = 1$ Hz, *quart.*(- C_{12})], 133.7 [d, $^2J_{CP} = 19$ Hz, (- CH_{arom})], 132.5 [d, $^3J_{CP} = 1$ Hz, (- CH_{arom})], 124.1 [d, $^3J_{CP} = 11$ Hz, (- CH_{arom})], 118.6 [d, $^4J_{CP} = 2$ Hz, (- CH_{arom})], 113.3 [d, $^1J_{CP} = 26$ Hz, *quart.*(- C_{11})], 17.3 [d, $^1J_{CP} = 29$ Hz, *methylen-CH*], 2.8 [d, $^3J_{CP} = 3$ Hz, - $SiMe_3$], -6.5 [s, $Al-CH_3$]

MS: (EI, 12eV, 100 °C) m/z (%) = 415(2)[M⁺-CH₃], 358(100)[M⁺-AlMe₃], 284(7)[M⁺-AlMe₃-SiMe₃], 147(5)[2SiMe₃⁺], 57(22)[AlMe₂⁺]

9-{{(Bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphanyl}-bis-trimethylsilyl-methyl}-9-phenoxiphosphan

35



C₂₆H₄₄OP₂Si₄

546.9 g/mol

1.3 g (2.1 mmol) der Verbindung **35** werden in 10 ml Toluol gelöst und bei 0 °C mit 0.47 g (2.1 mmol) Chlormethylenphosphan in 5 ml Toluol versetzt. Man rührt die Reaktionsmischung eine halbe Stunde in der Kälte, lässt es anschließend auf Raumtemperatur kommen und erhitzt auf 80 °C. Man filtriert das ausgefallene Lithiumchlorid ab und engt das Reaktionsgemisch auf die Hälfte ein. Bei 2 °C bilden sich in der Lösung gelbe Kristalle aus.

Ausbeute: 78 %

Schmelzpunkt: 103 °C

³¹P {¹H}-NMR (Toluol): δ = 400.3 [d, ²J_{PP} = 6 Hz], 44.1 [d, ²J_{PP} = 5 Hz]

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.89-7.23 [m, *H_{arom}* 8H], 0.30 [s, (-P=C(SiMe₃)₂, 18H), 0.54 [s, quart.-C-SiMe₃, 9H], 0.77 [s, quart.-C-SiMe₃, 9H]

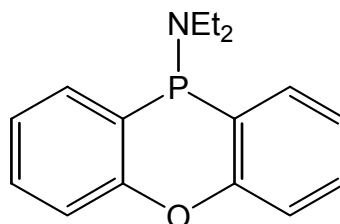
12 Reaktionen

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 155.8$ [s, *quart.*(- C_{12})], 137.2 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 35$ Hz, (- CH_{arom})], 135.3 [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 38$ Hz, *quart.*(- C_{11})], 131.4 [s, (- CH_{arom})], 123.5 [d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 11$ Hz, (- CH_{arom})], 118.7 [s, (- CH_{arom})], 177.1 [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 78$ Hz, - $\text{P}=\text{C}$], $5.8, 5.6$ [dd, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3$ Hz, - $\text{C}(\text{SiMe}_3)_a$], 5.0 [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 22$ Hz, - $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$], $3.2, 3.1$ [dd, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3$ Hz, - $\text{C}(\text{SiMe}_3)_b$], 2.1 [d, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 6$ Hz - $\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)$]

MS: (EI, 16eV, 100 °C) m/z (%) = 546(6)[M^+], 531(10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 473(38) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 401(35)[$\text{M}^+ - 2(\text{SiMe}_3)$], 389(25)[$\text{M}^+ - \text{C}(\text{SiMe}_3)$], 358(5)[$\text{M}^+ \text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)$], 199(100)[Phenoxiphosphan], 146(30)[- 2SiMe₃], 73(39)[-SiMe₃]

9-(Diethylamino)-phenoxiphosphan

36



$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NOP}$

271.1 g/mol

2 g (11.8 mmol) Diphenylether in 15 ml Ether werden bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus 2.8 g (23.8 mmol) TMEDA und 16 ml n-Buli (23.8 mmol) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 18 h gerührt und bei 0 °C langsam zu 2.4 g Dichloro(diethylamino)phosphan in 15 ml Diethylether getropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur aufgetaut, vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck bei 109 °C destilliert und das Produkt als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 91 %

12 Reaktionen

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 12.3$ (s)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.06\text{-}7.32$ [m, H_{arom} , 8H], 0.84 [t, ethyl- CH_3 , 6H], 2.89 [q, ethyl- CH_2 , 4H]

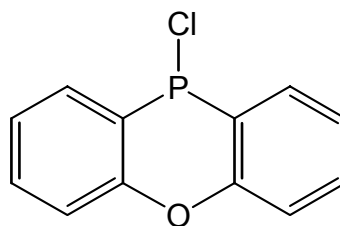
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 153.8$ [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 3$ Hz, quart.- C_{12}], 134.3 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 34$ Hz - $\text{C}_1(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 130.9 [s, $-\text{C}_4(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 123.0 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 8$ Hz - $\text{C}_2(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 120.7 [d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 10$ Hz, quart- C_{11}], 117.3 [s, $-\text{C}_3(\text{CH}_{\text{arom}})$], 44.3 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 15$ Hz, ethyl- CH_2], 15.0 [d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 15$ Hz, ethyl- CH_3]

MS: (EI, 16eV, 25-100 °C) m/z (%) = 271(22)[M^+]; 256(12)[$\text{M}^+ - \text{O}$]; 228(3)[$\text{M}^+ - \text{NEt}$]; 199(100)[$\text{M}^+ - \text{NEt}_2$]; 72(6)[NEt_2]

Elementaranalyse:	C	H	N
Ber.	70.84	6.69	5.16
Gef.	70.74	6.55	5.22

9-Chlorphenoxyphosphan

37



$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ClOP}$

234,6 g/mol

2.8 g (11.9 mmol) der Verbindung **41** werden in 40 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird 10 ml einer gesättigten ätherischen-Chlorwasserstofflg.

12 Reaktionen

langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 Std. in der Kälte gerührt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird über eine G3 Fritte abfiltriert und die Mutterlauge im Vakuum eingengt. Bei -12°C scheiden sich aus der Reaktionslösung feine farblose Kristalle ab.

Ausbeute: 83 %

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 31.8$ (s)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.12\text{-}7.41$ [m, H_{arom} 8H]

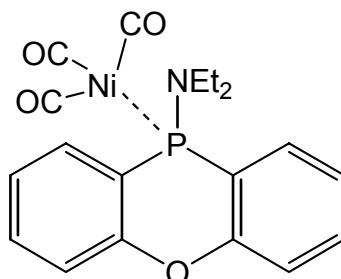
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 154.5$ [d, $^2J_{\text{CP}} = 3$ Hz, quart.- C_{12}], 135.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 32$ Hz - $\text{C}_1(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 133.9 [s, $-\text{C}_4(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 124.4 [d, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz - $\text{C}_2(-\text{CH}_{\text{arom}})$], 118.7 [d, $^1J_{\text{CP}} = 10$ Hz, quart- C_{11}], 113.3 [s, $-\text{C}_3(\text{CH}_{\text{arom}})$]

MS: (EI, 16eV, $25^{\circ}\text{-}75^{\circ}\text{C}$) m/z (%) = 234(19)[M^+]; 199(100)[$\text{M}^+ - \text{Cl}$]

Elementaranalyse:	C	H	O
Ber.	61.43	3.44	6.82
Gef.	61.22	3.38	6.93

[9-(diethylamino)-phenoxyphospha]-nickeltricarbonyl Komplex

38

 $C_{19}H_{18}NNiO_4P$

413.4 g/mol

0.6 g (2.2 mmol) der Verbindung **41** werden in 25 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschliessend werden 0.37 g (2.2 mmol) Nickeltricarbonyl zur Reaktionsmischung zugetropft und 1 Std. gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei eine starke Gasentwicklung beobachtet wird. Zum Schluss werden das überschüssige Nickeltricarbonyl sowie 2/3 des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Aus der Lösung scheiden bei sich 2 °C farblose Kristalle ab

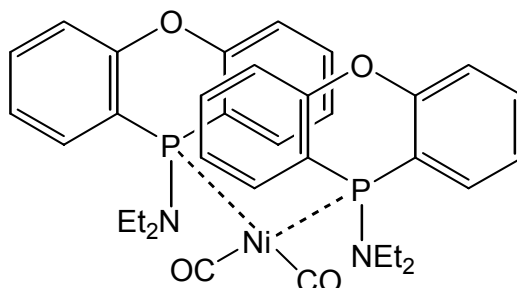
Ausbeute: 62 %**Schmelzpunkt:** 69 °C (Zers.) $^{31}P \{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 47.8$ (s) 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.70-7.80$ [m, *H_{arom}*, 6H], 3.01 [s, *ethyl.-CH₂*, 4H], 0.82 [s, *ethyl.-CH₃*, 6H] $^{13}C \{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 195.8$ [s, *Carbonyl-C*], 153.7 [d, $^2J_{CP} = 7$ Hz, *quart.-C₁₂*], 133.1 [d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, *-C₁*], 130.9 [s, *-C₄*], 123.0 [d, $^2J_{CP} = 11$ Hz, *-C₂*], 120.2 [d, $^1J_{CP} = 58$ Hz, *quart.-C₁₁*], 116.9 [s, *-C₃*], 42.9 [d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, *ethyl.-CH₂*], 13.2 [d, $^3J_{CP} = 1.5$ Hz, *ethyl.-CH₃*]

IR (Nujol, KBr): $\nu(\text{CO})$ 2071.5, 2002.6, 1993.5 cm^{-1}

MS: (EI, 100 °C) m/z (%) = 413(4)[M^+], 385(16)[$\text{M}^+ - \text{CO}$], 357(3)[$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 329(8)[$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 271(19)[$\text{M}^+ - \text{Ni}(\text{CO})_3$], 199(100)[$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{PO}^+$]

Bis-[9-(Diethylamino)-phenoxyphospha]-nickeldicarbonyl-Komplex

38a



$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NiO}_4\text{P}_2$

656.2 g/mol

1.1 g (4.05 mmol) der Verbindung **41** in 15 ml Et_2O wird bei Raumtemperatur mit 0.34 g (2.02 mmol) Nickeltetracarbonyl versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch eine Stunde rühren, wobei eine heftige Kohlenmonoxidgasbildung zu beobachten ist. Anschließend wird ein Drittel des Lösungsmittels im Vakuum entfernt und die Reaktionslösung bei 2 °C aufbewahrt. Nach 24 Std. werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 74 %

Schmelzpunkt: 65 °C (Zers.)

^{31}P { ^1H }-NMR (CDCl_3): $\delta = 51.3(\text{s})$

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.70\text{-}7.80$ [m, H_{arom} , 6H], 3.01 [s, *ethyl.*- CH_2 , 4H], 0.82 [s, *ethyl.*- CH_3 , 6H]

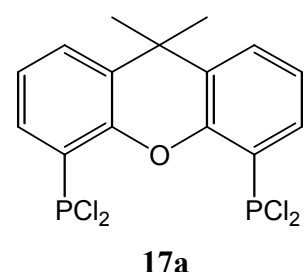
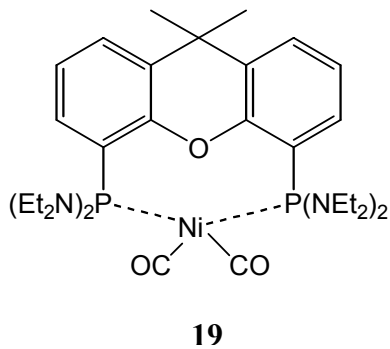
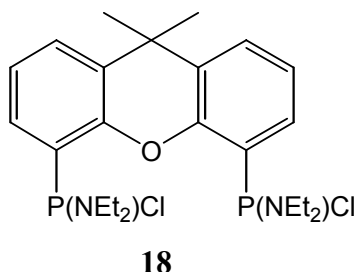
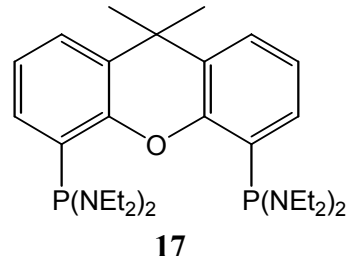
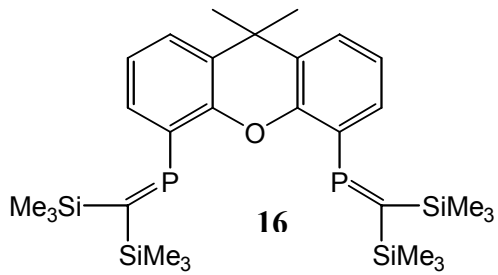
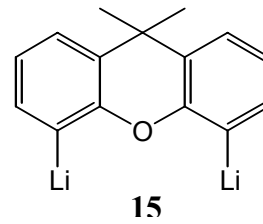
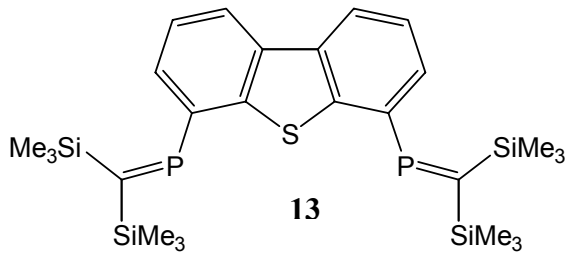
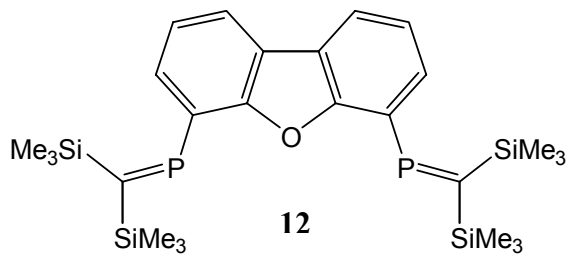
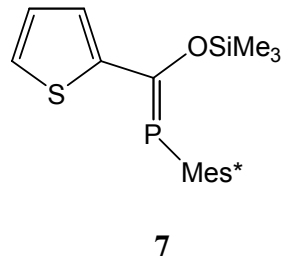
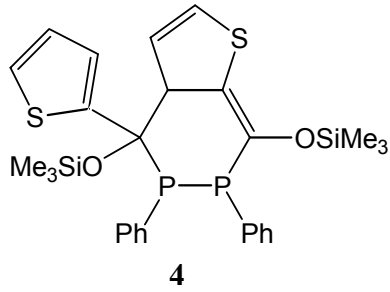
12 Reaktionen

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 200.2$ [s, *Carbonyl-C*], 152.4 [d, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz, *quart.-C₁₂*], 133.1 [d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, *-C₁*], 130.9 [s, *-C₄*], 123.0 [d, $^2J_{\text{CP}} = 11$ Hz *-C₂*], 118.7 [d, $^1J_{\text{CP}} = 55$ Hz, *quart-C₁₁*], 116.7 [s, *-C₃*], 41.7 [d, $^2J_{\text{CP}} = 1$ Hz, *ethyl-CH₂*], 14.2 [d, $^3J_{\text{CP}} = 1$ Hz, *ethyl-CH₃*]

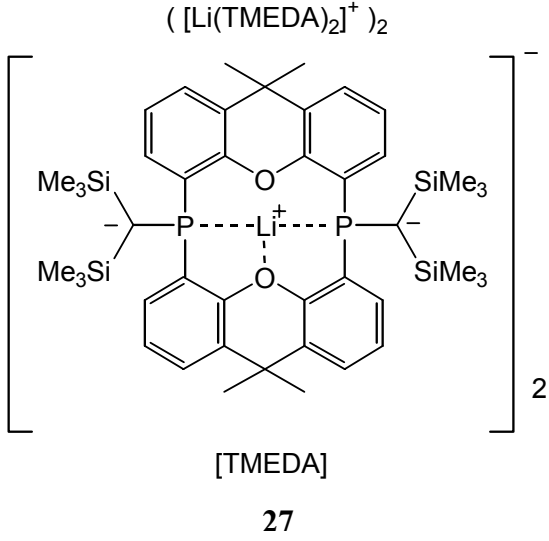
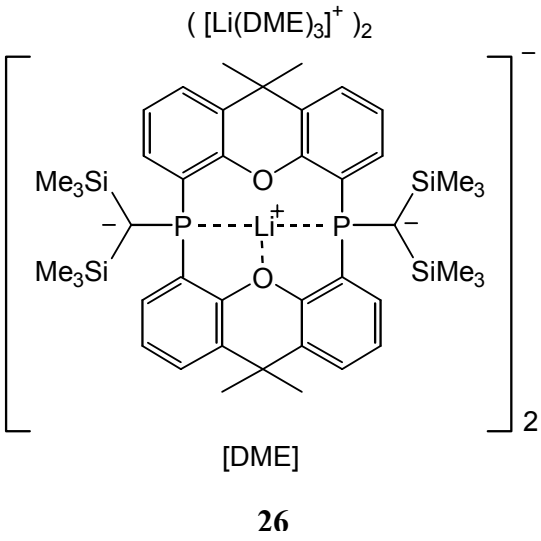
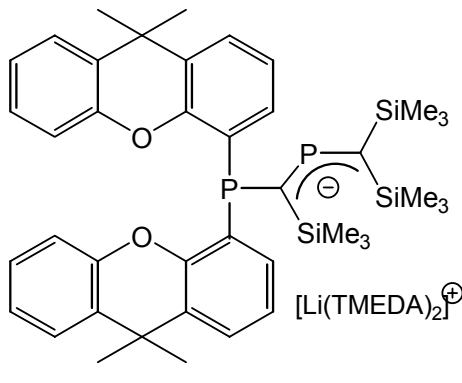
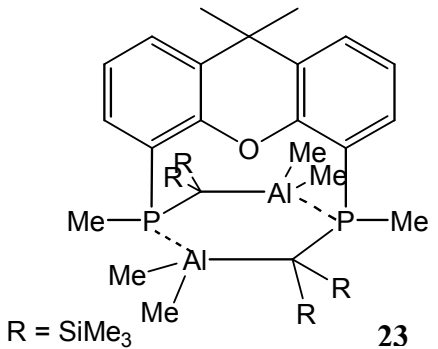
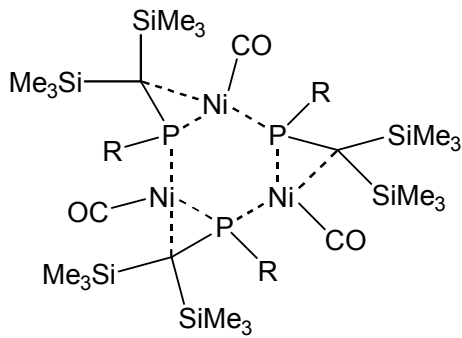
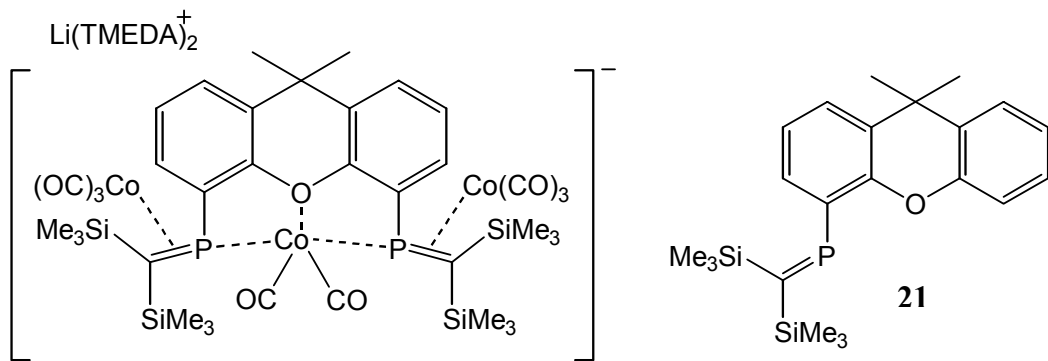
IR (Nujol, KBr): $\nu(\text{CO})$ 2071.3 (m), 1992.3 (s) cm^{-1}

MS: (EI, 100 °C) m/z (%) = 656(4)[M^+], 628(12)[$\text{M}^+ - \text{CO}$], 600(7)[$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 271(23)[$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ONP}$], 199(100)[$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OP}^+$]

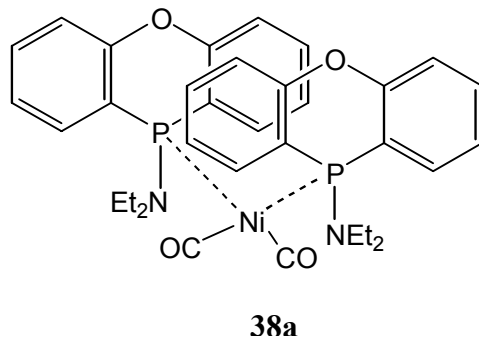
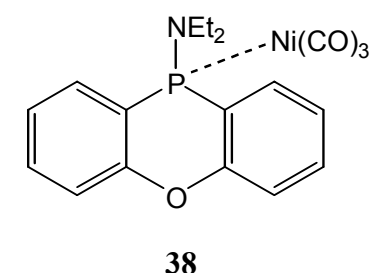
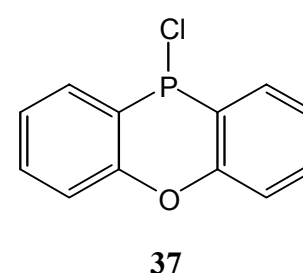
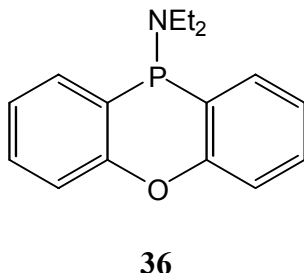
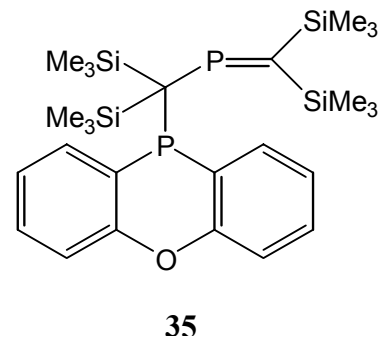
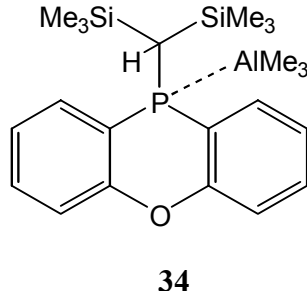
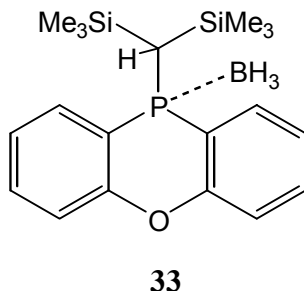
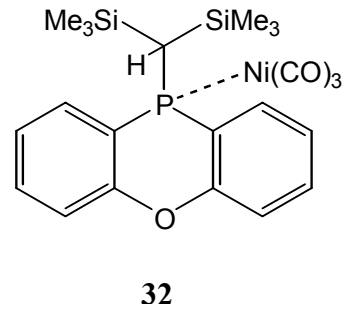
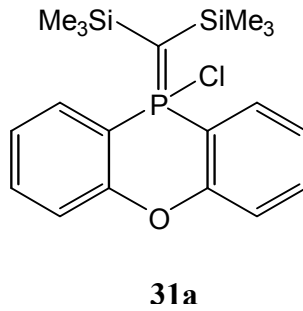
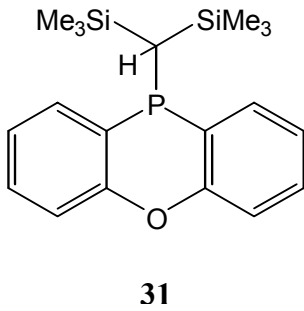
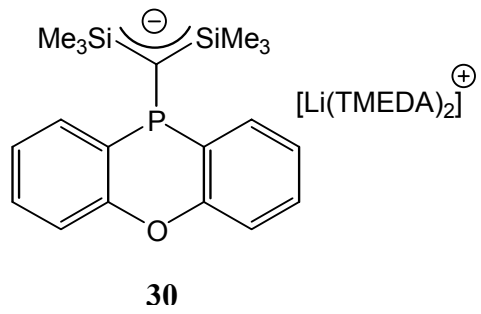
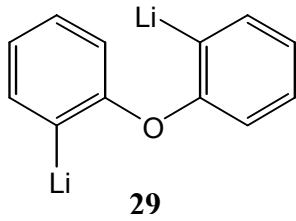
13 Verbindungsindex



13 Verbindungsindex



13 Verbindungsindex



14 Kristallographischer Anhang

5,6-Diphenyl-4-thiophen-2-yl-4,7-bis-trimethylsilyloxy-3a,4,5,6-tetrahydro-1-thia-5,6-diphospha-inden

4

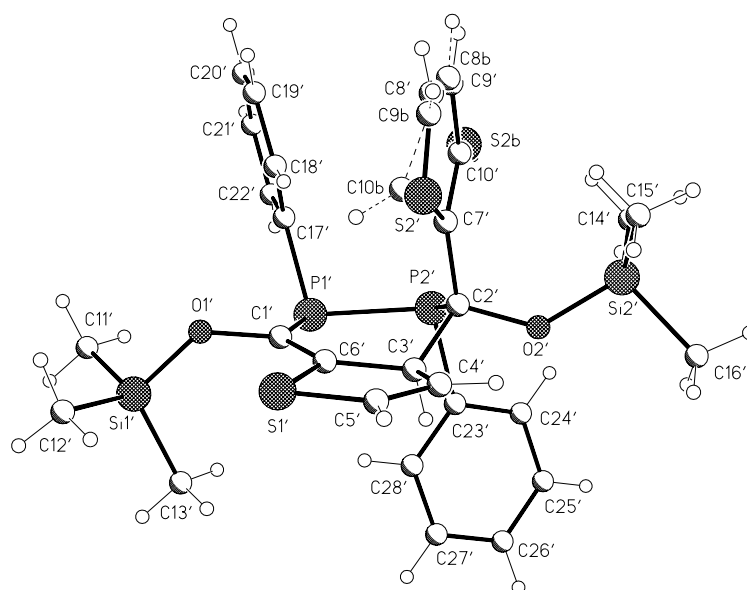


Table 1. Crystal data and structure refinement for 4

Identification code	nk203
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₄ O ₂ P ₂ S ₂ Si ₂
Formula weight	584.79
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 19.4052(2) Å alpha = 90 deg. b = 14.0671(2) Å beta = 95.439(1) deg. c = 22.4314(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	6095.64(13) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.274 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.382 mm ⁻¹
F(000)	2464
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	1.46 to 25.00 deg.

14 Kristallographischer Anhang

Limiting indices	-23<=h<=23, -16<=k<=16, -26<=l<=26
Reflections collected / unique	68478 / 10483 [R(int) = 0.0442]
Completeness to theta = 25.00	97.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10483 / 212 / 633
Goodness-of-fit on F ²	1.067
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1095
R indices (all data)	R1 = 0.0645, wR2 = 0.1191
Largest diff. peak and hole	1.261 and -1.102 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for **4**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	8396(1)	2562(1)	154(1)	29(1)
P(1)	9348(1)	2971(1)	2026(1)	24(1)
P(2)	9592(1)	4480(1)	1892(1)	21(1)
Si(1)	9074(1)	649(1)	1323(1)	28(1)
Si(2)	9174(1)	6791(1)	948(1)	21(1)
O(1)	8648(1)	1679(1)	1306(1)	25(1)
O(2)	9361(1)	5642(1)	956(1)	22(1)
C(1)	8941(1)	2583(2)	1301(1)	22(1)
C(2)	9046(1)	4802(2)	1163(1)	20(1)
C(3)	9116(1)	4063(2)	665(1)	22(1)
C(4)	8785(1)	4335(2)	51(1)	25(1)
C(5)	8442(1)	3634(2)	-242(1)	30(1)
C(6)	8859(1)	3077(2)	793(1)	21(1)
C(7)	8314(1)	4958(2)	1324(1)	23(1)
S(2)	7604(1)	4694(1)	864(1)	27(1) a)
C(8)	7073(2)	5156(4)	1370(2)	24(1) a)
C(9)	7425(2)	5540(4)	1864(2)	26(1) a)
C(10)	8124(3)	5413(5)	1843(2)	26(1) a)
C(10A)	7646(4)	4710(7)	1019(4)	26(1) b)
C(9A)	7067(4)	5076(7)	1203(4)	26(1) b)
C(8A)	7249(3)	5486(7)	1738(3)	24(1) b)
S(2A)	8135(1)	5518(2)	1964(1)	27(1) b)
C(11)	9959(2)	845(2)	1101(2)	47(1)
C(12)	8557(2)	-110(2)	775(2)	47(1)
C(13)	9099(2)	172(2)	2095(1)	39(1)
C(14)	8277(1)	7019(2)	617(1)	30(1)
C(15)	9319(1)	7303(2)	1710(1)	31(1)
C(16)	9806(2)	7296(2)	466(2)	38(1)

14 Kristallographischer Anhang

C(17)	8580(1)	3107(2)	2442(1)	22(1)
C(18)	7902(1)	3007(2)	2181(1)	28(1)
C(19)	7348(2)	3118(2)	2520(1)	31(1)
C(20)	7457(2)	3348(2)	3119(1)	33(1)
C(21)	8125(2)	3455(2)	3381(1)	34(1)
C(22)	8684(2)	3319(2)	3049(1)	31(1)
C(23)	10463(1)	4413(2)	1643(1)	22(1)
C(24)	10737(1)	3655(2)	1344(1)	30(1)
C(25)	11409(2)	3697(2)	1182(2)	37(1)
C(26)	11820(2)	4480(2)	1324(1)	38(1)
C(27)	11562(1)	5230(2)	1627(1)	34(1)
C(28)	10888(1)	5199(2)	1785(1)	28(1)
S(1')	3480(1)	3918(1)	145(1)	29(1)
P(1')	4389(1)	3279(1)	1999(1)	22(1)
P(2')	4570(1)	1765(1)	1804(1)	20(1)
Si(1')	4094(1)	5664(1)	1371(1)	27(1)
Si(2')	4075(1)	-463(1)	849(1)	23(1)
O(1')	3669(1)	4630(1)	1349(1)	23(1)
O(2')	4285(1)	684(1)	830(1)	22(1)
C(1')	3945(1)	3720(2)	1305(1)	19(1)
C(2')	4002(1)	1531(2)	1069(1)	19(1)
C(3')	4103(1)	2306(2)	603(1)	19(1)
C(4')	3768(1)	2129(2)	-24(1)	23(1)
C(5')	3487(1)	2891(2)	-296(1)	27(1)
C(6')	3878(1)	3294(2)	770(1)	20(1)
C(7')	3265(1)	1386(2)	1215(1)	23(1)
S(2')	2570(1)	1631(1)	719(1)	33(1) c)
C(8')	2007(2)	1161(3)	1184(2)	35(1) c)
C(9')	2328(2)	813(3)	1695(2)	36(1) c)
C(10')	3042(2)	924(4)	1733(2)	28(1) c)
C(10B)	2629(6)	1824(16)	959(11)	28(1) d)
C(9B)	2044(8)	1280(20)	988(10)	36(1) d)
C(8B)	2159(6)	860(20)	1533(11)	35(1) d)
S(2B)	3034(6)	827(10)	1819(4)	33(1) d)
C(11')	4093(2)	6133(2)	2141(1)	40(1)
C(12')	3583(2)	6433(2)	822(2)	48(1)
C(13')	4986(2)	5483(2)	1165(2)	45(1)
C(14')	4172(1)	-943(2)	1629(1)	31(1)
C(15')	3198(1)	-695(2)	468(1)	31(1)
C(16')	4740(2)	-1029(2)	426(2)	43(1)
C(17')	3677(1)	3213(2)	2484(1)	23(1)
C(18')	2982(1)	3126(2)	2271(1)	28(1)
C(19')	2474(2)	3090(2)	2661(1)	35(1)
C(20')	2651(2)	3139(2)	3273(2)	40(1)
C(21')	3339(2)	3233(2)	3492(1)	41(1)
C(22')	3848(2)	3281(2)	3099(1)	34(1)

14 Kristallographischer Anhang

C(23')	5429(1)	1844(2)	1521(1)	21(1)
C(24')	5844(1)	1032(2)	1596(1)	28(1)
C(25')	6492(1)	1012(2)	1383(1)	35(1)
C(26')	6736(1)	1785(2)	1091(1)	34(1)
C(27')	6331(1)	2598(2)	1021(1)	32(1)
C(28')	5687(1)	2629(2)	1239(1)	27(1)
a) s.o.f.= 0	.65; b) s.o.	. = 0.35		
c) s.o.f.= 0	.90; d) s.f.	. = 0.10		

4,6-Bis-[(bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphino]dibenzothiophen

16

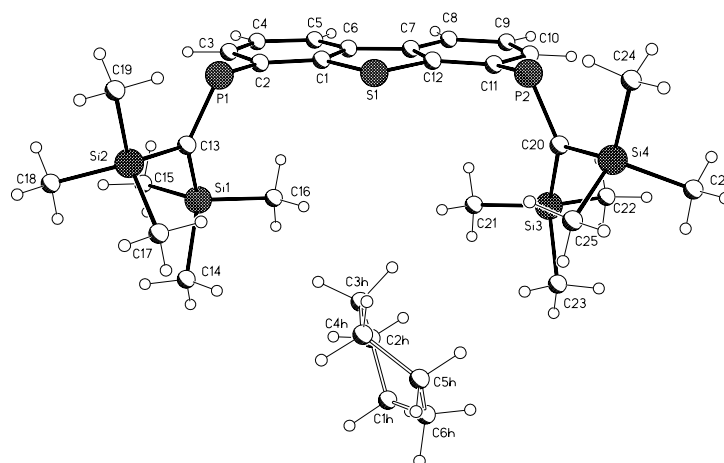


Table 1. Crystal data and structure refinement for **16**

Identification code	nk213
Empirical formula	C ₂₉ H ₄₈ P ₂ S Si ₄
Formula weight	603.03
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.1249(2) Å alpha = 90 deg.
	b = 12.4639(2) Å beta = 103.664(1) deg.
	c = 23.3286(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3425.72(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.169 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.345 mm ⁻¹
F(000)	1296

14 Kristallographischer Anhang

Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.43 to 25.00 deg.
Limiting indices	-14<=h<=14, -14<=k<=14, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	43352 / 6022 [R(int) = 0.0621]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6022 / 60 / 322
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1176
R indices (all data)	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1239
Largest diff. peak and hole	0.860 and -0.779 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for **16**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	8841(1)	6684(1)	5211(1)	20(1)
C(1)	8949(2)	6146(2)	4530(1)	18(1)
C(2)	9307(3)	6718(2)	4090(1)	19(1)
C(3)	9330(3)	6155(3)	3577(1)	22(1)
C(4)	8967(3)	5093(3)	3495(1)	22(1)
C(5)	8593(3)	4552(2)	3929(1)	20(1)
C(6)	8588(2)	5081(2)	4458(1)	17(1)
C(7)	8232(2)	4675(2)	4972(1)	18(1)
C(8)	7838(3)	3657(2)	5069(1)	21(1)
C(9)	7531(3)	3443(3)	5593(1)	23(1)
C(10)	7625(3)	4236(3)	6023(1)	24(1)
C(11)	8024(3)	5260(3)	5945(1)	20(1)
C(12)	8338(3)	5460(2)	5415(1)	18(1)
P(1)	9846(1)	8097(1)	4201(1)	21(1)
C(13)	8905(3)	8897(2)	3758(1)	20(1)
Si(1)	7469(1)	8512(1)	3287(1)	23(1)
C(14)	6497(3)	9704(3)	3180(2)	30(1)
C(15)	7634(3)	8069(3)	2543(2)	33(1)
C(16)	6740(3)	7451(3)	3630(2)	37(1)
Si(2)	9452(1)	10313(1)	3750(1)	23(1)
C(17)	8601(3)	11278(3)	4084(2)	31(1)
C(18)	9386(4)	10701(3)	2968(2)	38(1)
C(19)	10964(3)	10425(3)	4170(2)	37(1)
P(2)	8291(1)	6222(1)	6556(1)	23(1)

C(20)	7034(3)	6700(2)	6620(1)	21(1)
Si(3)	5596(1)	6479(1)	6102(1)	25(1)
C(21)	5655(3)	6401(3)	5311(2)	35(1)
C(22)	4922(3)	5239(3)	6314(2)	40(1)
C(23)	4660(3)	7655(3)	6157(2)	46(1)
Si(4)	7173(1)	7535(1)	7309(1)	23(1)
C(24)	8613(3)	7388(3)	7812(2)	31(1)
C(25)	6941(4)	8994(3)	7124(2)	41(1)
C(26)	6143(3)	7017(3)	7729(2)	39(1)
C(1H)	3933(10)	10067(14)	4698(6)	137(4) s.o.f.= 0.50
C(2H)	4875(8)	9461(9)	4656(5)	83(3) s.o.f.= 0.50
C(3H)	5973(7)	9817(7)	4957(4)	52(2) s.o.f.= 0.50
C(4H)	6057(8)	10856(8)	5257(5)	73(3) s.o.f.= 0.50
C(5H)	5154(10)	10935(12)	5572(5)	102(3) s.o.f.= 0.50
C(6H)	4052(9)	10579(15)	5242(7)	130(4) s.o.f.= 0.50

4,5-Bis-[(bis-diethylamino)-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen

20

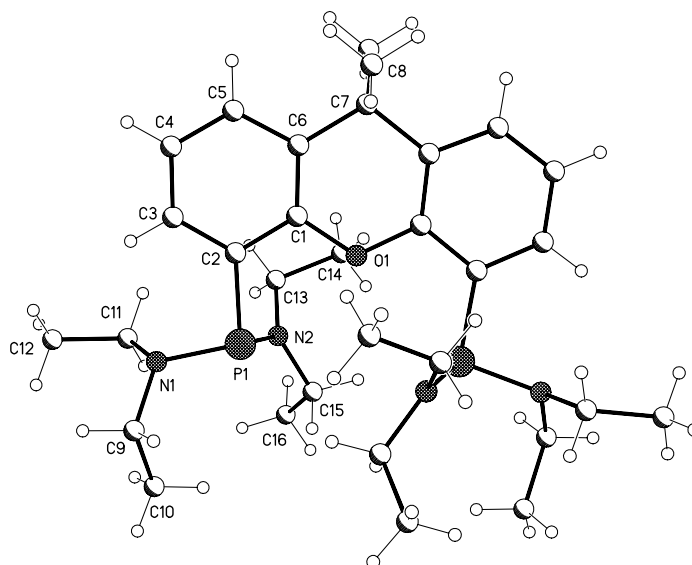


Table 1. Crystal data and structure refinement for 20

Identification code	nk285
Empirical formula	C ₃₁ H ₅₂ N ₄ O P ₂
Formula weight	558.71

14 Kristallographischer Anhang

Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 15.7191(2) Å alpha = 90 deg. b = 11.2368(2) Å beta = 111.709(1) deg. c = 19.7965(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3248.70(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.142 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.163 mm ⁻¹
F(000)	1216
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	3.53 to 25.00 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -13<=k<=13, -23<=l<=22
Reflections collected / unique	17191 / 2859 [R(int) = 0.0374]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2859 / 0 / 173
Goodness-of-fit on F ²	1.078
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0830
R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0862
Largest diff. peak and hole	0.255 and -0.233 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **20**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	5000	7607(1)	2500	19(1)
C(1)	5794(1)	8224(1)	2882(1)	18(1)
C(2)	6551(1)	7497(1)	3260(1)	19(1)
C(3)	7388(1)	8063(1)	3610(1)	25(1)
C(4)	7458(1)	9294(1)	3614(1)	29(1)
C(5)	6691(1)	9976(1)	3264(1)	28(1)
C(6)	5837(1)	9459(1)	2883(1)	21(1)
C(7)	5000	10233(2)	2500	24(1)
C(8)	5181(1)	11032(2)	1932(1)	34(1)
P(1)	6420(1)	5865(1)	3214(1)	19(1)
N(1)	7499(1)	5428(1)	3758(1)	22(1)
C(9)	7828(1)	4380(1)	3479(1)	30(1)
C(10)	7477(1)	3188(2)	3626(1)	47(1)
C(11)	7788(1)	5502(2)	4553(1)	27(1)

C(12)	8817(1)	5424(2)	4951(1)	38(1)
N(2)	5724(1)	5692(1)	3684(1)	19(1)
C(13)	5644(1)	6493(1)	4241(1)	22(1)
C(14)	4678(1)	6981(1)	4052(1)	29(1)
C(15)	5163(1)	4610(1)	3549(1)	23(1)
C(16)	5357(1)	3821(2)	4213(1)	33(1)

4,5-Bis-[(chlor-diethylamino)-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen

21

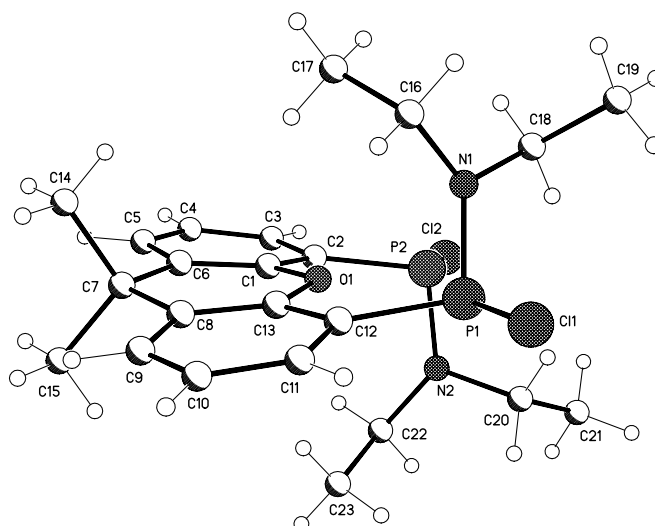


Table 1. Crystal data and structure refinement for 21

Identification code	nk292
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ O P ₂
Formula weight	485.35
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 11.5516(2) Å alpha = 99.539(1) deg. b = 14.2896(3) Å beta = 97.369(1) deg. c = 16.7161(4) Å gamma = 108.626(1) deg.
Volume	2529.68(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.274 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.400 mm ⁻¹
F(000)	1024

14 Kristallographischer Anhang

Crystal size	0.50 x 0.35 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.65 to 25.00 deg.
Limiting indices	-13<=h<=12, -16<=k<=16, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	20211 / 8872 [R(int) = 0.0365]
Completeness to theta = 25.00	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8872 / 0 / 541
Goodness-of-fit on F ²	0.987
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0746
R indices (all data)	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0789
Largest diff. peak and hole	0.304 and -0.295 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for **21**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	1565(1)	2507(1)	9738(1)	19(1)
C(1)	537(2)	2615(1)	10029(1)	17(1)
C(2)	762(2)	3043(1)	10879(1)	20(1)
C(3)	-258(2)	3083(1)	11221(1)	24(1)
C(4)	-1440(2)	2730(1)	10738(1)	28(1)
C(5)	-1611(2)	2370(1)	9899(1)	26(1)
C(6)	-620(2)	2323(1)	9518(1)	20(1)
C(7)	-813(2)	1988(1)	8580(1)	22(1)
C(8)	420(2)	2056(1)	8324(1)	18(1)
C(9)	511(2)	1881(1)	7489(1)	24(1)
C(10)	1596(2)	1878(1)	7243(1)	24(1)
C(11)	2644(2)	2018(1)	7827(1)	23(1)
C(12)	2608(2)	2184(1)	8668(1)	17(1)
C(13)	1502(2)	2246(1)	8894(1)	16(1)
C(14)	-1712(2)	880(1)	8291(1)	33(1)
C(15)	-1377(2)	2680(2)	8173(1)	34(1)
P(1)	3908(1)	2404(1)	9519(1)	20(1)
Cl(1)	5182(1)	2067(1)	8772(1)	30(1)
N(1)	3388(1)	1386(1)	9894(1)	19(1)
C(16)	2649(2)	364(1)	9403(1)	25(1)
C(17)	1333(2)	-7(1)	9552(1)	31(1)
C(18)	3864(2)	1462(1)	10775(1)	29(1)
C(19)	4849(2)	993(2)	10923(1)	49(1)
P(2)	2376(1)	3452(1)	11448(1)	21(1)
Cl(2)	2087(1)	4101(1)	12632(1)	33(1)
N(2)	3058(2)	4429(1)	11062(1)	22(1)

14 Kristallographischer Anhang

C(20)	4421(2)	4786(1)	11193(1)	27(1)
C(21)	5077(2)	5516(1)	12017(1)	33(1)
C(22)	2476(2)	5144(1)	10813(1)	33(1)
C(23)	2420(3)	5153(2)	9901(1)	54(1)
O(1')	7383(1)	2743(1)	4704(1)	20(1)
C(1')	7363(2)	1985(1)	5136(1)	20(1)
C(2')	8312(2)	1585(1)	5087(1)	19(1)
C(3')	8287(2)	809(1)	5505(1)	24(1)
C(4')	7342(2)	454(1)	5927(1)	26(1)
C(5')	6428(2)	874(1)	5969(1)	26(1)
C(6')	6424(2)	1668(1)	5581(1)	22(1)
C(7')	5512(2)	2232(1)	5630(1)	25(1)
C(8')	5232(2)	2447(1)	4779(1)	23(1)
C(9')	4077(2)	2425(1)	4396(1)	31(1)
C(10')	3936(2)	2723(1)	3656(1)	33(1)
C(11')	4947(2)	3062(1)	3282(1)	29(1)
C(12')	6118(2)	3093(1)	3636(1)	21(1)
C(13')	6217(2)	2754(1)	4372(1)	21(1)
C(14')	4342(2)	1655(2)	5922(1)	35(1)
C(15')	6166(2)	3259(1)	6258(1)	34(1)
P(1')	7567(1)	3530(1)	3240(1)	23(1)
Cl(1')	6769(1)	3745(1)	2080(1)	34(1)
N(1')	8225(2)	4683(1)	3828(1)	23(1)
C(16')	9572(2)	5165(1)	3902(1)	31(1)
C(17')	9939(2)	5768(2)	3247(1)	45(1)
C(18')	7548(2)	5373(1)	4075(1)	31(1)
C(19')	7446(2)	5490(1)	4978(1)	39(1)
P(2')	9491(1)	2144(1)	4499(1)	19(1)
Cl(2')	10862(1)	1501(1)	4939(1)	31(1)
N(2')	8837(1)	1473(1)	3556(1)	18(1)
C(20')	7855(2)	466(1)	3306(1)	21(1)
C(21')	6619(2)	529(1)	2947(1)	33(1)
C(22')	9456(2)	1819(1)	2886(1)	25(1)
C(23')	10325(2)	1265(1)	2633(1)	33(1)

**4,5-Bis-[(bis-diethylamino)-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen –Nickeldicarbonyl-
Komplex 22**

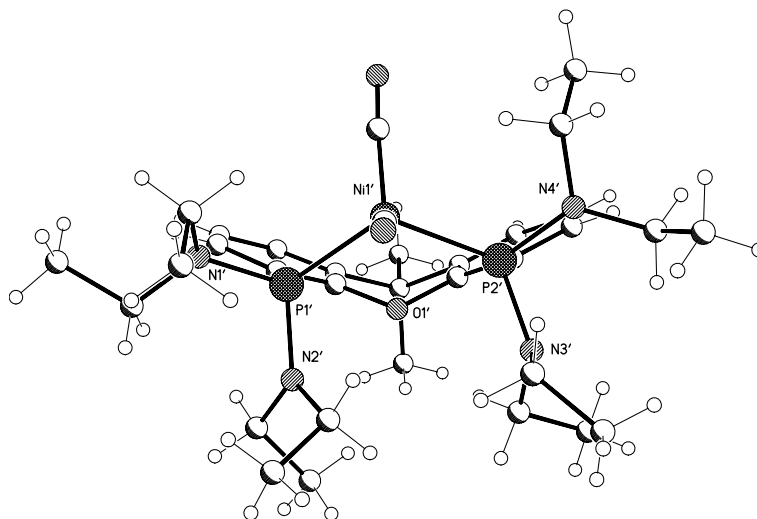


Table 1. Crystal data and structure refinement for **22**.

Identification code	nk323 t
Empirical formula	C ₃₃ H ₅₂ N ₄ Ni O ₃ P ₂
Formula weight	673.44
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 13.1781(2) Å alpha = 85.567(1) deg. b = 16.2934(2) Å beta = 89.992(1) deg. c = 16.4707(2) Å gamma = 89.216(1) deg.
Volume	3525.61(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.269 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.678 mm ⁻¹
F(000)	1440
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.92 to 25.03 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	40879 / 12374 [R(int) = 0.0475]
Completeness to theta = 25.03	99.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12374 / 0 / 776
Goodness-of-fit on F ²	1.125

14 Kristallographischer Anhang

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1538
R indices (all data)	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1632
Largest diff. peak and hole	1.097 and -0.997 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **22**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(1)	6192(1)	2620(1)	2621(1)	23(1)
C(1A)	6000(4)	1827(3)	3400(3)	29(1)
O(1A)	5843(3)	1311(2)	3903(2)	49(1)
C(1B)	7115(4)	3376(3)	2765(3)	32(1)
O(1B)	7710(3)	3867(3)	2838(2)	51(1)
O(1)	4390(2)	2018(2)	1404(2)	21(1)
C(1)	4752(3)	1231(3)	1285(2)	20(1)
C(2)	5799(3)	1106(3)	1310(2)	21(1)
C(3)	6144(4)	298(3)	1269(3)	26(1)
C(4)	5477(4)	-331(3)	1162(3)	28(1)
C(5)	4444(4)	-178(3)	1114(3)	27(1)
C(6)	4058(3)	609(3)	1183(3)	24(1)
C(7)	2927(3)	849(3)	1176(3)	26(1)
C(8)	2799(3)	1443(3)	1843(3)	24(1)
C(9)	1969(4)	1466(3)	2367(3)	29(1)
C(10)	1928(4)	2043(3)	2944(3)	33(1)
C(11)	2705(4)	2583(3)	3024(3)	30(1)
C(12)	3562(3)	2567(3)	2520(3)	25(1)
C(13)	3560(3)	2003(3)	1933(2)	21(1)
C(14)	2660(4)	1317(3)	342(3)	33(1)
C(15)	2243(4)	103(3)	1308(3)	35(1)
P(1)	6634(1)	1965(1)	1521(1)	20(1)
N(1)	7786(3)	1485(2)	1585(2)	26(1)
C(16)	8273(4)	1195(3)	848(3)	31(1)
C(17)	8964(4)	446(4)	1021(4)	45(1)
C(18)	8500(4)	1653(3)	2237(3)	32(1)
C(19)	9294(4)	2291(4)	1995(3)	42(1)
N(2)	6601(3)	2541(2)	607(2)	22(1)
C(20)	6385(4)	2193(3)	-176(2)	25(1)
C(21)	5421(4)	2550(3)	-580(3)	35(1)
C(22)	7352(4)	3199(3)	567(3)	27(1)
C(23)	7140(4)	3915(3)	-61(3)	34(1)
P(2)	4666(1)	3240(1)	2567(1)	26(1)
N(3)	4381(3)	3962(2)	1835(3)	35(1)
C(24)	5141(4)	4273(3)	1245(3)	39(1)

14 Kristallographischer Anhang

C(25)	5555(5)	5113(3)	1411(4)	52(2)
C(26)	3352(4)	4304(3)	1708(4)	43(1)
C(27)	2788(5)	3954(4)	1013(4)	53(2)
N(4)	4341(4)	3698(3)	3446(3)	42(1)
C(28)	4434(4)	3161(4)	4205(3)	50(2)
C(29)	3784(5)	3468(5)	4894(4)	61(2)
C(30)	5053(8)	4527(10)	3626(5)	162(7)
C(31)	4299(8)	5023(9)	3512(6)	143(6)
Ni(1')	1320(1)	7474(1)	2369(1)	21(1)
C(1A')	904(4)	8262(3)	1634(3)	29(1)
O(1A')	588(3)	8749(2)	1160(2)	50(1)
C(1B')	2362(4)	6829(3)	2184(3)	28(1)
O(1B')	3055(3)	6391(2)	2096(2)	41(1)
O(1')	-475(2)	7890(2)	3673(2)	23(1)
C(1')	-266(3)	8717(3)	3730(2)	23(1)
C(2')	751(4)	8936(3)	3669(2)	24(1)
C(3')	953(4)	9772(3)	3698(3)	30(1)
C(4')	179(4)	10336(3)	3811(3)	35(1)
C(5')	-817(4)	10086(3)	3876(3)	30(1)
C(6')	-1061(4)	9268(3)	3827(3)	26(1)
C(7')	-2133(4)	8922(3)	3878(3)	33(1)
C(8')	-2172(4)	8263(3)	3263(3)	30(1)
C(9')	-2997(4)	8124(4)	2774(3)	43(1)
C(10')	-2962(4)	7496(4)	2253(4)	46(1)
C(11')	-2099(4)	7004(4)	2199(3)	39(1)
C(12')	-1239(3)	7128(3)	2675(3)	26(1)
C(13')	-1325(3)	7760(3)	3200(3)	26(1)
C(14')	-2302(4)	8524(4)	4746(3)	40(1)
C(15')	-2937(4)	9598(4)	3701(4)	46(1)
P(1')	1685(1)	8133(1)	3475(1)	21(1)
N(1')	2768(3)	8686(3)	3395(2)	28(1)
C(16')	3196(4)	9014(3)	4137(3)	34(1)
C(17')	3837(4)	9773(4)	3954(4)	46(1)
C(18')	3536(4)	8464(3)	2803(3)	32(1)
C(19')	4284(4)	7786(4)	3109(3)	42(1)
N(2')	1660(3)	7587(2)	4385(2)	23(1)
C(20')	1446(4)	7925(3)	5172(3)	29(1)
C(21')	640(4)	7445(3)	5653(3)	35(1)
C(22')	2017(4)	6732(3)	4436(3)	29(1)
C(23')	2975(4)	6562(4)	4921(3)	45(1)
P(2')	-2(1)	6627(1)	2492(1)	22(1)
N(3')	-20(3)	5808(2)	3204(2)	26(1)
C(24')	-488(4)	5865(3)	4009(3)	31(1)
C(25')	-1509(4)	5445(4)	4087(3)	43(1)
C(26')	872(4)	5251(3)	3188(3)	32(1)
C(27')	606(5)	4356(3)	3424(3)	42(1)

N(4')	-168(3)	6128(2)	1638(2)	26(1)
C(28')	-832(4)	5416(3)	1593(3)	34(1)
C(29')	-296(5)	4668(3)	1299(3)	44(1)
C(30')	198(4)	6491(3)	850(3)	33(1)
C(31')	-589(5)	7015(4)	365(4)	54(2)

Bis-(tetramethylethyldiamin)-Lithium-4,5-Bis-[(bis-trimethylsilyl)methylen-phosphanyl]-9,9'-dimethylxanthen-cobaltcarbonyl-Komplex

23

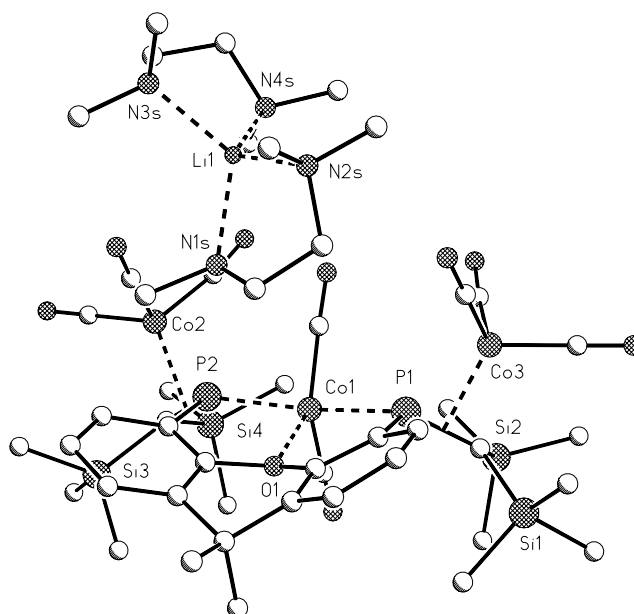


Table 1. Crystal data and structure refinement for **23**.

Identification code	nk237_m
Empirical formula	C ₅₃ H ₉₀ Co ₃ Li N ₄ O ₁₀ P ₂ Si ₄
C ₃₇ H ₄₈ O ₉ P ₂ Si ₄ Co ₃ -	
Li(TMEDA) ₂ - Et ₂ O	
Formula weight	1301.32
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, Cc (No.9)
Unit cell dimensions	a = 24.5276(2) Å alpha = 90 deg.
	b = 13.5016(1) Å beta = 119.297(1) deg.
	c = 23.1926(2) Å gamma = 90 deg.

14 Kristallographischer Anhang

Volume	6698.13(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.290 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.905 mm ⁻¹
F(000)	2744
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.94 to 25.00 deg.
Limiting indices	-29<=h<=29, -16<=k<=16, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	55190 / 11733 [R(int) = 0.0553]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	0.8287 and 0.7037
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11733 / 2 / 694
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0779
R indices (all data)	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0788
Absolute structure parameter	-0.008(7)
Largest diff. peak and hole	0.927 and -0.366 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **23**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	8445(1)	2244(1)	5142(1)	17(1)
C(1)	8115(1)	1563(2)	5317(1)	17(1)
C(2)	7574(1)	1152(2)	4812(1)	18(1)
C(3)	7212(1)	571(2)	4996(1)	22(1)
C(4)	7414(1)	355(2)	5653(2)	27(1)
C(5)	7980(1)	723(2)	6140(1)	25(1)
C(6)	8345(1)	1340(2)	5986(1)	20(1)
C(7)	8974(1)	1777(2)	6494(1)	23(1)
C(8)	8975(1)	2832(2)	6271(1)	22(1)
C(9)	9202(2)	3635(2)	6697(2)	28(1)
C(10)	9185(2)	4584(2)	6454(2)	32(1)
C(11)	8983(1)	4728(2)	5788(1)	24(1)
C(12)	8776(1)	3932(2)	5345(1)	19(1)
C(13)	8742(1)	3018(2)	5602(1)	17(1)
C(14)	9079(2)	1712(3)	7197(2)	37(1)
C(15)	9498(1)	1188(2)	6452(2)	33(1)
P(1)	8580(1)	4032(1)	4471(1)	16(1)
C(16)	9205(1)	4515(2)	4392(1)	19(1)

14 Kristallographischer Anhang

Si(1)	9995(1)	4790(1)	5140(1)	24(1)
C(17)	10603(2)	5120(4)	4905(2)	54(1)
C(18)	10276(2)	3637(2)	5664(2)	36(1)
C(19)	10047(2)	5881(2)	5675(2)	36(1)
Si(2)	9248(1)	4210(1)	3622(1)	22(1)
C(20)	9458(2)	5322(3)	3283(2)	35(1)
C(21)	8510(2)	3730(2)	2907(2)	31(1)
C(22)	9854(2)	3222(3)	3799(2)	35(1)
P(2)	7368(1)	1379(1)	3943(1)	17(1)
C(23)	7233(1)	272(2)	3491(1)	19(1)
Si(3)	7356(1)	-1000(1)	3882(1)	24(1)
C(24)	8182(2)	-1080(3)	4584(2)	38(1)
C(25)	6820(2)	-1436(3)	4197(2)	46(1)
C(26)	7238(2)	-2003(2)	3271(2)	37(1)
Si(4)	7333(1)	290(1)	2732(1)	22(1)
C(27)	6684(2)	-367(3)	2012(2)	35(1)
C(28)	7353(2)	1548(2)	2392(2)	31(1)
C(29)	8098(2)	-335(3)	2913(2)	33(1)
Co(1)	8016(1)	2646(1)	4111(1)	16(1)
C(1A)	8528(1)	1992(2)	3917(1)	21(1)
O(1A)	8851(1)	1579(2)	3764(1)	39(1)
C(1B)	7365(1)	3408(2)	3676(2)	23(1)
O(1B)	6946(1)	3899(2)	3352(1)	37(1)
Co(2)	6383(1)	1094(1)	3237(1)	22(1)
C(2A)	6179(1)	1973(3)	2573(2)	32(1)
O(2A)	5980(1)	2552(2)	2168(1)	46(1)
C(2B)	6076(1)	1590(2)	3717(2)	29(1)
O(2B)	5872(1)	1947(2)	4020(1)	42(1)
C(2C)	5887(1)	54(2)	2872(2)	34(1)
O(2C)	5568(1)	-614(2)	2633(2)	54(1)
Co(3)	8440(1)	5548(1)	4098(1)	19(1)
C(3A)	7876(2)	5490(2)	3233(2)	29(1)
O(3A)	7484(1)	5562(2)	2705(1)	46(1)
C(3B)	8037(2)	5953(2)	4505(2)	32(1)
O(3B)	7745(1)	6213(2)	4746(1)	52(1)
C(3C)	8876(1)	6613(2)	4116(2)	29(1)
O(3C)	9149(1)	7288(2)	4103(2)	55(1)
Li(1)	6145(2)	4911(4)	5098(2)	26(1)
C(1S)	7110(2)	3778(3)	5052(2)	43(1)
C(2S)	6801(2)	2899(3)	5744(2)	62(1)
N(1S)	6890(1)	3896(2)	5541(1)	36(1)
C(3S)	7363(2)	4441(3)	6126(2)	49(1)
C(4S)	7363(2)	5527(3)	5993(2)	46(1)
N(2S)	6741(1)	5995(2)	5779(1)	33(1)
C(5S)	6758(2)	7003(3)	5566(2)	54(1)
C(6S)	6619(2)	6028(3)	6344(2)	41(1)

C(7S)	5243(2)	3644(3)	5306(2)	53(1)
C(8S)	5033(2)	5380(4)	5249(2)	54(1)
N(3S)	5270(1)	4581(2)	4999(1)	33(1)
C(9S)	4882(2)	4504(3)	4275(2)	36(1)
C(10S)	5043(2)	5298(3)	3927(2)	34(1)
N(4S)	5693(1)	5205(2)	4054(1)	28(1)
C(11S)	5713(2)	4417(3)	3619(2)	45(1)
C(12S)	5883(2)	6137(3)	3877(2)	40(1)
O(1E)	9882(1)	-1463(2)	6991(2)	55(1)
C(1E)	10462(2)	-1826(3)	7076(2)	53(1)
C(2E)	10895(2)	-978(4)	7209(2)	62(1)
C(3E)	9424(2)	-2206(4)	6818(3)	73(1)
C(4E)	8841(3)	-1768(5)	6733(4)	107(2)

**Tris-[4-(Bis-trimethylsilyl-methylen)-phosphan]-9,9'-dimethylxathen]-
Nickelcarbonyl-Komplex**

25

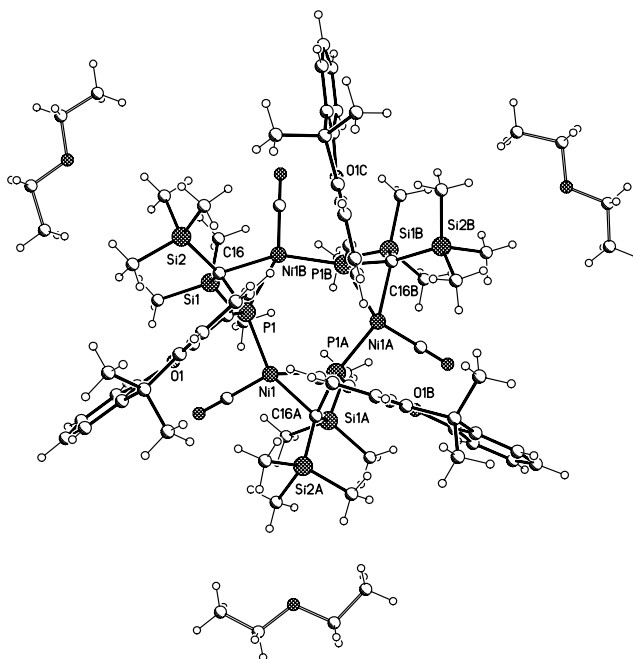


Table 1. Crystal data and structure refinement for **25**

Identification code	nk326_m
---------------------	---------

14 Kristallographischer Anhang

Empirical formula	C73 H103 Ni3 O7 P3 Si6
C69 H93 Ni3 O6 P3 Si6 - Et2O	
Formula weight	1530.13
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Rhombohedral, R-3 (No.148)
Unit cell dimensions	a = 16.7856(3) Å alpha = 68.813(1) deg. b = 16.7856(3) Å beta = 68.813(1) deg. c = 16.7856(3) Å gamma = 68.813(1) deg.
Volume	3964.16(12) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.282 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.905 mm ⁻¹
F(000)	1620
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.94 to 25.00 deg.
Limiting indices	-19<=h<=19, -19<=k<=19, -19<=l<=16
Reflections collected / unique	28956 / 4648 [R(int) = 0.1010]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	Empirical from multiple refl.
Max. and min. transmission	0.89978 and 0.71225
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4648 / 19 / 282
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1317
R indices (all data)	R1 = 0.0826, wR2 = 0.1410
Largest diff. peak and hole	0.803 and -0.449 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **25**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	3562(1)	2256(1)	1210(1)	25(1)
C(1A)	4381(3)	1574(3)	537(3)	37(1)
O(1A)	4927(2)	1133(2)	117(2)	63(1)
P(1)	3519(1)	1404(1)	2581(1)	24(1)
O(1)	5449(2)	984(2)	1892(2)	32(1)
C(1)	5198(3)	1457(2)	2513(3)	26(1)
C(2)	4298(3)	1631(3)	2964(3)	27(1)
C(3)	4004(3)	2063(3)	3630(3)	31(1)
C(4)	4601(3)	2334(3)	3805(3)	34(1)
C(5)	5474(3)	2183(3)	3324(3)	33(1)

14 Kristallographischer Anhang

C(6)	5807(3)	1732(3)	2665(3)	28(1)
C(7)	6772(3)	1608(3)	2112(3)	32(1)
C(8)	6986(3)	987(3)	1553(3)	32(1)
C(9)	7852(3)	675(3)	1074(3)	39(1)
C(10)	8060(3)	109(3)	553(3)	41(1)
C(11)	7409(3)	-194(3)	533(3)	38(1)
C(12)	6545(3)	97(3)	1000(3)	35(1)
C(13)	6338(3)	702(3)	1485(3)	29(1)
C(14)	6890(3)	2527(3)	1497(3)	43(1)
C(15)	7406(3)	1235(3)	2711(3)	42(1)
C(16)	3388(2)	318(2)	3134(2)	25(1)
Si(1)	3195(1)	-292(1)	2504(1)	30(1)
C(17)	2803(3)	457(3)	1501(3)	47(1)
C(18)	2342(3)	-926(3)	3161(3)	44(1)
C(19)	4259(3)	-1089(3)	2098(3)	50(1)
Si(2)	3910(1)	-383(1)	4073(1)	31(1)
C(20)	3539(3)	-1434(3)	4627(3)	41(1)
C(21)	5146(3)	-722(3)	3681(3)	47(1)
C(22)	3595(4)	148(3)	4991(3)	47(1)
C(2E)	5806(11)	-3360(11)	3796(9)	58(4) s.o.f.= 1/3
C(1E)	5651(11)	-3950(15)	4732(12)	94(5) s.o.f.= 1/3
O(1E)	4715(8)	-3671(9)	5205(7)	80(3) s.o.f.= 1/3
C(3E)	4458(11)	-4113(17)	6146(12)	98(5) s.o.f.= 1/3
C(4E)	3477(11)	-3907(16)	6501(12)	84(4) s.o.f.= 1/3

**4,5-Bis[(dimethylaluminium-bis-trimethylsilyl-methyl)-methyl-phosphanyl]-9,9'-
dimethylxanthen**

26

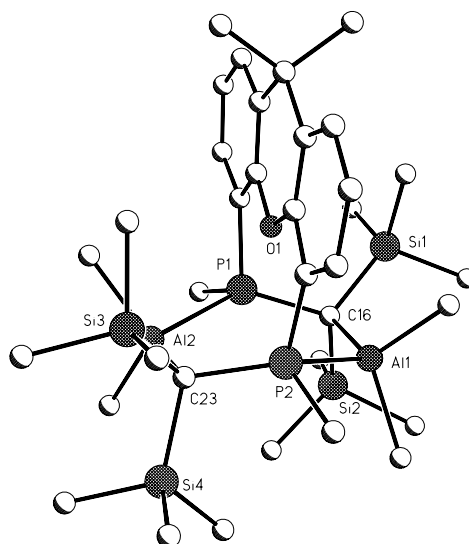


Table 1. Crystal data and structure refinement for **26**

Identification code	nk240
Empirical formula	C ₄₀ H ₇₈ Al ₂ O P ₂ Si ₄
C ₃₅ H ₆₆ Al ₂ O P ₂ Si ₄ - pentane	
Formula weight	803.28
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 11.7493(3) Å alpha = 90 deg.
	b = 35.6355(10) Å beta = 105.050(2) deg.
	c = 11.7269(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	4741.5(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.125 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.258 mm ⁻¹
F(000)	1752
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.78 to 25.00 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 13, -42 ≤ k ≤ 42, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	32575 / 8308 [R(int) = 0.0644]
Completeness to theta = 25.00	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8308 / 106 / 442

14 Kristallographischer Anhang

Goodness-of-fit on F^2	1.019
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0626$, $wR2 = 0.1772$
R indices (all data)	$R1 = 0.1042$, $wR2 = 0.1960$
Largest diff. peak and hole	1.035 and -0.558 $e.\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **26**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	2474(2)	645(1)	2482(2)	28(1)
C(1)	3476(3)	432(1)	2808(3)	26(1)
C(2)	4492(3)	649(1)	2994(3)	28(1)
C(3)	5567(4)	462(1)	3376(4)	34(1)
C(4)	5587(4)	76(1)	3524(4)	39(1)
C(5)	4556(4)	-128(1)	3289(4)	38(1)
C(6)	3457(4)	46(1)	2930(3)	31(1)
C(7)	2311(4)	-180(1)	2601(4)	33(1)
C(8)	1259(4)	86(1)	2247(3)	31(1)
C(9)	97(4)	-43(1)	1939(4)	38(1)
C(10)	-847(4)	200(1)	1645(4)	43(1)
C(11)	-674(4)	581(1)	1652(4)	34(1)
C(12)	458(3)	728(1)	1979(3)	27(1)
C(13)	1391(3)	473(1)	2232(3)	27(1)
C(14)	2322(4)	-440(1)	1573(4)	42(1)
C(15)	2196(4)	-414(1)	3680(4)	43(1)
P(1)	872(1)	1227(1)	2062(1)	26(1)
C(16)	1310(3)	1371(1)	3624(3)	28(1)
Si(1)	619(1)	1066(1)	4617(1)	36(1)
C(17)	1123(4)	568(1)	4845(4)	49(1)
C(18)	-1036(4)	1034(2)	4106(4)	53(1)
C(19)	933(4)	1264(1)	6143(4)	48(1)
Si(2)	877(1)	1884(1)	3781(1)	41(1)
C(20)	1564(5)	2087(1)	5293(4)	60(2)
C(21)	1310(5)	2195(1)	2684(4)	53(1)
C(22)	-734(4)	1970(2)	3625(5)	64(2)
P(2)	4276(1)	1158(1)	2743(1)	27(1)
C(23)	3891(3)	1249(1)	1138(3)	28(1)
Si(3)	4451(1)	869(1)	271(1)	33(1)
C(24)	3772(4)	393(1)	228(4)	39(1)
C(25)	4173(4)	1008(1)	-1324(4)	47(1)
C(26)	6094(4)	778(1)	779(4)	48(1)
Si(4)	4530(1)	1724(1)	826(1)	42(1)
C(27)	6168(4)	1723(2)	997(5)	66(2)

C(28)	4252(4)	2105(1)	1825(5)	54(1)
C(29)	3940(5)	1897(1)	-730(5)	58(1)
C(30)	-563(4)	1427(1)	1302(4)	41(1)
Al(1)	3145(1)	1362(1)	4212(1)	29(1)
C(31)	3856(4)	979(1)	5411(4)	41(1)
C(32)	3978(4)	1840(1)	4770(4)	51(1)
C(33)	5775(4)	1317(1)	3457(4)	43(1)
Al(2)	2059(1)	1302(1)	539(1)	27(1)
C(34)	1217(4)	903(1)	-531(3)	34(1)
C(35)	1403(4)	1786(1)	-183(4)	41(1)
C(1P)	7002(10)	2577(3)	-328(9)	214(5)
C(2P)	7924(9)	2631(3)	862(11)	243(5)
C(3P)	7305(10)	2889(3)	1587(11)	261(5)
C(4P)	8103(9)	3187(3)	2225(12)	253(5)
C(5P)	7393(9)	3478(3)	2754(10)	212(5)

Tris(Dimethoxyethan)-lithium-(21, 22-tetramethyl-tetrabenzo[b,e,h,k](10, 20-bis[bistrimethylsilyl)methylen]-10,20-diphospha) [1,7]-dioxacyclododeca-lithiat

27

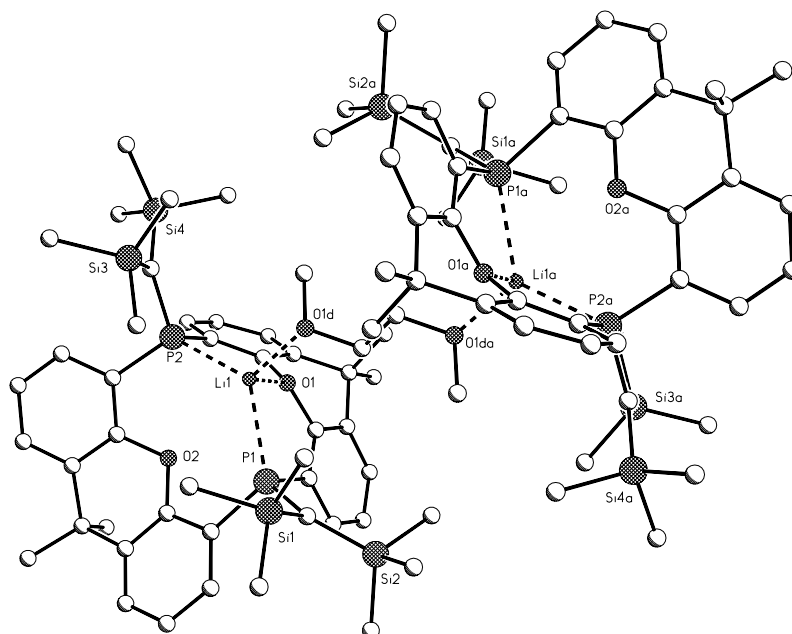


Table 1. Crystal data and structure refinement for **27**

Identification code	nk246 f
Empirical formula	C130 H206 Li4 O18 P4 Si8
Formula weight	2433.31
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 15.0544(3) Å alpha = 90 deg.
	b = 29.7692(8) Å beta = 94.599(2) deg.
	c = 15.8713(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	7089.9(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.140 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.179 mm ⁻¹
F(000)	2628
Crystal size	0.40 x 0.10 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.66 to 25.05 deg.
Limiting indices	-17<=h<=17, -33<=k<=35, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	20361 / 12058 [R(int) = 0.0646]
Completeness to theta = 25.05	96.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12058 / 205 / 728
Goodness-of-fit on F ²	0.916
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0932, wR2 = 0.2520
R indices (all data)	R1 = 0.2110, wR2 = 0.3022
Largest diff. peak and hole	0.931 and -0.636 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **27**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7314(3)	5273(1)	4083(2)	40(1)
C(1)	6805(4)	5272(3)	3301(4)	49(2)
C(2)	6824(4)	5651(3)	2784(4)	55(2)
C(3)	6225(6)	5666(3)	2084(5)	76(2)
C(4)	5663(6)	5298(4)	1869(5)	94(3)
C(5)	5715(5)	4907(4)	2352(6)	81(3)
C(6)	6298(5)	4885(3)	3080(5)	58(2)
C(7)	6397(4)	4496(2)	3675(5)	57(2)
C(8)	6351(4)	4706(2)	4568(4)	49(2)
C(9)	5795(5)	4548(2)	5164(5)	58(2)

14 Kristallographischer Anhang

C(10)	5752(5)	4771(2)	5912(5)	58(2)
C(11)	6272(5)	5153(2)	6076(4)	54(2)
C(12)	6847(4)	5321(2)	5501(4)	43(2)
C(13)	6827(4)	5091(2)	4731(4)	42(2)
C(14)	7325(5)	4273(2)	3630(5)	74(2)
C(15)	5694(5)	4122(3)	3492(5)	81(3)
P(1)	7554(1)	5823(1)	5714(1)	42(1)
C(16)	8196(4)	5755(2)	6695(4)	48(2)
Si(1)	9021(1)	6199(1)	6845(1)	57(1)
C(17)	10218(6)	6033(3)	6753(7)	117(4)
C(18)	9000(7)	6495(3)	7886(6)	117(4)
C(19)	8819(7)	6679(3)	6094(6)	117(4)
Si(2)	8105(1)	5326(1)	7495(1)	61(1)
C(20)	8021(5)	4729(2)	7099(5)	76(2)
C(21)	9139(5)	5318(3)	8256(5)	84(3)
C(22)	7159(5)	5403(3)	8229(4)	88(3)
O(2)	6306(3)	6285(1)	4362(2)	43(1)
C(23)	6138(4)	6438(2)	5166(4)	42(2)
C(24)	6624(4)	6237(2)	5855(4)	42(2)
C(25)	6476(4)	6385(2)	6659(4)	48(2)
C(26)	5842(5)	6720(2)	6760(5)	57(2)
C(27)	5359(5)	6903(2)	6077(5)	53(2)
C(28)	5495(4)	6765(2)	5269(4)	46(2)
C(29)	4968(5)	6958(2)	4485(4)	58(2)
C(30)	5586(5)	6956(2)	3754(4)	55(2)
C(31)	5509(6)	7265(3)	3128(5)	90(3)
C(32)	6064(7)	7228(4)	2460(6)	122(4)
C(33)	6662(6)	6886(3)	2415(5)	94(3)
C(34)	6745(5)	6563(2)	3048(4)	59(2)
C(35)	6204(5)	6609(2)	3722(4)	52(2)
C(36)	4608(6)	7429(3)	4629(5)	82(3)
C(37)	4166(5)	6637(3)	4236(5)	82(3)
P(2)	7606(1)	6117(1)	3052(1)	52(1)
C(38)	8272(5)	6200(2)	2210(4)	62(2)
Si(3)	9260(2)	6537(1)	2558(1)	73(1)
C(39)	9299(6)	6687(4)	3687(5)	118(4)
C(40)	10361(6)	6265(4)	2401(7)	127(4)
C(41)	9359(9)	7101(3)	2044(7)	153(5)
Si(4)	8193(2)	5954(1)	1170(1)	98(1)
C(42)	7126(8)	6057(4)	444(5)	131(4)
C(43)	9094(8)	6161(6)	509(6)	193(7)
C(44)	8267(9)	5319(4)	1189(6)	141(5)
Li(1)	8251(7)	5772(4)	4367(6)	49(3)
O(1D)	9319(3)	5399(2)	4320(3)	51(1)
C(1D)	9410(5)	5241(2)	3475(4)	62(2)
C(2D)	9501(4)	5064(2)	4934(4)	51(2)

14 Kristallographischer Anhang

Li(2)	3206(8)	6517(4)	26(7)	61(3)
C(3D)	3821(11)	6151(4)	1877(8)	190(6)
O(2D)	3432(7)	6432(3)	1347(4)	153(3)
C(4D)	3057(9)	6823(4)	1798(7)	159(4)
C(5D)	2362(8)	7103(4)	1226(6)	137(3)
O(3D)	2621(5)	7114(2)	413(4)	129(2)
C(6D)	2280(8)	7425(4)	-148(6)	126(4)
C(7D)	4767(9)	7235(4)	-98(11)	189(5)
O(4D)	4413(5)	6839(3)	-152(7)	176(3)
C(8D)	5098(9)	6514(4)	-296(11)	187(4)
C(9D)	4820(7)	6039(4)	-564(9)	152(4)
O(5D)	4066(6)	5930(3)	-190(6)	165(3)
C(10D)	3674(9)	5521(3)	-298(8)	158(5)
C(11D)	1639(11)	5905(6)	390(10)	222(6)
O(6D)	2104(6)	6132(3)	-114(5)	154(3)
C(12D)	1687(10)	6095(6)	-927(8)	204(4)
C(13D)	1961(10)	6476(6)	-1505(9)	214(4)
O(7D)	2846(6)	6631(4)	-1284(6)	202(4)
C(14D)	3082(10)	6797(6)	-1976(8)	198(6)
C(1T)	2059(5)	7203(4)	5252(5)	209(5)
C(2T)	2302(5)	7648(4)	5146(7)	193(5)
C(3T)	2298(5)	7830(3)	4339(8)	190(5)
C(4T)	2051(5)	7566(4)	3637(6)	184(5)
C(5T)	1808(5)	7120(4)	3742(5)	194(5)
C(6T)	1812(5)	6938(3)	4550(6)	208(5)
C(7T)	1545(9)	6444(6)	4662(11)	316(9)

Bis(Tetramethyldiamin)-lithium-(21, 22-tetramethyl-tetrabenzo[b,e,h,k](10, 20-bis[bistrimethylsilyl)methylen]-10,20-diphospha) [1,7]-dioxacyclododeca-lithiat

28

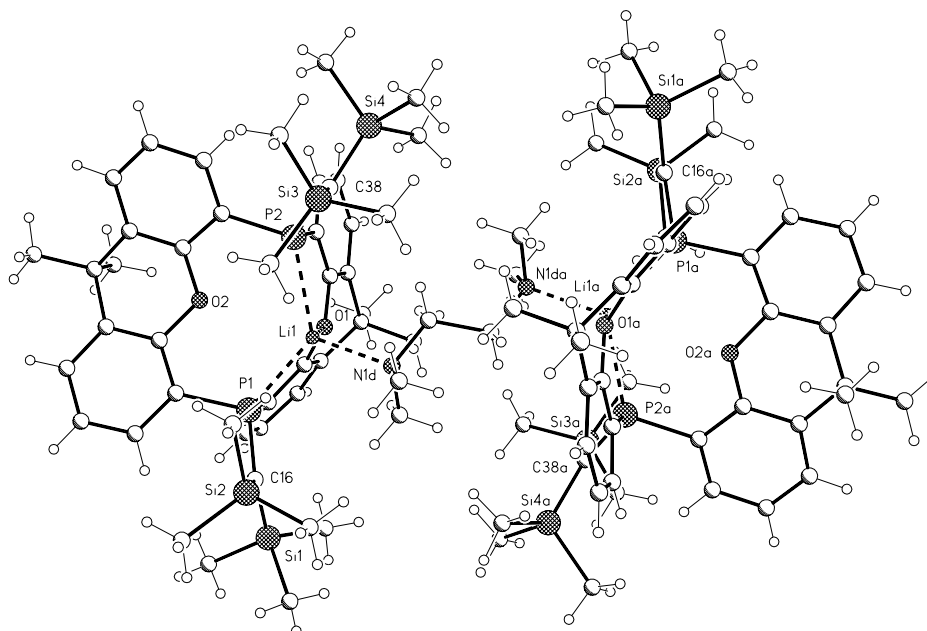


Table 1. Crystal data and structure refinement for **28**

Identification code	nk253
Empirical formula	C ₁₄₆ H ₂₃₂ Li ₄ N ₁₀ O ₄ P ₄ Si ₈
Formula weight	2567.78
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 15.2930(1) Å alpha = 90 deg. b = 32.2171(2) Å beta = 93.294(1) deg. c = 15.7766(1) Å gamma = 90 deg.
Volume	7760.23(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.099 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.162 mm ⁻¹
F(000)	2788
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.30 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	1.81 to 25.00 deg.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 18, -38 ≤ k ≤ 38, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	59968 / 13580 [R(int) = 0.0365]
Completeness to theta = 25.00	99.4 %

14 Kristallographischer Anhang

Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13580 / 76 / 751
Goodness-of-fit on F ²	1.062
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1889
R indices (all data)	R1 = 0.0774, wR2 = 0.2028
Largest diff. peak and hole	1.125 and -1.007 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **28**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7652(1)	414(1)	5489(1)	21(1)
C(1)	7266(2)	383(1)	4661(2)	22(1)
C(2)	7458(2)	689(1)	4076(2)	24(1)
C(3)	7019(2)	657(1)	3271(2)	31(1)
C(4)	6473(2)	331(1)	3068(2)	35(1)
C(5)	6322(2)	25(1)	3657(2)	32(1)
C(6)	6704(2)	48(1)	4473(2)	25(1)
C(7)	6558(2)	-270(1)	5170(2)	28(1)
C(8)	6501(2)	-18(1)	5983(2)	25(1)
C(9)	5891(2)	-90(1)	6593(2)	30(1)
C(10)	5878(2)	155(1)	7311(2)	34(1)
C(11)	6491(2)	466(1)	7449(2)	31(1)
C(12)	7132(2)	548(1)	6874(2)	24(1)
C(13)	7088(2)	311(1)	6133(2)	22(1)
C(14)	5746(2)	-535(1)	4978(2)	36(1)
C(15)	7358(2)	-560(1)	5269(2)	34(1)
P(1)	7965(1)	960(1)	7083(1)	23(1)
C(16)	8486(2)	884(1)	8090(2)	29(1)
Si(1)	8217(1)	526(1)	8933(1)	39(1)
C(17)	8022(3)	-31(1)	8588(3)	60(1)
C(18)	7259(3)	679(2)	9604(2)	60(1)
C(19)	9155(3)	473(1)	9755(2)	61(1)
Si(2)	9431(1)	1223(1)	8282(1)	37(1)
C(20)	9626(2)	1569(1)	7353(2)	49(1)
C(21)	10531(2)	963(1)	8514(2)	58(1)
C(22)	9314(3)	1598(1)	9198(3)	69(1)
O(2)	6888(1)	1351(1)	5620(1)	24(1)
C(23)	6679(2)	1530(1)	6393(2)	25(1)
C(24)	7123(2)	1379(1)	7125(2)	26(1)
C(25)	6938(2)	1565(1)	7894(2)	33(1)

14 Kristallographischer Anhang

C(26)	6317(2)	1878(1)	7927(2)	38(1)
C(27)	5871(2)	2013(1)	7189(2)	37(1)
C(28)	6044(2)	1839(1)	6403(2)	30(1)
C(29)	5550(2)	1956(1)	5567(2)	31(1)
C(30)	6205(2)	1932(1)	4872(2)	30(1)
C(31)	6196(2)	2195(1)	4164(2)	38(1)
C(32)	6772(2)	2135(1)	3531(2)	43(1)
C(33)	7365(2)	1811(1)	3585(2)	36(1)
C(34)	7401(2)	1538(1)	4273(2)	27(1)
C(35)	6828(2)	1612(1)	4913(2)	25(1)
C(36)	4843(2)	1620(1)	5372(2)	39(1)
C(37)	5102(2)	2379(1)	5599(2)	43(1)
P(2)	8242(1)	1113(1)	4345(1)	23(1)
C(38)	8970(2)	1164(1)	3530(2)	28(1)
Si(3)	9872(1)	1510(1)	3852(1)	29(1)
C(39)	9932(2)	1995(1)	3185(2)	45(1)
C(40)	10998(2)	1273(1)	3862(2)	45(1)
C(41)	9793(2)	1714(1)	4962(2)	46(1)
Si(4)	8931(1)	977(1)	2435(1)	35(1)
C(42)	8613(2)	413(1)	2256(2)	43(1)
C(43)	8212(3)	1290(1)	1652(2)	52(1)
C(44)	10049(2)	1008(1)	1976(2)	58(1)
Li(1)	8673(3)	822(1)	5751(3)	25(1)
C(1D)	9456(2)	104(1)	6552(2)	32(1)
C(2D)	10542(2)	585(1)	6093(2)	35(1)
N(1D)	9689(1)	389(1)	5869(1)	26(1)
C(3D)	9680(2)	182(1)	5035(2)	27(1)
Li(2)	3792(3)	1708(2)	1366(3)	37(1)
C(4D)	4833(3)	2078(2)	-90(3)	70(1)
C(5D)	5293(3)	2280(1)	1319(3)	61(1)
N(2D)	4917(2)	1935(1)	796(2)	50(1)
C(6D)	5493(3)	1567(1)	855(3)	60(1)
C(7D)	5543(2)	1390(1)	1741(3)	62(1)
N(3D)	4681(2)	1286(1)	2040(2)	52(1)
C(8D)	4734(3)	1282(2)	2974(3)	73(1)
C(9D)	4402(3)	871(1)	1728(3)	58(1)
C(10D)	2746(3)	1550(2)	-310(3)	93(2)
C(11D)	2359(3)	1112(1)	816(3)	72(1)
N(4D)	2650(2)	1524(1)	613(2)	56(1)
C(12D)	2017(3)	1837(1)	860(3)	66(1)
C(13D)	2117(3)	1937(1)	1793(3)	71(1)
N(5D)	3014(2)	2102(1)	2052(2)	65(1)
C(14D)	3061(5)	2097(2)	2970(4)	126(3)
C(15D)	3095(3)	2523(1)	1709(4)	92(2)
C(1T)	4784(1)	821(1)	8778(2)	70(1)
C(2T)	4657(2)	559(1)	9460(2)	81(1)

14 Kristallographischer Anhang

C(3T)	3876(2)	340(1)	9498(2)	84(1)
C(4T)	3224(2)	383(1)	8853(2)	81(1)
C(5T)	3351(2)	645(1)	8171(2)	67(1)
C(6T)	4132(2)	864(1)	8133(2)	61(1)
C(7T)	4328(4)	1108(2)	7417(4)	101(2)
C(8T)	8013(3)	2601(1)	1728(3)	53(2) a)
C(9T)	7920(3)	2895(2)	2361(2)	69(2) a)
C(10T)	7450(4)	3257(1)	2184(3)	89(2) a)
C(11T)	7072(4)	3325(1)	1373(4)	113(3) a)
C(12T)	7165(4)	3031(2)	740(3)	95(3) a)
C(13T)	7636(3)	2669(1)	917(2)	66(2) a)
C(14T)	7701(9)	2333(4)	249(7)	136(3) a)
C(8A)	7829(7)	2250(2)	685(5)	77(3) b)
C(9A)	7504(7)	2492(3)	9(4)	72(3) b)
C(10A)	7246(6)	2899(3)	148(5)	89(2) b)
C(11A)	7314(7)	3064(2)	963(6)	89(4) b)
C(12A)	7640(6)	2822(2)	1639(4)	80(3) b)
C(13A)	7897(5)	2415(2)	1500(4)	66(2) b)
C(14A)	8179(13)	2141(5)	2234(9)	136(3) b)
a) s.o.f.= 0	.62(1); b) s	o.f.= 0.38(1)		

[Bis-(9,9-dimethylxanthen-4-yl)-1-(trimethylsilyl-methyl)-3-(bis-trimethylsilyl)-methyl diphosphaalyl)-bis-tetramethylethyldiamin]-litium Komplex

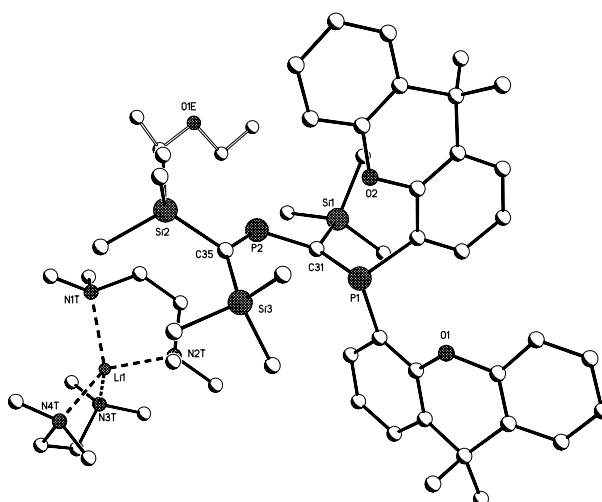


Table 1. Crystal data and structure refinement for **32**

Identification code	nk283
Empirical formula	C ₅₇ H ₉₅ Li N ₄ O ₃ P ₂ Si ₃
[C ₄₁ H ₅₃ O ₂ P ₂ Si ₃]-	
[(C ₆ H ₁₆ N ₂) ₂ Li] ⁺ (C ₄ H ₁₀ O)	
Formula weight	1037.52
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.5666(3) Å alpha = 90 deg. b = 25.0233(6) Å beta = 90.510(1) deg. c = 21.1738(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	6658.0(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.035 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.159 mm ⁻¹
F(000)	2256
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	1.81 to 25.00 deg.
Limiting indices	-14<=h<=14, -29<=k<=26, -25<=l<=17
Reflections collected / unique	31232 / 11410 [R(int) = 0.0599]
Completeness to theta = 25.00	97.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11410 / 820 / 631
Goodness-of-fit on F ²	0.934
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0824, wR2 = 0.2241
R indices (all data)	R1 = 0.1704, wR2 = 0.2643
Largest diff. peak and hole	1.073 and -0.466 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **32**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	6995(3)	6285(1)	6922(2)	38(1)
C(1)	7114(4)	6100(2)	7540(3)	36(1)
C(2)	8073(5)	6192(2)	7832(3)	43(1)
C(3)	8235(5)	6030(2)	8441(3)	52(2)
C(4)	7422(6)	5764(2)	8758(3)	60(2)
C(5)	6456(6)	5668(2)	8447(3)	53(2)
C(6)	6270(4)	5837(2)	7838(3)	40(1)
C(7)	5227(4)	5790(2)	7494(3)	48(2)

14 Kristallographischer Anhang

C(8)	5437(4)	5724(2)	6788(3)	41(1)
C(9)	4764(4)	5457(2)	6372(3)	44(1)
C(10)	4958(4)	5472(2)	5728(3)	44(1)
C(11)	5810(4)	5749(2)	5493(3)	40(1)
C(12)	6519(4)	6018(2)	5889(3)	33(1)
C(13)	6301(4)	5996(2)	6524(3)	34(1)
C(14)	4532(6)	5346(3)	7751(3)	92(3)
C(15)	4611(5)	6340(3)	7565(3)	77(2)
O(2)	9448(3)	7020(1)	5403(2)	37(1)
C(16)	10281(4)	7339(2)	5211(2)	33(1)
C(17)	9978(4)	7764(2)	4831(3)	43(1)
C(18)	10733(5)	8114(2)	4615(3)	54(2)
C(19)	11802(5)	8032(2)	4781(3)	56(2)
C(20)	12074(5)	7612(2)	5155(3)	46(2)
C(21)	11324(4)	7254(2)	5378(2)	35(1)
C(22)	11660(4)	6776(2)	5807(2)	34(1)
C(23)	10686(4)	6449(2)	5979(2)	32(1)
C(24)	10789(4)	5997(2)	6353(2)	39(1)
C(25)	9923(4)	5678(2)	6490(3)	41(1)
C(26)	8920(4)	5811(2)	6267(2)	38(1)
C(27)	8760(4)	6263(2)	5898(2)	33(1)
C(28)	9661(4)	6573(2)	5770(2)	33(1)
C(29)	12211(4)	6987(2)	6403(3)	48(2)
C(30)	12422(4)	6419(2)	5435(3)	45(1)
P(1)	7488(1)	6500(1)	5565(1)	34(1)
C(31)	7563(4)	6338(2)	4742(2)	38(1)
Si(1)	8253(1)	5735(1)	4435(1)	39(1)
C(32)	9730(4)	5816(2)	4420(3)	54(2)
C(33)	7844(5)	5577(2)	3608(3)	64(2)
C(34)	7993(5)	5109(2)	4880(3)	57(2)
P(2)	7372(1)	6802(1)	4152(1)	36(1)
C(35)	6807(4)	7408(2)	4310(2)	39(1)
Si(2)	7014(1)	7865(1)	3632(1)	45(1)
C(36)	7903(5)	7570(2)	3007(3)	58(2)
C(37)	7668(5)	8506(2)	3891(3)	62(2)
C(38)	5765(5)	8066(3)	3190(3)	72(2)
Si(3)	6135(1)	7684(1)	5004(1)	45(1)
C(39)	5250(4)	7220(2)	5456(3)	55(2)
C(40)	7096(6)	8013(3)	5578(3)	69(2)
C(41)	5171(6)	8232(3)	4765(3)	82(2)
Li(1)	2909(8)	6443(4)	2713(5)	48(2)
C(1T)	4327(8)	7186(5)	1883(4)	138(3)
C(2T)	4420(8)	6277(5)	1675(5)	141(3)
N(1T)	4277(5)	6652(3)	2160(3)	96(2)
C(3T)	5157(6)	6572(4)	2646(4)	108(2)
C(4T)	4930(6)	6164(4)	3133(4)	102(2)

14 Kristallographischer Anhang

N(2T)	3932(5)	6272(2)	3464(3)	74(2)
C(5T)	3700(8)	5814(3)	3905(4)	106(2)
C(6T)	4025(6)	6756(3)	3851(3)	89(2)
C(7T)	1955(8)	5322(3)	2736(4)	106(3)
C(8T)	1838(7)	5719(3)	1732(3)	91(2)
N(3T)	1832(4)	5845(2)	2407(3)	62(1)
C(9T)	826(6)	6086(3)	2560(4)	94(2)
C(10T)	785(6)	6661(4)	2497(4)	100(2)
N(4T)	1622(5)	6953(2)	2822(3)	72(2)
C(11T)	1357(8)	7025(5)	3491(4)	130(3)
C(12T)	1739(10)	7466(4)	2487(5)	149(3)
C(2E)	8200(10)	6449(5)	1426(6)	169(5)
C(1E)	7823(11)	5913(5)	1577(8)	195(5)
O(1E)	8619(5)	5567(3)	1587(4)	129(2)
C(3E)	8235(11)	5117(5)	1777(7)	178(4)
C(4E)	9081(11)	4705(5)	1827(7)	179(5)

9-Bis-[(trimethylsilyl-methanido)-phenoxyphosphanyl][Bis-tetramethylethylen- diamin]-lithiat

35

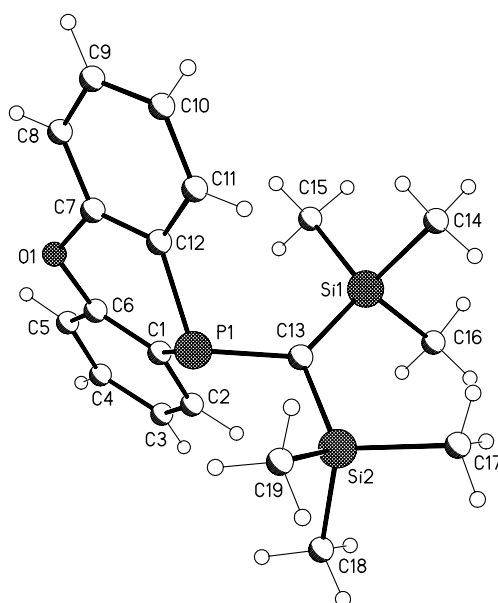


Table 1. Crystal data and structure refinement for **35**

Identification code	nk286
Empirical formula	C _{34.50} H ₆₂ Li N ₄ O P Si ₂
Formula weight	642.97
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 13.9707(1) Å alpha = 90 deg. b = 14.8730(1) Å beta = 95.954(1) deg. c = 38.7579(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	8009.91(11) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.066 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.158 mm ⁻¹
F(000)	2808
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	1.73 to 25.00 deg.
Limiting indices	-16<=h<=14, -17<=k<=17, -46<=l<=46
Reflections collected / unique	81598 / 14112 [R(int) = 0.0567]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14112 / 105 / 755
Goodness-of-fit on F ²	1.084
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0700, wR2 = 0.2020
R indices (all data)	R1 = 0.0937, wR2 = 0.2190
Largest diff. peak and hole	1.777 and -0.723 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **35**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2623(1)	7483(1)	519(1)	22(1)
C(1)	3297(2)	7285(2)	942(1)	24(1)
C(2)	4095(2)	7811(2)	1055(1)	30(1)
C(3)	4528(2)	7776(3)	1393(1)	33(1)
C(4)	4169(2)	7204(3)	1630(1)	33(1)
C(5)	3392(2)	6648(2)	1521(1)	31(1)
C(6)	2974(2)	6695(2)	1185(1)	26(1)
O(1)	2181(2)	6133(2)	1108(1)	31(1)
C(7)	1931(2)	5845(2)	769(1)	25(1)

14 Kristallographischer Anhang

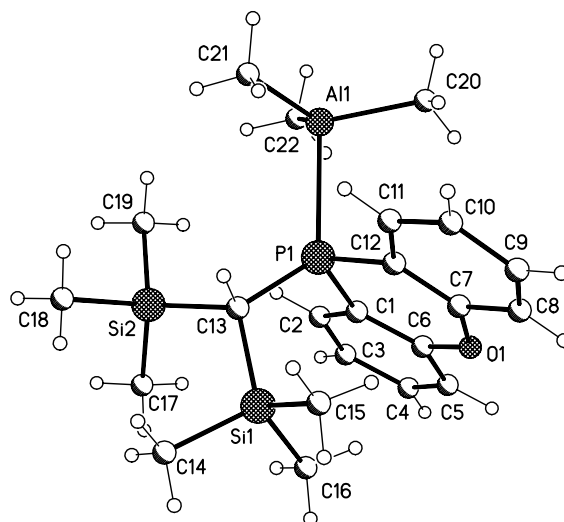
C(8)	1440(2)	5034(2)	738(1)	31(1)
C(9)	1116(3)	4708(3)	415(1)	35(1)
C(10)	1298(2)	5183(3)	121(1)	34(1)
C(11)	1795(2)	5985(2)	156(1)	30(1)
C(12)	2121(2)	6345(2)	481(1)	23(1)
C(13)	3391(2)	7668(2)	200(1)	24(1)
Si(1)	4333(1)	6896(1)	108(1)	26(1)
C(14)	4124(3)	6394(3)	-341(1)	45(1)
C(15)	4477(3)	5907(3)	408(1)	40(1)
C(16)	5569(3)	7426(3)	130(1)	42(1)
Si(2)	3170(1)	8745(1)	-10(1)	31(1)
C(17)	3756(3)	8856(3)	-426(1)	42(1)
C(18)	3611(4)	9729(3)	258(1)	70(2)
C(19)	1840(3)	8943(4)	-132(2)	77(2)
Li(1)	8436(4)	7365(4)	1030(2)	30(1)
C(20)	7607(4)	5619(3)	764(1)	66(1)
C(21)	6591(3)	6373(4)	1129(1)	68(2)
N(1)	7608(2)	6183(2)	1071(1)	36(1)
C(22)	8086(3)	5707(3)	1372(1)	48(1)
C(23)	9106(4)	5889(4)	1432(2)	69(1)
N(2)	9316(2)	6912(2)	1480(1)	44(1)
C(24)	10345(3)	6980(4)	1470(2)	75(2)
C(25)	9054(5)	7227(6)	1800(1)	122(3)
C(26)	8404(3)	7340(4)	244(1)	64(1)
C(27)	9986(3)	7394(4)	524(1)	69(2)
N(3)	8993(2)	7668(2)	551(1)	31(1)
C(28)	8948(4)	8652(3)	567(2)	67(2)
C(29)	8026(4)	8994(3)	681(1)	61(1)
N(4)	7850(2)	8665(2)	1028(1)	38(1)
C(30)	6831(3)	8780(3)	1071(1)	53(1)
C(31)	8403(4)	9200(4)	1298(2)	80(2)
P(1')	-3(1)	2462(1)	1994(1)	22(1)
C(1')	718(2)	3484(2)	2061(1)	23(1)
C(2')	1138(2)	3727(2)	2392(1)	27(1)
C(3')	1771(2)	4443(2)	2442(1)	33(1)
C(4')	2000(2)	4945(2)	2163(1)	33(1)
C(5')	1591(2)	4732(2)	1829(1)	30(1)
C(6')	965(2)	4002(2)	1785(1)	24(1)
O(1')	625(2)	3831(2)	1441(1)	29(1)
C(7')	-266(2)	3418(2)	1359(1)	26(1)
C(8')	-701(2)	3591(3)	1029(1)	32(1)
C(9')	-1574(3)	3198(3)	918(1)	41(1)
C(10')	-2010(3)	2646(3)	1143(1)	42(1)
C(11')	-1569(2)	2477(3)	1472(1)	35(1)
C(12')	-673(2)	2843(2)	1588(1)	26(1)
C(13')	-759(2)	2336(2)	2323(1)	23(1)

14 Kristallographischer Anhang

Si(1')	-1581(1)	3201(1)	2440(1)	23(1)
C(14')	-1464(3)	3452(3)	2920(1)	32(1)
C(15')	-1407(3)	4322(2)	2227(1)	37(1)
C(16')	-2900(2)	2910(3)	2326(1)	38(1)
Si(2')	-802(1)	1170(1)	2457(1)	23(1)
C(17')	-1413(2)	1024(2)	2864(1)	31(1)
C(18')	428(2)	644(2)	2543(1)	34(1)
C(19')	-1475(3)	407(3)	2126(1)	43(1)
Li(1')	4081(4)	2336(4)	1497(2)	30(1)
C(20')	4708(3)	4314(3)	1685(1)	52(1)
C(21')	5564(3)	3500(3)	1283(1)	52(1)
N(1')	4616(2)	3643(2)	1404(1)	33(1)
C(22')	3920(3)	3983(3)	1121(1)	45(1)
C(23')	3584(3)	3270(3)	861(1)	46(1)
N(2')	3176(2)	2489(2)	1023(1)	35(1)
C(24')	2222(3)	2689(3)	1131(1)	51(1)
C(25')	3067(4)	1755(3)	762(1)	59(1)
C(26')	2719(3)	1762(4)	1985(1)	61(1)
C(27')	3804(4)	2842(3)	2257(1)	71(2)
N(3')	3707(2)	2102(2)	2008(1)	36(1)
C(28')	4401(3)	1398(3)	2132(1)	47(1)
C(29')	4532(3)	699(3)	1867(1)	50(1)
N(4')	4857(2)	1069(2)	1545(1)	35(1)
C(30')	4634(3)	402(3)	1270(1)	52(1)
C(31')	5890(3)	1227(3)	1578(1)	57(1)
C(1T)	10906(6)	10250(6)	1457(2)	85(2) s.o.f.= 0.50
C(2T)	10397(6)	10835(5)	1226(2)	89(2) s.o.f.= 0.50
C(3T)	10466(6)	10758(6)	872(2)	106(3) s.o.f.= 0.50
C(4T)	11045(6)	10096(6)	749(1)	101(3) s.o.f.= 0.50
C(5T)	11555(5)	9511(5)	980(2)	48(2) s.o.f.= 0.50
C(6T)	11485(5)	9588(5)	1334(2)	102(3) s.o.f.= 0.50
C(7T)	12013(9)	8984(9)	1574(3)	146(5) s.o.f.= 0.50
C(1T')	10751(5)	10365(4)	1500(1)	64(2) s.o.f.= 0.50
C(2T')	11322(5)	9726(5)	1684(1)	68(2) s.o.f.= 0.50
C(3T')	11887(5)	9146(5)	1510(2)	94(3) s.o.f.= 0.50
C(4T')	11882(5)	9206(5)	1152(2)	72(2) s.o.f.= 0.50
C(5T')	11311(5)	9846(5)	968(1)	76(2) s.o.f.= 0.50
C(6T')	10745(4)	10426(4)	1142(1)	68(2) s.o.f.= 0.50
C(7T')	10129(8)	11110(7)	948(3)	106(4) s.o.f.= 0.50

9-[(Bis-trimethylsilyl)-methyl]-phenoxiphospha-trihydridoboran-Addukt

37

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for **37**.

Identification code	nk287
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₆ Al O P Si ₂ · 0.5 hexane
Formula weight	473.72
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 10.3424(2) Å alpha = 90.240(1) deg. b = 10.5875(2) Å beta = 102.224(1) deg. c = 15.3644(3) Å gamma = 118.788(1) deg.
Volume	1429.93(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.100 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.225 mm ⁻¹
F(000)	514
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	1.37 to 25.00 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	19034 / 5039 [R(int) = 0.0515]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5039 / 28 / 268
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.1217

14 Kristallographischer Anhang

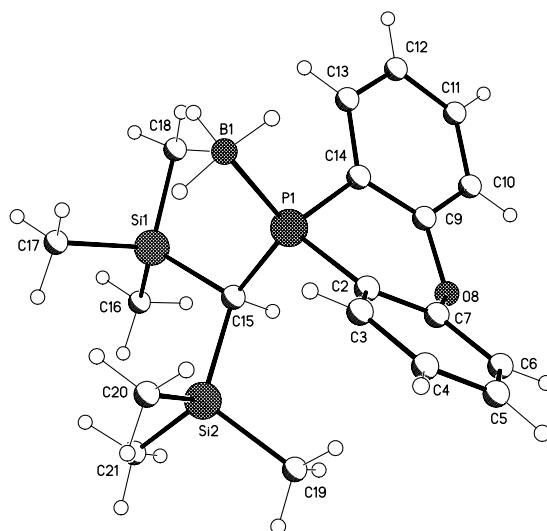
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1274
Largest diff. peak and hole	0.719 and -0.355 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **37**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2130(1)	5812(1)	2313(1)	17(1)
C(1)	3047(2)	6328(2)	3498(1)	21(1)
C(2)	2455(2)	6863(2)	4048(1)	26(1)
C(3)	3118(3)	7280(3)	4957(1)	35(1)
C(4)	4384(3)	7146(3)	5335(1)	38(1)
C(5)	4974(3)	6605(3)	4813(1)	35(1)
C(6)	4297(2)	6195(2)	3899(1)	27(1)
O(1)	5011(2)	5673(2)	3459(1)	36(1)
C(7)	4483(2)	5116(2)	2564(1)	28(1)
C(8)	5316(3)	4568(3)	2268(2)	39(1)
C(9)	4927(3)	3992(3)	1391(2)	40(1)
C(10)	3684(3)	3938(2)	792(2)	36(1)
C(11)	2860(3)	4490(2)	1090(1)	28(1)
C(12)	3252(2)	5103(2)	1976(1)	22(1)
C(13)	2565(2)	7454(2)	1756(1)	19(1)
Si(1)	4669(1)	8766(1)	1811(1)	24(1)
C(14)	4850(3)	10393(2)	1257(2)	35(1)
C(15)	5520(3)	7991(3)	1160(2)	35(1)
C(16)	5850(3)	9377(3)	2987(2)	37(1)
Si(2)	1431(1)	8409(1)	1899(1)	24(1)
C(17)	2485(3)	9924(2)	2839(1)	34(1)
C(18)	1001(3)	9115(3)	820(2)	40(1)
C(19)	-468(3)	7152(3)	2109(2)	39(1)
Al(1)	-473(1)	3556(1)	2051(1)	21(1)
C(20)	183(3)	2091(3)	2243(2)	40(1)
C(21)	-1414(3)	3581(3)	790(1)	33(1)
C(22)	-1456(2)	3686(2)	2989(1)	27(1)
C(1H)	11175(11)	13376(8)	5133(7)	46(3) s.o.f.= 0.50
C(2H)	10015(10)	11770(9)	4995(8)	67(3) s.o.f.= 0.50
C(3H)	10675(11)	10815(8)	4947(7)	64(3) s.o.f.= 0.50
C(4H)	9463(8)	9193(6)	4910(5)	30(2) s.o.f.= 0.50
C(5H)	10142(7)	8235(6)	4912(5)	29(2) s.o.f.= 0.50
C(6H)	8990(10)	6633(6)	4806(6)	29(2) s.o.f.= 0.50

9-[(Bis-trimethylsilyl)-methyl]-phenoxyphospha-trimethylaluminium-Addukt

38

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for **38**

Identification code	nk277
Empirical formula	C ₁₉ H ₃₀ B O P Si ₂
Formula weight	372.39
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 6.7879(2) Å alpha = 93.817(2) deg. b = 11.2636(3) Å beta = 95.245(2) deg. c = 14.8886(5) Å gamma = 107.225(2) deg.
Volume	1077.46(6) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.148 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.242 mm ⁻¹
F(000)	400
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.05 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.46 to 25.00 deg.
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	13132 / 3782 [R(int) = 0.0378]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3782 / 9 / 226
Goodness-of-fit on F ²	1.070

14 Kristallographischer Anhang

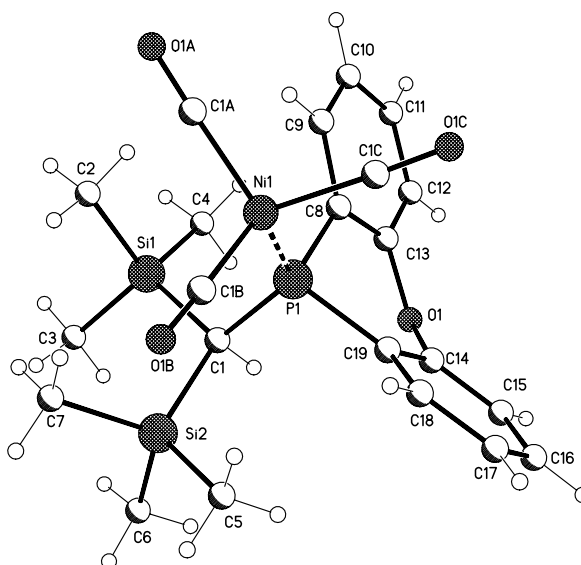
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0899
R indices (all data)	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0948
Largest diff. peak and hole	0.368 and -0.414 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **38**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	7820(4)	6782(2)	7368(2)	27(1)
P(1)	5101(1)	6577(1)	7724(1)	18(1)
C(2)	5069(3)	6605(2)	8938(1)	17(1)
C(3)	6817(3)	7241(2)	9547(1)	21(1)
C(4)	6719(3)	7281(2)	10471(1)	25(1)
C(5)	4876(3)	6667(2)	10797(1)	26(1)
C(6)	3148(3)	5997(2)	10214(1)	23(1)
C(7)	3271(3)	5970(2)	9284(1)	19(1)
O(8)	1480(2)	5273(1)	8734(1)	22(1)
C(9)	1697(3)	4595(2)	7952(1)	20(1)
C(10)	193(3)	3453(2)	7716(1)	26(1)
C(11)	400(4)	2689(2)	6986(1)	32(1)
C(12)	2110(4)	3052(2)	6509(1)	31(1)
C(13)	3564(3)	4208(2)	6734(1)	25(1)
C(14)	3344(3)	5018(2)	7445(1)	19(1)
C(15)	3713(3)	7633(2)	7308(1)	17(1)
Si(1)	3759(1)	7814(1)	6039(1)	21(1)
C(16)	1432(3)	8257(2)	5607(1)	28(1)
C(17)	6195(3)	9015(2)	5834(1)	32(1)
C(18)	3537(4)	6350(2)	5322(1)	36(1)
Si(2)	4318(1)	9184(1)	8050(1)	21(1)
C(19)	3009(3)	8929(2)	9103(1)	28(1)
C(20)	7162(3)	9970(2)	8342(1)	30(1)
C(21)	3227(4)	10311(2)	7467(1)	34(1)

9-[(Bis-trimethylsilyl)-methyl]-phenoxyphospha-nickeltricarboxyl-Komplex

39

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for **39**

Identification code	nk309
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₇ Ni O ₄ P Si ₂
Formula weight	501.30
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 12.4032(3) Å alpha = 90 deg. b = 13.6989(5) Å beta = 100.612(2) deg. c = 14.4162(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	2407.57(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.383 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.997 mm ⁻¹
F(000)	1048
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.20 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.97 to 25.03 deg.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 13
Reflections collected / unique	13870 / 4240 [R(int) = 0.0364]
Completeness to theta = 25.03	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4240 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F ²	0.949

14 Kristallographischer Anhang

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0620
R indices (all data)	R1 = 0.0462, wR2 = 0.0659
Largest diff. peak and hole	0.343 and -0.259 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **39**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	3722(1)	1480(1)	5623(1)	18(1)
C(1A)	4342(2)	1476(2)	6861(2)	20(1)
O(1A)	4775(1)	1442(1)	7628(1)	25(1)
C(1B)	2895(2)	403(2)	5342(2)	24(1)
O(1B)	2411(1)	-300(1)	5186(1)	38(1)
C(1C)	4807(2)	1609(2)	4959(2)	25(1)
O(1C)	5512(1)	1723(2)	4562(1)	40(1)
P(1)	2782(1)	2861(1)	5223(1)	14(1)
C(1)	1434(1)	3168(2)	5534(1)	13(1)
Si(1)	1504(1)	3630(1)	6801(1)	16(1)
C(2)	2303(2)	2785(2)	7683(1)	25(1)
C(3)	101(2)	3778(2)	7087(1)	22(1)
C(4)	2113(2)	4874(2)	6986(2)	27(1)
Si(2)	316(1)	2205(1)	5196(1)	17(1)
C(5)	404(2)	1528(2)	4086(1)	22(1)
C(6)	-1041(2)	2843(2)	4962(2)	26(1)
C(7)	334(2)	1277(2)	6147(2)	26(1)
C(8)	3594(2)	3953(2)	5567(1)	14(1)
C(9)	4454(2)	3977(2)	6350(1)	17(1)
C(10)	4977(2)	4843(2)	6649(2)	21(1)
C(11)	4659(2)	5704(2)	6170(1)	22(1)
C(12)	3835(2)	5693(2)	5377(1)	20(1)
C(13)	3334(2)	4821(2)	5082(1)	17(1)
O(1)	2525(1)	4865(1)	4261(1)	21(1)
C(14)	2462(2)	4074(2)	3648(1)	18(1)
C(15)	2280(2)	4307(2)	2687(1)	24(1)
C(16)	2250(2)	3566(2)	2037(2)	27(1)
C(17)	2408(2)	2607(2)	2326(2)	26(1)
C(18)	2573(2)	2385(2)	3279(1)	20(1)
C(19)	2580(2)	3113(2)	3956(1)	17(1)

9-[[Bis(trimethylsilyl-methylen)-phosphanyl]-bis-trimethylsilyl-methyl]-9-phenoxiphosphan

40

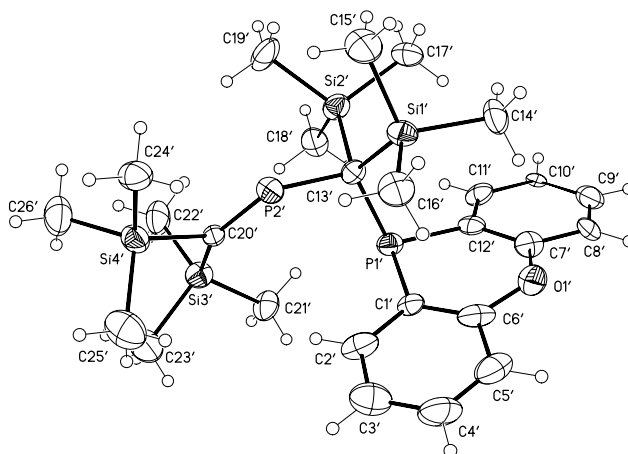


Table 1. Crystal data and structure refinement for **40**

Identification code	nk298
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₄ O P ₂ Si ₄
Formula weight	546.91
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P=Ca2(1) (No.29)
Unit cell dimensions	a = 15.2480(8) Å alpha = 90 deg. b = 10.5189(5) Å beta = 90 deg. c = 39.2930(30) Å gamma = 90 deg.
Volume	6302.3(7) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.153 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.307 mm ⁻¹
F(000)	2352
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.09 to 25.02 deg.
Limiting indices	-17<=h<=18, -11<=k<=12, -29<=l<=46
Reflections collected / unique	17347 / 6666 [R(int) = 0.0786]
Completeness to theta = 25.02	87.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6666 / 1 / 595
Goodness-of-fit on F ²	0.884
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0491, wR2 = 0.0827
R indices (all data)	R1 = 0.1224, wR2 = 0.0984

14 Kristallographischer Anhang

Absolute structure parameter	0.38(14), cannot be determined reliabl.
Largest diff. peak and hole	0.408 and -0.269 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **40**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

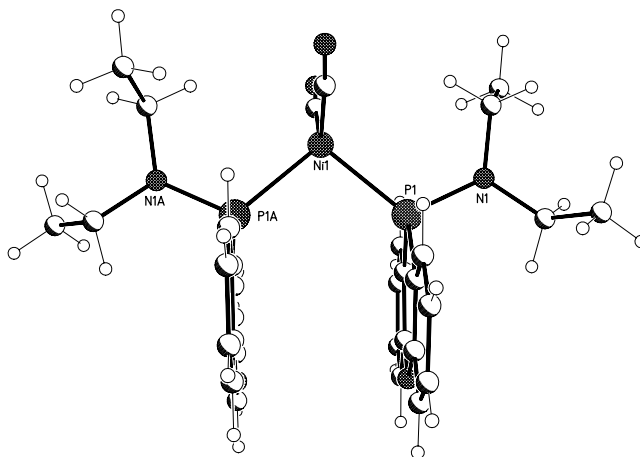
	x	y	z	U(eq)
P(1)	3425(1)	4065(2)	5126(1)	27(1)
C(1)	3396(5)	5392(9)	5427(2)	22(2)
C(2)	3135(5)	6599(10)	5320(3)	36(3)
C(3)	3130(5)	7623(10)	5525(3)	43(3)
C(4)	3393(5)	7549(11)	5870(3)	36(3)
C(5)	3680(5)	6361(11)	5978(2)	39(3)
C(6)	3690(5)	5291(9)	5766(3)	33(3)
O(1)	4007(4)	4199(6)	5916(2)	41(2)
C(7)	4295(5)	3180(9)	5726(2)	31(2)
C(8)	4832(5)	2362(10)	5911(2)	42(3)
C(9)	5151(6)	1285(11)	5748(3)	53(3)
C(10)	4963(6)	1059(9)	5410(3)	42(3)
C(11)	4429(5)	1907(9)	5235(2)	33(3)
C(12)	4077(5)	2958(9)	5393(2)	26(3)
C(13)	2287(4)	3323(8)	5117(2)	27(2)
Si(1)	1773(2)	2841(3)	5546(1)	35(1)
C(14)	1768(5)	4100(9)	5877(2)	47(3)
C(15)	584(4)	2400(8)	5482(2)	42(3)
C(16)	2311(5)	1400(8)	5737(2)	41(3)
Si(2)	1511(2)	4405(2)	4856(1)	35(1)
C(17)	2104(5)	5238(7)	4502(2)	40(3)
C(18)	991(5)	5631(8)	5127(2)	42(3)
C(19)	612(5)	3476(8)	4641(2)	50(3)
P(2)	2270(1)	1736(2)	4894(1)	30(1)
C(20)	2811(5)	1418(8)	4533(2)	25(2)
Si(3)	3537(1)	2232(2)	4198(1)	32(1)
C(21)	4238(4)	3606(8)	4329(2)	34(3)
C(22)	2801(5)	2757(8)	3836(2)	39(3)
C(23)	4357(5)	1059(8)	4011(2)	45(3)
Si(4)	2570(1)	-306(2)	4435(1)	33(1)
C(24)	2230(5)	-520(8)	3981(2)	40(3)
C(25)	1632(6)	-998(8)	4685(2)	54(3)
C(26)	3563(5)	-1304(8)	4533(2)	45(3)
P(1')	5296(1)	936(2)	7388(1)	28(1)
C(1')	5916(5)	2005(9)	7108(2)	24(3)
C(2')	6256(5)	3122(9)	7243(3)	39(3)
C(3')	6748(6)	3959(10)	7057(3)	53(3)
C(4')	6917(5)	3690(10)	6712(3)	57(3)

14 Kristallographischer Anhang

C(5')	6590(6)	2577(11)	6569(3)	48(3)
C(6')	6089(5)	1756(11)	6768(3)	39(3)
O(1')	5810(4)	688(7)	6589(2)	40(2)
C(7')	5531(5)	-412(10)	6757(2)	31(2)
C(8')	5505(5)	-1485(11)	6551(2)	41(3)
C(9')	5247(6)	-2633(11)	6688(3)	53(4)
C(10')	4990(5)	-2671(10)	7017(3)	34(3)
C(11')	5023(5)	-1616(9)	7224(3)	31(3)
C(12')	5269(5)	-429(8)	7098(2)	25(2)
C(13')	4165(4)	1667(8)	7413(2)	24(2)
Si(1')	3602(2)	2142(3)	6986(1)	33(1)
C(14')	3599(5)	847(8)	6653(2)	41(3)
C(15')	2421(5)	2576(9)	7062(3)	49(3)
C(16')	4096(5)	3618(8)	6793(2)	42(3)
Si(2')	3401(2)	576(2)	7677(1)	33(1)
C(17')	2857(5)	-673(8)	7402(2)	42(3)
C(18')	3997(5)	-260(8)	8030(2)	41(3)
C(19')	2519(5)	1521(8)	7902(2)	51(3)
P(2')	4147(1)	3256(2)	7631(1)	28(1)
C(20')	4706(5)	3576(8)	7980(2)	25(3)
Si(3')	5428(1)	2765(2)	8324(1)	32(1)
C(21')	6143(4)	1422(7)	8194(2)	37(3)
C(22')	4695(5)	2246(8)	8682(2)	46(3)
C(23')	6233(5)	3920(8)	8506(2)	51(3)
Si(4')	4441(2)	5294(2)	8088(1)	34(1)
C(24')	3509(5)	5990(8)	7832(2)	40(3)
C(25')	5429(5)	6313(9)	7992(3)	58(4)
C(26')	4101(5)	5496(9)	8544(2)	54(3)

Bis-[9-(Diethylamino)-phenoxyphospha]-nickeldicarbonyl-Komplex

43

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for **43**

Identification code	nk314
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₆ N ₂ Ni O ₄ P ₂
Formula weight	657.30
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C ₂ /c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 21.0945(2) Å alpha = 90 deg. b = 9.4636(1) Å beta = 98.185(1) deg. c = 48.2471(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	9533.45(17) Å ³
Z, Calculated density	12, 1.374 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.752 mm ⁻¹
F(000)	4128
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Theta range for data collection	2.99 to 25.03 deg.
Limiting indices	-23 ≤ h ≤ 25, -11 ≤ k ≤ 11, -57 ≤ l ≤ 55
Reflections collected / unique	28865 / 8134 [R(int) = 0.0374]
Completeness to theta = 25.03	96.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8134 / 0 / 582
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0755
R indices (all data)	R1 = 0.0459, wR2 = 0.0809
Largest diff. peak and hole	0.370 and -0.402 e.Å ⁻³

14 Kristallographischer Anhang

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **43**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni(1)	5000	2438(1)	2500	24(1)
C(1A)	5578(1)	3421(2)	2350(1)	33(1)
O(1A)	5966(1)	4070(2)	2263(1)	53(1)
P(1)	4474(1)	978(1)	2197(1)	23(1)
C(1)	3884(1)	-134(2)	2330(1)	24(1)
C(2)	3379(1)	506(2)	2443(1)	30(1)
C(3)	2915(1)	-264(2)	2551(1)	32(1)
C(4)	2947(1)	-1721(2)	2549(1)	34(1)
C(5)	3433(1)	-2393(2)	2440(1)	33(1)
C(6)	3896(1)	-1604(2)	2330(1)	27(1)
O(1)	4352(1)	-2416(1)	2229(1)	35(1)
C(7)	4843(1)	-1843(2)	2104(1)	26(1)
C(8)	5240(1)	-2858(2)	2009(1)	34(1)
C(9)	5747(1)	-2446(2)	1879(1)	37(1)
C(10)	5867(1)	-1023(3)	1842(1)	38(1)
C(11)	5474(1)	-33(2)	1941(1)	32(1)
C(12)	4949(1)	-418(2)	2072(1)	25(1)
N(1)	4092(1)	1716(2)	1905(1)	29(1)
C(13)	4020(1)	3251(2)	1878(1)	31(1)
C(14)	3382(1)	3823(3)	1943(1)	54(1)
C(15)	3698(1)	875(2)	1692(1)	37(1)
C(16)	3938(1)	891(3)	1410(1)	52(1)
Ni(2)	1669(1)	5237(1)	802(1)	24(1)
C(2A)	1512(1)	4016(2)	1062(1)	32(1)
O(2A)	1430(1)	3225(2)	1234(1)	52(1)
C(2B)	1920(1)	4517(2)	498(1)	29(1)
O(2B)	2088(1)	4055(2)	299(1)	42(1)
P(2)	2387(1)	6756(1)	990(1)	23(1)
C(17)	2479(1)	8300(2)	777(1)	24(1)
C(18)	2641(1)	8105(2)	508(1)	30(1)
C(19)	2701(1)	9215(2)	330(1)	36(1)
C(20)	2597(1)	10578(2)	417(1)	40(1)
C(21)	2439(1)	10814(2)	681(1)	39(1)
C(22)	2380(1)	9676(2)	859(1)	29(1)
O(2)	2217(1)	10069(2)	1115(1)	39(1)
C(23)	2167(1)	9120(2)	1326(1)	28(1)
C(24)	2051(1)	9754(3)	1576(1)	36(1)
C(25)	1999(1)	8940(3)	1805(1)	39(1)
C(26)	2051(1)	7478(3)	1790(1)	41(1)
C(27)	2160(1)	6868(2)	1542(1)	36(1)
C(28)	2225(1)	7670(2)	1303(1)	25(1)

14 Kristallographischer Anhang

N(2)	3132(1)	6122(2)	1069(1)	27(1)
C(29)	3274(1)	4626(2)	1050(1)	34(1)
C(30)	3617(1)	4248(3)	806(1)	62(1)
C(31)	3675(1)	7034(2)	1170(1)	33(1)
C(32)	3881(1)	6994(2)	1483(1)	41(1)
P(3)	840(1)	6617(1)	679(1)	25(1)
C(33)	637(1)	7827(2)	944(1)	25(1)
C(34)	503(1)	7274(2)	1199(1)	36(1)
C(35)	346(1)	8120(2)	1409(1)	39(1)
C(36)	325(1)	9568(2)	1374(1)	34(1)
C(37)	458(1)	10150(2)	1129(1)	35(1)
C(38)	609(1)	9282(2)	914(1)	31(1)
O(3)	720(1)	10013(2)	680(1)	50(1)
C(39)	832(1)	9352(2)	436(1)	36(1)
C(40)	868(1)	10275(3)	216(1)	50(1)
C(41)	978(1)	9767(3)	-39(1)	47(1)
C(42)	1063(1)	8338(3)	-75(1)	39(1)
C(43)	1029(1)	7440(2)	145(1)	34(1)
C(44)	906(1)	7915(2)	408(1)	27(1)
N(3)	152(1)	5777(2)	567(1)	31(1)
C(45)	116(1)	4251(2)	541(1)	31(1)
C(46)	-269(1)	3551(3)	744(1)	50(1)
C(47)	-450(1)	6563(2)	499(1)	35(1)
C(48)	-766(1)	6383(3)	205(1)	53(1)

15 Literaturübersicht

- [1] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4493.
- [2] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140.
- [3] E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **1980**, 10, 194.
- [4] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 771.
- [5] P. Jutzi, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, 15, 149.
- [6] L. N. Markovskii, V. P. Romanenko, *Zh., Obshch., Khim.*, **1986**, 56, 2433.
- [7] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 586.
- [8] C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3011.
- [9] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587.
- [10] J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Adrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3378.
- [11] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3625.
- [12] J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Adrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8280.
- [13] A. H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski, B.R. Whittlesey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 881.
- [14] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769.
- [15] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2388.
- [16] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 433.
- [17] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1325.
- [18] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907.
- [19] E. Niecke, O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **1975**, 23, 395.
- [20] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.
- [21] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 16.

- [22] M. Yoshifuji, Toyota, K., Shibajama K., Inamoto, N., *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1809.
- [23] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 620.
- [24] M. Yoshifuji, H. Kawamami, K. Toyota, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 1, 537.
- [25] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [26] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1998**, 88, 1327.
- [27] R. Appel, C. Cassar, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 905.
- [28] E. Niecke, M. Nieger, O. Schmidt, D. Gudat, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2389.
- [29] M. Van der Sluis, F. Bickelhaupt, N. Veldmann, H. Kooigman, A. L. Spek, W. Eisefeld, M. Regitz, *Can. J. Chem.* **1995**, 128, 465.
- [30] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [31] H. E. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 653.
- [32] T. C. Klebach, F. Bickelhaupt, R. Lourens, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4886.
- [33] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 130.
- [34] K. Issleib, H. Schmidt, E. Leißring, *Z. Chem.* **1986**, 26, 406.
- [35] V. D. Romanenko, A. W. Ruban, M. I. Powolowski, L. K. Pojatschenko, L. N. Markovskii, *Z. Obshch. Khim.* **1986**, 56, 1186.
- [36] M. Immenkeppel, *Dissertation, Universität Bonn* **1987**, 42.
- [37] K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 441.
- [38] L. N. Markovski, V. P. Romanenko, *Z. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 1925.
- [39] R. Appel, M. Immenkeppel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 7.
- [40] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 7.
- [41] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 47.
- [42] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 443, 53.

- [43] R. Appel, V. Barth, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 497.
- [44] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner, J. Seyerl, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 935.
- [45] R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2497.
- [46] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 33.
- [47] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 144.
- [48] R. Appel, B. Laubach, M. Siray, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4447.
- [49] A. H. Cowley, A. R. Barron, A. M. Arrit, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 171.
- [50] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 578.
- [51] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1980**, *99*, 556.
- [52] S. Bozkurt, *Diplomarbeit*, **1998**, 49.
- [53] E. Niecke, W. W. Schoeller, *Chem. Com.* **1982**, *11*, 569.
- [54] D. Gudat, E. Niecke, W. Sachs, P. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *545*, 7.
- [55] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2425.
- [56] M. W. Schmidt, P. N. Troung, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217.
- [57] A. B. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovski, *Het. Chem.* **1991**, *2*, 229.
- [58] J. Grobe, D. Le Van, D. Lange, *Z. Naturforsch.* **1983**, *48b*, 58.
- [59] E. Niecke, H. J. Metternich, M. Nieger, D. Gudat, P. Wenderoth, W. Malisch, C. Hahner, W. Reich, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1299.
- [60] Peyerimhoff, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1594.
- [61] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1050.
- [62] P. Masclep, *J. Elektron. Spec.* **1973**, *2*, 25.
- [63] G. David, V. von der Gönna, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2611.
- [64] W. W. Schöllner, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1505.

- [65] T. Koopman, *Physica* **1934**, *1*, 104.
- [66] E. Haselbach, W. Schmelzer, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1575.
- [67] D. Gudat, Dissertation thesis, Universität Bielefeld **1987**.
- [68] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley & Sons, **1976**.
- [69] R. Appel, C. Cassar, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 21.
- [70] W. W. Schölller, J. Niemann, R. Thiele, W. Haug, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 417.
- [71] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 159.
- [72] T. Knaap v. d. , T.C. Klebach , R. Lourens, M. Vos, M. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4026.
- [73] E. Niecke, D. Wildbredt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 72.
- [74] M. Cairo, R.H. Neilson, W.H. Watson, P. Wisian-Neilson, Ze-Min Xia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 698.
- [75] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 76.
- [76] A. Merien, J. P. Majoral, M. Revel, J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1975.
- [77] E. Niecke, E. Symalla, *Chimia* **1985**, *39*, 320.
- [78] M. Regitz, Scherer, O. J., Appel, R., in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**.
- [79] F. Bickelhaupt, T. A. van der Knaap, H. van der Poel, G. van Koten, C.H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1756.
- [80] D. P. Gates, V. C. Wright, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2495.
- [81] D. P. Gates, Chi-Wing Tsang, M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1480.
- [82] J. M. Brown, A.R. Lucy, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 241.
- [83] D. P. Gates, A. McWilliams, I. Manners, *Can. Macromolecules* **1998**, *31*, 3494.
- [84] R. Appel, C. Cassar, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2693.
- [85] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *14*, 267.
- [86] G. Becker, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 35.
- [87] G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 23.

- [88] J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5885.
- [89] H. Oehme, E. Leissring, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1141.
- [90] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2046.
- [91] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.
- [92] D. J. Cram, Carolyn B. Knobler, Elaine B. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10775.
- [93] S. Kanemasa, Y. Oderatotoshi, S. Sakaguchi, H. Yamamoto, J Tanaka, E. Wada, D. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3074.
- [94] M. V. Sargent, P. O. Stransky, *Heterocycl. Chem.* **1984**, 35, 1.
- [95] J. Ashby, C.C. Cook, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1974**, 16, 181.
- [96] M. Haenel, H. Fieseler, D. Jakubik, B. Gabor, R. Goddard, C. Krüger, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2110.
- [97] M. Haenel, D. Jakubik, E. Rothenberger, G. Schroth, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1705.
- [98] J. S. Nowick, P. Ballester, F. Ebmeyer, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8902.
- [99] C. Boelsen, *Dissertation* (Universität Bonn), **2002**.
- [100] A. C. Bessel, P. Aggarwal, A. C. Marschilok K. J. Takeuchi, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1031.
- [101] M. Haenel, M. Vogl, J. Buckmann, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 249.
- [102] R. D. Tyler, A.E. Stiegman, *Comments Inorg. Chem* **1985**, 5, 215.
- [103] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3738.
- [104] C. Casser, *Dissertation thesis*, Universität Bonn **1985**.
- [105] L. Weber, in *Advances in Organometallic Chemistry*, **1997**.
- [106] S. Schulz, I. Krossing, *Nachrichten aus der Chemie* **2004**, 52.
- [107] N. N. Sudheendra Rao, G. Anantharaman, W. H. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 4.

- [108] D. Stalke, L. Mahalakshimi, in *Structure and Bonding, Vol. 103*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2002**.
- [109] S. Schulz, Dissertation thesis, Göttingen **1994**.
- [110] H. Karsch, R. Richter, E. Witt, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the related Elements* **1996**, 109.
- [111] H. Karsch, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 151.
- [112] H. Karsch, R. Richter, E. Witt, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 185.
- [113] H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2380.
- [114] H. Karsch, B. Deubelly, U. Keller, O. Steigelmann, J. Iachmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 671.
- [115] H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kawecki, P. Bissinger, O. Kumberger, A. Schier, G. Müller, *Organometallics* **1994**, 13, 610.
- [116] H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogl, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 493, 95.
- [117] H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kawecki, P. Bissinger, *Organometallics* **1993**, 12, 2757.
- [118] H. Karsch, G. Ferazin, H. Kooijman, O. Steigelmann, A. Schier, P. Bissinger, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 151.
- [119] H. Karsch, G. Ferazin, P. Bissinger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 505.
- [120] V. Knapp, M. Winkler, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B* **2000**, 55, 1114.
- [121] G. Henig, M. Schulz, H. Werner, *Chem. Com.* **1997**, 24, 2349.
- [122] H. Karsch, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 3*, Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [123] K. Issleib, H. P. Abicht, *Journal f. prakt. Chemie* **1970**, 312, 456.
- [124] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1988**.
- [125] D. J. Peterson, *Organometal. Chem. Rev. A* **1972**, 7, 295.
- [126] H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 47.
- [127] H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede, G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 43b, 1416.
- [128] D. J. Brauer, S. Hietkamp, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 137.

- [129] H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulcik, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 65.
- [130] G. Fraenkel, W. R. Winchester, P. G. Williard, *Organometallics* **1989**, *8*, 2308.
- [131] L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, C. L. Raaston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, *220*, 2.
- [132] H. Koster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 1.
- [133] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 478.
- [134] P. Becker, *Dissertation*, Universität (Bonn), **1995**.
- [135] V. Zota, *Dissertation*, Universität (Bonn), **1999**.
- [136] V. Thelen, D. Schmidt, M. Nieger, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 354.
- [137] S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42/4*, 435.
- [138] H. Karsch, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 569.
- [139] W. Clegg, S. Doherty, K. Izod, P. O'Shaughnessy, *Chem. Com.* **1998**, 1129.
- [140] P. Pauer, P. P. Power, in *"Structures of lithium Salts of Heteroatom Compound"* in (Ed.: P. v. R. S. A. M. Sasse), Wiley-Interscience, New York, **1995**, p. 295.
- [141] J. Clayden, M. N. Kenworthy, L. H. Youssef, M. Helliwell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5171.
- [142] K. McWilliams, J. W. Kelly, *J. Org. Chem* **1996**, *61*, 7408.
- [143] J. Clayden, *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*, Vol. 23, Pergamon, Manchester, **2002**.
- [144] W. Langham, R. Q. Brewster, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 545.
- [145] P. W. N. M. Leeuwen, Paul C. J. Cramer, Yuri E. M. van der Burgt, M. Kranenburg, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081.
- [146] L. A. van Leeuwen, P. C. Kramer, Piet W. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 349.
- [147] W. Clegg, K. Izod, P. O'Shaughnessy, *Organometallics* **1999**, *18*, 2939.
- [148] W. Clegg, K. Izod, P. O'Shaughnessy, S. Doherty, *Chem. Com.* **1998**, *10*, 1129.
- [149] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Vol. 2, Berlin - New York, **1995**.

- [150] T. Bauer, *Dissertation*, Universität Bonn **2003**.
- [151] B. M. Graybill, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1062.
- [152] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017.
- [153] T. A. van der Knaap, L. W. Janneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *C33*, 254.
- [154] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3737.
- [155] K. Issleib, H. P. Abicht, *Journal f. prakt. Chemie* **1970**, *312*, 456.
- [156] V. Knapp, M. Winkler, G. Muller, *Zeitschrift f. Naturf., B: Chemical Sciences* **2000**, *55*, 1114.
- [157] H. Karsch, M. Reisky, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2001**, *168-169*, 111.
- [158] H. Karsch, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1937.
- [159] H. Karsch, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 167.
- [160] W. Clegg, S. M. N. Hill, K. Izod, P. O'Shaughnessy, *Organometallics* **2000**, *19*, 4531.
- [161] W. Clegg, K. Izod, S. T. Liddle, *Organometallics* **2001**, *20*, 367.
- [162] E. J. Fernandez, M. Concepcion, A. Laguna, J.-M. Lopez-De- Luzuriaga, E. Olmos, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3919.
- [163] J. Ruiz, V. Riera, M. Vivanco, S. Garcia-Granda, M. R. Diaz, *Organometallics* **1998**, *17*, 4562.
- [164] R. Appel, F. Knoch, B. Laubach, R. Sievers, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1873.
- [165] K. Karaghiosoff, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, New York, **1990**.
- [166] A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, M. I. Povolotskii, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 551.
- [167] J. Tyler, L. H. Sommer, in *Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. Bd 57 Ni [B]* (Ed.: Gmelin), p. 821.
- [168] S. Ekici, D. Gudat, M. Nieger, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3415.
- [169] S. Ekici, D. Gudat, M. Nieger, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3367.

- [170] A. Westerhaus, *Dissertation*, Bonn **1982**.
- [171] R. D. Rausch, J.J. Ciapanelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127.
- [172] M. Yoshifuji, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2495.
- [173] M. Kumuda, K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347.
- [174] J. P. Guesnard, J. Dorie, G. J. Martin,, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1295.
- [175] R. B. King, N D. Sadanani,, *Synth. React. Organ. Chem.* **1985**, *15*, 149.